

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 200 66 301
UBA-FB 000388



**Biotechnologische Herstellung
von Wertstoffen unter
besonderer Berücksichtigung
von Energieträgern und
Biopolymeren**

von

**Dr. Bärbel Hüsing
Dr. Gerhard Angerer
Dr. Sibylle Gaisser
Dr. Frank Marscheider-Weidemann**

Fraunhofer-Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung,
Karlsruhe

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese TEXTE-Veröffentlichung kann bezogen werden bei

Vorauszahlung von 10,00 €

durch Post- bzw. Banküberweisung,
Verrechnungsscheck oder Zahlkarte auf das

Konto Nummer 4327 65 - 104 bei der
Postbank Berlin (BLZ 10010010)
Fa. Werbung und Vertrieb,
Ahornstraße 1-2,
10787 Berlin

Parallel zur Überweisung richten Sie bitte
eine schriftliche Bestellung mit Nennung
der **Texte-Nummer** sowie des **Namens**
und der **Anschrift des Bestellers** an die
Firma Werbung und Vertrieb.

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr
für die Richtigkeit, die Genauigkeit und
Vollständigkeit der Angaben sowie für
die Beachtung privater Rechte Dritter.
Die in dem Bericht geäußerten Ansichten
und Meinungen müssen nicht mit denen des
Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
14191 Berlin
Tel.: 030/8903-0
Telex: 183 756
Telefax: 030/8903 2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet III 1.1
Dr. Wolfgang Dubbert

Berlin, September 2003

1. Berichtsnummer UBA-FB	2.	3.
4. Titel des Berichts Biotechnologische Herstellung von Wertstoffen unter besonderer Berücksichtigung von Energieträgern und Biopolymeren aus Reststoffen		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Hüsing, Bärbel; Angerer, Gerhard; Gaisser, Sibylle; Marscheider-Weidemann, Frank		8. Abschlussdatum März 2002
		9. Veröffentlichungsdatum
6. Durchführende Organisation (Name, Anschrift) Fraunhofer-Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung (Fraunhofer ISI) Breslauer Straße 48 76139 Karlsruhe		10. UFOPLAN - Nr. 200 66 301
		11. Seitenzahl 279
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt, Bismarckplatz 1, D-14193 Berlin		12. Literaturangaben 272
		13. Tabellen und Diagramme 47
		14. Abbildungen 25
15. Zusätzliche Angaben		
16. Kurzfassung Biotechnische Verfahren bieten erhebliche Potenziale im produktionsintegrierten Umweltschutz. In diesem Forschungsbericht wird untersucht, ob umweltschonende biotechnische Verfahren in der Industrie verstärkt zum Einsatz kommen können, wenn sie zur Herstellung ausgewählter Wertstoffe dienen und gleichzeitig Reststoffe aus industriellen Produktionsprozessen als kostengünstige Substrate verwerten. Es werden Wertstoffe auf regenerativer Rohstoffbasis untersucht, die funktionell gleichwertige Produkte auf fossiler Rohstoffbasis ersetzen können. Dies sind biotechnisch herstellbare Polymere sowie die Bio-Energieträger Ethanol, Aceton und Butanol. Es wird der Stand von Wissenschaft und Technik bei der biotechnischen Herstellung dieser Wertstoffe und bei der Nutzung von industriellen Abfällen als Substrate dargestellt. Anwendungsnahe Verfahren werden im Hinblick auf ihre Wirtschaftlichkeit, Realisierbarkeit und Umweltentlastung bewertet. Es werden Hemmnisse identifiziert und Forschungsbedarf ermittelt. Die Zahl der kommerzialisierten bzw. marktnahen Biopolymere auf regenerativer Rohstoffbasis ist gering. Zudem besetzen sie nur Markt- und Anwendungsnischen. Deshalb ist der Beitrag biotechnischer Verfahren zur Schonung fossiler Rohstoffquellen aktuell und mittelfristig quantitativ vernachlässigbar. Alle untersuchten kommerzialisierten oder marktnahen biotechnischen Verfahren nutzen Agrarrohstoffe (Zucker, Stärkehydrolysat), jedoch keine industriellen Reststoffe als Substrat. Somit ist die Annahme, dass allein durch Senkung der Substratkosten der kommerzielle Durchbruch biotechnischer Verfahren zur Wertstoffgewinnung erreicht werden kann, bislang empirisch nicht belegt.		
17. Schlagwörter Biotechnologie, produktionsintegrierter Umweltschutz, Reststoffe aus industriellen Produktionsprozessen, Molke, Lignocellulose, Inhalte von Fettabscheidern, Wertstoffe, Biopolymere, Polyhydroxyalkanoate, Exopolysaccharide, Chitin, Polyaminosäuren, Polylactide, Propandiol, Butandiol, Milchsäure, Bernsteinsäure, Itaconsäure, Glycerin, Acrylsäure, Acrylamid, Adipinsäure, Lignin, Energieträger, Ethanol, Aceton, Butanol, Hemmnisse, Forschungsbedarf		
18. Preis	19.	20.

1. Report No. UBA-FB	2.	3.
4. Report Title Biotechnological production of value-added substances from industrial waste streams with special reference to energy carriers and biopolymers		
5. Author(s), Family Name(s), First Name(s) Hüsing, Bärbel; Angerer, Gerhard; Gaisser, Sibylle; Marscheider-Weidemann, Frank		8. Report Date March 2002
		9. Publication Date
6. Performing Organisation (Name, Address) Fraunhofer Institute for Systems and Innovation Research (Fraunhofer ISI) Breslauer Straße 48 D-76139 Karlsruhe, Germany		10. UFOPLAN - Ref.No. 200 66 301
		11. No. of Pages 279
		12. No of References 272
7. Sponsoring Agency (Name, Address) Umweltbundesamt, Bismarckplatz 1, 14193 Berlin, Germany		13. No. of Tables, Diag. 47
		14. No of Figures 25
15. Supplementary Notes		
16. Abstract Biotechnical processes offer considerable potentials in production-integrated environmental protection. In this research report, it is investigated whether environmentally friendly biotechnical processes could be more widely implemented in industry if they produce selected value-added substances and at the same time use industrial waste streams as cheap substrates. The investigation focusses on value-added substances based on renewable resources which may substitute functionally equivalent products made from fossil resources, especially on biotechnically producible polymers and the biofuels ethanol, acetone and butanol. The state of science and technology for the production of these value-added substances and for the utilization of industrial waste streams as substrates is presented. Processes sufficiently developed for large-scale application are assessed with respect to economic aspects, feasibility and environmental effects. Hindrances and R&D needs are identified. Only few biotechnically producible polymers based on renewable resources have been commercialized or are close to commercialization. They are restricted to market and application niches. Therefore, the contribution of biotechnical processes for saving fossil resources is presently quantitatively negligible and will also remain so in the foreseeable future. All bioprocesses which have been commercialized or are near commercialization use agricultural products (sugars, starch hydrolysate) as substrate, but no industrial waste streams. Therefore, there is at present no empirical support for the assumption that a commercial breakthrough of biotechnical production processes for value-added substances can be achieved by lowering substrate costs alone.		
17. Keywords Biotechnology, production-integrated environmental protection, industrial waste streams, whey, lignocellulose, grease traps, value-added substances, biopolymers, polyhydroxyalkanoates, exopolysaccharides, chitin, polyaminoacids, polylactide, propanediol, butanediol, lactic acid, succinic acid, itaconic acid, glycerol, acylic acid, acryl amide, adipic acid, lignin, fuels, ethanol, acetone, butanol, hindrances, research needs		
18. Price	19.	20.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Tabellenverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	i
Abkürzungsverzeichnis	a
Zusammenfassung	A
Summary	M
1. Ausgangslage, Zielsetzung und Aufgabenstellung.....	1
2. Untersuchungskonzept, Vorgehensweise und Methodik	3
2.1 Konzeption der Untersuchung	3
2.2 Vorgehensweise und Methodik	5
3. Definition und Abgrenzung des Untersuchungsgegenstandes	7
3.1 Untersuchte biotechnische Verfahren.....	7
3.2 Untersuchte Reststoffe und deren Herkunft	8
3.2.1 Eingrenzung auf organische biogene Reststoffe	8
3.2.1.1 Abschätzung des Anfalls von biogenen Reststoffen	10
3.2.2 Eingrenzung auf das Produzierende Gewerbe.....	13
3.2.3 Ausschluss der Land- und Forstwirtschaft sowie der Landschaftspflege	13
3.2.4 Ausschluss von Siedlungsabfällen und hausmüllähnlichen Gewerbeabfällen.....	14

3.3	Untersuchte Wertstoffe	15
3.4	Zeitliche und räumliche Eingrenzung der Untersuchung	16
3.5	Zusammenfassung	16
4.	Bestandsaufnahme biotechnischer Verfahren zur Herstellung von Wertstoffen, insbesondere Biopolymere.....	19
4.1	Übersicht.....	19
4.2	Polyhydroxyalkanoate (PHA).....	20
4.2.1	Eigenschaften und Anwendungsbereiche	20
4.2.2	Biotechnische Herstellung durch In-vitro-Synthese mit isolierten Enzymen	22
4.2.3	Biotechnische Herstellung in transgenen Nutzpflanzen	23
4.2.4	Biotechnische Herstellung durch bakterielle Fermentation.....	24
4.2.4.1	Biosynthese und Regulation	24
4.2.4.2	Verfahrenstechnische Aspekte der Fermentation	25
4.2.4.3	Aufarbeitungsverfahren	28
4.2.4.4	Nutzung der anfallenden Biomasse	29
4.2.4.5	Herstellung im großtechnischen Maßstab	30
4.2.5	Verwendung von Reststoffen als Substrat.....	33
4.2.6	Ökonomische Aspekte	36
4.2.7	Hemmnisse für die Kommerzialisierung.....	38
4.2.8	Zusammenfassung	39
4.3	Mikrobielle Exopolysaccharide	40
4.3.1	Eigenschaften und Anwendungsbereiche	40
4.3.2	Ausgewählte Exopolysaccharide	42
4.3.2.1	Xanthan.....	42
4.3.2.2	Pullulan.....	44
4.3.2.3	Curdlan	46
4.3.2.4	Scleroglucan	46
4.3.2.5	Gellan und Sphingan	47
4.3.2.6	Alginat	47

4.3.2.7	Bakterielle Cellulose.....	49
4.3.2.8	Heparin und Chondroitin.....	49
4.3.2.9	Hyaluronsäure.....	49
4.3.2.10	Oligosaccharide	50
4.3.2.11	Exopolysaccharide aus Milchsäurebakterien.....	53
4.3.3	Zusammenfassung	54
4.4	Chitin und Chitosan.....	55
4.4.1	Eigenschaften, Herstellung und Anwendungsbereiche	55
4.4.2	Biotechnische Herstellung.....	60
4.4.3	Zusammenfassung	61
4.5	Polyaminosäuren	62
4.5.1	Eigenschaften, Herstellung und Anwendungsbereiche	62
4.5.2	Biotechnische Herstellung.....	62
4.5.3	Zusammenfassung	66
4.6	Milchsäure, Polymilchsäure und Polylactide (PLA)	67
4.6.1	Eigenschaften, Herstellung und Anwendungsbereiche von Milchsäure	67
4.6.2	Biotechnische Herstellung von Milchsäure.....	68
4.6.3	Nutzung von Reststoffen als Substrat.....	70
4.6.4	Eigenschaften, Herstellung und Anwendungsbereiche von PLA.....	73
4.6.5	Ökonomische und ökologische Aspekte.....	75
4.6.6	Zusammenfassung	76
4.7	1,3-Propandiol	77
4.7.1	Eigenschaften, Herstellung und Anwendungsbereiche	77
4.7.2	Biotechnische Herstellung.....	79
4.7.2.1	Übersicht.....	79
4.7.2.2	Herstellung aus Glycerin als Kohlenstoffquelle.....	80
4.7.2.3	Herstellung durch zweistufige Verfahren oder Mischfermentationen	85
4.7.2.4	Herstellung durch Pathway Engineering	86

4.7.3	Ökonomische Aspekte	87
4.7.4	Zusammenfassung	89
4.8	1,2-Propandiol	91
4.8.1	Eigenschaften, Herstellung und Anwendungsbereiche	91
4.8.2	Biotechnische Herstellung	91
4.8.3	Zusammenfassung	93
4.9	2,3-Butandiol	94
4.9.1	Eigenschaften, Herstellung und Anwendungsbereiche	94
4.9.2	Biotechnische Herstellung	94
4.9.3	Zusammenfassung	95
4.10	Bernsteinsäure	96
4.10.1	Eigenschaften, Herstellung und Anwendungsbereiche	96
4.10.2	Biotechnische Herstellung	97
4.10.3	Zusammenfassung	98
4.11	Itaconsäure	99
4.11.1	Eigenschaften, Herstellung und Anwendungsbereiche	99
4.11.2	Biotechnische Herstellung	101
4.11.3	Zusammenfassung	103
4.12	Glycerin	103
4.12.1	Eigenschaften, Herstellung und Anwendungsbereiche	103
4.12.2	Biotechnische Herstellung	104
4.12.3	Zusammenfassung	106
4.13	Acrylsäure	107
4.13.1	Eigenschaften, Herstellung und Anwendungsbereiche	107
4.13.2	Biotechnische Herstellung	107
4.13.3	Zusammenfassung	109
4.14	Acrylamid	109
4.15	Adipinsäure	110

4.16	Lignin.....	111
4.16.1	Eigenschaften, Gewinnung und Anwendungsbereiche	111
4.16.2	Biotechnische Verfahren	112
4.16.3	Zusammenfassung	113
5.	Energieträger aus Biomasse	115
5.1	Übersicht.....	115
5.2	Ethanol.....	116
5.2.1	Eigenschaften, Herstellung und Anwendungsbereiche	116
5.2.2	Übersicht über die fermentative Herstellung von Ethanol	120
5.2.3	Verwendung zucker- und stärkehaltiger Substrate	121
5.2.4	Verwendung lignocellulosehaltiger Substrate	124
5.2.4.1	Konditionierung des Substrats; Umwandlung der Kohlenhydrate in monomere Zucker	126
5.2.4.2	Fermentative Umwandlung der Lignocellulose-Zucker zu Ethanol.....	128
5.2.4.3	Abtrennung und Aufarbeitung des Ethanols	131
5.2.4.4	Verwertung der anfallenden Reststoffe	131
5.2.4.5	Konzeption und Größe der Ethanolproduktionsanlage, Logistik der Substratbereitstellung.....	131
5.2.5	Ökonomische und ökologische Aspekte.....	132
5.2.6	Zusammenfassung	134
5.3	Aceton mit Butanol und Ethanol (ABE).....	135
5.3.1	Eigenschaften, Herstellung und Anwendungsbereiche	135
5.3.2	Biotechnische Herstellung.....	137
5.3.2.1	Historische und aktuelle industrielle Bedeutung	137
5.3.2.2	Aktueller Stand von Forschung und Technik	138
5.3.2.3	Nutzung von Reststoffen als Substrat.....	143
5.3.3	Zusammenfassung	144

6.	Umweltbetrachtung.....	147
6.1	Einführung.....	147
6.2	Ethanol.....	148
6.2.1	Publizierte Umweltbetrachtungen zu Ethanol	148
6.3	Biopolymere	151
6.3.1	Publizierte Umweltbetrachtungen zu Polyhydroxyalkanoaten	151
6.3.2	Publizierte Umweltbetrachtungen zu Polylactiden.....	153
6.4	Änderungen der Umweltauswirkungen beim Einsatz von Abfällen - „Warenkorb-Ansatz“	155
6.4.1	Methodik.....	155
6.4.2	Untersuchte Fälle der fermentativen Ethanolerzeugung	157
6.4.3	Verwendete Datenquellen und Daten	161
6.4.4	Ergebnisse.....	164
6.5	Fazit	168
7.	Systematische Übersicht zu Herkunft, Menge und Verbleib biogener Reststoffe des Produzierenden Gewerbes.....	171
7.1	Zielsetzung und Vorgehensweise	171
7.2	Untersuchte Wirtschaftszweige	172
7.3	Untersuchte Abfallarten.....	174
7.4	Ergebnisse: Übersicht über Menge, Herkunft und Verbleib biogener Abfälle im Produzierenden Gewerbe	178

8. Menge, Herkunft, Verbleib und mögliche biotechnische Verwertung ausgewählter biogener Reststoffströme	205
8.1 Kriterien zur Auswahl prioritärer Reststoffströme, Übersicht.....	205
8.2 Lignocellulosehaltige Abfälle.....	208
8.2.1 Menge, Herkunft und Verbleib.....	208
8.2.1.1 Holzabfälle.....	209
8.2.1.2 Papierabfälle	210
8.2.1.3 Mengengerüst der Holz- und Papierabfälle	212
8.2.2 Überblick über biotechnische Verfahren	219
8.3 Molke.....	221
8.3.1 Menge, Herkunft und Verbleib.....	221
8.3.2 Überblick über biotechnische Verfahren	225
8.4 Inhalte von Fettabscheidern.....	227
8.4.1 Menge, Herkunft und Verbleib.....	227
8.4.2 Biotechnische Verfahren	233
8.5 Zusammenfassung	233
9. Literatur	235
Anhang.....	261
Übersicht über die befragten Personen.....	261
Teilnehmerinnen und Teilnehmer am UBA-Fachgespräch.....	262
Programm des UBA-Fachgesprächs.....	263

Tabellenverzeichnis

Seite

Tabelle A:	Stand der Entwicklung für Biopolymere und höherwertige Energieträger	D
Table B:	Stage of development for biopolymers and biofuels/feedstocks	P
Tabelle 3.1:	Abschätzung des Aufkommens biogener Abfälle in Deutschland 1997	12
Tabelle 3.2:	Abgrenzung des Untersuchungsgegenstandes der Studie	18
Tabelle 4.1:	Orientierende Übersicht über Substrate, deren Nutzung für die fermentative PHA-Produktion untersucht wird	33
Tabelle 4.2:	Etablierte Einsatzgebiete mikrobieller Exopolysaccharide	41
Tabelle 4.3:	Einsatzgebiete von Xanthan	43
Tabelle 4.4:	Einsatzgebiete von Alginaten	48
Tabelle 4.5:	Einteilung der kommerziell genutzten Oligosaccharide	52
Tabelle 4.6:	Anwendungsbereiche von Chitosanpolymeren und Chitosanoligomeren	57
Tabelle 4.7:	Übersicht über Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten von Polyaminosäuren	64
Tabelle 4.8:	Orientierende Übersicht über Substrate, deren Nutzung für die fermentative Milchsäure-Produktion untersucht wird	72
Tabelle 4.9:	Produktionsrelevante Eigenschaften von 1,3-Propandiol-Produzenten	81
Tabelle 4.10:	Kostenvergleich verschiedener 1,3-Propandiol-Herstellverfahren	88
Tabelle 4.11:	Hersteller von Itaconsäure	100
Tabelle 4.12:	Glycerinmengen 1998, aufgeschlüsselt nach Herkunftsprozess	104
Tabelle 4.13:	Derzeitige Einsatzbereiche von technischen Sulfat- und Sulfitligninen	112
Tabelle 5.1:	Produktionsmengen für Ethanol 1998	116

Tabelle 5.2:	Übersicht über aktuelle Aktivitäten zur Nutzung von Ethanol als Treibstoff bzw. Treibstoffzusatz	119
Tabelle 5.3:	Übersicht über heutzutage erreichte Produktionswerte bei der Ethanolherstellung ausgehend von Zuckerrohr bzw. Mais	124
Tabelle 5.4:	Eigenschaften von Produktionsorganismen für die fermentative Herstellung von Ethanol aus lignocellulosehaltigen Substraten.....	129
Tabelle 5.5:	Einfluss verschiedener Verfahrensvarianten auf die 1-Butanolherstellungskosten.....	141
Tabelle 6.1:	Zuordnung der zu erhebenden Prozessdaten zu UBA-Wirkungskategorien	147
Tabelle 6.2:	Nettoenergieerträge bei der fermentativen Ethanolproduktion	150
Tabelle 6.3:	Aufwand an fossilen Energieträgern für die Produktion von PHA (cradle to factory gate)	152
Tabelle 6.4:	Prozessenergie und CO ₂ -Emissionen für die Herstellung von PLA und anderen Polymeren.....	154
Tabelle 6.5:	Übersicht über die verwendeten Daten für die betrachteten Prozess-Schritte	162
Tabelle 6.6:	Energiebilanz des Sulfataufschlusses.....	163
Tabelle 6.7:	Emissionsfaktoren für verschiedene Energieträger	165
Tabelle 7.1:	Wirtschaftszweige des Produzierenden Gewerbes.....	173
Tabelle 7.2:	In die Untersuchung einbezogene Abfallarten	175
Tabelle 7.3:	In die Untersuchung nicht einbezogene Abfallarten	178
Tabelle 7.4:	In der amtlichen Statistik des Produzierenden Gewerbes 1993 nicht ausgewiesene biogene Abfallarten	180
Tabelle 7.5:	Anfall und Entsorgung biogener Abfälle in den Sektoren des Produzierenden Gewerbes 1993 in t	182
Tabelle 7.6:	Anfall und Entsorgung biogener Abfallarten im Produzierenden Gewerbe 1993 in t	199

Tabelle 8.1:	Kriterien für die Auswahl von Reststoffen für die Tiefenanalyse.....	205
Tabelle 8.2:	Anfall und Entsorgung der ausgewählten prioritären biogenen Abfälle im Produzierenden Gewerbe 1993 in t	206
Tabelle 8.3:	Störstoffarme und schadstofffreie Holz- und Papierabfälle.....	208
Tabelle 8.4:	Störstoffreiche und schadstoffhaltige Holz- und Papierabfälle.....	209
Tabelle 8.5:	Händlerpreise für Altpapier.....	211
Tabelle 8.6:	Herkunft, Anfall und Entsorgung lignocellulosehaltiger Abfälle im Produzierenden Gewerbe 1993 in t	213
Tabelle 8.7:	Auswahl aktueller Forschungsarbeiten zur Nutzung lignocellulosehaltiger Biomasse als Substrat für biotechnische Prozesse	220
Tabelle 8.8:	Zusammensetzung und pH-Wert von Molke in % (Gew.).....	222
Tabelle 8.9:	Übersicht über Branchen, in denen bevorzugt Inhalte von Fettabscheidern anfallen.....	228
Tabelle 8.10:	Herkunft und Menge von fetthaltigen Rückständen aus Abscheideranlagen	228
Tabelle 8.11:	Herkunft, Anfall und Entsorgung der Inhalte von Fettabscheidern in Branchen des Produzierenden Gewerbes 1993 in t.....	230
Tabelle 8.12:	Zusammensetzung und Beschaffenheit der Rückstände aus Fettabscheidern	231

Abbildungsverzeichnis

Seite

Abbildung 2.1:	Aufbau der Untersuchung	4
Abbildung 3.1:	Herkunft und Art organischer Substanzen biologischen Ursprungs	9
Abbildung 4.1:	Übersicht über die Prozess-Stufen zur fermentativen Herstellung von PHA und deren Aufarbeitung	26
Abbildung 4.2:	Prozess zur Gewinnung von Chitin und Chitinderivaten aus chitinhaltigen Abfällen.....	59
Abbildung 4.3:	An der von Glycerin ausgehenden 1,3-Propandiolherstellung beteiligte Stoffwechselwege	82
Abbildung 5.1:	Sukzessive Optimierung der biotechnischen Ethanolproduktion ausgehend von lignocellulosehaltigen Substraten in den vergangenen Jahrzehnten.....	126
Abbildung 5.2:	Übersicht über die Stoffwechselwege, die an der Umwandlung von Zuckern zu Aceton, Butanol und Ethanol in <i>Clostridium acetobutylicum</i> beteiligt sind	139
Abbildung 6.1:	Verbrauch fossiler Energieträger zur Herstellung verschiedener Polymere	152
Abbildung 6.2:	Mögliche Bilanzrahmen von Verfahrensvergleichen.....	157
Abbildung 6.3:	Fall A: Fermentative Ethanolproduktion aus Weizenstärke	159
Abbildung 6.4:	Fall B: Fermentative Ethanolproduktion aus Altholz der Kategorie A I.....	160
Abbildung 6.5:	Fall C: Fermentative Ethanolproduktion aus Altholz der Kategorie A III	161
Abbildung 6.6:	Vergleich des Energieaufwands in den Fallbeispielen A-C.....	165
Abbildung 6.7:	Vergleich der Kohlendioxid-Emissionen aus fossilen Energieträgern in den Fallbeispielen A-C	166
Abbildung 6.8:	Vergleich der Stickoxid-Emissionen aus Energieträgern in den Fallbeispielen A-C.....	167
Abbildung 6.9:	Vergleich der Schwefeldioxid-Emissionen aus fossilen Energieträgern in den Fallbespielen A-C	167

Abbildung 7.1	Übersicht über die in der Abfallstatistik ausgewiesenen Kategorien auf der „Input“- und der „Outputseite“	179
Abbildung 7.2:	Gruppen biogener Abfälle im Produzierenden Gewerbe 1993	203
Abbildung 7.3:	Art der mengenmäßig bedeutsamsten biogenen Abfälle im Produzierenden Gewerbe 1993	204
Abbildung 8.1:	Anteile der prioritären Abfälle an den biogenen Abfällen im Produzierenden Gewerbe	207
Abbildung 8.2:	Herkunft der prioritären Abfälle nach Branchen des Produzierenden Gewerbes 1993	207
Abbildung 8.3:	Herkunft der Holzabfälle im Produzierenden Gewerbe	210
Abbildung 8.4:	Herkunft der Papierabfälle im Produzierenden Gewerbe.....	211
Abbildung 8.5:	Einfaches Fettabscheidesystem nach DIN 4040	229
Abbildung 8.6:	Schlammsaugwagen zur Entsorgung der Inhalte von Fettabscheidern.....	229

Abkürzungsverzeichnis

€	Euro
3HB-co-3HV	Copolymer aus 3-Hydroxybutyrat und 3-Hydroxyvalerat
a	Jahr
a.n.g	andernorts nicht genannt
ABE	Aceton/Butanol/Ethanol
Barrel	1 Barrel entspricht 158,987 l
BAWs	Biologisch abbaubare Werkstoffe
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
BOD	Biological Oxygen Demand, s. auch BSB
BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf, s. auch BOD
BSE	Bovine spongioforme Enzephalopathie, „Rinderwahnsinn“
CoA	Coenzym A
COD	Chemical Oxygen Demand, s. auch CSB
C-Quelle	Kohlenstoffquelle
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf, s. auch COD
Da	Dalton
DIN	Deutsche Industrienorm
DM	Deutsche Mark
EAK	Europäischer Abfallkatalog
EPS	Expolysaccharide
ETBE	Ethyl- <i>tert</i> -butylether
FOS	Fructooligosaccharide
FuE	Forschung und Entwicklung
G	giga (10^9)
g	Gramm
gal	Gallone; 1 Gallone entspricht 3,785 l
GJ	Gigajoule (10^9 J)
ha	Hektar
HDPE	High Density Polyethylene, Polyethylen hoher Dichte
ICI	Imperial Chemical Industries
ISO	International Organization for Standardization
ISO-Norm	Norm der International Organization for Standardization
J	Joule
k	kilo (10^3)
kg	Kilogramm
kWh	Kilowattstunde
l	Liter
LAGA	Länderarbeitsgemeinschaft Abfall
M	mega (10^6)
MBA	mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlage

MDF	mitteldichte Faserplatte
Mg	Magnesium
Mio.	Million (10^6)
Mrd.	Milliarde (10^9)
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
MVA	Müllverbrennungsanlage
PDO	1,3-Propandiol
PET	Polyethylenterephthalat
PGA	Polyglutaminsäure
PHA	Polyhydroxyalkanoate
PHB	Polyhydroxybutyrat
PHV	Polyhydroxyvalerat
PL	Polylysin
PLA	Polylactid
PPT	Polypropylenterephthalat
R&D	Research and development, Forschung und Entwicklung
SYUM	Systematisches Verzeichnis für Umweltschutzstatistiken
t	Tonne, 10^3 kg
TA	Technische Anleitung
TS	Trockensubstanz
UBA	Umweltbundesamt
UK	United Kingdom, Vereinigtes Königreich
US	United States, Vereinigte Staaten
US\$	Dollar, Währung der Vereinigten Staaten von Amerika

Zusammenfassung

Zielsetzung und Aufgabenstellung

Neben ihrer wichtigen Funktion im nachsorgenden Umweltschutz bergen biotechnische Verfahren auch erhebliche Potenziale im produktionsintegrierten Umweltschutz. Diese Potenziale werden zurzeit aber noch nicht ausgeschöpft, weil biotechnische Verfahren in industriellen Produktionsprozessen erst selten zum Einsatz kommen. Für Unternehmen stellen Umweltschonung und Nachhaltigkeit zwar erwünschte, aber keine hinreichenden Anreize dar, um konventionelle Verfahrensschritte durch biotechnische zu ersetzen. Häufig sind biotechnische Verfahren schon allein deshalb ökonomisch nicht interessant, weil ihre direkten Kosten höher sind als bei konventionellen Verfahren. Hieran haben allein die Substratkosten oft einen erheblichen Anteil.

Eine Option, biotechnische Verfahren wirtschaftlich attraktiver zu machen und somit eine breitere industrielle Nutzung von biotechnischen Verfahren zu erreichen, bestünde somit darin, die Produktionskosten durch die Verwendung kostengünstiger Substrate zu senken und mit einer Gewinnung hochwertiger Substanzen zu koppeln. Als kostengünstige Substrate bieten sich Reststoffe aus industriellen Produktionsprozessen an, die ohnehin verwertet oder entsorgt werden müssen. Mit Hilfe der Biotechnologie könnten sie zudem einer höherwertigen stofflichen Nutzung zugeführt werden. Als hochwertige Substanzen erscheinen solche Wertstoffe besonders interessant, die dazu beitragen, petrochemische durch regenerative Rohstoffe zu ersetzen. Da fossile Rohstoffe zurzeit hauptsächlich als Energieträger sowie zur Produktion von Kunststoffen und Chemikalien genutzt werden, sind für diese Untersuchung insbesondere biotechnisch herstellbare Kunststoffe („Biopolymere“) sowie höherwertige Energieträger, die auch als Chemiegrundstoff verwendbar sind, als Wertstoffe von Interesse.

Ziel dieser Untersuchung war es, diese Option unter folgenden Gesichtspunkten zu analysieren und zu bewerten:

- Welche Biopolymere und höherwertigen Energieträger lassen sich biotechnisch herstellen? Wie ist der aktuelle Stand von Wissenschaft und Technik für die jeweiligen Verfahren?
- Inwieweit können Reststoffe aus industriellen Produktionsprozessen als Substrate in diesen biotechnischen Verfahren genutzt werden? Inwieweit stehen in Qualität und Quantität geeignete Reststoffe hierfür zur Verfügung?
- Wie sind die biotechnischen Verfahren im Hinblick auf die Realisierbarkeit, die Umweltentlastung und die Wirtschaftlichkeit zu bewerten?

- Welche fördernden und hemmenden Faktoren kommen für den industriellen Einsatz dieser Verfahren zum Tragen?
- Inwieweit besteht Forschungs- bzw. Handlungsbedarf zur Überwindung bestehender Hemmnisse?
- Welche Wege zur Überwindung bestehender Hemmnisse, welche Maßnahmen erscheinen empfehlenswert?

Aktueller Stand von Wissenschaft und Technik zur Produktion von Biopolymeren und höherwertigen Energieträgern

Durch Auswertung von Fachliteratur sowie durch Experteninterviews wurden in einer Breitenanalyse Biopolymere und höherwertige Energieträger identifiziert, die in den Untersuchungsbereich dieser Studie fallen. Unter Biopolymeren werden Polymere verstanden, die eine regenerative Rohstoffbasis haben, in deren Herstellung biotechnische Verfahren involviert sind, und die funktionell vergleichbare Produkte auf petrochemischer Rohstoffbasis substituieren könnten. Diese Biopolymere lassen sich in zwei Hauptgruppen unterteilen:

- Polymere, die vollständig durch Mikroorganismen synthetisiert werden. In diese Gruppe fallen Polyhydroxyalkanoate, die große Gruppe der mikrobiellen Exopolysaccharide sowie die Polyaminosäuren Polylysin, Polyglutaminsäure und Cyanophycin.
- Polymere, deren Synthese zwar mit Hilfe chemischer Verfahren erfolgt, deren monomere Bausteine jedoch durch Mikroorganismen synthetisiert werden. Zu diesen biotechnisch herstellbaren Monomeren zählen Milchsäure, 1,3-Propan-diol, 1,2-Propandiol, 2,3-Butandiol, Bernsteinsäure, Itaconsäure, Glycerin, Acrylsäure und Adipinsäure.

Eine Sonderstellung nehmen Chitin, Chitosan und Lignin ein, da in diesen Fällen durch Tiere bzw. Pflanzen synthetisierte Polymere enzymatisch modifiziert werden. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass es auch die Möglichkeit gibt, dass biotechnische Verfahren für die Synthese bzw. Polymerisation von Monomeren bzw. Polymeren auf petrochemischer Rohstoffbasis zum Einsatz kommen (z. B. Acrylamid).

Als höherwertige Energieträger, die biotechnisch herstellbar und auch als Chemiegrundstoff einsetzbar sind, wurden Ethanol und Aceton/Butanol/Ethanol identifiziert. Von Interesse ist ihre energetische Nutzung als Treibstoff oder Treibstoffzusatz für Verbrennungsmotoren, da dadurch bessere Abgaswerte bei gleich guter Motorenleistung erzielt werden können. Biotechnische Verfahren zur Methanolherstellung, die das Potenzial haben, mit dem etablierten thermochemischen Prozess der Methanolvergewinnung aus Biomasse zu konkurrieren, konnten im Rahmen dieses Vorhabens nicht identifiziert werden.

Zurzeit gibt es nur sehr wenige biotechnisch herstellbare Biopolymere und Energieträger auf regenerativer Rohstoffbasis, die ein fortgeschrittenes Entwicklungsstadium erreicht haben (Tab. A). Kommerzialisiert sind Polylactide (Jahreskapazität ca. 140.000 t/Jahr ab 2002), verschiedene bakterielle Exopolysaccharide (Xanthan, Pullulan, Gellan, Curdlan, bakterielle Cellulose sowie diverse Oligosaccharide), und Itaconsäure. Im fortgeschrittenen Forschungs- bzw. Pilotstadium befinden sich Verfahren zur biotechnischen Herstellung von 1,3-Propandiol, von ausgewählten Polyhydroxyalkanoaten, Chitosan, Bernsteinsäure sowie zur enzymatischen Polymerisation von Ligninen. Alle anderen Substanzen befinden sich im Stadium der Grundlagenforschung.

Diejenigen Produkte und Verfahren, die an der Schwelle zur Kommerzialisierung stehen oder sie bereits überschritten haben, sind seit Jahrzehnten bekannt und intensiv erforscht; sie vermögen jedoch nur Markt- und Anwendungsnischen zu besetzen. Einer prinzipiell möglichen quantitativen Ausweitung steht vor allem entgegen, dass diese Biopolymere bzw. ihre Bausteine im Vergleich zu petrochemischen Alternativen über ihre Nischen hinaus keine so herausragenden spezifischen Eigenschaften aufweisen, dass dies ihren höheren Preis rechtfertigen würde. Da auch die „FuE-Pipeline“ relativ schwach gefüllt erscheint, ist nicht zu erwarten, dass in den kommenden Jahren eine größere Zahl von biotechnisch herstellbaren Polymeren bzw. Polymerbausteinen auf regenerativer Rohstoffbasis dieses fortgeschrittene Entwicklungsstadium erreichen wird. Das weltweite Produktionsvolumen der kommerzialisierten, biotechnisch herstellbaren Biopolymere auf regenerativer Rohstoffbasis liegt zurzeit in der Größenordnung von 200.000 t/a (Tab. A). Setzt man diese Produktionsmenge in Relation zur Weltkunststoffproduktion (ca. 150 Mio. t/a) oder zur Kunststoffproduktion in Deutschland (ca. 12 Mio. t/a), so ergibt sich, dass der Beitrag von Biopolymeren zur Schonung fossiler Rohstoffquellen aktuell und mittelfristig quantitativ vernachlässigbar sein dürfte.

93 % der Weltethanolproduktion von insgesamt 31,2 Mrd. Litern erfolgt mit biotechnischen Verfahren auf der Basis regenerativer Ressourcen. 60 % des Ethanol werden – vor allem in den USA und Brasilien – als Treibstoff bzw. Treibstoffzusatz für Verbrennungsmotoren verwendet. Die fermentative Herstellung von Ethanol als Treibstoff(additiv) erfordert jedoch Subventionen, um wirtschaftlich mit petrochemisch hergestellten Treibstoffen konkurrieren zu können. Daher ist sie nur unter spezifischen politischen Zielsetzungen und Rahmenbedingungen möglich. Die fermentative Herstellung von Aceton, Butanol und Ethanol (ABE-Fermentation) stellte in der 1. Hälfte des 20. Jahrhunderts in Bezug auf die Produktionsmenge das nach Ethanol zweitgrößte, industriell betriebene fermentative Verfahren dar. Heutzutage hat dieses Verfahren jedoch keine industrielle Bedeutung mehr und wird nur noch in wenigen Pilotanlagen betrieben.

Tabelle A: Stand der Entwicklung für Biopolymere und höherwertige Energieträger

Wertstoff	Produktionsmenge	Biotechnische Herstellung					chemisch-technische Herstellung	
		Entwicklungsstadium		Rohstoffbasis		Produktionsmenge	Rohstoffbasis	
		Kommerzialisiert	Pilot	Labor	fossil	reg.	fossil	reg.
Ethanol	31,2 Mrd. l/a	29 Mrd. l/a				x	x	
Acrylamid	500.000 t/a	85.000 t/a			x		x	
Milchsäure	80.000 t/a	72.000 t/a				x	x	
Xanthan	> 20.000 t/a	> 20.000 t/a						
Glycerin	800.000 t/a	15.000 t/a				x	x ^c	x ^d
Itaconsäure	10.000-15.000 t/a	10.000-15.000 t/a				x		
Pullulan	10.000 t/a	10.000 t/a				x		
Polyhydroxyalkanoate	500-1.000 t ^a	500-1.000 t ^a				x		
Oligosaccharide	?	?				x		
Gellan, Curdlan	?	?				x		
bakterielle Cellulose	?	?				x		
Chitin/Chitosan	> 80.000 t/a	x?	x			x		x
1,3-Propandiol	50.000 t/a		x			x	x	
Lignin	1,4 Mio. t/a		x			x		x
Aceton, Butanol, Ethanol			x			x		
Aceton	4 Mio. t/a						x	
Butanol	2 Mio. t/a						x	
Bernsteinsäure	15.000 t/a		(x)	x		x	x	
Alginat	30.000 t/a			x		x		x
Polyaminosäuren	?			x		x	x	
1,2-Propandiol	900.000 t/a			x		x	x	
2,3-Butandiol	? ^b			x		x	x	
Acrylsäure	2 Mio. t/a			x		x	x	
Adipinsäure	2,3 Mio. t/a			x		x	x	

a: insgesamt produzierte Menge; b: aus 2,3-Butandiol gewonnenes Butadien 8-9 Mio. t/a; c: chemische Synthese; d: aus Fettspaltung; reg.: regenerativ

Verwendung von Reststoffen als Substrat

In zahlreichen Forschungsarbeiten wird die Zielsetzung aufgegriffen, biotechnisch hergestellten Produkten zum kommerziellen Durchbruch zu verhelfen, indem Reststoffe als kostengünstige Substrate verwendet werden. Ein Großteil dieser Arbeiten ist jedoch praxisfern. Sie beschränken sich darauf zu zeigen, dass die Zielsubstanz prinzipiell aus dem Reststoff herstellbar ist, ohne in die Nähe der für eine wirtschaftliche Realisierung erforderlichen Produktausbeuten und Produktivitäten zu kommen, oder es werden von vornherein „synthetische Reststoffe“ getestet. Daher ist die Aussagekraft dieser Forschungsarbeiten in Bezug auf die Fragestellung dieser Studie gering. Nur in wenigen Fällen erfolgt eine Weiterführung der Arbeiten in den technischen bzw. Pilotmaßstab.

Keines der oben genannten großtechnisch praktizierten biotechnischen Verfahren nutzt Reststoffe aus industriellen Produktionsverfahren als Substrat. In allen Fällen werden Agrarrohstoffe (Zucker, Stärkehydrolysat) eingesetzt. Somit gibt es bislang keinen empirischen Beleg für die Annahme, dass allein durch Senkung der Substratkosten der kommerzielle Durchbruch biotechnischer Verfahren erreicht werden kann.

Im Vergleich zu Agrarrohstoffen können Reststoffe aus industriellen Produktionsprozessen folgende Nachteile aufweisen:

- Häufig ist eine Vorbehandlung erforderlich, um Substrate in biotechnisch verwertbarer Form überhaupt zugänglich zu machen.
- Die Substrate liegen in so starker Verdünnung vor, dass hinreichend hohe Ausbeuten und Produktionsraten nicht möglich sind.
- Die Reststoffe weisen erhebliche Schwankungen in der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung auf, teilweise sind Hemmstoffe oder sogar Giftstoffe enthalten.
- Gute Labor-Produktionsstämme „versagen“ auf Reststoffen; daher kann ein Screening nach speziell an diesen Reststoff angepassten Produktionsorganismen erforderlich sein.
- Die Reststoffe enthalten Störstoffe (z. B. Farb- und Geruchsstoffe), die die Produktqualität negativ beeinflussen.
- Die Abtrennung des Produkts in der gewünschten Qualität aus der Fermentationsbrühe ist aufwändig.
- Die quantitative Verfügbarkeit des Reststoffs ist unzureichend, unterliegt starken Schwankungen (z. B. in Abhängigkeit von der Jahreszeit) oder ist logistisch zu aufwändig.

- Die Verwertungs- und Entsorgungsmöglichkeiten für Bestandteile des Reststoffs, die nicht für die eigentliche Produktbildung nutzbar sind, sind unzureichend bzw. unwirtschaftlich.
- Die Reststoffnutzung ist mit der angestrebten Verwendung des Produkts (z. B. im Lebensmittel- oder medizinischen Bereich) nicht vereinbar.

Diese grundsätzlichen Nachteile sind je nach Reststoff-/Produkt-Kombination unterschiedlich stark ausgeprägt. In der Regel sind langfristige Forschungsarbeiten erforderlich, um einzelfallbezogen bewerten zu können, inwieweit die inhärenten Nachteile des Reststoffs als Substrat ausgeglichen und durch die niedrigen Substratkosten mehr als aufgewogen werden.

Es werden vielfältige Forschungsarbeiten durchgeführt, um die inhärenten Nachteile von Reststoffen aus industriellen Produktionsprozessen als Substrat zu verringern. Dabei sind Einzellösungen für Einzelprobleme vielfach vorhanden oder zumindest in überschaubarer Zeit generierbar. Hierbei zeigen sich im Hinblick auf eine großtechnische Umsetzung folgende Defizite:

- Es werden wissenschaftlich ergiebige und attraktive Problemlösungen von wahrscheinlich geringer Praxisrelevanz angeboten (z. B. Pathway Engineering, Metabolic Engineering).
- Ein unmittelbarer Vergleich zwischen verschiedenen angebotenen Einzellösungen ist oft nicht möglich. Entsprechende vergleichende Forschungsarbeiten und auch zu erreichende Zielfestlegungen fehlen.
- Ein Großteil der Forschungsarbeiten konzentriert sich auf die Optimierung der Substratumsatzung zum Produkt. Hingegen werden Produktaufarbeitungsverfahren, die Minimierung oder Weiterverwertung der nicht umsetzbaren Substratbestandteile, der anfallenden Nebenprodukte und Reststoffe sowie der gebildeten Biomasse des Produktionsorganismus nur in geringem Umfang erforscht. Meist werden hierfür pauschal „Standardlösungen“ wie Verbrennung, Kompostierung, Umsetzung zu Biogas oder Verfütterung angenommen, ohne deren Eignung konkret zu prüfen oder aber nach höherwertigen Verwertungsalternativen zu suchen. Jedoch zeigen sowohl ökonomische Analysen als auch Umweltbetrachtungen, dass damit ganz wichtige Aspekte vernachlässigt werden: Wirtschaftlichkeit und umweltseitige Vorteile lassen sich meist erst dann erzielen, wenn durch Kreislaufführungen und möglichst hochwertige Weiterverwertungen Stoff- und Energieströme auf der Input- und Output-Seite optimiert werden.
- Es fehlt ein ausgewogenes Verhältnis zwischen der breiten Generierung einzelner Lösungsoptionen und deren fokussierender Integration in ein Gesamtkonzept.
- Lösungsoptionen lassen sich in vielfältiger Weise in einem Gesamtprozess kombinieren bzw. schließen sich teilweise gegenseitig aus. Werkzeuge, die durch

Simulation und Modellierung die Wahl viel versprechender Kombinationen bzw. die Festlegung von zu erreichenden Zielen ermöglichen, werden nur selten eingesetzt.

Durch Auswertung der Abfallstatistik des Statistischen Bundesamtes wurde ermittelt, dass 1993 in der Bundesrepublik Deutschland im Produzierenden Gewerbe insgesamt mehr als 17 Mio. t biogener Abfälle erzeugt wurden, die prinzipiell als Substrat für biotechnische Prozesse nutzbar sein sollten. Diese Abfallmenge stellt nur einen Ausschnitt der insgesamt in Deutschland anfallenden biogenen Abfälle dar. Berücksichtigt man, dass biogene Abfälle auch in der Land- und Forstwirtschaft und Landschaftspflege anfallen und in Siedlungsabfällen und Klärschlämmen enthalten sind, so macht die im Produzierenden Gewerbe anfallende Menge etwa ein Sechstel der insgesamt erzeugten biogenen Abfälle aus. Im Produzierenden Gewerbe sind Holz- und Papierabfälle mit gut 9 Mio. t die mengenmäßig dominierenden biogenen Abfälle, gefolgt von Abfällen, die bei der Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln sowie pflanzlichen und tierischen Fetterzeugnissen anfallen. Darunter sind Molke mit gut 2 Mio. t sowie Inhalte von Fettabscheidern mit etwa 170.000 t.

Somit fallen lignocellulosehaltige Abfälle, Molke und Inhalte von Fettabscheidern in Deutschland in erheblichen Mengen an. Sie bieten das Potenzial, in stärkerem Umfang als bisher stofflich genutzt zu werden bzw. höherwertige stoffliche Nutzungen zuzulassen, wobei auch biotechnische Verfahren zur Anwendung kommen können.

- Lignocellulosehaltige Reststoffe zeichnen sich durch die gute Verfügbarkeit sowie ihre prinzipielle Nutzbarkeit als Substrat in einer Vielzahl von fermentativen Prozessen aus. Noch nicht befriedigend gelöst ist die Holzverzuckerung zur Freisetzung der Inhaltsstoffe in biotechnisch nutzbarer Form sowie die Nutzung aller Inhaltsstoffe. Lignocellulosehaltigen Abfällen wird das Potenzial zugemessen, einen wesentlichen Beitrag zur Senkung der Kosten der fermentativen Ethanolproduktion in einem Bereich zu leisten, der Bioethanol wirtschaftlich konkurrenzfähig zu petrochemischen Treibstoffen werden lässt, ohne dauerhaft Subventionen zu erfordern.
- Molke stellt einen Reststoffstrom dar, der als Substrat für biotechnische Verfahren auf Grund ihrer relativ konstanten Zusammensetzung und der nahezu vollständigen Umsetzbarkeit ihrer Inhaltsstoffe sehr gut geeignet ist. Zudem stehen mehrere anwendungsnahe Verfahren für eine Vielzahl möglicher Produkte zur Verfügung. Die praktische Implementierung anwendungsnaher Verfahren in Molkereien erweist sich jedoch bei den derzeitigen Rahmenbedingungen als schwierig.
- Für die Umsetzung von Inhalten von Fettabscheidern wurden keine praxisnahen biotechnischen Verfahren identifiziert, die in den Untersuchungsbereich dieser

Studie fallen. Nachteilig ist die sehr heterogene Zusammensetzung dieser Abfallart; es bietet sich vor allem eine Umsetzung zu Biogas an.

Umweltbetrachtung

Ein Hauptargument für die Nutzung biotechnischer Verfahren auf Basis regenerativer Rohstoffe ist deren angenommener Beitrag zur Nachhaltigkeit. Bislang liegen nur wenige Analysen zur empirischen Überprüfung dieser These vor. Sofern entsprechende Untersuchungen für biotechnische Prozesse durchgeführt wurden, beschränken sie sich zum einen auf die Erhebung und Auswertung weniger Kenngrößen (z. B. Energieverbrauch; aus dem Energieverbrauch ableitbare Klimagasemissionen). Zum anderen wird methodisch meist ein direkter Verfahrensvergleich durchgeführt, indem biotechnische Verfahren direkt mit den konventionellen chemischen Verfahren, die sie substituieren könnten, verglichen werden. In einigen Fällen wird als Bilanzraum „cradle to factory gate“ gewählt, nicht jedoch „cradle to grave“.

Durch die Begrenzung auf wenige Kenngrößen und einen beschränkten Bilanzraum werden jedoch die spezifischen Stärken und Schwächen biotechnischer Verfahren und der so hergestellten Produkte möglicherweise nur unzureichend erfasst. Dies könnte auf den Vergleich von Biopolymeren mit petrochemischen Polymeren zutreffen. Stellt beispielsweise die biologische Abbaubarkeit ein spezifisches Charakteristikum des Biopolymers dar, so kann dieses Charakteristikum nicht bewertet werden, wenn als Bilanzraum „cradle to factory gate“ gewählt wird und die Entsorgung nicht mit einbezogen wird. Ein generelles methodisches Problem besteht darin, dass bei Biopolymeren Daten aus Pilotanlagen oder aus „Produktionsprozessen der 1. Generation“ mit petrochemischen Verfahren verglichen werden müssen, die schon seit Jahrzehnten großtechnisch betrieben werden und entsprechend viele Optimierungsrunden durchlaufen haben.

Die Auswertung der publizierten Umweltbetrachtungen zur Ethanolherstellung aus zucker- und stärkehaltigen Substraten sowie zur biotechnischen Polyhydroxyalkanoat- und Polylactid-Herstellung zeigen, dass diese biotechnischen Verfahren keineswegs „per se“ umweltschonend sind, sondern einer sorgfältigen Optimierung des Gesamtprozesses bedürfen. Umweltseitige Vorteile lassen sich meist erst dann erzielen, wenn sowohl auf der Input- als auch auf der Output-Seite Stoff- und Energieströme optimiert werden. Ansatzpunkte liegen insbesondere in einer Minimierung des Energiebedarfs, in effizienten Produktaufarbeitungsverfahren, in der Minimierung oder Weiterverwertung der anfallenden Biomasse, Nebenprodukte und Reststoffe. Gerade diese Bereiche stellen jedoch keine Schwerpunkte der aktuellen Forschung dar.

Um konzeptionell über reine Verfahrensvergleiche hinauszugehen, wurde in dieser Studie die Warenkorb-Methodik am Beispiel der Bio-Ethanolherzeugung erprobt. Es sollte geprüft werden, inwieweit sich Änderungen in den Umweltwirkungen erge-

ben, wenn anstelle des Agrarprodukts Stärke als Substrat lignocellulosehaltige Reststoffe eingesetzt werden. In Bezug auf die Energieaufwendungen zeigte sich, dass sich bei der Nutzung von Altholz zur Bio-Ethanolproduktion von vorn herein keine eindeutig besseren oder schlechteren Ergebnisse ergeben, als beim Einsatz von Weizenstärke. Außerdem bestimmten die Referenzprozesse wesentlich das Ergebnis des Gesamtsystems. Dies weist noch einmal auf die Notwendigkeit hin, sich bei der Umweltbetrachtung nicht allein auf den biotechnischen Prozess zu beschränken, sondern das gesamte System zu berücksichtigen, in das dieser Prozess eingebettet ist.

Optionen für das weitere Vorgehen

Ausgangspunkt dieser Studie war das Ziel, biotechnischen Verfahren durch die Senkung der Substratkosten zu einer breiteren industriellen Anwendung zu verhelfen. Die hier erarbeiteten Ergebnisse legen jedoch nahe, zur Erreichung dieses Ziels einen Zugang mit anderer Prioritätensetzung zu wählen. Für die hier untersuchten Biopolymere wurde deutlich, dass die bisherige Forschung und Entwicklung vor allem wissenschafts- und technologiegetrieben von Seiten der Mikrobiologie und Biotechnologie erfolgt. Auf diese Weise konnten bislang nur Markt- und Anwendungsnischen erschlossen werden. Möglicherweise könnten neue Perspektiven eröffnet werden, wenn es gelänge, mit Hilfe biotechnischer Verfahren Biopolymere bzw. -bausteine mit neuartigen Eigenschaften hervorzubringen, die mit petrochemischen Polymeren nicht direkt konkurrieren. Hierfür wäre aber eine konzeptionelle Umorientierung der FuE-Aktivitäten erforderlich: Zusätzlich zu der bisherigen Leitfrage „Was ist biotechnisch machbar?“ müssten Bedarfs-, Nutzer- und Anwendungsaspekte stärker in den Vordergrund rücken („Nach welchen Polymeren bzw. Polymereigenschaften besteht Bedarf? Inwieweit sind spezifische Eigenschaften von Biopolymeren vorteilhaft? In welchen Anwendungsfeldern können die spezifischen Vorteile der Biopolymere zum Tragen kommen?“). Diese veränderte Schwerpunktsetzung lässt sich aber nur realisieren, wenn in der Forschung das biotechnische Know-how durch Expertise in der Polymerchemie und -technologie synergistisch ergänzt wird. Zudem erscheint es erforderlich, die Forschung stärker mit Know-how über Polymermärkte und Nutzeranforderungen, das meist in Unternehmen vorliegen dürfte, zu verzahnen.

Inwieweit ein Markt für fermentativ gewonnene Treibstoffe bzw. Treibstoffzusätze wie Ethanol oder Aceton/Butanol/Ethanol entsteht, hängt primär von den umwelt- und agrarpolitischen Zielsetzungen und der entsprechenden Gestaltung der Rahmenbedingungen ab. Sofern diese Anwendung von Bioalkoholen als politisch wünschenswert erachtet wird, stellt die Substitution von Agrarrohstoffen durch lignocellulosehaltige Reststoffe einen sehr wichtigen Ansatz zur technisch-wirtschaftlichen Realisierung dieser Option dar.

Für die Nutzung von Reststoffen als Substrat in biotechnischen Produktionsprozessen spricht, dass sie das Potenzial bergen, Stoffkreisläufe zu schließen und Abfälle stofflich hochwertig zu nutzen. Reststoffe weisen für eine biotechnische Nutzung jedoch auch inhärente Nachteile auf, die die Entwicklung entsprechender Verfahren wissenschaftlich-technisch anspruchsvoll machen. Ob die Nachteile der Reststoffnutzung durch ihre Vorteile aufgewogen werden, kann nur im Einzelfall entschieden werden. In der Regel dürften aber langfristige Forschungsarbeiten erforderlich sein, um eine fundierte Entscheidung treffen zu können. Für die Ausgestaltung entsprechender Forschungsprogramme ergeben sich daher folgende Herausforderungen:

- Die Forschungsarbeiten müssen Praxisrelevanz haben.
- Es muss eine adäquate Balance gefunden werden, einerseits den erforderlichen „langen Atem“ zu haben, andererseits aber das Verfolgen aussichtsloser Optionen zu vermeiden. Dies beinhaltet auch ein ausgewogenes Verhältnis zwischen der breiten Generierung von Lösungsoptionen und deren Fokussierung sowie zwischen Forschungsbasierung und Anwendungsnahe.
- Als unterstützende und forschungsbegleitende Instrumente sollten Zielvorgaben für einen ökonomisch und ökologisch anzustrebenden Prozess ermittelt, systematische Vergleiche von verschiedenen Lösungsoptionen für dasselbe Teilproblem durchgeführt sowie Modellierungen und Simulationen für die Integration von Teillösungen in den Gesamtprozess angewendet werden. Umweltbetrachtungen und Ökobilanzen sollten zur Schwachstellenanalyse und zur Identifizierung von Optimierungspotenzialen eingesetzt werden. Die Ergebnisse aus diesen Analysen sollten mit den Ergebnissen der experimentellen Arbeiten rückgekoppelt werden.
- Die Forschungsarbeiten sollten sich nicht auf die Optimierung des eigentlichen biotechnischen Verfahrens beschränken, sondern auch die Optimierung aller Input- und Output-Ströme sowie die Integration in einen Gesamtprozess zum Ziel haben.

Zur Beantwortung der Frage, welche Umwelteffekte von biotechnischen Verfahren im Vergleich zu konventionellen Verfahren ausgehen, stehen zurzeit nur sehr wenige Untersuchungen und Daten zur Verfügung. Hier besteht Bedarf, einerseits die schmale Datenbasis zu erweitern. Andererseits sollten auch avanciertere Konzepte und Methoden (z. B. Ökobilanzen, Warenkorbansatz) zur Anwendung kommen, um eine Beurteilung des Potenzials biotechnischer Prozesse auf fundierterer Basis zu ermöglichen. Attraktiv erscheint auch die Integration derartiger Analysen in FuE-Programme als forschungsbegleitende Maßnahme. Dies böte die Möglichkeit, die Ergebnisse dieser Analysen gezielt zur Schwachstellenanalyse, zur Optimierung des Gesamtprozesses und zur adäquaten Fokussierung der Forschungsfragen zu nutzen. Möglicherweise könnte dadurch auch die zurzeit geringe Akzeptanz dieser Instrumente bei den Forschenden erhöht werden.

Die Aufgabenstellung dieser Studie ist sehr fokussiert und stark an umwelt- und forschungspolitischen Motiven ausgerichtet. Sie stellt die Schnittmenge aus den umfassenderen Problemstellungen „Substitution fossiler durch regenerative Rohstoffe“, „Stoffliche und energetische Verwertung von Reststoffen“ sowie „umwelt- und ressourcenschonende biotechnische Produktionsverfahren“ dar. Deshalb wurde hier nur ein kleiner Ausschnitt des jeweiligen Potenzials dieser umfassenderen Problemstellungen beleuchtet. Es wäre zu prüfen, inwieweit die sehr fokussierte Fragestellung dieser Untersuchung künftig erweitert werden sollte. Dabei sollte auch geprüft werden, wie den Interessens- und Problemlagen von Unternehmen, in denen die biotechnischen Verfahren ja zum Einsatz kommen sollen, Rechnung getragen werden kann.

Summary

Aim of the study and terms of reference

Biotechnical processes do not only fulfill important functions in end-of-pipe pollution control. They also offer significant potentials in production-integrated environmental protection. These potentials are, however, not yet exploited because biotechnical processes are rarely applied in industrial production. From the point of view of companies, environment-friendliness and sustainability are desirable, but not sufficient incentives for the replacement of conventional processing steps by biotechnical ones. Often biotechnical processes are not commercially attractive because their direct costs are higher than in conventional processes. Substrate costs often have a substantial share in this.

One option to make biotechnical processes commercially more attractive and thus achieving their broader industrial application is to lower the production costs by using cheap substrates and to couple the process with the production of value-added substances. Industrial waste streams which have to be disposed of anyway are abundantly available as cheap substrates. With the help of biotechnology they could be upgraded. Of special interest are those value-added substances which contribute to the substitution of fossil feedstocks by renewable resources. As fossil resources are presently used mainly as fuels and as feedstock for plastics and chemicals this study focusses on biotechnically producible polymers ("biopolymers") and biofuels which can also be used as chemical feedstocks.

It is the aim of this study to analyse and assess this option with respect to the following aspects:

- Which biopolymers and fuels/feedstocks can be produced biotechnically? What is the state of the art in science and technology for these processes?
- To which extent can industrial waste streams be used as substrates for these biotechnical processes? To which extent are waste streams available in appropriate quantity and quality?
- How are the biotechnical processes assessed with respect to feasibility, environmental friendliness and economics?
- Which are the relevant supporting and hindering factors for industrial application?
- What should be done in research, which measures are appropriate to overcome existing hindrances?

Present state of the art in science and technology for the production of biopolymers and biofuels/feedstocks

Biopolymers and high-value fuels which fall into the scope of this study were identified by literature searches and expert interviews. Biopolymers are defined as polymers which are produced from renewable resources, which involve biotechnical processes in their production and which could substitute functionally equivalent products made from fossil resources. These biopolymers can be grouped into two main categories:

- Polymers which are completely synthesized by microorganisms. Polyhydroxyalkanoates, the large group of bacterial exopolysaccharides as well as the polyamino acids polylysine, polyglutamic acid and cyanophycin belong to this category.
- Polymers which are synthesized chemically but whose monomeric building blocks are synthesized by microorganisms. Lactic acid, 1,3-propanediol, 1,2-propanediol, 2,3-butanediol, succinic acid, itaconic acid, glycerol, acrylic acid and adipic acid belong to this category.

Special cases are chitin, chitosan and lignin, which are polymers produced by animals or plants, and which can be modified enzymatically. And, to be complete, there is also the possibility that biotechnical processes are applied for the synthesis of monomers or polymers from fossil feedstocks (e. g. acryl amide).

Ethanol and acetone/butanol/ethanol were identified as fuels which can be produced biotechnically and can also be used as chemical feedstock. Their use as fuel or fuel additive for combustion engines is of interest because less polluting emissions can be achieved without impairing engine performance. We were not able to identify biotechnical processes for the production of methanol which have the potential to compete with the established thermochemical process for methanol production from biomass.

There are very few biotechnically producible biopolymers and biofuels made from renewable resources which have reached an advanced stage of development (table B). Polylactides (annual capacity ca. 140,000 t from 2002 onwards), various bacterial exopolysaccharides (xanthan, pullulan, gellan, curdlan, bacterial cellulose and several oligosaccharides) as well as itaconic acid have been commercialised. Biotechnical processes for the production of 1,3-propanediol, selected polyhydroxyalkanoates, chitosan, succinic acid and for the enzymatic polymerisation of lignins have reached an advanced research stage or are investigated in pilot plants. All other substances are in the stage of basic research.

Those products and processes which are at the threshold to commercialisation or even further advanced have been known and researched intensively for decades; they are, however, restricted to market and application niches. Although they could

in principle be produced in larger amounts, this is restricted by the fact that they do not offer outstanding specific properties outside their niches which would justify premium prices. In addition, the "R&D pipeline" seems to be sparsely filled, so that it cannot be expected that a larger number of biotechnically producible polymers or monomeric building blocks based on renewable resources will reach this advanced stage of development. Presently, commercialised biotechnically producible biopolymers made from renewable resources are produced in an amount of approximately 200,000 t per year worldwide (Table B). This can be put into relation with the annual world plastic production (ca. 150 mio. t) or the annual plastic production in Germany (ca. 12 mio. t). Therefore, the present and future contribution of biopolymers to the saving of fossil resources should be quantitatively negligible.

93 % of the world ethanol production, a total of 31.2 billion litres, is produced biotechnically from renewable resources. 60 % of the ethanol are used as fuel or fuel additive in combustion engines – especially in the U.S.A. and Brazil. However, subsidies are required for fermentatively produced ethanol as a fuel additive in order to make it economically competitive with fuels produced from fossil feedstocks. Therefore, specific political aims and frame conditions are required for the use of fermentation alcohol as a fuel. The fermentative production of acetone, butanol and ethanol (ABE fermentation) was the second largest fermentative industrial process after ethanol in the first half of the 20th century. However, this process is no longer of industrial relevance and is only investigated in a few pilot plants.

Table B: Stage of development for biopolymers and biofuels/feedstocks

Value-added substance	Production volume	Biotechnical production					Chemical-technical production		
		Development stage		Lab	feedstock		production volume	feedstock	
		commercialised	Pilot		fossil	ren.		fossil	ren.
ethanol	31,200 mio. l/a	29,000 mio. l/a				x	2,200 mio. l/a	x	
acryl amide	500,000 t/a	85,000 t/a			x		415,000 t/a	x	
lactic acid	80,000 t/a	72,000 t/a				x	8,000 t/a	x	
xanthan	> 20,000 t/a	> 20,000 t/a							
glycerol	800,000 t/a	15,000 t/a				x	95,000 t/a ^c ; 690,000 t/a ^d	x ^c	x ^d
itaconic acid	10,000-15,000 t/a	10,000-15,000 t/a				x			
pullulan	10,000 t/a	10,000 t/a				x			
polyhydroxyalkanoates	500-1,000 t ^a	500-1,000 t ^a				x			
oligosaccharides	?	?				x			
gellan, curdlan	?	?				x			
bacterial cellulose	?	?				x			
chitin/chitosan	> 80,000 t/a	x?	x			x	> 80,000 t/a		x
1,3-propanediol	50,000 t/a		x			x	50,000 t/a	x	
lignin	1.4 mio. t/a		x			x	1.4 mio. t/a		x
acetone, butanol, ethanol			x			x			
acetone	4 mio. t/a						4 mio. t/a	x	
butanol	2 mio. t/a						2 mio. t/a	x	
succinic acid	15,000 t/a		(x)	x		x	15,000 t/a	x	
alginate	30,000 t/a			x		x	30,000 t/a		x
polyamino acids	?			x		x	?	x	
1,2-propanediol	900,000 t/a			x		x	900,000 t/a	x	
2,3-butanediol	? ^b			x		x	? ^b	x	
acrylic acid	2 mio. t/a			x		x	2 mio. t/a	x	
adipic acid	2.3 mio. t/a			x		x	2.3 mio. t/a	x	

a: total amount produced; b: butadiene made from 2,3-butanediol 8-9 mio. t/a; c: chemical synthesis; d: from oleochemical processes; ren: regenerative

Use of industrial waste streams as substrates

Many R&D activities are carried out with the aim to achieve a commercial breakthrough for biotechnical products or processes by making use of industrial waste streams as cheap substrates. However, a large share of these activities is academic and not of practical relevance. Often, it is only shown that the desired product can in principle be produced from the waste substrate without ever reaching the high yields, efficiencies or production rates which are required for industrial feasibility. In other cases, even "synthetic waste substrates" are tested. Therefore, not much can be learnt from these results for the aim of this study. There are only few cases in which experiments were also carried out in technical or pilot scale.

None of the above mentioned biotechnical processes which are carried out on a large, commercial scale make use of industrial waste streams. In all cases, agricultural raw materials (sugars, starch hydrolysate) are used. Therefore there is no empirical support for the assumption that the commercial breakthrough of biotechnical processes can be achieved by lowering the substrate costs alone.

In comparison with agricultural raw materials industrial waste streams can show the following disadvantages:

- Often a pretreatment is required in order to make the substrates bioavailable.
- The substrates are too diluted, so that sufficiently high product concentrations and production rates cannot be achieved.
- The quantitative and qualitative composition of the waste streams vary considerably; they may also contain toxic or inhibitory substances.
- Good laboratory production strains often "fail" and achieve only suboptimal results if they are grown on waste; therefore a screening for production organisms which are specifically adapted to the chosen waste may be necessary.
- The product quality may be negatively affected by waste constituents (e. g. smelling or colouring substances).
- The downstream processing of the product in the desired quality is complicated and expensive.
- The quantitative availability of the waste stream is not sufficient, varies considerably (e. g. with seasons) or requires large logistic efforts.
- Fractions of the waste stream which cannot be converted into the desired product cannot be used or disposed of satisfactorily or economically.
- Use of waste as a substrate is not compatible with the application of the product (e. g. in the food or pharmaceutical sector).

To which extent these inherent disadvantages become effective depends on the waste/product combination. In general, long-term research efforts would be re-

quired in order to assess on a case-by-case basis whether the inherent disadvantages of waste as a substrate can be compensated and can be outweighed by the lower substrate costs.

There is a large range of research activities dedicated to the aim of reducing the inherent disadvantages of industrial waste streams as substrates. In many cases, isolated solutions for partial problems are available or can at least be generated within short time. However, the following deficits can be observed:

- Approaches and solutions are offered which are from the scientific point of view very fertile and attractive, but are most likely of little relevance for practical implementation (e. g. pathway engineering, metabolic engineering).
- It is difficult to assess the different options or solutions because research into a comparison of different options has not been carried out, or because targets have not been defined which have to be met by a solution in order to be assessed as acceptable.
- Many research activities focus on the optimisation of converting the substrate into the desired product. On the other hand, down-stream processing, minimisation or upgrading of unused substrate fractions, of by-products or biomass is relatively rarely investigated. In most cases "standard options" such as incineration, composting, biogas production or use as animal feed are assumed without investigating whether these options are appropriate in the specific case or without seeking for better options. The analysis of the economic as well as environmental effects, however, shows that very important aspects are neglected: profitability and environmental advantages can often only be achieved if energy and material inputs and outputs are optimised by recycling and upgrading.
- A well-balanced relation between the broad generation of solutions and their focussing integration into an overall concept is lacking.
- As there are so many solutions to individual problems available many different combinations for the complete process are possible, but sometimes they are not compatible with each other. There are tools available such as simulation and modelling which can support the selection of promising combinations and the definition of targets which must be met by the technology. However, these tools are rarely applied.

From the waste statistics compiled by the Statistisches Bundesamt it could be derived that in 1993 more than 17 mio. t of biowaste were produced in the manufacturing sector in the Federal Republic of Germany. This waste should in principle be usable as substrate for biotechnical processes. This amount, however, only represents a fraction of the total biowaste produced in Germany. If biowaste from agriculture, forestry, municipal waste and activated sludge is also considered, biowaste from the manufacturing sector accounts for about one sixth of the total amount. Wood and paper waste with an amount of more than 9 mio. t is the dominating frac-

tion within the biowaste from the manufacturing sector, followed by biowaste from food and fat processing. Among them are whey with an amount of more than 2 mio. t and contents of grease traps (appr. 170,000 t).

Lignocellulosic material, whey, and contents of grease traps are produced in Germany in considerable amounts. These waste streams offer the potential to be recycled to a larger extent or to be upgraded. Biotechnical processes can play a role in this.

- Lignocellulosic waste streams have the advantage that they are available in abundance and can in principle be used as a substrate for a wide variety of biotechnical processes. However, the hydrolysis of the lignocellulosic material to yield sugars in bioavailable form and the bioconversion of all its constituents has not yet been solved satisfactorily. It is widely assumed that lignocellulosic waste plays an important role in lowering the production costs for ethanol fermentation into a range which will make bioethanol economically competitive with petrochemical fuels without permanently relying on subsidies.
- Whey is an industrial waste stream which seems to be very well suited as a substrate for biotechnical processes. This is due to its relatively constant composition and to the fact that nearly all its constituents can completely be converted by microorganisms. Moreover, several processes have been developed to an advanced stage which can yield a diversity of products. However, the practical implementation of these processes in dairy companies turned out to be difficult under the present frame conditions.
- No biotechnical processes near application could be identified for the conversion of grease trap contents which fall into the scope of this study. A severe disadvantage is the heterogeneous composition of this waste stream; the conversion into biogas seems to be a viable option.

Analysis of environmental effects

One of the most important reasons for the application of biotechnical processes based on renewable resources is the assumption that this will contribute to sustainability. However, only few investigations have been carried out in order to empirically test this assumption. In those few cases where such investigations have been carried out for biotechnical processes, data are restricted to a few parameters (e. g. energy consumption; global warming potential deduced from energy consumption). Moreover, with respect to the methodology applied, most often a conventional process, which might be replaced by a biotechnical one, and the biotechnical process are compared directly. In some cases, the system boundaries chosen are "cradle to factory gate", but not "cradle to grave".

It is possible that the specific strengths and weaknesses of biotechnical processes and products may not be adequately assessed if only few parameters are analysed

and the system boundaries are narrow. This could hold true for the comparison of biopolymers with petrochemically-based polymers. If, for example, the biodegradability of the biopolymer is a specific characteristic of this polymer, but "cradle to factory gate" is chosen as system boundaries and disposal is not included in the analysis, this specific property of the biopolymer will not be included into the assessment. It is a general methodological problem that in the case of biopolymers data from bio-pilot plants or "1st generation plants" have to be compared with petrochemical processes which have been operated on industrial scale and optimised for decades.

Published environmental analyses for ethanol fermentation from sugar or starch and for polyhydroxyalkanoate and polylactide production show that the biotechnical processes are not environmentally friendly "per definition", but that a thorough optimisation of the whole process is required. Environmental advantages can most often only be achieved if inputs and outputs of energy and materials are optimised. Targets for optimisation are the improvement of energy efficiency, establishing efficient down-stream processing, minimisation or recycling of biomass, by-products and residual waste streams. However, these fields are not the focus of current research activities.

In order to apply a more advanced methodology than "simple" direct comparisons of processes the methodological approach of the "batch of commodities" was tested in this study, using the example of ethanol fermentation. The question was to which extent the environmental effects of ethanol fermentation would be influenced if lignocellulosic waste streams were used as a substrate instead of the agricultural product starch from wheat. It turned out that with respect to energy consumption the results for the lignocellulose options were not significantly better or worse than for the starch option. Moreover, it were the reference processes which most strongly influenced the assessment of the overall process. This emphasises again that an analysis of the environmental effects should not be restricted to the biotechnical process but should include the overall system into which this process is embedded.

Options for future activities

The starting point for this study was the aim to support the broader implementation of biotechnical processes in industry by lowering the substrate costs. The results obtained in this study suggest, however, to strive for this aim by an approach with a different priority-setting. In the case of the biopolymers investigated in this study the R&D activities can be characterised as science- and technology-driven with an emphasis on microbiology and biotechnology. This led to the establishing of biopolymers in market and application niches. One option for the opening of new perspectives might lie in biopolymers with unique properties which do not compete directly with petrochemical polymers. This option, however, requires a different conceptual orientation for the R&D activities: in addition to the present emphasis on

"what is biotechnically feasible?" market requirements, user preferences and application needs would have to become more important ("Which polymers or polymer properties are needed? To which extent are specific properties of biopolymers advantageous? What are relevant applications where these specific properties are a comparative advantage?"). A prerequisite for this shift in focus is, however, that in research biotechnical know-how is synergistically complemented by expertise in polymer chemistry and polymer technology. Moreover, a more thorough integration of research with know-how in polymer markets and user needs, which should be available in companies, is required.

Whether a market for biotechnically produced fuels or fuel additives such as ethanol or acetone/butanol/ethanol will form depends primarily on the chosen priorities in environmental and agricultural policy and on whether the relevant frame conditions will be shaped accordingly. If this application of bioalcohols were deemed as politically desirable then the substitution of agricultural products by lignocellulosic materials would be an important approach for the techno-economic realisation of this option.

Advantages of the use of waste streams as substrates for biotechnical production processes are that they offer the potential of closing material cycles and of upgrading waste. However, industrial waste streams also have inherent disadvantages which make the development of such biotechnical processes rather ambitious. It can only be decided on a case-by-case basis whether the advantages of industrial waste streams will outweigh their disadvantages. A well-founded decision would, however, require long-term research efforts in most cases. For the shaping of appropriate research programmes the following challenges must be tackled:

- The R&D activities must be of practical relevance.
- An appropriate balance must be found between long-term orientation on the one hand and pursuing options which are doomed to fail for too long on the other hand. This also includes the balancing of the broad generation of different solutions to a problem and their focussing, as well as a balancing of science-based and practical approaches.
- It is recommended to use the following tools in parallel to lab-based research as a support for decision-making:
 - definition of economic and environmental targets which should be met by the process which is being developed;
 - systematic comparisons and assessments of different solutions for the same problem in order to be able to choose the most appropriate;
 - use of simulations and models in order to integrate partial solutions into the overall process;
 - analysis of environmental effects, life cycle analysis for the identification of weak points and aspects which have to be optimised. There should be a feed-

back and interaction between the results from these analyses and the results from the experimental R&D.

- R&D activities should not be restricted to optimising the biotechnical process, but should also include the optimisation of all inputs and outputs and the integration of partial solutions into an overall process.

Only few analyses and data are available for answering the question what the environmental effects of biotechnical processes in comparison to conventional processes are. Therefore, there is a need to broaden the narrow data base. On the other hand, more advanced concepts and methodologies should be applied (e. g. life cycle analysis, "batch of commodities" concept) in order to make an assessment of biotechnical processes possible on well-founded data. It seems attractive to integrate this type of analyses into R&D programmes and to carry them out in parallel and in interaction with research at the lab bench. This offers the opportunity to use the results of these analyses for the identification of weaknesses of the bioprocess, for the optimisation of the overall process and for an appropriate focussing of the research questions to be addressed. It is possible that this might also be a way to improve the presently low acceptance of this tool in the research community.

The terms of reference of this study are very much focussed and strongly oriented towards questions relevant in environmental and research policy. It is the intersection of the broader topics "substitution of fossil resources by regenerative resources", "use of waste streams for energetic and feedstock purposes" as well as "environment- and resource friendly biotechnical production processes". Therefore, this study only investigates a small part of each of these broader topics. It should be considered whether this strongly focussed investigation should be broadened in future. In this context it should also be considered how the problems and focus of interests of companies which are thought to implement these biotechnical processes can be included appropriately.

1. Ausgangslage, Zielsetzung und Aufgabenstellung

Neben ihrer wichtigen Funktion im nachsorgenden Umweltschutz können biotechnische Verfahren auch dazu beitragen, industrielle Produktionsprozesse so zu gestalten, dass Umweltbelastungen von vornherein weitgehend vermieden bzw. verringert werden, dass die Rezyklierung anfallender Reststoffe begünstigt wird und dass die Substitution fossiler Rohstoffquellen durch regenerative gefördert wird (BMU 1997; Dürkop et al. 1999).

Diese Potenziale biotechnischer Verfahren in industriellen Produktionsprozessen werden zurzeit aber nicht ausgeschöpft. Die Gründe hierfür sind vielfältig (Ast et al. 1998; Hüsing et al. 1998; Dubbert et al. 2000; Brellocks et al. 2001; Rubitec GmbH 2001; Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg 2001). Aus Unternehmenssicht sind die Aspekte der Umweltschonung und Nachhaltigkeit zwar erwünschte, aber nicht hinreichende Anreize, um konventionelle Verfahrensschritte durch biotechnische zu ersetzen (Hüsing et al. 2000). Häufig sind biotechnische Verfahren schon allein deshalb ökonomisch nicht interessant, weil die direkten Kosten des Verfahrens diejenigen konventioneller Verfahren übersteigen. Hieran haben allein die Substratkosten häufig einen erheblichen Anteil (Brellocks et al. 2001).

Vor diesem Hintergrund stellt sich die Frage, ob bei diesen biotechnischen Verfahren die Schwelle zur Wirtschaftlichkeit überschritten werden kann, wenn Rest- und Abfallstoffe aus industriellen Produktionsprozessen als kostengünstige Substrate verwendet werden. Sollte dies der Fall sein, könnte auf diese Weise möglicherweise eine breitere Nutzung biotechnischer Verfahren in Produktionsprozessen angestoßen werden. Umweltseitige Vorteile wären insbesondere dann zu erwarten, wenn mit Hilfe der Biotechnologie die Rest- und Abfallstoffe einer höherwertigen stofflichen Nutzung als bisher zugeführt würden und zudem ein Beitrag zur Substitution petrochemischer durch regenerative Rohstoffe geleistet würde.

Ausgehend von den langfristigen Zielsetzungen, aus Gründen der Nachhaltigkeit den Anteil petrochemischer Rohstoffe zu Gunsten regenerativer Rohstoffe in industriellen Produktionsprozessen zu verringern und hierfür auch biotechnische Verfahren stärker als bisher zu nutzen, soll das Potenzial biotechnischer Verfahren ausgelotet werden, ausgewählte Wertstoffe aus Reststoffen herzustellen, die in industriellen Produktionsprozessen anfallen.

Als Wertstoffe sollen vorrangig solche Produkte berücksichtigt werden, die funktionell vergleichbare Produkte auf petrochemischer Rohstoffbasis substituieren

könnten. Da fossile Rohstoffe¹ zurzeit hauptsächlich als Energieträger sowie zur Produktion von Kunststoffen und Chemikalien genutzt werden, sind für diese Untersuchung insbesondere biotechnisch herstellbare Kunststoffe („Biopolymere“) sowie die höherwertigen Energieträger Ethanol und Aceton/Butanol/Ethanol, die auch als Chemiegrundstoff verwendbar sind, als Wertstoffe von Interesse.

Die Aufgabenstellung umfasst die folgenden Leitfragen:

- Wie ist der aktuelle Stand von Wissenschaft und Technik zur biotechnischen Herstellung von Biopolymeren und höherwertigen Energieträgern?
- Inwieweit können Reststoffe aus industriellen Produktionsprozessen als Substrate in diesen biotechnischen Verfahren genutzt werden? Inwieweit stehen in Qualität und Quantität geeignete Reststoffe hierfür zur Verfügung?
- Wie sind die biotechnischen Verfahren im Hinblick auf die Realisierbarkeit, die Umweltentlastung und die Wirtschaftlichkeit zu bewerten?
- Welche fördernden und hemmenden Faktoren kommen für den industriellen Einsatz dieser Verfahren zum Tragen?
- Inwieweit besteht Forschungs- bzw. Handlungsbedarf zur Überwindung bestehender Hemmnisse?
- Welche Wege zur Überwindung bestehender Hemmnisse, welche Maßnahmen erscheinen empfehlenswert?

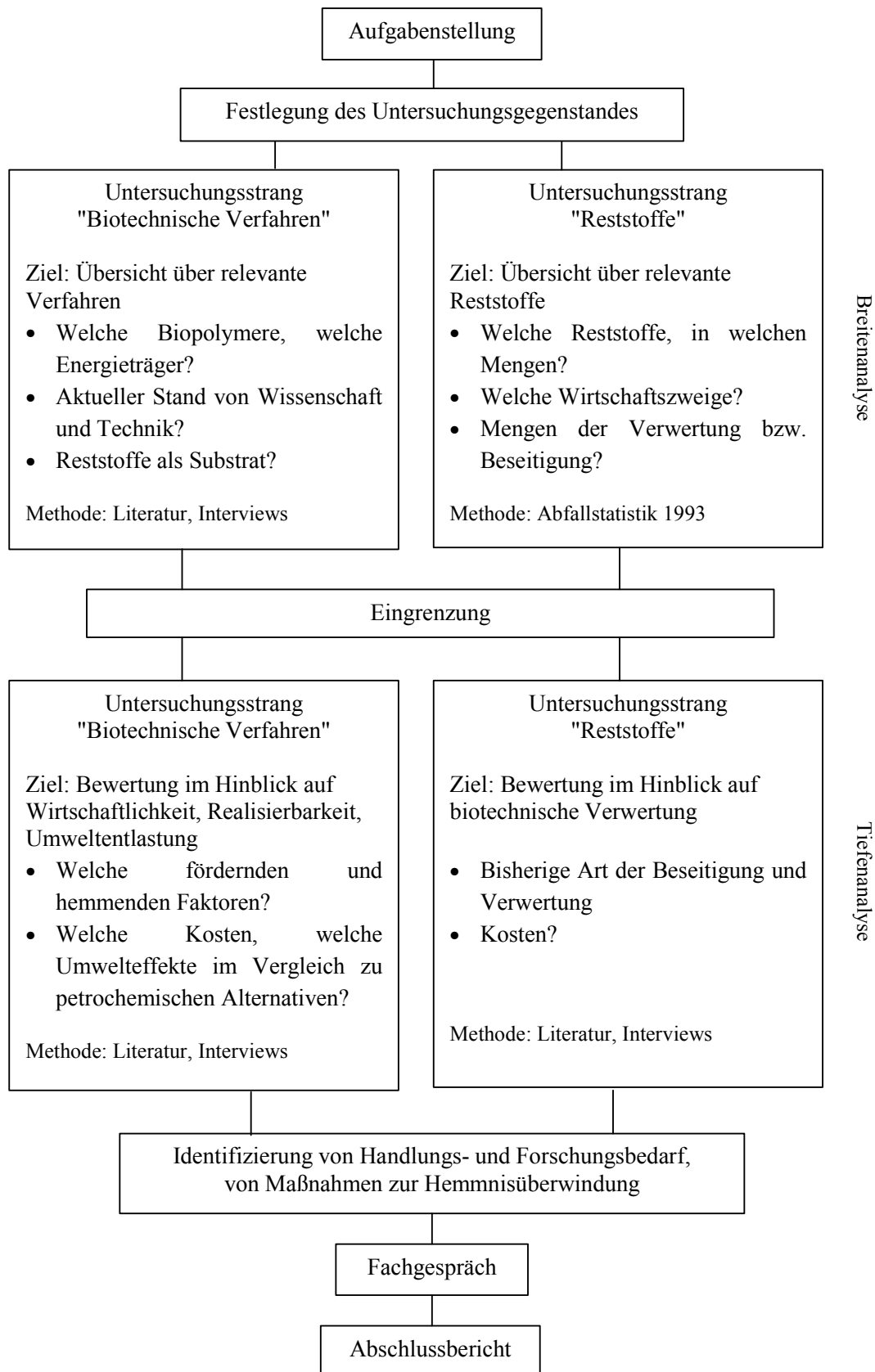
¹ Der Großteil der fossilen Rohstoffe wird zur Energiegewinnung genutzt: so werden rund 29 % der Mineralölprodukte als Treibstoffe im Verkehr verwendet, 35 % werden zum Heizen verbraucht, rund 22 % werden in Kraftwerken und in der Industrie zur Energieerzeugung eingesetzt. 7 % werden für die Produktion von Kunststoffen und Chemikalien genutzt (Bader et al. 2001).

2. Untersuchungskonzept, Vorgehensweise und Methodik

2.1 Konzeption der Untersuchung

Abbildung 2.1 gibt einen Überblick über den Aufbau der Untersuchung. Zunächst wird eine Definition und Abgrenzung des Untersuchungsgegenstandes vorgenommen (Kap. 3). Dann gliedert sich die Studie in die beiden Untersuchungsstränge „Biotechnische Verfahren“ und „Reststoffe“, wobei jeder Untersuchungsstrang in eine Breiten- und eine Tiefenanalyse unterteilt ist (Abb. 3.1). Die Breitenanalyse zielt darauf ab, einen Überblick über die insgesamt in Frage kommenden biotechnischen Verfahren (Kap. 4 und 5) bzw. Abfälle im Produzierenden Gewerbe (Kap. 7) zu geben. Anschließend erfolgte in Abstimmung mit dem Umweltbundesamt eine Eingrenzung auf vertieft zu untersuchende Abfallarten (Molke, lignocellulosehaltige Abfälle, Inhalte von Fettabscheidern, s. Kap. 8) die im Hinblick auf eine stoffliche Nutzung in biotechnischen Verfahren besonders interessant erscheinen. Außerdem wurden biotechnische Verfahren zur Herstellung von Polyhydroxyalkanoaten, Polylactiden und Ethanol im Hinblick auf ihre Umweltwirkungen vertieft untersucht (Kap. 6). Ziel der Tiefenanalyse ist es, anhand der ausgewählten Verfahren und Abfallarten zu einer Bewertung der Realisierbarkeit, der Umweltentlastung und der Wirtschaftlichkeit zu kommen und fördernde und hemmende Faktoren für den möglichen industriellen Einsatz dieser Verfahren zu identifizieren und Handlungsbedarf und Empfehlungen abzuleiten (Kap. 4 und 5, sowie Zusammenfassung/Summary).

Abbildung 2.1: Aufbau der Untersuchung



2.2 Vorgehensweise und Methodik

Als Informationsbasis für den Untersuchungsstrang „Biotechnische Verfahren“ sowie die Tiefenanalyse dienten einschlägige Fachliteratur, Studien und graue Literatur, die durch Vorarbeiten des Projektteams bekannt waren bzw. durch Recherchen in den Datenbanken Beilstein, BIOSIS Previews, BIOTECHNOBASE, CEABA, COMPENDEX, ENERGY, FLUIDEX, GEOBASE, INSPEC, NTIS, SIGLE, ULIDAT und World Textile sowie durch Internetrecherchen ermittelt wurden.

In der Tiefenanalyse wurden zusätzlich ausführliche, leitfadengestützte telefonische Experteninterviews geführt, um weitere Sachinformationen und insbesondere Wichtungen und Bewertungen einzuholen. Eine Liste der befragten Experten befindet sich im Anhang.

Für die Breitenanalyse zu den Reststoffen wurde die aktuellste, im Bearbeitungszeitraum verfügbare Abfallstatistik des Statistischen Bundesamtes (Daten von 1993) ausgewertet. Nähere Informationen zur Vorgehensweise bei der Erstellung des Abfallmengengerüsts finden sich in Kapitel 7.

Umweltbetrachtungen biotechnischer Verfahren beschränken sich meist auf einen direkten Verfahrensvergleich zwischen dem biotechnischen und einem korrespondierenden konventionellen, chemisch-technischen Verfahren. In der vorliegenden Studie sollte konzeptionell über einen reinen Verfahrensvergleich hinausgegangen werden: Deshalb wurde in Anlehnung an die ISO Normen 14040 ff. zur Erstellung von Ökobilanzen ein so genannter Warenkorb gebildet, der die Nutzengleichheit der betrachteten Systemalternativen sicherstellt. Dieser methodische Ansatz wurde am Beispiel der Bioethanolherstellung erprobt. Nähere Informationen zur Vorgehensweise bei diesem Warenkorbansatz finden sich in Kapitel 6.

Um die vorläufigen Projektergebnisse zu diskutieren, zu modifizieren und zu ergänzen, wurde ein halbtägiges Fachgespräch mit ausgewählten Experten veranstaltet. Den Teilnehmerinnen und Teilnehmern wurden die wichtigsten Ergebnisse vor dem Fachgespräch in schriftlicher Form zugesandt, während des Fachgesprächs präsentiert und anhand von Leitfragen diskutiert. Die sich aus diesem Fachgespräch ergebenden Erkenntnisse flossen in den Endbericht ein. Die Liste der Teilnehmerinnen und Teilnehmer am Fachgespräch sowie das Programm der Veranstaltung befinden sich im Anhang.

3. Definition und Abgrenzung des Untersuchungsgegenstandes

Im Folgenden wird dargelegt, wie der Gegenstand dieser Untersuchung definiert ist. Dabei wird insbesondere spezifiziert, welche biotechnischen Verfahren, welche Reststoffe mit welchen Anfallorten und welche Wertstoffe in die Untersuchung einbezogen werden und wie der Untersuchungsgegenstand räumlich und zeitlich festgelegt wird.

Darüber hinaus wird aufgezeigt, welche Abgrenzungen auf Grund der gewählten Methodik und des vorgegebenen Zeit- und Kostenrahmens für die Untersuchung gewählt wurden und wie die sich daraus ergebende Begrenzung des Untersuchungsgegenstandes einzuordnen und zu bewerten ist.

3.1 Untersuchte biotechnische Verfahren

Ziel der Untersuchung ist es, biotechnische Verfahren zu identifizieren und zu bewerten, die sich für die Herstellung ausgewählter Wertstoffe aus Reststoffen eignen. Bei der Recherche nach relevanten Verfahren wird der internationale Stand von Wissenschaft und Technik berücksichtigt.

In diese Untersuchung werden fermentative Verfahren mit Mikroorganismen, Pilzen und Zellkulturen, Biotransformationen mit ganzen Zellen sowie Stoffumwandlungen mit isolierten Enzymen als relevante biotechnische Verfahren einbezogen. Die zum Einsatz kommenden Organismen können gentechnisch verändert sein; die verwendeten Enzyme können aus gentechnisch veränderten Organismen stammen und/oder mit Hilfe der Gentechnik in ihren Eigenschaften verändert worden sein. Wir gehen davon aus, dass diese Organismen bzw. Enzyme Bestandteile der betrachteten Reststoffe als Substrate für die Umsetzung in Wertstoffe nutzen. Deshalb werden Stoffwechselleistungen von (gentechnisch veränderten) Pflanzen im Rahmen dieser Untersuchung nicht betrachtet, auch wenn es FuE-Ansätze gibt, bestimmte Biopolymere wie z. B. Polyhydroxyalkanoate (s. Kap. 4.2) in Pflanzen herzustellen. Diese Verfahren beruhen primär auf den photoautotrophen Syntheseleistungen dieser Pflanzen, bei denen sich eine stoffliche Nutzung von Reststoffen nicht anbietet.

3.2 Untersuchte Reststoffe und deren Herkunft

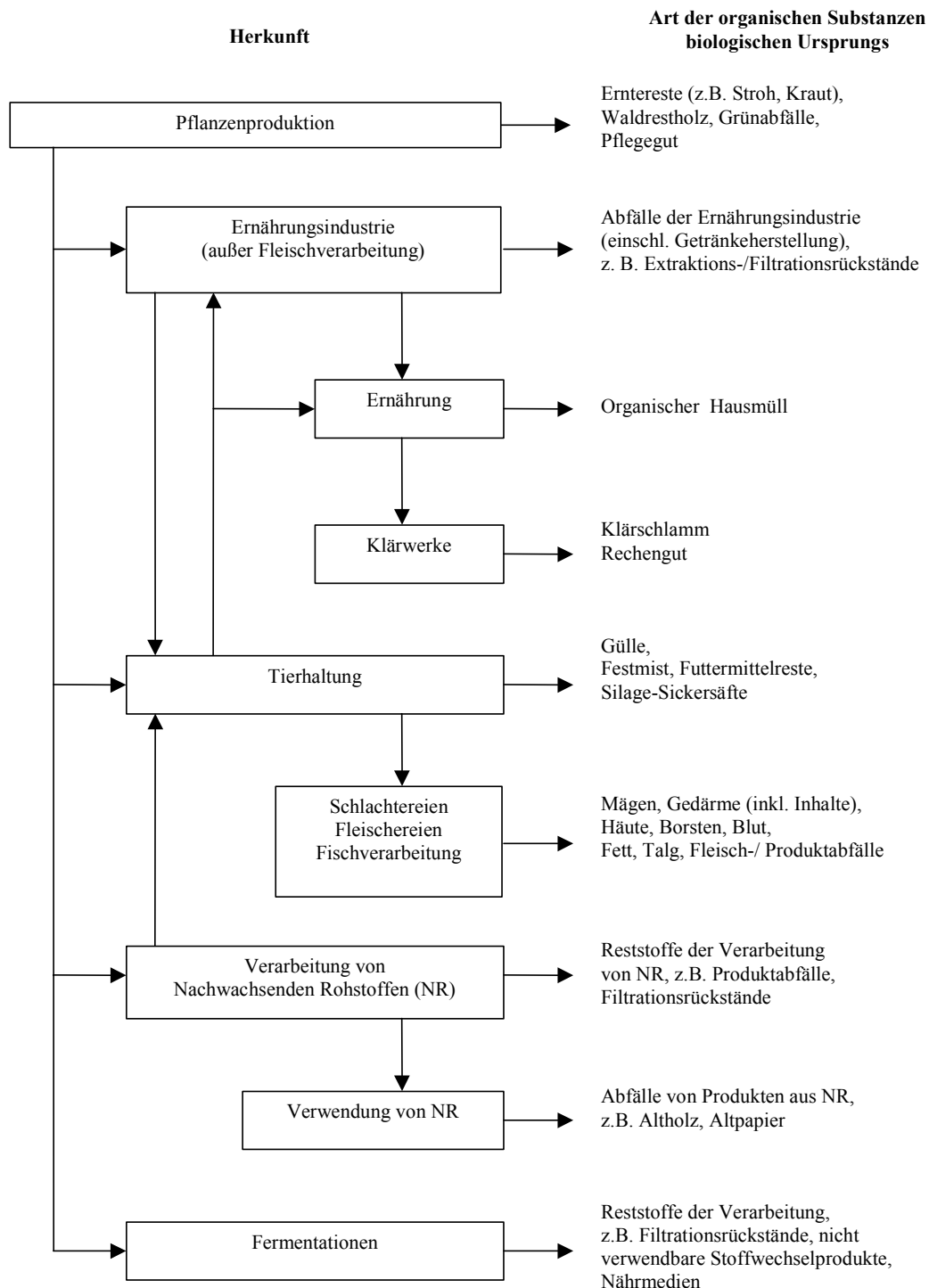
3.2.1 Eingrenzung auf organische biogene Reststoffe

Voraussetzung für die Nutzung von Reststoffen als Substrate für die biotechnische Gewinnung von Wertstoffen ist, dass diese Reststoffe überhaupt einer biotechnischen Umsetzung zugänglich sind. Diese biotechnische Umsetzung muss mit vergleichsweise hohen Raten möglich sein, die effiziente Verfahren mit hohen Raum-Zeit-Ausbeuten erwarten lassen. Eine gute Umsetzbarkeit in biotechnischen Verfahren ist in der Regel für organische Substanzen biologischen Ursprungs gegeben. Diese biogenen Substanzen umfassen pflanzliche, tierische und mikrobielle Biomasse, pflanzliche, tierische und mikrobielle Produkte sowie Abfälle und Reststoffe, die bei der Verarbeitung, Nutzung und Entsorgung der Biomasse und Produkte entstehen. Eine Übersicht über Herkunft und Art der organischen biogenen Substanzen gibt Abbildung 3.1.

Mit dieser Eingrenzung auf Reststoffe biologischen Ursprungs werden nicht biogene Reststoffe zumindest in dem Untersuchungsschritt der Erstellung eines Mengengerüsts für relevante Reststoffe (Kap. 7) ausgegrenzt. Dieser Ausgrenzung liegt die Überlegung zu Grunde, dass es sich bei der Mehrzahl der organischen Reststoffe nicht-biologischen Ursprungs um Stoffe handelt, die biologisch gar nicht oder nur schwer, d. h. langsam abbaubar sind und bei deren biotechnischer Umsetzung – falls überhaupt möglich – der Aspekt der Bioremediation, d. h. der Mineralisierung bzw. Dekontamination dieser Substanzen gegenüber der Umsetzung zu Wertstoffen überwiegen dürfte.

Ein kleinerer Teil der anfallenden organischen, jedoch nicht biogenen Reststoffe dürfte von der chemischen Struktur her mit organischen biogenen Reststoffen identisch und daher auch einer biologischen Umsetzung gut zugänglich sein. Dies ist beispielsweise für organische Carbonsäuren (z. B. Essigsäure, Zitronensäure) und Alkohole der Fall. In der für das Mengengerüst verwendeten Abfallstatistik ist jedoch eine Differenzierung der organischen Reststoffe nicht-biologischen Ursprungs in biologisch gut und nicht gut abbaubare Reststoffe nicht möglich, so dass diese Stoffe hier nicht erfasst werden (s. Kap. 7). Bei der Recherche nach geeigneten biotechnischen Verfahren waren diese Substanzen jedoch eingeschlossen, so dass sich entsprechende Hinweise ergeben, wenn diesen bei der Erstellung des Mengengerüsts ausgegrenzten Substanzgruppen eine große Bedeutung als Substrate zukommt.

Abbildung 3.1: Herkunft und Art organischer Substanzen biologischen Ursprungs



Quelle: ergänzt nach Wintzer et al. 1996

Zwar sind nachwachsende Rohstoffe als Substrate für die biotechnische Wertstoffgewinnung vom Untersuchungsgegenstand ausgeschlossen. Sofern sie jedoch als nachwachsende Rohstoffe in der Chemischen Industrie eingesetzt werden und in diesen Produktionsprozessen biologisch gut umsetzbare Abfälle anfallen, werden sie bei der Erstellung des Mengengerüsts mit erfasst. In der Chemischen Industrie sind jedoch über 90 % der Ausgangsstoffe fossilen Ursprungs. Nur zu ca. 10 % tragen nachwachsende Rohstoffe zur Deckung des Rohstoffbedarfs bei. Dabei handelt es sich in 40 % um Fette und Öle (insbesondere für die Herstellung von Tensiden, Kosmetika, chemisch-technischen Produkten), 19 % Holzbestandteile, 15 % Kohlenhydrate (für Klebstoff, Verpackung, Antibiotika, biotechnologische Prozesse, Polyurethane), 25 % Pflanzenextrakte (Spezialitäten, Riechstoffe, Pharmazeutika) und knapp 1 % Proteine (Bader et al. 2001; Verband der Chemischen Industrie 1998, <http://www.inaro.de>).

3.2.1.1 Abschätzung des Anfalls von biogenen Reststoffen

Im Folgenden soll eine Abschätzung der Mengen vorgenommen werden, in denen die in Abbildung 3.1 aufgeführten organischen, biogenen Substanzen in Deutschland anfallen. Vor diesem Hintergrund soll dann beurteilt werden, auf welchen Anteil der insgesamt anfallenden Mengen sich die vorliegende Untersuchung bezieht, die sich ja auf biogene Abfälle des produzierenden Gewerbes beschränkt (vgl. Kap. 3.2.2).

In Deutschland gibt es keine Statistik, in der der Anfall *aller* biogenen Abfälle erhoben und ausgewiesen wird. Vielmehr ist es erforderlich, Informationen aus verschiedensten Quellen und Statistiken zusammenzuführen und möglichst plausibel zu verknüpfen. Allerdings sind diese Daten von unterschiedlicher Qualität im Hinblick auf Aktualität, Erhebungsgrundlage, Vergleichbarkeit und Zuverlässigkeit. Zudem muss im Bereich der Landwirtschaft aus Produktions- und Ertragszahlen auf Grund plausibler Annahmen auf den damit verbundenen Reststoffanfall geschlossen werden. Im Wesentlichen müssen hierzu Informationen über die folgenden Herkunftsbereiche biogener Abfälle integriert werden:

- Hausmüll, hausmüllähnliche Gewerbeabfälle, Sperrmüll und Kehricht,
- Klärschlamm,
- Abfälle aus dem produzierenden Gewerbe,
- Abfälle aus der Land- und Forstwirtschaft und der Landschaftspflege.

Im Folgenden wird eine erste kursorische Eingrenzung der anfallenden biogenen Abfallmengen vorgenommen.

1993 betrug das Aufkommen an **Hausmüll**, hausmüllähnlichen Gewerbeabfällen, Sperrmüll und Kehricht 43,5 Mio. t (Statistisches Bundesamt 1996, S. 13), davon

wurden 35,4 Mio. t durch die Müllabfuhr erfasst, der Rest wurde aus Industrie und Gewerbe gesondert den Entsorgungsanlagen angeliefert.

Erhebungen zur Verwendung und Zusammensetzung dieser Abfälle liegen für den von der Müllabfuhr erfassten Teil vor. Danach wurden 1993 34 % verwertet und 66 % als *Restmüll* beseitigt. Im Restmüll finden sich 31 % „native Organik“ und 24 % „Leichtfraktion²“ (BMU 2000, S. 580). Daraus errechnen sich im Restmüll zur Beseitigung 7,2 Mio. t native Organik und 5,6 Mio. t Leichtfraktion.

Über die Zusammensetzung hausmüllähnlicher Gewerbeabfälle liegt eine Untersuchung des Umweltbundesamts vor. Danach sind in diesen Abfällen 5 % „native Organik“, 11 % „Papier und Pappe“ und 13 % „Holz“ enthalten (UBA 1997, S. 430), so dass 1993 mit diesen Abfällen 0,4 Mio. t native Organik und 0,9 Mio. t Papier und Pappe anfielen.

2,9 Mio. t wurden 1993 aus Biotonnen, Grüncontainern etc. der Kompostierung zugeführt. Das Aufkommen an **Klärschlamm** aus der Abwasserreinigung wird mit 5,4 Mio. t Trockensubstanz angegeben, etwa die Hälfte davon sind organische Bestandteile. 3,2 Mio. t stammen davon aus öffentlichen Einrichtungen (kommunalen Kläranlagen, Kanalreinigung etc.) und 2,2 Mio. t aus der Industrie (Statistisches Bundesamt 1996).

Damit lässt sich die Stoffmenge biologischen Ursprungs im jährlichen Aufkommen von **Siedlungsabfällen** bei gut 22 Mio. t eingrenzen, davon 6,5 Mio. t Papier- und Pappeabfälle zur Beseitigung³. Wie in Kapitel 7 näher ausgeführt werden wird, fielen 1993 im **Produzierenden Gewerbe** gut 17 Mio. t biogener Abfälle an.

Das Aufkommen „organischer Reststoffe und Abfälle“ aus **Land- und Forstwirtschaft** (Gülle, Festmist, Stroh, Kartoffel- und Rübenkraut, Restholz, Gehölzschnitt etc.), Landschaftspflege und Naturschutz (Restholz, Mähgut, Gehölzschnitt, Hackschnittel, Laub, Rinde etc.) im Jahre 1990 gibt eine Untersuchung des Forschungszentrums Karlsruhe mit 347-370 Mio. t an (Wintzer et al. 1996, S. 28). Die Autoren weisen allerdings auf die großen Unsicherheiten dieser Mengenschätzung hin. Sie schränken ein: „Das tatsächliche Aufkommen kann auf Grund der unsicheren bzw. fehlenden statistischen Daten nicht unwesentlich von den angeführten Schätzgrößen abweichen“. Die Datenlage ist seither nicht besser geworden. Auch die jährlich erscheinenden Statistischen Jahrbücher der Landwirtschaft enthalten keine Hinweise auf diese Abfallströme (BML 2000).

² Bei der Auftrennung von Restmüll in Fraktionen wird durch Windsichtung der Grobschrott von der Leichtfraktion getrennt. Die Leichtfraktion besteht überwiegend aus Papier, Pappe und Kunststoffen, z. B. Folien.

³ Unter Heranziehung der Produktionsstatistik des Verbands Deutscher Papierfabriken lässt sich unter Berücksichtigung der Altpapierexporte die 1993 im Inland *beseitigte* Altpapiermenge bei etwa 7 Mio. t eingrenzen (VDP 1994).

Eine sehr aufwändige Zusammenführung verschiedenster statistischer Daten zur Abschätzung des Aufkommens biogener Abfälle wurde von Leible et al. 2000 für das Jahr 1997 vorgenommen (Tab. 3.1). Hierzu wurden die Abfallstatistiken des Statistischen Bundesamtes sowie der Bundesländer für die öffentliche Abfallbeseitigung (Statistisches Bundesamt 1996) und die Abfallbeseitigung im Produzierenden Gewerbe (Statistisches Bundesamt 1997) sowie landwirtschaftliche Statistiken mit Angaben zu Anbau und Ertrag landwirtschaftlicher Nutzpflanzen, zur Nutztierhaltung und zum Einsatz von Wirtschaftsdünger (BML 1999) herangezogen. Dieser Abschätzung⁴ zufolge fallen in Deutschland insgesamt etwa 70-80 Mio. Tonnen biogener Abfälle (angegeben ist die organische Trockensubstanz, oTS) an⁵. Land- und Forstwirtschaft und Landschaftspflege tragen mit insgesamt etwa zwei Dritteln den größten Anteil bei, während das verbleibende Drittel etwa zu gleichen Teilen im Hausmüll und hausmüllähnlichen Gewerbeabfall sowie in Abfällen des Produzierenden Gewerbes enthalten ist (Tab. 3.1).

Tabelle 3.1: Abschätzung des Aufkommens biogener Abfälle in Deutschland 1997

Herkunft	Aufkommen biogener Abfälle (Mio. t organische Trockensubstanz)	Anteil am Gesamtaufkommen (%) (100 %= 70-80 Mio. t)
Land- und Forstwirtschaft	48-55	68
Landschaftspflege	2-3	4
Klärschlamm kommunal	1-2	2
Hausmüll, hausmüllähnlicher Gewerbeabfall	8-10	12
Produzierendes Gewerbe	10-12	14
Gesamt	ca. 70-80	100

Quelle: Leible et al. 2000

⁴ Dass die verschiedenen Abschätzungen zu voneinander abweichenden Ergebnissen kommen, ist auf die unterschiedliche Methodik bei der Erstellung der Datenbasis für diese Abschätzungen zurückzuführen.

⁵ Dies entspricht einem Trockenmasseanfall von ca. 90 Mio. t und einem Frischmasseanfall von ca. 440 Mio. t (Leible, pers. Mitteilung 2001).

3.2.2 Eingrenzung auf das Produzierende Gewerbe

Von den in Abbildung 3.1 aufgeführten organischen Substanzen biologischen Ursprungs werden den Intentionen des Auftraggebers entsprechend nur diejenigen in die Untersuchung einbezogen, die im Rahmen industrieller Produktionsprozesse, d. h. im produzierenden Gewerbe anfallen. Eine Übersicht über diejenigen Branchen und Reststoffe, die in dieser Untersuchung berücksichtigt werden, findet sich in Kapitel 7. Folgt man der Mengenabschätzung von Leible et al. (2000), so befasst sich die vorliegende Untersuchung mit einer Teilmenge der insgesamt in Deutschland anfallenden biogenen Abfälle, die etwa 14 % der Gesamtmenge (bezogen auf die organische Trockensubstanz) ausmacht (Tab. 3.1 in Kap. 3.1.1).

Somit werden diejenigen biogenen Abfälle von dieser Untersuchung von vornherein ausgeschlossen, die in der Land- und Forstwirtschaft einschließlich Landschaftspflege anfallen oder die Bestandteil von Siedlungsabfällen bzw. hausmüllähnlichen Gewerbeabfällen sind (s. Kap. 3.2.3-3.2.4).

Bedingt durch die gewählte Methodik, das Mengengerüst für den Anfall biogener Reststoffe im produzierenden Gewerbe auf der Basis der Abfallstatistik des Statistischen Bundesamtes zu erstellen (s. Kap. 7), werden in diesem Arbeitsschritt nur diejenigen Reststoffe erfasst, die tatsächlich als Abfälle anfallen. Durch die Abfallstatistik nicht erfasst sind Produktionsreststoffe, die innerhalb des Produktionsprozesses oder innerhalb des Unternehmens recycelt oder weiterverwertet werden. Überprüfungen durch Literaturrecherchen und Interviews ergaben, dass durch diese Vorgehensweise keine wesentlichen Abfallströme bzw. biotechnischen Prozesse übersehen wurden.

3.2.3 Ausschluss der Land- und Forstwirtschaft sowie der Landschaftspflege

Zwar sind die biogenen Reststoffe aus der Land- und Forstwirtschaft und der Landschaftspflege mengenmäßig sehr viel bedeutender als die biogenen Reststoffe aus dem Produzierenden Gewerbe (s. Kap. 3.2.1.1), doch wurden die in der Land- und Forstwirtschaft anfallenden biogenen Reststoffe aus folgenden Gründen aus der vorliegenden Untersuchung ausgeschlossen:

- Es entspricht der Intention des Auftraggebers und dem Ziel dieses Forschungsvorhabens, das Potenzial biotechnischer Verfahren zur Wertstoffgewinnung in *industriellen* Produktionsprozessen auszuloten, die deshalb im Mittelpunkt dieser Untersuchung stehen. Im vorgegebenen Zeit- und Kostenrahmen für dieses Forschungsvorhaben ist eine wesentliche Ausweitung des Untersuchungsgegenstandes nicht möglich. Dies wäre beim Einbezug der Land- und Forstwirtschaft je-

doch der Fall, da sie sich in wesentlichen Punkten von den Verhältnissen im produzierenden Gewerbe unterscheidet.

- Bestimmte Reststoffe (so z. B. Stroh, Mist und Gülle) fallen spezifisch und in erheblichen Mengen in der Land- und Forstwirtschaft an, sind jedoch für das produzierende Gewerbe nicht relevant.
- Typisch für Abfälle aus der Land- und Forstwirtschaft ist, dass sie, meist durch technisch einfache Kreislaufführung, wieder in der Produktion genutzt werden – so z. B. als Streu in der Viehhaltung (Stroh), als Wirtschaftsdünger in der Pflanzenproduktion (Gülle, Mist) oder zur Bodenverbesserung durch das Unterpflügen oder die Ausbringung von Kraut, Stroh und Hackschnitzel. Technisch aufwändigere Verwertungsmaßnahmen, wie die Gewinnung von Biogas aus Gülle, spielen eine sehr untergeordnete Rolle. Die Kreislaufführung biogener Abfälle in der Landwirtschaft, Forstwirtschaft und Landschaftspflege spiegelt sich in der amtlichen Abfallstatistik wieder: Es werden keinerlei Anlieferungen solcher Abfälle aus diesen Herkunftsbereichen zu den Entsorgungsanlagen (Deponien, Verbrennungsanlagen etc.) ausgewiesen⁶. Die hier skizzierte, in der Land- und Forstwirtschaft etablierte Kreislaufführung ist für das produzierende Gewerbe in dieser unmittelbaren Form nicht möglich.
- Es ist davon auszugehen, dass sich relevante Rahmenbedingungen, fördernde und hemmende Faktoren für die Nutzung biotechnischer Verfahren in Unternehmen des produzierenden Gewerbes wesentlich von denen in der Land- und Forstwirtschaft unterscheiden.

Konsequenterweise befasst sich die vorliegende Studie wegen des Ausschlusses der Land- und Forstwirtschaft auch nicht mit dem Potenzial nachwachsender Rohstoffe zur energetischen und stofflichen Nutzung. Nach der Definition der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe sind „Nachwachsende Rohstoffe land- und forstwirtschaftliche Produkte, die einer Verwendung im Nichtnahrungsbereich zugeführt werden“. Damit sind nachwachsende Rohstoffe keine Reststoffe, sondern Erzeugnisse des primären Sektors und somit nicht Gegenstand der Untersuchung.

3.2.4 Ausschluss von Siedlungsabfällen und hausmüllähnlichen Gewerbeabfällen

Siedlungsabfälle tragen nach der Abschätzung von Leible et al. (2000) mit etwa 12 % und damit etwa in derselben Größenordnung wie das Produzierende Gewerbe

⁶ Angesichts kleiner werdender Tierbestände und damit geringerem Gülleaufkommen wird sogar bereits diskutiert, inwiefern die Landwirtschaft ihrerseits organische Reststoffe aus anderen Bereichen als Wirtschaftsdünger einsetzen kann (Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft, Veröffentlichung im Internet unter www.dainet.de/ktbl/reststoff/du_anfal.htm).

zum Aufkommen biogener Abfälle bei (Tab. 3.1). 1997 gingen ca. 42 %⁷ der Haushaltsabfälle, hausmüllähnlichen Gewerbeabfälle, kommunalen Klärschlämme und Abfälle aus Recyclinganlagen unbehandelt auf die Deponie (Bilitewski et al. 1999). Im Zuge der erweiterten TA Siedlungsabfall und der Abfallablagerungsverordnung vom 1. März 2001 soll ab dem Jahr 2005 keine unmittelbare Deponierung von Reststoffen mehr zulässig sein. Danach müssen alle Siedlungsabfälle entweder durch die mechanisch-biologischen Anlagen (MBA) oder die thermische Behandlung (Verbrennung) behandelt werden.

Bei der Behandlung von Siedlungsabfällen spielen biotechnische Verfahren bereits heute eine wesentliche Rolle, und zwar bei der Kompostierung von Bio- und Grünabfall, in Vergärungs- und Rotteverfahren sowie bei der mechanisch-biologischen Restabfallbehandlung. Die dabei entstehenden Produkte, in der Regel Kompost, Biogas und Fraktionen für die Deponierung bzw. Verbrennung sind jedoch nicht Gegenstand dieser Untersuchung. Zudem dürfte sich der logistische Aufwand für die Sammlung relevanter Abfallmengen signifikant zwischen Siedlungsabfällen und Abfällen des produzierenden Gewerbes unterscheiden. Daher werden in der vorliegenden Studie organische Reststoffe aus Siedlungsabfällen nicht untersucht.

3.3 Untersuchte Wertstoffe

Ziel dieser Untersuchung ist es, biotechnische Verfahren für solche Wertstoffe zu identifizieren, die bislang vorwiegend aus fossilen Rohstoffen hergestellt werden. Dies sind Kunststoffe und Energieträger.

In den Untersuchungsbereich dieser Studie fallen somit solche Kunststoffe, die mit Hilfe biotechnischer Verfahren aus biogenen organischen Reststoffen hergestellt werden können. Für diese Kunststoffe wird im Folgenden die Bezeichnung „Biopolymere“ verwendet. Somit ergeben sich Überschneidungen, aber auch Abgrenzungen zu den so genannten biologisch abbaubaren Polymerwerkstoffen (BAWs), teilweise auch als „Bio-Kunststoffe“ bezeichnet. Während sich Biopolymere im Sinne der vorliegenden Untersuchung durch ihre biotechnische *Herstellbarkeit* und ihre biogene Rohstoffbasis auszeichnen sollen, sind die biologisch abbaubaren Polymerwerkstoffe durch ihre Eigenschaft der biologischen *Abbaubarkeit* charakterisiert. Für ihre Herstellung kann auf unterschiedliche Rohstoffquellen zurückgegriffen werden, nämlich auf nachwachsende Rohstoffe und auf petrochemische Rohstoffe. Auf der Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellte BAWs umfassen beispielsweise Stärkederivate und -blends, Polyhydroxybutyrate, Polymilchsäure und Polylactid, Zellglas, Cellulosederivate sowie Casein- und Chitinpolymere. BAWs,

⁷ Dies sind 24,05 Mio. t von insgesamt 56,3 Mio. t Abfällen in diesem Bereich.

die aus petrochemischen Rohstoffen hergestellt werden, sind z. B. aliphatische Polyester wie Polycaprolacton und Polybutylensuccinat sowie aromatisch-aliphatische Copolyester und Polyesteramide (Witt et al. 1999).

Grundsätzlich kämen als Energieträger, die biotechnisch aus biogenen Reststoffen hergestellt werden können, Biogas, Wasserstoff, Ethanol sowie Aceton/Butanol/Ethanol in Betracht. Die Untersuchung beschränkt sich auf die höherwertigen Energieträger Ethanol und Aceton/Butanol/Ethanol, die als Treibstoffzusatz sowie als Chemiegrundstoff Verwendung finden können.

3.4 Zeitliche und räumliche Eingrenzung der Untersuchung

Ziel der Untersuchung ist es, Aussagen zum Potenzial und zur Realisierbarkeit biotechnischer Verfahren zur Herstellung ausgewählter Wertstoffe aus Reststoffen sowie Empfehlungen für die Überwindung von Hemmnissen für die Bundesrepublik Deutschland abzuleiten.

Daher erfolgt die quantitative Analyse der geeigneten Abfallströme für die Bundesrepublik Deutschland, und zwar aus methodischen Gründen auf der Datenbasis des Jahres 1993 (s. Kap. 7). Für die Identifizierung und Charakterisierung (potenziell) geeigneter biotechnischer Verfahren ist der internationale aktuelle Stand von Wissenschaft und Technik maßgeblich. Fördernde und hemmende Faktoren werden unter besonderer Berücksichtigung der aktuellen Situation in Deutschland erhoben.

3.5 Zusammenfassung

Der Untersuchungsgegenstand der vorliegenden Studie wurde in Abstimmung mit dem Umweltbundesamt folgendermaßen eingegrenzt: Der Schwerpunkt der Untersuchung liegt auf mikrobiellen und enzymatischen Verfahren, die Abfallbestandteile als Substrate zur Wertstoffgewinnung nutzen. Hierfür ist Voraussetzung, dass diese Abfälle überhaupt einer hinreichend effizienten biotechnischen Umsetzung zugänglich sind. Da dies vor allem bei organischen Reststoffen *biologischen* Ursprungs der Fall sein dürfte, konzentriert sich die Untersuchung auf diese Reststoffe. Da der Untersuchungsschwerpunkt auf *industriellen* Produktionsprozessen liegt, werden Siedlungsabfälle und hausmüllähnliche Gewerbeabfälle biologischen Ursprungs sowie Nachwachsende Rohstoffe und Reststoffe aus der Landwirtschaft nicht einbezogen. Als Wertstoffe sollen vorrangig solche Produkte berücksichtigt werden, die funktionell vergleichbare Produkte auf petrochemischer Rohstoffbasis substituieren könnten, dies sind insbesondere biotechnisch herstellbare Polymere

(„Biopolymere“) sowie die höherwertigen Energieträger und Chemiegrundstoffe Ethanol und Aceton/Butanol/Ethanol.

Tabelle 3.2 gibt eine Übersicht über diejenigen Aspekte, die in diese Untersuchung einbezogen bzw. von ihr ausgeschlossen wurden.

Tabelle 3.2: Abgrenzung des Untersuchungsgegenstandes der Studie

	Einbezogen werden	Nicht einbezogen werden
Biotechnische Verfahren	Mikrobielle und enzymatische Verfahren zur Stoffumwandlung; auch unter Verwendung von gentechnisch veränderten Mikroorganismen	Pflanzliche und tierische Stoffwechselleistungen, transgene Pflanzen und Tiere
Wertstoffe	<p>Biotechnisch <i>herstellbare</i> Polymere und Energieträger auf biogener Rohstoffbasis, die vorzugsweise solche auf petrochemischer Rohstoffbasis funktionell substituieren können; und zwar</p> <ul style="list-style-type: none"> • „Biopolymere“: Polymere, die mit Hilfe biotechnischer Verfahren herstellbar sind; insbesondere <ul style="list-style-type: none"> – Biosynthese der Polymere durch Mikroorganismen (z. B. Polyhydroxyalkanoate, mikrobielle Exopolysaccharide, Polyaminosäuren), – Mikroorganismen synthetisieren Bausteine, die nicht-biotechnisch zu Polymeren polymerisiert werden (z. B. Polylactid aus Milchsäure), • „Höherwertige“ Energieträger, die auch als Chemiegrundstoff verwendet werden können: Ethanol, Aceton/Butanol/Ethanol 	<p>Biologisch <i>abbaubare</i> Polymerwerkstoffe (z. B. ECOFLEX®), es sein denn, sie sind auch biotechnisch herstellbar</p> <p>Enzymatische Polymerisation von Monomeren auf petrochemischer Rohstoffbasis</p>
Reststoffe	Organische biogene Reststoffe aus industriellen Produktionsprozessen, die als Substrate für biotechnische Verfahren zur Wertstoffgewinnung geeignet erscheinen	<p>Biomasse als Energieträger, Biogas, Methanol, Wasserstoff</p> <p>Organische Reststoffe nicht-biogenen Ursprungs (z. B. schwer abbaubare organische Chemikalien),</p> <p>Organische biogene Reststoffe, die in Deutschland keine Rolle spielen (z. B. Zuckerrohr- und Süßkartoffel-Bagasse),</p> <p>Im Untersuchungsstrang „Reststoffe“ Siedlungsabfälle, hausmüllähnliche Gewerbeabfälle, Abfälle aus Land- und Forstwirtschaft, Landschaftspflege, innerhalb des Unternehmens recycelte oder wiederverwertete Produktionsrückstände</p>
Räumliche Abgrenzung	Stand von Wissenschaft und Technik: international Reststoffaufkommen, Bewertung des Potenzials und der Realisierbarkeit, Empfehlungen: Deutschland	

4. Bestandsaufnahme biotechnischer Verfahren zur Herstellung von Wertstoffen, insbesondere Biopolymere

4.1 Übersicht

In diesem Kapitel 4 wird der aktuelle Stand der Technik für „Biopolymere“ dargestellt. Unter „Biopolymeren“ werden Polymere verstanden, die eine regenerative Rohstoffbasis haben, in deren Herstellung biotechnische Verfahren involviert sind, und die funktionell vergleichbare Produkte auf petrochemischer Rohstoffbasis substituieren könnten. Diese Biopolymere lassen sich in zwei Hauptgruppen unterteilen:

- Polymere, die vollständig durch Mikroorganismen synthetisiert werden. In diese Gruppe fallen Polyhydroxyalkanoate (Kap. 4.2), verschiedene mikrobielle Exopolysaccharide (Kap. 4.3), und Polyaminosäuren (Kap. 4.5),
- Polymere, deren monomere Bausteine durch Mikroorganismen synthetisiert werden. Die eigentliche Polymerisation erfolgt mit Hilfe chemischer Verfahren. Zu diesen biotechnisch herstellbaren Monomeren zählen Milchsäure (Kap. 4.6), 1,3-Propandiol (Kap. 4.7), 1,2-Propandiol (Kap. 4.8), 2,3-Butandiol (Kap. 4.9), Bernsteinsäure (Kap. 4.10), Itaconsäure (Kap. 4.11), Glycerin (Kap. 4.12), Acrylsäure (Kap. 4.13) und Adipinsäure (Kap. 4.15).

Eine Sonderstellung nehmen Chitin und Chitosan (Kap. 4.4) und Lignin (Kap. 4.16) ein, da in diesen Fällen durch Tiere bzw. Pflanzen synthetisierte Polymere enzymatisch modifiziert werden. Nur randlich werden solche Monomere bzw. Polymere berücksichtigt, die auf petrochemischer Rohstoffbasis hergestellt werden, bei deren Synthese bzw. Polymerisation jedoch biotechnische Verfahren zum Einsatz kommen. Ein Beispiel für diesen Sonderfall stellt Acrylamid (Kap. 4.14) dar.

Für diese Substanzen wird der aktuelle Stand von Wissenschaft und Technik dargestellt und untersucht, inwieweit Reststoffe aus industriellen Produktionsprozessen als Substrate in diesen biotechnischen Verfahren genutzt werden können. Diejenigen biotechnischen Verfahren, die ein fortgeschrittenes Entwicklungsstadium erreicht haben, werden im Hinblick auf die Realisierbarkeit und Wirtschaftlichkeit bewertet. Außerdem werden fördernde und hemmende Faktoren für den industriellen Einsatz dargelegt. Eine Betrachtung der Umwelteffekte erfolgt in Kapitel 6.

4.2 Polyhydroxyalkanoate (PHA)

4.2.1 Eigenschaften und Anwendungsbereiche

Polyhydroxyalkanoate sind von Bakterien synthetisierte, intrazellulär angehäuften Polyester aus gesättigten und ungesättigten 3-Hydroxyalkansäuren. Als weitere Monomere können auch verzweigte Hydroxyalkansäuren, solche mit substituierter Seitenkette sowie 4- und 5-Hydroxyalkansäuren auftreten. Mehr als 100 verschiedene Monomere sind beschrieben worden, die in PHA eingebaut werden können (Witholt et al. 1999). Die PHA liegen entweder als Homopolymer oder als Copolymer der verschiedenen Hydroxyalkansäuren vor. Aus der Vielfalt der Monomere, die PHA aufbauen können, aus den möglichen Variationen in der Verknüpfung dieser Monomere zum Polymer, aus Variationen in der Kettenlänge der Polymere, der Möglichkeit, Blends aus verschiedenen PHA herzustellen sowie der Möglichkeit, zusätzlich chemische oder physikalische Modifikationen in das Polymergerüst einzuführen, ergibt sich eine nahezu unerschöpfliche Vielfalt innerhalb dieser Polymerfamilie. Diese Vielfalt bietet prinzipiell das Potenzial, PHA mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften herzustellen und dadurch eine Fülle von Anwendungsfeldern zu erschließen. Dennoch gehen Experten davon aus, dass von dieser prinzipiellen Vielfalt sich nur etwa fünf bis zehn verschiedene Polymere für eine industrielle Produktion interessant erweisen dürften.

Das innerhalb der PHA-Familie am besten untersuchte Polymer ist Polyhydroxybutyrat (PHB), dem Modellcharakter für die Erforschung von PHA sowie für die Etablierung und Optimierung biotechnischer PHA-Produktionsverfahren zukommt. Die Eigenschaften von PHB (Sprödigkeit, Steifheit) sind jedoch für viele Anwendungen nicht optimal; hierfür kommen eher andere PHA mit günstigeren Eigenschaften in Betracht, die jedoch nicht annähernd so gut untersucht sind wie PHB. Für diese PHA müssten außerdem noch biotechnische Produktionsverfahren im Hinblick auf ihre Leistungsfähigkeit optimiert werden (Lee et al. 2001).

PHA sind thermoplastisch, biologisch abbaubar, biokompatibel und nicht-toxisch. Sie sind wasserunlöslich und piezoelektrisch (Steinbüchel et al. 1998). Im Hinblick auf ihre Verarbeitbarkeit unterscheiden sie sich kaum von Kunststoffen mit petrochemischer Rohstoffbasis, so dass üblicherweise in der Kunststofftechnologie verwendete Anlagen auch für die Verarbeitung von PHA geeignet sind. Auf Grund ihrer biologischen Abbaubarkeit und ihrer biotechnischen Herstellung aus biogenen Rohstoffen wurden PHA als Alternative zu nicht abbaubaren Polymeren auf fossiler Rohstoffbasis angesehen. Dementsprechend bergen sie das Potenzial, als Massenkunststoffe Marktanteile im Bereich der Verpackungen und Beschichtungen zu erschließen. Eine Fülle von Patenten befasst sich mit weiteren Einsatzgebieten: Dazu gehören Hygieneartikel (z. B. Windelbestandteile), Fasern, Klebstoffe, ionenleitfähige

hige Polymere, Bestandteil von Toner- und Entwicklerflüssigkeiten, Träger von Geschmacksstoffen in Lebensmitteln, biologisch abbaubare Fischernetze u. a.. PHA stellen eine interessante Quelle zur Gewinnung kleiner Moleküle wie β -Hydroxysäuren, 2-Alkenate, β -Aminosäuren, Hydroxyalkanole u. a. dar, die durch Hydrolyse und anschließende chemische Modifikation aus PHA gewonnen werden können (Madison et al. 1999). Zudem könnten PHA als Zwischenprodukte für die Synthese enantiomerenreiner (R)-(-)-Chemikalien dienen (Lee et al. 2001, S. 184). Sie kommen auch als Biomaterialien für medizinische Anwendungen (z. B. Implantatmaterialien, Nahtmaterial, kontrollierte Wirkstoff-Freisetzung) in Betracht.

Trotz langjähriger Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der PHA konnte der kommerzielle Durchbruch bislang nicht erreicht werden. Industrielle Verfahren für die fermentative Herstellung von PHB-basierten Verpackungspolymeren wurden nach kurzer Zeit wegen Unwirtschaftlichkeit und fehlender komparativer Vorteile der Polymere wieder eingestellt (s. Kap. 4.2.4.5). Selbst bei Ausschöpfung aller Kostenreduktionspotenziale dürften konventionelle PHA aus mikrobieller Fermentation um den Faktor 3 teurer als petrochemische Massenpolymere sein (s. Kap. 4.2.6). Deshalb könnten die Kostenziele für Massen-(Verpackungs-)polymere wohl nur langfristig bei PHA-Produktion in transgenen Nutzpflanzen erreichbar sein. Wegen der noch erforderlichen Forschungsarbeiten dürfte eine Kommerzialisierung von Massen-PHA aus transgenen Pflanzen jedoch frühestens in zehn Jahren realisierbar sein (s. Kap. 4.2.3).

Experten gehen davon aus, dass eine Kommerzialisierung von PHA mittelfristig nur über fermentativ hergestellte PHA erfolgen kann. Für diese fermentativ gewonnenen PHA kommen jedoch nur kleinvolumige, hochpreisige Spezialanwendungen in Betracht (Persönliche Mitteilung Witholt, Steinbüchel 2001). Folgende Entwicklungslinien zeichnen sich derzeit ab:

- *PHA für biomedizinische Anwendungen.* Es bieten sich insbesondere solche biomedizinischen Anwendungen für PHA an, bei denen die Biokompatibilität und die biologische Abbaubarkeit dieses Biomaterials einen zusätzlichen Vorteil bietet. Solche Anwendungen könnten beispielsweise chirurgisches Nahtmaterial, Wundabdeckungen sowie bioabbaubare Schienen für die chirurgische Versorgung von Knochenbrüchen sein, aber auch die Verwendung von PHA als Trägermaterial für Zellen beim Tissue Engineering (Williams et al. 1999; Zinn et al. 2001). Diese Strategie verfolgt offenbar die US-amerikanische Biotechnologiefirma Metabolix (s. Kap. 4.2.4.5). Die Forschungsarbeiten scheinen relativ weit gediehen zu sein. So sind beispielsweise PHA-Anwendungen, die auf die Anwendung bei Knochenbrüchen abzielen, im Tierversuch erprobt. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass für biomedizinische Anwendungen ein Zulassungsverfahren erfolgreich durchlaufen werden muss.
- *PHA mit spezieller Zusammensetzung und spezifischen Eigenschaften.* Diese Entwicklungslinie will die große Vielfalt prinzipiell möglicher PHA ausschöp-

fen. PHA mit spezieller Zusammensetzung sollen als Testmuster im Kilogramm-Maßstab hergestellt und ihre Eigenschaften charakterisiert werden. Auf diese Weise sollen PHA identifiziert werden, die einzigartige Anwendungseigenschaften aufweisen (Steinbüchel et al. 1995).

- *Mittelkettige ungesättigte PHA für Latexfarben.* PHA, die aus ungesättigten mittelkettigen Hydroxyalkansäuren aufgebaut sind, lassen sich zu Bestandteilen von umweltfreundlichen, da lösungsmittelfreien Latexfarben verarbeiten. Diese Entwicklung scheint kommerziell attraktiv und relativ weit entwickelt zu sein (van der Walle et al. 2001).
- *PHA-Abbauprodukte als Bausteine für chirale Synthesen.* Statt PHA als Polymere zu verwenden, könnte eine Option darin liegen, sie als Quelle für chirale Substanzen einzusetzen. Durch gezielten Abbau von PHA könnten chirale Bausteine erhalten werden, die in chirale Synthesen oder Biotransformationen eingespeist werden könnten (Seebach et al. 1999). Hierbei ist zurzeit der Stand erreicht, dass im Prinzip eine Vielzahl von Substanzen hergestellt werden können. Inwieweit diese aber von Interesse für die Industrie bzw. für kommerzielle Anwendungen sein können, muss noch ausgelotet werden. Dies kann jedoch nur möglich sein, wenn Biologen und Chemiker hierfür eng verzahnt kooperieren.

Sollten sich diese Entwicklungslinien als geeignet erweisen, wirtschaftlich tragfähige, innovative Anwendungen hervorzubringen, ist es denkbar, dass durch den gestiegenen Bekanntheitsgrad von PHA neue Anwendungsideen generiert und erschlossen werden könnten.

4.2.2 Biotechnische Herstellung durch In-vitro-Synthese mit isolierten Enzymen

Für PHA gibt es grundsätzlich drei Möglichkeiten der biotechnischen Herstellung:

- durch enzymatische Katalyse im zellfreien System,
- durch Synthese in gentechnisch veränderten Pflanzen,
- durch bakterielle Fermentation.

Die ersten beiden Möglichkeiten fallen nicht in den Untersuchungsbereich dieser Studie und werden daher hier nur kurz und der Vollständigkeit halber erläutert.

Da der Biosynthesewege für PHA bekannt ist und die Schlüsselenzyme z. B. nach Überexpression in rekombinanten Bakterien isoliert werden können, ist eine In-vitro-Synthese von PHA im zellfreien System möglich (Steinbüchel et al. 1998, S. 424). Sie dient vor allem der Grundlagenforschung zur Aufklärung des Mechanismus der PHA-Synthese. Darüber hinaus kann sie aber auch zur Produktion von PHA genutzt werden. Der Vorteil der In-vitro-Synthese ist, dass keine störenden

Nebenprodukte des zellulären Metabolismus bei der Aufreinigung abgetrennt werden müssen, dass durch eine gute Beeinflussbarkeit der Prozessparameter Polymere sehr einheitlicher, hoher Qualität erhalten werden können und dass auch Monomere in die Polymere eingebaut werden können, die natürlicherweise nicht verstoffwechselt würden. Von Nachteil ist die begrenzte Stabilität der Enzyme und die Notwendigkeit, die vergleichsweise teuren Monomere als Substrate einsetzen zu müssen. Dies schließt die Verwendung von Abfallstoffen als Substrat aus. Deshalb wird diese Option hier nicht näher ausgeführt.

4.2.3 Biotechnische Herstellung in transgenen Nutzpflanzen

Mit Hilfe der Gentechnik lässt sich die Fähigkeit zur PHA-Synthese auch in Nutzpflanzen übertragen. Die Gewinnung von PHA aus transgenen Nutzpflanzen hätte den Charme, dass CO₂ als C-Quelle dienen würde (Van Der Leij et al. 1995; Riesmeier et al. 1998; Poirier et al. 1995). Zurzeit wird nur dieser Option das Potenzial zugemessen, langfristig die Kostenziele erreichen zu können, die erforderlich wären, um mit PHA in den Markt für Massen-Verpackungskunststoffe eindringen zu können. Als technologischer Spitzenreiter bei der Herstellung von PHA in Pflanzen war das US-Unternehmen Monsanto einzuschätzen, das diese Arbeiten Ende 1999 jedoch einstellte (Gerngross et al. 2000). In Deutschland fördert die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe zurzeit mehrere Forschungsprojekte zur Herstellung und Optimierung von PHA-produzierenden Nutzpflanzen; außerdem führt die BASF Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet durch.

Zwar ist es bereits gelungen, durch Übertragung von PHA-Synthesegenen eine PHA-Synthese in Nutzpflanzen zu etablieren. Dabei werden PHA-Gehalte von bis zu 5-10 % der Pflanzentrockenmasse erzielt. Diese PHA-Gehalte müssen für eine wirtschaftlich konkurrenzfähige PHA-Produktion in Nutzpflanzen jedoch noch auf etwa 15-20 % erhöht werden. Zudem sind Wachstum und Ertrag der transgenen Pflanzen erheblich beeinträchtigt. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass wichtige Metabolite aus anderen Stoffwechselwegen für die PHA-Synthese abgezogen werden. Zudem ist die Aufarbeitung des Pflanzenmaterials für eine wirtschaftliche Gewinnung der PHA noch ungelöst. Herausforderungen für künftige Forschungsarbeiten liegen also darin, den Pflanzenstoffwechsel so umzusteuern, dass hohe PHA-Gehalte bei gutem Pflanzenwachstum und -ertrag erzielt werden, sowie ein effizientes Aufarbeitungsverfahren zu etablieren. Hierfür sind jedoch noch erhebliche Forschungsarbeiten erforderlich, so dass der Zeithorizont der Kommerzialisierung von Massen-PHA aus transgenen Pflanzen mehr als zehn Jahre umfassen dürfte (Persönliche Mitteilung Steinbüchel, Witholt 2001).

Die Nutzung von Reststoffen als Substrate kommt für eine pflanzliche PHA-Produktion nicht in Betracht. Daher wird diese Option in dieser Studie nicht näher untersucht.

4.2.4 Biotechnische Herstellung durch bakterielle Fermentation

4.2.4.1 Biosynthese und Regulation

Die Fähigkeit, PHA zu synthetisieren, ist in Prokaryonten weit verbreitet. Diese Fähigkeit ist weder an ein bestimmtes Taxon noch an bestimmte ökophysiologische Bedingungen gebunden, sie ist weitgehend unabhängig von der Kohlenstoffquelle und der Ernährungsweise. Insgesamt sind mehr als 300 verschiedene Mikroorganismen bekannt, die natürlicherweise PHA zu synthetisieren vermögen (Lee et al. 2001).

Die Biosynthese von PHB und verwandten Polymeren geht vom zentralen Intermediat des Kohlenhydratstoffwechsels, Acetyl-CoA aus. Es folgen mindestens drei Schritte, an denen mindestens drei Enzyme beteiligt sind. Dies sind eine β -Ketothiolase, eine Acetoacetyl-CoA-Reduktase und eine PHA-Polymerase⁸. Im ersten Schritt werden zwei Acetyl-CoA-Reste zu Acetoacetyl-CoA durch eine β -Ketothiolase kondensiert. Anschließend wird Acetoacetyl-CoA in 3-Hydroxybutyryl-CoA durch eine Reduktase umgewandelt. Der letzte Schritt, die Polymerisation, wird durch eine Polymerase katalysiert. Dieses Enzym ist mit dem Polyhydroxyalkanoat-Körnchen assoziiert und fügt das Hydroxybutyryl-Monomer an die wachsende Polymerkette an. Somit sind für die PHB-Synthese im Wesentlichen intrazellulär zwei Substrate erforderlich, nämlich Acetyl-CoA und Reduktionsäquivalente. Aus kinetischen Gründen sollte die intrazelluläre Konzentration von Acetyl-CoA hoch sein, um die Synthese von Acetoacetyl-CoA zu begünstigen, da das Reaktionsgleichgewicht auf der Seite der Hydrolyse liegt. Reduktionsäquivalente müssen verfügbar sein, um das gebildete Acetoacetyl-CoA aus dem Gleichgewicht zu entfernen.

Die Enzyme sind aus den verschiedensten PHA-produzierenden Organismen isoliert und eingehend charakterisiert worden. Da diese Enzyme recht unspezifisch sind, ist mit ihnen auch die Synthese anderer Homopolyester und Heteropolyester möglich, wenn solche verwandten Substrate den Organismen nur angeboten werden. Diese Fähigkeit kann für die Synthese von Copolymeren ausgenutzt werden.

In der Regel wird die PHA-Synthese angeschaltet, wenn suboptimale Bedingungen für Wachstum und Vermehrung gegeben sind, z. B. eine unausgewogene Versorgung mit Nährstoffen oder Abweichungen von optimalen physikalischen Bedingungen. Wird das Wachstum durch Mangel an N, P, S, O oder Mg, Fe in Gegenwart einer Kohlenstoffquelle im Überschuss limitiert, werden PHA von vielen Mikroor-

⁸ Alternativ kann die Umwandlung von Acetoacetyl-CoA in 3-Hydroxybutyryl-CoA auch durch eine Reduktase und zwei Hydratasen katalysiert werden.

ganismen als Kohlenstoff- und Energiespeicher synthetisiert. PHA wird intrazellulär, meist in Einschlusskörperchen (engl. *inclusion bodies*) gespeichert. PHA kann bis zu 90 % der Zelltrockenmasse ausmachen. Unter C- und Energiemangel kann dieses Reservepolymer wieder mobilisiert werden (Babel et al. 2001). Der erste Schritt wird durch eine Depolymerase katalysiert. Es ist nicht auszuschließen, dass Synthese und Abbau von intrazellulärem PHB gleichzeitig, wenn auch mit unterschiedlichen Raten erfolgen (Babel et al. 2001).

Die PHA-Synthese und –Regulation ist auch auf molekulargenetischer Ebene eingehend untersucht worden. Aus vielen PHA-Produzenten sind die an der PHA-Synthese und –Regulation beteiligten Gene kloniert, sequenziert, in ihrer Genomorganisation und Regulation charakterisiert und im homo- oder heterologen System exprimiert worden. Dementsprechend werden auch Ansätze verfolgt, durch Metabolic Engineering die Eigenschaften von Produktionsstämmen zu optimieren bzw. PHA mit ungewöhnlichen Strukturen und Eigenschaften herzustellen (Lee et al. 2001; Madison et al. 1999; Solaiman et al. 2001; Solaiman et al. 2002).

4.2.4.2 Verfahrenstechnische Aspekte der Fermentation

Biotechnische Verfahren zur fermentativen Herstellung von PHA umfassen die folgenden Prozess-Stufen (Babel et al. 2001):

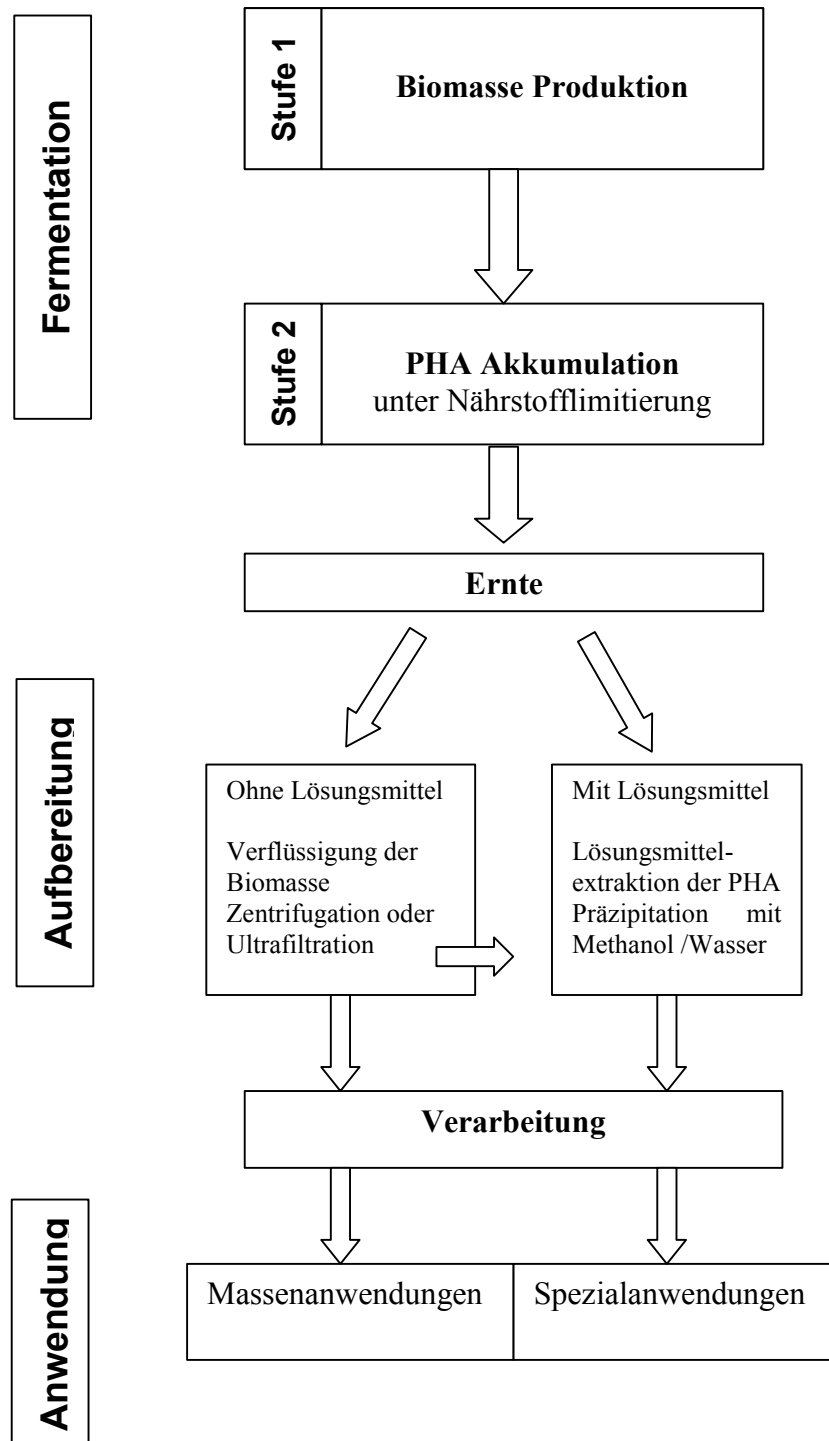
- Wachstum und Vermehrung des Produktionsorganismus,
- Synthese und Akkumulation des gewünschten Produkts,
- Abtrennung des Produkts von der Biomasse und Aufreinigung.

Abbildung 4.1 zeigt eine schematische Übersicht über diese Prozess-Schritte. Inwieweit ein solches PHA-Herstellungsverfahren ökonomisch betrieben werden kann, hängt im Wesentlichen von der Syntheseeffizienz, der Synthesegeschwindigkeit sowie dem Polymergehalt der Biomasse in allen drei Stufen ab.

Obwohl eine Vielzahl von Mikroorganismen zur PHA-Akkumulation befähigt ist, wobei sie ein breites Spektrum an Substraten nutzen, sind bisher nur wenige Arten und Kohlenstoffquellen für eine kommerzielle Produktion von Interesse gewesen. Die Eignung eines Organismus für eine PHA-Produktion im industriellen Maßstab hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab. Hierzu zählen (Kessler et al. 2001):

- Stabilität des Organismus,
- Biologische Sicherheit des Organismus,
- Wachstums- und Akkumulationsraten,
- Erreichbare Zelldichten,
- Erreichbare PHA-Gehalte in den Zellen,

Abbildung 4.1: Übersicht über die Prozess-Stufen zur fermentativen Herstellung von PHA und deren Aufarbeitung



Quelle: Kessler et al. 2001, verändert

- Extrahierbarkeit des Polymers,
- Molekulargewichte der akkumulierten PHA,
- Spektrum der nutzbaren Kohlenstoffquellen,
- Kosten der Kohlenstoffquellen und weiterer Medienkomponenten,
- Auftreten von Nebenprodukten.

Zu den ökonomisch potenziell interessanten Produzenten zählen *Ralstonia eutropha*⁹, *Alcaligenes latus*, *Azotobacter vinelandii*, *Chromobacterium violaceum*, methylotherme Organismen wie *Methylobacterium organophilum*, *Methylobacterium rhodesianum*, *Protomonas extorquens*, *Methylocystis*, Pseudomonaden und rekombinante Stämme von *Escherichia coli* (Lee et al. 2001).

Um kosteneffiziente Fermentationsverfahren für eine großtechnische PHA-Produktion zu etablieren, müssen insbesondere folgende Parameter optimiert werden (Choi et al. 1999):

- *PHA-Endkonzentration*. Die PHA-Endkonzentration ist aus zwei Gründen von entscheidender Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit des Fermentationsverfahrens. Zum einen ist sie direkt verknüpft mit der PHA-Ausbeute, d. h. demjenigen Anteil des Substrats, der ausschließlich für die Produktbildung genutzt wird. Zudem sind hohe Produktkonzentrationen wünschenswert, um den Aufwand im Aufbereitungsverfahren möglichst gering zu halten. Üblicherweise können PHB-Konzentrationen von 85-90 % der Bakterientrockenmasse erzielt werden. Gelegentlich werden auch Gehalte von 95 % genannt, die jedoch nicht realistisch sein dürften, da ein Anteil von 10 % Biomasse eigentlich aus rein physikalischen Gründen nicht unterschritten werden kann.
- *PHA-Produktionsrate*. Zusammen mit der PHA-Endkonzentration kommt diesem Prozessparameter wesentliche Bedeutung zu, da er in großem Maße die Höhe der Investitionskosten für eine PHA-Fermentationsanlage bestimmt. Die besten PHA-Produktionsraten, die zurzeit im Labormaßstab erreicht werden, liegen in der Größenordnung von 2-5 g pro Liter und Stunde und damit 2-3 Größenordnungen niedriger als vergleichbare chemische Prozesse zur Polymersynthese (Babel et al. 2001). Die bislang höchste Produktivität, die bisher berichtet wurde, wurde mit *Alcaligenes latus* erreicht und betrug 4,94 g pro Liter und Stunde (Wang et al. 1997, zitiert in Lee et al. 1998). Dieser Stamm zeigte eine zwei- bis dreimal höhere spezifische PHB-Syntheserate als die besten der anderen Produzenten und synthetisierte PHB zeitgleich mit dem Wachstum. Diese Raten können jedoch bei einem Scale-up in großen Reaktoren nicht mehr erzielt werden, da dort der Sauerstofftransfer, begrenzt durch die Rührerleistung, limitierend wird. Außerdem muss man berücksichtigen, dass ab einer bestimm-

⁹ *Ralstonia eutropha* wurde früher als *Alcaligenes eutrophus* bezeichnet.

ten Fermentationsphase eine weitere Erhöhung der PHB-Endkonzentration einen zusätzlichen Zeitaufwand erfordert, da sich die PHA-Produktionsrate verlangsamt. Hier ist also eine Optimierung zwischen Fermentationsdauer und erreichbarer PHB-Endkonzentration erforderlich.

- *PHA-Ausbeute.* Die eingesetzte C-Quelle wird zum einen für die Produktsynthese, zum anderen für die Synthese von Biomasse und zur Aufrechterhaltung der Biomasse benötigt. Für einen Produktionsprozess möchte man den Anteil des Substrats, der in den Aufbau der Biomasse fließt, minimieren. Attraktiv wäre ein Verfahren, bei dem die Zellen bei der Erreichung einer bestimmten PHA-Endkonzentration (z. B. 80 %) autolysieren. Nach Abtrennung des Produkts könnten die autolysierten Zelltrümmer als Substrat bzw. zur Deckung des Stoffwechselbedarfs in nachfolgenden Fermentationen eingesetzt werden.
- *Kosten der C-Quelle.* Hierauf wird ausführlich in Kap. 4.2.5 eingegangen.
- *Größenordnung der Produktionsanlage.*
- *Aufarbeitsverfahren.* Hierauf wird ausführlich in Kap. 4.2.4.3 eingegangen.

Somit sind die Parameter für eine wirtschaftliche PHB-Produktion aus Glucose, zuckerhaltigen Substraten wie z. B. Melasse oder Molke und Methanol gut bekannt, die oberen Grenzen der Parameter Endkonzentration, Ausbeute und Produktionsrate sind berechnet worden und durch Nutzung von Optimierungspotenzialen scheint man die theoretischen Grenzen auch in der Praxis in etwa erreichen zu können (Babel et al. 2001).

PHA werden normalerweise im Batch- oder Fed-batch-Prozessen produziert. Diese Prozesse wurden gewählt, weil üblicherweise Überproduktion von PHA auftritt, wenn die Zellvermehrung durch die Verfügbarkeit eines essenziellen Nährstoffs begrenzt wird und die Kohlenstoffquelle im Überschuss vorhanden ist. Diese Bedingungen lassen sich in Batch-Prozessen leicht herbeiführen. Somit besteht der Prozess aus zwei Phasen: einer Wachstumsphase und einer Produktionsphase. Die batchweise Herstellung hat darüber hinaus den Vorteil, dass ein hoher PHA-Gehalt in der Bakterientrockenmasse erreicht werden kann. Nachteilig ist, dass die Qualität des Produktes von einer Charge zur nächsten variieren kann. Dies könnte zwar durch kontinuierliche Prozesse überwunden werden, doch haben diese bisher keine große Bedeutung erlangt, da das Produkt hauptsächlich während der stationären Wachstumsphase gebildet wird.

4.2.4.3 Aufarbeitsverfahren

Ein kritischer Schritt in der Herstellung von PHA ist die Gewinnung des intrazellulär gebildeten Biopolymers für die weitere Verarbeitung. Zunächst müssen die Zellen vom Kulturmedium abgetrennt werden. Hierfür kommen konventionelle Verfahren wie Zentrifugation, Filtration oder Flockulation-Zentrifugation in Betracht.

Zur Gewinnung der PHA wird meist eine Lösungsmittelextraktion (z. B. mit Chloroform, Methylenchlorid, Propylencarbonat, Dichlorethan) durchgeführt. Hierfür werden jedoch große Mengen an Lösungsmittel benötigt. Alternativ ist eine Behandlung mit Natriumhypochlorit möglich, bei der jedoch das Biopolymer angegriffen und teilweise abgebaut wird (Kessler et al. 2001). Zu berücksichtigen ist auch, dass die Wahl des Lösungsmittels von dem zu extrahierenden PHA abhängt. So lässt sich PHB eigentlich nur mit chloriertem Kohlenwasserstoffen gut extrahieren, während für mittelkettige PHA auch andere, halogenfreie Lösungsmittel möglich sind. So erwies sich für PHA, die aus Hydroxyalkansäuren mittlerer Kettenlänge aufgebaut waren, ein Verfahren als geeignet, bei dem die chlorierten Lösungsmittel durch Aceton und Hexan ersetzt wurden.

Lösungsmittelfreie Verfahren setzen auf eine Lyse der Zellen durch hydrolytische Enzyme, ggf. in Kombination mit Detergenzien. Eine Reinigung und Aufkonzentrierung der so freigesetzten PHA-Granula kann durch Crossflow-Mikrofiltration erfolgen. Eine Extraktion mit superkritischem CO₂ ist auch möglich. Bei dem von ICI/Zeneca großtechnisch betriebenen Herstellungsverfahren wurde ein enzymatischer Aufschluss ohne Lösungsmittel eingesetzt. Nach Erhitzung auf 80 °C wurden die Zellen mit einem Cocktail verschiedener hydrolytischer Enzyme behandelt, die das Polymer¹⁰ nicht angriffen (Kessler et al. 2001). Da die Viskosität durch die Freisetzung chromosomaler DNA stark erhöht wird, wurde mit Hilfe der Gentechnik ein Nuclease-kodierendes Gen aus *Staphylococcus aureus* in das Genom verschiedener PHA-Produzenten eingebaut. Durch die Aktivität dieser Nuclease wird die Viskosität des Zell-Lysats signifikant verringert und dadurch die Aufarbeitungsschritte erleichtert, ohne das PHA anzugreifen (Kessler et al. 2001).

Grundsätzlich scheinen durch Lösungsmittelextraktion höhere Reinheiten des Produkts leichter erzielbar zu sein, was insbesondere für medizinische PHA-Anwendungen relevant sein könnte.

4.2.4.4 Nutzung der anfallenden Biomasse

In fermentativen Verfahren im Labormaßstab werden PHA-Endkonzentrationen in der Größenordnung von 85-90 % der Bakterientrockenmasse erreicht; in dem von ICI kommerziell betriebenen Prozess fiel das PHB in einer Konzentration von etwa 65-70 % der Bakterientrockenmasse an. Dies bedeutet, dass mit einem Biomasseanfall von 10-35 % des PHA-Produktionsvolumens gerechnet werden muss.

Nach Experteneinschätzung ist zurzeit nur unzureichend untersucht, wie diese anfallende Biomasse weiter verwertet werden soll (Persönliche Mitteilung Babel, Steinbüchel, Witholt 2001). Möglich erscheint eine Umsetzung zu Biogas sowie die

¹⁰ Es handelte sich um ein Copolymer aus Hydroxybutyrat und -valerat.

Verwertung als Tierfutter. Möglicherweise könnte man – ein geeignetes Aufarbeitungsverfahren vorausgesetzt – aus dem Proteinanteil der Biomasse noch katalytisch aktive Enzyme gewinnen. In einem Patent von ICI ist beschrieben, dass die anfallende Biomasse als Substrat für weitere PHB-Fermentationen eingesetzt werden könnte. Es konnte jedoch nicht ermittelt werden, ob dieses patentierte Verfahren in der Praxis tatsächlich eingesetzt wurde.

4.2.4.5 Herstellung im großtechnischen Maßstab

Bislang wurden nur drei fermentative Verfahren zur PHA-Herstellung bis zum großtechnischen Maßstab entwickelt. Diese Verfahren werden im Folgenden beschrieben.

Ein kommerzieller Prozess zur fermentativen Herstellung von PHA aus Glucose wurde von der britischen Firma ICI bzw. ihrem Nachfolger Zeneca entwickelt. Folgende Faktoren förderten die Entwicklung dieses Verfahrens:

- die Verfügbarkeit von Anlagen zur Durchführung von Fermentationen im großen Maßstab bei ICI,
- die Instabilität des Erdölmarktes und die drohende Verknappung der Erdölressourcen in den frühen 1970er-Jahren,
- das wachsende Interesse an Nachhaltigkeit und speziell an biologischer Abbaubarkeit von Polymeren in den 1980er und frühen 1990er-Jahren.

Von diesem unter der Bezeichnung Biopol vermarkteten Biopolymer wurden mehrere Tonnen PHA/Jahr in Fermentern bis zu 200.000 Litern produziert. Es liegen unterschiedliche Angaben darüber vor, welche Produktionsmengen tatsächlich hergestellt wurden. Sie dürften in der Größenordnung von 500-1.000 t liegen. Zum Einsatz kam eine Mutante von *Ralstonia eutropha* in einem zweistufigen Fed-batch-Prozess. Im ersten Verfahrensschritt wurden die Zellen auf einem Mineralsalzmedium mit Glucose als alleiniger C- und Energiequelle kultiviert. Mit Eintreten einer Phosphatlimitation begann der zweite Verfahrensschritt, in dem PHB angehäuft wurde. In diesem Verfahrensschritt wurde Glucose zugefüttert, bis die gewünschte Endkonzentration von PHB erreicht war. Jeder der beiden Verfahrensschritte dauerte etwa 48 Stunden; es wurden Zelldichten von ca. 100 g Trockenmasse/l erreicht. Durch Zufüttern von Glucose und Propionat in der zweiten Phase konnte ein Copolymer aus poly(3HB-co-3HV) hergestellt werden. Die Aufarbeitung erfolgte durch ein lösungsmittelfreies Verfahren: Nach einer Hitzebehandlung der Zellen wurden diese mit einem Enzymcocktail hydrolysiert, wobei das Biopolymer nicht angegriffen wurde. Nach Waschen, Flockulation und Trocknung wurde das Polymer als weißes Pulver gewonnen, das geschmolzen, extrudiert und in Chipform an die Verarbeiter geliefert wurde (Kessler et al. 2001). Aus diesem Material wurden Flaschen für Haarpflegeprodukte (Wella), biologisch abbaubares Motorenöl, ver-

schiedene Verpackungen, Einwegrasierer, sowie Trays für Fisch und Fleisch, die in Supermärkten in Selbstbedienung angeboten werden (Japan) hergestellt, jedoch wurden diese Produkte nach kurzer Zeit wieder vom Markt genommen (van der Walle et al. 2001, S. 555).

Die Herstellungskosten konnten von ca. 30 US\$/kg PHB in den späten 1980er-Jahren auf etwa 15 US\$/kg PHB in den Mitt-1990er Jahren gesenkt werden. Dennoch lag dieser Preis deutlich über den Herstellungskosten entsprechender Kunststoffe auf petrochemischer Basis. Für Polyethylen werden Preise von 0,86-1,08 US\$/kg, für Polypropylen 0,64-1,04 US\$/kg genannt (Stand 1999). Da das PHB außer der biologischen Abbaubarkeit keine Vorteile in den Gebrauchseigenschaften aufwies und für die biologische Abbaubarkeit alleine keine Premiumpreise zu erzielen waren, und zudem die Erdölverknappung kein wichtiges Argument mehr darstellte, gab ICI das Verfahren auf. 1995 kaufte das Unternehmen Monsanto (USA) das Verfahren und die zugehörigen Patente, in der Hoffnung, die Herstellungskosten durch Produktion in transgenen Pflanzen um eine Zehnerpotenz senken zu können. Es wurde aber in den folgenden Jahren deutlich, dass PHA zwar in Pflanzen hergestellt werden kann, die Produktionskosten für PHB und poly(3HB-co-3HV) jedoch selbst langfristig 25-50% höher liegen würden als für Polymere wie Polyethylen oder Polypropylen. Somit hätte es noch erheblicher Forschungsanstrengungen bedurft, um ausreichende Hektarerträge und kosteneffiziente Produktaufbereitungsverfahren zu entwickeln, die Produktpreise unter 1 US\$/kg PHA ermöglicht hätten. Monsanto stellte das Forschungsvorhaben aus diesen Gründen Ende 1998 ein (Gerngross et al. 2000; Kessler et al. 2001).

Die nicht näher spezifizierten Rechte an Biopol wurden im Jahr 2001 von der US-amerikanischen Biotechnologiefirma Metabolix, Cambridge, Massachusetts, einem Spin-off des Massachusetts Institute of Technology (MIT) in Boston erworben. Diese Firma beschäftigt etwa 20-30 Wissenschaftler. Sie verfolgt die Strategie, fermentativ hergestellte Spezial-PHA für hochpreisige biomedizinische Anwendungen zu kommerzialisieren. Langfristig will diese Firma auch die Produktion von PHA in transgenen Pflanzen zur Anwendungsreife bringen. Hierfür erhält sie vom US-amerikanischen Department of Energy eine Projektförderung im Umfang von 7,4 Mio. US\$.

Die Biotechnologische Forschungsgesellschaft in Linz, Österreich, hat ein anderes Verfahren für die Herstellung des Poly(3HB)homopolymer bis zum industriellen Maßstab entwickelt. In einem einstufigen Fed-batch-Prozess mit Glucose als alleiniger C-Quelle in einem Mineralsalzmedium wurden mit dem Produktionsstamm *Alcaligenes latus* PHB bis zu 80 % der Zelltrockenmasse bei Zelldichten von 60 g/l erreicht. Die Zellen wurden durch Zentrifugation geerntet, das Biopolymer durch Methylenchlorid extrahiert und mit Wasser ausgefällt. Nach Trocknung wurde ein Polyester mit 99 %iger Reinheit erreicht. Das Lösungsmittel Methylenchlorid wurde zurückgewonnen. Das Verfahren wurde 1993 eingestellt (Kessler et al. 2001).

In Deutschland stellt die Firma Biomer in Krailling bei München PHB für kommerzielle Zwecke her. Firmeninformationen zufolge erfolgt die Produktion ausgehend von Zuckern als Substrat mit *Alcaligenes latus*. Am Ende der Fermentation bestehen ca. 80 % der Zelltrockenmasse aus PHB. Pro m³ Medium werden etwa 100 kg PHB produziert. Nach der Fermentation werden die Bakterien gewaschen und konzentriert. PHB wird mit Lösungsmitteln extrahiert und von den Bakterienresten im Dekanter abgetrennt. Durch Eindüsen der Lösung in Wasser fällt PHB als weißes Pulver mit einer Reinheit von über 98% aus. Die Lösungsmittel werden im geschlossenen Kreislauf wieder in den Prozess zurückgeführt. Für die Weiterverarbeitung auf Kunststoffmaschinen wird das Pulver granuliert. Gleichzeitig werden Weichmacher und Nukleierungskeime dazugegeben, damit sich Werkstoffverarbeitung und Produktionseigenschaften verbessern (<http://www.biomer.de>).

In Brasilien gibt es ein umfangreiches Bioethanolprogramm, bei dem Ethanol aus Zuckerrohr fermentativ hergestellt wird (s. Kap. 5.2). Die brasilianische Bioethanolindustrie ist daran interessiert, ihre Produktpalette über Bioethanol hinaus zu erweitern und insbesondere Produkte mit höherer Wertschöpfung in ihr Portfolio aufzunehmen, um eine gewisse Unabhängigkeit von den stark schwankenden Zuckerpreisen zu erzielen. Vor diesem Hintergrund erscheint auch eine fermentative PHA-Herstellung ausgehend von Zuckerrohr interessant. 1995 errichtete das brasilianische Unternehmen Copersucar eine Pilotanlage zur fermentativen PHA-Produktion, die eine Kapazität von 5 t PHB/Monat hat und in eine bestehende Zucker-Bioethanol-Fabrik integriert ist (Nonato et al. 2001). Im Fermentationsschritt werden Stämme von *Ralstonia eutropha* bzw. *Bhurkolderia SP* aerob bis zu einer hohen Zelldichte kultiviert. Durch Nährstofflimitierung wird dann auf PHB-Synthese umgeschaltet, wobei Rohrzucker als C-Quelle kontinuierlich nachgefüttert wird. Nach 40-50 h wird der Fed-batch-Prozess abgebrochen, wenn eine Zelltrockenmasse von etwa 125-150 g/l erreicht ist, die einen PHB-Gehalt von 65-70 % aufweist. Nach thermischer Inaktivierung wird die Biomasse durch Flockulation abgetrennt. Dieser Schlamm mit einem Feststoffgehalt von etwa 25-30 % wird einem mehrstufigen Extraktionsverfahren mit mittelkettigen Alkoholen unterworfen. Das PHB wird als Gel gewonnen, das durch weitere Prozess-Schritte weiter aufkonzentriert und gereinigt wird. Schließlich werden die PHB-Granula vakuumgetrocknet und als Pellets extrudiert. Die PHB-Produktionsrate in diesem Prozess beträgt 1,44 g/l h, wobei 3,1 g Rohrzucker eingesetzt werden müssen, um 1 g PHB zu erhalten. Der Energiebedarf des Prozesses wird mit 39,5 kg Dampf sowie 3,24 kWh je kg PHB angegeben und liegt damit recht hoch, doch ist der Prozess auch noch nicht im Hinblick auf die Energieeffizienz optimiert worden (Nonato et al. 2001).

4.2.5 Verwendung von Reststoffen als Substrat

Je nach Substratpreis können die Substratkosten rund 30-40 % der Herstellungskosten ausmachen. Dementsprechend liegt ein erhebliches Kostenreduktionspotential darin, kostengünstige Kohlenstoffquellen zu erschließen, um die hohen Herstellungskosten zu verringern und damit PHA ökonomisch konkurrenzfähiger zu machen (Choi et al. 1999; Kim 2000; Nonato et al. 2001).

Die am häufigsten verwendeten Substrate sind Glucose, Saccharose oder Reststoffe wie Melasse sowie die C₁-Substrate Methanol und Methan. Für die Herstellung von Polymeren mit besonderer Zusammensetzung werden auch Feinchemikalien (z. B. Propionsäure, 4-Hydroxybuttersäure) zugefüttert, die jedoch auf Grund ihres hohen Preises für PHA-Anwendungen, die auf Massenmärkte zielen, nicht in Betracht kommen. Darüber hinaus sind in der Literatur eine Fülle von Forschungsarbeiten dokumentiert, die sich damit befassen, inwieweit kostengünstigere C-Quellen, insbesondere Reststoffe, für die PHA-Fermentation genutzt werden können. Tabelle 4.1 führt eine Auswahl dieser Arbeiten an, erhebt jedoch keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Somit kann prinzipiell ein breites Spektrum an Kohlenstoffquellen für die PHA-Herstellung eingesetzt werden. Hierzu gehören Kohlendioxid, reduzierte C₁-Verbindungen (Methan, Methanol), Knallgas, fossile Ressourcen (z. B. verschiedene Kohlenwasserstoffe, Mineralöl, Lignit, Steinkohle), verschiedene Kohlenhydrate (z. B. Stärke, Cellulose, Saccharose, Triacylglyceride, Glycerin), Abfallstoffe (z. B. Melasse, Molke) und Feinchemikalien. Es können sowohl Reinstoffen als auch Abfallstoffe, sogar toxische Verbindungen wie Phenol eingesetzt werden (Babel et al. 2001).

Tabelle 4.1: Orientierende Übersicht über Substrate, deren Nutzung für die fermentative PHA-Produktion untersucht wird

Substratgruppe	Substrat	beispielsweise erwähnt in Referenz
Kohlenhydrate	Glucose	Poirier et al. 1995; Choi et al. 1997; Son et al. 1996; Yu et al. 1998; Chen et al. 2001
	Fructose	Maskow et al. 2000
	Saccharose	Choi et al. 1997; Lee et al. 1998; Yu et al. 1999a; Nonato et al. 2001
	Stärke	Kim 2000
	Maisstärke	Gerngross et al. 2000
C ₁ -Körper	Methanol	Choi et al. 1997
	Methan	Wendlandt et al. 1998
	Gasgemisch aus H ₂ , CO ₂ , O ₂	Ishizaki et al. 2001

Fortsetzung Tabelle 4.1

Substratgruppe	Substrat	beispielsweise erwähnt in Referenz
Alkansäuren	Lactat	Yu et al. 1998
	Propionat	Poirier et al. 1995
	Butyrat	Yu et al. 1998
	Valerat	Yu et al. 1998
	Natriumoctanoat	De Koning et al. 1996
Fette	Triacylglyceride	Solaiman et al. 2001
Reststoffe aus der Landwirtschaft und Lebensmittelverarbeitung	Melasse	Choi et al. 1997
	Malz	Yu et al. 1999a; Yu et al. 1999b; Wong et al. 2000
	Abwasser aus Alkoholbrennerei	Son et al. 1996
	Reststoffe aus der Sojaverarbeitung	Yu et al. 1999a; Hong et al. 2000; Wong et al. 2000
	Reststoffe der Lebensmittelindustrie	Yu et al. 1998; Maskow et al. 2001
	Molke	Choi et al. 1997; Kim 2000; Ahn et al. 2000; Ahn et al. 2001
	Triglyceride und freie Fettsäuren aus Talg bzw. Fettabfällen	Cromwick et al. 1996
Reststoffe aus biotechnischen Verfahren	Ölhaltiger Reststoff aus der biotechnischen Rhamnoseproduktion	Füchtenbusch et al. 2000
	Reststoffe aus der Aceton-Butanol-Ethanol-Fermentation; enthalten Butyrat, Acetat, Lactat, Formiat, Butanol, teilweise lysierte Biomasse	Parrer et al. 2000
Reststoffe aus der Chemischen Industrie	Abwasser, das schwer abbaubare Xenobiotika enthält	Chua et al. 1999; Maskow et al. 2001
	Phenol	Babel et al. 2001
	Abwasser aus der Kautschuk-/Gummiverarbeitung	Tang et al. 1999

Trotz der Vielzahl der Forschungsarbeiten, die nach kostengünstigen Substraten für die PHA-Fermentation suchen, lassen sich keine eindeutigen Ergebnisse ableiten. In der Regel ergeben diese Forschungsarbeiten, dass eine gewisse PHA-Produktion ausgehend von den kostengünstigen Substraten möglich ist. Jedoch werden die hohen PHA-Endkonzentrationen, -Ausbeuten und -Produktionsraten in der Regel nicht erreicht, die für eine wirtschaftliche tragfähige PHA-Produktion erforderlich wären

(s. Kap. 4.2.6). Häufig bleibt in den Publikationen offen, inwieweit dieses Ergebnis darauf zurückzuführen ist, dass eine Optimierung des reststoffbasierten Verfahrens unterblieben ist bzw. inwieweit der Reststoff grundsätzlich keine besseren Ergebnisse zulässt.

Für die Nutzung von Reststoffen als Substrate für die PHA-Produktion erweisen sich folgende Aspekte als problematisch:

- *Starke Verdünnung.* Hinreichend hohe PHA-Ausbeuten und –Produktionsraten setzen Substratkonzentrationen voraus, die in dieser Höhe nicht in den Reststoffen vorliegen, wenn diese nicht einer Aufkonzentrierung unterzogen werden. Die Substrate liegen in so starker Verdünnung vor, dass hinreichend hohe Ausbeuten und Produktionsraten nicht möglich sind. Dies kann durch die Arbeiten von (Ahn et al. 2000; Ahn et al. 2001) illustriert werden: mit einem rekombinanten *E. coli*-Stamm wurden auf einem Molkemedium zwar kompetitive Produktionsraten von 2,5 g PHA/l h und PHA-Endkonzentrationen in der Größenordnung von 80 % der Bakterientrockenmasse erreicht. Hierfür wurde jedoch keine Frischmolke eingesetzt. Vielmehr wurde Molkepulver in Wasser aufgelöst, entproteiniert und auf eine Lactosekonzentration von 280 g/l eingestellt. Bezogen auf den Lactosegehalt entspricht dies etwa einer 50-70fachen Aufkonzentrierung von Frischmolke (vgl. Kap. 8.3).
- *Erhebliche Schwankungen in der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung.* Da die PHA-Produktion durch Nährstofflimitierungen bei C-Überschuss einsetzt, kann eine schwankende Zusammensetzung der Substrate das Herbeiführen dieser erforderlichen Limitation schwierig machen, wenn nicht eine relativ aufwändige Substratanalytik und -konditionierung der eigentlichen Fermentation vorgeschaltet wird. Zudem kann eine schwankende Nährstoffzusammensetzung unerwünschte Auswirkungen auf die Produktqualität haben: In gewissen Grenzen wird die Zusammensetzung des PHA-Polymers durch das Muster der angebotenen C-Quellen beeinflusst, da die an der Synthese beteiligten Enzyme relativ substratunspezifisch sind. Es ist auch nicht auszuschließen, dass die Reststoffe Hemmstoffe oder sogar Giftstoffe enthalten, die den Produktionsorganismus und damit auch Ausbeute und Ertrag der Fermentation beeinträchtigen. Vor diesem Hintergrund erscheinen noch relativ homogen zusammengesetzte Reststoffe, wie z. B. Molke und Reststoffe aus der Kartoffelstärkeproduktion, am ehesten geeignet.
- *Störstoffe.* Im Reststoff enthaltende Farb- und Geruchsstoffe können die Produktqualität negativ beeinflussen. So enthalten beispielsweise Fett und Fettsäureabfälle aus Schlachthöfen Farbstoffe, die in das Produkt übergehen und es dadurch für eine Anwendung unattraktiv machen.
- *Quantitative Verfügbarkeit des Reststoffs.* Ob PHA fermentativ wirtschaftlich produziert werden können, hängt auch von der Kapazität der Produktionsanlage ab (Choi et al. 1999). Nur für hochpreisige, kleinvolumige Anwendungen dürften

zucker- und stärkehaltige Reststoffe in ausreichender Quantität und vertretbarem logistischem Aufwand zur Verfügung stehen.

- *Angestrebte PHA-Verwendung.* Wenn hochpreisige Spezialanwendungen des PHA beispielsweise im biomedizinischen oder Lebensmittelbereich angestrebt werden, wird die erforderliche Zulassung bei Nutzung von Abfallstoffen als Substrat schwieriger zu erlangen sein, als wenn definierte Substrate gleich bleibender Qualität verwendet werden. Somit ist die Reststoffnutzung möglicherweise mit der angestrebten Verwendung des Produkts nicht vereinbar.

Aus diesen Punkten ergibt sich, dass bei Verwendung von Reststoffen als Substrat der eigentlichen PHA-Fermentation ein Prozess-Schritt vorgeschaltet werden muss, in dem die Zusammensetzung des Abfallstroms kontinuierlich überprüft und ggf. an die Erfordernisse angepasst wird und in dem bestimmte störende Substanzen abgetrennt werden. Inwieweit durch diesen Analyse- und Konditionierungsschritt sowie möglichen Einschränkungen bei der Produktausbeute und -qualität die eigentlichen Ziele, nämlich die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu erhöhen, tatsächlich erreicht werden können, kann nur fallspezifisch überprüft werden. Insgesamt dürfte es eine erhebliche, komplexe Herausforderung darstellen, die Reststoffnutzung sowie die eigentliche PHA-Produktion synergistisch miteinander zu kombinieren.

4.2.6 Ökonomische Aspekte

Die Wirtschaftlichkeit der PHA-Produktion wird durch mehrere Faktoren beeinflusst. Dazu zählen (Lee et al. 2001):

- *PHA-Produktivität.* Die PHA-Produktivität beeinflusst direkt die Kosten für die erforderliche Produktionsanlage: je höher die Produktivität, umso kleiner kann für eine gegebene PHA-Menge die Produktionsanlage sein.
- *PHA-Gehalt.* Der PHA-Gehalt beeinflusst die erforderlichen Kosten für die Produktionsanlage zur Herstellung einer vorgegebenen PHA-Menge sowie die Kosten des Aufarbeitungsverfahrens: je höher der PHA-Gehalt in der Biotrockenmasse, umso kleiner kann die Produktionsanlage sein und umso weniger aufwändig ist das Aufarbeitungsverfahren.
- *PHA-Ausbeute bezogen auf die eingesetzte C-Quelle.* Je höher die PHA-Ausbeute ist, umso geringer fallen die Substratkosten aus.
- *Kosten der C-Quelle.* Neben einer effizienten PHA-Aufarbeitung können die laufenden Kosten des Herstellungsverfahrens insbesondere durch die Verwendung sehr kostengünstiger C-Quellen gesenkt werden.
- *Verfahren der Aufarbeitung und Gewinnung.*

In der Literatur sind verschiedene Kostenabschätzungen für die fermentative PHB-Produktion publiziert (De Koning et al. 1996; Choi et al. 1999; Choi et al. 1997; Lee et al. 1998; Luck 1996). Sie unterscheiden sich in der Berechnungsweise der Produktionskosten, in den Annahmen für die finanziellen Rahmenbedingungen sowie im Bezugsjahr. Deshalb sind sie nur bedingt miteinander vergleichbar. Exemplarisch werden hier einige Berechnungen aufgeführt:

- Für die Herstellung von 1 kg Polyhydroxybuttersäure (3HB) aus *Ralstonia eutropha* müssen bei einer Produktivität von $2,5 \text{ g l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 5,58 US\$ veranschlagt werden, für ein Copolymer wie Polyhydroxybuttersäure-polyhydroxyvaleriansäure (3HB-co-3HV) sogar 6,06 US\$. Bei Steigerung der jährlichen Produktionsraten auf über eine Million Tonnen 3HB mit Hilfe einer gesteigerten Produktivität von $4 \text{ g l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ lassen sich Herstellungskosten von 3-4 US\$ erzielen. Der Referenzpreis für vergleichbare Polymere aus fossilen Rohstoffen wie Polypropylen, Polyethylen und Polystyrol wird mit 0,62-0,96 US\$/kg angegeben (Steinbüchel et al. 1998).
- Für eine Anlage mit einer Jahreskapazität von 2000 t, bei der Glucose fermentativ zu PHB mit einer Ausbeute von 0,33 kg PHB/kg Glucose hergestellt wird, werden die PHB-Herstellungskosten auf 4,25-7,5 €/kg PHB beziffert (Luck 1996, Preisstand 1995). Dies liegt etwas günstiger als die Marktpreise des ICI-Polymers Biopol, dessen Granulatspreis abnahmestaffelt war und bei Abnahmemengen $> 75 \text{ t/a}$ bei mindesten 6,5 €/kg lag (Luck 1996). Der Biopol-Verkaufspreis wird auch mit 10-20 US\$/kg, abhängig vom Qualitätsgrad, angegeben (Nonato et al. 2001). Nach Angaben von Luck 1996 liegt dieser PHB-Preis etwa um den Faktor 8 höher als konventionelle Massenkunststoffe wie Polypropylen, Polyethylen und Polystyrol sowie um den Faktor 2-4 höher als technische Kunststoffe, liegt jedoch in derselben Größenordnung wie bioabbaubare Konkurrenzprodukte, die in vergleichbaren Reinheiten und Qualitäten um 2,5-7,5 €/kg kosten (Luck 1996).
- Eine ausführliche Sensitivitätsanalyse wurde von Choi et al. 1999 durchgeführt, in der der Einfluss der PHA-Produktivität, des PHA-Gehalts der Biomasse, der PHA-Ausbeute, der Kosten der C-Quelle sowie der Produktionsanlagenkapazität untersucht wurde. Für eine Großanlage mit einer Kapazität von 100.000 t PHB/Jahr wurden Produktionskosten zwischen 2,6 und 8,3 US\$ ermittelt, die jedoch für eine kleine Anlage mit einer Jahreskapazität von 5.000 t PHB/a um etwa 50 % höher lagen.

Experten gehen davon aus, dass auch bei Ausnutzung aller Kostenreduktionspotenziale die fermentative Herstellung von PHA bei den derzeitigen Rahmenbedingungen zu Herstellungskosten führt, die etwa um den Faktor 3 höher sind als die Kosten für vergleichbare Kunststoffe auf petrochemischer Rohstoffbasis.

4.2.7 Hemmnisse für die Kommerzialisierung

Zwar können die seit langem bekannten PHA als Wegbereiter für die Entwicklung biologisch abbaubarer Polymere gelten, doch ist es nicht gelungen, diese sich in den 1980er-Jahren öffnende Nische für PHA zu erschließen. Inzwischen ist diese Marktnische durch funktionell ähnliche, ebenfalls biologisch abbaubare, aber durch chemische Synthese hergestellte Polymere besetzt. Gegenüber diesen Konkurrenzprodukten weisen PHA unter den derzeitigen Rahmenbedingungen keine marktrelevanten komparativen Vorteile auf, die ihren kommerziellen Durchbruch ermöglichen würden.

Zu den damaligen und teilweise heute noch aktuellen Hemmnissen, PHA zur Marktreife zu entwickeln, dürften zählen:

- *Patentsituation.* Da ICI/Zeneca ihr PHA-Verfahren bereits durch Patente abgesichert hatte, erschien es möglichen Wettbewerbern unattraktiv, sich in diesem Bereich zu engagieren.
- *Geringe Aufgeschlossenheit gegenüber biotechnischen Verfahren.* Die Polymerchemiker waren biotechnischen Verfahren gegenüber wenig aufgeschlossen; in den Chemiefirmen gegenüber biotechnischen Verfahren aufgeschlossene Entscheidungsträger waren hingegen eher im Pharmabereich angesiedelt, wo Polymere nicht von Relevanz sind.
- *Fehleinschätzung der Machbarkeit fermentativer Verfahren.* In der Rückschau erweist sich die Strategie, relativ kurzfristig eine preiswerte fermentative Herstellung von PHA für Massenmärkte erreichen zu wollen, als Fehleinschätzung. Heute ist bekannt, dass dieses Ziel grundsätzlich nicht erreichbar ist. Demgegenüber erfordert die – aus heutiger Sicht realisierbar erscheinende - Herstellung von PHA für Massenanwendungen in transgenen Pflanzen ein sehr langfristiges FuE-Engagement, dass ggf. nicht mit eher mittelfristig orientierten FuE-Strategien von Unternehmen vereinbar ist.
- *Wandel in den Rahmenbedingungen.* In den 1980er-Jahren stellten die Hauptargumente für die Etablierung von PHA-Herstellungsverfahren, nämlich die drohende Verknappung fossiler Ressourcen sowie das Müllproblem die wichtigsten Umweltprobleme dar. Zurzeit werden diese Probleme jedoch in der umweltpolitischen Diskussion weniger stark gewichtet.
- *Fehlende komparative Vorteile bei hohen Kosten.* Die Erfahrung hat gezeigt, dass die biologische Abbaubarkeit sowie die Herstellung aus regenerativen Ressourcen als Produktcharakteristika nicht ausreichen, um am Markt Premiumpreise erzielen zu können.

Selbst wenn es möglich sein sollte, durch Verwendung von kostengünstigen Reststoffen als Substrat sowie durch weitere Verfahrensoptimierungen die Herstellungskosten für PHA signifikant zu senken, erscheint es unwahrscheinlich, dass allein

dadurch der Markteintritt erreicht werden kann. Aussichtsreicher scheint eine Strategie zu sein, die die Markt- und Nutzerseite stärker als bisher berücksichtigt und zunächst aus Nutzersicht kommerziell interessante Anwendungen für PHA eruiert. Die Konzeption und Implementierung des anschließend erforderlichen Produktionsprozesses sollte auf der Basis der bereits vorliegenden umfangreichen wissenschaftlichen Erkenntnissen zur PHA-Produktion durch Fermentation möglich sein. Möglicherweise muss eine strategische Allianz mit Partnern eingegangen werden, die über entsprechende Fermenterkapazitäten und -knowhow verfügen und die vor allem den Marktzutritt unterstützen können. Hierbei muss man auch berücksichtigen, dass bestimmte Kostenziele für die PHA-Produktion nur durch Produktionen im größeren Maßstab erreichbar sind. Produktionsgrößenordnungen von mehreren Tausend Tonnen pro Jahr können aber durch eine kleine Start-up-Firma nicht mehr geleistet werden.

4.2.8 Zusammenfassung

Polyhydroxyalkanoate (PHA) stellen eine sehr große Produktfamilie biologisch abbaubarer Polyester dar, die intrazellulär akkumuliert werden. Polyhydroxybutyrat (PHB) ist der am besten untersuchte Vertreter.

Physiologie, Biochemie, Genetik, Regulation und Verfahrenstechnik der PHA-Biosynthese sind umfassend untersucht. Der Kenntnisstand wird als ausreichend eingeschätzt, um fermentative Pilotprozesse implementieren zu können. In der Vergangenheit bereits betriebene kommerzielle Verfahren für die fermentative Herstellung von PHB-basierten Verpackungspolymeren wurden jedoch nach kurzer Zeit wegen Unwirtschaftlichkeit und fehlender komparativer Vorteile der Polymere wieder eingestellt. Nach heutigem Kenntnisstand dürften fermentativ hergestellte PHA selbst bei Ausschöpfung aller Kostenreduktionspotenziale etwa um den Faktor 3 teurer als petrochemische Massenpolymere sein. Es ist daher unrealistisch, dass fermentativ hergestellte PHA in den Massenkunststoffmarkt werden eindringen können. Stattdessen erscheint eine Kommerzialisierung von hochwertigen PHA für biomedizinische Anwendungen, für Nischenmärkte sowie als Produktdiversifikation innerhalb der (brasilianischen) Zucker-Ethanolindustrie mittelfristig realisierbar. Die Kostenziele für Massen-(Verpackungs-)polymere könnten hingegen wohl nur bei PHA-Produktion in transgenen Nutzpflanzen erreichbar sein. Da hier noch umfangreiche Forschungsarbeiten zu leisten sind, ist eine Marktreife von PHA aus transgenen Nutzpflanzen frühestens in zehn Jahren zu erwarten.

Die PHA-Biosynthese wurde auf unterschiedlichsten Substraten und Reststoffen breit erforscht und ist auf vielen Reststoffen prinzipiell möglich. Als problematisch für einen wirtschaftlichen Prozess erweisen sich

- zu niedrige Substratkonzentrationen im Reststoff;

- dass eine effiziente Produktion nur unter Limitierung (N, P) bei C-Überschuss möglich ist, diese Limitierung in Reststoffen aber schwierig zu gewährleisten ist;
- dass Inhaltsstoffe des Reststoffs die Polymerqualität beeinflussen;
- dass der Reststoff vor seiner Verwendung als Substrat zwingend konditioniert werden muss.

Molke und Stärkeabfälle erscheinen noch am ehesten geeignet. Es ist jedoch nicht zu erwarten, dass allein durch die Nutzung von Reststoffen als Substrat ein kommerzieller Durchbruch für PHA erzielt werden kann.

4.3 Mikrobielle Exopolysaccharide

4.3.1 Eigenschaften und Anwendungsbereiche

Viele Mikroorganismen synthetisieren Exopolysaccharide (EPS), welche entweder auf der äußeren Zelloberfläche abgelagert werden oder als amorpher Schleim in die Umgebung abgegeben werden. In der Natur dienen diese Polymere beispielsweise der Interaktion mit Pflanzen, schützen den Mikroorganismus vor Austrocknung oder vor dem Angriff von Bakteriophagen, oder sie werden mit der bakteriellen Virulenz in Verbindung gebracht. Mikrobielle Exopolysaccharide können jedoch auch kommerziell genutzt werden. Bedeutend sind dabei die folgenden drei Eigenschaften (Sutherland 2001):

- gute Suspensionsvermittler und viskositätserhöhende Agentien
- biologische Ähnlichkeit mit eukaryotischen Polymeren
- biologische Aktivität als Immunstimulans oder Cytostatikum

Eine Vielzahl von mikrobiellen Polysacchariden wurden bereits kommerzialisiert (Tab. 4.2). Industriell bedeutend sind dabei hauptsächlich Xanthan, Gellan, Curdlan, Pullulan, Oligosaccharide und bakterielle Cellulose (Sutherland 2001). Xanthan, Gellan und Curdlan werden bevorzugt wegen ihrer viskositätsregulierenden Eigenschaften, als Geliermittel und als Filmbildner in der Lebensmittelindustrie eingesetzt. Daneben wird Xanthan für einige Spezialgebiete wie die Erdölförderung und die Erzextraktion eingesetzt. Oligosaccharide finden zumeist als kalorienarme Süßstoffe und Bestandteile funktioneller Lebensmittel Verwendung. Bakterielle Cellulose wird als Feinchemikalie wegen der guten Membraneigenschaften für Wundverbände und audioakustische Membranen verwendet.

Tabelle 4.2: Etablierte Einsatzgebiete mikrobieller Exopolysaccharide

Eigenschaft	Anwendungsgebiet	Polymer
biologische Eigenschaften	Antitumoragentien	β -D-Glucan
	Augen- und Gelenkchirurgie	Hyaluronsäure
	Heparinanaloge	<i>Escherichia coli</i> K5 EPS
	Wundverbände	bakterielle Cellulose
chemische Eigenschaften	Enzymsubstrate	<i>Escherichia coli</i> K4 und K5 EPS
	Oligosaccharidherstellung	Curdlan, Pullulan, Scleroglucan
physikalische Eigenschaften		
Emulsionsstabilisator	Lebensmittel, thixotrope Farben ¹¹	Xanthan
Faserstabilität	akustische Membranen	bakterielle Cellulose
Filmbildung	Lebensmittelüberzüge	Pullulan
Flockulantien	Wasserreinigung, Erzextraktion	verschiedene EPS
Schaumstabilisator	Bier, Feuerlöschmittel	Xanthan
Geliermittel	Zell- und Enzymtechnologie Lebensmittel Ölförderung	Gellan Curdlan, Gellan, Acetan Curdlan, Xanthan
Hydratisierungsmittel	Kosmetika, Pharmazeutika Lebensmittel	Hyaluronsäure Exopolysaccharide aus Milchsäurebakterien
Inhibitor der Kristallbildung	gefrorene Lebensmittel, Zuckersirup	Xanthan
Viskositätskontrolle	Ölbohrung Lebensmittel	Xanthan Xanthan, Acetan, Gellan, Exopolysaccharide aus Milchsäurebakterien
Suspensionsmittel	Lebensmittel, Papierbeschichtung Agrochemikalien	Xanthan verschiedene EPS Xanthan

Quelle: ergänzt nach Sutherland 1998. EPS = Exopolysaccharide

¹¹ Thixotrope Gallerten vermögen durch mechanische Einwirkung (z. B. Schütteln, Rühren) vom festen in den flüssigen Zustand überzugehen, mit nachfolgendem Wiederfestwerden. In Farben ist diese Eigenschaft erwünscht, wenn das Tropfen der Farbe vermieden werden soll.

Mikrobielle Exopolysaccharide werden meist in normalen Rührtank-Fermentern hergestellt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Präzipitation des Polymers. Das gefällte Polymer wird anschließend getrocknet und gemahlen. Für Anwendungen, in denen geringere Anforderungen an die Reinheit des Polymers gestellt werden (z. B. Xanthan für die Ölförderung), kann der gesamte Fermenterinhalt auch filtriert werden. Das Gemisch aus Exopolysaccharid und Biomasse enthält dann ca. 12 % Xanthan (Sutherland 2001).

Für einige Exopolysaccharide wie Xanthan aus *Xanthomonas campestris* und Succinoglycan aus *Rhizobium hedysari* und *Agrobacterium tumefaciens* wurde auch eine Produktion durch Festsubstratfermentation etabliert. In diesem Fall werden inerte Festpartikel (z. B. verbrauchte Gerstenkörner) mit dem Kulturmedium impregniert und anschließend mit den Exopolysaccharidproduzenten beimpft. Beim Ausbeutevergleich für Xanthan konnten im Labormaßstab vergleichbare oder bedingt durch die bessere Sauerstoffversorgung sogar höhere Ausbeuten bestimmt werden als im Schüttelkolben. Für den industriellen Maßstab liegen keine Angaben zur Festsubstratfermentation vor (Stredansky et al. 1999).

Bakteriell hergestellte Exopolysaccharide konkurrieren mit anderen natürlichen Polymeren beispielsweise pflanzlicher Herkunft (z. B. Alginat, s. auch Kap. 4.3.2.6) oder synthetischen (petrochemischen) Polymeren, die zwar häufig ungünstigere physikalische und/oder ökologische Eigenschaften aufweisen, aber billiger zu produzieren und vermarkten sind (Sutherland 1998). Daneben stellt sich insbesondere für den Einsatz bakterieller Exopolysaccharide im Lebensmittelsektor die Frage nach der Zulassung. So ist der Trend zu beobachten, dass bevorzugt bakterielle Polymere in Lebensmitteln eingesetzt werden, bei denen die Bakterien selbst bereits für Lebensmittelzwecke zugelassen sind. Dies ist beispielsweise für Exopolysaccharide aus Milchsäurebakterien der Fall (Sutherland 1998).

4.3.2 Ausgewählte Exopolysaccharide

4.3.2.1 Xanthan

Xanthan besteht aus einem Zellulose-Rückgrat, an dem sich Seitenketten aus D-Mannose und D-Glucuronsäure befinden. Beim natürlichen Exopolysaccharid ist der interne α -Mannosyl-Rest vollständig acetyliert, der endständige Mannosyl-Rest ist zu 30 % ketyliert. Xanthan-Lösungen bilden eine stark pseudoplastische Lösung. Durch die rasche Geschmacksfreisetzung, das angenehme Gefühl im Mund und die gute Mischbarkeit mit Lebensmittelbestandteilen wie Proteinen, Lipiden und Polysacchariden findet Xanthan breiten Einsatz in Lebensmitteln. Daneben werden die viskositätsregulierenden Eigenschaften von Xanthan in der Erdölförderung und der Erzextraktion genutzt. Tabelle 4.3 fasst die Einsatzgebiete für Xanthan zusammen.

Xanthan ist das wichtigste kommerziell genutzte Exopolysaccharid. Jährlich werden mehr als 20.000 t durch Fermentation von *Xanthomonas campestris* pv. *campestris* produziert. Xanthan kann sehr kostengünstig hergestellt werden, da der Produzent bei Wachstum auf Glucose oder Saccharose 60-70 % des Substrats zu Polymer umsetzt (Sutherland 1998). Mit Hilfe von Mutanten und verschiedenen Kultivierungsbedingungen werden verschiedene Xanthan-Derivate synthetisiert, die sich in ihren Seitenketten und dem Acetylierungsgrad unterscheiden.

Tabelle 4.3: Einsatzgebiete von Xanthan

Einsatzgebiet	Funktion
Salatsoßen	Emulsionsstabilisator; Suspensionsvermittler
Trockenmischungen	erleichterte Dispersion in heißem oder kaltem Wasser
Sirup und Soßen	Verdicker, Hitzestabilisator und einheitliche Viskosität
Getränke (Fruchtsäfte und fettarme Trockenmilch)	Stabilisator
Molkereiprodukte	Stabilisator; Viskositätskontrolle von Mischungen
Backwaren	Stabilisator; erleichtertes Pumpen
Tiefkühllebensmittel	verbesserte Gefrier- und Auftau-Stabilität
Pharmazeutika (Salben und Suspensionen)	Emulsionsstabilisator; Gleichförmigkeit des Wirkstoffgehalts
Kosmetika (Zahnpasta, Shampoo, Lotionen)	Verdicker und Stabilisator
Landwirtschaft (Zusätze zu Haustierfutter, Pestizide)	Suspensionsstabilisator; verbesserte Versprühbarkeit; verringerte Trift, verstärkte Dauerhaftigkeit und Anhaftung
Textildruck und Textilfärben	Kontrolle der rheologischen Eigenschaften der Farbe; Verhinderung der Diffusion der Farbe
Keramikglasuren	Verhindert Verklumpung während des Mahlens
Petroleumproduktion	Schmiermittel bzw. Reibungsreduzierung in Bohrlöchern
verbesserte Ölförderung	reduziert das Einströmen von Wasser durch erhöhte Viskosität und verringerte Permeabilität

Quelle: García-Ochoa et al. 2000

Native Exopolysaccharide können durch chemische Modifikation nach der biosynthetischen Produktion oder durch gentechnisch veränderte Produzentenstämme während der Biosynthese modifiziert werden. So sind beispielsweise Xanthane mit verkürzter Seitenkette stärker viskos. Im Falle des Xanthan wurden neue Produkteigenschaften sowohl durch milde Säurehydrolyse als auch durch gentechnisch ver-

änderte Produzenten erzeugt (Sutherland 1999). Die Produktion in gentechnisch veränderten Stämmen hat den Vorteil, dass das Produkt einheitlich in Bezug auf Zusammensetzung und Molekulargewicht ist.

Verschiedene organische Reststoffe erwiesen sich als prinzipiell geeignet für eine fermentative Produktion von Xanthan durch *Xanthomonas campestris*. So berichtet López et al. (2001) von der Xanthan-Produktion auf Abwässern aus der Olivenöl-Produktion. Der Anteil an phenolischen Komponenten und der hohe biologische Sauerstoffbedarf (BOD = 150 g/l) machen diesen Abfall zu einem ökologischen und ökonomischen Problem in den Mittelmeerländern. Abhängig von der Subspezies von *Xanthomonas* konnten Xanthan-Ausbeuten von bis zu 7 g/l erzielt werden (López et al. 2001).

Weitere organische Reststoffe, die zur Produktion von Xanthan im Nichtlebensmittelbereich eingesetzt wurden, sind Extrakte des Johanniskrautbaumes, Abfälle von Zitrusfrüchten (hier insbesondere die Pektinfraktion), Molkeabfälle und Reststoffe aus der Zuckerrübenverarbeitung (Yoo et al. 1999). Im Labormaßstab wurden säurehydrolysierte Agrarabfälle aus Melone, Wassermelone, Gurke und Tomate auf ihre Verwendbarkeit als Substrat zur Xanthan-Fermentation getestet. Die höchsten Ausbeuten wurden für Melone erzielt. Hier lag die Xanthan-Produktivität bei 1 g/l (Moreno et al. 1998). Bei der Fermentation auf Kastanien-Extrakt wurden Xanthan-Ausbeuten von 33 g/l erreicht (Liakopoulou-Kyriakides et al. 1999). Dagegen brachte die Fermentation von Pfirsich-Brei nur geringe Ausbeuten von 0,1-0,2 g/l (Papi et al. 1999).

Insgesamt dürfte die Anwendungsrelevanz dieser Untersuchungen jedoch gering sein, sofern nicht weitergehende Verfahrensoptimierungen erfolgen, denn die erzielten Xanthankonzentrationen liegen deutlich unter den für kommerzielle Xanthanproduktionsverfahren im Rührtankfermenter auf Glucose oder Saccharose (Fed-batch) mit Ausbeuten von 50 g/l und im Öl-Wasser-2-Phasen-Fermentationssystem von 65 g/l (Stredansky et al. 1999).

4.3.2.2 Pullulan

Pullulan ist ein von *Aureobasisidium pullulans* produziertes α -D-Glucan, in welchem Maltotriose und einige 1,4- α -verknüpfte Maltotetraose-Einheiten über 1,6- α -Bindungen zu einem linearen Polymer verknüpft sind. Das Molekulargewicht liegt zwischen 10^3 und 3×10^6 Dalton. Dem Pullulan sehr ähnliche Polymere werden auch von den Pilzen *Tremella mesenterica* und *Cyttaria hariatii* gebildet. Pullulan ist gut wasserlöslich und bildet eine stabile viskose Lösung in Gegenwart der meisten Kationen. Durch Veresterung wird Pullulan unempfindlich gegen enzymatischen Abbau. Pullulan bildet Filme, die in ihrer Stärke mit Polystyrol vergleichbar sind. Diese Filme sind essbar und biologisch abbaubar, sie sind ölresistent und bedruckbar.

Pullulan-Folien können beispielsweise zum Ersatz der inneren Aluminiumbeschichtung in Trinkkartons eingesetzt werden. Pullulan könnte als neuartiges Verpackungsmaterial für Lebensmittel genutzt werden, in dem die Speisen direkt zubereitet werden. Auch geschmacks- und geruchsneutrale Überzüge direkt auf das Lebensmittel könnten damit hergestellt werden. Beide Anwendungen wurden in Japan entwickelt – ein Einsatz in anderen Ländern ist jedoch eher unwahrscheinlich. Auch als prebiotisches Lebensmittel kann Pullulan eingesetzt werden, da hierauf Bifidobakterien selektiv wachsen. In der pharmazeutischen Industrie dient Pullulan als Füllstoff für Tabletten, sowie als Kapselmateriale. Außerdem gibt es Einsatzgebiete von Pullulan als Klebstoff, als Feuchtigkeitsspeicher, als Stabilisator in Kosmetika, als Filmbildner in Farben, als Beschichtung auf Glasflaschen und in der Düngemittelindustrie.

Pullulan wird bislang nahezu exklusiv von der japanischen Firma Hayashibara Co. Ltd. produziert. Die Produktionsmenge beläuft sich auf 10.000 t/Jahr, der Verkaufspreis auf 30 €/kg (Israilides et al. 1999).

Die Produktion von Pullulan erfolgt im Rührtankfermenter. Dabei ist die Ausbeute und Reinheit stark von den Fermentationsbedingungen abhängig. So produziert *A. pullulans* unter Sauerstofflimitierung zeitgleich mit Pullulan ein schwarzes Pigment, das an Pullulan bindet. Dies ist für die großtechnische Produktion unerwünscht, da es die Aufarbeitung erschwert. Eine Pigment-freie Pullulan-Produktion gelingt am besten in einer zweistufigen Fermentation, bei der *A. pullulans* die ganze Zeit in der Hefeform (= Einzelzelle, „geschwollene Zelle“) bleibt und der morphologische Wechsel zum Mycel unterdrückt wird. *A. pullulans* kann eine Vielzahl von Mono-, Di- und Polysacchariden (Xylose, Glucose, Fructose, Saccharose, Maltose, Dextrin, Stärke, Pektin und Inulin) als Kohlenstoffquelle verstoffwechseln. Auch Cutin, Tanninsäure und Lignin können gespalten werden und als Kohlenstoffquelle dienen. Zellulose kann jedoch nicht verstoffwechselt werden, was die Möglichkeiten der Pullulan-Fermentation mit organischen Reststoffen einschränkt.

Verschiedene agroindustrielle Abfälle wurden darüber hinaus erfolgreich zur Pullulan-Produktion eingesetzt. Dazu gehören Hemicellulose aus Abwässern der Viskosefaser-Produktion, Torfhydrolysat, das durch Säurehydrolyse von Rohrtorf entsteht, gebrauchte Sulfidlösungen, Stärkeabfälle und Glucosesirup aus der Maisverarbeitung, Abfälle aus der Olivenölherstellung, wässrige Extrakte von Traubentrester, Melasse und Hülsen des Johannisbrotbaumes (Israilides et al. 1999).

Die Pullulan-Ausbeuten sind dabei mit denen der Fermentation auf definierten Substraten wie Glucose und Saccharose vergleichbar, allerdings variiert die Reinheit des Rohpräzipitats stark. Außerdem zeichnet sich das aus Reststoffen produzierte Pullulan durch stärkere Heterogenität bezüglich der Zusammensetzung und des Molekulargewichts aus.

Teilweise müssen die Reststoffe vor der Fermentation noch aufgearbeitet werden, um einen besseren Substratumsatz zu ermöglichen. So erhöhte sich beispielsweise die Ausbeute an Pullulan auf 90 % (w/w) der gebildeten Agglutine, wenn Stärke-Abfälle zu 55 % hydrolysiert wurden. Bei der Pullulan-Produktion auf Abfällen aus der Olivenölherstellung bewirken die im Reststoff enthaltenen phytotoxischen Phenole eine Ausbeutereduzierung. Durch Entfernung der Phenole konnte die Pullulan-Ausbeute gesteigert werden, war jedoch mit 2-3 % (w/w) der gebildeten Agglutine recht gering (Israilides et al. 1999).

Für Melasse, die ebenfalls zur Pullulan-Produktion eingesetzt werden kann, gibt es konkurrierende industrielle Fermentationen, bei denen hochwertige Produkte erzeugt werden. Die Wirtschaftlichkeit von Melasse zur Produktion von Pullulan hängt in diesem Fall von den Aufreinigungskosten ab (Israilides et al. 1999).

4.3.2.3 Curdlan

Verschiedene (1–3)- β -D-Glucane werden von *Agrobacterium* und *Rhizobium*-Arten synthetisiert. Dazu gehört beispielsweise Curdlan, das mit einem Molekulargewicht von 74 kDa relativ leicht ist. Curdlan bildet ein weiches Gel, wenn es über 55 °C erhitzt wird und danach wieder abgekühlt wird. Erhitzt man Curdlan auf 80–100 °C bevor es abgekühlt wird, so bildet sich ein festeres Gel. Autoklavieren bei 120 °C verwandelt Curdlan in eine Tripelhelix. Diese Struktur schmilzt bei nochmaligem Erhitzen nicht mehr und ist ähnlich wie Alginat unabhängig von divalenten Kationen. In Japan ist Curdlan als Lebensmittelzutat zugelassen und wird dort zur Verbesserung der Textur von Lebensmitteln eingesetzt, z. B. bei Tofu und Fischpasteten. Sulfatiertes Curdlan hat antithrombotische Aktivität und könnte somit zu biomedizinischen Zwecken eingesetzt werden. Acetylierte Curdlan-Derivate wurden bereits zur Separation von Monosacchariden und organischen Säuren patentiert (Sutherland 1999, S. 220f.).

4.3.2.4 Scleroglucan

Scleroglucan, das von verschiedenen niederen Pilzen, z. B. von *Sclerotium rolfsii* und dem holzabbauenden Basidiomyceten *Schizophyllum commune* produziert wird, besteht aus (1-3)- β -D-verknüpften Glucose-Resten mit 1,6- β -D-Glucosylreste in unregelmäßigen Abständen. Scleroglucan zeigt ein pseudoplastisches Verhalten, das im Temperaturbereich von 20–90 °C konstant ist und das auch durch verschiedene Salze nicht beeinträchtigt wird. Dies ist ein komparativer Vorteil im Vergleich zu herkömmlichen polyanionischen Polysacchariden wie z. B. Xanthan. Scleroglucan zeigt Aktivitäten gegen virale Infektionen und besitzt Antitumoraktivität. Dies könnte Anwendungen im biomedizinischen Bereich eröffnen.

4.3.2.5 Gellan und Sphingan

Gellan und Sphingan werden von einer Gruppe von Bakterien produziert, die nun als *Sphingomonas paucimobilis* zusammengefasst werden. Das native Polymer hat O-Acetyl- und O-Glyceryl-Substituenten an einem linearen Polymer aus wiederholten Tetrasaccharideinheiten mit einem Molekulargewicht von 500 kDa.

Gellan bildet thermoreversible Gele, die bereits bei Konzentrationen von 0,75 % gut belastbar sind. Unter den Handelsnamen Kelcogel® und Gelrite® hat Gellan eine Marktzulassung in USA und Europa zum Einsatz in der Lebensmittelindustrie als Geliermittel und Stabilisator. Daneben kann Gelrite auch als Alternative zu Agar in Zellkulturmedien eingesetzt werden. Besonders bei Pflanzenzellkulturen sind Unreinheiten im Agar häufig ein Problem. Die gute Thermostabilität ist ein zusätzlicher Vorteil im Vergleich zu Agar bei der Kultivierung thermophiler Organismen. Ein weiteres Einsatzgebiet von Gellan ist seine Verwendung als Geliermittel in Hygieneprodukten wie Zahnpasta und Deodorant. Gemischt mit Stärke wird Gellan als Grundierleim in der Papierindustrie genutzt.

4.3.2.6 Alginat

Alginat ist ein Copolymer aus Poly- β -D-Mannuronsäure und Poly- α -L-Glucuronsäure verknüpft über 1,4-Verbindungen. Bisher wird Alginat kommerziell ausschließlich aus Braunalgen gewonnen. Derzeit werden jährlich weltweit ca. 30.000 t Alginat ausgehend von Braunalgenbiomasse produziert (Sabra et al. 2001, S. 323). Die wichtigsten Produzenten sind Danisco (Dänemark), Kimitsu and Kibun Cemifa (Japan), TCM Corporation (USA) (ehemals Pronova Biopolymers s. a. (Norwegen)), Systems Bio-Industries (Frankreich), The NutraSweet Kelco Company (USA). Die Verkaufspreise liegen bei 5,5-22 €/kg, können aber für hochreine Alginat für den pharmazeutischen Einsatz bis zu 44.000 €/kg betragen (Rehm et al. 1997). Diese hochreinen Alginat werden beispielsweise als Verkapselungsmaterialien bei Zellersatztherapien eingesetzt, die sich zurzeit im Forschungsstadium befinden.

Zur bakteriellen Produktion von Alginat sind nur *Azotobacter vinelandii* sowie einige Bakterien der Gattung *Pseudomonas* befähigt. Im Gegensatz zur Produktion von Alginat aus Braunalgen kann bei der bakteriellen Produktion der Polymerisationsgrad, der Acetylierungsgrad und die Monomerzusammensetzung und –sequenz durch die Fermentationsbedingungen und die Verwendung entsprechender Mutanten kontrolliert werden. Dadurch ergeben sich qualitativ hochwertigere Alginat. Sofern es gelingt, die zurzeit noch zu teure bakterielle Alginatproduktion zu optimieren, verspricht man sich, mit den deutlich billigeren, aber qualitativ schlechteren Alginaten aus Braunalgen konkurrieren zu können (Sabra et al. 2001, S. 316). Auch unter ökologischen Aspekten kann die Produktion von Alginaten mittels bakterieller

Fermentation Vorteile im Hinblick auf den Schutz von Flora und Fauna der Weltmeere darstellen.

50 % aller kommerziell hergestellten Alginat werden in der Lebensmittelindustrie eingesetzt. Sie werden in Eiscreme, gefrorenen Torten, Kuchenmischungen und in der Getränkefertigung (Bier, Fruchtsäfte) eingesetzt. Tabelle 4.4 fasst die Einsatzgebiete der Alginat zusammen.

Tabelle 4.4: Einsatzgebiete von Alginaten

Einsatzgebiet	Funktion des Alginats
Textildruck	Fixierung der Farbe, Ergiebigkeit der Farbe, Leuchtkraft der Farbe, Ebenmäßigkeit des Drucks
Papierbehandlung	Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit
Wasserbehandlung	Erhöhung der Aggregatgröße während der Flockulation
Verschließen von Dosen	Abdichtung von Schlitzen in Dosen
Latexverarbeitung	Konzentrierung von natürlichem Latex während des Extraktionsprozesses
Herstellung von Keramik	Verringerung der Austrocknung der Oberfläche
Lebensmittel	Stabilisator, Verdicker, Geliermittel
Produktion von Medikamenten	Kontinuierliche Medikamentenfreisetzung Behandlung des oesophagalen Reflux Wundbehandlung Zahnabdruckmaterial
Biotechnologische Anwendungen	Immobilisierung und Verkapselung von Zellen

Quelle: Rehm et al. 1997

Azotobacter vinelandii ist nicht nur zur Synthese von Alginat, sondern auch von Polyhydroxybutyrat (vgl. Kap. 4.2) befähigt. Zudem kann er molekularen Stickstoff als alleinige N-Quelle nutzen. Alle drei Stoffwechselwege sind physiologisch miteinander verbunden – Alginat- und Polyhydroxybutyratsynthese konkurrieren miteinander um die Kohlenstoffquelle. Zudem läuft die Alginatproduktion bevorzugt unter stickstofffixierenden Bedingungen ab. Daraus ergibt sich, dass die Alginatbiosynthese einer komplexen Regulation unterliegen dürfte. Zudem wird die Ausbeute wesentlich durch den Sauerstoffpartialdruck beeinflusst: hohe Ausbeuten werden nur innerhalb eines schmalen Bereichs von streng kontrollierten mikroaerophilen Bedingungen erzielt. Darüber hinaus wird eine hohe Alginatausbeute auch dadurch begünstigt, dass Phosphat und gebundener Stickstoff limitierend sind. Mit *Azotobacter* werden Alginatausbeuten von bis zu 6 g/l mit Produktivitäten von bis zu 0,2 g/l h erreicht (Sabra et al. 2001, S. 320).

In *Pseudomonas aeruginosa* sind mindestens 24 Gene direkt an der Alginatbiosynthese beteiligt und es gibt Hinweise, dass noch weitere Gene relevant sein könnten (Sabra et al. 2001, S. 323).

4.3.2.7 Bakterielle Cellulose

Bakterielle Cellulose wird von *Acetobacter xylinum* und anderen zumeist Gram-negativen Organismen produziert. Sie wird als hochreine Feinchemikalie frei von Lignin gebildet.

Unter dem Namen BioFill wird bakterielle Cellulose beispielsweise als Wundverband und temporärer Hautersatz bei Verbrennungen und chronischen Hautgeschwüren eingesetzt. Auch bei der Herstellung von Audiomembranen, als Binder bei der Keramikherstellung und Verdickungsmittel bei Klebstoffen wird bakterielle Cellulose eingesetzt. Eine traditionelle Anwendung stellt die fermentativ aus gesüßter Kokosmilch hergestellte Süßspeise „Nata de Coco“ dar, die einen hohen Gehalt an bakterieller Cellulose aufweist.

4.3.2.8 Heparin und Chondroitin

Escherichia coli K5 produziert ein 50 kDa großes Polymer, das mit seiner wiederholten Anordnung von 4- β -D-Glucuronosyl-1,4- α -N-acetyl-D-Glucosamin ähnlich dem N-Acetylheparosan, einem Vorläufer des Heparin ist. Durch diese Ähnlichkeit zum eukaryotischen Heparin kann das bakterielle Heparinanalogue in der biomedizinischen Forschung eingesetzt werden, um die Spezifität von Heparinasen und verwandten Enzymen zu erproben.

Ein Polymer aus *Escherichia coli* K4 besitzt ein Chondroitin-Rückgrat. Chondroitin kann in der biomedizinischen Forschung zur Untersuchung der biologischen Aktivität von Heparin und der Chondroitinase genutzt werden. Daneben ist Chondroitin eine mögliche Ausgangssubstanz zur Synthese semisynthetischer Oligosaccharide.

4.3.2.9 Hyaluronsäure

Streptococcus equi und *Streptococcus zooepidemicus* produzieren Hyaluronsäure, welche in der chemischen Struktur identisch zur eukaryotischen Hyaluronsäure ist. Mit Hilfe von Hyaluronidase-defizienten Mutanten kann dieses hochmolekulare Polymer bestehend aus D-Glucuronosyl-1,3- β -N-acetyl-D-Glucosamin-Einheiten in größeren Mengen und hoher Reinheit fermentativ produziert werden. Hyaluronsäure zeichnet sich in wässriger Lösung durch hohe Steifheit und begrenzte räumliche Flexibilität aus. Verwendet wird bakterielle Hyaluronsäure als Alternative zu humanem oder tierlichem Material in der Chirurgie. Des Weiteren findet es Einsatz als biokompatibles Material für Prothesen. Eine besondere Eigenschaft des Polymers ist seine hohe Wasserbindungskapazität. Diese Eigenschaft wird beim Einsatz

von Hyaluronsäure in Kosmetika genutzt. Esterderivate der Hyaluronsäure werden in Form von Mikrokapseln zur Medikamentenapplikation (*drug delivery*) genutzt (Sutherland 1998).

4.3.2.10 Oligosaccharide

Als Oligosaccharide bezeichnet man Glycoside mit 3-10 Zuckermolekülen. Lebensmittel-Oligosaccharide umfassen darüber hinaus funktionell verwandte Disaccharide wie z. B. Lactulose. Die Oligosaccharide können in 12 Gruppen unterteilt werden (Tab. 4.5) (Prapulla et al. 2000).

Oligosaccharide dienen der Verstärkung der physiologischen und rheologischen Eigenschaften von Lebensmitteln. Dies wird besonders durch die folgenden Eigenschaften der Oligosaccharide bewerkstelligt:

- Angenehmes „Mundgefühl“ durch höheres Molekulargewicht als die Mono- und Disaccharide.
- Füllstoffe mit relativ geringer Süßkraft, dadurch Verstärkung der anderen Geschmacksstoffe.
- Veränderung des Gefrierverhaltens der Lebensmittel.
- Verhinderung von übermäßiger Braunfärbung durch Maillardreaktionen während des Erhitzens.
- Schutz vor mikrobieller Kontamination durch geringe Wasseraktivität bei gleichzeitiger hoher Feuchtigkeitsspeicherung, Schutz vor Austrocknung.
- Verhinderung des Stärkeabbaus.

Oligosaccharide spielen besonders bei der Herstellung funktioneller Lebensmittel eine große Rolle. In Japan besteht die Möglichkeit, für gesundheitsfördernde Lebensmittel eine spezielle Zulassung als so genannte FOSHU (**F**oods of **S**pecific **H**ealth **U**se) zu beantragen. Bis 1996 waren in Japan 58 FOSHU anerkannt, von denen 34, also fast 60 % als funktionelle Komponente Oligosaccharide enthielten. Diese Oligosaccharide fördern als so genannte Prebiotika spezifisch das Wachstum von Bifidobakterien in der Darmflora (Prapulla et al. 2000). Auch in nicht-funktionellen Lebensmitteln wie Süßigkeiten, Getränken und Backwaren werden Mischungen aus Oligosacchariden unterschiedlicher Polymerisationsgrade verwendet. Sie sind typischerweise 30-60 % weniger süß als Saccharose und verstärken damit die Geschmacksintensität der anderen Geschmacksstoffe und verdecken einen unerwünschte Nachgeschmack. Daneben sind die unverdaubaren Oligosaccharide kalorienarme Süßstoffe, die auch für Diabetikernahrung geeignet sind. Die Carboxylester der Oligosaccharide sind gute Emulsionsvermittler und werden deshalb zur Herstellung essbarer Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen wie z. B. Margarine, Sahne und Mayonnaise eingesetzt. Oligosaccharide für den Lebensmittelsektor sind weltweit von vielen Firmen patentiert. Dazu gehören u. a. the Corn Products

Company (Kanada), Meiji Seika Kaisha (Japan), Tate and Lyle (UK), Rousell-Uclaf (Frankreich), Raffinerie Tirlemontoise (Belgien), Unilever (Deutschland), The Wrigley Company (USA) und Yakult Honsa (Japan).

Außerhalb des Lebensmittelsektors spielen Oligosaccharide in der medizinischen und biotechnologischen Forschung eine bedeutende Rolle, da sie in der Zell-Zell-, Zell-Virus-, und Zell-Bakterien-Interaktion als Erkennungsmoleküle dienen und die Zelldifferenzierung regulieren. Weitere Einsatzgebiete außerhalb der Lebensmittelindustrie sind Kosmetika, Mundwässer, Pharmazeutika, antimikrobielle Substanzen und Pflanzenwachstumsinhibitoren. Daneben stellen sie eine Ausgangsquelle für semisynthetische Polymere und Polysaccharide dar.

Die meisten Oligosaccharide können chemisch, enzymatisch oder durch mikrobielle Fermentation hergestellt werden. Nachteilig bei der chemischen Synthese sind geringe Ausbeuten, der Einsatz gefährlicher Chemikalien und die Notwendigkeit der kontinuierlichen und exakten Kontrolle des Syntheseprozesses. Im Gegensatz dazu ermöglicht die enzymatische und mikrobielle Produktion eine effizientere Herstellung, die bei niedrigeren Temperaturen ohne gefährliche Chemikalien abläuft. Die Enzyme werden aus verschiedenen Mikroorganismen u a. Arten der Gattungen *Aspergillus*, *Penicillium*, *Arthrobacter*, Milchsäurebakterien und *Actinomyceten* gewonnen. Dazu werden die Enzyme immobilisiert oder in einem Zweiphasensystem eingesetzt. Eines der ersten großtechnischen Beispiele ist die Produktion von Fructooligosacchariden (FOS) mit Hilfe einer Fructosyltransferase aus *Aspergillus* oder *Aureobasidium pullulans*. Das Produkt wird von der japanischen Firma Meiji Seika (Japan) unter dem Namen Neosugar® vermarktet. Alternativ zur Immobilisierung von Enzymen können auch ganze Zellen immobilisiert werden. So produziert die Firma M/s Cheils Foods and Chemical Company (Korea) FOS mit immobilisierten *A. pullulans* im großtechnischen Maßstab (Prapulla et al. 2000).

Um Oligosaccharide in der Lebensmittelindustrie einsetzen zu können, sollten auch als Ausgangssubstrat nur Substanzen eingesetzt werden, die als Lebensmittel zugelassen sind. Foda und Lopez-Leiva berichten von einem Verfahren, auf Molke mittels immobilisierter β -D-Galactosidase aus *Kluyveromyces lactis* in einer kontinuierlichen Fermentation Oligosaccharide zu produzieren. Die Ausbeuten lagen bei bis zu 31 % Substratumsatz (Foda et al. 2000).

Tabelle 4.5: Einteilung der kommerziell genutzten Oligosaccharide

Name	Chemische Struktur	Anzahl der wiederholten Einheiten n	Verwendung
Galactooligosaccharide	α -D-Glu(1 \rightarrow 4)- β -D-Gal(1 \rightarrow 6)] _n	n = 2-5	Prebiotikum
Lactulose	β -D-Gal(1 \rightarrow 4)- β -D-Fru	-	Prebiotikum, kalorienarmer Süßstoff, Abführmittel
Lactosaccharose	β -D-Gal(1 \rightarrow 4)- α -D-Glu(1 \rightarrow 2)- β -D-Fru	-	Prebiotikum
Fructooligosaccharide	α -D-Glu(1 \rightarrow 2)- β -D-Fru(1 \rightarrow 2)] _n β -D-Fru(1 \rightarrow 2)- β -D-Fru(1 \rightarrow 2)] _n α -D-Glu(1 \rightarrow 2)- β -D-Fru(1 \rightarrow 2)] _n	n = 2-4 n = 1-9 n = 2-9	Prebiotikum längerkettige Oligomere: Fettersatzstoff
Palatinose oder Isomaltuloseoligosaccharid	[α -D-Glu(1 \rightarrow 6)-D-Fru] _n	n = 2-4	Prebiotikum
Glycosylsaccharose	α -D-Glu(1 \rightarrow 4)- α -D-Glu(1 \rightarrow 2)- β -D-Fru	-	Zuckerfreier Süßstoff zum Kariesschutz, Inhibitor der Kristallbildung in der Lebensmittelerzeugung
Maltooligosaccharide	[α -D-Glu(1 \rightarrow 4)] _n	n = 2-7	Verwendung zur Verbesserung der Darmfunktion, allerdings ohne prebiotische Wirkung (d. h. keine Förderung des Wachstums von Bifidobakterien)
Isomaltooligosaccharide	[α -D-Glu(1 \rightarrow 6)] _n	n = 2-5	Prebiotikum
Cyclodextrine	[α -D-Glu(1 \rightarrow 4)] _n	n = 6-12	Bildung von Einschlusskomplexen mit verschiedenen organischen Substanzen, dadurch Veränderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften
Gentioligosaccharide	[β -D-Glu(1 \rightarrow 6)] _n	n = 2-5	Prebiotikum
Sojabohnen-Oligosaccharide	[α -D-Gal(1 \rightarrow 6)] _n - α -D-Glu(1 \rightarrow 2)- β -D-Fru	n = 1-2	Prebiotikum
Xylooligosaccharide	[β -Xyl(1 \rightarrow 4)] _n	n = 2-9	Prebiotikum

Glu: Glucose; Gal: Galactose; Fru: Fructose; Xyl: Xylose

Quelle: Prapulla et al. 2000

4.3.2.11 Exopolysaccharide aus Milchsäurebakterien

Milchsäurebakterien der Gattungen *Streptococcus*, *Lactobacillus* und *Lactococcus* bilden verschiedene Exopolysaccharide, die in der milchverarbeitenden Industrie genutzt werden, um die Textur fermentierter Milchprodukte wie z. B. Joghurt oder Käse zu verbessern. Diese Polymere weisen eine Vielfalt an teilweise sehr unterschiedlichen Strukturen auf. Die Monomere D-Galactose, D-Glucose und L-Rhamnose sind über α - und β -Bindungen miteinander verknüpft. Verschiedene Zucker wie Fructose, N-Acetylamino-Zucker, L-Fucose u. a. bilden Seitenketten (De Vuyst et al. 1999). Diese Bandbreite verschiedener Strukturen könnten eine Fülle neuer Anwendungsgebiete innerhalb und außerhalb der Lebensmittelindustrie eröffnen. Auch für einen Einsatz in der Biomedizin wurden erste Hinweise im Mausmodell gefunden. So konnten immunstimulierende, cytostatische und cholesterinsenkende Aktivitäten dieser Exopolysaccharide gemessen werden (Van Kranenburg et al. 1999).

Die Fermentation und Aufreinigung der Exopolysaccharide (EPS) aus Milchsäurebakterien ist wesentlich aufwändiger als beispielsweise Xanthan. Momentan liegen die Ausbeuten bei 0,5-1,5 g/l. Unter ökonomischen Gesichtspunkten müsste eine zehnfache Steigerung der Produktivität erreicht werden, um die EPS aus Milchsäurebakterien als Lebensmittelzusatzstoff einsetzen zu können (De Vuyst et al. 1999). Aus diesem Grund werden bislang nur wenige EPS aus Milchsäurebakterien industriell gefertigt. Zu ihnen gehört Dextran, ein Homopolymer bestehend aus α -1,6 verknüpfter Glucose. Dextran wird in Gelfiltrationsprodukten, als Blutvolumenersatz, in der Papier- und Metallverarbeitung und als Sirupstabilisator eingesetzt. Die chemische Veränderung kann das Anwendungsgebiet und damit den Wert des Produkts steigern, wie es beispielsweise das Dextran-Derivat Sephadex® gezeigt hat.

Auch Levan wird von Milchsäurebakterien gebildet. Es wird als biologischer Verdicker in der Lebensmittelindustrie eingesetzt. Levan kann mit einer Ausbeute von 40-70 g/l durch Fermentation von *Zymomonas mobilis* auf Zuckerrübenpress-Saft und Zuckerrübensirup gewonnen werden (Bekers et al. 1999). Als unerwünschte Prozesserschwerung bei der Papierherstellung wurde das Wachstum und die Produktion von Levan durch *Bacillus licheniformis* und *Pseudomonas fluorescens* beschrieben (Rättö et al. 2001). Reststoffe aus der Papierherstellung könnten somit ein Substrat zur Levan-Produktion bilden.

Da die Mehrzahl der EPS aus Milchsäurebakterien in der Lebensmittelindustrie eingesetzt werden, ist die Fermentation auf organischen Reststoffen nur bedingt beispielsweise bei der Verwendung von Molke sinnvoll. Stattdessen wird vermehrt an Verfahren gearbeitet, bei denen die Fermentation und EPS-Synthese direkt im herzustellenden Lebensmittel erfolgt. Beispiele dafür sind Joghurt und fermentierte Milchgetränke. Diese Vorgehensweise umgeht das Verbot, dem Lebensmittel nachträglich Stabilisatoren zuzusetzen (De Vuyst et al. 1999).

4.3.3 Zusammenfassung

Mikrobielle Exopolysaccharide werden von einer Vielzahl verschiedener Mikroorganismen gebildet. Wegen ihrer rheologischen Eigenschaften, der biologischen Ähnlichkeit zu eukaryotischen Polymeren und der Aktivitäten als Immunstimulans und Cytostatikum haben sie ein breites Einsatzspektrum u. a. in der Lebensmittelindustrie, der Papier- und Textilindustrie, der pharmazeutischen Industrie und der Erdölförderung. Industriell bedeutend sind Xanthan, Pullulan, Oligosaccharide, Gellan, Curdlan, und bakterielle Cellulose. Ihre Weltjahresproduktion beträgt jeweils bis zu 20.000 t. Mikrobielle Exopolysaccharide werden zumeist in Rührtankfermentern auf definierten Medien mit Glucose oder Saccharose als Kohlenstoffquelle hergestellt. Für hochwertige EPS-Anwendungen in der Lebensmittelherstellung und im biomedizinischen Bereich dürfte die Substitution der definierten C-Quellen durch Reststoffe nur in Ausnahmefällen in Betracht kommen, da es die Reststoffverwendung schwieriger machen würde, eine Zulassung der EPS für Lebensmittel- und medizinische Anwendungen zu erhalten. Außerdem ist für Lebensmittelanwendungen von EPS der Trend zu verzeichnen, die EPS direkt im Lebensmittel herzustellen, anstatt sie in einem separaten Verfahren zu gewinnen, um sie anschließend dem Lebensmittel zuzusetzen.

Bei der Erschließung von Anwendungen außerhalb des Lebensmittel- und Pharmabereichs treten EPS in Konkurrenz mit petrochemischen Polymeren. Wegen ihrer vergleichsweise hohen Herstellkosten und des Fehlens spezifischer Eigenschaften, die höhere Preise rechtfertigen würden, sind sie bislang auf Nischen begrenzt.

Vor diesem Hintergrund werden organische Reststoffe als billigere Substrate erforscht. Dies sind agroindustrielle Abfälle wie Melasse, Molke, Reststoffe der Zuckerrübenverarbeitung, Fruchtextrakte, Abwässer der Olivenöl-Herstellung, Abwässer aus der Textil- und Papierverarbeitung, Torfhydrolysate u. v. m.. Der großtechnische Einsatz dieser Verfahren steht bislang jedoch noch aus, da die Ausbeuten zu gering und die Verfahren somit nicht wirtschaftlich sind.

4.4 Chitin und Chitosan

4.4.1 Eigenschaften, Herstellung und Anwendungsbereiche

Chitin ist ein unverzweigtes Homopolymer, das eine ähnliche Struktur wie Cellulose aufweist und aus β -(1-4)-verknüpften N-Acetyl-D-Glucosamin-Einheiten aufgebaut ist. Es weist eine teilweise kristalline Struktur auf und ist meist zusätzlich mit anderen Polymeren wie Glucanen, Proteinen etc. verknüpft. Durch Abspaltung der Acetylketten wird Chitosan erhalten; es ist eine Sammelbezeichnung für Chitineinheiten mit niedrigem, jedoch variablem Acetylierungsgrad.

Chitin und sein Deacetylierungsprodukt Chitosan zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus, die die Nutzung dieser funktionellen Biopolymere viel versprechend erscheinen lässt (Kurita 2001, S 1924; Tsigos et al. 2000, S. 308; Kumar 2000, S. 2):

- Regenerativer Biorohstoff, der in großen Mengen vorkommt,
- Definierte chemische Struktur; im Vergleich zu Cellulose mit zusätzlicher Funktionalität durch den Besitz einer Aminogruppe,
- Vielfältige Möglichkeiten zur chemischen und/oder enzymatischen Modifikation (z. B. Hydrolyse der Hauptkette, Deacetylierung, Acylierung, Alkylierung, Bildung von Schiff'schen Basen, reduktive Alkylierung, O-Carboxymethylierung, N-Carboxyalkylierung, Silylierung, Pfropf-Copolymerisation),
- Biologische Abbaubarkeit,
- Biokompatibilität mit vielen Gewebe- und Zelltypen, nicht toxisch,
- Vielfältige Verarbeitungsmöglichkeiten (z. B. zu Pulvern, Fasern, Geweben, Gelen, Membranen, Filmen, Kugeln etc.).

Chitin kommt natürlicherweise in sehr großen Mengen vor – es ist nach der Cellulose das häufigste Polysaccharid der Biosphäre. Es ist der Hauptbestandteil von Pilzzellwänden und der Exoskelette vieler Wirbelloser (z. B. Krebse, Insekten). Exoskelette von Arthropoden bestehen zu 20-50 % ihres Trockengewichts aus Chitin (Kurita 2001, S. 1924), Pilzzellwände zu 20-40 %. Die zurzeit am einfachsten erschließbare Quelle für Chitin und daraus abgeleitete Substanzen stellen Abfälle aus der Fischereiwirtschaft dar. Etwa 10 % der angelandeten Meeresprodukte besteht aus Organismen, die reich an Chitin sind. Da die Entsorgung dieser Abfälle allein auf Grund der großen anfallenden Mengen problematisch sein kann, besteht

Interesse an einer weitergehenden Nutzung. Demgegenüber ist die Gewinnung von Chitin aus pilzlichen Quellen vernachlässigbar, wäre aber durchaus denkbar zur weitergehenden Nutzung pilzlicher Abfallbiomasse (z. B. aus der Zitronensäureproduktion).

Zurzeit werden jährlich weltweit mehr als 80.000 t Chitin aus Abfällen der Fischereiwirtschaft gewonnen (Patil et al. 2000), die insbesondere in verschiedenen US-Bundesstaaten, Japan und antarktischen Fischfangflotten anfallen. Große, weitgehend noch ungenutzte Abfallpotenziale bestehen in Norwegen, Mexiko und Chile (Kumar 2000, S. 3). Eine kommerzielle Produktion von Chitin und Chitosan wird in Indien, Japan, Polen, Norwegen und Australien betrieben (Kumar 2000, S. 3). Dies stellt eine aktuell sehr geringe Nutzung dieses Rohstoffes dar, gemessen an seinem quantitativ bedeutsamen Vorkommen und den prinzipiell vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten von Chitin und Chitosan (s. Tabelle 4.6). Die quantitativ bedeutendste Anwendung von Chitin und Chitosan stellt zurzeit die Trink- und Abwasserbehandlung dar, wo diese Substanzen als Flockulierungsmittel zur Abwasserklärung sowie zur Detoxifizierung eingesetzt werden. Darüber hinaus sind einige biomedizinische Anwendungen wie Wundabdeckungen und Wirkstofffreisetzung (Drug Delivery), Zusätze zu Körperpflegemitteln, Zusätze zu Lebensmitteln (als Ballaststoffe, zur Cholesterinsenkung) kommerzialisiert. Insbesondere werden die vielfältigen Möglichkeiten, die sich aus einer gezielten Modifikation des Chitingrundgerüsts ergeben, erst ansatzweise ausgenutzt (Kurita 2001, S. 1964). Dies liegt vor allem darin begründet, dass Chitin für Modifizierungsreaktionen vergleichsweise schwierig zugänglich ist, da es

- in wässrigen und organischen Lösungsmitteln nicht löslich ist,
- eine teilweise kristalline Struktur aufweist,
- mit weiteren Polymeren (z. B. Glucanen, Proteinen) verknüpft ist,
- nur geringe Reaktivität aufweist, unter harschen Reaktionsbedingungen aber teilweise abgebaut wird,
- regioselektive Modifikationen schwierig durchzuführen sind (Kurita 2001, S. 1923).

Voraussetzung für eine weitergehende Nutzung von Chitin und seinen Derivaten ist daher die Entwicklung von Verfahren, das kristalline Chitin in eine Form zu überführen, die effiziente Modifizierungsreaktionen ermöglicht, sowie von Verfahren zur spezifischen Modifizierung des Chitingrundgerüsts unter milden Bedingungen. Für beide Anforderungen dürften Enzyme in Betracht kommen, da sie hier möglicherweise komparative Vorteile gegenüber chemischen Verfahren aufweisen.

Tabelle 4.6: Anwendungsbereiche von Chitosanpolymeren und Chitosanoligomeren

Anwendungsbereich	Beispiel
Wasserbehandlung	Entfernung von Schwermetallen, Pestiziden, Phenolen, Proteinen, Radioisotopen, polychlorierten Biphenylen, Farbstoffen, Feststoffen aus Abwässern der Lebensmittelverarbeitung
Landwirtschaft	Beschichtung von Saatgut und Früchten, Einsatz als Dünger, Einsatz als Fungizid
Zusatz zu Lebens- und Futtermitteln	Klärung von Säften, Säureentfernung aus Getränken, Farbstabilisierung, Bestandteil von Schlankheitsmitteln zur Verringerung der Fettaufnahme bei der Verdauung, Konservierungsstoff, Antioxidans, Verwendung als Emulgator, Verdicker, Stabilisator, Futtermittel für Vieh und Fische, Ballaststoff
Biomedizin, Pharmazeutika	Behandlung von Verbrennungen, „Künstliche Haut“ als Wundabdeckung, chirurgisches Nahtmaterial, Kontaktlinsen, Membranen für Dialysegeräte, Drug Delivery Systeme, Wirkstoffe mit Antitumor-, blutgerinnungshemmender, cholesterinsenkender Wirkung
Kosmetik	Haut- und Haarpflegeprodukte
Reagenzien, Biotechnologie	Matrix zur Immobilisierung von Enzymen, Chromatografiematrix, Enzymsubstrat
andere	Fasern, Filme, Papierbeschichtungen

Quelle: Tsigos et al. 2000; Kumar 2000; Felse et al. 1999; Shahidi et al. 1999

Für die Gewinnung von Chitin, Chitosan und davon abgeleiteten Substanzen aus Abfällen der Fischereiwirtschaft werden die chitinhaltigen Abfälle zunächst gereinigt und dann mit verdünnter Salzsäure bei Raumtemperatur behandelt, um das Calciumcarbonat aus den Exoskeletten herauszulösen. Die entkalkten Schalen werden dann in 1-2-molarer Natronlauge gekocht, um Proteine und Farbstoffe zu entfernen. Das als fast farbloses Pulver anfallende Chitin wird dabei nur in geringem Maße deacetyliert. Um eine weitergehende Deacetylierung zu Chitosan zu erreichen, muss Chitin mehrere Stunden bei 100-160 °C mit starken Laugen behandelt werden. Je nach Chitinquelle und Reaktionsführung werden dabei Deacetylierungsgrade von bis zu 70-95 % erreicht, die auch bei längerer Alkalibehandlung nicht mehr ansteigen. Eine vollständige Deacetylierung kann nur durch Abtrennung der deacetylierten Fraktion und erneute Laugenbehandlung der noch acetylierten Fraktion erreicht werden. Allerdings kommt es bei der Deacetylierung auch zu einem partiellen Abbau der Hauptkette.

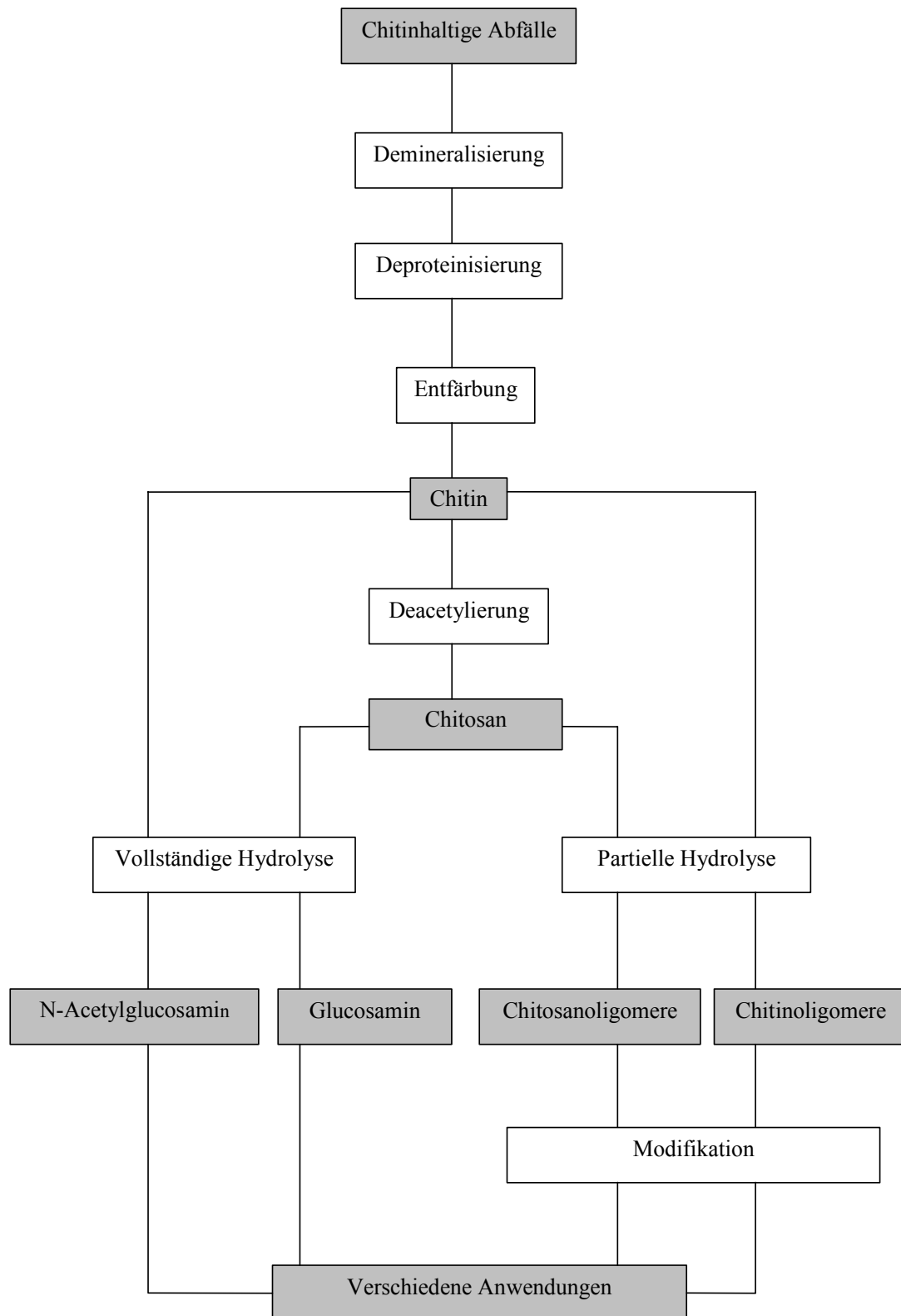
Da die glycosidischen Bindungen von Chitin und Chitosan vergleichsweise stabil gegenüber Alkali sind, erfolgt eine teilweise oder vollständige Hydrolyse vorzugsweise durch Behandlung mit Salzsäure. Durch die Säurekonzentration, die Temperatur und Behandlungsdauer kann in gewissen Grenzen beeinflusst werden, welche

Gemische von Oligo- und Monomeren das Hydrolysat bevorzugt aufweist. Eine Übersicht über diesen Prozess gibt Abbildung 4.2.

Nachteilig an diesen üblicherweise praktizierten Verfahren ist

- die Umweltbelastung durch die Verwendung starker Säuren und Laugen sowie durch den Energiebedarf für die Prozessführung bei erhöhten Temperaturen. So werden beispielsweise für eine von Garnelenpanzern ausgehende Produktion von 1 kg Chitosan, das einen Deacetylierungsgrad von 70 % aufweist, 6,3 kg Salzsäure, 1,8 kg NaOH sowie 0,5 t Prozesswasser und 0,9 t Kühlwasser benötigt (Kumar 2000, S. 3);
- die schwierige Steuerung des Prozesses, so dass stets ein mehr oder weniger heterogenes Gemisch an Produkten anfällt, deren Acetylierungs- und Oligomerisierungsgrad in weiten Grenzen variiert;
- die stoffliche Nutzung eines nur geringen Anteils des chitinhaltigen Abfallmaterials, das neben Chitin weitere Wertstoffe, wie z. B. den Farbstoff Astaxanthin sowie erhebliche Mengen an Protein enthält.

Abbildung 4.2: Prozess zur Gewinnung von Chitin und Chitinderivaten aus chitinhaltigen Abfällen



4.4.2 Biotechnische Herstellung

Es ist Gegenstand der aktuellen Forschung auszuloten, inwieweit Enzyme bei der Isolierung von Chitin, der Gewinnung von Chitosan und Derivaten sowie der gezielten Modifizierung dieser Grundkörper im technischen Maßstab zum Einsatz kommen können. Für die teilweise und vollständige Hydrolyse des Chitins kommen Komponenten des chitinolytischen Systems in Frage, das natürlicherweise in vielen Pflanzen, Insekten und Mikroorganismen vorkommt. Chitinolytische Enzyme sind aus den verschiedensten Organismen gereinigt und charakterisiert worden. In vielen Fällen wurden auch die korrespondierenden Gene kloniert, sequenziert und charakterisiert (Patil et al. 2000). Forschungsarbeiten mit dem Ziel, das Potenzial von Chitinasen für die Chitinhydrolyse im großen Maßstab auszuloten, werden dadurch behindert, dass diese Enzyme bislang nicht als Bulk-Enzyme kommerziell erhältlich sind (Zhang et al. 2001). Enzymatische Verfahren zur Hydrolyse von Chitin und Chitosan weisen gegenüber der Säurehydrolyse insbesondere dann komparative Vorteile auf, wenn höhere Oligomere mit mehr als 5 Einheiten gewünscht werden. Da es bevorzugt diese höheren Oligomere sind, die biologische Aktivität aufweisen, sind sie besonders für höherwertige Anwendungen wie biomedizinische Anwendungen und funktionelle Lebensmittel interessant (Shahidi et al. 1999, S. 47).

Für die Gewinnung von Chitosan aus Chitin kommen Chitindeacetylasen in Betracht. Chitindeacetylasen sind aus verschiedenen Pilzen gereinigt und charakterisiert worden. Sie zeichnen sich durch eine hohe Temperaturstabilität im Temperaturoptimum (50 °C), eine hohe Substratspezifität sowie eine große Variationsbreite in Bezug auf das pH-Optimum aus. Unter den eingehend charakterisierten Chitindeacetylasen sind auch solche, die keiner Endprodukthemmung durch Acetat unterliegen und daher für biotechnische Anwendungen besonders interessant erscheinen. Für verschiedene Chitindeacetylasen wurden die korrespondierenden Gene kloniert, sequenziert und charakterisiert. Auch ihre heterologe Expression in *E. coli* bzw. einer Hefe wurde durchgeführt. Um eine weitgehende enzymatische Deacetylierung des Chitins zu erzielen, ist eine Vorbehandlung des Chitins erforderlich, um die kristallinen Strukturen aufzubrechen und das gesamte Molekül dem enzymatischen Angriff überhaupt zugänglich zu machen. Es scheint sich abzuzeichnen, dass die Vorteile einer enzymatischen Deacetylierung gegenüber einer chemischen Deacetylierung insbesondere in den Fällen zum Tragen kommen, in denen eine Deacetylierung von Chitinoligomeren erfolgen soll bzw. Derivate mit einem spezifischen Deacetylierungsmuster (statt einer über das gesamte Chitinmolekül zufallsverteilten Deacetylierung) erwünscht sind (Tsigos et al. 2000, S. 310).

Im Rahmen dieses Projektes konnten keine Informationen darüber erlangt werden, inwieweit biotechnische Verfahren bei der Gewinnung von Chitin und seinen Derivaten bereits heute großtechnisch in kommerziellen Verfahren zum Einsatz kommen; zumindest scheint die Etablierung solcher Verfahren in der absehbaren Zukunft nicht unwahrscheinlich zu sein.

Erhebliches Optimierungspotenzial scheint auch noch darin zu bestehen, alle in den chitinreichen Fischereiabfällen enthaltenen Wertstoffe, insbesondere Chitin, Astaxanthin und Protein, zu nutzen. So fällt beispielsweise in einem Verfahren, das in Norwegen kommerziell betrieben wird, um Chitosan für den Einsatz in Kosmetika und Haarpflegemitteln aus Garnelenpanzern zu gewinnen, für jedes kg gewonnenes Chitosan 3 kg Protein an, das nicht verwertet wird. Die Ausbeute an Chitosan beträgt dabei nur etwa 10 % des eingesetzten Trockengewichts (Gildberg et al. 2001, S. 809). Es erwies sich jedoch als machbar, die Garnelenabfälle zunächst mit einem eiweißspaltenden Enzympräparat zu behandeln, um auf diese Weise ein hochwertiges Proteinhydrolysat zu erhalten, das beispielsweise als Futtermittelbestandteil in der Fischzucht eingesetzt werden kann. Der zusätzliche Hydrolyseschritt beeinflusste zudem die Astaxanthingewinnung aus den Garnelenabfällen positiv und beeinträchtigte weder die Chitosangewinnung noch die Chitosanqualität (Gildberg et al. 2001). Das Carotinoid Astaxanthin wird als Futtermittelzusatz in der Lachszucht verwendet, um ein farblich ansprechendes Lachsfleisch zu erzielen. Diese Ergebnisse legen eine Integration der Chitinverwertung in Fischzuchtbetriebe nahe.

4.4.3 Zusammenfassung

Chitin ist Bestandteil von Pilzzellwänden und der Exoskelette vieler Wirbelloser (z. B. Krebse, Insekten). Durch Deacetylierung von Chitin entsteht Chitosan. Zurzeit werden jährlich mehr als 80.000 t Chitin aus Abfällen der Fischereiwirtschaft gewonnen, insbesondere in Indien, Japan, Polen, Norwegen und Australien. Gemessen daran, dass Chitin nach Cellulose das zweithäufigste Polysaccharid ist und es zudem sehr vielfältig verwendbar ist, ist die aktuelle Nutzung aber sehr gering.

Zurzeit dominieren chemische Verfahren, um Chitin aus Abfallstoffen zu isolieren, um Derivate wie z. B. das Deacetylierungsprodukt Chitosan zu gewinnen und um diese Grundkörper zu modifizieren. Es ist Gegenstand der aktuellen Forschung, diese umweltbelastenden, energieintensiven, wenig spezifischen chemischen Verfahren durch enzymatische zu ersetzen. Hierbei sind Chitinasen zum gezielten hydrolytischen Abbau des Chitingerüsts und Chitindeacetylasen zur Chitosangewinnung von besonderem Interesse. Sie bergen das Potenzial einer ressourcenschonenden Prozessführung, der gezielten Herstellung bestimmter Chitin- und Chitosanderivate mit spezifischen Eigenschaften sowie der Gewinnung zusätzlicher Wertstofffraktionen (Astaxanthin, Proteinhydrolysat), die insbesondere dann sinnvoll genutzt werden können, wenn die Chitingewinnung in Fischzuchtbetriebe integriert wird.

Im Rahmen dieses Projektes konnte nicht ermittelt werden, inwieweit biotechnische Verfahren bereits heute in kommerziellen Verfahren für die Gewinnung von Chitin und seinen Derivaten zum Einsatz kommen; zumindest scheint ihre Etablierung in absehbarer Zeit nicht unwahrscheinlich zu sein.

4.5 Polyaminosäuren

4.5.1 Eigenschaften, Herstellung und Anwendungsbereiche

Polyamide sind eine Sammelbezeichnung für eine wichtige Gruppe sehr verschiedener Polymere, die dadurch gekennzeichnet sind, dass die einzelnen Polymerbausteine durch Amidbindungen miteinander verknüpft sind. Grundsätzlich unterscheidet man Homopolyamide, die nur aus einem Monomer-Typ bestehen, von Copolyamiden, die aus verschiedenen Monomeren zusammengesetzt sind. Proteine, die auch als Copolyamide aus bis zu 21 verschiedenen Aminosäuren aufgefasst werden können, stellen den Löwenanteil der von Lebewesen synthetisierten Polyamide dar. Darüber hinaus gibt es noch eine kleine Gruppe von so genannten Polyaminosäuren, die sich durch folgende, von Proteinen abweichende Eigenschaften auszeichnen (Oppermann-Sanio et al. 2002, S. 651):

- Aufbau aus nur einer Aminosäure, zumindest im Polymergerüst;
- mRNA- und Ribosomen-unabhängige, enzymkatalysierte Biosynthese;
- Variationen in der Kettenlänge und im Molekulargewicht;
- Amidbindung nicht ausschließlich zwischen α -Amino- und α -Carboxylgruppe, sondern auch zwischen funktionellen Gruppen in Seitenketten (z. B. β - und γ -Carboxyl- und ϵ -Aminogruppen).

Die zurzeit bekannten, natürlich vorkommenden Polyaminosäuren sind Polyglutaminsäure, Polylysin und Cyanophycin. Tabelle 4.7 gibt eine Übersicht über die Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten dieser natürlich vorkommenden Polyamide.

4.5.2 Biotechnische Herstellung

Die biotechnische Herstellung von Polyglutaminsäure und Polylysin konkurriert mit der chemischen Polymerisierung; die biotechnische Herstellung dieser Polymere zu kommerziellen Zwecken wird von zwei japanischen Firmen betrieben (s. Tab. 4.7). Polyglutaminsäure und Polyasparaginsäure werden als biologisch gut abbaubare Substitute für bestimmte Anwendungen von Polyacrylaten diskutiert, bei denen die biologische Abbaubarkeit besondere Vorteile bieten dürfte. So findet beispielsweise die von der Firma Bayer unter dem Handelsnamen Baypure® DS hergestellte Polyasparaginsäure Verwendung als Dispergiermittel in Waschmitteln.

Für das Ziel, ein biotechnisches Verfahren für die zurzeit chemisch synthetisierte Polyasparaginsäure zu entwickeln, ist das Polyamid Cyanophycin von besonderem Interesse, da es chemisch in eine Polyasparaginsäure mit reduziertem Arginingehalt

umgewandelt werden kann. Die Forschungsarbeiten zur biotechnischen Cyanophycinherstellung befinden sich jedoch noch in einem vergleichsweise frühen Stadium. Da Cyanobakterien für eine biotechnische Anwendung sehr ungünstige Eigenschaften aufweisen (phototroph, schwer zu kultivieren, langsames Wachstum, nur sehr geringe Zelldichte von ca. 1-2 g Trockensubstanz pro Liter), wird im Hinblick auf eine mögliche großtechnische Produktion der Ansatz verfolgt, die Cyanophycin-Biosynthesegene aus Cyanobakterien zu isolieren und heterolog in biotechnisch besser geeigneten Produktionsorganismen zu exprimieren. Inzwischen sind verschiedene rekombinante *E. coli*-Stämme konstruiert worden, die Cyanophycin zu synthetisieren vermögen. Dabei wurden mit Cyanophycinendkonzentrationen von bis zu 26 % der Trockenmasse höhere Endkonzentrationen als mit Cyanobakterien erreicht (8-18 % der Trockenmasse), jedoch nur auf vergleichsweise teuren komplexen Medien (Oppermann-Sanio et al. 2002, S. 16). Um das Potenzial biotechnischer Verfahren zur Cyanophycinherstellung weiter auszuloten, werden zurzeit folgende Strategien verfolgt:

- Optimierung der Kulturbedingungen für rekombinante *E. coli*-Stämme mit dem Ziel, höhere Ausbeuten bei niedrigeren (Substrat)-Kosten zu erreichen,
- Konstruktion von Cyanophycinproduktionsstämmen in industriell häufig genutzten Bakterienarten (z. B. *Ralstonia eutropha*, *Bacillus*, *Corynebacterium glutamicum* und *Pseudomonas*),
- biotechnische Herstellung von Cyanophycin im kg-Maßstab für die Charakterisierung der technisch relevanten Polymereigenschaften, z. B. in Abhängigkeit von der Länge des Polymers.

Diese Forschungsarbeiten werden von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe gefördert und auch in Kooperation mit der Firma Bayer durchgeführt. Zurzeit ist noch offen, inwieweit sich hierdurch mittelfristig das Potenzial eröffnet, die derzeitige chemische Synthese von Polyasparaginsäure durch ein biotechnisches Verfahren auf der Basis regenerativer Rohstoffe zu substituieren. Zur Eignung von Reststoffen als Substrat liegen kaum Informationen vor; es wurde die Biosynthese von Polyglutaminsäure ausgehend von Gülle untersucht mit dem Ziel, den darin enthaltenen Ammoniumstickstoff in die Depotform Polyglutaminsäure zu überführen (Pötter et al. 2001).

Tabelle 4.7: Übersicht über Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten von Polyaminosäuren

Eigenschaft	Polyglutaminsäure	Polylysin	Cyanophycin
Aufbau und Struktur	Aufbau aus L-Glutaminsäureeinheiten, die über die α -Amino- und γ -Carboxylgruppe amidisch miteinander verbunden sind	Aufbau aus L-Lysineinheiten, die über die α -Carboxyl- und ϵ -Aminogruppe amidisch miteinander verbunden sind	Aufbau aus L-Asparaginsäureeinheiten, wobei L-Argininreste mit der β -Carboxylgruppe der L-Asparaginsäure verknüpft sind
Polymergröße, Molekulargewicht	700-7000 Glutaminsäureeinheiten	ca. 25-30 Lysineinheiten	90-360 Einheiten; 25-100 kDa; Verhältnis Asp:Arg etwa 1:1
Natürliche Produktionsorganismen	verschiedene <i>Bacillus</i> -Arten <i>Sporosarcina halophila</i> , <i>Planococcus halophila</i> aus der Gruppe der halophilen Eubakterien	<i>Streptomyces albulus</i> spp. <i>lysinopolymers</i> Stamm 346 (und davon abgeleitete Mutanten)	die meisten Cyanobakterien
Lokalisation	extrazellulär	extrazellulär	intrazellulär
Physiologische Funktion	Pathogenitätsfaktor; Matrix zur Verankerung der Bakterien auf ihrem Substrat; externe C- und N-Reserve; Erhöhung der Wasserverfügbarkeit für halophile Bakterien	Hemmung des Wachstums von Konkurrenten	Intrazelluläre Stickstoffreserve
technisch interessante Eigenschaften	biologisch abbaubar Polyanion hohe Wasserabsorptionskapazität hohe Viskosität	biologisch abbaubar Polykation antimikrobielle Eigenschaften hohe Wasserabsorptionskapazität	biologisch abbaubar besondere Löslichkeitseigenschaften: wasserlöslich bei saurem und basischem pH, unlöslich bei neutralem pH

Fortsetzung Tabelle 4.7

Eigenschaft	Polyglutaminsäure	Polylysin	Cyanophycin
Biotechnische Herstellung	Biotechnische Herstellung konkurriert mit chemischer Polyglutaminsäuresynthese Fermentative Herstellung ausgehend von hohen Konzentrationen der Kohlenstoffquellen (Glucose, Glycerin, Citrat, Glutamat); Polymerkonzentrationen von 20-50 g/l erzielbar Kommerzielle biotechnische Herstellung durch Meiji Seika Kaisha Ltd. (Japan)	Biotechnische Herstellung konkurriert mit chemischer Polylysynthese Fermentativ Polymerkonzentrationen von etwa 20 g/l erzielbar Kommerzielle biotechnische Herstellung durch Chisso Corporation (Japan)	Cyanobakterien für kommerzielle Produktion ungeeignet; zurzeit werden die Biosynthesegene in etablierten Produktionsorganismen (z. B. <i>E. coli</i> , <i>Corynebacterium glutamicum</i> , <i>Ralstonia eutropha</i> , <i>Pseudomonas</i>) heterolog zur Expression gebracht, um mit diesen rekombinanten Produktionsstämmen fermentative Verfahren zu entwickeln.
(Mögliche Anwendungsbereiche)	bioabbaubares, nicht-toxisches Dispergiermittel als Substitut für Polyacrylate		Dispergiermittel
	Ca-Chelator zur Wasserenthärtung		Ca-Chelator zur Wasserenthärtung (nach Entfernung der Argininreste) als Waschmittelbestandteil
	Flockungsmittel (Abwasserreinigung)		
	Verdickungsmittel für Lebensmittel- und Kosmetikanwendungen		
	Superabsorber	Superabsorber	
	Biomaterial für Drug Delivery	Biomaterial für Drug Delivery und Tissue Engineering	
	Depotform für Ammoniumstickstoff aus Gülle	Futtermittelzusatz zur Erhöhung des Nährwerts lysinreicher Futtermittel	

Quelle: Eigene Zusammenstellung von Informationen aus Oppermann-Sanio et al. 2002

4.5.3 Zusammenfassung

Die zurzeit bekannten, natürlich vorkommenden Polyaminosäuren sind Polyglutaminsäure (PGA), Polylysin (PL) und Cyanophycin (bestehend aus Asparaginsäuregerüst mit Argininresten). Cyanophycin wird intrazellulär, Polylysin und Polyglutaminsäure werden extrazellulär akkumuliert. Cyanophycin und Polyglutaminsäure werden als biologisch abbaubare Substitute für bestimmte Polyacrylanwendungen diskutiert. PGA wird fermentativ von der japanischen Firma Meiji Seika Kaisha Ltd., PL von der japanischen Chisso Corporation hergestellt. Für eine möglicherweise kommerziell interessante Herstellung von Cyanophycin kommen Cyanobakterien, die natürlichen Cyanophycinproduzenten, nicht in Betracht. Es ist Gegenstand der aktuellen Forschung, Cyanophycin heterolog in biotechnisch gut etablierten Produktionsorganismen (*E. coli*, *Corynebacterium glutamicum*, *Ralstonia eutropha*, *Pseudomonas*) herzustellen und die Potenziale zu einem scale-up abzuschätzen. Zur Eignung von Reststoffen als Substrat liegen kaum Informationen vor; es wurde die Biosynthese von PGA ausgehend von Gülle untersucht, mit dem Ziel, den darin enthaltenen Stickstoff in die Depotform PGA zu überführen.

4.6 Milchsäure, Polymilchsäure und Polylactide (PLA)

4.6.1 Eigenschaften, Herstellung und Anwendungsbereiche von Milchsäure

Milchsäure (2-Hydroxypropionsäure, $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$) ist eine ubiquitär und natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäure, die eine wichtige Rolle im Stoffwechsel der meisten Organismen spielt. Milchsäure kommt in zwei optisch aktiven Formen vor: L(+)-Milchsäure und D(-)-Milchsäure. Für Milchsäure gibt es drei Haupteinsatzbereiche:

- Verwendung als Säuerungsmittel, Geschmacksstoff und Konservierungsmittel vor allem in der Lebensmittelindustrie, aber auch in der pharmazeutischen, Textil- und Lederindustrie.
- Verwendung als Ausgangsstoff für die Synthese von Chemikalien. Neben der Herstellung von Milchsäureestern als umweltfreundliche Lösungsmittel (Datta et al. 1997) kann Milchsäure katalytisch zu Acetaldehyd umgewandelt, zu Acrylsäure (Kap. 4.13) dehydriert, mit Wasserstoff zu Propylenglycol reduziert, zu 2,3-Pentandion kondensiert sowie zu Pyruvat oxidiert werden (Varadarajan et al. 1999, S. 846-847). Acrylsäure und Propylenglycol sind wichtige Bausteine für Polymere.
- Baustein für das biologisch abbaubare Polymer Polylactid bzw. Polymilchsäure (s. Kap. 4.6.4).

Ihr Weltproduktionsvolumen wird auf 80.000 t/Jahr geschätzt (Hofvendahl et al. 2000, S. 87).

Milchsäure wird im industriellen Maßstab sowohl chemisch als auch biotechnisch hergestellt. Kommerzielle chemische Synthesen gehen von Lactonitril aus, das zu Milchsäure hydrolysiert wird. Dabei fällt grundsätzlich das Racemat an, was für Anwendungen, in denen optisch reine Milchsäure eingesetzt werden soll, eine nachfolgende Racemattrennung erfordert. Weitere chemische Synthesen zur Herstellung von Milchsäure haben keine kommerzielle Bedeutung erlangt (Weissermel et al. 1998, S. 333). Der Anteil synthetisch hergestellter Milchsäure am Gesamtweltmarkt ist gering; er liegt bei etwa 10 %; es dominieren mit etwa 90 % des Weltproduktionsvolumens biotechnische Verfahren zur Milchsäureherstellung (Datta et al. 1995; Hofvendahl et al. 2000, S. 87).

4.6.2 Biotechnische Herstellung von Milchsäure

Zur biotechnischen Herstellung von Milchsäure sind eine Vielzahl von Mikroorganismen befähigt. Für eine industrielle Produktion sind insbesondere Milchsäurebakterien von Interesse. Es handelt sich um grampositive, nicht-sporenbildende, fakultativ anaerobe Bakterien, die sich durch eine hohe Säuretoleranz (Überlebensfähigkeit bei $\leq \text{pH } 5$) sowie ein komplexes Wachstoffsstoffbedürfnis (insbesondere für B-Vitamine und Aminosäuren) auszeichnen. Die Milchsäurebakterien unterscheidet man danach, welche Stoffwechselwege sie zur Umsetzung von Zuckern zu Milchsäure nutzen. Homofermentative Milchsäurebakterien bauen Glucose über die Glycolyse ab, und das alleinige Fermentationsprodukt ist L-Milchsäure. Heterofermentative Milchsäurebakterien nutzen den Phosphoketolaseweg; als Fermentationsprodukte treten äquimolare Mengen von Milchsäure, CO_2 und Ethanol oder Acetat auf. Das Verhältnis von Ethanol zu Acetat hängt vom Redoxpotenzial des Systems ab (Hofvendahl et al. 2000, S. 88). Heterofermentative Milchsäurebakterien liefern ein racemisches Gemisch aus L- und D-Milchsäure oder hauptsächlich D-Milchsäure, wobei das Verhältnis wesentlich vom pH-Wert und dem Alter der Bakterienkultur abhängt (Jacobsen 2000). Andere Milchsäurebakterien führen eine gemischte Säuregärung durch. Milchsäurebakterien können ein weites Spektrum an Kohlenstoffquellen als Substrate nutzen, so z. B. Melasse, Stärke, Molke, Rüben- und Rohrzucker. Zur Deckung der komplexen Nährstoffansprüche der Milchsäurebakterien müssen dem Fermentationsmedium in der Regel noch Hefeextrakt oder Proteinhydrolysate zugesetzt werden.

Industrielle Milchsäureproduktionsverfahren umfassen die folgenden Schritte (Hofvendahl et al. 2000, S. 87):

- Vorbehandlung des Substrats, ggf. Hydrolyse zu Zuckern,
- Fermentation der Zucker zu Milchsäure,
- Abtrennung der Bakterienmasse und fester Partikel vom Fermentationsmedium,
- Aufarbeitung und Reinigung der Milchsäure.

Ein Standardverfahren, das etwa zu Beginn der 1990er-Jahre eingesetzt wurde, war eine mehrtägige Batch-Fermentation in Anwesenheit eines Überschusses an Calciumcarbonat zum Abpuffern der gebildeten Milchsäure. Um das im Hinblick auf die spätere Aufarbeitung der Milchsäure unerwünschte Ausfallen des Calciumlactats zu verhindern, wurde die Fermentation so geführt, dass Milchsäureendkonzentrationen von ca. 10 g/l bei einer 90 %igen Ausbeute (w/w, bezogen auf die eingesetzte C-Quelle) erreicht wurden. Nach Abtrennung der Biomasse durch Filtration wurde Schwefelsäure zugesetzt, um das Calciumlactat in Milchsäure und unlöslichen Gips zu überführen. Weitere Aufreinigungs- und Konzentrierungsschritte schließen sich an, um letztlich ein hitzestabiles, reines, weißes Produkt zu erhalten. Wesentliche ökonomische und ökologische Nachteile dieses konventionellen fermentativen Ver-

fahrens liegen in den aufwändigen Reinigungs- und Konzentrierungsschritten für die Milchsäure sowie in den erheblichen Mengen des anfallenden Gipses, die entsorgt werden müssen.

Seitdem wurden technologische Verbesserungen dieser Verfahren vorgenommen. So können beispielsweise Produktkonzentrationen von 90 g/l erreicht werden. Stämme mit hohen Produktionsraten (> 5 g/l h) stehen zur Verfügung, und Umsetzungsraten von etwa 90 % der eingesetzten Substratkohlenhydrate in Milchsäure können erzielt werden (Datta et al. 1995; Hofvendahl et al. 2000). Die bislang höchsten Werte, die in der Literatur berichtet werden, sind

- Milchsäurekonzentrationen von 771 g/l, die durch kontinuierliche Entfernung der Säure durch Extraktion erzielt wurden,
- maximale Produktionsraten von 52-144 g Milchsäure/l h, die durch Rückführung der Biomasse und dadurch sehr hohe Zelldichten erreicht wurden (Hofvendahl et al. 2000, S. 89).

Um Milchsäurefermentationen im Hinblick auf maximale Milchsäureendkonzentration, Produktionsrate sowie Ausbeute an Milchsäure bezogen auf das eingesetzte Substrat zu optimieren, müssen folgende Einflussgrößen berücksichtigt werden (Hofvendahl et al. 2000):

- *Wahl eines geeigneten Produktionsstammes.* Im Hinblick auf das gewünschte Milchsäureisomer ist es wichtig, entweder ein homo- oder ein heterofermentatives Milchsäurebakterium auszuwählen. In der Regel weisen Stämme, die hohe Milchsäureendkonzentrationen und Ausbeuten erreichen, auch hohe Produktionsraten auf.
- *C- und N-Quelle.* Auf die Kohlenstoffquelle wird ausführlich in Kap. 4.6.3 eingegangen. In der Regel werden die höchsten Milchsäurekonzentrationen und –ausbeuten mit Glucose als C-Quelle erzielt. In der Regel müssen die komplexen Wachstoffsbedürfnisse der Milchsäurebakterien durch komplexe N-Quellen wie Hefeextrakt, Pepton, Fleischextrakt oder Malzextrakt gedeckt werden, um hohe Produktionswerte erzielen zu können.
- *Immobilisierung und Zellrückführung.* Um die Fermentationsleistung durch Erhöhung der Zelldichte zu erhöhen, stehen prinzipiell die Möglichkeiten der Immobilisierung und der Zellrückführung zur Verfügung. Im Vergleich zu freien Zellen konnte durch Immobilisierung jedoch keine signifikante Erhöhung der Milchsäureausbeute und -produktionsrate erzielt werden. Demgegenüber erwies sich die Zellrückführung als geeigneteres Mittel, um höhere Milchsäurekonzentrationen bei zumindest gleicher oder höherer Ausbeute zu erzielen. Hierbei werden Zelldichten von 50-100 g/l erreicht (Hofvendahl et al. 2000, S. 96).
- *pH-Wert, Milchsäuregewinnung.* Fermentationen, in denen der pH-Wert konstant gehalten wird, ergeben bessere Resultate als Fermentationen ohne pH-

Kontrolle. Hierfür wird traditionellerweise $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eingesetzt, wodurch jedoch bei der Gewinnung der Milchsäure große Mengen an Gips anfallen. Bessere Alternativen stellen NH_4CO_3 oder CaCO_3 dar, die zur Bildung von Ammoniumsulfat, das als Dünger verwendet werden kann, oder zu gasförmigem CO_2 führen. Noch günstiger ist die kontinuierliche Entfernung der Milchsäure durch Extraktion oder Elektrodialyse. Durch die Integration von Mikrofiltration und Elektrodialyse mit bipolaren Membranen in einen kontinuierlichen Milchsäurefermentationsprozess konnte beispielsweise die Aufarbeitung der Milchsäure wesentlich vereinfacht und der Anfall von Gips vermieden werden (Börgardts 1996). Ein Hemmnis für die letztere Option stellen jedoch die vergleichsweise hohen Membrankosten dar. Cargill hat 1996 ein Verfahren zum Patent angemeldet, durch das fermentativ erzeugte Milchsäure durch CO_2 -gestützte Trialkylaminextraktion von der Kulturbühe getrennt werden soll, wodurch erhebliche Einsparungen an Rohstoffen und eine Verringerung der entstehenden Abfälle erzielbar sein sollen. Diese Technologie kommt wahrscheinlich in der auf eine Jahresproduktion von 34.000 t Milchsäure ausgelegten Milchsäurefermentationsanlage der Firmen PURAC biochem und Cargill in Blair, Nebraska, USA (s. u.) zum Einsatz (Holbert 1997; Bray 1998).

- *Verfahrensführung.* Als günstig erweisen sich „semikontinuierliche“ Verfahren wie z. B. Fed-batch-Prozesse und/oder Verfahren mit Zellrückführung. In der Regel sind sie reinen Batch-Prozessen sowie kontinuierlichen Verfahren überlegen.
- *Kontamination, Produktreinheit.* Ein Problem bei der homofermentativen Milchsäurefermentation kann auch die Kontamination mit heterofermentativen Milchsäurebakterien sein, wodurch unerwünschte Milchsäureracemate entstehen können. Mögliche Lösungsansätze liegen in der Verwendung von thermophilen Milchsäurebakterien (Danner et al. 1998a).

4.6.3 Nutzung von Reststoffen als Substrat

Grundsätzlich können Milchsäurefermentationen mit den unterschiedlichsten Substraten, die reich an Kohlenhydraten sind, hergestellt werden (s. Tab. 4.8). Für industrielle Milchsäurefermentationen werden häufig reine Zuckerlösungen als Substrat eingesetzt, da auf diese Weise sehr reine Milchsäure herstellbar ist und die Aufreinigungskosten gering gehalten werden können. Für die Herstellung von PLA werden sehr reine Milchsäurechargen benötigt. Möglicherweise werden bei der Verwendung kostengünstigerer C-Quellen als reine Zucker aber noch Verfahrensschritte notwendig, die einen Aufschluss bzw. eine Vorbehandlung des Substrats für die eigentliche Milchsäurefermentation bewirken, so z. B. eine (enzymatische) Hydrolyse stärke- oder cellulosehaltiger Substrate. Für eine großtechnische Produktion muss im Einzelfall geprüft werden, ob die niedrigeren Substratkosten den erhöhten Aufwand für die Substrataufbereitung und die Produktreinigung aufwiegen.

Umfangreiche Erfahrungen liegen für die Nutzung von Molke, Melasse sowie Stärke aus Weizen, Mais, Cassava, Kartoffel, Reis, Roggen, Hirse und Gerste als Substrat vor. In Abhängigkeit vom verwendeten Produktionsstamm kann Stärke direkt als Substrat eingesetzt werden, oder es ist eine Hydrolyse erforderlich. Es sind sowohl Prozesse entwickelt worden, in denen diese Hydrolyse in einem der Fermentation vorgeschalteten Schritt erfolgt als auch Prozesse, in denen die Hydrolyse simultan mit der Milchsäurefermentation durchgeführt wird (so genannte SSF-Prozesse; saccharification simultaneously with fermentation) (Hofvendahl et al. 2000, S. 91).

So liegen beispielsweise Untersuchungen zur Umsetzung von Weizen- (Hofvendahl et al. 1997) und Roggenmehl zu Milchsäure vor. In einer 50 l-Modellanlage am Agrartechnischen Institut Bornim in Zusammenarbeit mit dem Berliner Anlagenbau-Unternehmen Inventa-Fischer GmbH & Co KG wurde in einer kontinuierlichen Fermentation von Roggenmehl sehr reine Milchsäure hergestellt. Im Anschluss erfolgt die chemisch-technische Polymerisation. Hochrechnungen ergaben, dass mit diesem Verfahren bei einer Jahreskapazität von 3000 t/Jahr unter Berücksichtigung der Rohstoff-, Betriebs- und Investitionskosten Polylactid zu Kosten von rund 2,15 €/kg Polylactid hergestellt werden könnte (Anonymous 2000c). Ein industrielles Milchsäureproduktionsverfahren mit einer Kapazität von 35.000 t/Jahr auf der Basis von Maisstärke befindet sich in Blair, Nebraska, USA im Aufbau (O'Brien 2000).

Während die Verfahrensentwicklung auf der Basis glucose- oder stärkehaltiger Substrate schon weit fortgeschritten erscheint, liegen weniger umfangreiche Erfahrungen zur Umsetzung cellulosehaltiger bzw. lignocellulosehaltiger Abfälle vor. Orientierende Untersuchungen mit cellulosehaltigen Abwässern aus der Papierherstellung, aus der Behandlung von Siedlungsabfällen bzw. mit Altpapier im Labormaßstab wurden publiziert (Nakasaka et al. 1999; Schmidt et al. 1997; WO96/17949 1996). Sie weisen auf die Notwendigkeit einer hydrolytischen Vorbehandlung der Substrate vor der eigentlichen Milchsäurefermentation hin, die unumgänglich sein dürfte. Im Prinzip müssten hier ähnliche Entwicklungen, wie sie bei der Ethanolproduktion (s. Kap. 5.2) skizziert werden, zur Anwendung kommen können. Neben der Säurehydrolyse spielt für einen effizienten Prozess auch der Schwermetallgehalt des Abfalls eine wichtige Rolle. Verfahrenstechnische Ansätze zur Entfernung von toxischen Schwermetallresten in Abwasserschlamm wurden im Patent WO96/17949 1996 durch die Verwendung von Ionenaustauscherharzen beschrieben. Ein Hemmnis für die Verwendung hydrolysierten lignocellulosehaltiger Abfälle stellt der hohe Gehalt an Pentosen dar, die von konventionellen Milchsäurebakterien nicht oder nur schlecht als C-Quelle verwertet werden. Thermophile Bakterien, die zur Milchsäurebildung aus diesen Pentosen befähigt sind, wurden isoliert (Danner et al. 1998b).

Tabelle 4.8: Orientierende Übersicht über Substrate, deren Nutzung für die fermentative Milchsäure-Produktion untersucht wird

Substrat- gruppe	Substrat	beispielsweise erwähnt in Referenz
Zucker	Glucose	Hofvendahl et al. 2000; Datta et al. 1995; Kamm et al. 2000
	Saccharose	Hofvendahl et al. 2000; Datta et al. 1995
	Galactose	
	Fructose	
	Maltose	
	Lactose	
	Xylose	
	Mannose	
	Melasse	Hofvendahl et al. 2000; Datta et al. 1995; Litchfield 1996
	Zuckerrüben	O'Brien 2000; Ohman 2000; Litchfield 1996
	Molke	Hofvendahl et al. 2000; Börgardts 1996; Litchfield 1996
Stärke	Stärke aus Weizen, Mais, Cassava, Kartoffel, Reis, Roggen, Hirse und Gerste	Hofvendahl et al. 2000
	Weizenmehl	Hofvendahl 1998
	Roggenmehl	Anonymous 2000b; Anonymous 2000c; Anonymous 2000a; Hagen 2000
	Maisstärke	Gerngross et al. 2000; O'Brien 2000; Ohman 2000
	Kartoffelstärke	Litchfield 1996
	Cyanobakterienbiomasse aus „Algen“-blüten	Dwi et al. 2001
(Ligno)- Cellulose- haltige Sub- strate	Pflanzliche landwirtschaftliche Abfälle	O'Brien 2000; Ohman 2000; Litchfield 1996
	Feste Siedlungsabfälle, Klärschlamm	WO96/17949 1996
	Altpapier	Schmidt et al. 1997
	Klärschlamm aus der Papierherstellung	Nakasaki et al. 1999
	Biomasse aus Schilfgras, Birkenholz	Perttunen et al. 2001
	Sulfitablaugen	Litchfield 1996

4.6.4 **Eigenschaften, Herstellung und Anwendungsbereiche von PLA**

Mit Polymilchsäure und Polylactid (abgekürzt PLA für poly lactic acid) werden chemisch gleiche Makromoleküle bezeichnet, die aus Milchsäureeinheiten aufgebaut sind, sich jedoch in der Art ihrer Herstellung unterscheiden. Biopolymeren auf PLA-Basis wird ein großes ökonomisches Potenzial zugemessen. Seit Jahren liegen umfangreiche Erfahrungen mit dem Einsatz von PLA-Produkten im medizinischen Bereich und entsprechende kommerzielle Anwendungen vor, so z. B. ihre Verwendung als biokompatible und biologisch abbaubare Implantate zur Osteosynthese, als Drug Delivery Systeme und als Trägersystem für das Tissue Engineering. Auf Grund des hohen Preises für PLA blieb sein Einsatz aber bisher weitgehend auf diese hochpreisigen Spezialanwendungen beschränkt.

Nach Experteneinschätzung handelt es sich bei PLA um den aussichtsreichsten Kandidaten unter den biologisch abbaubaren Werkstoffen, dem ein weiteres Eindringen in den Verpackungsmarkstoffmarkt gelingen könnte (Jacobsen 2000). Als marktnahe Anwendungspotenziale werden im Verpackungsbereich Kunststoffverpackungen insbesondere für Lebensmittel und Getränke, Bonbonpapiere sowie Artikel für Haushalt und Büro genannt. Im Fasersektor liegen mögliche Anwendungsoptionen in der Herstellung von Fasern, Bekleidung und Teppichwaren, die sich durch Eigenschaften wie Knitterfestigkeit, guter Griff und Fall, guter Feuchtheithaushalt und Elastizität auszeichnen (Ohman 2000). Der europäische Markt für PLA-basierte Polymere wurde 1997 auf 40.000 t im Jahr 2000 und 107.000 t im Jahr 2005 geschätzt (Hakola 1997, zitiert in Kamm et al. 2000). Durch die Wahl geeigneter Co-Monomere können mit PLA bzw. seinen Blends Kunststoffe mit Eigenschaften hergestellt werden, die denen erdölbasierter Kunststoffe, wie z. B. Polyethylenterephthalat (PET), Polystyren oder auch PVC vergleichbar sind (Datta et al. 1995).

Als komparative Vorteile von PLA gegenüber vergleichbaren erdölbasierten Kunststoffen werden genannt (Datta et al. 1995; Jacobsen 2000; Gerngross et al. 2000):

- Das Monomer Milchsäure kann aus pflanzlichen Rohstoffen erzeugt werden. Die Herstellung erfolgt überwiegend ausgehend von Zucker als Basisrohstoff, doch sind prinzipiell auch landwirtschaftliche Produkte und Abfallstoffe verwendbar.
- Die Eigenschaften von PLA sind bekannt und durch gängige Techniken veränderbar. Es ist seit Jahrzehnten aus der medizinischen Anwendung bekannt. Das thermische, chemische und mechanische Verhalten sowie das Abbauverhalten sind weitgehend erforscht.
- PLA ist mit allen herkömmlichen Kunststoffverarbeitungsverfahren verarbeitbar. Deshalb kann es für unterschiedlichste Produkte eingesetzt werden.

- PLA ist biologisch abbaubar und kompostierbar. Aber auch in anderen Entsorgungswegen wie Deponierung und Verbrennung verhält sich PLA neutral oder unschädlich. Auch chemisches und stoffliches Recycling von PLA ist denkbar.

Die Eigenschaften des PLA hängen unter anderem davon ab, welche Isomere der Milchsäure in die Polymerisation eingesetzt werden. Die Herstellung von PLA erfordert die Polymerisation von Milchsäure zu Polymilchsäure oder Polylactid. In einem ersten Verfahrensschritt wird Milchsäure hergestellt. Sie wird anschließend polymerisiert. Dabei ist es von Bedeutung, welche Milchsäureisomere in die Polymerisation eingesetzt werden, da durch die Isomere die Kristallinität und damit der Schmelzpunkt des resultierenden Polymers beeinflusst wird (Lunt 1998). Diese Polymerisation kann auf zwei Wegen erfolgen (Jacobsen 2000):

- Direkte Erzeugung eines Polymers aus Milchsäure durch eine Polykondensationsreaktion,
- Herstellung durch Ringöffnungspolymerisation über den Umweg über das zyklische Dimer der Milchsäure, das Dilactid. Es wird üblicherweise in einem zweistufigen Prozess hergestellt, wobei zunächst Oligolactide hergestellt und anschließend zu Dilactiden gespalten werden (Kamm et al. 2000). Anschließend erfolgt die Ringöffnungspolymerisation, die üblicherweise durch organometallische Verbindungen katalysiert wird.

Der Vorteil der Polykondensationsverfahren ist, dass dabei hochmolekulare reine Polymere entstehen, die weder Katalysatorreste noch Fremdstoffe enthalten und daher in allen Einsatzbereichen Anwendung finden können. Nachteilig ist, dass sie in Lösungsmitteln stattfinden muss, da das Lösungsmittel zur Aufnahme und zum Abtransport des bei der Kondensationsreaktion entstehenden Wassers benötigt wird. Daher ist die Einbindung in eine bestehende Chemieanlage erforderlich. Polykondensationsreaktionen ohne Lösungsmittel haben bis heute keine industrielle Anwendung gefunden, da die Reaktionszeiten zu lang bzw. die erzielbaren Molekulargewichte zu niedrig waren. Die Produktionskosten für das Polykondensationsverfahren mit Lösungsmittel liegen bei > 3 €/kg Polymilchsäure bei Produktionen ab 5-10.000 Jahrestonnen Polymer und etwa 2,5 €/kg bei Produktionsanlagen bis zu 50.000 Jahrestonnen (Jacobsen 2000).

Komparative Vorteile der Ringöffnungspolymerisation liegen darin, dass keine niedermolekularen Komponenten während der Aufbaureaktion entfernt werden müssen. Damit lässt sich die Ringöffnungspolymerisation in Masse, und zwar prinzipiell sowohl in diskontinuierlichen Batch- als auch kontinuierlichen Reaktorverfahren durchführen. Stand der Technik sind Batchverfahren, die jedoch bei hohen Produktionsraten und großen Reaktoren schwierig zu beherrschen sind. Ein großtechnisch realisiertes Verfahren zur kontinuierlichen Ringöffnungspolymerisation von Lactiden beinhaltet einen Rohrreaktor, bei dessen Durchströmung das Polymer ge-

bildet wird. Von Nachteil ist die lange Reaktionszeit und damit die benötigte Größe des Reaktors (Jacobsen 2000).

Forschungs- und Optimierungsbedarf besteht noch bei der Herstellung der Lactide und der Polymere, insbesondere durch kontinuierliche Verfahren (Jacobsen 2000). Die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe fördert seit Sommer 2000 ein Verbundvorhaben zur Generierung von Spinnvliesstoffen aus neuartigen, biologisch abbaubaren PLA-Homo- und Copolymeren sowie aus PLA-Blends. In den drei Teilvorhaben geht es um die Herstellung entsprechender Polymere und Blends sowie deren Verarbeitung zu Fäden bzw. Spinnvliesstoffen.

4.6.5 Ökonomische und ökologische Aspekte

Bislang werden nur geringe Mengen an PLA produziert, vor allem für spezielle bzw. medizintechnische Anwendungen, so z. B. durch Boehringer Ingelheim und den niederländischen Milchsäurespezialisten Purac. Weltweit führend bei der Herstellung von PLA für den Verpackungs- und Fasermarkt dürfte das US-amerikanische Unternehmen Cargill Dow Polymers (CDP) sein. CDP ist ein 50:50 Joint Venture von Cargill Inc. mit besonderen Kompetenzen im Bereich der Verarbeitung landwirtschaftlicher Produkte und The Dow Chemical Company mit Kompetenzen in der Polymerchemie und -Produktion. CDP hat einen biotechnischen Prozess zur großtechnischen Herstellung von PLA entwickelt, der unter dem Warenzeichen NatureWorks™ vermarktet wird (OECD 2001, S. 87ff.). Eine semikommerzielle Anlage mit einer Kapazität von rund 4.000 t/Jahr befindet sich in der Nähe von Minneapolis (Anonymous 1996).

Zurzeit wird in Blair, Nebraska, die weltweit erste großtechnische Produktionsanlage für NatureWorks gebaut, die 2002 in Betrieb gehen soll. An diesem Standort ist bereits eine Maisstärkefabrik vorhanden. Im April 2002 ging eine PLA-Produktionsanlage mit einer Jahreskapazität von 140.000 Tonnen NatureWorks™ PLA in Betrieb, Ende 2002 soll eine Milchsäureproduktionsanlage mit einer anfänglichen Kapazität von 35.000 t folgen (Holbert 1997; O'Brien 2000). Rohstoffbasis für diese Anlage ist auf Grund der geringen Kosten und leichten Verfügbarkeit Maisstärke. Aktuelle Forschungsarbeiten bei CDP zielen darauf ab, den Prozess so zu modifizieren, dass eine Vielzahl stärke- oder zuckerhaltiger Rohstoffe als Substrat dienen kann, so z. B. Weizen, Zuckerrüben oder landwirtschaftliche Abfälle (Ohman 2000). In dieser Anlage wird aus Mais zunächst Maisstärke gewonnen, diese verzuckert und daraus durch ein fermentatives Verfahren Milchsäure hergestellt. Die Milchsäure wird zu Dilactid umgesetzt und durch Vakuumdestillation gereinigt. Anschließend erfolgt die Ringöffnungspolymerisation durch einen lösungsmittelfreien Schmelzprozess (<http://www.cdply.com>).

Über die Herstellungskosten des Cargill-Verfahrens liegen uns keine Informationen vor. In Deutschland wurden auf einer Datenbasis, die an einer 50-l-Anlage zur PLA-Herstellung aus Roggenmehl gewonnen wurde, Herstellungskosten von rund 2,15 €/kg Polylactid bei einer Jahresproduktion von 3.000 t hochgerechnet (Anonymous 2000c), bei einer Großproduktion könnte der Preis sogar auf 1,20 €/kg gesenkt werden (Anonymous 2000a).

In jüngster Zeit wurden Daten vorgelegt, die daran zweifeln lassen, dass Biopolymere auf Basis nachwachsender Rohstoffe grundsätzlich und sozusagen „von Natur aus“ zur Schonung von Ressourcen und zur Minderung des CO₂-Ausstoßes beitragen – vielmehr sei eine differenzierte Betrachtung sowie eine spezifische Optimierung des biotechnischen Prozesses notwendig (Gerngross 1999; Gerngross et al. 2000; Dove 2000; Cargill Dow 2000; Cargill Dow 2001). Die für PLA ermittelten ökologischen Kenngrößen werden ausführlich in Kapitel 6 dargelegt und diskutiert.

4.6.6 Zusammenfassung

Das Weltproduktionsvolumen von Milchsäure beträgt zurzeit etwa 80.000 t/Jahr; davon werden etwa 90 % fermentativ produziert. Neben ihrer direkten Verwendung, vor allem in der Lebensmittelindustrie, kann Milchsäure auch als Ausgangsstoff für Polymersynthesen eingesetzt werden. So kann Milchsäure katalytisch zu den Polymerbausteinen Acrylsäure und Propylenglycol umgewandelt oder zu Polylactiden polymerisiert werden.

Polymilchsäure bzw. Polylactide (PLA) sind biologisch abbaubare Polyester der Milchsäure, denen ein großes ökonomisches Potenzial zugemessen wird. Seit Jahren ist PLA als biologisch abbaubares Spezialpolymer im medizinischen Bereich etabliert (Implantate, Drug Delivery, Trägersysteme im Tissue Engineering). Seine Etablierung im Massen-Verpackungs- und Faserbereich steht bevor; eine PLA-Produktionsanlage mit einer Kapazität von 140.000 t/Jahr ging im April 2002 in Blair, Nebraska, USA in Betrieb (Cargill-Dow Polymers). Dort erfolgt die Milchsäureproduktion ausgehend von Maisstärke; eine Erweiterung der nutzbaren Substrate auf Weizen, Zuckerrüben sowie landwirtschaftliche Abfälle (z. B. ganze Maispflanzen) ist Gegenstand aktueller Entwicklungsarbeiten.

Der Stand der tatsächlich bei der industriellen Milchsäurefermentation breit zum Einsatz kommenden Technik liegt hinter dem Stand von Wissenschaft und Forschung deutlich zurück. Prinzipiell ist ein breites Spektrum an Substraten (und Reststoffen) durch Milchsäurebakterien für die Milchsäureproduktion nutzbar; großtechnisch sind aber nur hexosehaltige, meist reine Substrate im Einsatz. Als problematisch für einen wirtschaftlichen Prozess erweisen sich die sehr hohen Qualitätsanforderungen an die Reinheit der Milchsäure für die anschließende Umsetzung zu Polylactid und das Wuchsstoffbedürfnis der Milchsäurebakterien.

4.7 1,3-Propandiol

4.7.1 Eigenschaften, Herstellung und Anwendungsbereiche

1,3-Propandiol ($\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$; Trimethylenglycol) ist ein zweiwertiger Alkohol, der auf Grund seiner Bifunktionalität in vielfältiger Weise verwendet werden kann. Insbesondere durch seine zwei OH-Gruppen hat 1,3-Propandiol hervorragende Eigenschaften für vielfältige Synthesereaktionen, insbesondere für die Herstellung neuartiger Kunststoffe. Die Verwendung von 1,3-Propandiol blieb jedoch lange Zeit weitgehend auf Schmierstoffadditive und die Lackindustrie begrenzt, da die in den 1960er-Jahren betriebene 1,3-Propandiol-Herstellung durch Acrolein-Hydratation wegen unzureichender Kosteneffizienz und Produktqualität die Erschließung breiterer Märkte nicht zuließ und 1972 als unwirtschaftlich aufgegeben wurde. Anfang der 1990er-Jahre ermöglichten es jedoch Durchbrüche bei der Hydroformylierungskatalyse, dass die 1,3-Propandiol-Produktion wieder aufgenommen wurde (Anonymous 1997). Heute stehen drei chemische Herstellungswege für 1,3-Propandiol zur Verfügung, die auf der katalytischen Umsetzung von petrochemischen Ausgangsstoffen beruhen (Chotani et al. 2000, S. 444):

- Ethylenoxid wird katalytisch in der Gegenwart von Phosphin, Wasser, Kohlenmonoxid, Wasserstoff und einer Säure zu 1,3-Propandiol umgewandelt (Shell-Verfahren) (Chotani et al. 2000, S. 444; Weissermel et al. 1998, S. 181). Das Verfahren zeichnet sich durch hohe Ausbeuten und gute Katalysator-Recyclingraten aus. Nachteilig ist hingegen der hohe Preis für das Edukt Ethylenoxid, seine Explosivität sowie der hohe Druck von 75-150 bar, bei dem die Reaktion durchgeführt wird (Grothe 2000, S. 4-6).
- Acrolein wird zu 3-Hydroxypropionaldehyd durch Säurekatalyse hydratisiert und anschließend an einem Ni/Träger-Katalysator zu 1,3-Propandiol hydriert (Degussa-Verfahren) (Colin et al. 2000; Weissermel et al. 1998, S. 317). Vorteilhaft an diesem Verfahren sind seine – im Vergleich zum Shell-Verfahren – niedrigen Rohstoffkosten und die Durchführbarkeit bei moderaten Drücken. Nachteilig sind die starke Giftigkeit von Acrolein sowie die niedrigen 1,3-Propandiol-Ausbeuten. Sie sind zum einen durch acroleinverbrauchende Nebenreaktionen bedingt. Zum anderen muss, um eine hinreichende Selektivität zu erzielen, die Hydratisierung bereits bei einem niedrigen Umsatz beendet werden (Grothe 2000, S. 5-6).
- Kohlenwasserstoffverbindungen wie Glycerin werden katalytisch in Gegenwart von Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu 1,3-Propandiol umgesetzt (Chotani et al. 2000, S. 444).

Nachteile dieser chemischen Verfahren liegen generell in der Abhängigkeit von petrochemischen Rohstoffen, in der relativ geringen Stereoselektivität zwischen den 1,3-Propandiol-Isomeren und in den daraus resultierenden hohen Produktaufreinigungskosten (Zeng et al. 2000). Außerdem wird die hohe Energieintensität als Nachteil angeführt (Chotani et al. 2000, S. 445).

Begünstigt durch die verbesserten Herstellverfahren hat 1,3-Propandiol in den letzten Jahren zunehmend an industrieller Bedeutung gewonnen. Die Jahresproduktion von 1,3-Propandiol durch Shell wird von Wittlich et al. mit 2.300 t/Jahr 1,3-Propandiol angegeben (Anonymous 1997); andere Quellen sprechen von einem Anstieg der Produktionsmenge von 100 t/Jahr 1991 auf mehr als 50.000 t/Jahr 1999 (Zeng et al. 2000). Zu den aktuellen Anwendungen von 1,3-Propandiol zählen (Colin et al. 2000; Barbirato et al. 1998; Papanikolaou et al. 2000; Zeng et al. 2000):

- Vorstufe bei der Herstellung von Feinchemikalien für die chemische und pharmazeutische Industrie,
- Lösungsmittel,
- polyglycol-ähnliches Feuchthaltemittel, unter anderem für kosmetische Anwendungen,
- Einsatz als Kettenverlängerer bei der Polyurethansynthese,
- Herstellung biologisch abbaubarer Werkstoffe. Kunststoffe, die auf 1,3-Propandiol und Dicarboxylsäuren basieren, zeichnen sich im Vergleich zu vollsynthetischen Polymeren durch bessere Bioabbaubarkeit aus. Ein Beispiel hierfür sind Thermoplaste, die aus 1,3-Propandiol und Bernsteinsäure in Kombination mit aromatischen Urethansegmenten herstellbar sind.
- Herstellung neuartiger Polyester, insbesondere Polypropylenterephthalat (Synonym: Polytrimethylenterephthalat). Dieser Polyester ist ein Copolymer aus der petrostämmigen Terephthalsäure (einem Benzolring mit zwei Carboxylgruppen) und 1,3-Propandiol (Currie et al. 2000). Im Vergleich zu PET (Polyethylenterephthalat) weist Polypropylenterephthalat bessere chemische und mechanische Eigenschaften auf (Barbirato et al. 1998). Generell zeichnen sich Polymere, die aus 1,3-Propandiol hergestellt sind, gegenüber ähnlichen Kunststoffen auf der Basis von 1,2-Propandiol, Butandiol oder Ethylenglycol durch bessere Produkteigenschaften und Lichtstabilität aus (Papanikolaou et al. 2000).

Dabei ist die in den letzten Jahre zu verzeichnende Markterweiterung für 1,3-Propandiol ganz wesentlich auf die Kommerzialisierung des neuartigen Polyesters Polypropylenterephthalat (PPT) zurückzuführen, der trotz sehr günstiger Polymereigenschaften erst kommerzialisiert werden konnte, als effiziente 1,3-Propandiol-Syntheseverfahren zur Verfügung standen. Es ist davon auszugehen, dass PPT in den kommenden Jahren große Teile des PET- und Nylonmarktes erobern wird

(Grothe 2000, S. 2). Aktivitäten zur Etablierung von 1,3-Propandiol- und PPT-Produktionsprozessen gibt es bei Dow Chemicals, Union Carbide und Hoechst Celanese; marktführend sind zurzeit die Unternehmen Shell und DuPont. Beide stellen 1,3-Propandiol gegenwärtig chemisch-synthetisch auf Basis von Erdöl her und vermarkten PTT unter den Handelsnamen Corterra® bzw. Sorona®¹².

4.7.2 Biotechnische Herstellung

4.7.2.1 Übersicht

Dass 1,3-Propandiol biotechnisch herstellbar ist, ist seit langem bekannt. Bedingt durch die Marktausweitung für 1,3-Propandiol und davon abgeleitete Polyester ist in jüngerer Zeit das Interesse daran gewachsen, biotechnische Produktionsverfahren auf der Basis von Biomasserohstoffen zu entwickeln, die mit der chemisch-synthetischen Produktion von 1,3-Propandiol konkurrieren können. Grundsätzlich kommen drei verschiedene biotechnische Herstellungswege in Betracht:

- Fermentative Herstellung von 1,3-Propandiol ausgehend von Glycerin als alleiniger Kohlenstoffquelle.
- Fermentative Herstellung von 1,3-Propandiol ausgehend von Glucose in einem zweistufigen Verfahren oder durch Mischkulturen.
- Direkte Fermentation von Zuckern durch gentechnisch veränderte Mikroorganismen.

Die fermentative Herstellung von 1,3-Propandiol ausgehend von Glycerin ist intensiv untersucht und optimiert worden. Nachteilig an diesem Verfahren ist der vergleichsweise hohe Preis für das Substrat Glycerin und seine – im Vergleich zu Glucose – eingeschränkte Mengenverfügbarkeit. Da die Rohstoffkosten mit etwa 50 % den Hauptanteil an den 1,3-Propandiol-Herstellkosten ausmachen, wäre eine biotechnische 1,3-Propandiol-Herstellung ausgehend von Glucose wirtschaftlich attraktiv (eine nähere Betrachtung der wirtschaftlichen Aspekte erfolgt in Kap. 4.7.3). ~~Aus diesem Grund~~ wird auch versucht, 1,3-Propandiol ausgehend von

¹² Shell hat Polypropylenterephthalat (PPT) 1995 unter dem Handelsnamen Corterra auf den Markt gebracht. 1996 wurde eine Corterra-Produktionsanlage in Point Pleasant, West Virginia, USA in Betrieb genommen, die etwa 5.500 t PPT jährlich produzieren soll. Seit 1999 produziert Shell etwa 70.000 t/Jahr 1,3-Propandiol in Geismar, Louisiana, USA. Mitte der 1990er Jahre hat DuPont die 1,3-Propandiol-Produktion von Degussa am Standort Wesseling akquiriert. Dort wird 1,3-Propandiol ausgehend von Acrolein mit einer Jahreskapazität von 9.000 t/Jahr hergestellt. Es wird in einer im Jahr 2000 in Betrieb genommenen kontinuierlichen Polymerisierungs-Anlage in Kinston, North Carolina, USA, zu Sorona polymerisiert. Die anfängliche Kapazität liegt bei 12.000 t/Jahr mit der Option, eine Erweiterung auf 50.000 t/Jahr an demselben Standort vorzunehmen. Die Polymerisierungsanlage in Kinston kann auch auf 1,3-Propandiol, das aus regenerativen Quellen stammt, umgestellt werden. Dies ist für das Jahr 2003 geplant (Quelle: verschiedene Pressemitteilungen von DuPont aus dem Internet).

Aus diesem Grund wird auch versucht, 1,3-Propandiol ausgehend von Kohlenhydraten fermentativ herzustellen.

Zwar kann Glycerin fermentativ aus Kohlenhydraten hergestellt (Kap. 4.12) und das Glycerin anschließend fermentativ zu 1,3-Propandiol umgesetzt werden, jedoch ist kein natürlich vorkommender Organismus bekannt, der den gesamten Syntheseweg von Glucose zu 1,3-Propandiol ausführen kann. Eine 1,3-Propandiolsynthese ausgehend von Glucose oder anderen Kohlenhydraten müsste jedoch durch ein zweistufiges Verfahren möglich sein, in dessen erster Stufe Glucose durch einen Glycerinproduzenten zu Glycerin umgesetzt wird und das Glycerin in einer zweiten Stufe durch einen 1,3-Propandiolproduzenten zu Propandiol fermentiert wird. Grundsätzlich sollte auch eine einstufige Prozessführung unter Verwendung einer Mischkultur aus Glycerin- und 1,3-Propandiol-Produzenten möglich sein. Die dritte Strategie zielt darauf ab, die beiden Stoffwechselwege zur Synthese von Glycerin aus Glucose sowie zur Umsetzung von Glycerin zu 1,3-Propandiol, die natürlicherweise in verschiedenen Organismen vorliegen, durch Pathway Engineering in einem einzigen Organismus zu vereinigen. Der aktuelle Stand von Forschung und Entwicklung zu diesen drei Strategien wird in den folgenden Abschnitten 4.7.2.2 bis 4.7.2.4 dargestellt.

Eine wesentliche Herausforderung für ein kommerziell nutzbares biotechnisches Verfahren dürfte auch in der Etablierung eines kosteneffizienten Aufreinigungsverfahrens bestehen, das 1,3-Propandiol in der für die Polyester- und Faserherstellung erforderlichen Reinheit von $> 99\%$ liefert. Ein solches Aufreinigungsverfahren muss in der Lage sein, Glucose und/oder Glycerin und 1,3-Propandiol voneinander zu trennen. Prinzipiell kommen Extraktion, Adsorption und Destillation in Frage. Eine Destillation bietet sich wegen der weit auseinander liegenden Siedepunkte zunächst zwar an. Wegen der hohen Siedepunkte von Glycerin und 1,3-Propandiol ($214\text{ }^{\circ}\text{C}$) muss aber zunächst eine große Menge Wasser vom Produkt abgetrennt werden. Der daraus resultierende hohe Energieaufwand lässt andere Trennverfahren aus ökonomischen und ökologischen Gründen wünschenswert erscheinen (Wittlich 2001, S. 17). Eventuell könnte auch eine Trennung durch Pervaporation möglich sein. Der Einsatz von Zeolithmembranen wurde erprobt (Li et al. 2001). Eine ein- oder zweistufige Flüssig-Flüssig-Extraktion, kombiniert mit einem Destillationsschritt wird als interessant eingestuft (Barbirato et al. 1998, S. 289).

4.7.2.2 Herstellung aus Glycerin als Kohlenstoffquelle

Zur Umwandlung von Glycerin zu 1,3-Propandiol sind verschiedene Mikroorganismen aus der Gruppe der Enterobakterien (z. B. *Citrobacter*, *Klebsiella*, *Enterobacter*) sowie der Clostridien befähigt, auch für *Lactobacillus* wurde dies beschrieben (Papanikolaou et al. 2000, S. 193; Barbirato et al. 1998, S. 282). Am intensivsten untersucht sind *Clostridium butyricum* und *Klebsiella pneumoniae*. Tabelle 4.9

gibt eine Übersicht über die produktionsrelevanten Eigenschaften dieser beiden Mikroorganismen.

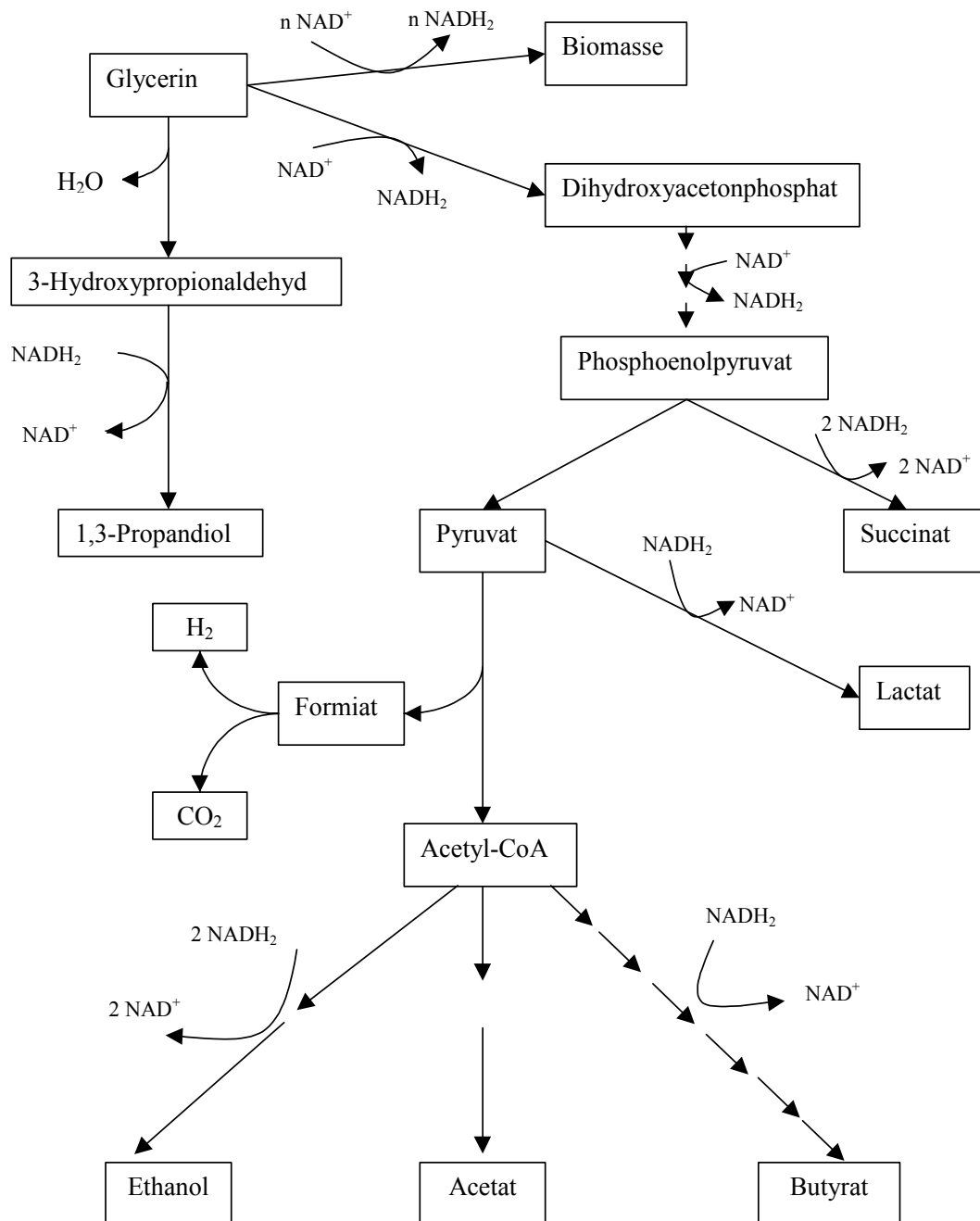
Tabelle 4.9: Produktionsrelevante Eigenschaften von 1,3-Propandiol-Produzenten

Organismus Eigenschaft	<i>Clostridium butyricum</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>
Handhabbarkeit	schwieriger, da strikt anaerob	leicht, da fakultativ anaerob
Bewertung der biologischen Sicherheit	eingestuft in die niedrigste Risikoklasse S1	eingestuft in die Risikoklasse S2, da potenziell pathogen
Produktionskennzahlen		
substratbezogene Produktausbeute	0,5 g PDO/g Glycerin	0,5 g PDO/g Glycerin
Endkonzentration	60 g PDO/l	70 g PDO/l
max. Wachstumsrate	0,35 h ⁻¹	0,5 h ⁻¹
Endproduktdiversität	klein	groß
Nebenprodukte	Butyrat, Acetat, Ethanol	Acetat, Ethanol, 2,3-Butandiol

Quelle: Grothe 2000, S. 15; ergänzt. PDO = 1,3-Propandiol

Glycerin gelangt durch erleichterte Diffusion in die Zelle und wird im anaeroben Stoffwechsel in zwei verschiedene katabolische Stoffwechselwege eingespeist (Abb. 4.3): Der reduktive Ast führt in zwei Enzymreaktionen über 3-Hydroxypropionaldehyd zu 1,3-Propandiol. Für die Reduktion von 3-Hydroxypropionaldehyd zu 1,3-Propandiol werden Reduktionsäquivalente benötigt, die im oxidativen Ast des Glycerinstoffwechsels generiert werden. In diesem Ast wird Glycerin zum zentralen Zwischenprodukt Pyruvat umgesetzt, das weiter zu Essigsäure, Buttersäure, CO₂, Wasserstoff, sowie ggf. Lactat, Succinat, Butanol, 2,3-Butandiol, Formiat und Ethanol verstoffwechselt wird (Grothe 2000, S. 8-9). Die Ausbeute an 1,3-Propandiol wird vor allem von der Verfügbarkeit von NADH₂ bestimmt, die wesentlich vom Muster der gebildeten Nebenprodukte abhängt. Dieses wiederum hängt vor allem vom gewählten Mikroorganismus ab, wird aber zusätzlich durch weitere Faktoren (s. u.) bestimmt (Biebl et al. 1999). Bei Enterobakterien sind die Hauptprodukte 1,3-Propandiol und Acetat, Nebenprodukte sind Lactat, Formiat, Succinat und Ethanol; Glycerinfermentationen mit *Clostridium butyricum* ergeben 1,3-Propandiol als Hauptprodukt, Butyrat und Acetat als Nebenprodukt sowie CO₂ und H₂ (Barbirato et al. 1998, S. 287).

Abbildung 4.3: An der von Glycerin ausgehenden 1,3-Propandiolherstellung beteiligte Stoffwechselwege



Quelle: Grothe 2000, S. 9; Wittlich 2001, S. 10, verändert und ergänzt

Die anaerobe, fermentative 1,3-Propandiol-Herstellung aus Glycerin wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht und sukzessive optimiert. Dabei wurden gute Kenntnisse zum anaeroben Glycerinstoffwechsel, zu kinetischen Daten sowie zu den Fermentationsprozess beeinflussenden Faktoren erarbeitet (Wittlich 2001, S. 1; Chotani et al. 2000, S. 445). Zahlreiche Untersuchungen befassen sich mit der Optimierung der mikrobiellen Glycerinumwandlung zu 1,3-Propandiol. Sie umfassen u. a.

- die Suche nach besonders effizienten, auch thermophilen und für Kontaminationen weniger anfälligen Produktionsorganismen (s. z. B. (Wittlich et al. 2001a)),
- der Optimierung von Produktionsorganismen durch klassische Mutagenese und Selektion oder unter Einsatz gentechnischer Methoden. So wurden beispielsweise die korrespondierenden Gene der Enzyme, die an der Umwandlung von Glycerin zu 1,3-Propandiol beteiligt sind, aus verschiedenen Organismen kloniert und charakterisiert. Es handelt sich um eine Vitamin B12-abhängige Glycerindehydratase sowie eine NAD-abhängige Dehydrogenase (Chotani et al. 2000, S. 445), die in *Klebsiella* unter der Kontrolle zweier verschiedener Promotoren stehen und in verschiedene Richtungen transkribiert werden. Ein modifiziertes Operon, in dem die Gene unter der Kontrolle desselben Promotors stehen, wurde konstruiert und in *E. coli* exprimiert. Es führte zu einer mäßigen 1,3-Propandiol-Produktion (Skraly et al. 1998),
- die Erhöhung der Produktivität durch Optimierung der Prozessführung (Fed-batch, kontinuierlich statt Batch-Verfahren, Hochzelllichtfermentation, Immobilisierung),
- die Überwindung der Produkthemmung durch 1,3-Propandiol und weitere Hemmungen, die noch nicht vollständig bekannt sind (Colin et al. 2000, S. 202), z. B. durch Selektion von 1,3-propandiolresistenter Produktionsorganismen,
- die Verwendung von Cosubstraten. Grundsätzlich kann keine vollständige, stöchiometrische Umsetzung des Glycerins zu 1,3-Propandiol erreicht werden, wenn es als alleinige C-Quelle dient, da dafür zusätzliche Reduktionsäquivalente benötigt werden, die aus der Oxidation des Glycerins stammen. Diese Limitierung durch Reduktionsäquivalente kann – zumindest teilweise – überwunden werden, indem ein Cosubstrat wie z. B. Glucose gefüttert wird, das vollständig oxidiert werden soll, um zusätzliche Reduktionsäquivalente für die 1,3-Propandiol-Synthese bereit zu stellen. Verschiedene Cosubstrate wurden getestet und beeinflussten die Ausbeute positiv. Wegen Glucosehemmung und Nebenproduktbildung erwiesen sie sich aber nur in beschränktem Maße als geeignet (Chotani et al. 2000, S. 445).

Mit dem Ziel, die fermentative 1,3-Propandiol-Produktion zu optimieren, wurden sowohl Batch- und Fed-batch-Fermentationen sowie kontinuierliche Kulturen mit und ohne Zellrückführung durchgeführt; meist kamen dabei *Clostridium butyricum* und *Klebsiella pneumoniae* zum Einsatz. Unter vergleichbaren Kulturbedingungen

können mit beiden Stämmen ähnliche 1,3-Propandiol-Endkonzentrationen von 50-75 g/l und volumetrische Produktivitäten (Größenordnung 1,0-2,5 g 1,3-Propandiol/l h) erzielt werden. In einem scale up auf 2000 l wurden Produktivitäten von 2,8 g/l und h erreicht (Papanikolaou et al. 2000, S. 193). Andere berichten von 0,95-1,32 g/l und h (Barbirato et al. 1998, S. 289) im Labormaßstab. Die substratbezogene Produktausbeute $Y_{p/s}$ liegt im Bereich von 0,48-0,76 mol 1,3-Propandiol/mol Glycerin (dies entspricht 37,2-58 Gew%) (Chotani et al. 2000, S. 445; Grothe 2000, S. 10-11). Allerdings werden mit *Klebsiella* in der Regel niedrigere substratbezogene Produktausbeuten als mit *C. butyricum* erreicht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass *Klebsiella* in stärkerem Ausmaß Nebenprodukte bildet, die keine Reduktionsäquivalente für die 1,3-Propandiol-Produktion liefern (Barbirato et al. 1998, S. 287). Unter Abwägung aller vorteilhaften und nachteiligen Eigenschaften der beiden Produktionsorganismen (s. Tab. 4.9) erscheint *C. butyricum* für großtechnische Fermentationen besser geeignet (Deckwer 1995; Barbirato et al. 1998).

In Verbindung mit Zellrückhaltung oder Immobilisierung werden in kontinuierlichen Kulturen höhere Produktivitäten als in Batch- oder Fed-batch-Kulturen erreicht. Die bisher höchste Produktivität von bis zu 35 g 1,3-Propandiol/l h wurde mit immobilisierten Zellen von *C. butyricum* berichtet. Allerdings verteuern die niedrige 1,3-Propandiol-Konzentration von ca. 25 g/l und der erforderliche hohe Glycerinüberschuss (> 40 g/l) die technische Aufarbeitung, so dass kontinuierlich geführte Verfahren bislang nicht in den Pilotmaßstab übertragen wurden (Grothe 2000, S. 10).

Darüber hinaus muss das Verfahren so geführt werden, dass die Konzentration inhibierender Substrate und Produkte möglichst gering gehalten wird, auch wenn produkttolerante Produktionsstämme eingesetzt werden. Nach aktuellem Kenntnisstand ist ein einfacher Fed-batch bzw. ein repeated Fed-batch mit pH-Wert-gekoppelter Fütterung die Prozessstrategie der Wahl für eine Maßstabsvergrößerung. Mit dieser Verfahrensführung können maximale Produktkonzentrationen und Ausbeuten bei akzeptablen Raum/Zeit-Ausbeuten und möglichst geringer Substratinhibierung erzielt werden (Grothe 2000, S. 10).

Die meisten Forschungsarbeiten werden mit reinem Glycerin durchgeführt, da industrielles Rohglycerin signifikante Hemmwirkungen, bedingt durch die bei der Umesterung freigesetzten Salze, auf das Zellwachstum ausübt. Diese Glycerinchargen sind jedoch für eine großtechnische Herstellung zu teuer, um ein Verfahren zu entwickeln, das konkurrenzfähig gegenüber petrochemischen Synthesewegen oder der biotechnischen Herstellung ausgehend von Glucose ist. Kostengünstigere Glycerinchargen sind so genannte Rohglycerine. Es handelt sich um aufkonzentrierte Chargen mit etwa 60 % Glycerin, die mit rund 250 €/Tonne Glycerin gehandelt werden. Noch niedriger sollten die Kosten für die direkt in Fettspaltungsprozessen anfallenden Glycerinwässer sein, die keiner weiteren Aufkonzentrierung unterzogen werden (s. auch Kap. 4.7.3). Während die Fettindustrie große Anlagen betreibt, die

darauf ausgerichtet sind, das anfallende Glycerin zu Glycerin von Pharma- und Lebensmittelqualität aufzuarbeiten, besteht diese Infrastruktur in den relativ kleinen Anlagen zur Herstellung von Rapsölmethylester nicht. Diese haben eine Jahreskapazität von etwa 50.000 t Biodiesel/Jahr, so dass etwa 5.000 t Glycerin in Form von Glycerinwasser anfallen, für das entsprechende Nutzungsmöglichkeiten fehlen. Zurzeit wird das Glycerinwasser verbrannt oder auch dem Tierfutter beigemischt, weil es unwirtschaftlich wäre, diese Menge zu einer Aufarbeitungsanlage zu transportieren. Allerdings sind nur wenige *Clostridium*-Stämme bekannt, die auch auf Rohglycerin wachsen (Papanikolaou et al. 2000, S. 193). Es lassen sich jedoch 1,3-Propandiol-Produktionsstämme durch Screening isolieren, die auch diese preiswerten, verunreinigten Glycerinchargen effizient zu 1,3-Propandiol umzusetzen vermögen (Wittlich et al. 2001b, Vorlop, persönliche Mitteilung). Für eine wirtschaftliche 1,3-Propandiolproduktion müsste man allerdings eine Anlage in einer Größenordnung betreiben, die etwa 50.000-60.000 t Glycerin/Jahr umsetzt. Inwieweit das mit den derzeitigen, 10-mal kleineren Biodieselanlagen kompatibel wäre, ist eine offene Frage.

4.7.2.3 Herstellung durch zweistufige Verfahren oder Mischfermentationen

Wegen des hohen Anteils der Substratkosten an den 1,3-Propandiol-Herstellungskosten ist es ökonomisch interessant, anstelle des Glycerins kostengünstigere Substrate zu verwenden. Hierfür kommen Glucose und andere Kohlenhydrate in Betracht. Da es keinen natürlich vorkommenden Organismus gibt, der den gesamten Syntheseweg von Glucose zu 1,3-Propandiol ausführen kann, ist eine 1,3-Propandiolsynthese ausgehend von Glucose in einem zweistufigen Verfahren denkbar: in einer ersten Stufe wird Glucose durch einen Glycerinproduzenten zu Glycerin umgesetzt. Das Glycerin wird in einer zweiten Stufe durch einen 1,3-Propandiolproduzenten zu 1,3-Propandiol verstoffwechselt. Die prinzipielle Durchführbarkeit eines solchen zweistufigen Verfahrens wurde unter Verwendung von *Saccharomyces cerevisiae* als Glycerinproduzenten und *Klebsiella pneumoniae* als 1,3-Propandiolproduzenten gezeigt (Chotani et al. 2000, S. 445). Noch nicht geklärt ist, ob in diesem zweistufigen Verfahren eine zwischenzeitliche Aufreinigung oder Aufkonzentrierung des Glycerins erfolgen muss (Wittlich 2001, S. 9). Grundsätzlich sollte auch eine einstufige Prozessführung unter Verwendung einer Mischkultur aus Glycerin- und 1,3-Propandiol-Produzenten möglich sein. Hierbei dürfte die Abstimmung der beiden aufeinander folgenden Schritte schwierig sein. So müssen wahrscheinlich Substrat- und Produkthemmungen überwunden werden, um ausreichende Ausbeuten und Produktivitäten erzielen zu können (Chotani et al. 2000, S. 445).

4.7.2.4 Herstellung durch Pathway Engineering

Mit dem Ziel, 1,3-Propandiol ausgehend von kostengünstigeren Substraten als Glycerin herzustellen, wird ein gentechnischer Ansatz verfolgt, der das Prinzip der Co-Substrate und der Mischkultur aufgreift. In diesem Ansatz sollen die beiden Stoffwechselwege zur Synthese von Glycerin aus Glucose sowie zur Umsetzung von Glycerin zu 1,3-Propandiol, die natürlicherweise in verschiedenen Organismen vorliegen, in einem einzigen Organismus vereint werden. Hierdurch soll eine bessere Kontrolle der Kohlenstoff- und Energieflüsse und damit eine höhere Effizienz der Substratumwandlung zu 1,3-Propandiol erreicht werden.

Dieser Ansatz wird seit Mitte der 1990er-Jahre von den Unternehmen DuPont in enger Kooperation mit Genencor verfolgt. Ziel ist die Entwicklung eines großtechnischen Verfahrens, in dem 1,3-Propandiol biotechnisch ausgehend von Maisstärkehydrolysat in einer für die Polymerisation geeigneten Quantität und Qualität hergestellt wird, um es anschließend für die Herstellung des DuPont-Polymers Sorona® einzusetzen. Hierfür wurde ein auf fünf Jahre angelegtes Projekt mit 30 Mitarbeitern aufgelegt (Grothe 2000, S. 6).

Für die Vereinigung der beiden relevanten Stoffwechselwege in einem Organismus gibt es prinzipiell drei Möglichkeiten (Chotani et al. 2000, S. 444ff.; Cameron et al. 1998):

- Einbau des Glucose-zu-Glycerinweges in einen guten 1,3-Propandiol-Produzenten (z. B. *Klebsiella*),
- Einbau des Glycerin-zu-1,3-Propandiolweges in einen guten Glycerinproduzenten (z. B. *Saccharomyces*) (Skrally et al. 1998; Cameron et al. 1998),
- Einbau beider Wege in einen Organismus, der natürlicherweise weder Glycerin noch 1,3-Propandiol produziert.

Zunächst wurden die ersten beiden Möglichkeiten von Genencor und DuPont durchgeführt. Tatsächlich ließ sich die Produktion von 1,3-Propandiol aus Glucose durch die rekombinanten Stämme demonstrieren, doch gab es Probleme mit der natürlichen Regulation dieser Stoffwechselwege. Daher wurde die dritte Möglichkeit ebenfalls erprobt: *E. coli*, das natürlicherweise weder Glycerin noch 1,3-Propandiol produziert und daher geringere Regulationsprobleme erwarten lässt, wurden Gene des Glycerinwegs aus *Saccharomyces cerevisiae* und des 1,3-Propandiol-Wegs aus *Klebsiella pneumoniae* eingebaut. Mit einem derartigen rekombinanten Stamm wurde eine 1,3-Propandiol-Produktion aus Glucose erreicht, die der 1,3-Propandiol-Herstellung aus Glycerin durch natürliche 1,3-Propandiol-Produzenten gleichwertig oder sogar überlegen sein soll (Chotani et al. 2000, S. 446). Nähere Angaben zu den Eigenschaften dieses Stammes sind nicht publiziert; unter nicht näher bezeichneten Kulturbedingungen wurden mit einem rekombinanten *E. coli*-Stamm in einer Fed-batch-Kultur innerhalb von 40 h etwa 130 g/l

1,3-Propandiol ausgehend von Glucose produziert (Chotani et al. 2000, S. 446). Im Beispielteil eines 2001 von DuPont und Genencor veröffentlichten Patents werden ebenfalls Daten zu einer Fermentation mit einem gentechnisch veränderten *E. coli* angegeben. Hierbei wird bei aerobem Wachstum auf Glucose bis zu 129 g 1,3-Propandiol/l mit einer Produktivität von etwa 1,7 g/l h gebildet (Wittlich 2001, S. 1).

Zurzeit wird die biotechnische Herstellung von 1,3-Propandiol ausgehend von Glucose durch DuPont im Pilotmaßstab erprobt. Die Versuche werden in einer Pilotanlage der Firma Tate&Lyle in Decatur, Illinois, USA durchgeführt. Nähere Angaben zu diesem Verfahren sind jedoch in der wissenschaftlichen Literatur nicht publiziert. Erste Schätzungen beziffern die Herstellungskosten auf 1.468 US\$/t 1,3-Propandiol (Grothe 2000, S. 6, s. auch Kap. 4.7.3). Die Inbetriebnahme eines kommerziellen Verfahrens im Jahr 2003 wird angestrebt. Bislang liegen keine öffentlich zugänglichen Informationen zu einer Sicherheitsbewertung des gentechnisch veränderten Produktionsorganismus vor. Diese beeinflusst aber wesentlich die möglichen Verwertungswege der anfallenden Biomasse, denen wiederum wesentliche Bedeutung bei der ökonomischen und ökologischen Bewertung des gesamten Verfahrens zukommt (vgl. auch Kap. 6).

4.7.3 **Ökonomische Aspekte**

Die 1,3-Propandiol-Herstellkosten werden wesentlich durch die Rohstoffkosten beeinflusst. Dies gilt sowohl für die zurzeit kommerziell praktizierten Shell- und Degussa-Verfahren auf petrochemischer Rohstoffbasis als auch für mögliche künftige biotechnische Verfahren. Damit stellt sich zum einen die Frage, ob biotechnische Verfahren die durch die petrochemischen Verfahren zurzeit vorgegebenen Kostenziele erreichen können. Zum anderen stellt sich die Frage, ob dies eher mit biotechnischen Verfahren möglich sein wird, die von Glucose ausgehen oder mit denjenigen, die Glycerin als Substrat nutzen.

Die Beantwortung dieser Fragen ist schwierig, da weder Shell, Degussa noch DuPont Angaben zur Kostenstruktur ihrer 1,3-Propandiol-Prozesse bzw. zur Höhe ihrer Herstellungskosten machen (Grothe 2000, S. 114). Zudem unterliegen die Rohöl-, Zucker- und Glycerinpreise starken Schwankungen, so dass die Ergebnisse von Kostenabschätzungen ggf. den aktuellen Marktbedingungen nicht mehr entsprechen. Eine orientierende Kostenabschätzung der verschiedenen 1,3-Propandiol-Herstellungsverfahren wurde von amerikanischen Consultingfirmen veröffentlicht und durch (Grothe 2000; Wittlich 2001) ergänzt; die Ergebnisse sind in Tabelle 4.10 aufgeführt.

Die Daten in Tabelle 4.10 sind auf Grund unterschiedlicher Berechnungsgrundlagen nicht uneingeschränkt miteinander vergleichbar. Sie zeigen jedoch, dass die Roh-

stoffkosten bei allen Verfahren etwa 50 % der gesamten Herstellungskosten ausmachen. Den Berechnungen wurden (relativ niedrige) Rohölpreise von etwa 18-19 US\$/Barrel¹³ (Stand 1997) zu Grunde gelegt, die sich bis 2001 fast verdoppelt haben. Daraus lässt sich ableiten, dass biotechnische Verfahren Herstellungskosten in der Größenordnung von 1,1-1,5 €/kg, bei hohen Rohölpreisen auch von 1,7-2 €/kg erreichen müssen, um mit den petrochemischen Verfahren konkurrieren zu können (Wittlich 2001, S. 5). Dies scheint nach den Daten aus Tabelle 4.10 am ehesten mit dem DuPont-Verfahren ausgehend von Glucose möglich zu sein. Diese Kostenabschätzungen werden auch durch Berechnungen von Grothe 2000 gestützt, wonach das größte Einsparungspotenzial bei der biotechnologischen 1,3-Propandiol-Herstellung in einem Substratwechsel zu Glucose liegt. Dadurch könnten die Herstellungskosten um 12-18 % reduziert werden (Grothe 2000, S. 124).

Tabelle 4.10: Kostenvergleich verschiedener 1,3-Propandiol-Herstellverfahren

Rohstoffbasis	Anlagenkapazität	Herstellungskosten (€/t 1,3-Propandiol)				
		Rohstoffe	Energie	Personal	Kapitel	Gesamt
Ethylenoxid (Shell)	65.000	510	180	90	350	1130
Acrolein (Degussa)	45.000	880	55	110	310	1355
Glucose (DuPont)	25.000	610	60	100	340	1110
Glycerin (Fed-batch)	10.000	996	281	126	458	1861

Quelle: Grothe 2000, S. 11

Verschiedene Autoren betonen jedoch, dass auch biotechnische Verfahren ausgehend von Glycerin durchaus konkurrenzfähig in Bezug auf die Herstellungskosten sein können, wenn nur kostengünstige Glycerinchargen genutzt werden können. So liegen den Berechnungen in Tabelle 4.10 Rohzuckerpreise von etwa 210 €/t und ein Glycerinpreis von 500 €/t zu Grunde. Der Glycerinpreis kann bei Verwendung sehr günstiger Rohglycerinchargen aber auch erheblich darunter liegen. Nimmt man einen Rohglycerinpreis von 250 €/t an, so lägen Glucose- und Glycerinverfahren in Bezug auf die Herstellungskosten nahezu gleichauf (Wittlich 2001, S. 5). Noch niedrigere Preise werden für verdünnte Rohglycerinwässer verlangt, die dezentral bei der Biodieselherstellung anfallen und auf Grund lokal nicht vorhandener Glycerindestillationsanlagen problematisch in der Verwertung bzw. Entsorgung sind. Diese Chargen werden praktisch nicht gehandelt, könnten aber zu Preisen von

¹³ Dies entspricht ca. 0,11 US\$/Liter, denn 1 Barrel = 158,98729 Liter.

125 €/t erhältlich sein (Wittlich 2001, S. 5). Da diese verdünnten Glycerinwässer hemmend wirkende Substanzen enthalten, ist ihre Nutzung als Substrat für die 1,3-Propandiolherstellung nur möglich, wenn speziell an diese Substrate adaptierte Produktionsstämme gescreent und isoliert werden (vgl. Kap. 7.4.2.1). Noch nicht abschließend geklärt ist jedoch, ob die Mengenverfügbarkeit dieser verdünnten Rohglycerinwässer für eine 1,3-Propandiolherstellung in wirtschaftlichen Größenordnungen ausreicht.

4.7.4 Zusammenfassung

Lange Zeit war 1,3-Propandiol auf kleinere Anwendungsbereiche beschränkt, da seine petrochemische Herstellung schwierig war. Erst nach Durchbrüchen in der chemischen Synthese wurden Anfang der 1990er-Jahre großtechnische chemische Herstellungsverfahren etabliert, die es ermöglichten, die günstigen Eigenschaften von 1,3-Propandiol für die Polymerherstellung in größerem Umfang nutzbar zu machen. Seit der Kommerzialisierung des neuartigen Polyesters Polypropylenterephthalat (PPT) 1995 ist ein starker Anstieg der Herstellung und Verwendung von 1,3-Propandiol zu verzeichnen. Polymeren, die 1,3-Propandiol enthalten, wird auch das Potenzial zugemessen, Nylon und PET teilweise aus ihren derzeitigen Anwendungsbereichen und Märkten zu verdrängen. Gegenwärtig dürfte sich die 1,3-Propandiolproduktion auf etwa 50.000 t/Jahr belaufen.

Zurzeit wird 1,3-Propandiol ausschließlich auf petrochemischer Basis kommerziell produziert. Jedoch strebt einer der Marktführer, DuPont, an, auf dem expandierenden 1,3-Propandiolmarkt zusätzlich mit einem biotechnischen Herstellungsverfahren Fuß zu fassen. Auf biotechnischem Wege kann 1,3-Propandiol grundsätzlich ausgehend von Glucose oder Glycerin erfolgen. Die Synthese ausgehend von Glycerin ist durch natürlich vorkommende Produktionsorganismen möglich. Nachteilig ist jedoch der vergleichsweise höhere Preis für das Substrat Glycerin und die eingeschränkte Mengenverfügbarkeit für sehr kostengünstige Glycerinchargen. Deshalb erscheint eine kosteneffiziente Produktion eher ausgehend von Glucose möglich. Es ist jedoch kein natürlich vorkommender Organismus bekannt, der 1,3-Propandiol ausgehend von Glucose herstellen kann. Dies ist nur in speziell durch Pathway Engineering konstruierten, gentechnisch veränderten Organismen möglich. Auf die letztgenannte Option setzt DuPont in Kooperation mit Genencor. Zurzeit wird dieses Verfahren im Pilotmaßstab in Decatur, Illinois, USA erprobt; die Kommerzialisierung ist für 2003 geplant.

Wegen der stark schwankenden Rohöl-, Zucker- und Glycerinpreise ist nicht ausgeschlossen, dass auch mit Glycerin als Substrat eine kosteneffiziente 1,3-Propandiolherstellung realisierbar ist, da vergleichbare Produktivitäten und Ausbeuten erreicht werden können, unabhängig davon, ob Glucose oder Glycerin als Substrate dienen. Kosteneffizienz ließe sich mit Verfahren, die von Glycerin ausgehen, am ehesten

erreichen, wenn sehr preisgünstige Glycerinwässer ohne weitere Behandlung als Substrat genutzt werden könnten. Diese Glycerinwässer fallen dezentral bei der Biodieselherstellung an. Durch Screening konnten gute Produktionsstämme isoliert werden, die anders als die üblicherweise verwendeten Produktionsstämme nicht durch die Glycerinwässer gehemmt werden. Noch nicht abschließend geklärt ist jedoch, ob die Mengenverfügbarkeit dieser verdünnten Rohglycerinwässer für eine 1,3-Propandiolherstellung in wirtschaftlichen Größenordnungen ausreicht.

4.8 1,2-Propandiol

4.8.1 Eigenschaften, Herstellung und Anwendungsbereiche

1,2-Propandiol (Propylenglycol, $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-OH}$) wird zurzeit chemisch auf der Basis petrochemischer Rohstoffe durch die direkte Hydrolyse von Propylenoxid mit Wasser hergestellt. Das Herstellungsverfahren gilt als sehr einfach und abfallarm. Die Weltjahresproduktionskapazität wurde Anfang der 1990er-Jahre auf 9×10^5 t geschätzt. 1,2-Propandiol wird hauptsächlich für die Herstellung ungesättigter Polyester verwendet; in diese Anwendung gehen etwa 45 % der 1,2-Propandiolproduktion. Hierbei wird 1,2-Propandiol mit gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren wie z. B. Isophthalsäure und Maleinsäureanhydrid zur Reaktion gebracht und anschließend zu Verbundwerkstoffen weiterverarbeitet. Außerdem stellt 1,2-Propandiol eine Vorstufe für vielfältige Polyetherpolyole dar. Dazu wird es mit Propylen- und/oder Ethylenoxid zur Reaktion gebracht, woraus niedermolekulare Polyether resultieren (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A22, S. 163ff). Zudem findet 1,2-Propandiol Verwendung in der Lebensmittelherstellung, in Kosmetika und Pharmazeutika sowie zunehmend als Enteiser und Frostschutzmittel.

4.8.2 Biotechnische Herstellung

Wegen der industriellen Bestrebungen, 1,3-Propandiol biotechnisch herzustellen (Kap. 4.7) wurde auch das Interesse an einer biotechnischen 1,2-Propandiolherstellung geweckt (Bennett et al. 2001, S. 7). Diese könnte im Vergleich zum derzeitigen petrochemischen Verfahren folgende Vorteile aufweisen:

- Die bisherige petrochemische Rohstoffbasis könnte durch Biomasse ersetzt werden.
- Bei der Herstellung der 1,2-Propandiolvorstufe Propylenoxid werden toxische Substanzen verwendet bzw. es fallen Coprodukte an, deren Weiterverwendung schwierig sein kann. Somit könnte die Umweltbelastung durch Umstellung auf ein biotechnisches Verfahren möglicherweise gesenkt werden.
- Im Gegensatz zum chemischen Verfahren können biotechnisch reine Stereoisomere des 1,2-Propandiols hergestellt werden. Solche chiralen Ausgangsmaterialien könnten insbesondere für die Herstellung optisch aktiver Spezialchemikalien und Pharmazeutika von Interesse sein (Bennett et al. 2001).

Für die Herstellung von 1,2-Propandiol auf der Basis von Biomasserohstoffen gibt es zwei Möglichkeiten:

- Grundsätzlich möglich ist die fermentative Herstellung von Milchsäure (Kap. 4.6) mit anschließender katalytischer Reduktion der Milchsäure mit Wasserstoff zu 1,2-Propandiol. Das Potenzial für eine technisch-industrielle Nutzung scheint noch nicht ernsthaft ausgelotet zu sein (Varadarajan et al. 1999, S. 847).
- Direkte fermentative Herstellung von 1,2-Propandiol, ausgehend von Desoxyzuckern bzw. verschiedenen Hexosen und Pentosen.

Im Folgenden wird die Möglichkeit der direkten fermentativen Herstellung von 1,2-Propandiol näher beschrieben.

1,2-Propandiol kann von verschiedenen Bakterien hergestellt werden, so z. B. durch *Clostridium thermobutyricum*, *Escherichia coli* und *Bacteroides ruminicola*. Grundsätzlich kann die Synthese über zwei verschiedene Stoffwechselwege erfolgen:

- Ausgehend von Desoxyzuckern wie Fucose oder Rhamnose erfolgt eine Spaltung in Lactaldehyd und Dihydroxyacetonphosphat. Lactaldehyd wird anschließend zu 1,2-Propandiol reduziert. Wegen der hohen Kosten für Fucose und Rhamnose wird eine kommerzielle 1,2-Propandiolherstellung über diesen Stoffwechselweg nicht in Betracht gezogen (Bennett et al. 2001, S. 2).
- Ausgehend von verschiedenen Hexosen und Pentosen kann eine Synthese von 1,2-Propandiol über den Methoxylatweg erfolgen. Dabei wird das Intermediat Dihydroxyacetonphosphat zu Methylglyoxylat umgewandelt und in zwei weiteren Reaktionsschritten zu 1,2-Propandiol reduziert. Hieran sind die Enzyme Methylglyoxylatsynthase sowie verschiedene Oxidoreduktasen, die auch Methylglyoxal umsetzen, beteiligt. Diese Enzyme sind aus verschiedenen Organismen bzw. Geweben isoliert und charakterisiert worden; aus verschiedenen Organismen wurden die korrespondierenden Gene kloniert und sequenziert.

Als maximale theoretische Ausbeute wird für *E. coli* eine Ausbeute von 1,42 mol 1,2-Propandiol/mol Glucose unter aeroben Bedingungen angegeben. Unter anaeroben Bedingungen können maximal 1 mol 1,2-Propandiol/mol Glucose unter gleichzeitiger Produktion von 1 mol Acetat/mol Glucose gebildet werden (Cameron et al. 1998).

Zur Optimierung der biotechnischen 1,2-Propandiol-Herstellung über den Methoxylatweg werden zurzeit verschiedene Ansätze verfolgt:

- Optimierung natürlicher 1,2-Propandiol-Produzenten wie z. B. *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum*, z. B. durch klassische Mutagenese und durch Anwendung molekulargenetischer Methoden. Ein Ziel der Optimierung liegt in der Eliminierung konkurrierender Stoffwechselwege. So möchte man beispielsweise verhindern, dass der Kohlenstofffluss über den Glyoxylaseweg in Richtung Lactat statt in Richtung 1,2-Propandiol gelenkt wird. Weitere Opti-

mierungspotenziale dürften in der Optimierung des Kulturmediums und der Prozessführung liegen (Altaras et al. 2001, S. 55).

- Parallel zur Optimierung natürlich vorkommender 1,2-Propandiolproduzenten wird das Ziel verfolgt, effiziente Stoffwechselwege für die Herstellung von 1,2-Propandiol aus Glucose in molekulargenetisch gut zugänglichen und für großtechnische Fermentationen häufig eingesetzten Mikroorganismen zu etablieren. Die Forschungsarbeiten konzentrieren sich insbesondere auf *E. coli* als Produktionsorganismus, in geringerem Maße wird auch an Hefen gearbeitet. So wurden sowohl *E. coli*- als auch *Saccharomyces*-Stämme konstruiert, die die Gene für Glycerindehydrogenase und Methylglyoxalsynthetase einzeln bzw. in Kombination exprimierten. Diese Stämme produzierten 1,2-Propandiol aus Glucose, jedoch in Mengen, die noch deutlich unter den Ausbeuten natürlicher Produzenten lagen (Altaras et al. 1999; Bennett et al. 2001). Folgende Optimierungspotenziale werden genannt (Bennett et al. 2001):
 - Auswahl anderer, effizienterer Enzyme und die Expression der korrespondierenden Gene,
 - Optimierung der katalytischen Eigenschaften dieser Enzyme, z. B. durch Mutagenese oder DNA-shuffling,
 - Eliminierung kompetierender Stoffwechselwege, z. B. der Lactat- und Ethanolproduktion,
 - Steigerung der Methylglyoxalkonzentration, z. B. durch Überexpression der Phosphofructokinase.

Orientierende Versuche zum Substratspektrum eines natürlichen 1,2-Propandiol-Produzenten zeigten, dass Zucker, wie sie in Maisstärkehydrolysat, Lignocellulose-Hydrolysaten oder Molke vorkommen, in unterschiedlichem Maße verstoffwechselt werden. Daher erscheint eine Herstellung von 1,2-Propandiol aus solchen Substraten grundsätzlich möglich, bedarf jedoch der Optimierung (Altaras et al. 2001).

4.8.3 Zusammenfassung

Vergleicht man 1,2-Propandiol und 1,3-Propandiol, so ist festzuhalten, dass 1,2-Propandiol eine etablierte Massenchemikalie ist, während 1,3-Propandiol gerade im Begriff steht, sich Massenanwendungen zu erschließen. Beide Substanzen werden zurzeit ausgehend von petrochemischen Rohstoffen hergestellt, bei beiden Substanzen wird das Potenzial ausgelotet, auch biotechnische Herstellungsweisen ausgehend von Biomasserohstoffen zu etablieren. Die biotechnische 1,2-Propandiolherstellung befindet sich in einem deutlich früheren FuE-Stadium als die biotechnische 1,3-Propandiolherstellung. Bislang wurden die Möglichkeiten zur fermentativen 1,2-Propandiolgewinnung nur im Labormaßstab ausgelotet. Zur prinzipiellen Eignung zuckerhaltige Reststoffe (z. B. Stärkehydrolysate, Molke, Lignocellulosehydrolysate) liegen lediglich orientierende Untersuchungen vor. Während eine bal-

dige Kommerzialisierung des biotechnischen 1,3-Propandiolverfahrens angestrebt wird, erscheint es weniger wahrscheinlich, dass auch das chemische 1,2-Propandiolherstellungsverfahren bald durch ein biotechnisches ersetzt wird. Dies ist zum einen auf das frühe Stadium der FuE-Arbeiten zur 1,2-Propandiolherstellung zurückzuführen. Zum anderen bestehen geringere Anreize als bei 1,3-Propandiol, das chemische Verfahren durch ein biotechnisches zu ersetzen, da das chemische Herstellungsverfahren für 1,2-Propandiol im Hinblick auf Prozessführung und Umweltbelastung als weniger kritisch einzuschätzen ist als die 1,3-Propandiolherstellung. Sollte sich ein biotechnisches 1,2-Propandiolverfahren zur Praxisreife entwickeln lassen, wird es das chemische Verfahren nicht im Massenchemikalienmarkt verdrängen können. Vielmehr dürfte es zur Herstellung der chiralen Isomere des 1,2-Propandiols eingesetzt werden.

4.9 2,3-Butandiol

4.9.1 Eigenschaften, Herstellung und Anwendungsbereiche

2,3-Butandiol (2,3-Butylenglykol, 2,3-Dihydroxybutan) ist eine chirale Verbindung mit der Formel $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH(OH)-CH}_3$. Es kann in unveränderter Form als Frostschutzmittel, als Treibstoffzusatz sowie als Lösungsmittel verwendet werden. Große Bedeutung kommt seiner Umwandlung zu 1,3-Butadien zu, das als Baustein von Synthesekautschuk dient. Mit einem immer noch steigenden Weltjahresbedarf von etwa 8-9 Mio. t zählt Butadien zu den Top50 der Industriechemikalien (Anonymous 2001; Lynch 2001, S. 147). Zudem wird 2,3-Butandiol für die Herstellung weiterer Polymere eingesetzt, so z. B. als Baustein von Polybutylen-Terephthalat und Polyurethanen. Nach Dehydrierung zu Methylethylketon wird es als Treibstoffadditiv verwendet. Durch Dehydrogenierung ist es in den Geschmacksstoff Diacetyl umwandelbar, der in der Lebensmittelherstellung zum Einsatz kommt. Die großtechnische Herstellung von 2,3-Butandiol erfolgt ausgehend von fossilen Rohstoffen.

4.9.2 Biotechnische Herstellung

Seit langem ist bekannt, dass 2,3-Butandiol fermentativ hergestellt werden kann; in Kriegszeiten besaß dieser Prozess eine gewisse Bedeutung, um 1,3-Butadien für die Synthesekautschukherstellung zu gewinnen. Verschiedene Bakterienarten vermögen 2,3-Butandiol als Endprodukt auszuschcheiden. Hierzu gehören *Klebsiella pneumoniae*, *Klebsiella oxytoca*, *Aerobacillus polymyxa*, *Bacillus polymyxa*, *Aeromonas hydrophila* und andere. Für die 2,3-Butandiolproduktion im großtechnischen Maß-

stab wurden *Bacillus polymyxa* und *Klebsiella pneumoniae* eingesetzt (Syu 2001, S. 12).

Die fermentative Herstellung von 2,3-Butandiol erfolgt über den Stoffwechselweg der gemischten Säuregärung; neben 2,3-Butandiol können als weitere Endprodukte CO₂, Ethanol, Acetat, Lactat, Formiat und Succinat anfallen. Welche der drei Stereoisomere des 2,3-Butandiols gebildet werden und in welchen Mengenverhältnissen zueinander, ist stammspezifisch und hängt somit wesentlich vom gewählten Produktionsorganismus ab (Syu 2001, S. 12). Der Einfluss der Kultivierungsbedingungen auf die 2,3-Butandiolproduktionsrate und die Ausbeute ist intensiv untersucht worden. Besondere Bedeutung kommt der Belüftung zu, da von ihr abhängt, in welchen Mengenverhältnissen zueinander die einzelnen Endprodukte gebildet werden. Ansätze, die 2,3-Butandiolproduktion durch Metabolic Engineering der Produktionsstämme zu erhöhen, sind bislang nicht veröffentlicht worden (Syu 2001, S. 17).

Prinzipiell kann ein breites Spektrum an Substraten für die 2,3-Butandiolfermentation verwendet werden; so sind Fermentationen ausgehend von verschiedenen Hexosen, Pentosen und Zuckeralkoholen beschrieben worden. Auch Glycerin, Stärkehydrolysate, Cellulosehydrolysate, Melasse, Molke, Sulfitablaue und Lignocellulosehydrolysate wurden in Laborversuchen als C-Quellen eingesetzt (Syu 2001; Perego et al. 2000; Garg et al. 1995). Die maximale theoretische Produktausbeute beträgt, ausgehend von 1 mol Glucose, 0,67 mol Butandiol und 0,33 mol CO₂. In der Praxis werden etwa 60-70 % der Theorie erreicht; dies entspricht etwa 0,3-0,35 g Butandiol/g Glucose (Danner et al. 1999, S. 403).

Für die Abtrennung des 2,3-Butandiols ist eine Destillation eher ungeeignet. Jedoch sind verschiedene andere Methoden erprobt worden, darunter Pervaporation, Membrandestillation, Vakuummembrandestillation und Lösungsmittlextraktion. Die Entwicklung eines auch im großtechnischen Maßstab wirtschaftlichen Abtrennungsverfahrens steht jedoch noch aus (Garg et al. 1995; Syu 2001).

4.9.3 Zusammenfassung

Wegen der noch wachsenden Butadienmärkte und der vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von 2,3-Butandiol wird der fermentativen 2,3-Butandiolherstellung ein gewisses Potenzial zugesprochen. Sie erscheint insbesondere dann interessant, wenn ein kommerziell tragfähiges Verfahren ausgehend von lignocellulosehaltigen Substraten etabliert werden kann. Auf diese Weise könnte nämlich das aus holzhaltigen Substraten biotechnisch herstellbare Produktspektrum über Ethanol (vgl. Kap. 5.2) hinaus sinnvoll erweitert werden. Hierfür besteht aber noch erheblicher Forschungsbedarf, da der Focus der Forschungsarbeiten bislang auf der Umsetzung der Cellulosefraktion lag; die Umsetzung der Hemicellulosefraktion und die Abtren-

nung des 2,3-Butandiols ist noch unzureichend erforscht (Garg et al. 1995). Dementsprechend müssen vor einer Piloterprobung noch folgende Ziele erreicht werden: hohe Ausbeuten und Produktivitäten, kostengünstige Produktaufarbeitung, vollständige Nutzung aller Substratbestandteile.

4.10 Bernsteinsäure

4.10.1 Eigenschaften, Herstellung und Anwendungsbereiche

Bernsteinsäure (Butandisäure, $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$; Salz: Succinat) ist eine Dicarbonsäure, die in vielfältiger Weise verwendet werden kann. Zum einen wird sie als Säuerungsmittel, Geschmacksstoff und Konservierungsmittel in der Lebensmittel- und Getränkeherstellung verwendet. Zum anderen dienen Bernsteinsäure und ihre Derivate als Spezialchemikalien, die für verschiedene Anwendungen in den Bereichen Polymere, Lebensmittel, Pharmazeutika und Kosmetika eingesetzt werden. Durch Veresterung, z. B. zu Dimethylsuccinat, können umweltfreundliche Lösungsmittel hergestellt werden. Zudem stellt Bernsteinsäure eine wichtige Zwischenverbindung dar, da sie katalytisch zu folgenden Verbindungen umsetzbar ist:

- N-Methylpyrrolidon, das das Lösungsmittel Methylenchlorid ersetzen könnte.
- 1,4-Butandiol, das ein wichtiges industrielles Lösungsmittel und Bestandteil von Polyestern (z. B. durch Polymerisierung mit Terephthalsäure) darstellt. Zudem kann es zu Adipinsäure, der Vorstufe von Nylon 6.6 carbonyliert werden.
- γ -Butyrolacton, das ein wichtiges Zwischenprodukt ist, als Ausgangsmaterial für die Herstellung verschiedener Pyrrolidonabkömmlinge dient und als Bestandteil von Farbfentfernern und Textilprodukten verwendet wird.
- Tetrahydrofuran, das als Lösungsmittel und Bestandteil von Klebstoffen, Druckfarben und Magnetbändern verwendet wird.

Im Hinblick auf die Polymerherstellung ist Bernsteinsäure interessant, weil sie als Baustein in biologisch abbaubaren Polyestern (z. B. Bionelle[®]: biologisch abbaubarer Werkstoff aus Succinat und 1,4-Butandiol) direkt eingesetzt oder in wichtige C4-Vorstufen umgewandelt werden kann (z. B. Adipinsäure (Nylonsynthese), 1,4-Butandiol (Bestandteil von Polybutylen-Terephthalat)). Für die Herstellung von Bernsteinsäure kommt eine Vielzahl von chemischen Synthesen in Betracht; meist erfolgt die Herstellung ausgehend von Butan durch katalytische Reduktion von Maleinsäureanhydrid zu Bernsteinsäureanhydrid mit nachfolgender Hydratation zu Bernsteinsäure (Varadarajan et al. 1999; Zeikus et al. 1999; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry). Der Markt für industrielle Bernsteinsäure wird mit mehr als

15.000 t angegeben; der Preis mit 5,9-8,8 US\$/kg in Abhängigkeit von der Reinheit (Zeikus et al. 1999, S. 545).

4.10.2 Biotechnische Herstellung

Als Zwischenstufe des Zitronensäurezyklus ist Succinat Bestandteil des Stoffwechsels von sehr vielen Lebewesen. Verschiedene anaerobe und fakultativ anaerobe Mikroorganismen vermögen Bernsteinsäure, ausgehend von Kohlenhydraten oder Proteinen, in größeren Mengen zu synthetisieren. Dabei wird Succinat im Rahmen einer gemischten Säuregärung gebildet, bei der neben Succinat in wechselnden Anteilen auch Ethanol, Lactat, Acetat, Formiat, Propionat und andere Säuren und Alkohole entstehen. Nur sehr wenige Mikroorganismen akkumulieren jedoch Succinat als anaerobes Hauptstoffwechselprodukt. Sehr gute Succinatproduzenten finden sich insbesondere unter Pansen-bewohnenden Mikroorganismen (Zeikus et al. 1999, S. 547). Die sehr guten Succinatproduzenten *Anaerobiospirillum succiniciproducens* und *Actinobacillus succinogenes* zeichnen sich dadurch aus, dass sie Succinat ausschließlich über den Phosphoenolpyruvat-Carboxykinase-Weg synthetisieren; dabei sind Succinatendkonzentrationen von bis zu 110 g/l und Produktausbeuten von bis zu 1,2 mol Succinat/mol Glucose berichtet worden (Zeikus et al. 1999, S. 547; Tsao et al. 1999, S. 273). Die Succinatproduktion wird durch hohe CO₂- und H₂-Konzentrationen begünstigt. Das Schlüsselenzym Phosphoenolpyruvat-Carboxykinase aus *Anaerobiospirillum succiniciproducens* ist gereinigt und biochemisch charakterisiert worden. Das korrespondierende Gen ist kloniert, sequenziert und heterolog in *E. coli* exprimiert worden (Zeikus et al. 1999, S. 549).

Escherichia coli vermag ebenfalls Succinat zu bilden. Im Gegensatz zu *A. succiniciproducens* und *A. succinogenes* sind in *E. coli* hieran jedoch sechs Stoffwechselwege beteiligt. Durch Pathway Engineering wird versucht, *E. coli*-Stämme zu konstruieren, die bevorzugt Succinat synthetisieren. Hierzu sollen konkurrierende Stoffwechselwege blockiert und diejenigen Enzyme (z. B. Phosphoenolpyruvat-Carboxykinase aus *Anaerobiospirillum succiniciproducens*; s. o.) überexprimiert werden, die den Stofffluss in Richtung Succinat lenken (Chotani et al. 2000, S. 437; Hong et al. 2001). Es ist schwierig zu beurteilen, inwieweit diesen Experimenten praxisrelevante Bedeutung zukommt, da die *E. coli*-Stämme zwar gesteigerte Succinatausbeuten aufweisen, jedoch die hohen Endkonzentrationen der natürlichen Überproduzenten nicht erreicht werden. 1996 kündigte das US-Unternehmen Applied CarboChemicals Inc., Los Angeles, CA an, mit finanzieller Unterstützung des Department of Energy einen fermentativen Prozess zur Succinatproduktion zur Marktreife bringen zu wollen (Anonym 1997). Dabei handelt es sich um einen zweistufigen Prozess, in dem ein patentierter, gentechnisch veränderter *E. coli*-Stamm Maisstärkehydrolysat zu Succinat umwandelt. In der ersten Prozessstufe wird Zellmasse aerob produziert, in der zweiten Stufe erfolgt die eigentliche Succinatproduktion unter anaeroben Bedingungen. 1998 wurde berichtet, dass Succinat-

endkonzentrationen von 50 g/l erreicht wurden (Nghiem et al. 1998). Es konnten keine Informationen ausfindig gemacht werden, ob dieser Prozess bis zur Marktnähe weiterentwickelt werden konnte. Jedoch wurde 1999 ein weiteres Forschungsvorhaben begonnen mit dem Ziel, diesen Prozess ausgehend von lignocellulosehaltigen Substraten zu entwickeln (Anonym 1999).

Parallel zu dem Ansatz, Succinat mit Hilfe gentechnisch veränderter *E. coli*-Stämme zu produzieren, wird auch an der Etablierung eines kommerziell tragfähigen biotechnischen Produktionsprozesses unter Verwendung der natürlichen Überproduzenten *Anaerobiospirillum succiniciproducens* und *Actinobacillus succinogenes* gearbeitet. Zu den zu erreichenden Zielen zählen (Zeikus et al. 1999):

- weitere Erhöhung der Ausbeute und Produktionsraten der Produktionsstämme, um auch in der Praxis in die Nähe der theoretischen Ausbeuten zu kommen. Hierzu werden die gentechnische Veränderung dieser Produktionsstämme (Zeikus et al. 1999), die Verwendung von elektrischem Strom als Elektronendonator (Park et al. 1999) sowie die Verwendung von Co-Substraten wie z. B. Glycerin (Lee et al. 2001) in Betracht gezogen.
- Umsteuerung des Stoffwechsels, um den Anteil der gebildeten Nebenprodukte zu minimieren.
- Optimierung und Kostensenkung des Aufarbeitungsverfahrens für Succinat. Potenziale werden vor allem in der Reduzierung der Prozessstufen sowie in der Entwicklung einer kostengünstigeren Flüssigextraktion gesehen.

Über die Verwendung von Reststoffen liegen nur wenig Informationen vor. Da sehr gute Bernsteinsäureproduzenten aus tierischen Verdauungsorganen isoliert wurden, ist zu vermuten, dass Produktionsstämme zugänglich sein sollten, die pflanzliche Biomasse gut als Substrat verwerten können. Auf ihre prinzipielle Eignung hin wurden unter anderem Maisstärke, Cassava, Zuckerrohr, vorbehandeltes Altpapier, lignocellulosehaltige Substrate, Glycerin und Molke untersucht (Zeikus et al. 1999; Tsao et al. 1999; Anonym 1999; Samuelov et al. 1999; Lee et al. 2000; Lee et al. 2001).

Zur Verwertung der bei der fermentativen Succinatproduktion anfallenden Biomasse sowie zur Nutzung der als Nebenprodukte gebildeten Alkohole und Säuren konnten keine näheren Informationen ermittelt werden.

4.10.3 Zusammenfassung

Bernsteinsäure wird zurzeit überwiegend petrochemisch aus Butan über Maleinsäureanhydrid in Mengen von 15.000 t/a hergestellt. Im Hinblick auf die Polymerherstellung ist Bernsteinsäure interessant, weil sie als Baustein in biologisch abbaubaren Polyestern direkt eingesetzt oder in wichtige C4-Vorstufen umgewandelt wer-

den kann (z. B. Adipinsäure (Nylonsynthese), 1,4-Butandiol (Bestandteil von Polybutylen-Terephthalat), Tetrahydrofuran, γ -Butyrolacton). Bernsteinsäure wird während einer gemischten Säurefermentation zusammen mit Lactat, Ethanol, Acetat und Formiat gebildet. Im Hinblick auf eine mögliche großtechnische Anwendung ist ein „fortgeschrittenes Forschungsstadium“ erreicht. Die Verwendung zucker-, stärke- und lignocellulosehaltiger Agrarrohstoffe als Substrate wird angestrebt. Unter den fermentativ herstellbaren organischen Säuren wird Bernsteinsäure am ehesten das Potenzial zugemessen, wie Ethanol, Milch- und Zitronensäure zu einer biotechnisch hergestellten Basischemikalie werden zu können (Zeikus et al. 1999; Vadarajan et al. 1999).

4.11 Itaconsäure

4.11.1 Eigenschaften, Herstellung und Anwendungsbereiche

Itaconsäure (Methylenbernsteinsäure, $C_5O_4H_4$) ist eine einfach ungesättigte Dicarbonsäure, bei der eine Carboxylgruppe mit einer Methylengruppe konjugiert ist. Sie kann als ein Derivat der Acryl- und Methacrylsäure aufgefasst werden. Aus Methacrylsäure werden Polymere mit verschiedensten Eigenschaften hergestellt, die je nach Derivatisierung zwischen klebrig, gummiartig, zäh, hart und spröde variieren und in der Industrie vielfältige Anwendung finden. Es wäre demnach zu erwarten, dass man Itaconsäure und ihre Ester zu Polymeren verarbeiten kann, die denen der Polyacrylate und Polymethacrylate ähneln.

Zudem weist Itaconsäure im Vergleich zur erdölbasierten Methacrylsäure einige komparative Vorteile auf. Hierzu zählen

- ihre Gewinnung aus nachwachsenden Rohstoffen,
- ihre einfachere Handhabung auf Grund ihres hohen Schmelzpunktes und der geringeren Neigung zur unkontrollierten Polymerisation, wodurch bei Transport und Lagerung auf den Zusatz von Inhibitoren und deren Abtrennung vor der Polymerisation verzichtet werden kann, sowie
- ihre geringere Toxizität, was Itaconsäurepolymere auch für lebensmitteltechnische und medizinische Anwendungen interessant machen könnte (Rüdiger 2000, S. 1-2).

Anwendungen von Polymeren auf Itaconsäurebasis werden vor allem in folgenden Bereichen gesehen (Willke et al. 2001, S. 293):

- *Harze, Fasern.* Itaconsäure wird in geringen Mengen als Co-Monomer eingesetzt, das in Anteilen von 1-5 % den Co-Polymerisaten besondere Eigenschaften verleiht. So werden z. B. bestimmte Papiercoatings (u. a. Einsatz bei Lebensmittelverpackungen), Textilfarben auf Wasserbasis, fotografische Filme, Textilfasern, Bodenbeschichtungen von Teppichen und Auslegeware sowie Dentalzemente mit einem geringen Anteil an Itaconsäure hergestellt (Rüdiger 2000; Welter 2000, S. 7).
- *Detergenzien, Reiniger und Hilfsstoffe.*
- *Bioaktive Komponenten.* Möglich erscheint der Einsatz von Itaconsäurederivaten auch im Pflanzenschutz als wurzelwachstumsbeschleunigender Wachstumsregulator sowie auf Grund von entzündungshemmenden oder schmerzstillenden Wirkungen bestimmter Derivate im pharmakologischen Bereich (Welter 2000, S. 7).

Bislang werden Itaconsäure und ihre Derivate vor allem in begrenzten Mengen für Spezialitäten verwendet. Das Potenzial, Polymere herzustellen, die Itaconsäure oder ihre Derivate als Hauptmonomer enthalten, scheint derzeit kommerziell nicht genutzt zu werden. Die Weltjahresproduktion von Itaconsäure beläuft sich zurzeit auf etwa 10.000-15.000 t/Jahr, wobei Preise in der Größenordnung von 4-4,3 US\$/kg liegen. Tabelle 4.11 gibt eine Übersicht über die Firmen, die Itaconsäure herstellen (Willke et al. 2001, S. 292).

Tabelle 4.11: Hersteller von Itaconsäure

Firma	Standort	Kapazität (t/a)	Produktion seit
Pfizer Food Science	New York, USA; Sandwich, UK	5.000-7.000	1945
Cargill/Cultor Food Science	Eddyville, USA		1996
Iwata Chemicals	Kogyo, Japan	3.500	1970
Rhodia (früher: Rhone-Poulenc)	Melle, Frankreich	1.000-5000	1995
Tianli Biological Fermentation Factory	Yunnan, China	2.000	1993
Leizhou Yueli Itaconic Acid	Guangdong, China	1.000	
Shandong Zhongshun	Shandong, China	1.000	
Jianshan Guoguang Biochemistry	Zhejiang, China	2.000 (4.000)	1996
Qingdao Langyatai (Group)	Qingdao, China	1.500	

Quelle: Willke et al. 2001, S. 292

Zu den Ursachen der bislang begrenzten industriellen Nutzung der Itaconsäure und ihren Derivaten zählen die im Vergleich zu Methacrylsäure geringere Polymerisier-

barkeit, ihr höherer Preis, geringe Produktivitäten, mangelnde Prozess-Stabilität und teure Aufarbeitung (Rüdiger 2000, S. 1; Welter 2000, S. 1).

4.11.2 Biotechnische Herstellung

Itaconsäure kann sowohl chemisch als auch biotechnisch hergestellt werden. Zu den biotechnischen Verfahren zählt die fermentative Herstellung ausgehend von Glucose. Zudem wurde die enzymatische Umsetzung ausgehend von Zitronensäure in einem Membranbioreaktor erprobt. Obwohl verschiedene chemische Herstellungsverfahren entwickelt wurden, konnten sie sich gegenüber der mikrobiologischen Produktion wirtschaftlich nicht durchsetzen.

Mikrobiologische Verfahren beruhen auf der Fähigkeit bestimmter filamentöser Pilze und Hefen der Gattung *Aspergillus*, *Ustilago*, *Candida* und *Rhodotorula*, Itaconsäure ausgehend von Glucose zu synthetisieren. In industriellen Produktionsprozessen wird vorzugsweise *Aspergillus terreus* eingesetzt. Bei der Itaconsäurebiosynthese wird Glucose zunächst über die Glycolyse zu Pyruvat abgebaut. Der Pentosephosphatweg spielt hingegen keine Rolle (Bonnarme et al. 1995). Im Tricarbonsäurezyklus (Citratzyklus) erfolgt dann die Umsetzung über Citrat, das über eine Aconitase im Gleichgewicht mit cis-Aconitat steht. Durch enzymatische Decarboxylierung des cis-Aconitat wird Itaconsäure gebildet. Die Bildung von Nebenprodukten wie α -Ketoglutarensäure, Äpfel- und Bernsteinsäure kann durch die Kontrolle des pH-Wertes des Fermentationsmediums unterdrückt werden (Riscaldati et al. 2000, S. 220).

Bis etwa 1966 wurden aerobe, submerse Batch-Verfahren mit freier Pilzbiomasse entwickelt. Seit Beginn der 1980er-Jahre erfolgte eine Weiterentwicklung dieser Verfahren hin zu einer kontinuierlichen Betriebsweise bzw. zu Repeated-batch-Verfahren mit vornehmlich immobilisiertem *Aspergillus terreus* (Welter 2000, S. 3). Beste Resultate in Bezug auf Produktionsraten und Ausbeuten werden unter phosphatlimitierten Wachstumsbedingungen bei Zuckerkonzentrationen zwischen 100 und 150 g/l erzielt. Wichtig ist eine gute Belüftung, um eine irreversible Schädigung der Biomasse durch Sauerstoffmangel zu verhindern. Wie für die Zitronensäureproduktion gilt auch für die Itaconsäureproduktion, dass die Produktivität sehr stark durch Schwankungen in der Konzentration von Mediumsbestandteilen wie Eisen, Mangan, Magnesium, Kupfer, Zink, Phosphor und Stickstoff beeinflusst wird. Deswegen ist es erforderlich, den Gehalt dieser Substanzen im Substrat sehr genau zu kontrollieren, um reproduzierbar hohe Produktivitäten erzielen zu können. Dies erfolgt entweder durch die Wahl von Substraten entsprechender Reinheit (z. B. reine Glucose, Saccharose). Eine andere Möglichkeit stellt die entsprechende Vorbehandlung der Substrate, z. B. durch Ionenaustausch, dar. Inwieweit es sich lohnt, eine Aufreinigung weniger reiner Substrate vorzunehmen, ist eine Einzelfallent-

scheidung, die unter anderem vom Standort der Produktionsanlage, der Marktlage, den Energiekosten etc. abhängt (Willke et al. 2001, S. 291).

Als Substrate eignen sich – ggf. nur nach entsprechender Vorbehandlung und Konditionierung – Zuckerrüben- oder Zuckerrohrmelasse, Stärkehydrolysat, Saccharose oder Glucose, Glycerin, Glycerin in Kombination mit Saccharose. Versuche wurden auch mit organischen Säuren und Glycin sowie Inulin, Rapsöl und Sauermolke unternommen (Willke et al. 2001, S. 291; Welter 2000).

Üblicherweise werden Endkonzentrationen von 45-54 g Itaconsäure/100 g Glucose innerhalb von 4-6 Tagen Fermentationszeit erreicht (Riscaldati et al. 2000, S. 220). Die besten Ergebnisse, die bislang publiziert wurden, sind Endkonzentrationen in der Größenordnung von etwa 70 g/l bei Produktionsraten von 1,0 g/l h, die durch vollständig Umsetzung von etwa 150 g/l Glucose in einem Batch-Verfahren erreicht wurden (Willke et al. 2001, S. 291).

Nach Abtrennung von Feststoffen und der Pilzbiomasse kann Itaconsäure durch Evaporation, Abkühlung und Kristallisation gewonnen werden. Auch die Ausfällung als unlösliches Salz ist möglich. Auch neuere Technologien wie Ultrafiltration, Umkehrosmose, Ionenaustausch oder Elektrodialyse sind erprobt worden. Die anfallende Pilzbiomasse kann Verwertungswegen zugeführt werden, wie sie für andere Fermentationsprozesse unter Verwendung von Pilzen (z. B. Antibiotikaherstellung, Zitronensäureproduktion) etabliert sind.

Forschungsarbeiten zur Itaconsäureproduktion wurden in den letzten Jahren u. a. in Deutschland an der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Institut für Technologie und Biosystemtechnik (Abt. Technologie, Prof. Klaus-Dieter Vorlop) durchgeführt. Zum einen erfolgt die Optimierung der Fermentations- und Produktionsbedingungen (physiologische Bedingungen, Sauerstoff, Optimierung des Nährmediums, Art der Prozessführung), zum anderen werden Immobilisierungsmethoden eingesetzt, die zur Vereinfachung der Prozessführung, zur Produktivitätssteigerung und zur Verbesserung der Produktaufarbeitung führen sollten. Ein zusätzlicher Vorteil der Immobilisierung ist die Möglichkeit der unsterilen Prozessführung, der Wiederverwendung des Produktionsorganismus und dessen Schutz vor Hemmeffekten oder Prozessstörungen, was ebenfalls zu deutlichen Kosteneinsparungen führen kann (Willke et al. 2001, S. 293). Aufbauend auf diesen Arbeiten fördert die Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe seit Frühjahr 2000 im Rahmen des Verbundvorhabens „Entwicklung von Bindemitteln aus nachwachsenden Rohstoffen für Klebstoffe und Dichtmittel im Bau- und Wohnbereich“ in diesem Institut ein Teilvorhaben, das sich mit der Entwicklung eines kontinuierlichen biotechnologischen Verfahrens zur industriellen Synthese von Itaconsäure und deren Verwendung zur Herstellung von Polyesterharzen befasst.

4.11.3 Zusammenfassung

Für eine weitergehende kommerzielle Nutzung von Itaconsäure und ihren Derivaten in Polymeren ist es zum einen erforderlich, das Potenzial für die Verwendung von Itaconsäure und ihren Derivaten als Hauptmonomer und in neuen Anwendungen weiter auszuloten, indem die Eigenschaften und Herstellungsverfahren entsprechender Polymere untersucht werden.

Zum anderen ist eine Verwendung der Itaconsäure in größerem Maßstab nur denkbar, wenn signifikante Kostenreduktionen bei den Herstellungskosten erzielbar sind, da andernfalls der höhere Preis die möglichen komparativen Vorteile von Itaconsäurepolymeren nicht aufwiegt. Die Möglichkeiten zur Kostenreduktion durch Nutzung kostengünstiger Substrate sind jedoch auf Grund der hohen Anforderungen an die Substratqualität stark eingeschränkt, da sich Reststoffe kaum anbieten. Ansätze liegen vor allem der Optimierung von Produktionsstämmen im Hinblick auf höhere Produktivitäten und größere Robustheit gegenüber industriellen Fermentationsbedingungen sowie in der Optimierung der Prozessbedingungen (z. B. durch Immobilisierung) (Willke et al. 2001, S. 293).

4.12 Glycerin

4.12.1 Eigenschaften, Herstellung und Anwendungsbereiche

Glycerin (1,2,3-Propantriol, $\text{HO-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-OH}$) ist der einfachste dreiwertige Alkohol. Er ist in der Natur außerordentlich weit verbreitet, da die meisten tierischen und pflanzlichen Fette und Öle Fettsäureester des Glycerins darstellen. Aus diesem Grund fällt Glycerin u. a. als Nebenprodukt der Seifenherstellung auf Fettsäurebasis an. Als in den 1940er-Jahren synthetische Waschmittel die Fettverseifung zunehmend verdrängten, entstand Bedarf nach Syntheseverfahren für Glycerin. In vielen Ländern ist jedoch das Maximum der synthetischen Glycerinherstellung bereits durchlaufen (Weissermel et al. 1998, S. 329). Die meisten technischen Verfahren gehen von Propen aus, das über die Zwischenstufen Allylchlorid und Epichlorhydrin zu Glycerin umgesetzt wird. Alternativ kann die Herstellung auch ausgehend von Allylalkohol erfolgen (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Weissermel et al. 1998; Falbe et al. 1989-1992).

Tabelle 4.12 gibt eine Übersicht über Mengen und Herkunft des anfallenden Glycerins. 1998 wurde der Weltmarkt an Glycerin auf etwa 800.000 t geschätzt; nur etwa 110.000 t werden chemisch-synthetisch oder fermentativ hergestellt. Somit fällt die

Hauptmenge des Glycerins als Nebenprodukt in anderen Prozessen und damit weitgehend bedarfsunabhängig an (Heming 1999).

Tabelle 4.12: Glycerinmengen 1998, aufgeschlüsselt nach Herkunftsprozess

Prozess, Herkunft des Glycerins	Glycerinanfall 1998 (in t)
Seifenherstellung	199.000
Fettsäuregewinnung	304.000
Fettalkoholgewinnung, Umesterung	
i. Fettalkoholgewinnung	109.000
ii. Biodieselherstellung	55.000
iii. Produktion von Fettersatzstoffen	3.000
iv. Sonstige	20.000
Chemische Synthese	95.000
Fermentative Herstellung	15.000
Gesamt	800.000

Quelle: Heming 1999, S. 5

Für Glycerin gibt es vielfältige Verwendungsmöglichkeiten. Es dient als Frostschutzmittel, zur Herstellung von Kosmetika und pharmazeutischen Präparaten, zur Tabakbefeuchtung sowie als Hilfsmittel für Druckfarben, Tinten, Kitte, sowie in heutzutage geringem Umfang zur Sprengstoffherstellung. Als Mono- und Diester mit Fettsäuren wird es in der Nahrungsmittelherstellung eingesetzt. Zudem dient Glycerin zur Herstellung von Alkydharzen, die durch Polykondensation mit aromatischen Säuren (z. B. Phthalsäure) erhalten werden. Alkydharze dienen als Grundstoffe in der Lackindustrie. Glycerintripolyether werden als oberflächenaktive Substanzen eingesetzt und dienen zudem als Ausgangsmaterialien für Polyurethane, zu denen sie mit Diisocyanaten umgesetzt werden (Weissermel et al. 1998, S. 331). Glycerin kann auch als Substrat in verschiedenen fermentativen Verfahren verwendet werden, so z. B. für die biotechnische 1,3-Propandiolherstellung (Kap. 4.7).

4.12.2 Biotechnische Herstellung

Zurzeit kommt der Gewinnung von Glycerin aus der Fettspaltung die quantitativ größte Bedeutung zu, gefolgt von der chemischen Synthese. Dass auch eine fermentative Glycerinherstellung möglich ist, ist seit ca. 150 Jahren bekannt. Während des 1. Weltkrieges wurde sie im großtechnischen Maßstab betrieben, um Glycerin

für die Sprengstoffherstellung zu gewinnen. Aktuell kommt der fermentativen Glycerinherstellung mit einer Weltproduktionsmenge von ca. 15.000 t/a aber nur eine geringe Bedeutung zu (Tab. 4.12). In China wird eine fermentative Glycerinherstellung durch osmotolerante Hefen, ausgehend von Glucose, im Maßstab von 10.000 t/Jahr kommerziell betrieben, die 12 % des Landesbedarfs an Glycerin deckt. Es ist eine offene Frage, ob sich dieser Prozess in Ländern mit anderen ökonomischen Rahmenbedingungen gegenüber den konkurrierenden Verfahren der Fettsäurespaltung und chemischen Synthese wirtschaftlich behaupten könnte (Wang et al. 2001, S. 217). Die Wirtschaftlichkeit eines biotechnischen Verfahrens hängt wesentlich vom jeweiligen Verhältnis der Weltmarktpreise von Glucose bzw. Saccharose einerseits und Glycerin andererseits ab – Wirtschaftlichkeit ist umso eher gegeben, je niedriger die Zuckerpreise und je höher die Glycerinpreise sind. Die Preise beider Substanzen waren in den vergangenen Jahrzehnten starken Schwankungen unterworfen (Heming 1999).

Die Fähigkeit zur Glycerinproduktion ist bei verschiedenen Bakterien-, Algen-, Protozoen- und Hefearten zu finden. Für eine großtechnische Produktion werden ganz überwiegend Hefen als Produktionsstämme in Betracht gezogen (Kap. 4.7). In größerem Maßstab wurden drei verschiedene Typen von fermentativen Glycerinproduktionen durchgeführt (Wang et al. 2001):

- *Sulfit-Prozess.* Seit langem ist bekannt, dass eine deutliche Glycerinüberproduktion durch *Saccharomyces cerevisiae* erreicht werden kann, wenn dem Fermentationsmedium Sulfit zugesetzt wird. Das Sulfit bewirkt, dass Acetaldehyd im Hefestoffwechsel nicht mehr als Elektronenakzeptor dienen kann. Stattdessen wird Dihydroxyacetonphosphat reduziert; im Ergebnis fällt statt Ethanol bevorzugt Glycerin als Fermentationsendprodukt an. Dieses Verfahren wurde während der beiden Weltkriege im 1000 m³-Maßstab betrieben. Nach einer Fermentationsdauer von 3 Tagen wurden Produktkonzentrationen von 20-30 g/l Glycerin, 20-30 g/l Ethanol und 10 g/l Acetaldehyd erreicht; die Ausbeute betrug durchschnittlich 20 % bezogen auf den umgesetzten Zucker. Optimierungspotenzial besteht unter anderem in einer kontrollierten Belüftung bzw. CO₂-Begasung sowie der Immobilisierung der Produktionsorganismen, ohne dass dadurch der Sprung in die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erreicht werden konnte.
- *Alkali-Prozess.* Durch Zusatz von Natriumcarbonat oder Magnesiumcarbonat oder -hydroxid wird das Fermentationsmedium auf pH-Werten über 7 gehalten. Dadurch wird die Essigsäurebildung gegenüber der Ethanolbildung aus Acetaldehyd begünstigt. Die bei der Essigsäurebildung anfallenden Reduktionsäquivalente werden durch Reduktion von Dihydroxyacetonphosphat regeneriert; in der Folge wird Glycerin gebildet. Anfang des 20. Jahrhunderts wurde dieser Prozess im 10- bis 60 m³-Maßstab untersucht, erwies sich aber als weniger effizient als der Sulfitprozess.
- *Prozess mit osmotoleranten Hefen.* Die meisten Hefen bilden Glycerin als Nebenprodukt der Ethanolfermentation, und zwar in umso höherem Maße, je mehr

sie osmotischem Stress ausgesetzt sind (Kap. 5.2). In China wurde ein Glycerinproduktionsprozess zur kommerziellen Reife gebracht, in dem osmotolerante Hefen zum Einsatz kommen, die sich ohne Sulfitzusatz durch eine besonders effiziente Glycerinproduktion auszeichnen. Ausgehend von Glucose oder Saccharose werden innerhalb von 3-5 Tagen bis zu 110-130 g Glycerin/l akkumuliert, wobei bis zu 58 % des eingesetzten Zuckers zu Glycerin umgewandelt werden.

Neben der Nutzung natürlich vorkommender Glycerinproduzenten wird auch an der Konstruktion von Produktionsstämmen durch Pathway Engineering gearbeitet. Als Organismen werden Hefen sowie verschiedene Bakterien wie z. B. *Escherichia coli* und *Klebsiella pneumoniae* verwendet. Ziel der Arbeiten ist es, den Stofffluss von Ethanol in Richtung Glycerin umzulenken, das Glycerin/Ethanol-Verhältnis signifikant zu erhöhen, Umwandlungseffizienz, Glycerinendkonzentration und Produktionsraten zu erhöhen sowie die Verstoffwechselung des gebildeten Glycerins als Substrat zu unterbinden (Chotani et al. 2000, S. 444). Praxisnähe dürfen zurzeit diejenigen Versuche des Pathway Engineering erlangt haben, die darauf abzielen, einen effizienten Glycerinsyntheseweg in 1,3-Propandiolproduktionsstämmen zu etablieren. Mit einem gentechnisch veränderten *E. coli*-Stamm wurden in einer Fed-batch-Fermentation innerhalb von 70 h Glycerinkonzentrationen von 200 g/l erreicht (Chotani et al. 2000, S. 444); (s. auch Kap. 4.7).

Eine Abtrennung des gebildeten Glycerins aus der Kulturbrühe durch Vakuumdestillation oder Ausfällung als Sulfit, Sulfat oder Phosphat ist zwar technisch einfach, wird jedoch durch die hohe Konzentration an Feststoffen im Fermentationsmedium, die geringen Glycerinkonzentrationen (im Falle des Sulfitprozesses) sowie den hohen Siedepunkt des Glycerins so behindert, dass die Verluste während der Abtrennung etwa 50 % des insgesamt gebildeten Glycerins betragen (Wang et al. 2001, S. 215). Für ein effizienteres und kostengünstigeres Aufarbeitungsverfahren muss in einem ersten Schritt die Biomasse abgetrennt werden (z. B. durch Filtration), dann kann sich ein Destillationsschritt zur Abtrennung des Glycerins anschließen, das z. B. durch Ionenaustauschchromatografie weiter aufgereinigt werden kann (Wang et al. 2001). Über die Nutzung der anfallenden Biomasse sowie der Fermentationsnebenprodukte liegen keine glycerinfermentationsspezifischen Informationen vor.

4.12.3 Zusammenfassung

Neben vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten in den Bereichen Lebensmittel, Kosmetika, Pharma und Farben dient Glycerin auch zur Herstellung von Alkydharzen und Polyurethanen und als Substrat für die fermentative Herstellung des Polymerbausteins 1,3-Propandiol.

Glycerin fällt ganz überwiegend als Nebenprodukt oleochemischer Prozesse und damit weitgehend bedarfsunabhängig an. Dementsprechend kommt der chemischen

Synthese und fermentativen Herstellung von Glycerin aktuell nur eine geringe Bedeutung zu (95.000 t bzw. 15.000 t von insgesamt 800.000 t Glycerin/Jahr).

Bei der fermentativen Glycerinherstellung besteht noch Optimierungsbedarf im Hinblick auf die Erhöhung der Glycerinendkonzentration, der Produktionsrate und der effizienten Glycerinaufarbeitung aus der Fermentationsbrühe. Die Zielgrößen, die ein wirtschaftliches Verfahren erreichen müsste, hängen stark von den jeweiligen Glucose- und Glycerinpreisen ab, die in den letzten Jahren jedoch sehr starken Schwankungen unterlagen.

4.13 Acrylsäure

4.13.1 Eigenschaften, Herstellung und Anwendungsbereiche

Acrylsäure ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$) ist zusammen mit ihren Estern die wichtigste industriell genutzte ungesättigte Carbonsäure. Die weltweite Herstellkapazität für Acrylsäure betrug 1994 etwa 2 Mio. t Acrylsäure pro Jahr, die Acrylesterproduktion ca. 1,1 Mio. t. Der Preis wird mit etwa 1,65 €/kg angegeben (Danner et al. 1998). Acrylsäure und Acrylester stellen wichtige Monomere zur Herstellung von Homo- und Copolymerisaten, so z. B. Polyamiden und Polyestern, dar. Sie finden bevorzugt Anwendung bei der Herstellung von Anstrichmitteln und Klebstoffen, in der Papier- und Textilveredelung sowie in der Lederzurichtung. Ein wichtiges Einsatzgebiet ist die Verwendung als Superabsorber, z. B. für Babywindeln. Die Herstellung von Acrylsäure erfolgt zurzeit ausschließlich petrochemisch. Es wurden vier großtechnisch ausgeübte Herstellungsverfahren entwickelt, von denen der Oxidation des Propens zu Acrylsäure die größte Bedeutung zukommt (Weissermel et al. 1998, S. 317-321).

4.13.2 Biotechnische Herstellung

Um Acrylsäure ausgehend von regenerativen Rohstoffen herzustellen, stehen prinzipiell folgende Möglichkeiten zur Verfügung (Danner et al. 1998):

1. Fermentative Umsetzung regenerativer Rohstoffe zu Milchsäure (Kap. 4.6), gefolgt von Aufkonzentration und Reinigung der Milchsäure. Anschließend erfolgt eine chemisch-katalytische Dehydratation der Milchsäure oder auch ihrer Derivate zu Acrylsäure. Obwohl viele verschiedene Ansätze untersucht wurden, werden nur relativ geringe Ausbeuten von etwa 40-60 % Acrylsäure bezogen auf die eingesetzte Milchsäure erzielt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass als uner-

wünschte Nebenreaktionen Decarbonylierungen, Decarboxylierungen und Hydrierungen auftreten, die zur Bildung von Acetaldehyd, 2,3-Pentandion oder Propionsäure führen (Varadarajan et al. 1999).

2. *Clostridium propionicum* bildet bei Wachstum auf Milchsäure als Energiequelle Acetat und Propionat als Hauptstoffwechselprodukte im Verhältnis 1:2. An dieser Umsetzung ist das Enzym Lactyl-CoA-Dehydratase beteiligt, das die direkte Dehydrierung von Milchsäure zu Acrylsäure zu katalysieren vermag. Es werden geringe Mengen an Acrylsäure gebildet, wenn durch die Zugabe von Inhibitoren die direkte Umsetzung von Milchsäure zu Propionsäure gehemmt wird. Da die erzielbare Acrylsäurekonzentration aber maximal 1 % der eingesetzten Milchsäure betrug, ist ein denkbare Verfahren, in dem fermentativ hergestellte Milchsäure durch *Clostridium propionicum* zu Acrylsäure umgesetzt werden könnte, sehr weit von einer möglichen großtechnischen Anwendung entfernt (Danner et al. 1998). Denkbar, jedoch experimentell noch nicht untersucht, wäre die heterologe Expression des für die Lactyl-CoA-Dehydratase kodierenden Gens in Milchsäurebakterien.
3. Darüber hinaus ist die Umsetzung von Propionat zu Acrylat durch ruhende Zellen von *Clostridium propionicum* in Gegenwart eines Elektronenakzeptors wie z. B. Methylenblau beschrieben worden. Ließe sich dieses Prinzip weiterentwickeln, wäre eine Acrylsäureherstellung aus regenerativen Rohstoffen denkbar, indem zunächst eine biotechnische Herstellung von Propionsäure, z. B. durch Kokulturen von Lactobacilli und Propionibakterien, erfolgt, an die sich eine Biotransformation zu Acrylsäure mit ruhenden Zellen anschliesse (Danner et al. 1998).

Die hier skizzierten Möglichkeiten dürften wegen des frühen Stadiums, in dem sich die Forschungsarbeiten befinden, für eine großtechnische Umsetzung in absehbarer Zeit nicht in Betracht kommen.

Darüber hinaus befindet sich ein weiteres biotechnisches Verfahren in der Entwicklung, bei dem die Biotransformation von Acrylnitril zu Acrylsäure mit ruhenden Zellen bzw. isolierten Enzymen untersucht wird (Hughes et al. 1998; Webster et al. 2001). Zwar gibt es in diesem biotechnischen Verfahren keine Verwendungsmöglichkeit für Reststoffe, da es auf der Umsetzung der petrochemischen Vorstufe Acrylnitril beruht. Der Vollständigkeit halber wird es hier jedoch dargestellt. Acrylnitril wird normalerweise als Ausgangsstoff für die chemische bzw. biotechnische Herstellung von Acrylamid eingesetzt (vgl. Kap. 4.14), kann jedoch auch weiter zu Acrylsäure umgesetzt werden. Beim konventionellen chemischen Prozess der Herstellung von Acrylsäure ausgehend von Acrylnitril wird Acrylnitril durch Kochen mit Schwefelsäure zu Acrylamidsulfat umgesetzt. Durch Hydrolyse und Dampfstrippen bei 175 °C werden daraus Acrylsäure und Ammoniumsulfat erhalten. Nachteile dieses Verfahrens sind die Zahl der erforderlichen Prozessschritte, die erforderlichen hohen Konzentrationen des toxischen Acrylnitrils, hohe Tem-

peraturen, hohe Drücke sowie die Notwendigkeit, das anfallende Ammoniumsulfat zu entsorgen.

Demgegenüber konnte ein biotechnisches Verfahren entwickelt werden, in dem Acrylnitril durch eine Nitrilase direkt zu Ammoniumacrylat umgesetzt wird. Dieses Verfahren ist einfach, umfasst nur einen Prozessschritt, arbeitet bei niedrigen Acrylnitrilkonzentrationen, Temperaturen und Drücken und liefert eine gute Produktqualität bei geringer Nebenproduktbildung. Das Verfahren wurde bis zum 600-Liter-Pilotmaßstab entwickelt. Trotz der ökonomischen und ökologischen Vorteilhaftigkeit dieses Verfahrens wurden die vorhandenen Pläne zum Bau einer kommerziellen Produktionsanlage nicht umgesetzt, weil die Firma strategisch neu ausgerichtet und umstrukturiert wurde. Möglicherweise können die Pläne durch Auslizenzierung des Verfahrens realisiert werden (OECD 2001, S. 77-80).

4.13.3 Zusammenfassung

Acrylsäure ist ein wichtiger Baustein für die Herstellung von Polyamiden und Polyestern, der zurzeit ausschließlich petrochemisch, überwiegend durch Oxidation von Propen, hergestellt wird. Prinzipiell sind verschiedene biotechnische Herstellungswege ausgehend von Milch- oder Propionsäure möglich, die sich jedoch im Stadium der Grundlagenforschung befinden. Daher kommen sie für eine großtechnische Anwendung in absehbarer Zeit nicht in Betracht. Näher an der kommerziellen Anwendung ist jedoch ein biotechnisches Verfahren, in dem die petrochemische Vorstufe Acrylnitril unter Katalyse durch das Enzym Nitrilase zu Ammoniumacrylat umgesetzt werden kann. Dieses Verfahren basiert jedoch auf petrochemischen Rohstoffen; die Nutzung einer regenerativen Rohstoffbasis ist damit nicht möglich.

4.14 Acrylamid

Acrylamid ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONH}_2$) ist eine wichtige Massenschemikalie, deren Weltjahresproduktion sich auf etwa 500.000 t beläuft (OECD 2001, S. 71). Sie wird als Flockungsmittel, als Hilfsstoff bei der Papier- und Textilienherstellung, als Verdickungsmittel, zur Oberflächenbeschichtung und als Additiv bei der Ölgewinnung eingesetzt. Zudem dient es als Baustein für das Polymer Polyacrylamid. Die biotechnische Umsetzung von Acrylnitril zu Acrylamid durch immobilisierte Zellen ist kommerzialisiert und wird im Maßstab von weltweit etwa 85.000 t/a betrieben (Yamada 1993; Hüsing et al. 1998, S. 23-24; OECD 2001, S. 71). Die weitergehende Optimierung dieses Bioprozesses ist Gegenstand der aktuellen Forschung (s. z. B. Cantarella et al. 1998; Alfani et al. 2001; OECD 2001, S. 71ff., S. 77). In diesem biotechnischen Verfahren gibt es jedoch keine Verwendungsmöglichkeit für

Reststoffe, da es auf der Umsetzung der petrochemie-basierten Vorstufe Acrylnitril beruht.

4.15 Adipinsäure

Adipinsäure ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$) ist diejenige Dicarbonsäure mit der größten technischen Bedeutung. Sie wird überwiegend zu Polymeren, insbesondere Nylon-6.6 verarbeitet. Ester der Adipinsäure mit Polyalkoholen werden für Alkydharze und plastische Massen verwendet. Andere Ester werden als Weichmacher oder Schmiermitteladditive eingesetzt. Die weltweite Herstellkapazität für Adipinsäure betrug 1996 etwa 2,3 Mio. t/Jahr, davon etwa 300.000 t in Deutschland (Weissermel et al. 1998).

Die Synthese der Adipinsäure erfolgt ausgehend von Cyclohexan, das oxidativ zu einem Gemisch von Cyclohexanol und Cyclohexanon gespalten wird und anschließend mittels Salpetersäure zu Adipinsäure umgesetzt wird (Brellocks et al. 2001, S. 112).

Um Adipinsäure auf der Basis regenerativer Rohstoffe herzustellen, wurden durch Pathway Engineering *E. coli*-Stämme hergestellt, die Glucose zu cis, cis-Muconsäure umsetzen können; anschließend erfolgt eine katalytische Hydrierung der in der Kulturbrühe befindlichen cis, cis-Muconsäure zu Adipinsäure (Frost et al. 1997). Zu diesem biotechnischen Verfahren sind jedoch keine Prozessdaten bekannt; es dürfte sich im Stadium der Grundlagenforschung befinden (Brellocks et al. 2001, S. 115).

Darüber hinaus wurde ein weiteres biotechnisches Verfahren zur Herstellung von Adipinsäure vorgeschlagen (Hasegawa et al. 2000): Cyclohexanon ist eine ringförmige Verbindung, die in petrochemischen Rohstoffen vorkommt und durch das Bakterium *Acinetobacter sp.* Stamm NCIMB 9871 mineralisiert werden kann. Der biologische Abbau erfolgt über die Zwischenstufen Cyclohexanon, ϵ -Caprolacton, 6-Hydroxyhexanoat, 6-Oxohexanoat, Adipinsäure und schließlich über die β -Oxidation zu Acetyl-CoA und Succinyl-CoA. Mit dem Langfristziel, ein biotechnisches Herstellverfahren für Adipinsäure in Bakterien zu etablieren, sollen in einem ersten Schritt die Gene für den Cyclohexanonabbau kloniert und sequenziert werden, ihre Organisation im Bakteriengenom aufgeklärt (Iwaki et al. 1999) und die Regulation untersucht werden. Auch diese Forschungsarbeiten befinden sich im Grundlagens Stadium, so dass in absehbarer Zeit kein im größeren Maßstab praktizierbares Verfahren zur Adipinsäureherstellung zu erwarten ist.

4.16 Lignin

4.16.1 Eigenschaften, Gewinnung und Anwendungsbereiche

Lignin ist ein Makromolekül von phenolischem Charakter, das aus drei einwertigen Alkoholen, den so genannten Lignolen, aufgebaut ist. Diese Alkohole sind trans-p-Cumarylalkohol, trans-p-Coniferylalkohol und trans-p-Sinapylalkohol (Zaldivar et al. 2001, S. 19). Es ist eine wichtige Gerüstsubstanz in verholzten Pflanzenteilen. Lignin fällt bei der Zellstoffgewinnung aus Holz sowie bei der biotechnischen Umsetzung lignocellulosehaltiger Biomasse (z. B. zu Ethanol, s. Kap. 5.2 und 8.4) an.

In Abhängigkeit vom angewendeten Holzaufschlussverfahren fallen Lignine mit unterschiedlichen Eigenschaften an. So entstehen beim Sulfatverfahren, auf dessen Basis weltweit rund 80 % des Zellstoffs produziert werden, unsulfonierte Kraftlignine (Sulfatlignine). Beim Sulfitaufschluss entsteht Sulfitlignin, das sich gegenüber Kraftlignin durch ein höheres Molekulargewicht, mehr organisch gebundenen Schwefel, weniger phenolische OH-Gruppen sowie Wasserlöslichkeit auszeichnet. Unabhängig von der Art des Holzaufschlusses wird der Großteil des anfallenden Lignins im Rahmen einer Kreislaufführung in der Zellstoffproduktion aufkonzentriert und zur Gewinnung von Prozesswärme bzw. -energie verbrannt. Nur ein kleiner Teil des insgesamt anfallenden Lignins wird zu so genannten technischen Ligninen aufgearbeitet. Weltweit befassen sich weniger als 10 Unternehmen in wirtschaftlich relevanter Weise mit der Forschung und Produktion von technischen Ligninen; die Jahreskapazität soll sich für technische Kraft- und Sulfitlignine zusammen auf etwa 1,4 Mio. t belaufen. Dies entspricht etwa 10 % der weltweit bei der Zellstoffproduktion nach dem Sulfitprozess anfallenden Ligninmenge. Die Preise für Lignine sind von der Qualität und der Art der Aufbereitung abhängig; sie schwanken zwischen 75 und 250 €/t, woraus sich ein Weltmarktvolumen von 105-350 Mio. € errechnet (Harms 1998; Teßmer 1996).

Tabelle 4.13 gibt eine Übersicht über die derzeitigen Einsatzbereiche von technischen Sulfat- und Sulfitligninen. Bei der Erforschung neuer Einsatzgebiete für Lignin wird insbesondere schwefelfreien oder zumindest schwefelarmen Ligninen das größte Potenzial zugemessen. Eine Nutzungsmöglichkeit ist die Hydrogenolyse oder Pyrolyse von Lignin zur Gewinnung von Phenolen, Benzolen und Hydroaromaten. Eine andere Einsatzmöglichkeit ist, die Lignine zu alkoxylieren und anschließend z. B. mit Isocyanaten zu Polyurethanen umzusetzen. Bei diesen beiden stofflichen Nutzungsmöglichkeiten des Lignins spielen biotechnische Verfahren jedoch keine Rolle.

Tabelle 4.13: Derzeitige Einsatzbereiche von technischen Sulfat- und Sulfitligninen

Sulfatlignine	Sulfitlignine
<ul style="list-style-type: none"> • Verstärkerfüllstoff bei der Kautschukvulkanisation • Klärung von Zuckerlösungen • Stabilisierung von Asphaltemulsionen 	<ul style="list-style-type: none"> • Betonvergütungsmittel • Bindemittel bei der Spanplattenherstellung (zusammen mit Aminoplast- und Phenoplast-Leimen) • Bindemittel bei der Herstellung von Glas- und Steinwolle (zusammen mit anderen Bindemitteln) • Dispergiermittel für Biozide, Dispersionsfarben, Ton, Porzellan, Keramik, industrielle Reinigungsmittel • Gerbhilfsstoff • Viskositätsregulans von Bohrschlämmen • Zusatz zu Schaumfeuerlöschmitteln • Klebemittel bei der Kohlebrikettierung • Pelletierhilfsmittel für die Futtermittelherstellung • Staubbindemittel im Straßenbau

Quelle: Eigene Zusammenstellung von Informationen aus Harms 1998; Teßmer 1996

4.16.2 Biotechnische Verfahren

Von besonderem Interesse ist die Verwendung von Ligninen als aktive Vorpolymerisate in sehr verschiedenen Polymeren. Insbesondere kommen sie für die Substitution von Phenol-Formaldehydharzen der Sperrholzindustrie in Betracht. Werden die kondensationsfähigen OH-Gruppen durch geeignete Behandlung des Lignins (z. B. durch Phenolierung oder Hydroxymethylierung) erhöht, können bis zu 40 % des Phenols durch Kraftlignin ersetzt werden. Bei dieser Nutzung von Ligninen als Vorpolymerisate in Polymeren können auch enzymatische Reaktionen genutzt werden: In einer Pilotanlage wird die in-situ enzymatische (laccasekatalysierte) Polymerisation von Lignin für die Herstellung von Spanplatten erprobt. Diesem Verfahren wird das Potenzial zur Substitution konventioneller Bindemittel wie Harnstoff-Formaldehyd, Phenol-Formaldehyd, Phenylidiisocyanat zugemessen (Hüttermann et al. 2001). Im Forschungsstadium befindet sich die enzymatische (laccasekataly-

sierte) Polymerisation von Lignin mit Acrylsäure und anderen Polymeren (Mai et al. 2001; Mai et al. 2002).

Ein hochpreisiges Spezialprodukt, das aus Lignin darstellbar wäre, ist der Aromastoff Vanillin. Ligninabbauende Pilze können zur Produktion von Vanillin aus Lignin befähigt sein; Vanillin wird jedoch nur in Spuren gebildet, so dass dies zurzeit keinerlei kommerzielle Relevanz hat (Priefert et al. 2001, S. 297). Demgegenüber ist die Biotransformation von Ferulasäure zu Vanillin intensiv untersucht worden. Da Ferulasäure in pflanzlichen Zellwänden weit verbreitet ist, zielen Forschungsarbeiten darauf ab, Ferulasäure enzymatisch aus Ligninen bzw. pflanzlichen Abfallstoffen wie z. B. Kleie freizusetzen, um sie anschließend zu Vanillin umzusetzen (Faulds et al. 1997). Bislang konnte jedoch noch kein praktikabler Prozess entwickelt werden, der die Isolierung von Ferulasäure aus pflanzlichem Material im industriellen Maßstab ermöglicht (Priefert et al. 2001, S. 310).

4.16.3 Zusammenfassung

Lignin fällt bei der Zellstoffproduktion aus Holz sowie bei der biotechnischen Umsetzung lignocellulosehaltiger Biomasse an. Der ganz überwiegende Anteil des anfallenden Lignins wird im Rahmen einer Kreislaufführung in der Zellstoffproduktion zur Gewinnung von Prozesswärme und -energie verbrannt. Demgegenüber ist die stoffliche Nutzung von technischen Ligninen quantitativ vernachlässigbar; die weltweite Kapazität beträgt 1,4 Mio. t/Jahr. Es wurden folgende biotechnische Verfahren zur Ligninnutzung identifiziert: Ligninabbauende Pilze können zur Produktion des Aromastoffes Vanillin aus Lignin befähigt sein; Vanillin wird jedoch nur in Spuren gebildet, so dass dies zurzeit keinerlei kommerzielle Relevanz hat. Ausblicksreicher erscheint die Vanillinproduktion ausgehend von Ferulasäure aus pflanzlichem Material; ihre Implementierung in industriellem Maßstab steht jedoch noch aus. Im Forschungsstadium befindet sich die enzymatische (laccasekatalysierte) Polymerisation von Lignin mit Acrylsäure. In einer Pilotanlage wird die in-situ enzymatische (laccasekatalysierte) Polymerisation von Lignin für die Herstellung von Spanplatten erprobt. Diesem Verfahren wird das Potenzial zur Substitution konventioneller Bindemittel wie Harnstoff-Formaldehyd, Phenol-Formaldehyd, Phenyl-diisocyanat zugemessen.

5. Energieträger aus Biomasse

5.1 Übersicht

Für die Herstellung von Energieträgern aus Biomasse kommen grundsätzlich mehrere Biomassequellen in Betracht (Claassen et al. 1999). Dies sind

- bioorganische Reststoffe aus industriellen Produktionsprozessen und Siedlungsabfällen.
- bioorganische Reststoffe aus der landwirtschaftlichen Produktion und Verarbeitung, so z. B. Stroh und Stängel.
- Energiepflanzen, die speziell für die Gewinnung von Pflanzenmaterial für die Energieerzeugung angebaut werden, so z. B. Weiden, Pappeln, *Miscanthus*, Zuckerrohr, Mais.

Techniken, aus Biomasse Energie zu gewinnen, lassen sich in thermische Verfahren (Verbrennung, Pyrolyse und Vergasung) und biologische Verfahren einteilen. Durch Fermentation lassen sich durch biologische Verfahren sowohl flüssige als auch gasförmige Energieträger gewinnen (Claassen et al. 1999); dies sind

- Ethanol,
- Methan (Biogas),
- Aceton mit Butanol und Ethanol (ABE), sowie
- Wasserstoff (Cammack et al. 2001).

Da in diesem Forschungsvorhaben eine Eingrenzung auf bioorganische Reststoffe aus industriellen Produktionsprozessen vorgenommen und auch die Biogas- und Wasserstoffproduktion nicht betrachtet wird (vgl. Kap. 3), werden im Folgenden nur die Energieträger Ethanol sowie Aceton mit Butanol und Ethanol (ABE) näher betrachtet, unter besonderer Berücksichtigung ihrer Herstellung aus bioorganischen Reststoffen aus industriellen Produktionsprozessen. Von diesen Verfahren zur Gewinnung von Energieträgern aus Biomasse stellt die fermentative Umwandlung von Zuckern aus Biomasse zu Ethanol den am besten etablierten Prozess dar und wird daher auch unter Umweltaspekten vertieft untersucht (Kap. 6).

Ein weiterer Energieträger, der unter anderem aus Biomasse über einen thermochemischen Prozess hergestellt werden kann, ist Methanol. Bei dieser Vergasung wird das biogene Ausgangsmaterial unter hohen Temperaturen und Drücken zu Synthesegas umgesetzt. Dieses so genannte Syngas ist eine Mischung aus Kohlen-

monoxid und Wasserstoff. Das Syngas wird von Teer und Methan gereinigt und auf ein $\text{H}_2\text{:CO}$ -Verhältnis von 2:1 eingestellt. Anschließend erfolgt bei hohen Drücken und Temperaturen eine katalytische Umsetzung zu Methanol. Biotechnische Verfahren zur Methanolherstellung, die das Potenzial haben, mit dem thermochemischen Prozess zu konkurrieren, konnten im Rahmen dieses Vorhabens nicht identifiziert werden.

5.2 Ethanol

5.2.1 Eigenschaften, Herstellung und Anwendungsbereiche

Ethanol (Ethylalkohol, Weingeist, „Alkohol“, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ist ein klarer, farbloser, brennbarer, sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstoff. 1998 belief sich die Weltethanolproduktion auf 31,2 Milliarden Liter. Davon wurden nur 7 % chemisch synthetisiert, ausgehend von den fossilen Ressourcen Erdöl, Erdgas und Kohle. 93 % wurden fermentativ erzeugt (Berg 1999). Die wichtigsten Rohstoffe für die fermentative Erzeugung sind die Zuckerpflanzen Zuckerrohr und Zuckerrübe (60 % der Weltethanolproduktion) sowie Getreide, von denen wiederum Mais das bedeutendste ist. Die bedeutendsten Ethanolproduzenten waren 1998 auf dem amerikanischen Kontinent zu finden (20,3 Mrd. Liter; 65 % der Weltjahresproduktion), gefolgt von Asien (5,5 Mrd. Liter; 18 %), Europa (4,7 Mrd. Liter; 15 %), Afrika (0,5 Mrd. Liter; 1,5 %) und Ozeanien (0,2 Mrd. Liter; 0,5 %). Die bedeutendsten Erzeugerländer weltweit waren Brasilien, die USA, Russland, China und Indien (Tab. 5.1).

Tabelle 5.1: Produktionsmengen für Ethanol 1998

Land	Ethanolproduktion 1998 (Mrd. Liter)	Anteil an der Weltethanolproduktion 1998 (%)
Brasilien	13,5	43
USA	6,4	21
Russland	2,5	8
China	2,3	7
Indien	2,1	7
Südafrika	0,6	2

Fortsetzung Tabelle 5.1

Land	Ethanolproduktion 1998 (Mrd. Liter)	Anteil an der Weltethanolproduktion 1998 (%)
EU	2,2	7
– Frankreich	0,75	2,4
– Deutschland	0,39	1,3
– Großbritannien	0,43	1,4
– Italien	0,2	0,6
– Spanien	0,2	0,6
– andere EU-Länder	0,23	0,7
Sonstige	1,6	5
Gesamt	31,2	100

Quelle: Berg 1999; Zaldivar et al. 2001

In der EU wurden 1998 insgesamt 2,2 Mrd. Liter Ethanol erzeugt. Die wichtigsten Erzeugerländer waren Frankreich mit etwa 750 Mio. Litern, in größerem Abstand gefolgt von Deutschland und Großbritannien, sowie Italien und Spanien mit jährlich stark schwankenden Produktionsmengen in der Größenordnung von 180-350 Mio. Litern/Jahr (Berg 1999, Tab. 5.1). Innerhalb der Ethanol produzierenden Länder stellt Deutschland insofern eine Besonderheit dar, als etwa zwei Drittel der Jahresethanolproduktion Synthesealkohol ist, der ganz überwiegend von Hüls und Erdölchemie hergestellt wird. Nur etwa ein Drittel (ca. 140-180 Mio. Liter) des in Deutschland produzierten Alkohols ist Fermentationsalkohol, der insbesondere aus Kartoffeln (35 %) und Getreide (40 %) gewonnen wird. Auch Großbritannien zeichnet sich durch einen hohen Anteil an Synthesealkohol aus. In den anderen Ländern überwiegt die fermentative Ethanolherstellung (Berg 1999).

Ethanol findet Verwendung (Falbe et al. 1989-1992, Band 2, S. 1243ff; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A9, S. 587ff.; Weissermel et al. 1998, S. 213ff.)

- als Bestandteil alkoholischer Getränke für Genusszwecke.
- als Lösungsmittel. Ethanol stellt nach Wasser das bedeutendste Lösungsmittel dar und wird insbesondere für die Lösung von Fetten, Ölen und Harzen, vor allem in der Lack- und Firnisfabrikation, für die Lösung von Duft- und Aromastoffen (Kosmetika, Wasch- und Reinigungsmittel), bei der Herstellung von Pharmazeutika und Desinfektionsmitteln sowie in der Lebensmittelverarbeitung und -konservierung eingesetzt.

- als Ausgangsmaterial für chemische Synthesen. Ethanol kann als Ausgangsprodukt für Acetaldehyd und Ethylen eingesetzt werden, doch werden heutzutage hierfür meist die Methanolcarbonylierung bzw. petrochemisch erzeugtes Ethylen verwendet. Weitere chemische Grundstoffe, die aus Ethanol hergestellt werden, sind Butadien, Diethylether, Ethylacetat, Ethylamine, Glycolether sowie Essigsäure.
- als Brennstoff, Treibstoff und Treibstoffadditiv. Wegen seines hohen Heizwertes eignet sich Alkohol in Form des Brennspiritus als Brennstoff, bei entsprechender Modifikation des Motors als alleiniger Fahrzeugtreibstoff sowie im Gemisch mit Benzin als Motortreibstoff für konventionelle Fahrzeuge. Beimischung von Ethanol zu Benzin erhöht die Klopfestigkeit des Treibstoffes; so erhöht beispielsweise eine 10 %-ige Ethanolbeimischung zu konventionellem Treibstoff die Oktanzahl um 2,5 %. Dieses Gemisch kann problemlos in jedem Motor verbrannt werden. Zudem fördert Ethanol im Treibstoff die vollständige Verbrennung und trägt so zu einer Verminderung der Kohlenmonoxidemissionen bei. Zudem kann die Verwendung von Ethanol, sofern er aus regenerativen Rohstoffen gewonnen wird, zu einer Schonung fossiler Ressourcen beitragen (Wyman 1994; Zaldivar et al. 2001). Als Treibstoffadditiv steht Ethanol in Konkurrenz zu Methanol, Methyl-*tert*-butylether (MTBE) und Ethyl-*tert*-butylether (ETBE) (Wheals et al. 1999, S. 483).
- als Substrat für die Einzellerproteinherstellung. In historischer Perspektive war Ethanol, ebenso wie Methanol, auch als Substrat für die fermentative Gewinnung von Einzellerprotein (single cell protein) relevant; diese Verfahren wurden jedoch eingestellt.

1998 fanden 10 % der Weltethanolproduktion von insgesamt 31,2 Mrd. Litern Verwendung als Trinkalkohol, 30 % wurden als Grundstoff für chemische Synthesen eingesetzt und 60 % wurden als Treibstoff verwendet (Berg 1999), wobei es jedoch sehr große länderspezifische Unterschiede im Verwendungsmuster gibt. So stellen weltweit Brasilien und die USA die einzigen Länder dar, in denen Ethanol seit längerem in größerem Umfang als Treibstoff bzw. Treibstoffzusatz genutzt wird; aber auch in anderen Ländern sind mittlerweile entsprechende Aktivitäten angelaufen (Tab. 5.2). In den USA haben die steuerbegünstigten Bio-Ethanol-Mischbenzine (Gasohol; mit 5-15 % Ethanol) einen Marktanteil von 12 % am verkauften Vergaserkraftstoff. Um diese Bio-Ethanolmengen zu erzeugen, werden in den USA zwischen 5 und 6 % der jährlichen Maisernte in 58 Bio-Ethanolanlagen verwendet (OECD 2001, S. 23). Die Produktion von Bio-Ethanol ist in den letzten Jahren in den USA leicht angestiegen; dies ist u. a. darauf zurückzuführen, dass durch den Verkauf der Nebenprodukte (ca. 2,5 Mio. t Maiskleber) als Eiweißfutter an die EU im Schnitt die Hälfte der Rohstoffkosten gedeckt werden können (Roesch, 1997). In den 1970er-Jahren standen noch die folgenden Gründe für die Implementierung des ProAlcool-Programms in Brasilien bzw. des US-amerikanischen Gasohol-Pro-

gramms im Vordergrund (Wyman 1994, S. 3; Wooley et al. 1999, S. 794; Zanin et al. 2000; Zaldivar et al. 2001; Rosillo-Calle et al. 1998):

- Autarkiebestrebungen, Aspekte der nationalen Sicherheit und stabilere wirtschaftliche Rahmenbedingungen durch Verringerung der Abhängigkeit von Erdölimporten,
- Verbesserung der Handelsbilanz durch Verringerung der Erdölimporte,
- Strukturpolitik und Entwicklung ländlicher Räume, Schaffung von alternativen Absatzmärkten für die Zuckerindustrie bzw. Landwirtschaft.

Tabelle 5.2: Übersicht über aktuelle Aktivitäten zur Nutzung von Ethanol als Treibstoff bzw. Treibstoffzusatz

Land	Ethanol als Treibstoff bzw. Treibstoffzusatz 1998 (Mrd. Liter)	Anmerkungen
Brasilien	13,5	
USA	3,9	
Kanada	0,24	
Frankreich	0,12	Ausweitung auf 0,5 Mrd. Liter in Abhängigkeit von gesetzlichen Rahmenbedingungen möglich
Schweden	0,012	Zielsetzung, den Anteil von Ethanol am Treibstoffverbrauch von derzeit 0,22 % auf 15 % im Jahr 2010 zu steigern; Erprobung von Bioethanol-Benzin-Mischungen in 7.000 Fahrzeugen geplant
Schweden	(0,050)	Produktionskapazität der im Bau befindlichen Agroetanol-Anlage
Niederlande	(0,030)	Produktionskapazität der im Bau befindlichen Nedalco-Anlage in Bergen-op-Zoom
Spanien	(0,100)	Produktionskapazität der im Bau befindlichen Biocarburantes Espanoles-Anlage in Cartagena

Quelle: Eigene Zusammenstellung nach Daten aus Berg 1999; Wheals et al. 1999; Zaldivar et al. 2001

Dem gegenüber sind zurzeit vor allem die folgenden umwelt- und agrarpolitischen Zielsetzungen maßgeblich:

- Umstellung auf CO₂-neutrale Rohstoffe aus Gründen des Klimaschutzes,

- Verwendung als Treibstoffzusatz zur Verringerung von verkehrsbedingten Luftverschmutzungen,
- Strukturpolitik und Entwicklung ländlicher Räume, Schaffung von alternativen Absatzmärkten für die Zuckerindustrie bzw. Landwirtschaft.

Angesichts der Tatsache, dass bereits heute etwa zwei Drittel der Weltethanolproduktion als Treibstoff bzw. Treibstoffadditiv verwendet werden, wird die künftige Entwicklung des Weltethanolmarktes insbesondere davon abhängen, in welchem Maße Ethanol auch künftig als Treibstoff bzw. Treibstoffzusatz Verwendung finden wird. Dies ist vor allem eine politische Entscheidung, da unter den bisherigen Rahmenbedingungen die direkten Produktionskosten für die Ethanolherstellung höher als die Produktionskosten für die Herstellung fossiler Treibstoffe sind. Eine Nutzung von Ethanol als Treibstoff bzw. Treibstoffzusatz erfordert also ökonomische Anreize in Form von Subventionen, Steuererleichterungen o. Ä. (Zaldivar et al. 2001, S. 18).

5.2.2 Übersicht über die fermentative Herstellung von Ethanol

1998 wurden 93 % der Weltethanolproduktion biotechnisch hergestellt; mit einem Anteil von nur 7 % spielen chemische Verfahren eine untergeordnete Rolle (Berg 1999). Stand der Technik ist die großvolumige Fermentation von Zuckern, die aus Zuckerpflanzen wie Zuckerrohr und -rübe extrahiert bzw. aus Stärkepflanzen (insbesondere verschiedene Getreide und Kartoffeln) hergestellt werden, durch Hefen zu Ethanol und die anschließende Abtrennung des Ethanols durch Destillation (Wheals et al. 1999). Diese Form der Ethanolherstellung wird seit Jahrtausenden betrieben und kann als technisch ausgereift gelten. Diese Verfahren sind in dieser Form aber nur bedingt für die Herstellung von Ethanol für energetische Anwendungen geeignet, da sie unter Kostenaspekten nicht mit petrochemischen Treibstoffen konkurrieren können. Daher wird zurzeit nach Verfahren gesucht, die eine effiziente Ethanolproduktion ausgehend von lignocellulosehaltigen Substraten ermöglichen (Wheals et al. 1999).

Neben der Wahl eines geeigneten Substrats müssen folgende Verfahrensschritte optimiert werden:

- Wahl des Produktionsorganismus,
- Konditionierung des Substrats,
- Umwandlung der Kohlenhydrate in monomere Zucker,
- Fermentative Umwandlung der Zucker zu Ethanol,
- Abtrennung und Aufarbeitung des Ethanols,
- Verwertung der bei der Ethanolherstellung anfallenden Reststoffe,

- Konzeption und Größe der Ethanolproduktionsanlage, Logistik der Substratbereitstellung.

Im Folgenden wird zunächst der Stand der Technik bei der biotechnischen Ethanolherstellung ausgehend von zucker- bzw. stärkehaltigen Substraten dargestellt. Anschließend wird der Stand von Forschung und Entwicklung bei der fermentativen Ethanolherstellung aus lignocellulosehaltigen Substraten beschrieben (Kap. 5.2.4). In Kapitel 6 wird in einer Umweltbetrachtung untersucht, welche umweltseitigen Auswirkungen zu erwarten sind, wenn stärkehaltige Agrarrohstoffe durch lignocellulosehaltige Reststoffe als Substrat substituiert werden.

5.2.3 Verwendung zucker- und stärkehaltiger Substrate

Zurzeit werden alle großtechnischen Verfahren zur industriellen Ethanolherstellung ausgehend von zucker- und stärkehaltigen Kulturpflanzen betrieben. Zuckerhaltige Substrate werden aus Zuckerrohr (z. B. Brasilien) oder der Zuckerrübe (z. B. Frankreich) gewonnen; bei der Gewinnung stärkehaltiger Substrate kommt Mais (z. B. USA) die größte Bedeutung zu. Demgegenüber sind weitere für die Ethanolherstellung verwendete Stärkepflanzen (z. B. weitere Getreide wie Weizen, Roggen, Gerste, Reis; Kartoffeln) weltweit von untergeordneter Bedeutung (Berg 1999; Zaldivar et al. 2001).

Die Pflanzen werden geerntet und von Schmutz und Pflanzenteilen befreit, die nicht in die Zucker- bzw. Stärkegewinnung eingehen. Die folgenden Verfahrensschritte haben das Ziel, aus diesen Pflanzenteilen eine zuckerhaltige Lösung als Substrat für die Ethanolfermentation zu gewinnen. Sie unterscheiden sich je nach verwendeter Pflanze und dem angestrebten Produktspektrum:

- Soll Zuckerrohr ausschließlich zur Ethanolherstellung verwendet werden, werden die Stängel zerkleinert und ein zuckerhaltiger Press-Saft gewonnen, der auf 110 °C erhitzt und damit sterilisiert, anschließend dekantiert und ggf. noch konzentriert wird. Dieser saccharosehaltige Press-Saft wird als Substrat in die Ethanolfermentation eingesetzt. Soll aus dem Zuckerrohr sowohl Zucker als auch Ethanol gewonnen werden, so wird der Press-Saft, der wie oben beschrieben gewonnen wird, durch Erhitzen aufkonzentriert, bis Zuckerkristalle ausfallen, die durch Zentrifugation abgetrennt und weiter aufgearbeitet werden. Die verbleibende Melasse, die bis zu 65 % (w/w) Zucker enthält, wird als Substrat in die Ethanolfermentation eingesetzt. Bei beiden Verfahren fällt bei der Herstellung des Press-Saftes ein Rückstand aus überwiegend holzigem Pflanzenmaterial an, die so genannte Bagasse (Pandey et al. 2000).
- Bei Stärkepflanzen muss zunächst die Stärke gewonnen werden. Dies erfolgt durch Nass- oder Trockenvermahlung, wobei eine Trennung der Stärke von anderen Pflanzeninhaltsstoffen (z. B. Öl, Protein, Keimlinge, Kleie) durchgeführt

wird. Durch Erhitzen wird die Stärke verkleistert und anschließend durch Zugabe von α -Amylase und Glucoamylase enzymatisch zu Glucose hydrolysiert. Diese weitgehend sterile, glucosehaltige Maische wird als Substrat in die Ethanolfermentation eingesetzt. Es werden auch Verfahrensvarianten praktiziert, bei denen Stärkehydrolyse und Ethanolfermentation simultan erfolgen (so genannter SSF-Prozess; simultane Saccharifizierung und Fermentation).

Für industrielle Ethanolfermentationen finden Hefen als Produktionsorganismen Anwendung. Andere Ethanolproduzenten, wie z. B. *Zymomonas mobilis* oder verschiedene Clostridien, konnten sich bislang nicht durchsetzen. Für den Fermentationsschritt der zuckerhaltigen Lösungen zu Ethanol werden verschiedene Verfahrensvarianten im industriellen Maßstab praktiziert. In Brasilien werden zum einen Batch-Fermentationen mit einer Kapazität von bis zu 1,5 Mio. Liter Ethanol/Tag durchgeführt. In einer kurzen Fermentationszeit von durchschnittlich 9 Stunden wird bei hohen Zelldichten von 8-17 % (v/v) bei Temperaturen von 33-35 °C die Saccharose zu Ethanol mit einer Endkonzentration von 8-11 % und einer Ausbeute von 91,5 % umgesetzt. Der Fermentationsorganismus, Hefe, wird durch Zentrifugation von der Kulturbrühe abgetrennt, zur Unterbindung von bakteriellen Kontaminationen mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und in nachfolgenden Fermentationen als Inokulum bis zu drei Mal am Tag und bis zu 200 Tage lang wiederverwendet. Darüber hinaus werden bakterielle Kontaminationen auch durch Zusatz von Antibiotika in das Fermentationsmedium verringert (Wheals et al. 1999).

Zum anderen wird eine „kontinuierliche“ Variante dieses Batch-Prozesses betrieben, indem 4-5 derartige Fermenter in Serie geschaltet werden, wobei die Stufen dieses Verfahrens nacheinander durchlaufen werden. Neue Verfahrensentwicklungen verwenden einen flockulierenden Hefe-Produktionsstamm, der durch Sedimentation in Dekantern abtrennbar und recycelbar ist, so dass der energieintensive Zentrifugationsschritt zur Hefeabtrennung entfallen kann (Wheals et al. 1999; Zanin et al. 2000). Durch die Zellrückführung wurden Hefe-Produktionsstämme angereichert, die in besonderem Maße an die industriellen Produktionsbedingungen angepasst sind und sich bislang gegenüber Labor-Hefestämmen mit erhöhter Ethanol- und Temperaturtoleranz als überlegen erwiesen haben, so dass speziell „designte“ Produktionsstämme noch keinen Einzug in den industriellen Produktionsprozess halten konnten (Wheals et al. 1999, S. 484).

Bis zu 10 % des fermentierbaren Zuckers wird nicht zu Ethanol, sondern zu Glycerin bzw. Succinat umgesetzt. Die Glycerinproduktion ist umso höher, je stärker die Produktionsorganismen Stress durch Säure, Temperatur oder Ethanol ausgesetzt sind und scheint eine Schutzfunktion zu erfüllen. Succinat wirkt antibakteriell und wirkt bakteriellen Kontaminationen entgegen (Wheals et al. 1999, S. 483).

In den USA wird eine breite Palette fermentativer Verfahren zur Ethanolherstellung praktiziert. Sie reicht von traditionellen Batch-Verfahren ohne Zellrückführung bis

zu kontinuierlichen Input- und Output-Prozessen und simultaner Verzuckerung und Fermentation. Teilweise ist ein hohes Niveau an Automatisierung sowie Prozessüberwachung und -steuerung und Anlagenreinigung erreicht, so dass Personalkosten und Stillstandszeiten minimiert werden (Wheals et al. 1999, S. 483).

Nach Abtrennung der Hefe durch Zentrifugation oder Sedimentation wird aus der verbleibenden Kulturbrühe Ethanol durch Destillation gewonnen. Dabei erhält man zunächst ein azeotropes Ethanol-Wasser-Gemisch (95,5 % v/v), das mit Hilfe von Molekularsieb wasserfrei gemacht werden kann. Als Rückstand verbleibt Schlempe, die etwa das Zehn- bis Fünfzehnfache des Ethanolvolumens ausmachen kann.

In den letzten 40 Jahren sind erhebliche Verbesserungen der gesamten Prozesskette vom Pflanzenanbau bis zur Ethanolaufarbeitung vorgenommen worden, um die Effizienz zu steigern und die Herstellungskosten zu senken. Hierzu zählen beispielsweise

- die Verwendung neuer Zuckerrohr- und Maissorten,
- verbesserte Anbautechniken,
- Verbesserungen der Extraktion, Fermentation und Destillation,
- Implementierung moderner optimierter Technologien in Produktionsanlagen,
- Schließung von Stoffkreisläufen.

Tabelle 5.3 gibt eine Übersicht über heutzutage erreichte Produktionswerte bei der Ethanolherstellung ausgehend von Zuckerrohr bzw. Mais.

Tabelle 5.3: Übersicht über heutzutage erreichte Produktionswerte bei der Ethanolherstellung ausgehend von Zuckerrohr bzw. Mais

	Zuckerrohr	Mais
Ertrag (t/ha)	80-100	12
Zuckerausbeute (t/ha)	12-15	
maximale Ethanolausbeute ¹⁴ (t/ha)	9000	4400
Mittlere Fermentationseffizienz (%)	92	89
Mittlere Ethanolausbeute ¹⁵ (l/ha)	7750	2750
Fermentationsdauer (h)	6-10	40
Produkte je t Zuckerrohr		
Zucker (t)	0,15	
Bagasse (t)	0,25	
Ethanol (t)	0,071	
Ethanol (l)	90	
Schlempe (l)	900-1350	
Überschusshefe (kg)	1,78	

Quelle: Eigene Zusammenstellung von Daten aus Wheals et al. 1999; Zanin et al. 2000

5.2.4 Verwendung lignocellulosehaltiger Substrate

Wird aus politischen, ökonomischen und Klimaschutz-Gründen eine Ausweitung der fermentativen Ethanolproduktion als wünschenswert angesehen, so müssen die Kosten erheblich gesenkt werden. Ein signifikantes Kostenreduktionspotenzial wird in der Verwendung lignocellulosehaltiger Substrate anstelle der zurzeit großtechnisch verwendeten zucker- und stärkehaltigen Substrate gesehen. Als Vorteile der lignocellulosehaltigen Biomasse gegenüber der Verwendung zucker- und stärkehaltiger Substrate werden genannt (Claassen et al. 1999):

¹⁴ Es wurde die theoretisch maximale Ausbeute von 511 g Ethanol/kg Glucose zu Grunde gelegt.

¹⁵ Es wurde eine Dichte von 0,79 kg/l Ethanol (= 1,266 l/kg Ethanol) zu Grunde gelegt.

- Niedrige Substratkosten und damit deutlich niedrigere Ethanolproduktionskosten.
- Vorkommen in großen Mengen. Etwa 50 % der Weltbiomasseproduktion, die auf 10-50 Mrd. Tonnen/Jahr geschätzt wird, ist Lignocellulose. Jedoch gibt es große Unterschiede in der regionalen Verfügbarkeit.
- Vielfältige Quellen nutzbar. Als Quellen für Lignocellulose kommen prinzipiell Durchforstungsholz, feste Siedlungsabfälle, landwirtschaftliche Reststoffe (z. B. Stroh), industrielle Produktionsrückstände, sowie Energiepflanzen in Betracht.
- Keine Beeinträchtigung von Lebensmittel- und Futtermittelanwendungen. Die Nutzung zucker- und stärkehaltiger Agrarrohstoffe für energetische Zwecke stellt stets eine Konkurrenz zur Nutzung dieser Rohstoffe als Lebens- oder Futtermittel dar. Dies trifft auf lignocellulosehaltige Substrate nicht zu, da diese nicht als Lebens- oder Futtermittel verwendet werden.

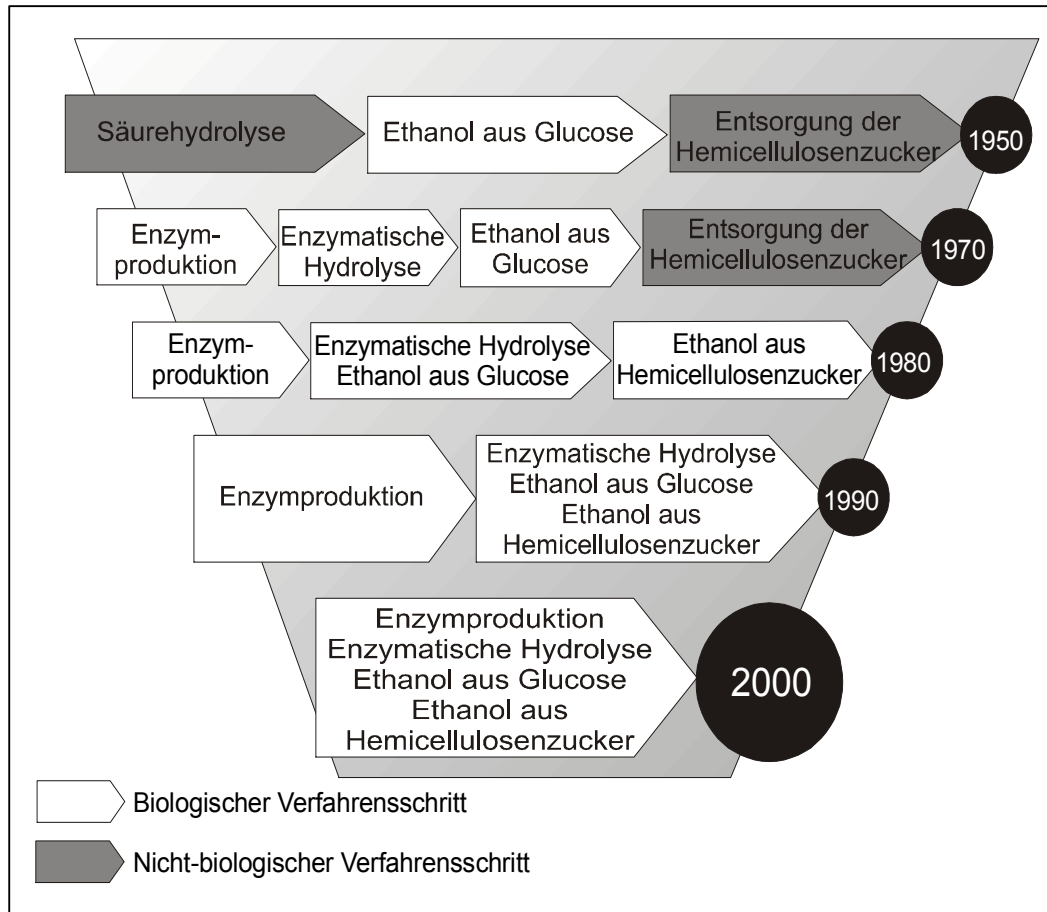
Weitere Informationen zur biotechnischen Nutzung von Lignocellulose als Substrat in biotechnischen Prozessen sind in Kap. 8.4.2 zu finden.

Die wesentlichen Herausforderungen für die Nutzung von Lignocellulose als Substrat für die Ethanolproduktion liegen in folgenden Punkten:

- Kosteneffizienter und ressourcenschonender Aufschluss der Lignocellulose, um die enthaltenden Zucker bioverfügbar zu machen (Kap. 5.2.4.1).
- Vollständige Umsetzung sowohl der Hexosen als auch der Pentosen zu Ethanol (Kap. 5.2.4.2).
- Kosteneffiziente und ressourcenschonende Abtrennung des Ethanols (Kap. 5.2.4.3).
- Hochwertige Verwertung bzw. Kreislaufführung sämtlicher im Prozess anfallenden Reststoffe (z. B. Biomasse, Lignin, Schlemphen) (Kap. 5.2.4.4).
- Integration sämtlicher Teillösungen in einen Gesamtprozess (Kap. 5.2.4.5).

Im Folgenden werden die erforderlichen Verfahrensschritte ausgehend von lignocellulosehaltigen Reststoffen beschrieben, da sie Gegenstand aktueller Verfahrensentwicklungen sind. Abbildung 5.1 gibt eine Übersicht, auf welche Weise die Ethanolproduktion aus Lignocellulose in den letzten Jahrzehnten optimiert worden ist.

Abbildung 5.1: Sukzessive Optimierung der biotechnischen Ethanolproduktion ausgehend von lignocellulosehaltigen Substraten in den vergangenen Jahrzehnten



Quelle: NREL/DOE 2000, S. 4

5.2.4.1 Konditionierung des Substrats; Umwandlung der Kohlenhydrate in monomere Zucker

Um lignocellulosehaltige Biomasse als Substrat in eine Ethanolfermentation einsetzen zu können, müssen zunächst die Zucker in eine bioverfügbare Form gebracht werden. Hierfür müssen Cellulose und Hemicellulosen aus ihrem Komplex mit Lignin herausgelöst, die kristalline Struktur der Cellulose aufgebrochen und Cellulose und Hemicellulosen in ihre monomeren Zuckerbausteine zerlegt werden. Darüber hinaus muss das Aufschlussverfahren so ausgestaltet werden, dass möglichst wenig hemmend wirkende Substanzen gebildet werden, die die Ethanolfermentation negativ beeinflussen.

Hierfür wird eine Kombination aus mechanischem Aufschluss, Säurebehandlung und enzymatischer Hydrolyse durch Cellulasen angestrebt (Wyman 1994, S. 7; Wooley et al. 1999). Dabei kommen auch Dampfexplosionsverfahren ("steam explosion processes") zum Einsatz, so z. B. in der Demonstrationsanlage der Firma Iogen (s. Kap. 5.2.4.5). Bei diesem Verfahren wird die unter hohem Druck stehende Biomasse durch eine Druckschleuse schlagartig entspannt. Das im Fasermaterial enthaltene überhitzte Wasser verdampft explosionsartig und reißt die Struktur des Pflanzengewebes mechanisch auf. Die hierfür benutzten Anlagen sind Modifikationen der „Mason-Kanone“, die ursprünglich dazu eingesetzt wurde, um Stroh für Rinder leichter verdaulich zu machen.

Die „Verzuckerung“ erfolgt mittels Cellulasen. In den letzten Jahren wurden die Kenntnisse über diese Gruppe von Enzymen, die zum Abbau der Cellulose synergistisch wirken müssen, erheblich erweitert (Bhat et al. 1997; Bayer et al. 1998; Mansfield et al. 1999; Schwarz 2001). Dennoch stehen noch keine Cellulasepräparate zur Verfügung, die den technischen und ökonomischen Anforderungen eines wirtschaftlichen Bioethanolverfahrens genügen. Zur Erreichung dieses Ziels müssten nach Berechnungen des US-amerikanischen National Renewable Energy Laboratory (NREL) die Enzymkosten auf weniger als 0,018 US\$/l Ethanol¹⁶ sinken. Dazu müsste eine 10fache Erhöhung der spezifischen Enzymaktivität oder eine entsprechende Senkung der Cellulase-Produktionskosten erreicht werden (Himmel et al. 1999, S. 362). Um die Leistung dieser Cellulasen zu verbessern, wurden bereits Cellulasen aus den verschiedensten Mikroorganismen auf ihre Eignung gescreent und auch neuartige Kombinationen verschiedenster Cellulasen getestet. Aktuelle Forschungsarbeiten zielen auf die gezielte Veränderung wichtiger Cellulaseeigenschaften ab, so z. B. die Erhöhung der Hitzestabilität, die Optimierung der katalytischen Eigenschaften sowie eine Verringerung der unspezifischen Bindung von Cellulasen an Lignin, um die Cellulaseverfügbarkeit für die Cellulosespaltung zu erhöhen. Hierzu kommen sowohl rationale Design-Ansätze als auch evolutive Ansätze zur Anwendung (Wooley et al. 1999, S. 800). Im Auftrag des US-Department of Energy arbeitet die auf dem Enzymmarkt führende Firma Novozymes zurzeit in einem großen FuE-Projekt daran, die spezifische Aktivität von Cellulasen speziell für die Bioethanolfermentation so zu optimieren, dass die Umwandlung der Cellulose zu Zucker 10-mal effizienter wird (Anonymous 2001).

In den am weitesten entwickelten Verfahren findet die Verzuckerung der Cellulose nicht mehr in einer separaten Verfahrensstufe, sondern in derselben Stufe wie die eigentliche Ethanolfermentation statt (vgl. Abb. 5.1). Vorteile dieses SSF-Prozesses (SSF = simultaneous saccharification and fermentation) liegen in

- niedrigeren Investitionskosten, da nur ein Reaktor statt zwei gebraucht wird.

¹⁶ Dies entspricht 0,07 US\$/Gallone Ethanol.

- höheren Umsatzraten, höheren Ethanolausbeuten und höheren Ethanolkonzentrationen. Diese Leistungssteigerung ist auf die verringerte Endprodukthemmung der Cellulasen zurückzuführen, da gebildete Glucose sofort zu Ethanol verstoffwechselt wird und sich dadurch nicht mehr anhäuft.
- höherer Prozess-Stabilität, da die Anwesenheit von Ethanol Kontaminationen verringert.

Als Langfristziel wird die gezielte Veränderung der in die Umsetzung eingehenden Biomasse angegeben. Hierzu zählen die Erhöhung der Kohlenhydratkonzentration, die Modifikation der pflanzlichen Strukturen, um den Aufschluss unter milderen Bedingungen zu ermöglichen, die Expression von Aufschlussenzymen direkt in der Biomasse (Wooley et al. 1999, S. 801). Diese Ansätze bieten sich allerdings nur beim Anbau von Pflanzen speziell für die Bioethanolproduktion an, nicht für die Nutzung pflanzlicher Reststoffe.

Der Aufschluss der Lignocellulose muss jedoch nicht nur im Hinblick auf die Cellulaseeffizienz optimiert werden. In Abhängigkeit von der Verfahrensführung des Aufschlussverfahrens und der Zusammensetzung des Reststoffs entstehen auch Hemmstoffe, die die nachfolgende Ethanolfermentation negativ beeinflussen können. Bei diesen Hemmstoffen handelt es sich um schwache Säuren, Furanderivate sowie phenolische Substanzen. Die phenolischen Substanzen tragen in besonderem Maße zum Hemmeffekt bei, so dass Detoxifizierungsmaßnahmen, die den Gehalt an phenolischen Substanzen reduzieren, sich als besonders wirkungsvoll erweisen. Es kommen sowohl biologische (z. B. Behandlung mit Laccase oder mit Pilzen), chemische (z. B. Ausfällung) als auch physikalische (z. B. Extraktion, Ionenaustausch) Methoden der Detoxifikation in Betracht. Die Notwendigkeit zur Detoxifikation ist jedoch nicht absolut, sondern hängt auch von der Toleranz des verwendeten Produktionsstammes gegenüber diesen Hemmstoffen sowie der Ausgestaltung des Fermentationsverfahrens (Batch- oder Fed-batch-Prozess, Kreislaufführungen) ab (Luo et al. 2001; Palmqvist et al. 2000b; Palmqvist et al. 2000a; Himmel et al. 1999). Eine enzymatische Detoxifikation kann direkt im Fermenter vor Beginn der Ethanolfermentation erfolgen; eine Detoxifikation durch Ausfällung erfordert einen separaten Verfahrensschritt.

5.2.4.2 Fermentative Umwandlung der Lignocellulose-Zucker zu Ethanol

Zwar ist die Ethanolfermentation ausgehend von Hexosezuckern großtechnisch ausgereift (vgl. Kap. 5.2.3). Diese Verfahren können auf Grund der Besonderheiten des Substrates Lignocellulose jedoch nicht ohne weiteres für die fermentative Umwandlung der Lignocellulose-Zucker zu Ethanol übernommen werden. Diese Besonderheiten bestehen darin, dass nach Hydrolyse der Lignocellulose stets ein Gemisch an Zuckern (Hexosen und Pentosen) vorliegt, das möglichst vollständig zu Ethanol umgewandelt werden soll, und dass das Lignocellulosehydrolysat Hemm-

stoffe enthält. Diese Besonderheiten müssen bei der Wahl des Ethanolproduzenten berücksichtigt werden. In früheren Verfahren wurde zunächst nur die Glucosefraktion zu Ethanol umgesetzt und die Hemicellulosezucker nicht genutzt (vgl. Abb. 5.1). Verfahrensweiterentwicklungen bestanden darin, zusätzlich zu der Glucose-zu-Ethanol-Stufe eine Hemicellulose-zu-Ethanol-Stufe zu betreiben. Heutzutage werden sowohl Glucose- als auch Hemicellulose-Fermentation zu Ethanol in derselben Verfahrensstufe durchgeführt (Abb. 5.1).

Idealerweise zeichnet sich ein Produktionsorganismus durch folgende Eigenschaften aus (Aristidou et al. 2000, S. 189, Tabelle 5.4):

- Hohe Ethanolausbeuten,
- hohe Umsatzraten,
- hohe Produktivität,
- breites Substratspektrum (insbesondere simultane Nutzung von Glucose und Hemicellulose-Zuckern),
- hohe Ethanoltoleranz,
- hohe Toleranz gegenüber Inhibitoren, die in den Lignocellulosehydrolysaten enthalten sind,
- geringe Kosten für die Abtrennung und Entsorgung der Biomasse.

Tabelle 5.4: Eigenschaften von Produktionsorganismen für die fermentative Herstellung von Ethanol aus lignocellulosehaltigen Substraten

Unerlässliche Eigenschaften	Wünschenswerte Eigenschaften
Breites Spektrum der verwertbaren Substrate	Gleichzeitige Verwertung verschiedener Zucker
Hohe Ethanolausbeuten und -produktivitäten	Hydrolyse von Hemicellulose und Cellulose
Minimale Nebenproduktbildung	GRAS-Status
Hohe Ethanoltoleranz	Recyclierbarkeit
Erhöhte Toleranz gegenüber Inhibitoren	Minimale Ansprüche an Nähr- und Wachstoffsätze
Toleranz gegenüber kurzzeitigen ungünstigen Fermentationsbedingungen (z. B. vorübergehende Änderungen des pH-Wertes, der Temperatur, Anstieg der Salz-, Zucker-, Ethanolkonzentration)	Toleranz gegenüber niedrigen pH-Werten und hohen Temperaturen

Quelle: Zaldivar et al. 2001, S. 20

Da kein natürlich vorkommender Organismus mit diesen Eigenschaften bekannt ist, werden zum einen Mischkulturen mit geeigneten Kombinationen von Mikroorganismen erprobt, zum anderen mit Hilfe der Gentechnik gute Produktionsstämme weiter optimiert. Gentechnische Ansätze werden mit folgenden Zielen verfolgt:

- *Erweiterung des Substratspektrums.* Gute Ethanolproduzenten wie bestimmte Hefen oder *Zymomonas mobilis* werden mit Hilfe gentechnischer Methoden so verändert, dass sie die Fähigkeit zur Verstoffwechselung der Hemicellulosezucker Xylose oder Arabinose erhalten.
- *Umlenkung des Stoffwechsels in Richtung Ethanolproduktion.* Hierbei werden Mikroorganismen, die natürlicherweise ein weites Substratspektrum und eine Toleranz gegenüber Hemmstoffen und Ethanol aufweisen, so verändert, dass sie zentrale Metabolite wie z. B. Pyruvat effizient in Ethanol umwandeln.

Entsprechende rekombinante Stämme von *E. coli*, *Klebsiella oxytoca*, *Zymomonas mobilis* und verschiedenen Hefen wurden konstruiert (Review von Aristidou et al. 2000; Zaldivar et al. 2001). Für einen wirtschaftlich tragfähigen Prozess muss die Ethanolausbeute, bezogen auf die eingesetzten Zucker, 90-95 % der Theorie betragen und Produktionsraten von etwa 1 g Ethanol/l h erzielt werden (Zaldivar et al. 2001, S. 23).

Aktuelle Forschungsarbeiten zielen darauf ab, thermophile bzw. thermotolerante Ethanolproduzenten zu entwickeln, da die Ausbeuten und Umsatzraten der enzymatischen Cellulose-Hydrolyse noch durch die vergleichsweise niedrige Temperatur der Ethanolproduktion, die in derselben Stufe stattfindet, begrenzt wird (Wooley et al. 1999, S. 800).

Bislang werden die Cellulasen noch in einer separaten Stufe produziert. Wünschenswert ist der Einsatz eines Fermentationsorganismus, der die erforderlichen Cellulasen selber produziert und die entstehende Glucose zu Ethanol umsetzt (direkte mikrobielle Konversion) (Van Wyk 2001). Mit dem Ziel, die Celluloseumsetzung zu Ethanol in einem einzigen Organismus durchzuführen, werden wiederum zwei Strategien verfolgt (Aristidou et al. 2000):

- Einbau des Ethanolsyntheseweges in Cellulose-verwertende Mikroorganismen. Pflanzenpathogene Bakterien der Gattung *Erwinia*, die Cellulose effektiv hydrolysieren können, wurden zu effizienter Ethanolproduktion „umprogrammiert“. Die gentechnische Modifikation der phytopathogenen Mikroorganismen *Erwinia carotovora* und *Erwinia chrysanthemum*, die natürlicherweise Lignocellulose mit einem System aus Hydrolasen und Lyasen depolymerisieren können, resultierte in Stämmen, die Ethanol und CO₂ in einer primären Fermentation aus Lignocellulose produzieren. Dabei wird eine volumetrische Produktivität von 1,5 g Ethanol l⁻¹ h⁻¹ erreicht.

- Einbau von Cellulasegenen in gute Ethanolproduzenten, so z. B. *E. coli* und *Klebsiella* (Aristidou et al. 2000).

5.2.4.3 Abtrennung und Aufarbeitung des Ethanols

Die Abtrennung des produzierten Ethanols durch Destillation stellt einen sehr energieaufwändigen Verfahrensschritt dar, der die Energiebilanz des Gesamtprozesses wesentlich beeinflusst. Deshalb kommt der Etablierung ressourceneffizienter Destillationsverfahren große Bedeutung zu (s. auch Kap. 6.2). Wünschenswert ist auch der Einsatz flockulierender Fermentationsorganismen, die eine leichte Abtrennung von Biomasse und Produkt ermöglichen.

5.2.4.4 Verwertung der anfallenden Reststoffe

Bei Prozessen zur fermentativen Ethanolherstellung, die von Lignocellulose als Substrat ausgehen, ist mit dem Anfall großer Mengen an Reststoffen zu rechnen. Hierzu gehören (Zaldivar et al. 2001, S. 30):

- Chemikalien als Prozesshilfsstoffe, die entweder für eine Wiederverwendung zurückgewonnen werden oder entsorgt werden müssen,
- Überschuss-Biomasse aus der Fermentation,
- Abwasser sowie Schlämme aus der Abwasserbehandlung,
- Schlempe als Reststoff der Destillation,
- Glycerin und Succinat als Fermentationsnebenprodukte (s. auch Kap 4.10 und 4.12),
- Lignin, das fermentativ nicht umgesetzt werden kann.

Das anfallende Lignin wird in der Regel verbrannt und dient als Energiequelle für den Ethanolproduktionsprozess (s. auch Kap. 4.16 und Kap. 6). Die anfallende Biomasse wird meist als Viehfutter verwendet. Schlempe kann verfüttert oder auf landwirtschaftliche Flächen ausgebracht werden.

5.2.4.5 Konzeption und Größe der Ethanolproduktionsanlage, Logistik der Substratbereitstellung

Für die Konzeption einer Ethanolproduktionsanlage gibt es mehrere Optionen, die unter anderem von der Wahl des Substrats abhängen. Werden Reststoffe aus Produktionsverfahren oder Siedlungsabfälle verwendet, bietet sich ein Standort in der Nähe des Anfalls dieser Reststoffe an. Denkbar ist auch die (Um)-Nutzung bereits vorhandener, nicht mehr gebrauchter Anlagen, die Nutzung von Synergieeffekten mit bestehenden Anlagen (z. B. Abfallbehandlungsanlagen) oder Kombinationen davon (Wooley et al. 1999, S.800).

Zu beachten ist, dass zum einen größere Anlagen Kostenreduktionen eher ermöglichen, zum anderen aber die Logistik zur Bereitstellung der Substrate dadurch aufwändiger wird, jedoch sehr standortspezifisch ist (Wooley et al. 1999, S. 796).

Die zurzeit größte Demonstrationsanlage zur Herstellung von Ethanol aus lignocellulosehaltigen Substraten wird von dem kanadischen Unternehmen Iogen in Ottawa, Kanada betrieben. Die Anlage erforderte ein Investitionsvolumen von 30 Mio. kanadischen \$, das von den Unternehmen Petro-Canada und Iogen sowie durch ein staatliches Darlehen finanziert wurde. In dieser Demonstrationsanlage soll gezeigt werden, inwieweit die Umsetzung landwirtschaftlicher Reststoffe zu Bioethanol realisierbar ist. Dazu sollen die Leistungsfähigkeit der Anlagen und Prozesse untersucht werden, Erfahrungen mit auftretenden Problemen gesammelt und Problemlösungen entwickelt werden.

Die Demonstrationsanlage umfasst alle erforderlichen Verfahrensschritte: die Anlieferung und Vorbehandlung der Rohstoffe, Umwandlung der Cellulose in fermentierbare Zucker, Fermentation und Destillation. Die Anlage kann bis zu 40 Tonnen Biomasse/Tag verarbeiten, dort sind etwa 20 Personen beschäftigt. Sofern die Testreihen erfolgreich abgeschlossen werden können, sollen die an dieser Anlage gewonnenen Erkenntnisse dazu genutzt werden, kommerzielle Bioethanolanlagen zur Nutzung lignocellulosehaltiger Substanzen zu errichten. Der Bau solcher Anlagen mit einem voraussichtlichen Investitionsvolumen von ca. 250 Mio. kanadischen \$ ist ab 2004 vorgesehen (OECD 2001, S. 133-136; Firmeninformationen unter <http://www.iogen.ca>).

5.2.5 Ökonomische und ökologische Aspekte

Die Ethanolproduktion insbesondere für die Herstellung von Treibstoff bzw. Treibstoffadditiv ist seit langem umstritten. Kritikpunkte sind vor allem

- die Kosten der Verfahren, u. a. bedingt durch die geringe Effizienz,
- die Energiebilanz,
- die von dem Herstellungsverfahren ausgehende Umweltbelastung.

Durch die in Kapitel 5.2.3 dargestellten verfahrenstechnischen Verbesserungen wurden die Herstellungskosten von Ethanol aus Stärke im Zeitraum von 1980 bis 1993 von 0,95 US\$/l Ethanol auf 0,32 US\$/l Ethanol gesenkt (Wyman 1994, S. 11). Aktuelle Kostenschätzungen gehen von einem Herstellungspreis in der Größenordnung von 0,31-0,38 US\$/l Ethanol in der näheren Zukunft aus (Wooley et al. 1999, S. 801). Für die Ethanolproduktion in Brasilien ausgehend von Zuckerrohr werden die Ethanolproduktionskosten für das Jahr 1998 mit etwa 1 US\$/Gallone¹⁷ Ethanol,

¹⁷ 1 Gallone entspricht 3,785 l.

das sind 0,26 US\$/l Ethanol angegeben (Zanin et al. 2000, S. 1155). Da die Herstellungskosten für Benzin in den USA in der Größenordnung von 0,21 US\$/l (Stand April 2000) liegen, erfolgt eine staatliche Subventionierung von Benzin mit 10-%igem Ethanolzusatz in Form einer Steuerbefreiung, die sich für den Ethanolproduzenten bzw. Verarbeiter auf 0,11-0,14 US\$/l Ethanol beläuft. Diese gesetzliche Regelung soll noch bis 2007 gelten (Zaldivar et al. 2001, S. 18; Wheals et al. 1999, S. 485).

Kostensenkungspotenziale werden insbesondere in der Implementierung moderner Prozesstechnologie, in der verstärkten Nutzung von Nebenprodukten, in der Umsetzung von Nebenprodukten zu höherwertigen Produkten als bisher, in der Erweiterung des Produktspektrums sowie in der Verwendung lignocellulosehaltiger Substrate gesehen (Rosillo-Calle et al. 1998; Wheals et al. 1999; Zanin et al. 2000; Zaldivar et al. 2001). Durch Implementierung der in Kapitel 5.2.4 dargelegten prozesstechnischen Verbesserungen im großtechnischen Maßstab sollen Ethanolproduktionskosten erzielbar werden, die den Herstellungskosten von Treibstoffen aus fossilen Quellen etwa entsprechen. Darüber hinaus wird die These vertreten, dass die ökonomische Bewertung von Ethanol als Treibstoff bzw. Treibstoffadditiv im Vergleich zu petrochemischen Treibstoffen zugunsten von Ethanol ausfallen würde, wenn indirekte Kosten, so z. B. Kosten für die Beseitigung von emissionsbedingten Schäden durch fossile Treibstoffe, in die Berechnung mit einfließen würden (Wheals et al. 1999, S. 485).

Eine wesentlicher Aspekt bei der Beurteilung von Ethanol als Treibstoff ist die Frage, inwieweit dieser Prozess eine positive Energiebilanz aufweist, also mehr Energie bei der Verbrennung von Ethanol als Treibstoff freigesetzt wird, als zuvor für die Herstellung von Ethanol aufgewendet werden musste. Bei der Gewinnung von Fermentationsalkohol aus landwirtschaftlichen Nutzpflanzen wie Zuckerrohr, Zuckerrübe oder Mais sind dabei die Energiemengen zu berücksichtigen, die z. B. für die Herstellung von Düngemitteln und Pestiziden, für Anbau, Ernte und Transport der Pflanzen sowie zur Ethanolherstellung selbst (Aufarbeitung der Pflanzen, Fermentation, Destillation) aufgewendet werden müssen. Dabei zeigt sich, dass die erzielten Werte in weiten Bereichen schwanken, je nachdem, wie der Herstellungsprozess konkret ausgestaltet ist. Einen günstigen Einfluss auf die Energiebilanz haben pflanzenbauliche Maßnahmen, die eine Optimierung der Hektarerträge bei möglichst geringer Verwendung von künstlichem Stickstoffdünger ermöglichen, günstige klimatische Bedingungen sowie eine weitgehende Verwertung der anfallenden Reststoffe (z. B. Bagasse) zur prozessinternen Energieerzeugung (Ulgiati 2001; De Carvalho Macedo 1998; Kheshgi et al. 2000; Rosenberger et al. 2000; Rosenberger et al. 2001; Rosenberger et al. 2002). In der weitergehenden Optimierung dieser Parameter werden auch Potenziale zur weitergehenden Optimierung der Energiebilanz gesehen. Im Hinblick auf die Energiebilanz schneidet die Ethanolproduktion ausgehend von Zuckerrohr in Brasilien besser ab als die Ethanolherstellung ausgehend von Maisstärke in den USA, was wesentlich auf die klimati-

schen Bedingungen und die energetische Nutzung der anfallenden Bagasse zurückzuführen ist. Diese Aspekte werden in Kapitel 6 vertieft.

Umweltprobleme, die mit der großtechnischen Ethanolherstellung verbunden sind, sind insbesondere (Ulgiati 2001)

- Inanspruchnahme von Land- und Wasserressourcen,
- Bodenerosion,
- Verwendung von Düngern und Pestiziden,
- Anfall großer Mengen von Nebenprodukten und Reststoffen,
- Anfall großer Mengen von Abwasser.

5.2.6 Zusammenfassung

Ethanol findet Verwendung als Bestandteil alkoholischer Getränke, als Chemiegrundstoff, Lösungsmittel, Treibstoff bzw. Treibstoffadditiv. 93% der Weltethanolproduktion (1998: 31,2 Milliarden Liter) werden fermentativ erzeugt. Stand der Technik ist Verwendung von Zuckern als Substrat, die aus Zuckerpflanzen extrahiert bzw. aus Stärkepflanzen hergestellt werden, die großvolumige Fermentation durch Hefen zu Ethanol und die anschließende Abtrennung des Ethanols durch Destillation. Für die Verwendung von Ethanol als Treibstoff oder Treibstoffadditiv kann die fermentative Ethanolherstellung aus Zucker oder Stärke wirtschaftlich nur dann mit petrochemischen Treibstoffen konkurrieren, wenn Subventionen in Form von Steuerbefreiungen gezahlt werden.

Um Produktionskosten für fermentativ hergestellten Ethanol erreichen zu können, die mit den Herstellungskosten von Treibstoffen aus fossilen Quellen konkurrieren können, wird ein Wechsel zu lignocellulosehaltigen Substraten sowie weitere Verfahrensoptimierungen für zwingend angesehen. Diese betreffen vor allem folgende Bereiche:

- Kosteneffiziente, vollständige Hydrolyse der Lignocellulose zu fermentierbaren Zuckern ohne Bildung von hemmenden Substanzen;
- vollständige fermentative Umsetzung aller Zucker (Hexosen und Pentosen) zu Ethanol; Vermeidung der Bildung von Nebenprodukten (Glycerin, Succinat);
- Vermeidung von Kontaminationen;
- Verringerung der Zahl der Prozess-Stufen;
- Verbesserung der Energiebilanz;
- Vollständige und hochwertige Nutzung von Co- und Nebenprodukten;
- Substratdiversifikation für Ganzjahresprozess.

Zurzeit wird an Teillösungen zu den hier genannten Problembereichen geforscht, um die jeweiligen Zielsetzungen bezüglich der technischen Spezifikationen und der Kosten zu erreichen. Noch nicht gelöst ist jedoch die Integration aller Teillösungen in einen Gesamtprozess. Es ist wahrscheinlich, dass mehrere Runden der Optimierung des Gesamtprozesses durchlaufen werden müssen, bis ein technisch und wirtschaftlich konkurrenzfähiges Verfahren etabliert werden kann. Die zurzeit größte Demonstrationsanlage wird von dem Unternehmen Iogen im kanadischen Ottawa betrieben; sie ist auf die Verarbeitung von bis zu 40 t Biomasse/Tag zu Ethanol ausgelegt.

5.3 Aceton mit Butanol und Ethanol (ABE)

5.3.1 Eigenschaften, Herstellung und Anwendungsbereiche

Aceton (2-Propanon, $\text{H}_3\text{C-CO-CH}_3$) ist das einfachste und zugleich mengenmäßig wichtigste aliphatische Keton. Die weltweite Herstellkapazität beläuft sich auf etwa 4 Mio. t/Jahr; in Deutschland wurden 1998 446.000 t Aceton produziert (Brellocks et al. 2001, S. 50).

Aceton wird hauptsächlich als sehr leicht flüchtiges Lösungsmittel eingesetzt sowie als Zwischenprodukt für chemische Synthesen, insbesondere für die Herstellung von Methylmethacrylat, Methylisobutylketon, Bisphenol A und anderen (Weissermel et al. 1998, S. 307).

Die wichtigsten Herstellverfahren für Aceton sind

- die Propen-Direktoxidation nach Wacker-Hoechst,
- die Isopropanol-Dehydrierung, sowie
- die Koproduktion beim Phenolverfahren nach Hock.

Dem Hock-Verfahren kommt die größte Bedeutung zu; mit diesem Verfahren werden in Deutschland etwa 90 % des insgesamt produzierten Acetons hergestellt (Weissermel et al. 1998, S. 304). Eigentlich dient das Hock-Verfahren der Phenolherstellung, bei der Aceton als Koprodukt anfällt. Es handelt sich um ein dreistufiges Verfahren, das von den petrochemischen Rohstoffen Propen und Benzol ausgeht. Zunächst wird Benzol zu Cumol alkyliert, das Cumol wird zum Cumylhydroperoxid oxidiert und anschließend in saurem Medium zu Phenol und Aceton gespalten (Weissermel et al. 1998, S. 389). Pro Tonne Phenol fallen 0,62 t Aceton an.

1-Butanol (n-Butanol, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$) ist ein aliphatischer, gesättigter C_4 -Alkohol. Er wird vor allem als Lösungsmittel und Verdünner sowie als Acrylester in der Lack- und Kunststoffherstellung verwendet. Zudem findet 1-Butanol vielfältige Anwendungen im Kunststoff- und Textilsektor. So wird er beispielsweise als Koagulationsbad bei der Herstellung von Acrylfasern und beim Färben von Polyvinylalkoholfasern verwendet (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, A4, S. 470). 1-Butanol wird auch als Ausgangsprodukt für die Synthese von Estern und Ethern eingesetzt, die als Weichmacher, Lösungsmittel und Duftstoffkomponenten dienen (Falbe et al. 1989-1992, S. 529). Die Weltjahresproduktion dürfte in der Größenordnung von etwa 2 Mio. Tonnen liegen (Weissermel et al. 1998, S. 223); 1998 wurden in Deutschland ca. 435.000 t 1-Butanol produziert (Brellocks et al. 2001, S. 50).

Das bedeutendste Verfahren zur chemischen Synthese von 1-Butanol ist die so genannte Oxosynthese, das ist die Hydroformylierung von Propen mit anschließender Hydrierung. Darüber hinaus gibt es noch zwei weitere, mengenmäßig weniger bedeutende Verfahren: die Aldolkondensation des Acetaldehyds mit nachfolgender Hydrierung des Crotonaldehyds, sowie die Umsetzung von Propen mit CO und Wasser in Gegenwart eines Katalysators (Reppe-Verfahren) (Weissermel et al. 1998, S. 223).

Ein Gemisch von Aceton, Butanol und Ethanol (ABE) im Verhältnis 3:6:1 kann als Treibstoffzusatz für Kraftfahrzeuge verwendet werden. Es kann sowohl Benzin- als auch Dieseltreibstoffen beigemischt werden (Danner et al. 1999, S. 397). ABE als Treibstoffzusatz weist folgende Vorteile auf:

- ähnlich hoher Heizwert wie Kohlenwasserstoffe,
- vollständige Mischbarkeit mit Kohlenwasserstoffen, selbst in Anwesenheit von Wasser,
- Erhöhung der Klopfestigkeit des Treibstoffes,
- Förderung der vollständigen Kraftstoffverbrennung, dadurch Beitrag zur Verminderung der Kohlenmonoxidemissionen (Gapes 2000, S. 7).

5.3.2 Biotechnische Herstellung

5.3.2.1 Historische und aktuelle industrielle Bedeutung

Bereits 1861 wurde durch Louis Pasteur beschrieben, dass 1-Butanol mikrobiell herstellbar ist. Anfang des 20. Jahrhunderts wurden großtechnische Prozesse ausgehend von verschiedenen stärkehaltigen Substraten entwickelt, in denen Aceton und Butanol durch *Clostridium acetobutylicum* fermentativ produziert wurden. Dieser so genannte Weizmann-Prozess erlangte im 1. Weltkrieg und danach erhebliche industrielle, gesellschaftliche und historische Bedeutung (Girbal et al. 1998, S. 11). Während des 1. und 2. Weltkrieges diente dieser fermentative Prozess zur Gewinnung von Aceton, das zur Herstellung von Sprengstoff benötigt wurde. In den 1920er-Jahren stand die Nutzung des 1-Butanols im Vordergrund, das insbesondere in den USA Einsatz in der jungen, wachsenden Automobilindustrie fand: es wurde zu Butylacetat umgesetzt, das als Lösungsmittel zur Herstellung von Nitrocellulose-Autolacken fand (Mitchell 1998, S. 33). Auf dem Höhepunkt der Produktion 1927 hatte die größte Produktionsanlage in den USA eine Kapazität von mehr als 18 Mio. Litern (96 Fermenter mit je 189.250 l). 1945 wurden 66 % des in den USA hergestellten 1-Butanols fermentativ gewonnen sowie 10 % des Acetons. ABE-Fermentationen wurden in vielen Ländern betrieben, so z. B. den USA, Großbritannien, Frankreich, der ehemaligen Sowjetunion, Japan und Ägypten (Nimcevic et al. 2000). Die fermentative Aceton-Butanol-Herstellung stellte in Bezug auf die Produktionsmenge den zweitgrößten fermentativen Prozess nach der Ethanolproduktion dar (Dürre 1998, S. 639ff.).

Wegen des zunehmenden Konkurrenzdrucks durch petrochemische Verfahren sank jedoch ab den 1950er-Jahren die Bedeutung der fermentativen Verfahren zur Herstellung von Aceton und Butanol rasch. Eine der letzten großen Fermentationsanlagen, eine in Südafrika betriebene Anlage mit einer Fermenterkapazität von mehr als 1 Mio. l, wurde 1982 geschlossen. Heute spielt die fermentative Herstellung von Aceton und Butanol weltweit eine unbedeutende Rolle, da sie als nicht konkurrenzfähig zu petrochemischen Verfahren gilt. Ihr kommt nur in einigen Ländern nationale Bedeutung zu: so soll beispielsweise in China etwa 50 % des Acetonbedarfs durch fermentative Herstellung gedeckt werden (Dürre 1998, S. 640). In Österreich wird zurzeit eine ABE-Pilotanlage in einer ehemaligen Ethanolfermentationsanlage betrieben, die über Fermentervolumina von 50 und 300 l verfügt (Nimcevic et al. 2000).

Wenn auch die industrielle Bedeutung aktuell gering ist, werden dennoch weltweit Forschungsarbeiten zur ABE-Fermentation durchgeführt, die jedoch weitgehend auf

den Labormaßstab beschränkt sind; die Zahl der Pilotanlagen dürfte weltweit sehr gering sein (Nimcevic et al. 2000, S. 18).

5.3.2.2 Aktueller Stand von Forschung und Technik

Zur Produktion von Aceton, Butanol und Ethanol sind Clostridien befähigt, die phänotypisch ähnlich sind, jedoch vier genetisch voneinander abgrenzbaren taxonomischen Gruppen zugeordnet werden können. Es handelt sich um strikt anaerobe Bakterien. Am besten untersucht ist *Clostridium acetobutylicum* (Girbal et al. 1998, S. 11; Dürre 1998, S. 640). An der fermentativen Umwandlung von Zuckern zu Aceton, Butanol und Ethanol durch *Clostridium acetobutylicum* sind mehrere Stoffwechselwege beteiligt, die auf komplexe Weise miteinander interagieren. Abbildung 5.2 gibt eine Übersicht. Als C-Quelle dienen Zucker, die zunächst über die Glycolyse zu Pyruvat abgebaut werden. Während des exponentiellen Wachstums der Zellen werden nahezu ausschließlich Säuren, insbesondere Lactat, Acetat und Butyrat, gebildet sowie H_2 und CO_2 (Acidogenese). Erst mit dem Übergang zur stationären Phase setzt die Solventogenese, d. h. die Produktion von Aceton, Butanol und Ethanol ein. Die H_2 -Produktion geht zurück. Hierbei werden auch die zuvor gebildeten Säuren wieder aufgenommen und zu Aceton, Butanol und Ethanol verstoffwechselt.

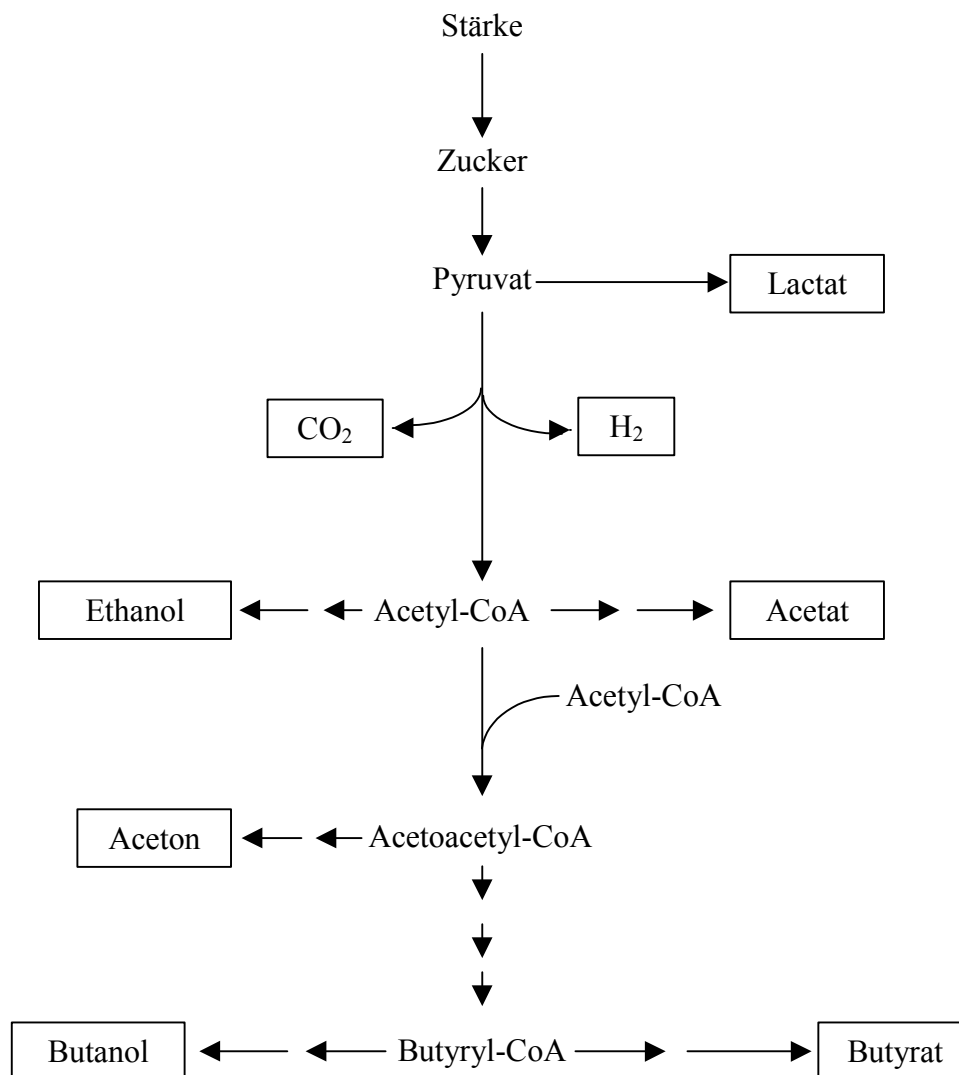
Die an diesen Umsetzungen beteiligten Enzyme sind biochemisch charakterisiert worden (Dürre 1998), ein Großteil der korrespondierenden Gene ist kloniert, sequenziert, im Hinblick auf die Genomorganisation charakterisiert und bezüglich der Regulation untersucht worden (Girbal et al. 1998). Zudem wurde das komplette Genom von *Clostridium acetobutylicum* sequenziert (Nolling et al. 2001).

Als Besonderheiten zeichnen sich ab, dass *Clostridium acetobutylicum* für die Erfüllung physiologisch gleichartiger Funktionen über mehrere hochspezialisierte Enzyme – insbesondere Alkohol- und Aldehyd-Dehydrogenasen – verfügt, die sich beispielsweise in ihrer Substrat- oder Kofaktorspezifität unterscheiden, oder die in Abhängigkeit von der Fermentationsphase an- oder abgeschaltet werden. Dies trägt zur Komplexität des Stoffwechselgeschehens bei. Die an der ABE-Synthese beteiligten Gene sind sowohl auf dem Bakterienchromosom als auch auf einem Megaplasmid lokalisiert; sie sind in mehreren Operons organisiert (Girbal et al. 1998).

Während in den letzten Jahren wesentliche Fortschritte im Hinblick auf die Regulation der Alkoholbildung (sowohl Butanol als auch Ethanol) in *C. acetobutylicum* erzielt wurden, sind die Kenntnisse über die Sensor- und Regulatorproteine, -gene und Regulationsprozesse bei der Solventogenese noch unzureichend (Girbal et al. 1998, S. 15). Zurzeit werden eine Vielzahl von Forschungsprojekten durchgeführt mit dem Ziel, nähere Aufschlüsse über die bei der ABE-Fermentation ablaufenden Regulationsprozesse zu erhalten und die Stoff-Flüsse zu den verschiedenen Endprodukten zu beeinflussen (siehe z. B. Desai et al. 1999). Hierzu werden in großem

Umfang molekulargenetische Methoden eingesetzt, die in den 1990er-Jahren für *Clostridium* etabliert wurden. Diese Arbeiten dürften aber eher der Grundlagenforschung zuzurechnen sein.

Abbildung 5.2: Übersicht über die Stoffwechselwege, die an der Umwandlung von Zuckern zu Aceton, Butanol und Ethanol in *Clostridium acetobutylicum* beteiligt sind



Die traditionelle ABE-Fermentation ist ein strikt anaerober Batch-Prozess, der von Melasse als C-Quelle ausgeht. Der Prozess muss steril geführt werden. Die Fermentation dauert 40-60 h. In der ersten Phase der Fermentation findet exponentielles Wachstum statt, und es werden bevorzugt Acetat, Butyrat, H_2 und CO_2 gebildet. Sinkender pH-Wert des Kulturmediums, hohe intrazelläre ATP-Konzentrationen sowie Butyrat in undissoziierter Form sind Signale, die die Induktion der Solventogenese am Übergang zur stationären Phase bewirken. Darüber hinaus fördern auch Phosphat- und Sulfatlimitierungen, nicht jedoch Magnesium- und Glucoseli-

mitierung die Solventogenese (Mitchell 1998, S. 82ff.). Es werden Produktendkonzentrationen in der Größenordnung von bis zu 20 g/l erreicht. Bei Fermentation mit *C. acetobutylicum* werden Aceton, Butanol und Ethanol üblicherweise im Verhältnis 3:6:1 gebildet. Höhere Konzentrationen als 12 g/l Butanol können in der Regel wegen der Toxizität des Butanols für die Produktionsorganismen nicht erzielt werden. Es werden Lösungsmittelausbeuten von 29-33 %, bezogen auf den eingesetzten fermentierbaren Zucker erreicht (Dürre 1998; Danner et al. 1999). Es sind jedoch auch Mutanten von *C. beijerinckii* bekannt, die bis zu 33 g/l ABE im Verhältnis 3:16:1 produzieren und Ausbeuten von 40-50 % der eingesetzten Glucose erreichen (Qureshi et al. 2001). Die Produkte werden üblicherweise durch Destillation abgetrennt.

Um ein heutzutage kompetitives fermentatives Herstellungsverfahren für Aceton und Butanol zu entwickeln, müssen folgende Schwächen der bisherigen biotechnischen Verfahren überwunden werden:

- die vergleichsweise hohen Substratkosten,
- niedrige Ausbeuten,
- niedrige Endproduktkonzentrationen,
- Prozessinstabilitäten und mangelnde Verlässlichkeit des Prozesses, u. a. bedingt durch Phagenbefall und durch den Verlust der Fähigkeit zu hoher Produktivität in den Produktionsstämmen (so genannte „Degeneration“),
- Produktaufarbeitung,
- vollständige, hochwertige Nutzung sämtlicher Fermentationsprodukte.

Um die zu niedrige **Ausbeuten und Endproduktkonzentrationen** zu erhöhen, wurden Produktionsstämme durch klassische Mutagenese optimiert sowie verfahrenstechnische Verbesserungen erprobt. Hierzu zählen insbesondere die Ablösung der klassischen Batch-Verfahren durch Fed-batch-Verfahren und kontinuierliche Fermentationen, die Verwendung immobilisierter Zellen, sowie die kontinuierliche Produktentfernung, um die Produktinhibierung zu verringern. Bislang liegen keine Publikationen über butanolresistente Stämme vor, die zugleich zu hoher ABE-Produktion befähigt sind (Dürre 1998, S. 643). Bei kombinierter Nutzung dieser Optimierungen kann zumindest im Labormaßstab nahe an den theoretischen Maxima produziert werden (Gapes 2000). In einer neueren Studie wurde untersucht, inwieweit die verfahrenstechnischen Verbesserungen, die in den letzten Jahren gegenüber dem klassischen ABE-Verfahren erzielt wurden, sich in der Senkung der Produktionskosten niederschlagen (Qureshi et al. 2001). Tabelle 5.5 gibt eine Übersicht über die untersuchten Verfahrensvarianten und die damit erzielbaren Produktionskosten. Den Berechnungen wird eine Fermentation ausgehend von Maisquellwasser als Substrat zu Grunde gelegt. Es wird davon ausgegangen, dass neben Butanol als weitere Produkte Aceton und Ethanol anfallen, deren Menge etwa das 3,7fache des

Butanols beträgt. Der in Tabelle 5.5 ausgewiesene Butanolpreis ist verringert um die Verkaufserlöse für Aceton und Ethanol. Die angegebene Preisspanne ergibt sich daraus, dass unterschiedlich hohe Verkaufserlöse für diese Nebenprodukte angenommen wurden. Insgesamt lässt sich aus Tabelle 5.5 ablesen, dass bei gegebenem Substrat das größte Kostenreduktionspotenzial in der Etablierung eines leistungsfähigen und energiesparenden Produktgewinnungsverfahrens liegen. Zwar sind weitergehende Kostenreduktionen auch noch durch eine Änderung der Prozessführung der Fermentation selbst möglich, doch ist zu prüfen, ob diese deutlich geringer ausfallenden Einsparungen die schwierigere Handhabung dieser Prozesse in industriellem Maßstab rechtfertigen.

Die in diesen Berechnungen ermittelten Butanolherstellungskosten von 0,11-0,55 US\$/kg liegen deutlich unter dem Marktpreis von petrochemisch produziertem 1-Butanol, der mit 1,21 US-\$/kg angegeben wird. Kenner des Butanolmarktes beurteilen diese Kostenkalkulationen jedoch dahingehend, dass eine Butanolfermentation gegenüber petrochemischen Verfahren wirtschaftlich konkurrenzfähig werden könnte, wenn die Herstellungskosten für das biotechnische Verfahren unter 0,44 US-\$/kg Butanol liegen (Qureshi et al. 2001, S. 225).

Tabelle 5.5: Einfluss verschiedener Verfahrensvarianten auf die 1-Butanolherstellungskosten

Fermentationsverfahren	Produktgewinnung	Resultierender 1-Butanolpreis (US\$/kg)
Batch-Fermentation	Destillation	0,38-0,55
Batch-Fermentation	Pervaporation	0,14-0,39
Fed-batch-Fermentation	Pervaporation	0,12-0,37
Kontinuierliche Fermentation mit immobilisierten Zellen	Pervaporation	0,11-0,36

Quelle: Qureshi et al. 2001

Größeren Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit des ABE-Verfahrens als die Nutzung fortgeschrittener Fermentationstechniken hat die **Zuverlässigkeit, Prozess-Stabilität und Reproduzierbarkeit** der Fermentation. Zwei Probleme sind noch nicht endgültig gelöst. Zum einen ist seit langem das Phänomen bekannt, dass Produktionsstämme nach mehrfacher Passagierung ihre Fähigkeit zur Solventogenese verlieren (so genannte „Degeneration“). Durch molekulargenetische Untersuchungen zur Organisation und Lokalisation der an der Solventogenese beteiligten Gene wurde festgestellt, dass ein Teil dieser Gene auf einem Megaplasmid lokalisiert sind, ein anderer Teil auf dem Bakterienchromosom. Somit lässt sich nunmehr die Stammdegeneration auf molekularer Ebene durch den Verlust dieses Megaplasמידs

erklären (Dürre 1998, S. 644), da damit auch die Fähigkeit zur Solventogenese verbunden ist. Optionen, das Problem der Stammdegeneration zu verringern, dürften somit darin liegen, mit Hilfe gentechnischer Methoden alle für die Solventogenese erforderlichen Gene auf dem Bakterienchromosom anzuordnen, oder aber die Stabilität des Megaplasmids zu erhöhen.

Zum anderen wird die Wirtschaftlichkeit der großtechnischen ABE-Fermentation dadurch eingeschränkt, dass Clostridien von Phagen befallen werden. Solcher Phagenbefall hat in den historischen großtechnischen Fermentationsverfahren zu erheblichen, wirtschaftlich signifikanten Produktionsausfällen geführt (Jones et al. 2000). Phagenbefall gibt sich in der Regel durch verlängerte Produktionszeiten, reduzierte Produktausbeuten, verringerte Gasproduktion, hohe Konzentrationen an Säuren und nicht genutzten Zuckern im Kulturmedium sowie eine veränderte Zellmorphologie zu erkennen. Phagenbefall kann durch verschiedene Maßnahmen in der Häufigkeit des Auftretens deutlich reduziert, wenn auch nicht vollkommen ausgeschlossen werden. Zu diesen Maßnahmen gehören die Sterilisation der Fermenter, der Substrate, des Wassers und der Belüftung. Insgesamt müssen hohe Hygienestandards beim Betrieb der Anlage eingehalten werden. Zudem wird die Selektion phagenresistenter Produktionsstämme praktiziert (so genannte „Phagenimmunisierung“) (Jones et al. 2000).

Die **Produktabtrennung und -aufarbeitung** ist bislang noch nicht zufrieden stellend gelöst. Benötigt werden Verfahren, die nahe an den theoretischen Grenzen arbeiten, jedoch selbst nur einen geringen Energieaufwand benötigen. Dies ist insbesondere von Bedeutung, wenn ABE energetisch als Treibstoffadditiv verwendet werden sollen, um eine positive Energiebilanz zu erzielen. Die Produktabtrennung und -aufarbeitung wurde im Labormaßstab vielfach untersucht. Ein Schwerpunkt der Arbeiten lag auf der In-situ-Abtrennung von Butanol, da es eine starke Produkt hemmung auf die Produktionsorganismen ausübt. Als für die Butanolextraktion geeignete Lösungsmittel erwiesen sich n-Decanol, Dibutylphthalat, Propylenglycol und Oleylalkohol. In der Regel konnte die Produktivität durch In-situ-Abtrennung von Butanol gegenüber Verfahren ohne Butanolfentfernung signifikant erhöht werden. Auch die Kombination von Extraktion und Pervaporation erwies sich als günstig (Schügerl 2000, S. 585). Destillation und Pervaporation können jedoch die theoretischen Grenzen nicht erreichen. Hierfür sind Extraktion und Nanofiltration schon eher geeignet, sind jedoch relativ energieintensiv (Gapes 2000, S. 7). Untersuchungen zur Auswirkung verfahrenstechnischer Verbesserungen auf die Butanol-Produktionskosten ergaben, dass bei gegebenem Substrat das größte Kostenreduktionspotenzial in der Etablierung eines leistungsfähigen und energiesparenden Produktgewinnungsverfahrens liegt (Qureshi et al. 2001, Tab. 5.5).

Nach Abtrennung von Aceton, Butanol und Ethanol von der Fermentationsbrühe bleibt ein abwasserartiger Rückstand, der bis zu 7 g/l Butyrat, bis zu 5 g/l Acetat, bis zu 3 g/l Butanol, das nicht vollständig abgetrennt werden konnte, sowie teil-

weise lysierte Clostridienzellen sowie Spuren von Formiat und Lactat enthält. Wegen der niedrigen Konzentrationen können diese Säuren nicht wirtschaftlich gewonnen werden. Daher wurden erste orientierende Versuche unternommen, diese Säuren und Alkohole als Substrat für eine weitere Fermentation zu nutzen, und zwar der biotechnischen Herstellung von Polyhydroxyalkanoaten (Kap. 4.2). Es zeigte sich jedoch, dass die Substratkonzentrationen im Rückstand der ABE-Fermentation zu gering waren, um die erforderlichen hohen PHA-Endkonzentrationen zu ermöglichen (Parrer et al. 2000).

5.3.2.3 Nutzung von Reststoffen als Substrat

In Bezug auf die Kostenstruktur ähnelt der ABE-Prozess anderen fermentativen Prozessen: landwirtschaftliche Substrate, die speziell als Ausgangsstoffe für die ABE-Fermentation produziert werden, machen bis zu drei Vierteln der Produktionskosten aus, gefolgt von Kapital- und Investitionskosten, Aufwendungen für Energie und Personal. Somit ist der Anbau landwirtschaftlicher stärkehaltiger Nutzpflanzen speziell für die ABE-Fermentation zu teuer, um in Bezug auf die Herstellungskosten mit petrochemischen Verfahren konkurrenzfähig zu werden (Gapes 2000, S. 6). Hieraus wird auch deutlich, dass wesentliche Kostensenkungspotenziale in der Suche nach kostengünstigen Substraten liegen.

Üblicherweise erfolgt eine ABE-Fermentation im großtechnischen Maßstab ausgehend von Melasse. Auf Grund des Substratspektrums der Clostridien kommen aber auch andere zuckerhaltige Substrate (z. B. Maisstärkehydrolysat) oder auch stärkehaltige Substrate in Betracht (Danner et al. 1999, S. 397), die in der Regel ohne eine spezielle Vorbehandlung von den Clostridien verwertet werden können. Solventogene Clostridien sind jedoch nicht zur Cellulosehydrolyse befähigt. Cellulosehaltige Substrate können daher nur unter der Voraussetzung genutzt werden, dass eine hydrolytische Vorbehandlung des Substrats vor der eigentlichen Fermentation erfolgt (Mitchell 1998). In der Literatur sind vielfältige Untersuchungen dokumentiert, die sich mit der Eignung kostengünstiger Substrate für die ABE-Fermentation befassen. Während im Labormaßstab häufig Glucose und Saccharose oder auch die Pentose Xylose als C-Quellen verwendet werden (Gapes 2000), kommen für großvolumige Fermentationen nur verschiedene Reststoffe in Betracht. Genannt werden hierbei (Girbal et al. 1998; Dürre 1998; Gutierrez et al. 1998; Claassen et al. 2000; Gapes 2000; Danner et al. 1999; Qureshi et al. 2001):

- Melasse;
- Maischen von Getreide (Weizen, Mais), Kartoffeln, Rüben;
- generell zucker-, stärke- und cellulosehaltige Pflanzenteile;
- landwirtschaftliche Produkte niedriger Qualität, die für Lebensmittel- und Futtermittelanwendungen nicht verwendbar sind (z. B. schimmelpilzbelastetes Getreide,

frostgeschädigte Kartoffeln), aber auch in der Bioethanolherstellung für technische Zwecke Verwendung finden könnten;

- Molke bzw. Molkepermeat;
- organische Fraktion von Siedlungsabfällen.

Die Durchsicht der einschlägigen Publikationen zu diesem Komplex lässt darauf schließen, dass diese Reststoffe nur „prinzipiell geeignet“ sind, jedoch wesentliche, praxisrelevante Detailfragen bei der Nutzung dieser Substrate noch nicht gelöst sind. So wird beispielsweise von Viskositätsproblemen bei der Nutzung von Kartoffelmaische als Substrat berichtet, die durch den Einsatz von Amylasen verringert werden müssen (Gutierrez et al. 1998). Versuche, die organische Fraktion von Siedlungsabfällen als Substrat zu erschließen, verliefen nicht befriedigend: der erforderliche Hydrolyseschritt zur Verzuckerung des cellulosehaltigen Materials erwies sich als ineffizient und kostenintensiv. Sowohl durch Dampfexplosionsverfahren (s. Kap. 5.2.4.1) als auch durch enzymatische Hydrolyse konnten nur niedrige Zuckerkonzentrationen erreicht und auch nur ein Bruchteil der gesamten Kohlenhydrate bioverfügbar gemacht werden. Zudem enthielt das Hydrolysat Hemmstoffe (Claassen et al. 2000).

Die Nutzung von Abfällen und landwirtschaftlichen Produkten, deren Qualität für den Verkauf nicht ausreicht, wird durch die mengenmäßige Limitierung dieser kostengünstigen Substrate begrenzt (Gapes 2000, S. 7). In Analogie zur fermentativen Ethanolproduktion bestünde eine Option zur Erschließung kostengünstiger Substrate, die in ausreichender Menge zur Verfügung stehen, in der Nutzung lignocellulosehaltiger Reststoffe. Hierzu könnte ggf. das relativ begrenzte, natürliche Substratspektrum der ABE-Produzenten durch gentechnische Veränderung der Produktionsstämme erweitert werden. Dabei bietet sich zum einen die Expression heterologer Cellulasegene in Clostridien an. Zum anderen wurden bei der Totalsequenzierung des Genoms von *Clostridium acetobutylicum* inaktive Cellulasegene entdeckt, die mit Hilfe gentechnischer Methoden zur Expression gebracht werden könnten.

5.3.3 Zusammenfassung

Die fermentative Herstellung von Aceton, Butanol und Ethanol (ABE-Fermentation) stellte in der 1. Hälfte des 20. Jahrhunderts in Bezug auf die Produktionsmenge das nach Ethanol zweitgrößte, industriell betriebene fermentative Verfahren dar. Heutzutage hat dieses Verfahren jedoch keine industrielle Bedeutung mehr; es wird höchstens in wenigen Ländern unter besonderen ökonomischen Rahmenbedingungen (z. B. China) großtechnisch oder in kleineren Pilotanlagen (z. B. Österreich) betrieben.

Die Produkte Aceton, Butanol und Ethanol können als Chemiegrundstoff oder als Lösungsmittel verwendet werden. Das Gemisch aller drei Substanzen ist als Treibstoffadditiv für Kraftfahrzeuge von Interesse, da es ähnlich wie Ethanol die Klopfestigkeit des Treibstoffs erhöht, die vollständige Verbrennung unterstützt und damit zur Minderung von verkehrsbedingten Treibhausgasemissionen beitragen kann. Wenn auch die großtechnische ABE-Fermentation vor mehreren Jahrzehnten eingestellt wurde, ist dieser biotechnische Prozess in der akademischen Forschung weiter untersucht worden. Dementsprechend sind in den letzten Jahren wesentliche Ergebnisse im Hinblick auf die Modernisierung der traditionellen Batch-Verfahren sowie im Hinblick auf das Verständnis des komplexen Stoffwechselgeschehens, das zur Bildung von Aceton, Butanol und Ethanol führt, erzielt worden. Um eine großtechnische, wirtschaftlich tragfähige ABE-Fermentation wieder etablieren zu können, müssen jedoch noch folgende Aspekte optimiert werden:

- Senkung der Herstellungskosten durch die Erschließung kostengünstiger, in ausreichender Menge verfügbarer Substrate (Reststoffe),
- Senkung der Herstellungskosten, indem die Destillation durch eine verbesserte, energieeffizientere Produktgewinnung ersetzt wird,
- Erhöhung der Langzeitstabilität, Verlässlichkeit und Reproduzierbarkeit des Prozesses, u. a. durch Vermeidung von Phagenbefall und der Degeneration von Produktionsstämmen,
- Praktischer Betrieb näher an den theoretischen Grenzen der Ausbeuten und Endproduktkonzentrationen,
- Vollständige, hochwertige Nutzung sämtlicher Fermentationsprodukte.

Als Substrate sind zucker- und stärkehaltige Agrarroh- und Reststoffe (Melasse, Getreide- und Kartoffelmaische) gut nutzbar. Speziell angebaute Agrarrohstoffe sind aber zu teuer. Potenziale werden in verdorbenen, für den Verzehr nicht mehr geeigneten Agrarrohstoffen gesehen (z. B. mycotoxinbelastetes Getreide). Diese Rohstoffe fallen jedoch nicht regelmäßig und in ausreichenden Mengen an, um eine großtechnische ABE-Fermentation zu ermöglichen. In Analogie zur fermentativen Ethanolgewinnung werden auch für die ABE-Fermentation lignocellulosehaltige Reststoffe als aussichtsreich eingeschätzt, da sie kostengünstig und breit verfügbar sind. ABE-Produzenten vermögen jedoch Cellulose nicht zu hydrolysieren. Entsprechende Forschungsarbeiten zur Erschließung dieser Substratquelle sind für die ABE-Fermentation jedoch weniger weit fortgeschritten als für die Ethanolproduktion.

6. Umweltbetrachtung

6.1 Einführung

Im Rahmen dieser Untersuchung zum Potenzial des Einsatzes von Abfallstoffen zur Herstellung von Ethanol und Biopolymeren sollten verschiedene ökologische Parameter der biotechnologischen Verfahren erhoben werden, um einen kursorischen Vergleich der Umweltauswirkungen der einzelnen Verfahren zu ermöglichen. Diese Umweltbetrachtung sollte über das Niveau vorliegender Studien hinaus gehen und mit den am Umweltbundesamt entwickelten Ökobilanz-Methoden konform gehen, beispielsweise dadurch, dass die derzeitig anerkannten Wirkkategorien beachtet werden (vgl. Tab. 6.1). Diese dienen dazu, die große Menge der Sachbilanzdaten zu kategorisieren und damit transparenter zu machen. Bei der Bearbeitung der Umweltbetrachtung zeigte sich leider, dass in der Literatur derzeit keine vollständigen Daten (Sachbilanzen) für biotechnische Prozesse vorliegen. Daher konnten die in Tabelle 6.1 dargestellten ursprünglich ausgewählten Parameter – selbst in Interviews – nicht erhoben werden. Aussagen in der Literatur und in den durchgeführten Interviews beschränkten sich auf Angaben zum Energieverbrauch. Gründe für die schlechte Datenlage sind bei den Biopolymeren die Tatsache, dass die biotechnologischen Verfahren die technische Umsetzung noch nicht bzw. im Falle von Polylactid gerade erst erreicht haben und damit keine „echten Anlagendaten“ vorliegen. Für Ethanol liegen Energiedaten über mehrere Jahre aus verschiedenen Literaturquellen vor.

Tabelle 6.1: Zuordnung der zu erhebenden Prozessdaten zu UBA-Wirkungskategorien

UBA-Wirkkategorien	Parameter für die Umweltbetrachtung
Treibhauseffekt	CO ₂ - und CH ₄ -Emissionen
Abbau des stratosphärischen Ozons	
Photochemische Oxidantienbildung	
Versauerung	NO _x Emissionen
Eutrophierung	NO _x Emissionen; CSB, BSB
Beanspruchung fossiler Ressourcen	nicht erneuerbare und erneuerbare Ressourcen
Naturraumbeanspruchung	produktionsbedingte Abfälle (Deponierung)
Direkte Gesundheitsschädigung	
Direkte Schädigung von Ökosystemen	

Quelle: Schmitz et al. 1999

Die Ausführungen dieses Kapitels müssen sich daher auf eine Zusammenstellung der veröffentlichten Umweltbetrachtungen für Ethanol (Kap. 6.2) und Biopolymere (Kap. 6.3) beschränken. In Kapitel 6.4 wird mit Hilfe der Warenkorbmethodik untersucht, inwieweit sich die Aussagen der veröffentlichten Umweltbetrachtungen ändern würden, wenn an Stelle nachwachsender Rohstoffe geeignete Abfälle eingesetzt würden.

6.2 Ethanol

6.2.1 Publierte Umweltbetrachtungen zu Ethanol

In den letzten Jahren sind zahlreiche Untersuchungen zu Umweltauswirkungen der biotechnischen Produktion von Ethanol und seiner Nutzung durchgeführt worden. Die nachfolgende Übersicht erhebt jedoch keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Die überwiegende Anzahl der Veröffentlichungen beschäftigt sich mit Energiebilanzierungen. Zum Teil handelt es sich um übersichtsartige Untersuchungen zum Beitrag, den Biomasse zur Gesamtenergieversorgung eines Landes leisten kann (z. B. Hall 1997). Andere Quellen bilanzieren den Ethanol-Lebensweg von der Wiege bis zur Bahre und betrachten auch den Einsatz von Ethanol in Pkw-Motoren (z. B. Bergeron 1996; De Carvalho Macedo 1998). Dabei werden dem Ethanol häufig besondere Emissionsminderungen durch eine Vergleichmäßigung der Verbrennung im Ottomotor und einen höheren Sauerstoffgehalt im Kraftstoff gutgeschrieben. Diese Methodik der Gutschriften wird in der Literatur aber auch kritisiert, da auch durch andere Benzin-Zusätze eine Emissionsminderung erreicht werden kann (Ulgiati 2001). Eine dritte Gruppe an Publikationen kommt aus landwirtschaftlichen Forschungsinstituten und zeigt den Fortschritt im Bereich des Feldanbaus und der biotechnischen Ethanolproduktion auf (Flaig 1994; Rosenberger et al. 2001; Schäfer 1995).

Sofern die Ergebnisse der genannten Studien in den jeweiligen Publikationen differenzierter dargestellt waren, wurden sie in Tabelle 6.2 übernommen und zur besseren Übersichtlichkeit auf den Energieinhalt von 1 GJ Produkte bezogen. Die in Tabelle 6.2 aufgeführten Werte sind jedoch nur mit Einschränkungen vergleichbar und lassen daher nur Trendaussagen zu.

Zum einen lässt sich aus Tabelle 6.2 ablesen, dass bei der Gewinnung von Ethanol aus Getreide oder Zuckerrüben meist nicht das hohe Verhältnis des Outputs an Energie im Vergleich zum Input erzielt werden kann, wie dies mit Zuckerrohr möglich ist. Dies lässt sich teilweise durch die günstigeren klimatischen und landwirt-

schaftlichen Verhältnisse für den Anbau von Zuckerrohr in Brasilien im Vergleich zum Getreideanbau in Mitteleuropa erklären. Zum anderen stammen die Energiedaten für die Ethanolgewinnung aus Zuckerrohr aus Prozessen, in denen eine intensive Reststoffnutzung und Kreislaufführung betrieben wird, die sich in relativ hohen Energiegutschriften für Nebenprodukte niederschlägt. Dies beeinflusst die Energiebilanz positiv.

In der Vergangenheit hat der hohe Energieaufwand der biotechnischen Ethanolproduktion ausgehend von Getreide zu schlechten Energiebilanzen geführt: nur 21 % (Zuckerrüben) bzw. 13 % (Winterweizen) des Bruttoenergiebetrages an Ethanol verblieben als Nettoenergieertrag (Output zu Input-Verhältnis 1,21 bzw. 1,13) (Flaig 1994; Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) 1986). Dennoch können durch verschiedene Optimierungen auch bei der biotechnischen Ethanolherstellung ausgehend von Getreide sehr günstige Verhältnisse des Outputs an Energie im Vergleich zum Input erzielt werden, die den mit Zuckerrohr erzielbaren Werten nahe kommen. Bemerkenswerterweise liegen bedeutende Einsparpotenziale der biotechnischen Ethanolproduktion jedoch nicht im fermentativen Verfahrensschritt, sondern im Prozess-Schritt der Ethanolgewinnung, die die destillative Abtrennung und Entwässerung des Ethanols umfasst. Hier hat es in der Vergangenheit eine Bewegung weg vom energieintensiven Hochdruckdampfverfahren hin zu Niedertemperaturverfahren wie beispielsweise dem Dispergierrmaisverfahren der Universität Hohenheim gegeben. In der Tabelle 6.2 zeigt sich dies darin, dass der Energieverbrauch zur Ethanolproduktion von 0,601 auf 0,251 GJ pro GJ Ethanol mehr als halbiert werden kann.

Darüber hinaus hat die landwirtschaftliche Produktion des Fermentationssubstrats einen großen Einfluss auf die Energiebilanz. Von den Parametern, die den Energiebedarf bei der landwirtschaftlichen Pflanzenproduktion bestimmen, ist vor allem der Düngemiteinsatz beeinflussbar. Durch Optimierung der guten landwirtschaftlichen Praxis, z. B. durch Vermeidung überflüssiger Düngergaben oder durch vermehrte Gründüngung, lässt sich der Energiebedarf senken. Auch der Zeitpunkt der Düngung ist entscheidend, da sich in Abhängigkeit vom Düngzeitpunkt unterschiedliche Proteingehalte in den Getreiden einstellen, die die Effizienz des Gesamtprozesses beeinflussen (Rosenberger 2001).

Sehr große Bedeutung für die Energiebilanz hat die Nutzung der anfallenden Nebenprodukte (z. B. Stroh, Schlempe). Wenn die Nebenprodukte sinnvoll energetisch genutzt werden, sind auch in Deutschland beim Anbau von Weizen Output-zu-Input-Relationen >8 möglich (vgl. Tab. 6.2). Diese Energieausbeute ist nicht weit von den Werten entfernt, die in Brasilien bei der Ethanolproduktion ausgehend von Zuckerrohr erzielt werden können. Die Alternativen für die Verwendung von Schlempe sind in Deutschland mittlerweile vielfältig, nachdem Schlempe aus landwirtschaftlichen Brennereien nicht mehr verfüttert werden muss. Diskutiert oder praktiziert werden die Trocknung (eventuell kombiniert mit einer Verbrennung), der

Einsatz als Biogassubstrat, die Weiternutzung als Futtermittel, sowie die Nutzung von ausgefaulter Schlempe als stickstoffhaltige Wirtschaftsdüngemittel. Unbehandelte, frische Schlempe ist als Dünger ungeeignet, da der Stickstoff in der Schlempe auf Grund des hohen organischen Stickstoffanteils wenig pflanzenverfügbar ist (Rosenberger 2001).

Tabelle 6.2: Nettoenergieerträge bei der fermentativen Ethanolproduktion

Rohstoff	Verhältnis Output:Input	Input Gesamt	vom gesamten Input Aufwand für:			Gutschriften für Nebenproduk- te ¹⁸
			Düngung	Ethanol- produktion ¹¹	Ethanol- destillation	
Zuckerrüben ^{1, 2}	1,3	0,789	k. A.	0,601	k. A.	0,075
Weizen ^{1, 2}	1,2	0,867	k. A.	0,587	k. A.	0,131
Zuckerrohr ^{2, 3, 4, 5}	9,2	0,109	0,031	0,021	k. A.	0,081
Zuckerrohr ^{2, 3, 5, 6}	11,2	0,089	0,024	0,015	k. A.	0,138
Triticale ^{7, 9}	3,0	0,338	0,037	0,251	0,224	0,000
Weizen ^{7, 9}	2,8	0,352	0,042	0,251	0,224	0,000
Triticale ^{2, 7}	7,4	0,135	0,014 ¹²	0,093	0,083 ¹³	0,628
Weizen ^{2, 7}	8,2	0,123	0,013 ¹²	0,081	0,072 ¹³	0,680
Weizen ^{8, 9}	1,0	1,037	k. A.	0,553	k. A.	0,000
Weizen ^{2, 8}	2,7	0,368	k. A.	0,196	k. A.	0,645
Tricitale ^{9, 10}	1,8	0,566	0,187	0,302	0,274	0,000
Tricitale ^{2, 10}	5,3	0,190	0,060	0,097	0,087	0,681
Weizen ^{9, 10}	1,7	0,582	0,201	0,302	0,274	0,000
Weizen ^{2, 10}	5,0	0,199	0,066	0,098	0,089	0,674

¹ Flaig (1994), ² Inkl. Gutschriften für Nebenprodukte, ³ Macedo, I. C. (1998),
⁴ Durchschnittliche Werte, ⁵ Energieeinsatz für die Ethanolproduktion beinhaltet nur fossile Brennstoffe, ⁶ Beste Werte, ⁷ Rosenberger et al. (2001), ⁸ FAL (1986), ⁹ Keine Gutschriften für die energetische Verwertung von Stroh u. a., ¹⁰ Schäfer (1995), ¹¹ Energieaufwand für die Ethanolproduktion beinhaltet auch die Destillation, ¹² Einsparung von N-Dünger durch Gründüngung, ¹³ kontinuierliche Destillation und Einsatz von Molekularsieben zur Entwässerung, k. A. = keine Angabe in der Literaturquelle

(Einheit: GJ pro 1 GJ Output; der Output ist teils nur auf Ethanol bezogen und beinhaltet teils Gutschriften für Reststoffe)

In den USA wird ein Großteil der hauptsächlich aus der Maisverarbeitung stammenden Schlempe als rohfaserreiches Eiweißfuttermittel gehandelt, während hierzulande vorrangig eine Verbringung auf Ackerflächen erfolgt. Verantwortlich für

¹⁸ Steht in dieser Spalte eine 0,000, wurden in der jeweiligen Publikation keine Gutschriften für Nebenprodukte vorgenommen; die Energieverbräuche in der jeweiligen Zeile sind dann auf einen Output von 1 GJ Ethanol bezogen.

die verschiedenartige Nutzung von Schlempe ist in erster Linie die unterschiedliche Struktur der Bioethanolerzeugung in beiden Ländern. In Übersee wird Treibstoffalkohol aus Mais in industriellen Einheiten produziert, wobei auch der Mehrwert der Nebenprodukte als eine zusätzliche Erlösquelle interessiert (Rosenberger 2001).

Die bis jetzt ausführlichste ökologische Betrachtung, die über eine reine Energiebilanz hinausgeht, wurde in einer Fallstudie im Rahmen des OECD- Reports „Biotechnologie für umweltverträgliche industrielle Produkte und Verfahren“ (OECD 1998) durchgeführt. Dabei wurde die Produktion von Bio-Ethanol aus Zuckerrohr mit der Produktion von Synthesealkohol auf Basis von Literaturstudien verglichen. Es wurden Aussagen zu den Parametern „Energieverbrauch“ und „Atmosphärische Emissionen“ getroffen: Dabei zeigte sich, dass der Primärenergieverbrauch bei der Bio-Ethanolherstellung mit 98,7 MJ/kg Ethanol zwar sehr viel größer ist als beim Synthesealkohol (63,1 MJ/kg), aber im Gegensatz zu letzterem zum größten Teil aus erneuerbaren Energiequellen (93,2 MJ/kg) stammt. Die Emissionen von Kohlenmonoxid liegen bei der Bio-Ethanolherstellung über denen von Synthesealkohol (27 g/kg gegenüber 0,4 g/kg für Synthesealkohol). Dies ist auf die Bildung von Kohlenmonoxid bei der Verbrennung der erneuerbaren Rohstoffe zur Energieerzeugung zurückzuführen, das wegen der Feuchte des biologischen Materials entsteht. Bei Stickoxiden (6,3 g/kg gegenüber 3,1 g/kg für Synthesealkohol), Schwefeldioxid (0,9 g/kg gegenüber 1,7 g/kg für Synthesealkohol) und Partikeln (2,3 g/kg gegenüber 0,1 g/kg für Synthesealkohol) ist die Datenlage weniger eindeutig. Aus Mangel an verfügbaren Daten geht diese Fallstudie nicht auf Wasser- und Bodenverschmutzungen ein. Sie weist jedoch darauf hin, dass der Faktor „Flächenverbrauch“, der für nachwachsende Rohstoffe von Bedeutung ist, nur in einer breiter angelegten Studie angemessen behandelt werden kann (OECD 1998).

6.3 Biopolymere

Derzeit liegen vier Veröffentlichungen zum Energiebedarf der Herstellung von Polyhydroxyalkanoaten (PHA) und zwei für Polylactide (PLA) vor.

6.3.1 Publierte Umweltbetrachtungen zu Polyhydroxyalkanoaten

Die am besten untersuchten Vertreter der Polyhydroxyalkanoate sind Polyhydroxybutyrat (PHB) und Polyhydroxyvalerat (PHV). Für diese Polymere gibt es keine vollständige Ökobilanz, sondern nur Abschätzungen des Energieverbrauchs und der CO₂- bzw. Klimagasemissionen (Patel 2002).

Für PHA wurde eine Studie in Zusammenarbeit mit Monsanto erstellt (Gerngross et al. 2000; Gerngross 1999; Kurdikar et al. 2001). Es wurde keine Betrachtung des Lebensweges durchgeführt, sondern nur die Produktion des PHA untersucht (cradle

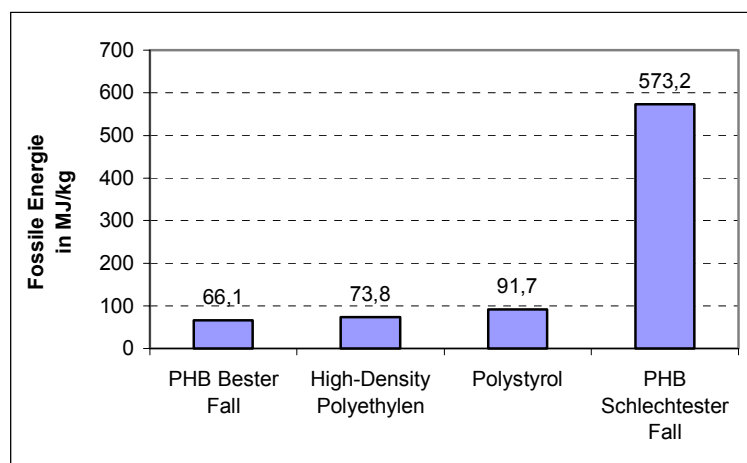
to factory gate) (Tab. 6.3). Gerngross und Slater fanden heraus, dass der Energieverbrauch bei der Herstellung von PHA über dem von klassischen Petrochemie-Polymeren (Polyethylen, Polyethylenterephthalat und Polystyrol) liegt und folgern daraus, dass PHA kein Potenzial zur Energie- und Emissionsreduktion haben. Hierzu ist anzumerken, dass in der Untersuchung Pilotprozesse mit jahrzehntelang etablierten und optimierten petrochemischen Verfahren verglichen werden und sich die Diskussion auf die Prozessenergie konzentriert, ohne den Feedstockanteil (Nicht-energetischer Verbrauch) zu berücksichtigen, der ja bei petrostämmigen Polymeren inzwischen mehr als 50 % der Gesamtenergie ausmacht. Die Studien weisen darauf hin, dass ein erheblicher Optimierungsbedarf besteht, den Energiebedarf des PHA-Prozesses insgesamt zu senken bzw. zu prüfen, inwieweit der Energiebedarf nicht (teilweise) durch Biomasse, die ohnehin im PHA-Prozess anfällt, gedeckt werden kann.

Tabelle 6.3: Aufwand an fossilen Energieträgern für die Produktion von PHA (cradle to factory gate)

	Fossiler Energiebedarf (GJ pro Tonne PHA)		
	Prozess- energie	Feedstock	Summe
Produktion in transgenen Maispflanzen	90	0	90
Produktion durch bakterielle Fermentation	81	0	81

Quelle: Gerngross et al. 2000; Gerngross 1999; Kurdikar et al. 2001

Abbildung 6.1: Verbrauch fossiler Energieträger zur Herstellung verschiedener Polymere



Quelle: Heyde 1998

Heyde untersuchte 1998 die Herstellung von PHB durch bakterielle Fermentation unter Betrachtung unterschiedlicher Substrate (Zucker, Stärke, Methan und Methanol) und Verfahrensalternativen (Heyde 1998). Der energetisch günstigste Fall nutzt Stärke als Substrat und ein enzymatisches Verfahren zur Produktaufbereitung. Im „schlechtesten Fall“ (vgl. Abb. 6.1) wird aus fossilen Quellen stammendes Methan mit einem niedrigeren Fermentationswirkungsgrad als Substrat eingesetzt. Außerdem erfolgt in diesem Fall die Produktaufarbeitung unter Einsatz von Lösemitteln. Der Energiebedarf dieser Flüssigextraktion liegt um den Faktor 25 über dem Wert, der für die enzymatische Aufbereitung zu Grunde gelegt wurde. In dieser Betrachtung wird ersichtlich, dass es auch bei der PHB-Produktion auf die Randbedingungen ankommt. Dies bedeutet, dass eine sorgfältige Optimierung aller Verfahrensschritte erfolgen muss, um bei der Herstellung von PHB weniger Prozessenergie zu verbrauchen als bei der Herstellung von Kunststoffen auf petrochemischer Basis. Auch die Entsorgungsart der PHA trägt entscheidend zu ihrer Umweltrelevanz bei (Luck 1996). Werden PHA beispielsweise deponiert, können sie über die anaerobe Bildung von Methan einen deutlichen Beitrag zu den Treibhausgasemissionen liefern. Die Menge an Methan, die dabei in die Umwelt gelangt, hängt dabei direkt von dem Grad der Erfassung des Deponiegases und damit von der technischen Auslegung der Deponie ab. Im Hinblick auf die Treibhausgasemissionen ist daher die Verbrennung oder Kompostierung von PHA viel günstiger.

6.3.2 Publierte Umweltbetrachtungen zu Polylactiden

In einer Studie von 1997 wurde eine vergleichende Ökobilanz zu Windelsystemen mit Polylactiden (PLA) (aus Mais, Weizen und Rübenzucker) und mit Polyolefinen durchgeführt. Es zeigte sich, bei insgesamt geringen Unterschieden in der Umweltrelevanz, dass die Windeln mit Polyolefinen besser abschnitten als die mit PLA (Hakala et al. 1997). Da bei der Erstellung dieser Ökobilanz die heute betriebenen PLA-Produktionsprozesse noch nicht entwickelt waren, hat sie aus heutiger Sicht eher einen orientierenden Charakter.

Cargill Dow Polymers, der größte Hersteller von PLA (vgl. Kap. 4.6), hat Daten zur Entwicklung des Energieverbrauchs und der damit verbundenen CO₂-Emissionen für seine (damals noch) im Bau befindliche Produktionsanlage abgeschätzt (Cargill Dow 2001; Cargill Dow 2000). Aus Tabelle 6.4 ist ersichtlich, dass der Gesamtenergieaufwand bei der Produktion von PLA schon heute geringer ist als bei Standardkunststoffen. Die für PLA benötigte Prozessenergie der Anlage liegt jedoch noch bei 57 GJ/t und damit über den Energieaufwendungen für Polyethylen (HDPE) oder Polyethylenterephthalat (PET). Langfristig wird mit weiteren Energieeinsparungen bei der PLA-Herstellung gerechnet. Diese sollen u. a. durch eine verbesserte Energieintegration der PLA-Produktion mit der Herstellung von Milchsäure möglich werden sowie durch die Berücksichtigung von Verbesserungsmöglichkeiten beim Bau von Produktionsanlagen der 2. und nachfolgenden Generation.

Tabelle 6.4: Prozessenergie und CO₂-Emissionen für die Herstellung von PLA und anderen Polymeren

	Prozess- energie, fossil	Feed- stock, fossil	Summe fossiler Energie	Fossile CO ₂ -Pro- zessemiss- sionen	CO ₂ -Ab- sorption durch Pflanzen- wachstum	Netto- emissio- nen an fossilem CO ₂
	(GJ/t Polymer)			(kg/t Polymer)		
PLA- Jahr 1	57	0	57	3840 ¹	-2020 ²	1820
PLA- Jahr 5	34	0	34	1939 ¹	-2020 ²	-81
PLA- langfristig	5	0	5	520 ¹	-2020 ²	-1500
HDPE ³	31	49	80	1700	0	1700
PET ⁴	38	39	77	4300	0	4300
Nylon	81	39	120	5500	0	5500
¹ Berechnet aus den Nettoemissionen an fossilen CO ₂ und der CO ₂ -Absorption durch Pflanzenwachstum.						
² Bezieht sich nur auf den Feedstock-Kohlenstoff. Den Berechnungen liegt die Annahme zu Grunde, dass auch in den Jahren „Jahr 5“ und „langfristig“ dieselben Werte wie im „Jahr 1“ erzielt werden.						
³ High Density Poly-Ethylene, Polyethylen hoher Dichte						
⁴ Polyethylenterephthalat, Flaschenqualität						

Quelle Patel 2002; Cargill Dow 2001; APME 1999, 2000

Abschließend sei zu den Biopolymeren bemerkt, dass in den hier ausgewerteten Studien ein Vergleich heutiger Biopolymer-Herstellungsprozesse, die nur im Pilotmaßstab betrieben werden, mit Jahrzehnte alten, optimierten Prozessen zur Kunststoffherzeugung mit mehreren 100.000 Jahrestonnen verglichen werden müssen. Ein solcher Vergleich ist aber methodisch stets sehr problematisch.

6.4 Änderungen der Umweltauswirkungen beim Einsatz von Abfällen - „Warenkorb-Ansatz“

6.4.1 Methodik

Eine umfassende ökologische Bewertung der Umweltauswirkungen des Einsatzes biogener Abfälle zur Herstellung von Biopolymeren oder Ethanol ist prinzipiell mit Hilfe von Ökobilanzen möglich. Sie enthalten als wesentliche Komponenten die Ziel- und Bilanzraumdefinition, die Sachbilanz, die Wirkungsabschätzung und die Interpretation der Ergebnisse. Die Anfertigung einer Ökobilanz würde jedoch den Rahmen des hier durchgeführten Projektes bei Weitem sprengen, insbesondere, weil eine Vielzahl von Prozessdaten erst noch in experimentellen Arbeiten erhoben werden müsste.

Hingegen ist es üblich, einen einfachen direkten Vergleich von biotechnischen Verfahren z. B. mit konventionellen chemischen Verfahren, die sie substituieren könnten, durchzuführen. Dies ist nicht zuletzt auch auf den Mangel an belastbaren verfügbaren Prozessdaten zurückzuführen. Ein solcher einfacher Vergleich ist in Abbildung 6.2 (oberer Teil) schematisch dargestellt. Übertragen auf die Aufgabenstellung der vorliegenden Studie würde ein solcher direkter Vergleich bedeuten, dass beispielsweise die Energiemenge zur fermentativen Herstellung von Ethanol aus Weizen der Energiemenge zur fermentativen Herstellung von Ethanol unter Verwendung biogener Abfälle gegenübergestellt würde.

Für die vorliegende Studie soll jedoch ein Ansatz gewählt werden, der über einen einfachen Vergleich hinausgeht: Deshalb wird in Anlehnung an die ISO-Normen 14040 ff. zur Erstellung von Ökobilanzen ein so genannter Warenkorb gebildet, der die Nutzengleichheit der betrachteten Systemalternativen sicherstellt. Dieser methodische Ansatz wird hier am Beispiel der fermentativen Ethanolherstellung erprobt. Dabei soll die (konventionelle) fermentative Ethanolherstellung ausgehend von Stärkepflanzen verglichen werden mit fermentativen Ethanolherstellungsverfahren, die biogene Reststoffe als Substrat nutzen.

Um für den Vergleich dieser beiden Verfahren nach der Warenkorbmethode Nutzengleichheit herzustellen, müssen Referenzprozesse eingeführt und mit betrachtet werden (vgl. Abb. 6.2, unterer Teil, schwarze Kästen). Zur Nutzengleichheit muss beim Verfahren zur Herstellung von Ethanol auf Basis von Stärkepflanzen auch die Verwertung bzw. Entsorgung der biogenen Reststoffe, die im Vergleichsverfahren als Substrat für die Ethanolherstellung dienen würden, mit betrachtet werden. Um-

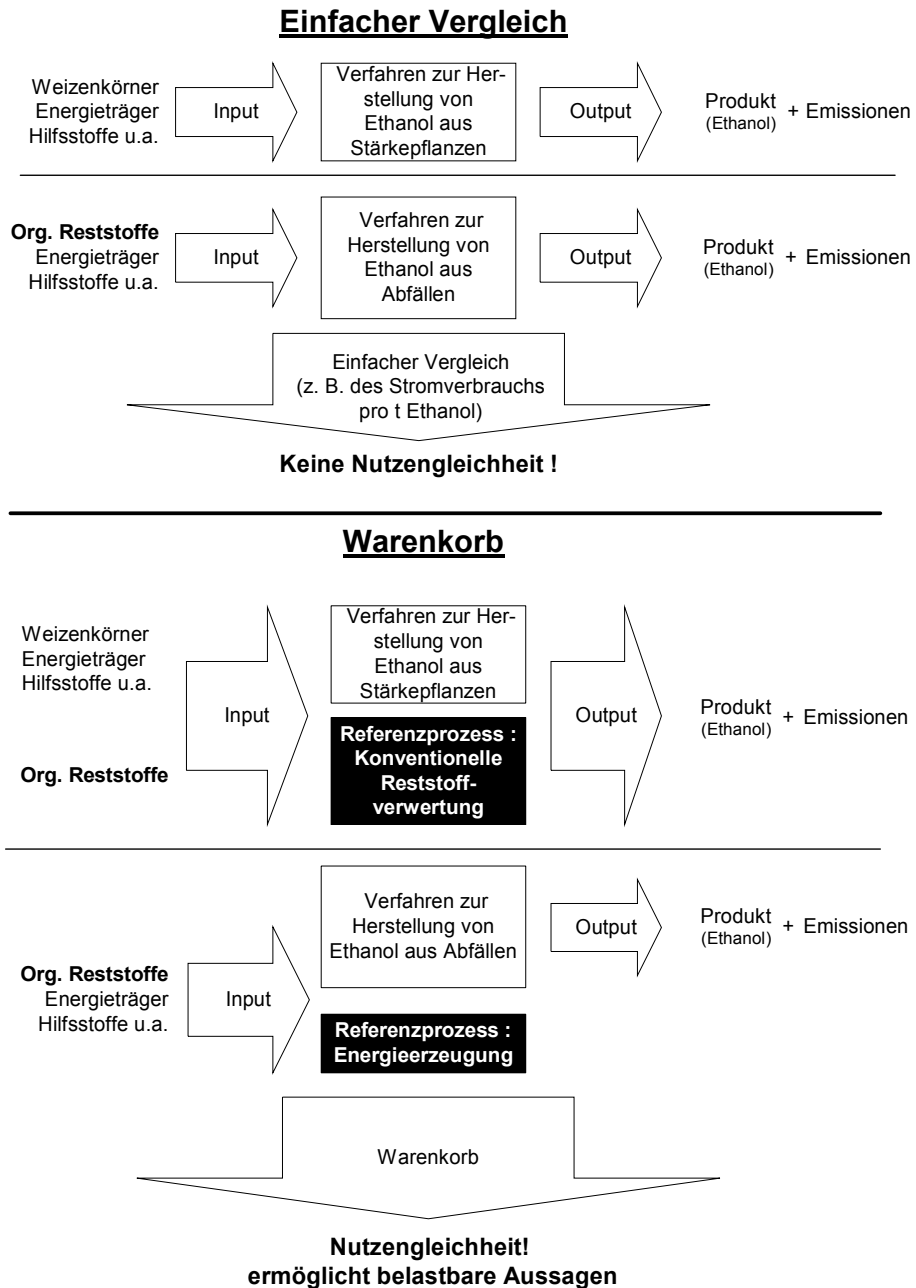
gekehrt muss bei der Herstellung von Ethanol aus biogenen Reststoffen als Referenzprozess z. B. ein Prozess zur Energieerzeugung eingeführt werden, der auf andere Weise diejenige Energie bereitstellt, die anderenfalls durch die Verbrennung des biogenen Reststoffs gewonnen worden wäre – denn dieser biogene Reststoff steht in dieser Verfahrensvariante ja nicht zur Energieerzeugung zur Verfügung, da er als Substrat für die Ethanolfermentation eingesetzt wird (Abb. 6.2).

Für eine grobe Abschätzung der Umweltauswirkungen wurde ein Vorgehen gewählt, das sich zwar an die Ökobilanzmethodik anlehnt, aber eine Reihe von Vereinfachungen enthält:

- Bilanzierung der Energieflüsse, nicht aber der Materialflüsse.
- Berücksichtigung energiebedingter Emissionen (CO_2 , NO_x , SO_2), nicht aber anderer Emissionen (z. B. durch Pestizideinsatz in der Landwirtschaft).
- Relativ grobe Modellierung der Sachbilanzmodule.
- Vernachlässigung von Transportvorgängen.
- Verzicht auf Sensitivitätsanalysen.
- Verzicht auf den Critical Review-Prozess.

Die gewählte Methodik wird in Kapitel 6.4.2 am Beispiel dreier Systemvarianten der fermentativen Ethanolherstellung erprobt. Die Ergebnisse sind, wie bei ökobilanziellen Betrachtungen üblich, nicht allgemein gültig, sondern gelten nur für den betrachteten Einzelfall. Trotzdem lassen sich aus den Ergebnissen Tendenz Aussagen zur Bewertung des Einsatzes biogener Reststoffe zur biotechnischen Produktion von Wertstoffen ableiten.

Abbildung 6.2: Mögliche Bilanzrahmen von Verfahrensvergleichen



6.4.2 Untersuchte Fälle der fermentativen Ethanolherzeugung

Um die Warenkorbmethode am Beispiel der fermentativen Ethanolherzeugung zu erproben, sollen drei Fälle miteinander verglichen werden:

- Fall A: Konventionelle fermentative Ethanolherstellung, ausgehend von Weizenstärke als Substrat (vgl. auch Kap. 5.2.3).

- Fall B: Fermentative Ethanolherstellung, ausgehend von lignocellulosehaltigen Reststoffen als Substrat. Als Substrat wird schadstoff-freies Altholz der Altholzkategorie A I¹⁹ verwendet (vgl. auch Kap. 5.2.4). Es wird angenommen, dass wegen der Schadstoff-Freiheit des Altholzes die hierbei anfallenden Rückstände aus der Ethanolproduktion wie in Fall A verwertet werden können (z. B. als Tierfutter).
- Fall C: Fermentative Ethanolherstellung, ausgehend von lignocellulosehaltigen Reststoffen als Substrat. Als Substrat wird schadstoffhaltiges Abfallholz der Altholzkategorie A III verwendet. Es wird angenommen, dass wegen des Schadstoffgehaltes des Altholzes die hierbei anfallenden Rückstände aus der Ethanolproduktion eine andere Verwertung bzw. Entsorgung erfordern wie in den Fällen A und B.

Der Bilanzrahmen muss jeweils so gewählt werden, dass Nutzengleichheit in Bezug auf die vier Outputs Ethanol, Kraftfutter, Nutzenergie und Altholzentsorgung hergestellt wird. Dementsprechend setzt sich der Warenkorb aus der fermentativen Ethanolherstellung selbst, der Entsorgung von Abfallholz der Altholzkategorie A III, der Energieproduktion und der Bereitstellung von Kraftfutter zur Tierfütterung zusammen. Schadstoff-freies Altholz der Altholzkategorie I, wie es in Fall B als Rohstoff eingesetzt wird, stellt kein Entsorgungsproblem dar, sondern ist ein handelbarer Rohstoff, für den am Markt üblicherweise positive Preise erzielt werden. Altholz dieser Kategorie braucht bei der Festlegung der Nutzengleichheit deshalb nicht in Form eines eigenen Referenzprozesses berücksichtigt zu werden. Funktionelle Einheit ist 1 GJ Ethanol. Als funktionelle Einheit wurde die Energieeinheit 1 GJ Ethanol einer Masseinheit (1 t Ethanol) vorgezogen, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit den Angaben in Tabelle 6.2 zu ermöglichen (1 GJ Ethanol entspricht 37 kg).

Im Folgenden werden die untersuchten Fälle näher charakterisiert.

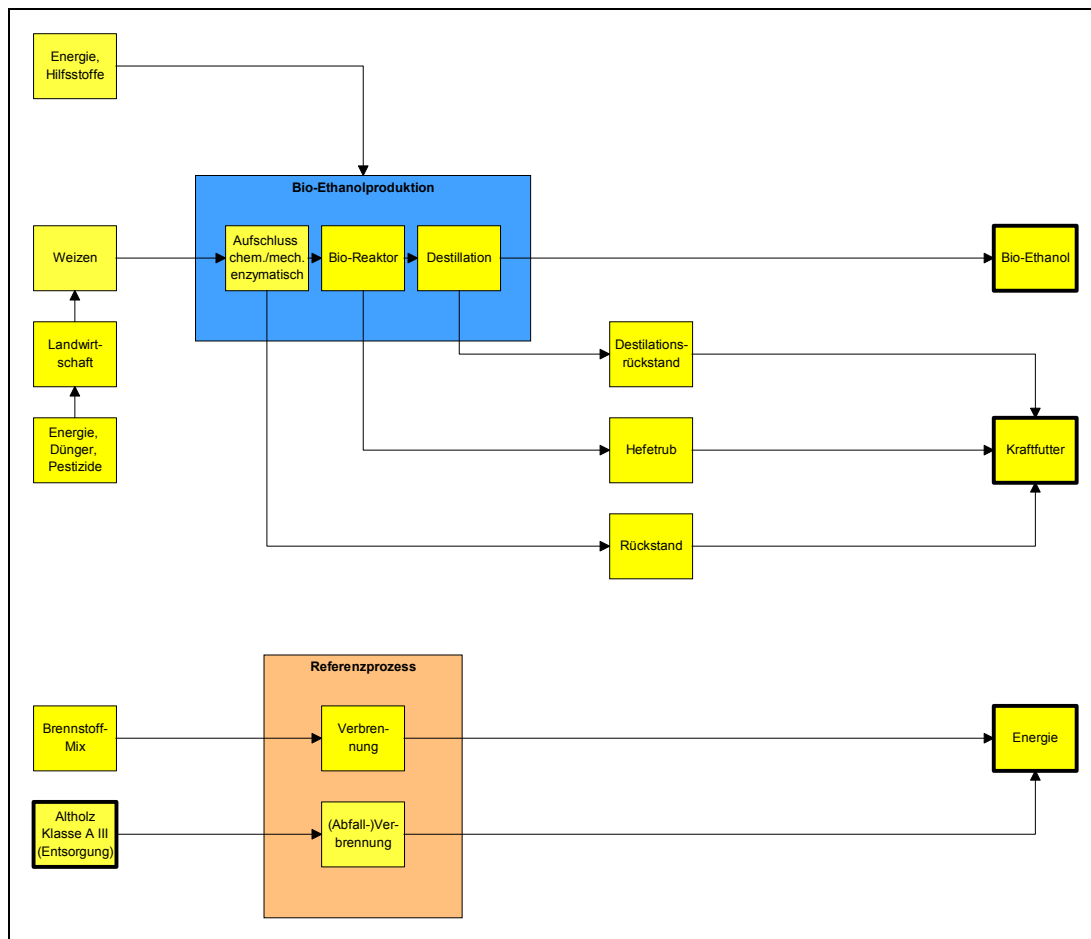
Fall A:

- Ethanol wird fermentativ auf Basis von Weizen hergestellt, alle Rückstände der Ethanolproduktion werden als Kraftfutter zur Viehfütterung eingesetzt.

Fall A ist in Abbildung 6.3 schematisch dargestellt. Die vier zur Definition der Nutzengleichheit herangezogenen Outputs (Ethanol, Kraftfutter, Nutzenergie) und Dienstleistungen (Altholzentsorgung) des Bilanzrahmens sind durch einen Rahmen in Fettdruck hervorgehoben. Die fermentative Erzeugung von Ethanol ist in drei Prozessschritte untergliedert (Aufschluss, Fermentation im Bio-Reaktor, Destillation).

¹⁹ Gemäß Altholzverordnung, in der am 6. Februar 2002 vom Kabinett genehmigten Fassung

Abbildung 6.3: Fall A: Fermentative Ethanolproduktion aus Weizenstärke

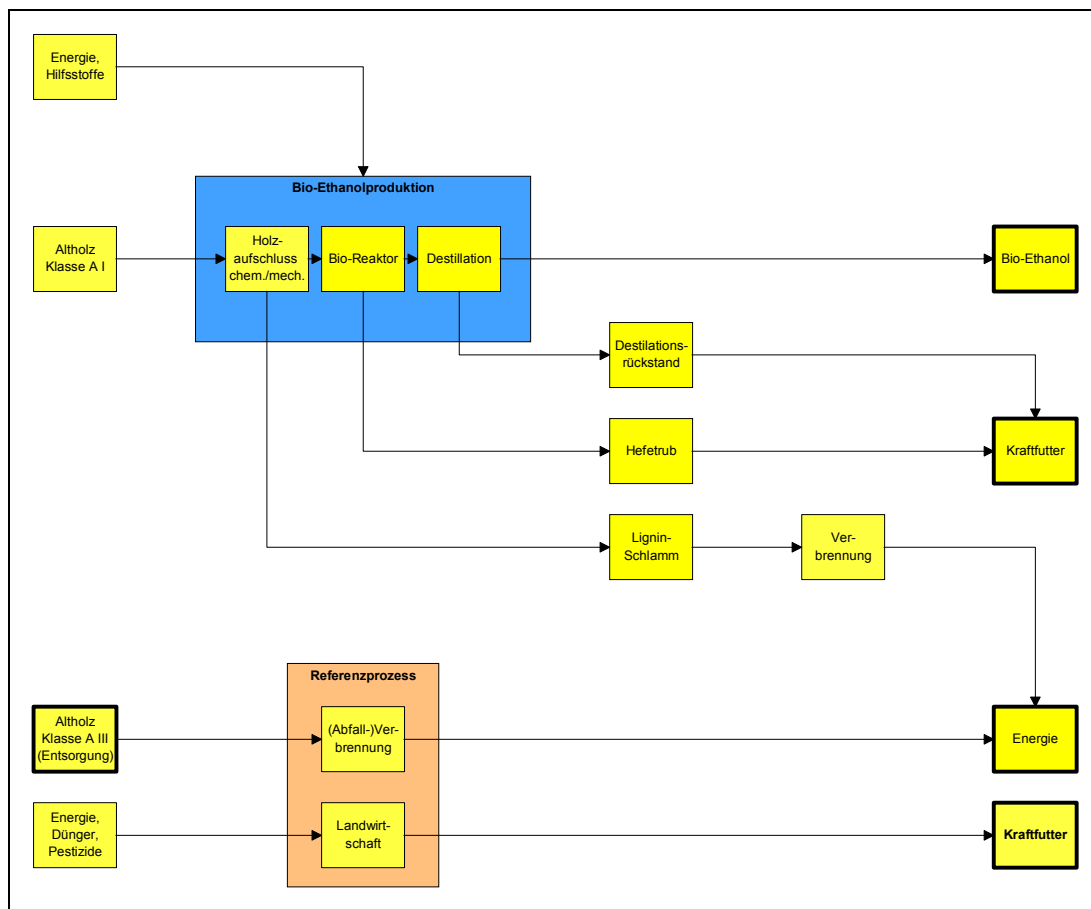


Um die Nutzengleichheit gegenüber den Fällen B und C sicher zu stellen, muss eine Entsorgung schadstoffbelasteten Altholzes (Altholzkategorie A III) erfolgen. Diese soll durch Einsatz in einer geeigneten Verbrennungsanlage mit Energienutzung erfolgen. Zur Sicherstellung der Nutzengleichheit benötigte Zusatzenergie wird aus fossilen Energieträgern erzeugt.

Fall B:

- Zur Produktion von Ethanol wird naturbelassenes, schadstoff-freies Altholz der Altholzkategorie A I (z. B. aus Durchforstung, aus Sägewerken) eingesetzt. Die Rückstände der fermentativen Ethanolproduktion sind ebenfalls schadstoff-frei und werden teilweise als Futtermittel eingesetzt. Nur die ligninhaltige Rückstandsfraktion lässt sich nicht stofflich verwerten und wird in geeigneten Verbrennungsanlagen zur Energieerzeugung genutzt.

Abbildung 6.4: Fall B: Fermentative Ethanolproduktion aus Altholz der Kategorie A I



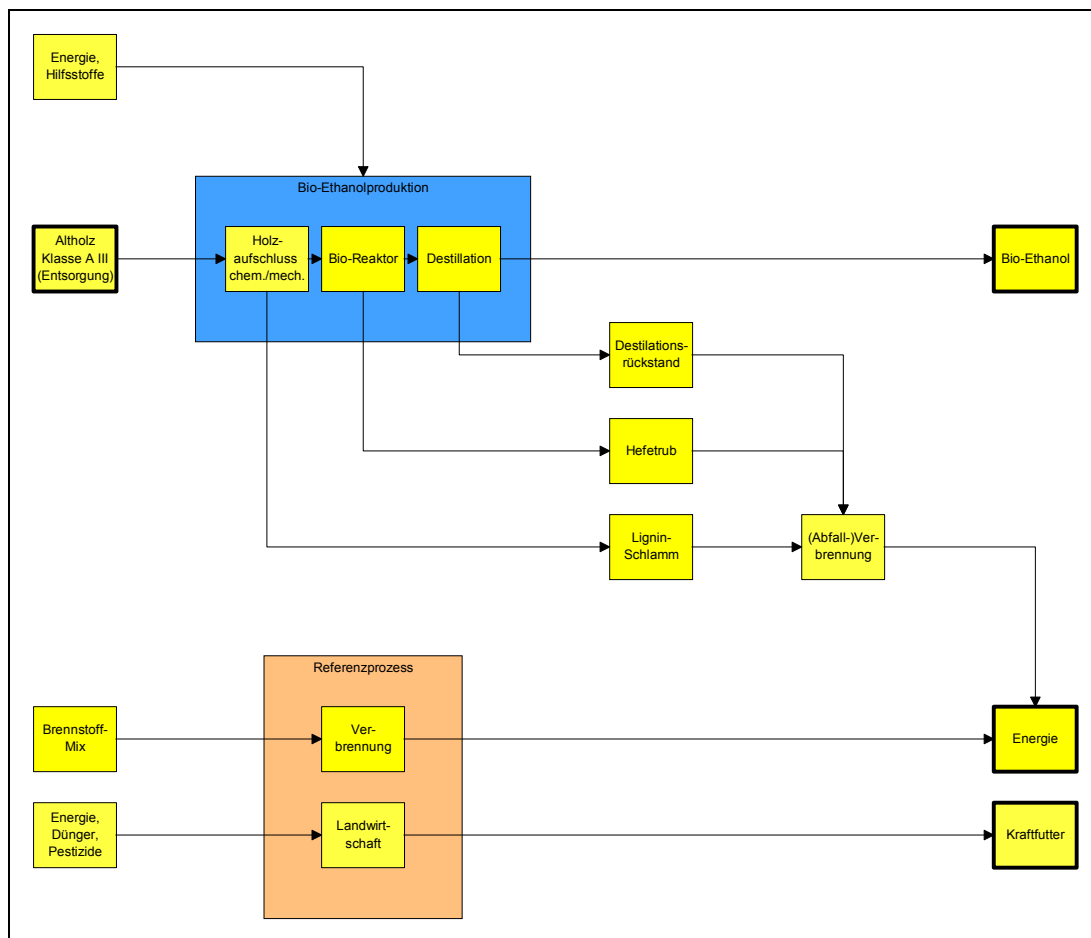
Zur Nutzengleichheit muss auch hier die Entsorgung schadstoffbelasteten Altholzes (Altholzkategorie A III) mit in den Warenkorb einbezogen werden. Die zur Nutzengleichheit zusätzlich notwendige Bereitstellung von Energie und Kraftfutter wird über Referenzprozesse sichergestellt (vgl. Abb. 6.4).

Fall C:

- Ethanol wird fermentative aus belastetem Altholz der Schadstoffklasse A III erzeugt. Die Rückstände der Ethanolproduktion sind nicht schadstoff-frei und können deshalb nicht als Futtermittel verwendet werden. Die Produktionsrückstände werden in geeigneten Verbrennungsanlagen thermisch genutzt.

Als Referenzprozesse sind in Fall C die Kraftfutterherstellung sowie die zur Sicherstellung der Nutzengleichheit notwendige Energiegewinnung aus fossilen Brennstoffen mit zu betrachten (vgl. Abb. 6.5).

Abbildung 6.5: Fall C: Fermentative Ethanolproduktion aus Altholz der Kategorie A III



6.4.3 Verwendete Datenquellen und Daten

Um die Energiebilanzierung für die Fälle A, B und C durchzuführen, wurden Daten aus verschiedenen Literaturquellen herangezogen. Tabelle 6.5 gibt eine Übersicht. Positive Werte bedeuten einen Energiegewinn in den betreffenden Prozess-Schritten, negative Werte einen Energieaufwand.

Tabelle 6.5: Übersicht über die verwendeten Daten für die betrachteten Prozess-Schritte

Prozess-Schritte [pro 1 GJ Bioethanol]	Fall A	Fall B	Fall C
	GJ	GJ	GJ
Energiebedarf zum Weizenanbau	- 0,100		
Bodenbearbeitung	- 0,013		
Säen	- 0,015		
Düngung	- 0,042		
Pflanzenschutz	- 0,014		
Kornernte	- 0,017		
Energiebedarf für den Holzaufschluss		- 0,059	- 0,059
Aufschlusschemikalien (Hilfsstoffe)		< 0,000	< 0,000
Aufschluss		- 0,059	- 0,059
Energiebedarf für die Ethanolproduktion	- 0,251	- 0,251	- 0,251
Enzymproduktion (Hilfsstoffe)	- 0,006	- 0,006	- 0,006
Bioethanolherstellung, Maischen	- 0,019	- 0,019	- 0,019
Bioethanolherstellung, Fermentation	- 0,003	- 0,003	- 0,003
Bioethanolherstellung, Destillation	- 0,223	- 0,223	- 0,223
Energiebedarf für Kraftfuttererzeugung		- 0,020	- 0,048
Produktion von Kraftfutter (Futter-Soja)		- 0,020	- 0,048
Kraftwerke, Energiebereitstellung	0,740	1,207	-0,681
Energiegewinnung aus Produktionsreststoffen im Kraftwerk		0,234	0,263
Energiegewinnung aus Restholz AIII im Kraftwerk	0,974	0,974	
Kraftwerk, Energiebedarf fossiler Brennstoffmix	-0,234		-0,944

Die Daten für den Energiebedarf des Weizenanbaus im Fall A sind von Rosenberger et al. 2001 übernommen. Der größte Anteil am Energiebedarf für den Weizenanbau liegt bei der Bereitstellung der Dünger; der restlicher Energiebedarf teilt sich auf die einzelnen landwirtschaftlichen Prozesse wie Bodenbearbeitung, Säen und Ernten sowie die Herstellung der Pestizide auf. Ein Energieaufwand für Anpflanzung, Kultur und Ernte von Holz wurde nicht angesetzt, da das Abfallholz nicht primär zum Zwecke der fermentativen Ethanolherzeugung, sondern zur anderweitigen Nutzung (z. B. Möbelherstellung, Bauholz) produziert wird.

Für die Fälle B und C sind die benötigten Holzmengen für 1 GJ Ethanol mit 0,076 t etwas höher als die entsprechende Weizenmenge, da Holz nur 64 % umsetzbare celluloseische Inhaltsstoffe enthält (im Mittel 37 % Cellulose und 27 % Hemicellulosen bei 10 % Wassergehalt²⁰ (Baumgarten 1996)). Dagegen sind in Weizenkörnern bis zu 70 % umsetzbare Stärke enthalten.

²⁰ 10 % Wassergehalt entspricht „luto“ = lufttrockenem Holz

Der Energiebedarf für den Holzaufschluss wurde aus dem Sulfat-Verfahren zur Zellstoffherstellung abgeleitet. In der Papierindustrie liefert dieser Prozess im großtechnischen Maßstab in der Regel durch Verbrennung der feststoffreichen Schwarzlauge Energie (vgl. Tab. 6.6; Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe (FNR) 1997). In der vorliegenden Betrachtung wird für den Holzaufschluss ein geringer Energieverbrauch unterstellt, entsprechend dem Einsatz energetisch ungünstigerer Laubhölzer. Es wird angenommen, dass der Energiebedarf bei den beiden Abfallholzarten in den Fällen B und C gleich ist, vgl. Tab. 6.5. Der Energiebedarf zur Herstellung der benötigten Chemikalien (v. a. Natriumhydroxid und Calciumoxid) ist gering (< 0,000 GJ).

Tabelle 6.6: Energiebilanz des Sulfataufschlusses

Wärmeenergie GJ/t (lutro)		Nadelholz	Laubholz
- Bedarf	ca.	13,6	13,6
- Erzeugung aus Reststoffen/Abfällen	ca.	18,49	15,79
- Erzeugung aus fremden Energieträgern	ca.	-	0,62
- Wärmeenergie, gesamt	ca.	18,49	16,41
Elektroenergie kWh/t (lutro)			
- Bedarf	ca.	750	750
- Eigene Erzeugung	ca.	937	708
- Fremdbezug bzw. Überschuss	ca.	-161	42

lutro: lufttrockenes Holz

Der Energiebedarf für die fermentative Ethanolproduktion ist Rosenberger et al. (2001) entnommen und bezieht sich auf das Dispergiermaischverfahren der Universität Hohenheim. Es wurde angenommen, dass dieses Verfahren in den drei betrachteten Fällen A, B und C zum Einsatz kommen kann und der Energiebedarf in allen drei Fällen gleich hoch ist. Damit kürzt sich dieser Prozess bei einem Vergleich der Fälle A bis C heraus, wird aber zum Vergleich der Energieverbräuche im Weiteren mit dargestellt.

Im Fall A werden die Schlempe aus der Destillation und eiweiß- und fetthaltige Rückstände des Kornaufschlusses als Kraftfutter verwendet. Auch im Fall B kann die Schlempe und ein geringer Prozentsatz an verwertbaren Holzreststoffen aus dem Aufschluss verfüttert werden. Bei der Verwendung von belasteten Altholz im Fall C können keine Rückstände verfüttert werden, so dass die gesamte Menge von 0,018 t Kraftfutter durch andere Prozesse bereitgestellt werden muss. Als Referenzprozess für die Kraftfutterherstellung wurde die Produktion von Futter-Soja angenommen. Der hierzu erforderliche Energieaufwand wird in der Literatur mit insgesamt 2,7 MJ pro kg angegeben (Niederösterreichische Landesregierung 1999).

Die in allen Fallbeispielen zu erzeugende Energiemenge ergibt sich aus dem Fall B, da hier sowohl durch Verbrennung aus dem Abfallholz der Schadklasse AIII (85 % Wirkungsgrad) als auch durch die Nutzung der Reststoffe des Holzaufschlusses Energie erzeugt wird (letztere wird zum Teil wieder im Holzaufschluss verwendet).

In den Fällen A und C muss die äquivalente Menge Energie durch einen Referenzprozess bereitgestellt werden. Hierfür wurde eine Industriefeuerung mit einem Brennstoffmix von 20 % Öl und 80 % Gas gewählt.

6.4.4 Ergebnisse

In der Abbildung 6.6 sind die Ergebnisse des Energieverbrauchs für die betrachteten Fälle dargestellt. Positive Werte bedeuten bei den einzelnen Prozess-Schritten bzw. den Summen einen Energiegewinn.

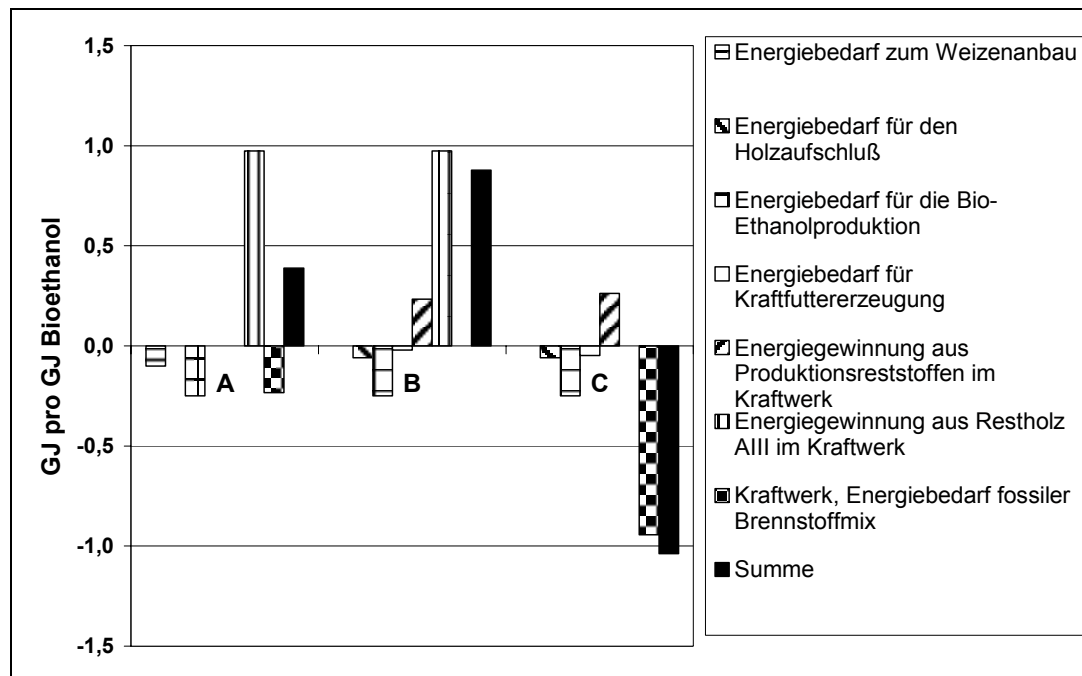
Insgesamt zeigt sich, dass in Bezug auf die Energiebilanz Fall B die günstigsten Ergebnisse liefert. Pro GJ Ethanol werden zusätzlich 0,88 GJ Energie gewonnen, was ganz überwiegend auf die Energiegewinnung im Rahmen des Referenzprozesses, der Altholz-A III-Verfeuerung, zurückzuführen ist. Eine positive Energiebilanz weist auch Fall A auf, der pro GJ Ethanol zusätzlich 0,39 GJ Energie liefert. Im Fall C halten sich Energiegewinn in Form von Ethanol und Energieaufwand in etwa die Waage, denn pro GJ Ethanol müssen 1,04 GJ (fossile) Energie aufgewendet werden. Somit zeigen diese drei Fallbeispiele, dass die Energiebilanz für die Bereitstellung desselben Nutzens, nämlich Ethanol, Tierfutter, Nutzenergie und Altholzverwertung, in weiten Bereichen schwanken kann, je nachdem, über welche Prozesse die jeweiligen Nutzen erbracht werden.

Darüber hinaus schlüsselt Abbildung 6.6 auch auf, wie diese Summenergebnisse in den betrachteten Fällen jeweils zustande kommen: Nur bei Fall A ist ein Energieaufwand für den Weizenanbau dargestellt. In Fall B und C muss Energie für den Holzaufschluss aufgewendet werden. Der Energiebedarf für den eigentlichen Prozess der fermentativen Ethanolproduktion kann in allen drei Fällen als gleich hoch angenommen werden. In den Fällen B und C muss über einen Referenzprozess die Menge an Kraftfutter erzeugt werden, welche im Fall A aus der Verarbeitung der Weizenkörner entsteht. Dafür können in den Fällen B und C Gutschriften für die thermische Reststoffverwertung der als Futter unbrauchbaren Holzbestandteile eingerechnet werden.

Den größten Einfluss auf das Summenergebnis hat die Beseitigung des Altholzes der Altholzkategorie AIII: In Fallbeispiel C wird auf Grund des zusätzlichen notwendigen Referenzprozesses zur Energieerzeugung aus fossilen Energieträgern und des fehlenden Energiegewinns durch die Verbrennung des Altholzes AIII der höchste summierte Energieaufwand benötigt. Das macht deutlich, dass die Änderungen der ökologischen Auswirkungen bei der Nutzung von Abfällen als Substrat zur Gewinnung von Ethanol hauptsächlich von den Rahmenannahmen wie beispielsweise der derzeitigen Nutzung des Abfalls abhängt und nicht oder nur geringfügig vom biotechnologischen Verfahren selbst. Hierbei kann die thermische Ener-

gieerzeugung durchaus die höherwertigere Nutzung darstellen, sofern sie effizient erfolgt und damit fossile Energieträger substituiert werden.

Abbildung 6.6: Vergleich des Energieaufwands in den Fallbeispielen A-C



Außerdem wurden die Fälle A, B und C daraufhin untersucht, welche Emissionen von Luftschadstoffen mit den jeweiligen Verfahren verbunden sind. Dies wurde abgeschätzt, indem Emissionsfaktoren für Kohlendioxid, Stickoxide und Schwefeldioxid (vgl. Tab. 6.7) für die einzelnen Energieträger verwendet wurden.

Tabelle 6.7: Emissionsfaktoren für verschiedene Energieträger

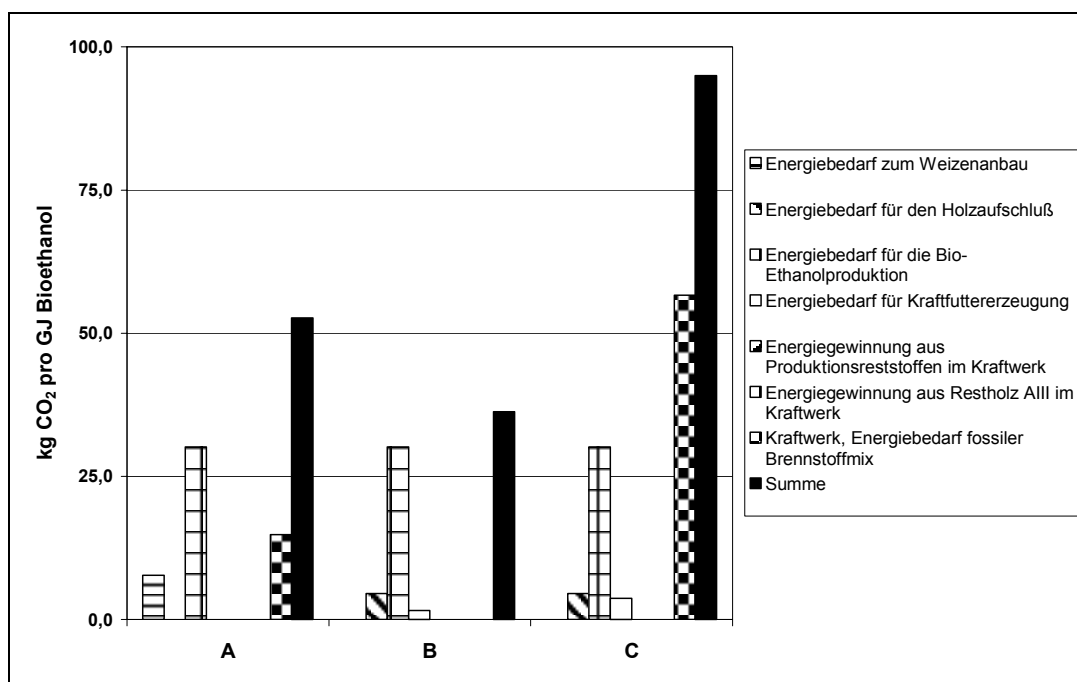
	Erdgas	Diesel	Holz	Elektrizität
t CO₂/TJ	59,9	76,9	0,0	181,2
kg NO_x/TJ	40	50	100,0	168,5
kg SO_x/TJ	0,5	75	49,0	717,1

Quelle: Eigene Berechnungen nach Fritsche et al. (1989) sowie nach persönlicher Mitteilung der Datenbasis durch UBA, FG II 6.4 (1999)

In Abbildung 6.7 sind die Kohlendioxid-Emissionen aus fossilen Energieträgern dargestellt. Da diese stark vom Energieverbrauch abhängen, ist auch hierbei das Fallbeispiel C dasjenige mit den höchsten CO₂-Emissionen. Die Abbildungen 6.8 und 6.9 stellen die jeweiligen Emissionen von Stickoxiden und Schwefeldioxid für die Fälle A, B und C dar. Das bessere Abschneiden des Fallbeispiels C bei den

Stickoxiden (vgl. Abb. 6.8) leitet sich aus den relativ hohen spezifischen NO_x -Emissionsfaktoren für Holz ab (Verbrennung von Altholz der Kategorie AIII in den Fällen A und B). Beim Schwefeldioxid (vgl. Abb. 6.9) sind im Fall A die Emissionen am geringsten, da der relativ stromintensive Holzaufschluss entfällt.

Abbildung 6.7: Vergleich der Kohlendioxid-Emissionen aus fossilen Energieträgern in den Fallbeispielen A-C



Die Ergebnisse zur Emission von Luftschadstoffen hängen stark vom Rückhaltevermögen der Abgasreinigungsanlagen der jeweiligen Verbrennungsprozesse ab. Legt man als Verbrennungsanlage eine Müllverbrennungsanlage mit Energiegewinnung zu Grunde, wirken sich die im Vergleich zu herkömmlichen Industrieheizungsanlagen sehr guten Abscheidegrade für Stickoxide, Schwefeldioxid, Schwermetalle und organische Verbindungen aus.

Abbildung 6.8: Vergleich der Stickoxid-Emissionen aus Energieträgern in den Fallbeispielen A-C

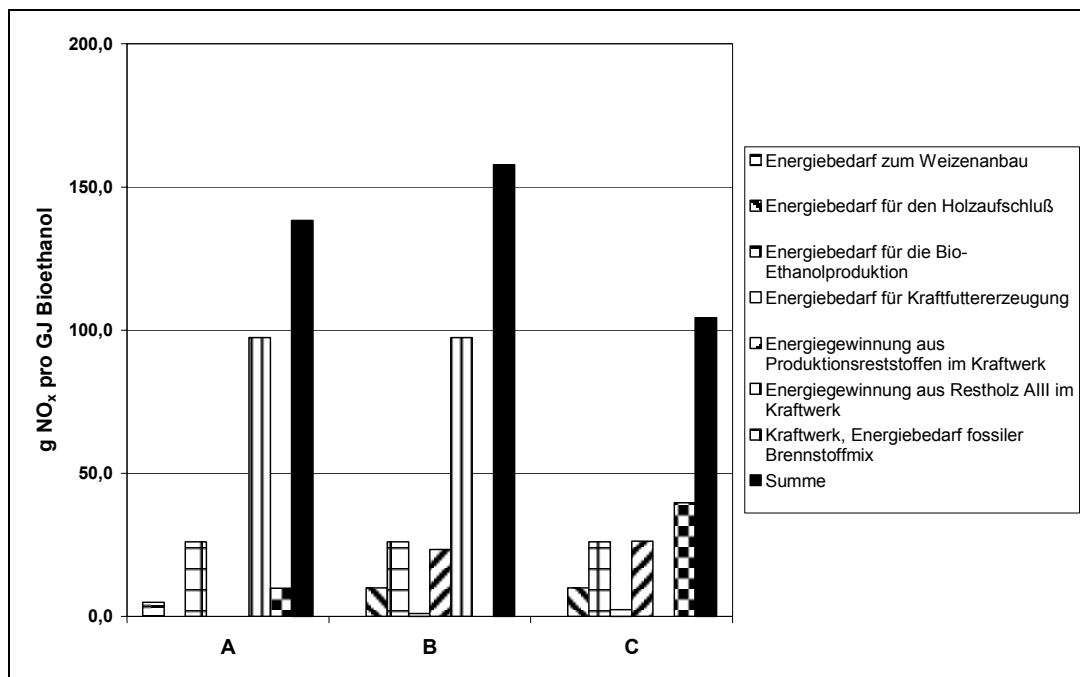
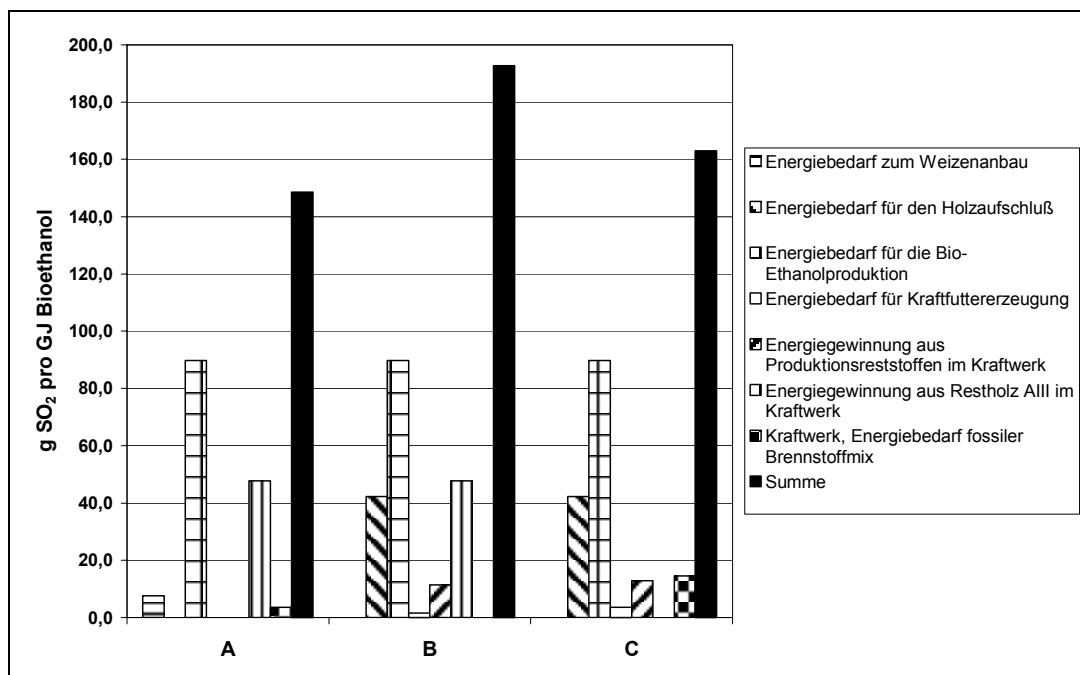


Abbildung 6.9: Vergleich der Schwefeldioxid-Emissionen aus fossilen Energieträgern in den Fallbeispielen A-C



6.5 Fazit

Bei Betrachtung der Ergebnisse der Energieaufwendungen in Abbildung 6.6 wird ersichtlich, dass sich bei der Nutzung von Altholz zur fermentativen Ethanolproduktion von vorn herein keine eindeutig besseren oder schlechten Ergebnisse ergeben, als beim Einsatz von Weizen. Es zeigt sich in den Fällen A und B, dass die Nutzung von Altholz in effizienten Feuerungsanlagen mit hohem Wirkungsgrad unter Umständen umweltfreundlicher sein kann als die Nutzung zur Ethanolherzeugung, wenn sonst fossile Energieträger zur Feuerung eingesetzt werden müssten (Brenndörfer et al. 1994). Diese Rahmenbedingungen und Allokationen von Umweltbelastungen sind auch aus den thermischen Vergasungsverfahren von Biomassen bekannt (Pehnt 1999) und beeinflussen entscheidend die Aussage einer Ökobilanz.

Aus Abbildung 6.6 ist weiter ersichtlich, dass nicht der eigentliche Ethanolproduktionsprozess, sondern die Referenzprozesse das Ergebnis des Gesamtsystems in Bezug auf die Energiebilanz bestimmen. Fall B, in dem unbelastetes Altholz zur Ethanolproduktion eingesetzt wird, hat insgesamt den höchsten Energiegewinn zu verzeichnen. Auf der anderen Seite ist im Fall C, in dem ebenfalls Holz, allerdings einer anderen Schadstoffkategorie, zur Ethanolproduktion eingesetzt wird, der Gesamtenergieaufwand am höchsten (durch den Referenzprozess Energiebereitstellung aus fossilen Energieträgern). Die Betrachtung der klassischen Luftschadstoffe ergibt beim SO_2 ein uneinheitliches Bild. Bei der Verbrennung des Altholzes der Kategorie A III in Abfallverbrennungsanlagen mit effizienter Abgasreinigung, anstatt in Kraftwerken, gewinnt das Verfahren C gegenüber den anderen Verfahren an Attraktivität (vgl. Abb. 6.8).

Diese Ergebnisse zeigen, dass es wichtig ist, das gesamte System, in das ein Prozess eingebettet ist, zu kennen bzw. zu definieren. Weitere wichtige Parameter, wie z. B. zum Grundwasserschutz, zum Flächenverbrauch oder zum Pestizideinsatz, die hier nicht betrachtet wurden, lassen sich nur so sinnvoll erheben.

Die Forderung nach definierten Anwendungsfällen zur Erstellung fundierter Bewertungen gilt auch für die Biopolymere, für die aus diesem Grund auf eine eingehende Untersuchung verzichtet wird. Bei den Polyhydroxyalkanoaten (PHA) scheinen noch Anstrengungen nötig zu sein, die nötige Prozessenergie zu verringern. Abbildung 6.1 zeigt die Spanne zwischen dem Energieverbrauch eines möglichen schlechtesten und besten Produktionsprozesses auf. Der Umstieg auf Abfälle bei den Polylactiden (PLA) scheint rein technisch, wenn keine logistischen Aspekte limitierend sind, möglich und böte sich an, wenn z. B. Molke als Viehfutter keine Verwendung mehr findet oder das Abwasser bei hohem chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) von sauerstoffzehrenden Substanzen entlastet werden muss (vgl. auch Kap. 4.6 und 8.3).

Auch hier stellt sich die Aufgabe, nicht nur das Kernverfahren, sondern das Gesamtsystem zu optimieren. Dieses Konzept wird bereits ansatzweise verfolgt, so z. B. in Studien, in denen eine integrierte Produktion von Zucker, Ethanol und PHB in Brasilien vorgestellt wird (Nonato et al. 2001), oder im Konzept einer Bioraffinerie, in der nachwachsende Rohstoffe zu monomeren Bausteinen umgesetzt und dann zu geeigneten Vorprodukten „raffiniert“ werden (Kamm et al. 1998).

7. Systematische Übersicht zu Herkunft, Menge und Verbleib biogener Reststoffe des Produzierenden Gewerbes

7.1 Zielsetzung und Vorgehensweise

Ziel dieses Untersuchungsschrittes ist es, eine systematische Übersicht über biogene organische Reststoffe im Produzierenden Gewerbe der Bundesrepublik Deutschland zu erstellen. Diese Übersicht soll Auskunft darüber geben,

- welche biogenen organischen Reststoffe überhaupt anfallen,
- in welchen Mengen sie anfallen,
- wo, d. h. in welchen Wirtschaftszweigen des Produzierenden Gewerbes sie anfallen,
- in welchen Mengen sie beseitigt (d. h. verbrannt oder auf Deponien abgelagert) bzw. verwertet werden.

Als methodischer Zugang zur Erstellung dieser Übersicht wurde die Auswertung der Abfallstatistik des Statistischen Bundesamtes für das Produzierende Gewerbe gewählt, der die oben genannten Informationen entnommen werden können. Allerdings bezieht sich die derzeit verfügbare aktuellste Statistik auf das Jahr 1993. Die Abfallstatistik für das Jahr 1993 ist bezüglich der Herkunft der Abfälle aus den verschiedenen Wirtschaftszweigen hoch differenziert (siehe Tab. 7.1). Es werden nur Betriebe mit mehr als 20 Beschäftigten erfasst. Die Abfallarten sind gemäß dem LAGA-Schlüssel differenziert. Für den vorgesehenen Untersuchungszweck müssen diejenigen Abfallarten ausgewählt werden, die Abfälle biologischen Ursprungs umfassen. In der Abfallstatistik für das Jahr 1993 sind in der Gliederung der Wirtschaftszweige und Abfallarten die anfallende Abfallmenge und die Abfallströme folgender Entsorgungspfade verfügbar:

- ① In eigener Deponie beseitigt,
- ② In eigener Verbrennungsanlage beseitigt,
- ③ Außerhalb des Betriebes beseitigt (Deponie und Verbrennung),
- ④ An weiterverarbeitende Betriebe oder den Altstoffhandel abgegeben.

Zunächst wurde geprüft, inwieweit aktuellere Statistiken für die Erstellung der Übersicht über Art, Herkunft, Anfall und Verbleib biogener Reststoffe herangezogen werden können. Zwar hatte das Statistische Bundesamt die Veröffentlichung der Abfallstatistiken des Produzierenden Gewerbes für die Jahre 1996, 1997 und 1998

für Anfang bis Mitte 2001 angekündigt (Statistisches Bundesamt 2001). Dieser Zeitplan wurde vom Statistischen Bundesamt jedoch nicht eingehalten; die angekündigten Publikationen der Abfallstatistiken sind bis heute noch nicht erfolgt. Die Abfallarten werden in den Statistiken für 1993, 1996 und 1997 (noch) nach dem fünfstelligen LAGA-Abfallschlüssel differenziert ausgewiesen. Als Folge einer Änderung des Statistikgesetzes werden nach 1993 nur noch jene Betriebe befragt, die Eigenentsorger sind, wodurch nur noch ein sehr kleiner Teil der Abfallströme direkt beim Erzeuger erfasst wird. Der große Rest der außerhalb der Betriebe entsorgten Abfälle wird nicht mehr bei den abfallerzeugenden Firmen, sondern bei den Entsorgern erhoben, die über die Herkunft der Abfälle keine detaillierten Informationen besitzen, soweit es sich nicht um besonders überwachungsbedürftige Abfälle handelt, die dem obligatorischen Nachweisverfahren unterworfen sind. Die Statistiken der Jahre nach 1993 weisen deshalb die Herkunft der *nicht* besonderes überwachungsbedürftigen Abfälle nicht nach Branchen aus.

In Bezug auf die Klassifizierung der Abfallarten wurden die Abfallstatistiken bis einschließlich 1997 nach dem fünfstelligen LAGA-Abfallschlüssel erfasst. 1998 wurde die Erhebung auf den EAK-Schlüssel²¹ umgestellt. Die Abfallstatistik weist 1998 neben dem EAK-Schlüssel letztmalig den LAGA-Schlüssel aus. Die Zuordnung zwischen den beiden Abfallschlüsseln ist nicht uneindeutig. Der Europäische Abfallkatalog differenziert etwas stärker, sein Schlüssel besteht aus sechs Ziffern.

Vor diesem Hintergrund ist der Auftraggeber dem Vorschlag des Fraunhofer ISI gefolgt, zur Identifizierung jener Sektoren, die wirtschaftlich interessante Mengen an biogenen Abfällen erzeugen, die Abfallstatistik 1993 heranzuziehen (ISI 2001; UBA 2001a; UBA 2001b).

7.2 **Untersuchte Wirtschaftszweige**

Um Aussagen über die Herkunft der relevanten biogenen Abfallarten treffen zu können, werden die anfallenden Abfallmengen nach Wirtschaftszweigen differenziert. In Tabelle 7.1 sind die Wirtschaftszweige des Produzierenden Gewerbes aufgeführt. Sie werden in der vorliegenden Untersuchung analysiert.

²¹ Europäischer AbfallKatalog

Tabelle 7.1: Wirtschaftszweige des Produzierenden Gewerbes

SYUM	Wirtschaftszweige
10	Elektrizitäts-, Gas-, Fernwärme- und Wasserversorgung
21	Bergbau
22	Mineralölverarbeitung
Grundstoff- und Produktionsgütergewerbe	
25	Gewinnung und Verarbeitung von Steinen und Erden
27	Eisenschaffende Industrie
28	NE-Metallerzeugung, NE-Metallhalbzeugwerke
29	Gießerei
3011, 3015, 3030	Ziehereien, Kaltwalzwerke, Mechanik, a.n.g.
40, 24	Chemische Industrie, Herstellung und Verarbeitung von Spalt- und Brutstoffen
53	Holzbearbeitung
55	Zellstoff-, Holzschliff-, Papier- und Pappeerzeugung
59	Gummiverarbeitung
Investitionsgüter produzierendes Gewerbe	
3021, 3025	Stahlverformung, Oberflächenveredelung, Härtung
31	Stahl- und Leichtmetallbau, Schienenfahrzeugbau
32	Maschinenbau
33	Straßenfahrzeugbau
34	Schiffbau
35	Luft- und Raumfahrzeugbau
36	Elektrotechnik
37	Feinmechanik, Optik, Herstellung von Uhren
38	Herstellung von Eisen, Blech- und Metallwaren
50	Herstellung von Büromaschinen, Datenverarbeitungsgeräten und -einrichtungen
Verbrauchsgüter produzierendes Gewerbe	
39, 6550, 6590	Herstellung von Musikinstrumenten, Spielwaren, Schmuck, Füllhaltern; Verarbeitung von natürlichen Schnitz- und Formstoffen; Foto- und Film-labors (einschließlich Reparatur von Uhren, Schmuck und sonstigen Gebrauchsgütern; ohne elektrische Geräte)
51	Feinkeramik
52	Herstellung und Verarbeitung von Glas
54	Holzverarbeitung
56	Papier- und Pappeverarbeitung
57	Druckerei, Vervielfältigung
58	Herstellung von Kunststoffwaren
61, 6460	Ledererzeugung, einschl. Verarbeitung von Fellen und Pelzen
62, 6510	Lederverarbeitung, einschl. Reparatur von Schuhen, Gebrauchsgütern aus Leder u. ä.
63	Textilgewerbe
64, ohne 6510	Bekleidungsgewerbe, ohne Verarbeitung von Fellen und Pelzen

Fortsetzung Tabelle 7.1

<i>Nahrungs- und Genussmittelgewerbe</i>	
6811, 6812, 6813, 6814	Mahl- und Schälmaschinen; Herstellung von Teigwaren; Herstellung von Nahrungsmitteln; Herstellung von Stärke und Stärkeerzeugnissen
6816, 6825, 6882	Herstellung von Kartoffelerzeugnissen, a.n.g.; Obst- und Gemüseverarbeitung; übriges Ernährungsgewerbe (ohne Herstellung von Futtermitteln)
6818, 6819, 6828	Herstellung von Backwaren; Herstellung von Dauerbackwaren; Herstellung von Süßwaren
6821	Zuckerindustrie
6831, 6836	Molkerei, Käserei; Herstellung von Dauermilch, Milchpräparaten, Schmelzkäse
6841, 6844, 6847	Ölmühlen, Herstellung von Speiseöl; Herstellung von Margarine u. Ä.. Nahrungsmitteln; Talgschmelzen, Schmalzsiedereien
6852	Schlachthäuser
6853, 6854	Fleischwarenindustrie (ohne Talgschmelzen, Schmalzsiedereien); Fleischerei
6856	Fischverarbeitung
6860	Verarbeitung von Kaffee, Tee, Herstellung von Kaffeemitteln
6871, 6872	Brauerei; Mälzerei
6873, 6875, 6877	Alkoholbrennerei; Herstellung von Spirituosen; Herstellung und Verarbeitung von Wein
6879	Mineralbrunnen, Herstellung von Mineralwasser, Limonaden
6889	Herstellung von Futtermitteln
69	Tabakverarbeitung
<i>Baugewerbe</i>	
72-75	Bauhauptgewerbe
76-77	Ausbaugewerbe
<i>Dienstleistungen</i>	
71050	Krankenhäuser

7.3 Untersuchte Abfallarten

In Abstimmung mit dem Umweltbundesamt wurden die in Tabelle 7.2 aufgeführten Abfallarten in die Untersuchung einbezogen. Wie in Kapitel 3.2 dargelegt, wurden diejenigen Abfallarten in die Untersuchung aufgenommen, deren Basis pflanzlichen, tierischen oder mikrobiellen Ursprungs ist. Diese Grundmatrix kann mit mineralischen, metallischen oder petrostämmigen organischen Stoffen versetzt sein. Abfälle, die nach Art, Beschaffenheit oder Menge in besonderem Maße gesundheits-, luft- oder wassergefährdend, explosibel oder brennbar sind oder Erreger übertragbarer Krankheiten enthalten oder hervorbringen können, werden als *besonders überwachungsbedürftige Abfälle* (Sonderabfälle) eingestuft. Für sie werden besondere Anforderungen an die Entsorgung gestellt. Ihr Abfallschlüssel trägt in den Tabellen den Zusatz „S“.

Tabelle 7.2: In die Untersuchung einbezogene Abfallarten

LAGA-Schlüssel	Abfallart
11 Nahrungs- und Genussmittelabfälle	
11102, 11401	Überlagerte Nahrungs- und Genussmittel
11103	Spelze, Spelzen- und Getreidestaub
11104	Würzmittelrückstände
11108, 11114	Rückstände aus der Nahrungsmittelverarbeitung a.n.g.
11110	Melasserückstände
11111	Teigabfälle, Teigwaren-, Grieß- und Mehlkehricht
11402	Tabakstaub, -grus, -rippen, -schlamm
11403	Zigarettenfehlchargen, vergällter Tabak
11404, 11405	Malztreber, -keime, -staub, Hopfentreber
11407	Obst-, Gemüse- und Kartoffelschlempen
11411	Trub und Schlamm aus Brauereien,
11413	Schlamm aus Weinbereitung
11414	Schlamm aus Brennerei
11415	Trester
11416, 11417, 11418	Fabrikationsrückstände aus Kaffee, Tee, Kakao
11419	Hefe und hefehaltige Rückstände, ohne Schlämme
S 11420	Tabakrauchkondensat
S 11421	Spül- und Waschwasser mit schädlichen Verunreinigungen, organ. belastet
11701	Futtermittelabfälle
12 Abfälle aus der Produktion pflanzlicher und tierischer Fetterzeugnisse	
12101, 12901	Ölsaatenrückstände, Bleicherde (Bentonite), entölt (nicht mineralöhlhaltig)
S 12102	Pflanzenöle
12301, 12302	Feste Fettabfälle, Wachse
S 12303	Ziehmittelrückstände
S12304	Fettsäurerückstände
12501	Inhalt von Fettabscheidern
12502	Molke
S 12503	Öl-, Fett- und Wachse-mulsionen
12702, 12703	Schlamm aus Speisefett- und Speiseölfabrikation

Fortsetzung Tabelle 7.2

LAGA-Schlüssel	Abfallart
13 Abfälle aus Tierhaltung und Schlachtung	
13101	Borsten- und Hornabfälle
13102	Knochenabfälle und Hautreste
13103, 13110, 13403	Tierkörper, Tierkörperteile, Innereien
13104, 13109	Geflügelabfälle, Wildabfälle
13105	Fischabfälle
13106	Blut
13107	Federn
13108	Magen- und Darminhalt
13401	Versuchstiere
13402	Konfiskate
13701	Geflügelkot
13702	Schweine- und Rindergülle
13704	Mist, nicht infektiös
S 13705	Mist, infektiös
14 Häute- und Lederabfälle	
14101, 14102, 14103	Leimleder, Rohspalt, Gelatinespalt
14104	Felle und Häute
S 14401	Äschereischlamm
S 14402	Gerbereischlamm
14702, 14703, 14704, 14706	Leder- und Pelzabfälle
17 Holzabfälle	
17101, 17102	Rinden, Äste, Schwarten, Spreißel
17103	Sägemehl und Sägespäne ohne schädliche Verunreinigungen
17104	Holzschlämme und -stäube
17201, 17203	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwolle
17202	Bau- und Abbruchholz
17204, 17205, 17206	Spurlatten und Einstriche, Holzhorsten
S 17208	Pfähle und Masten, kyanisiert
S 17211	Sägemehl und -späne, ölgetränkt oder mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend organisch
S 17212	Sägemehl und -späne mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend anorganisch
S 17213	Holzabfälle und -behältnisse mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend organisch
S 17214	Holzabfälle und -behältnisse mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend anorganisch

Fortsetzung Tabelle 7.2

LAGA-Schlüssel	Abfallart
18 Zellulose-, Papier- und Pappeabfälle	
18101, 18402, 18404	Schlamm aus der Zellstoff-, Zellulosefaser- und Papierherstellung und -verarbeitung
18401	Rückstände aus der Papierherstellung (Spuckstoffe)
18403	Schlamm aus Kunstseideherstellung
18405, 18406	Alkyl-, Alkalizelluloseabfälle
18701, 18706	Schnitt- und Stanzabfälle, Papierklischees, Makulatur
18703, 18704	Fotopapier, wachsgetränktes Papier
18705	Teerpappe und bitumengetränktes Papier
S 18710	Papierfilter mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend organisch
S 18711	Papierfilter mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend anorganisch
S 18712	Zellstofftücher mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend organisch
S 18713	Zellstofftücher mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend anorganisch
S 18714	Verpackungsmaterial mit schädlichen Verunreinigungen oder Restinhalten, vorwiegend organisch
S 18715	Verpackungsmaterial mit schädlichen Verunreinigungen oder Restinhalten, vorwiegend anorganisch
18716	Papierfilter, Zellstofftücher und Verpackungsmaterial ohne schädliche Verunreinigungen
18718	Altpapier
19 Andere Abfälle aus der Verarbeitung tierischer und pflanzlicher Produkte	
19901, 19904, 19905, 19906	Rückstände aus Stärkeherstellung, Stärkeschlamm
19902, 19903	Gelatinestanzabfälle, Schlamm aus Gelatineherstellung
19908, 19910	Seifenunterlaugen, Schlamm aus Seifensiedereien
19911	Darmabfälle
53 Abfälle von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln sowie von pharmazeutischen Erzeugnissen	
53301, 53504-53506	Überlagerte Körperpflegemittel, Trester von Heilpflanzen, Pilzmyzel, Proteinabfälle und -reststoffe
S 53302	Produktionsabfälle und -reststoffe von Körperpflegemitteln
S 53502	Abfälle und Reststoffe aus der Produktion und Zubereitung von pharmazeutischen Erzeugnissen

S: besonders überwachungsbedürftiger Abfall (Sonderabfall)

In Tabelle 7.3 sind Abfallarten aufgelistet, die im Wesentlichen aus mineralischen, metallischen oder petrostämmigen organischen Stoffen oder Wasser (bspw. Depo-niesickerwasser) bestehen. Abfälle, die in dieser Grundmatrix auch biogene organi-sche Stoffe enthalten können²², sind in der Tabelle fett hervorgehoben. Die Verwer-tung dieser biogenen Stoffanteile mit biotechnischen Verfahren dürfte wirtschaftlich wenig attraktiv sein. Diese in Tabelle 7.3 enthaltenen Abfallgruppen werden daher in Abstimmung mit dem Umweltbundesamt im Projekt *nicht* weiter verfolgt.

²² Restmüll von Siedlungsabfällen enthält ca. 30 % biogene organische Bestandteile (BMU 2000).

Tabelle 7.3: In die Untersuchung nicht einbezogene Abfallarten

LAGA-Gruppe	Abfallbezeichnung
31	Abfälle mineralischen Ursprungs
35	Metallhaltige Abfälle
39	Andere Abfälle mineralischen Ursprungs sowie von Veredelungsprodukten
51	Oxide, Hydroxide, Salze
52	Säuren, Laugen und Konzentrate
54	Abfälle von Mineralöl- und Kohleveredelungsprodukten
55	Organische Lösemittel, Farben, Lacke, Klebstoffe, Kitte und Harze
57	Kunststoff- und Gummiabfälle
58	Textilabfälle
59	Andere Abfälle chemischer Umwandlungs- und Syntheseprodukte
71	Radioaktive Abfälle
91	Feste Siedlungsabfälle und hausmüllähnliche Gewerbeabfälle
94	Abfälle aus Wasseraufbereitung, Abwasserreinigung und Gewässerunterhaltung
95	Abwässer aus Abfallbehandlungs- und -beseitigungsanlagen
97	Krankenhausspezifische Abfälle
99	Andere Siedlungsabfälle (einschließlich ähnlicher Gewerbeabfälle)

Fett gedruckte Abfallarten enthalten Anteile biogener organischer Stoffe

7.4 Ergebnisse: Übersicht über Menge, Herkunft und Verbleib biogener Abfälle im Produzierenden Gewerbe

Tabelle 7.5 gibt eine Übersicht über die Mengen biogener Abfälle, die in den hier untersuchten Branchen des Produzierenden Gewerbes anfallen, sowie deren Verbleib. Hierzu weist die Abfallstatistik (und dem entsprechend auch Tabelle 7.5) verschiedene Kategorien aus, die den Anfall und den Verbleib der einzelnen Abfallarten charakterisieren. Zum einen erfolgt die Erfassung der Abfälle auf der „Input-Seite“ in den Betrieben des Produzierenden Gewerbes. Hierbei werden zum einen diejenigen Abfallströme erfasst, die in den betreffenden Betrieben selbst anfallen; sie sind in der Spalte „Abfallanfall“ in Tabelle 7.5 ausgewiesen. Teilweise übernehmen diese Betriebe aber noch zusätzlich Abfälle von anderen Betrieben (die auch außerhalb des Produzierenden Gewerbes angesiedelt sein können) und behandeln diese zusammen mit den intern produzierten Abfällen. Diese von anderen Betrieben übernommenen Abfallmengen werden in der Spalte „Übernahme von extern“ ausgewiesen.

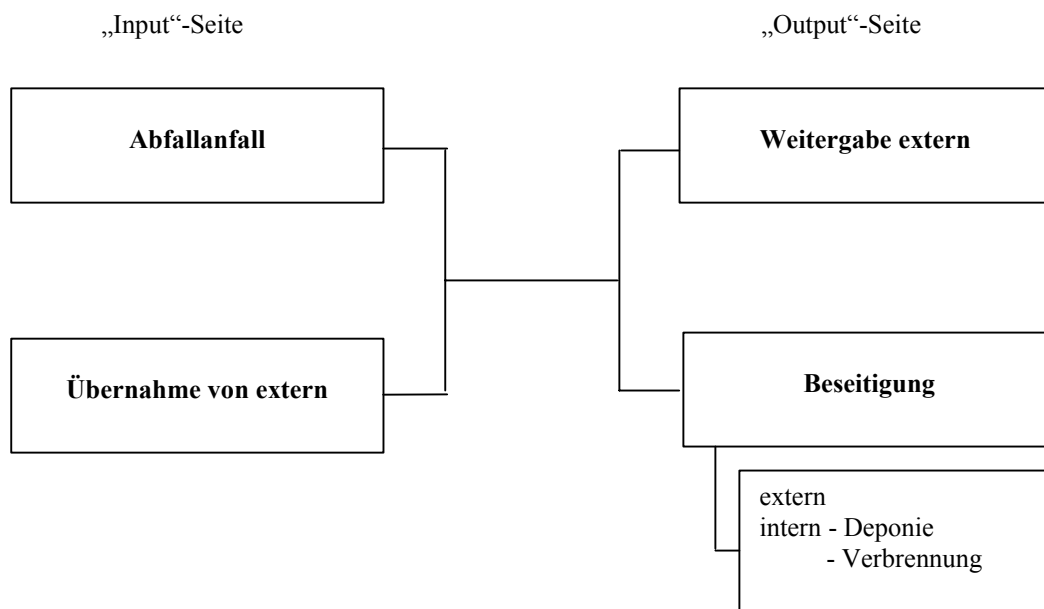
Außerdem erfolgt eine Erfassung der Abfallarten auf der „Output-Seite“. Hier wird nach Verwertung und Beseitigung unterschieden. Unter *Beseitigung* von Abfällen wird in der Abfallstatistik in der Terminologie des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes von 1994 die dauerhafte Ausschleusung von Abfällen aus dem Wirtschaftskreislauf durch ihre Ablagerung (Deponierung) oder Verbrennung verstanden. In der Statistik wird die Beseitigung von Abfällen danach differenziert, ob die

Betriebe des produzierenden Gewerbes Eigenentsorger sind oder ob sie die Abfälle zur Beseitigung an externe Betreiber von Deponien und Verbrennungsanlagen abgeben (Spalten „Beseitigung extern“, „Beseitigung in eigener Deponie“ und „Beseitigung in eigener Verbrennungsanlage“ in Tabelle 7.5).

Die mit „Weitergabe extern“ überschriebene Spalte wird in der amtlichen Statistik mit „an weiterverarbeitende Betriebe oder den Altstoffhandel abgegeben“ ausgewiesen. Dieser Abfallstrom wird also von den Betrieben nicht direkt an Betreiber von Beseitigungsanlagen abgegeben, sondern einer – wie auch immer gearteten – Weiterverwertung zugeführt. Welcher Art diese Verwertung ist, wie sie qualitativ einzuschätzen ist und welcher Anteil des weitergegebenen Abfallstroms tatsächlich einer Verwertung zugeführt bzw. welcher Anteil davon als Reststrom als nicht verwertbar beseitigt wird, darüber gibt die Statistik allerdings keine Auskunft.

Aus der Art der Datenerhebung auf der „Input“- und der „Outputseite“ ergibt sich, dass die anfallenden und übernommenen Abfälle zusammen mengenmäßig der Summe der weitergegebenen und beseitigten Abfälle entsprechen. Abbildung 7.1 verdeutlicht dies.

Abbildung 7.1 Übersicht über die in der Abfallstatistik ausgewiesenen Kategorien auf der „Input“- und der „Outputseite“



1993 wurden im Produzierenden Gewerbe insgesamt 17.234.281 t biogener Abfälle erzeugt (Tab. 7.5). Zusätzlich zu diesen rund 17 Mio. t wurden 0,2 Mio t biogener Abfälle von anderen Betrieben übernommen, also eine im Vergleich zur eigenen Abfallerzeugung vernachlässigbare Menge.

Einige der in die Untersuchung einbezogenen Abfallarten wurden 1993 im Produzierenden Gewerbe *nicht* erzeugt. Die nicht erzeugten Abfallarten sind in Tabelle 7.4 zusammengestellt. Sie sind daher in den Ergebnistabellen 7.5 und 7.6 nicht enthalten.

Tabelle 7.4: In der amtlichen Statistik des Produzierenden Gewerbes 1993 nicht ausgewiesene biogene Abfallarten

LAGA-Schlüssel	Abfallart
11414	Schlamm aus Brennerei
S 11420	Tabakrauchkondensat
S 11421	Spül- und Waschwasser mit schädlichen Verunreinigungen, organ. belastet
S12304	Fettsäurerückstände
S 13705	Mist, infektiös
S 17208	Pfähle und Masten, kyanisiert
18403	Schlamm aus Kunstseideherstellung
S 18711	Papierfilter mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend anorganisch
S 18712	Zellstofftücher mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend organisch
S 18713	Zellstofftücher mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend anorganisch
19908, 19910	Seifenunterlaugen, Schlamm aus Seifensiedereien
S 53502	Abfälle und Reststoffe aus der Produktion und Zubereitung von pharmazeutischen Erzeugnissen

S: besonders überwachungsbedürftiger Abfall (Sonderabfall)

Insgesamt sind unter den einbezogenen Abfallarten rund 93.000 t Sonderabfälle mit biogener Basis angefallen. Solche Abfälle eignen sich in der Regel wegen ihrer Mikroorganismen schädigenden Kontaminationen weniger für eine Weiterverwertung mit Hilfe biotechnischer Verfahren.

Durch interne bzw. externe Beseitigung wurden insgesamt mehr als 3.350.000 t biogener Abfälle dauerhaft aus dem Wirtschaftskreislauf ausgeschleust; dies waren knapp 20 % der insgesamt im Produzierenden Gewerbe anfallenden biogenen Abfälle.

Zwar wurden dementsprechend über 80 % der 1993 anfallenden biogenen Abfälle, nämlich gut 13.900.000 t verwertet, indem sie zur Weiterverwertung oder an den Altstoffhandel abgegeben wurden. Jedoch können dieser Statistik keine Angaben über die Hochwertigkeit dieser Verwertung und über den Anteil des tatsächlich verwerteten Abfalls am insgesamt weitergegebenen Abfall entnommen werden. Deshalb sind weitere Informationen erforderlich, um abschätzen zu können, inwieweit das Potenzial zur hochwertigen stofflichen Nutzung dieser Abfallarten bereits ausgeschöpft wird.

In Tabelle 7.5 wird die Herkunft der untersuchten Abfallarten nach Wirtschaftszweigen aufgeschlüsselt. Darin ist die Zuckerindustrie nicht enthalten, obwohl sie zu den in die Untersuchung einbezogenen Wirtschaftszweigen gehört und dort auch biogene Rückstände der Zuckererzeugung, und zwar im wesentlichen Rübenschnitt-

zel und Melasse, anfallen. Diese Stoffe werden jedoch statistisch nicht als biogene Abfälle ausgewiesen, da sie als Wertstoff für die Viehfutterherstellung angesehen werden.

Tabelle 7.6 gibt eine Übersicht über Anfall und Entsorgung biogener Abfälle im Produzierenden Gewerbe 1993. Im Gegensatz zu Tabelle 7.5 sind in dieser Tabelle 7.6 auf der „Input“-Seite nur noch die im produzierenden Betrieb selbst anfallenden Abfälle aufgeführt, nicht jedoch die von extern übernommenen Abfälle, da diese mengenmäßig vernachlässigbar sind. Auf der „Output“-Seite sind nur noch diejenigen Abfallströme aufgeführt, die zur Weiterverwertung oder aber zur Deponierung oder Verbrennung nach extern weitergegeben werden, da davon ausgegangen wird, dass diese Abfälle prinzipiell für eine biotechnische Nutzung zur Gewinnung von Biopolymeren oder Energieträgern zur Verfügung stehen könnten. Nicht aufgeführt werden hingegen die im eigenen Betrieb beseitigten Abfälle, da davon ausgegangen wird, dass dieser Beseitigungsweg in betriebsinterne Abläufe integriert ist und beispielsweise Wärme aus der Abfallverbrennung für andere betriebliche Abläufe genutzt wird. Somit kämen diese Abfallmengen für eine biotechnische Nutzung nicht primär in Betracht.

Daraus, dass Tabelle 7.6 die von anderen Betrieben übernommenen Abfallmengen sowie die intern beseitigten Abfallmengen *nicht* ausweist, ergibt sich, dass durch Aufsummieren der Abfallmengen von „Weitergabe extern“ und „Beseitigung extern“ *nicht* die für die betreffende Abfallart anfallende Abfallmenge erhalten werden kann, sondern sich – je nach Ausmaß der von extern übernommenen und intern beseitigten Abfallmengen – mehr oder minder große Abweichungen nach oben oder unten ergeben (vgl. auch Abb. 7.1).

Tabelle 7.6 weist aus, dass Holz und Papier im Produzierenden Gewerbe mengenmäßig die dominierenden biogenen Abfälle sind, gefolgt von Nahrungs- und Genussmitteln sowie pflanzlichen und tierischen Fetterzeugnissen (Abb. 7.2).

Tabelle 7.5: Anfall und Entsorgung biogener Abfälle in den Sektoren des Produzierenden Gewerbes 1993 in t

LAGA-Schlüssel	Abfallart	Abfallanfall	Übernahme von extern	Weitergabe		Beseitigung	
				extern	eig. Deponie	extern	eig. Verbren.
Elektrizitäts-, Gas-, Fernwärme- und Wasserversorgung							
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	3.230	0	1.901	1.329	0	0
S 18710	Papierfilter mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend organisch	5	0	1	4	0	0
18718	Altpapier	7.572	11	6.972	611	0	0
Bergbau							
12501	Inhalt von Fettscheidern	393	0	3	389	0	0
17103	Sägemehl und Sägespäne ohne schädliche Verunreinigungen	115	0	90	•	•	0
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	9.635	0	4.891	•	•	0
17213	Holzabfälle/-reststoffe und -behältnisse mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend organisch	533	0	48	485	0	0
18718	Altpapier	2.218	0	2.117	101	0	0
Mineralölverarbeitung							
12501	Inhalt von Fettscheidern	236	0	148	88	0	0
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	1.041	0	1.024	•	•	0
Gewinnung und Verarbeitung von Steinen und Erden							
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	14.062	9	10.626	3.414	0	32
S 18714	Verpackungsmaterial mit schädlichen Verunreinigungen oder Restinhalten, vorwiegend organisch	252	0	227	25	0	0
S 18715	Verpackungsmaterial mit schädlichen Verunreinigungen oder Restinhalten, vorwiegend anorganisch	129	0	13	115	0	0
18718	Altpapier	3.524	1	3.328	197	0	0

Fortsetzung Tabelle 7.5

LAGA-Schlüssel	Abfallart	Abfallanfall	Übernahme von extern	Weitergabe extern	Beseitigung		
					extern	eig. Deponie	eig. Verbren.
Eisenschaffende Industrie							
12303	Ziehmittellrückstände	363	0	0	363	0	0
12501	Inhalt von Fettabscheidern	537	0	96	•	0	•
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	5.992	300	4.916	•	0	•
17202	Bau- und Abbruchholz	3.943	444	3.847	•	•	0
NE-Metallherzeugung, NE-Metallhalbzeugwerke							
12303	Ziehmittellrückstände	116	0	0	116	0	0
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	8.381	0	5.618	•	0	•
18718	Altpapier	1.702	0	1.669	33	0	0
Gießerei							
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	3.944	0	3.372	•	•	0
18718	Altpapier	956	0	813	143	0	0
Ziehereien, Kaltwalzwerke, Mechanik (anderweitig nicht genannt)							
12303	Ziehmittellrückstände	2.536	0	462	2.074	0	0
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	2.199	6	1.035	•	0	•
S 17211	Sägemehl und Öspäne, ölgetränkt oder mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend organisch	143	0	0	143	0	0

Fortsetzung Tabelle 7.5

LAGA-Schlüssel	Abfallart	Abfallanfall	Übernahme von extern	Weitergabe extern	Beseitigung		
					extern	eig. Deponie	eig. Verbren.
Chemische Industrie ²³							
12501	Inhalt von Fettabscheidern	4.664	3	1.446	3.132	•	•
13401	Versuchstiere	484	34	122	173	0	222
13704	Mist, nicht infektiös	2.247	178	1.019	1.204	•	•
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	35.538	6	32.088	•	•	203
S 18714	Verpackungsmaterial mit schädlichen Verunreinigungen oder Restinhalten, vorwiegend organisch	13.596	550	1.298	6.668	583	5.597
S 18715	Verpackungsmaterial mit schädlichen Verunreinigungen oder Restinhalten, vorwiegend anorganisch	5.282	0	903	3.893	430	56
18716	Papierfilter, Zellstofftücher und Verpackungsmaterial ohne schädliche Verunreinigungen	4.384	40	1.212	790	•	•
18718	Altpapier	40.137	7	38.649	•	•	55
53301	Überlagerte Körperpflegemittel, Trester von Heilpflanzen, Pilzmycel, Proteinabfälle/-reststoffe	12.564	50	10.665	•	0	•
S 53302	Produktionsabfälle/-reststoffe von Körperpflegemitteln	3.982	133	839	•	0	•
Holzbearbeitung							
17101	Rinden, Äste, Schwarten und Spreißel	2.196.422	3.065	1.780.968	140.008	1.245	277.267
17103	Sägemehl und Sägespäne ohne schädliche Verunreinigungen	2.013.888	244	1.768.951	35.368	0	209.813
17104	Holzschlämme und -stäube	119.282	0	794	•	•	116.405
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	16.034	67	10.267	1.556	0	4.278
S 17211	Sägemehl und -späne, ölgetränkt oder mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend organisch	2.976	0	2.714	263	0	0
17213	Holzabfälle/-reststoffe und -behältnisse mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend organisch	2.676	0	1.763	913	0	0
18718	Altpapier	682	0	565	•	0	•

23 inklusive Herstellung und Verarbeitung von Spalt- und Brutstoffen

Fortsetzung Tabelle 7.5

LAGA-Schlüssel	Abfallart	Abfallanfall	Übernahme von extern	Weitergabe extern	Beseitigung		
					extern	eig. Deponie	eig. Verbren.
Zellstoff-, Holzschliff-, Papier- und Pappeerzeugung							
17101	Rinden, Äste, Schwarten und Spreißel	304.932	0	163.306	139	0	141.487
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	6.177	8	5.454	•	0	•
18101	Schlämme aus Zellstoff-, Zellulosefaser- und Papierherstellung und -verarbeitung	775.555	61.162	528.728	103.162	9.045	195.782
18401	Rückstände aus Papierherstellung (Spuckstoffe)	401.942	24	81.146	287.141	9.133	24.546
18701	Schnitt- und Stanzabfälle/-reststoffe, Papierklischees, Makulatur	17.777	0	17.330	447	0	0
S 18714	Verpackungsmaterial mit schädlichen Verunreinigungen oder Restinhalten, vorwiegend organisch	38	0	0	38	0	0
S 18715	Verpackungsmaterial mit schädlichen Verunreinigungen oder Restinhalten, vorwiegend anorganisch	4.987	0	9	4.978	0	0
18718	Altpapier	24.963	0	23.128	•	0	•
Gummiverarbeitung							
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	14.091	32	13.138	933	•	•
S 18714	Verpackungsmaterial mit schädlichen Verunreinigungen oder Restinhalten, vorwiegend organisch	264	0	74	190	0	0
S 18715	Verpackungsmaterial mit schädlichen Verunreinigungen oder Restinhalten, vorwiegend anorganisch	90	0	41	49	0	0
18718	Altpapier	2.156	0	2.093	62	0	0
Stahlverformung, Oberflächenveredlung, Härtung							
S 17211	Sägemehl und -späne, ölgetränkt oder mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend organisch	535	0	97	439	0	0
S 17212	Sägemehl und -späne, mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend anorganisch	393	0	10	383	0	0
18718	Altpapier	1.726	0	1.571	155	0	0

Fortsetzung Tabelle 7.5

LAGA-Schlüssel	Abfallart	Abfallanfall	Übernahme von extern	Weitergabe extern	Beseitigung		
					extern	eig. Deponie	eig. Verbren.
Stahl- und Leichtmetallbau, Schienenfahrzeugbau							
12501	Inhalt von Fettabscheidern	480	0	83	397	0	0
17103	Sägemehl und Sägespäne ohne schädliche Verunreinigungen	8.756	0	3.749	3.178	0	1.829
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	8.314	469	5.817	2.542	0	424
S 17211	Sägemehl und -späne, ölgetränkt oder mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend organisch	5	0	0	5	0	0
18718	Altpapier	4.531	57	3.978	610	0	0
Maschinenbau							
12501	Inhalt von Fettabscheidern	4.979	12	826	4.165	0	0
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	32.725	258	24.403	7.535	0	1.046
S 17211	Sägemehl und -späne, ölgetränkt oder mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend organisch	782	0	21	•	0	•
S 17212	Sägemehl und -späne, mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend anorganisch	172	0	27	•	0	•
18718	Altpapier	23.850	85	22.224	•	0	•
Straßenfahrzeugbau							
12501	Inhalt von Fettabscheidern	22.574	0	20.097	2.478	0	0
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	53.955	158	37.957	4.512	0	11.643
S 18714	Verpackungsmaterial mit schädlichen Verunreinigungen oder Restinhalten, vorwiegend organisch	747	0	225	522	0	0
18718	Altpapier	16.754	5	14.760	•	0	•
Schiffbau							
17103	Sägemehl und Sägespäne ohne schädliche Verunreinigungen	448	0	307	140	0	0
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	3.090	0	2.230	•	0	•
18718	Altpapier	379	0	300	80	0	0

Fortsetzung Tabelle 7.5

LAGA-Schlüssel	Abfallart	Abfallanfall	Übernahme von extern	Weitergabe		Beseitigung	
				extern	eig. Deponie	extern	eig. Verbren.
Luft- und Raumfahrzeugbau							
12501	Inhalt von Fettabscheidern	944	223	572	595	0	0
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	1.579	0	1.549	30	0	0
18718	Altpapier	1.436	0	1.436	0	0	0
Elektrotechnik							
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	37.096	315	29.044	7.167	0	1.200
18718	Altpapier	26.608	105	25.390	•	0	•
Feinmechanik, Optik, Herstellung von Uhren							
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	1.681	1	790	•	0	•
17213	Holzabfälle/-reststoffe und -behältnisse mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend organisch	1.053	0	900	153	0	0
18718	Altpapier	3.385	0	3.228	157	0	0
Herstellung von Eisen-, Blech- und Metallwaren							
12303	Ziehmittlerückstände	201	0	5	196	0	0
18718	Altpapier	8.020	4	7.611	412	0	0
Herstellung von Büromaschinen, Datenverarbeitungsgeräten und -einrichtungen							
12501	Inhalt von Fettabscheidern	593	0	481	112	0	0
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	1.074	0	1.016	58	0	0
18718	Altpapier	1.492	0	1.359	133	0	0

Fortsetzung Tabelle 7.5

LAGA-Schlüssel	Abfallart	Abfallanfall	Übernahme von extern	Weitergabe		Beseitigung		
				extern		extern	eig. Deponie	eig. Verbren.
Herstellung von Musikinstrumenten, Spielwaren, Schmuck, Füllhaltern; Verarbeitung von natürlichen Schnitz- und Formstoffen; Foto- und Filmlabors								
17103	Sägemehl und Sägespäne ohne schädliche Verunreinigungen	9.837	171	3.369	289	0	6.350	
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	3.465	1	3.023	399	0	44	
S 17212	Sägemehl und -späne, mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend anorganisch	600	0	9	590	0	0	
18701	Schnitt- und Stanzabfälle/-reststoffe, Papierklischees, Makulatur	4.196	0	4.172	24	0	0	
18703	Fotopapier, wachstetränktes Papier	1.171	1	547	625	0	0	
18718	Altpapier	553	0	514	39	0	0	
Feinkeramik								
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	1.387	0	1.289	98	0	0	
18718	Altpapier	623	0	621	2	0	0	
Herstellung und Verarbeitung von Glas								
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	14.097	0	12.792	•	0	•	
18718	Altpapier	3.277	0	2.969	308	0	0	

Fortsetzung Tabelle 7.5

LAGA-Schlüssel	Abfallart	Abfallanfall	Übernahme von extern	Weitergabe extern	Beseitigung		
					extern	eig. Deponie	eig. Verbren.
Holzverarbeitung							
13101	Borsten- und Hornabfälle/-reststoffe	267	1	138	130	0	0
14702	Leder- und Pelzabfälle/-reststoffe	743	0	670	73	0	0
17101	Rinden, Äste, Schwarten und Spreißel	459.226	43.426	309.809	6.803	0	186.040
17103	Sägemehl und Sägespäne ohne schädliche Verunreinigungen	873.432	1.887	379.482	23.147	0	472.691
17104	Holzschlämme und -stäube	9.871	200	3.565	1.144	0	5.362
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	58.567	1.759	35.218	7.915	0	17.194
17202	Bau- und Abbruchholz	25.153	0	6.367	13.033	0	5.753
S 17211	Sägemehl und -späne, ölgetränkt oder mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend organisch	517	0	474	•	0	•
S 17212	Sägemehl und -späne, mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend anorganisch	3.693	0	1.610	984	0	1.099
17213	Holzabfälle/-reststoffe und -behältnisse mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend organisch	10.582	0	2.589	7.598	0	395
S 17214	Holzabfälle/-reststoffe und -behältnisse mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend anorganisch	10.594	1.621	237	2.271	0	9.707
18718	Altpapier	3.856	43	3.353	328	0	218
Papier- und Pappeverarbeitung							
17103	Sägemehl und Sägespäne ohne schädliche Verunreinigungen	535	0	283	252	0	0
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	21.682	309	19.763	2.216	0	12
17202	Bau- und Abbruchholz	75	0	5	70	0	0
18101	Schlämme aus Zellstoff-, Zellulosefaser- und Papierherstellung und -verarbeitung	95.496	0	63.410	32.086	0	0
18401	Rückstände aus Papierherstellung (Spuckstoffe)	205.547	0	91.970	113.577	0	0
18701	Schnitt- und Stanzabfälle/-reststoffe, Papierklischees, Makulatur	536.351	3.332	517.246	•	0	•
18703	Fotopapier, wachstgetränktes Papier	3.726	0	320	3.406	0	0
18716	Papierfilter, Zellstofftücher und Verpackungsmaterial ohne schädliche Verunreinigungen	10.839	0	7.681	•	0	•
18718	Altpapier	41.478	3	41.051	•	0	•

Fortsetzung Tabelle 7.5

LAGA-Schlüssel	Abfallart	Abfallanfall	Übernahme von extern	Weitergabe extern	Beseitigung		
					extern	eig. Deponie	eig. Verbren.
Druckerei, Vervielfältigung							
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	6.487	9	5.960	536	0	0
18701	Schnitt- und Stanzabfälle/-reststoffe, Papierklischees, Makulatur	735.993	1.857	721.491	16.360	0	0
18703	Fotopapier, wachstgetränktes Papier	8.524	0	6.943	1.581	0	0
18718	Altpapier	75.832	78	75.274	636	0	0
Herstellung von Kunststoffwaren							
17101	Rinden, Äste, Schwarten und Spreißel	24.178	0	490	5	0	23.683
17103	Sägemehl und Sägespäne ohne schädliche Verunreinigungen	27.527	0	6.935	2.372	0	18.220
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	19.218	35	13.887	5.027	0	339
17202	Bau- und Abbruchholz	6.823	0	1.591	•	0	•
S 17214	Holzabfälle/-reststoffe und -behältnisse mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend anorganisch	2.379	0	65	2.314	0	0
18701	Schnitt- und Stanzabfälle/-reststoffe, Papierklischees, Makulatur	2.161	75	2.044	193	0	0
S 18714	Verpackungsmaterial mit schädlichen Verunreinigungen oder Restinhalten, vorwiegend organisch	1.290	0	21	1.269	0	0
S 18715	Verpackungsmaterial mit schädlichen Verunreinigungen oder Restinhalten, vorwiegend anorganisch	162	0	1	161	0	0
18718	Altpapier	10.932	15	8.804	•	0	•
Ledererzeugung (einschl. Verarbeitung von Fellen, Pelzen)							
14101	Leimleder, Rohspalt, Gelatinespalt	47.802	0	47.123	679	0	0
S 14401	Aschereischlamm	2.276	0	0	•	•	0
S 14402	Gerbereischlamm	13.593	0	2.585	•	•	0
14702	Leder- und Pelzabfälle/-reststoffe	10.766	0	9.409	•	•	0
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	749	20	354	331	•	•

Fortsetzung Tabelle 7.5

LAGA-Schlüssel	Abfallart	Abfallanfall	Übernahme von extern	Weitergabe extern	Beseitigung		
					extern	eig. Deponie	eig. Verbren.
Lederverarbeitung (einschl. Reparatur von Schuhen, Gebrauchsgütern aus Leder u. Ä..)							
14702	Leder- und Pelzabfälle/-reststoffe	6.713	17	1.995	4.734	0	0
18701	Schnitt- und Stanzabfälle/-reststoffe, Papierklischees, Makulatur	594	0	310	284	0	0
18716	Papierfilter, Zellstofftücher und Verpackungsmaterial ohne schädliche Verunreinigungen	754	0	691	63	0	0
18718	Altpapier	1.285	10	1.207	87	0	0
Textilgewerbe							
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	3.038	68	2.608	498	0	0
18718	Altpapier	6.135	0	6.067	68	0	0
Bekleidungsgewerbe (ohne Verarbeitung von Fellen, Pelzen)							
14702	Leder- und Pelzabfälle/-reststoffe	8.939	0	8.454	486	0	0
18718	Altpapier	1.739	38	1.592	185	0	0
Mahl- und Schlämhmühlen; Herstellung von Teigwaren; Herstellung von Nährmitteln; Herstellung von Stärke, Stärkeerzeugnissen							
11102	Überlagerte Nahrungs- und Genussmittel	19.757	0	19.722	35	0	0
11103	Speize, Speizen- und Getreidestaub	15.219	0	14.988	231	0	0
11104	Würzmittelrückstände	7.165	0	5.104	•	0	•
11108	Rückstände aus der Nahrungsmittelverarbeitung a.n.g.	13.690	0	9.435	4.255	0	0
11111	Teigabfälle/-reststoffe, Teigwaren-, Grieß- und Mehlekehricht	1.393	0	1.299	94	0	0
11701	Futtermittelabfälle/-reststoffe	8.547	0	8.417	130	0	0
12501	Inhalt von Fettscheidern	1.532	0	644	•	0	•
S 18714	Verpackungsmaterial mit schädlichen Verunreinigungen oder Restinhalten, vorwiegend organisch	337	0	107	230	0	0
S 18715	Verpackungsmaterial mit schädlichen Verunreinigungen oder Restinhalten, vorwiegend anorganisch	13	0	2	11	0	0
18718	Altpapier	1.233	0	1.065	168	0	0
19901	Rückstände aus Stärkeherstellung, Stärkeschlamm	188.029	0	187.646	383	0	0

Fortsetzung Tabelle 7.5

LAGA-Schlüssel	Abfallart	Abfallanfall	Übernahme von extern	Weitergabe		Beseitigung		
				extern		extern	eig. Deponie	eig. Verbren.
Herstellung von Kartoffelerzeugnissen (anderweitig nicht genannt); Ost- und Gemüseverarbeitung; übriges Ernährungsge- werbe (ohne Herstellung von Futtermitteln)								
11102	Überlagerte Nahrungs- und Genussmittel	8.514	0	5.467	3.049	0	0	0
11104	Würzmittelrückstände	1.266	0	1.220	46	0	0	0
11108	Rückstände aus der Nahrungsmittelverarbeitung a.n.g.	232.325	0	222.052	•	•	0	0
11407	Obst-, Getreide- und Kartoffelschlempen	35.231	0	34.416	815	0	0	0
11415	Trester	19.996	0	19.947	49	0	0	0
11701	Futtermittelabfälle/-reststoffe	70.625	0	69.177	1.448	0	0	0
12102	Pflanzenöle	868	0	866	2	0	0	0
12301	Feste Fettabfälle/-reststoffe, Wachse	880	0	880	0	0	0	0
12501	Inhalt von Fettabscheidern	9.956	0	4.956	5.000	0	0	0
18718	Altpapier	4.523	0	4.195	•	0	0	•
Herstellung von Backwaren; Herstellung von Dauerbackwaren; Herstellung von Süßwaren								
11102	Überlagerte Nahrungs- und Genussmittel	66.808	1	64.177	2.633	0	0	0
11103	Speize, Spelzen- und Getreidestaub	257	0	44	213	0	0	0
11108	Rückstände aus der Nahrungsmittelverarbeitung a.n.g.	11.574	0	8.316	3.259	0	0	0
11111	Teigabfälle/-reststoffe, Teigwaren-, Grieß- und Mehlekricht	27.932	1	23.171	4.762	0	0	0
11416	Fabrikationsrückstände von Kaffee, Tee und Kakao	21.064	0	20.144	921	0	0	0
11701	Futtermittelabfälle/-reststoffe	21.534	0	21.493	42	0	0	0
12102	Pflanzenöle	112	0	79	34	0	0	0
12301	Feste Fettabfälle/-reststoffe, Wachse	298	0	286	12	0	0	0
12501	Inhalt von Fettabscheidern	10.151	0	1.677	8.474	0	0	0
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwolle	1.621	0	1.267	354	0	0	0
18718	Altpapier	4.617	0	3.995	621	0	0	0

Fortsetzung Tabelle 7.5

LAGA-Schlüssel	Abfallart	Abfallanfall	Übernahme von extern	Weitergabe extern	Beseitigung		
					extern	eig. Deponie	eig. Verbren.
Molkerei, Käseerei; Herstellung von Dauermilch, Milchpräparaten; Schmelzkäse							
11102	Überlagerte Nahrungs- und Genussmittel	8.363	0	7.329	1.034	0	0
12501	Inhalt von Fettabscheidern	1.907	0	1.273	633	0	0
12502	Molke	2.092.416	14.358	2.106.555	219	0	0
12702	Schlamm aus der Speisefett- und Speiseölfabrikation	934	0	357	577	0	0
Ölmühlen, Herstellung von Speiseöl; Herstellung von Margarine u. Ä. Nahrungsfetten; Talgschmelzen; Schmalzsiedereien							
11701	Futtermittelabfälle/-reststoffe	1.246	0	1.246	0	0	0
12101	Ölsaatenrückstände, Bleicherde (Bentonite), entölt (nicht mineral- ölhaltig)	19.365	0	17.323	2.042	0	0
12102	Pflanzendöle	369	0	30	339	0	0
12501	Inhalt von Fettabscheidern	2.136	0	1.620	516	0	0
12702	Schlamm aus der Speisefett- und Speiseölfabrikation	2.841	0	279	2.562	0	0
18718	Altpapier	1.888	0	1.415	473	0	0

Fortsetzung Tabelle 7.5

LAGA-Schlüssel	Abfallart	Abfallanfall	Übernahme von extern	Weitergabe extern	Beseitigung		
					extern	eig. Deponie	eig. Verbren.
Schlachthäuser (ohne kommunale Schlachthöfe)							
12301	Feste Fettabfälle/-reststoffe, Wachse	83.273	0	78.493	4.780	0	0
12501	Inhalt von Fettabscheidern	12.142	0	4.686	7.455	0	0
13101	Borsten- und Hornabfälle/-reststoffe	10.311	0	10.016	295	0	0
13102	Knochenabfälle/-reststoffe und Hautreste	145.988	19.040	164.860	168	0	0
13103	Tierkörper, Tierkörperteile, Innereien	67.713	399	66.260	1.852	0	0
13104	Geflügelabfälle/-reststoffe, Wildabfälle/-reststoffe	24.354	0	24.354	0	0	0
13106	Blut	82.898	0	79.718	3.180	0	0
13107	Federn	41.170	0	40.848	322	0	0
13108	Magen- und Darminhalte	84.243	0	55.545	28.699	0	0
13402	Konfiskate	132.934	100	126.264	6.770	0	0
14104	Felle und Häute	45.762	0	45.701	61	0	0
19911	Darmabfälle/-reststoffe	23.499	0	22.708	791	0	0

Fortsetzung Tabelle 7.5

LAGA-Schlüssel	Abfallart	Abfallanfall	Übernahme von extern	Weitergabe		Beseitigung	
				extern	eig.	Deponie	eig. Verbren.
Fleischwarenindustrie (ohne Talgschmelzen, Schmalzsiedereien); Fleischerei							
11102	Überlagerte Nahrungs- und Genussmittel	1.967	4	1.009	962	0	0
11108	Rückstände aus der Nahrungsmittelverarbeitung a.n.g.	10.953	0	5.453	5.500	0	0
11701	Futtermittelabfälle/-reststoffe	3.065	18	2.699	384	0	0
12102	Pflanzendle	710	0	710	0	0	0
12301	Feste Fettabfälle/-reststoffe, Wachse	24.190	550	24.086	653	0	0
12501	Inhalt von Fettabscheidern	56.903	28	19.082	37.849	0	0
S 12503	Öl-, Fett- und Wachsemissionen	431	0	428	3	0	0
13101	Borsten- und Hornabfälle/-reststoffe	1.693	0	1.646	47	0	0
13102	Knochenabfälle/-reststoffe und Hautreste	125.759	906	125.552	1.113	0	0
13103	Tierkörper, Tierkörperenteile, Innereien	7.284	8	6.686	606	0	0
13106	Blut	4.015	0	3.789	226	0	0
13402	Konfiskate	24.887	0	22.836	2.051	0	0
14104	Felle und Häute	7.049	381	7.405	25	0	0
18718	Altpapier	2.695	0	2.688	6	0	0
19911	Darmabfälle/-reststoffe	6.742	0	6.088	654	0	0
Fischverarbeitung							
11102	Überlagerte Nahrungs- und Genussmittel	2.549	10	154	2.404	0	0
12102	Pflanzendle	283	0	283	0	0	0
12501	Inhalt von Fettabscheidern	5.208	0	1.682	3.526	0	0
13105	Fischabfälle/-reststoffe	33.291	32	33.130	193	0	0
Verarbeitung von Kaffee, Tee, Herstellung von Kaffeemitteln							
11416	Fabrikationsrückstände von Kaffee, Tee und Kakao	47.675	0	29.103	•	0	•
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	668	0	499	•	0	•

Fortsetzung Tabelle 7.5

LAGA-Schlüssel	Abfallart	Abfallanfall	Übernahme von extern	Weitergabe		Beseitigung	
				extern	eig. Deponie	extern	eig. Verbren.
Brauerei; Mälzerei							
11103	Spelze, Spelzen- und Getreidestaub	6.577	9	6.411	175	0	0
11404	Malztreiber, -keime, -staub, Hopfentreiber	2.056.690	12.532	2.064.586	4.636	0	0
11411	Trub und Schlämme aus Brauereien, Geläger	47.576	10	44.971	2.615	0	0
11419	Hefe und hefeähnliche Rückstände ohne Schlämme	138.041	1	136.822	1.220	0	0
11701	Futtermittelabfälle/-reststoffe	48.200	0	48.199	1	0	0
S 18714	Verpackungsmaterial mit schädlichen Verunreinigungen oder Resinhalten, vorwiegend organisch	947	0	23	924	0	0
S 18715	Verpackungsmaterial mit schädlichen Verunreinigungen oder Resinhalten, vorwiegend anorganisch	1.391	0	716	675	0	0
18718	Altpapier	7.526	269	6.862	933	0	0
Alkoholbrennerei; Herstellung von Spirituosen; Herstellung und Verarbeitung von Wein							
11108	Rückstände aus der Nahrungsmittelverarbeitung a.n.g.	968	0	645		0	•
11407	Obst-, Getreide- und Kartoffelschlempen	92.580	0	87.141	5.439	0	0
11413	Schlamm aus Weinbereitung, Schönungsmittelabfälle/-reststoffe	777	0	284	493	0	0
11415	Trester	3.708	0	3.484	224	0	0
11419	Hefe und hefeähnliche Rückstände ohne Schlämme	1.411	0	927	484	0	0
18718	Altpapier	611	0	599	12	0	0
Mineralbrunnen, Herstellung von Mineralwasser, Limonaden							
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	1.527	0	1.379	148	0	0
18701	Schnitt- und Stanzabfälle/-reststoffe, Papierklischees, Makulatur	3.113	0	2.145	968	0	0
18718	Altpapier	8.913	0	8.738	175	0	0

Fortsetzung Tabelle 7.5

LAGA-Schlüssel	Abfallart	Abfallanfall	Übernahme von extern	Weitergabe extern	Beseitigung		
					extern	eig. Deponie	eig. Verbren.
Herstellung von Futtermitteln							
11103	Speize, Spelzen- und Getreidestaub	4.768	34	2.965	1.837	0	0
11701	Futtermittelabfälle/-reststoffe	5.847	5	2.828	3.024	0	0
12501	Inhalt von Fettabscheidern	1.062	0	873	189	0	0
18718	Altpapier	1.647	0	1.637	10	0	0
Tabakverarbeitung							
11402	Tabakstaub, -grus, -rippen, -schlamm	9.852	0	6.266	•	0	•
11403	Zigarettenfehlchargen, vergällter Tabak	1.406	0	714	692	0	0
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	1.689	0	1.399	291	0	0
18718	Altpapier	1.641	0	1.641	0	0	0
Bauhauptgewerbe							
12501	Inhalt von Fettabscheidern	220	764	263	721	0	0
17101	Rinden, Äste, Schwarten und Spreißel	27.138	172	19.967	2.458	0	4.884
17103	Sägemehl und Sägespäne ohne schädliche Verunreinigungen	40.292	20	24.216	1.131	0	14.966
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	68.246	3.969	36.301	•	•	3.164
17202	Bau- und Abbruchholz	634.044	20.904	213.220	430.645	3.786	7.298
18718	Altpapier	15.015	537	14.309	•	0	•
Ausbaugewerbe							
17103	Sägemehl und Sägespäne ohne schädliche Verunreinigungen	5.142	0	1.062	822	0	3.258
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwohle	14.953	815	8.387	6.918	0	463
17202	Bau- und Abbruchholz	19.912	511	7.016	12.184	0	1.224
S 18715	Verpackungsmaterial mit schädlichen Verunreinigungen oder Resinhalten, vorwiegend anorganisch	41	0	37	3	0	0
18716	Papierfilter, Zellstofftücher und Verpackungsmaterial ohne schädliche Verunreinigungen	392	7	198	201	0	0
18718	Altpapier	3.545	106	2.603	•	0	•

Fortsetzung Tabelle 7.5

LAGA-Schlüssel	Abfallart	Abfallanfall	Übernahme von extern	Weitergabe		Beseitigung	
				extern	eig. Deponie	extern	eig. Verbren.
Krankenhäuser							
12501	Inhalt von Fettabscheidern	34.156	9	12.861	21.305	0	0
13401	Versuchstiere	70	0	33	38	0	0
S 18714	Verpackungsmaterial mit schädlichen Verunreinigungen oder Restinhalten, vorwiegend organisch	10	0	5	5	0	0
18718	Altpapier	10.052	41	9.491	•	0	•
Unbekannte Herkunft							
11110	Melasserückstände	4.149	0	4.131	18	0	0
13701	Geflügelkot	58	0	0	58	0	0
13702	Schweine- und Rindergülle	1.190	0	1.115	74	0	0
17204	Spurlatten und Einstriche, Holzhorden	8.840	1	7.692	•	0	•
18405	Alkyl-, Alkalizelluloseabfälle	393	0	0	•	•	0
18705	Teerpappe und bitumengetränktes Papier	13.639	45	1.378	•	1.520	•
19902	Gelatinstanzabfälle, Schlamm aus der Gelatineherstellung	14.168	0	14.167	1	0	0
Summe		17.234.218	199.639	13.913.286	> 1.550.155	> 25.742	> 1.774.249

S: besonders überwachtungsbedürftiger Abfall (Sonderabfall)
 •: Zahlenwert unbekannt oder geheim zu halten

Quelle: Statistisches Bundesamt 1997

Tabelle 7.6: Anfall und Entsorgung biogener Abfallarten im Produzierenden Gewerbe 1993 in t

LAGA-Schlüssel	Abfallart	Abfallanfall	Weitergabe extern	Beseitigung extern
11102	Überlieferte Nahrungs- und Genussmittel	107.958	97.858	10.117
11103	Speise, Speizen- und Getreidestaub	26.821	24.408	2.456
11104	Würzmittelrückstände	8.431	6.324	46
11108	Rückstände aus der Nahrungsmittelverarbeitung a.n.g.	269.510	245.901	13.014
11110	Melasserückstände	4.149	4.131	18
11111	Teigabfälle/-reststoffe, Teigwaren-, Grieß- und Mehlekehricht	29.325	24.470	4.856
11402	Tabakstaub, -grus, -rippen, -schlamm	9.852	6.266	•
11403	Zigarettenfeinchargen, vergällter Tabak	1.406	714	692
11404	Malztreber, -keime, -staub, Hopfentreber	2.056.690	2.064.586	4.636
11407	Obst-, Getreide- und Kartoffelschlempen	127.811	121.557	6.254
11411	Trub und Schlämme aus Brauereien, Geläger	47.576	44.971	2.615
11413	Schlamm aus Weinbereitung, Schönungsmitteleabfälle/-reststoffe	777	284	493
11415	Trester	23.704	23.431	273
11416	Fabrikationsrückstände von Kaffee, Tee und Kakao	68.739	49.247	921
11419	Hefe und hefeähnliche Rückstände ohne Schlämme	139.452	137.749	1.704
11701	Futtermittelabfälle/-reststoffe	159.064	154.059	5.029
12101	Ölsaatenrückstände, Bleicherde (Bentonite) entölt (nicht mineralölhaltig)	19.365	17.323	2.042
S 12102	Pflanzendle	2.342	1.968	375
12301	Feste Fettabfälle/-reststoffe, Wachse	108.641	103.745	5.445
S 12303	Ziehmittelrückstände	3.216	467	2.749

Fortsetzung Tabelle 7.6

LAGA-Schlüssel	Abfallart	Abfallanfall	Weitergabe extern	Beseitigung extern
12501	Inhalt von Fettabscheidern	170.773	73.369	97.024
12502	Molke	2.092.416	2.106.555	219
S 12503	Öl-, Fett- und Wachsemlusionen	431	428	3
12702	Schlamm aus der Speisefett- und Speiseölfabrikation	3.775	636	3.139
13101	Borsten- und Hornabfälle/-reststoffe	12.271	11.800	472
13102	Knochenabfälle/-reststoffe und Hautreste	271.747	290.412	1.281
13103	Tierkörper, Tierkörperteile, Innereien	74.997	72.946	2.458
13104	Geflügelabfälle/-reststoffe, Wildabfälle/-reststoffe	24.354	24.354	0
13105	Fischabfälle/-reststoffe	33.291	33.130	193
13106	Blut	86.913	83.507	3.406
13107	Federn	41.170	40.848	322
13108	Magen- und Darminhalte	84.243	55.545	28.699
13401	Versuchstiere	554	155	211
13402	Konfiskate	157.821	149.100	8.821
13701	Geflügelkot	58	0	58
13702	Schweine- und Rindergülle	1.190	1.115	74
13704	Mist, nicht infektiös	2.247	1.019	1.204
14101	Leimleder, Rohspalt, Gelatinespalt	47.802	47.123	679
14104	Felle und Häute	52.811	53.106	86
S 14401	Äschereischlamm	2.276	0	•
S 14402	Gerbereischlamm	13.593	2.585	•
14702	Leder- und Pelzabfälle/-reststoffe	27.161	20.528	5.293

Fortsetzung Tabelle 7.6

LAGA-Schlüssel	Abfallart	Abfallanfall	Weitergabe extern	Beseitigung extern
17101	Rinden, Äste, Schwarten und Spreißel	3.011.896	2.274.540	149.413
17103	Sägemehl und Sägespäne ohne schädliche Verunreinigungen	2.979.972	2.188.444	66.699
17104	Holzschlämme und -stäube	129.153	4.359	1.144
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwolle	477.232	341.262	53.807
17202	Bau- und Abbruchholz	689.950	232.046	455.932
17204	Spurlatten und Einstriche, Holzrhorden	8.840	7.692	•
S 17211	Sägemehl und -späne, ölgetränkt oder mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend organisch	4.958	3.306	850
S 17212	Sägemehl und -späne, mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend anorganisch	4.858	1.656	1.957
S 17213	Holzabfälle/-reststoffe und -behältnisse mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend organisch	14.844	5.300	9.149
S 17214	Holzabfälle/-reststoffe und -behältnisse mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend anorganisch	12.973	302	4.585
18101	Schlämme aus Zellstoff-, Zellulosefaser- und Papierherstellung und -verarbeitung	871.051	592.138	135.248
18401	Rückstände aus Papierherstellung (Spuckstoffe)	607.489	173.116	400.718
18405	Alkyl-, Alkalizelluloseabfälle	393	0	•
18701	Schnitt- und Stanzabfälle/-reststoffe, Papierklischees, Makulatur	1.300.185	1.264.738	18.276
18703	Fotopapier, wachsgetränktes Papier	13.421	7.810	5.612
18705	Teerpappe und bitumengetränktes Papier	13.639	1.378	•
S 18710	Papierfilter mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend organisch	5	1	4
S 18714	Verpackungsmaterial mit schädlichen Verunreinigungen oder Restinhalten, vorwiegend organisch	17.481	1.980	9.871
S 18715	Verpackungsmaterial mit schädlichen Verunreinigungen oder Restinhalten, vorwiegend anorganisch	12.095	1.722	9.885
18716	Papierfilter, Zellstofftücher und Verpackungsmaterial ohne schädliche Verunreinigungen	16.369	9.782	1.054

Fortsetzung Tabelle 7.6

LAGA-Schlüssel	Abfallart	Abfallanfall	Weitergabe extern	Beseitigung extern
18718	Allpapier	381.707	361.881	6.745
19901	Rückstände aus Stärkeherstellung, Stärkeschlamm	188.029	187.646	383
19902	Gelatinestanzabfälle, Schlamm aus der Gelatineherstellung	14.168	14.167	1
19911	Darmabfälle/-reststoffe	30.241	28.796	1.445
53301	Überlagerte Körperpflegemittel, Trester von Heilpflanzen, Pilzmycel, Proteinabfälle/-reststoffe	12.564	10.665	•
S 53302	Produktionsabfälle/-reststoffe von Körperpflegemitteln	3.982	839	•
	Summe	17.234.218	13.913.286	> 1.550.155

S: besonders überwachungsbedürftiger Abfall (Sonderabfall)
•: Zahlenwert unbekannt oder geheim zu halten

Quelle: Statistisches Bundesamt 1997

Abbildung 7.2: Gruppen biogener Abfälle im Produzierenden Gewerbe 1993

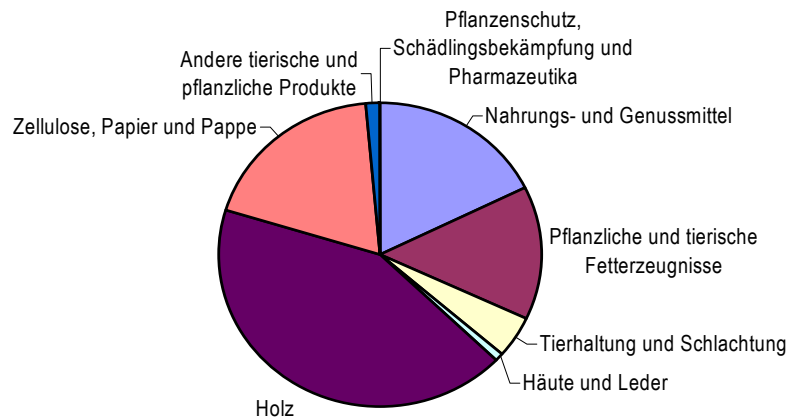
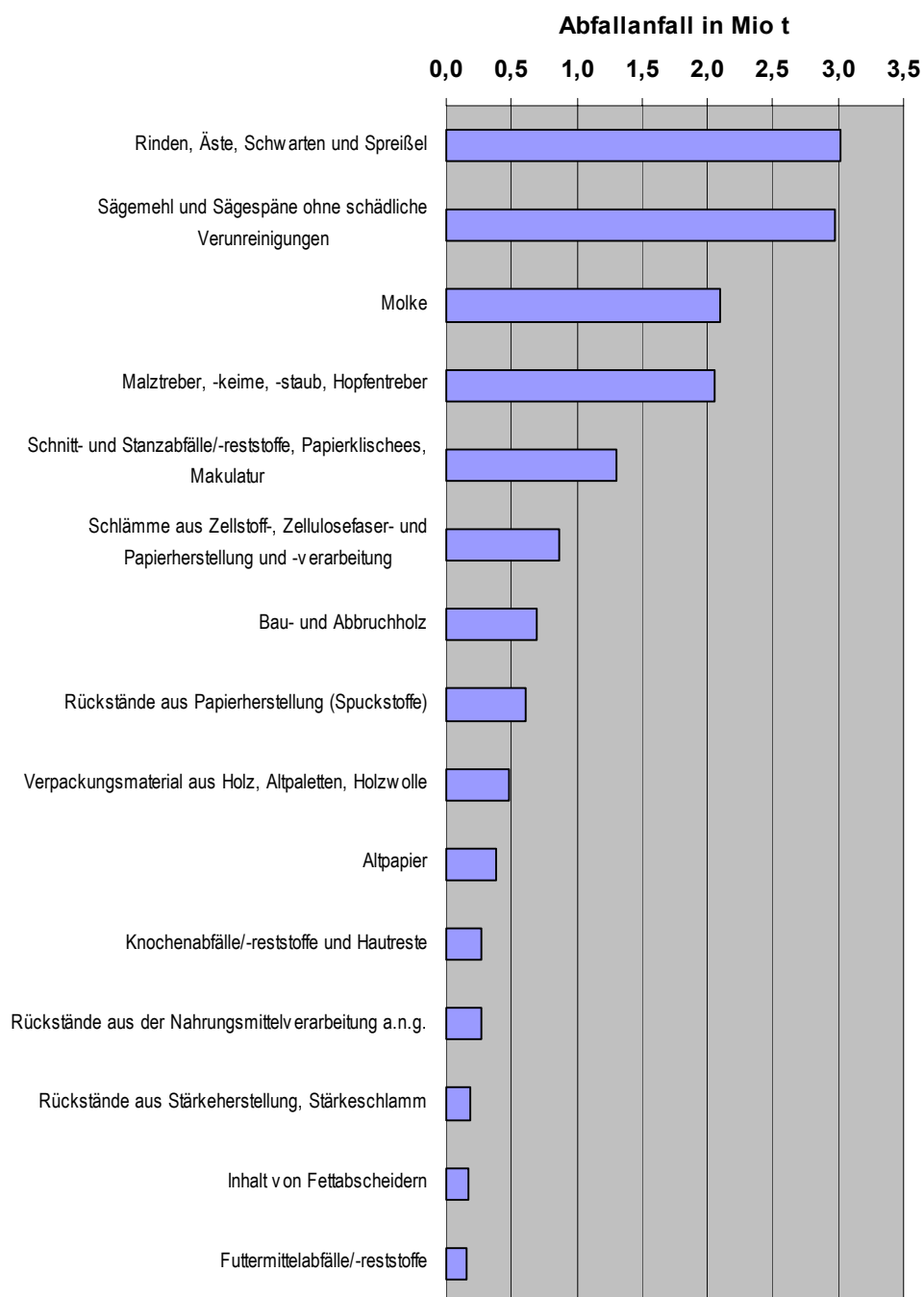


Abbildung 7.3 gibt eine Übersicht über die 15 biogenen Abfallarten, die 1993 im Produzierenden Gewerbe in den größten Mengen anfielen. Mit gut 6 Mio. t sind dies verschiedene Holzabfälle, die in den weitaus größten Mengen anfallen, gefolgt von Molke mit gut 2 Mio. t. Auch die Inhalte von Fettabseidern (vgl. Kap. 8.4) finden sich unter den 15 häufigsten Abfallarten.

Abbildung 7.3: Art der mengenmäßig bedeutsamsten biogenen Abfälle im Produzierenden Gewerbe 1993



8. Menge, Herkunft, Verbleib und mögliche biotechnische Verwertung ausgewählter biogener Reststoffströme

8.1 Kriterien zur Auswahl prioritärer Reststoffströme, Übersicht

Um beurteilen zu können, ob ausgewählte biogene Reststoffströme als Substrate in biotechnischen Verfahren zur Wertstoffgewinnung in der industriellen Praxis eingesetzt werden könnten, reicht es nicht aus, den Stand von Wissenschaft und Technik der biotechnischen Verfahren (Kap. 4 und 5) und die anfallende Menge des betreffenden Abfallstroms (Kap. 7) zu kennen. Vielmehr ist es auch erforderlich, nähere Informationen darüber zu erhalten, wo genau diese Abfälle anfallen, wie sie bisher beseitigt bzw. weiterverwertet werden und inwieweit es ökonomisch oder ökologisch vorteilhaft erscheint, Nutzungsalternativen zu erschließen. Erst durch Zusammenführung dieser Informationen erscheint es möglich, die Abfallnutzung durch biotechnische Verfahren im Hinblick auf ihre Realisierbarkeit, Umweltentlastung und Wirtschaftlichkeit zu bewerten und auch fördernde und hemmende Faktoren für den möglichen industriellen Einsatz dieser Verfahren zu identifizieren.

Tabelle 8.1: Kriterien für die Auswahl von Reststoffen für die Tiefenanalyse

Reststoff	Eignung für biotechnische Nutzung <ul style="list-style-type: none"> – homogene und konstante Zusammensetzung – konstanter Anfall oder Lagerfähigkeit – biotechnische Verfahren in fortgeschrittenem Entwicklungsstadium, das industrielle Anwendung in absehbarer Zeit möglich erscheinen lässt
	Mengenmäßig relevant <ul style="list-style-type: none"> – hohe absolute Menge – Vielzahl von Betrieben/Branchen betroffen – örtlich hoher Anfall
	Bisherige Verwertung/Beseitigung ökologisch unbefriedigend <ul style="list-style-type: none"> – keine oder minderwertige Nutzung des stofflichen Potenzials – hoher Anteil Deponierung, evtl. auch hoher Anteil Verbrennung – lange Transportwege – Export
	Bisherige Verwertung/Beseitigung ökonomisch unbefriedigend <ul style="list-style-type: none"> – geringe Erlöse, Kosten

Es hätte jedoch den Rahmen dieser Untersuchung gesprengt, die oben genannten Informationen für jede einzelne biogene Abfallart zu ermitteln, die in der Abfallstatistik des Produzierenden Gewerbes aufgeführt ist (s. Kap. 7). Daher wurden die in Tabelle 8.1 aufgeführten Kriterien entwickelt, um solche Abfallarten auszuwählen, die für eine vertiefte Analyse lohnend erscheinen. In Abstimmung mit dem Umweltbundesamt wurde festgelegt, die derzeitige Verwertung von lignocellulosehaltigen Abfällen (Holz- und Papierabfällen), Molke und Inhalten von Fettabscheidern vertieft zu analysieren. Im Folgenden werden diese Abfälle als *prioritäre Abfälle* bezeichnet.

1993 entstanden nach der amtlichen Statistik 11.242.124 t dieser Abfälle (Tab. 8.2). Das sind zusammen fast zwei Drittel der insgesamt im Produzierenden Gewerbe angefallenen biogenen Abfälle (Abb. 8.1). 93 % der prioritären Abfälle stammen aus sechs Branchen (Abb. 8.2).

Tabelle 8.2: Anfall und Entsorgung der ausgewählten prioritären biogenen Abfälle im Produzierenden Gewerbe 1993 in t

LAGA-Schlüssel	Abfallart	Abfallanfall	Weitergabe extern ²⁴	Beseitigung extern
17101	Rinden, Äste, Schwarten und Spreißel	3.011.896	2.274.540	149.413
17103	Sägemehl und Sägespäne ohne schädliche Verunreinigungen	2.979.972	2.188.444	66.699
17104	Holzschlämme und -stäube	129.153	4.359	1.144
17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwolle	477.232	341.262	53.807
17202	Bau- und Abbruchholz	689.950	232.046	455.932
17204	Spurlatten und Einstriche, Holzhorde	8.840	7.692	•
	Summe Holzabfälle	7.297.043	5.048.343	> 726.995
18701	Schnitt- und Stanzabfälle/-reststoffe, Papierklischees, Makulatur	1.300.185	1.264.738	18.276
18718	Altpapier	381.707	361.881	6.745
	Summe Papierabfälle	1.681.892	1.626.619	25.021
12501	Inhalt von Fettabscheidern	170.773	73.369	97.024
12502	Molke	2.092.416	2.106.555	219
	Summe prioritäre Abfälle	11.242.124	8.854.886	> 849.259

• Zahlenwert unbekannt oder geheim zu halten

²⁴ In dieser Tabelle wird nur eine Auswahl der in der Abfallstatistik für die jeweilige Abfallart erhobenen Kategorien zu Anfall und Verbleib aufgeführt (vgl. Erläuterung zu Tab. 7.6 in Kap. 7.4). Da in dieser Tabelle die Kategorien „Übernahme von extern“ sowie „Beseitigung intern“ nicht ausgewiesen werden, kann durch Aufsummieren der Abfallmengen von „Weitergabe extern“ und „Beseitigung extern“ *nicht* die für die betreffende Abfallart anfallende Abfallmenge erhalten werden. Vielmehr ergeben sich – je nach Ausmaß der von extern übernommenen und intern beseitigten Abfallmengen – mehr oder minder große Abweichungen nach oben oder unten (vgl. auch Abb. 7.1).

Abbildung 8.1: Anteile der prioritären Abfälle an den biogenen Abfällen im Produzierenden Gewerbe

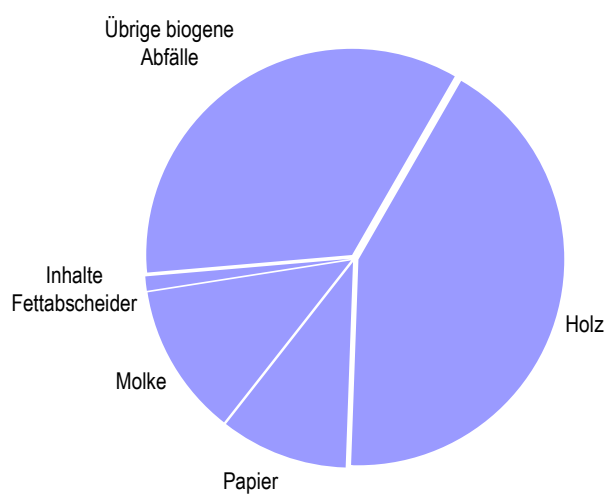
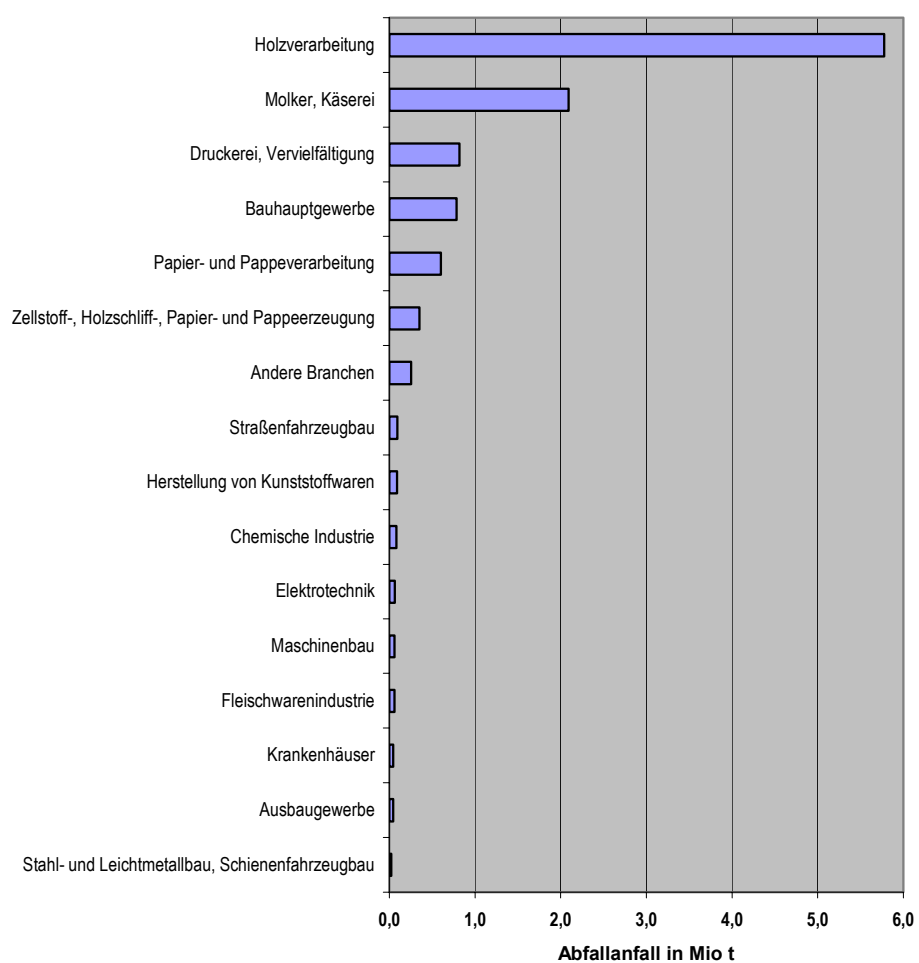


Abbildung 8.2: Herkunft der prioritären Abfälle nach Branchen des Produzierenden Gewerbes 1993



8.2 Lignocellulosehaltige Abfälle

8.2.1 Menge, Herkunft und Verbleib

Als lignin- und zellulosehaltige Abfälle für den Aufschluss mit biotechnischen Verfahren kommen in erster Linie störstoffarme und schadstofffreie Altholz- und Papierabfälle in Betracht. Solche Abfälle sind in Tabelle 8.3 zusammengestellt.

Tabelle 8.3: Störstoffarme und schadstofffreie Holz- und Papierabfälle

	LAGA-Schlüssel	Abfallart
Holzabfälle	17101	Rinden, Äste, Schwarten und Spreißel
	17103	Sägemehl und Sägespäne ohne schädliche Verunreinigungen
	17104	Holzschlämme und -stäube
	17201	Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwolle
	17202	Bau- und Abbruchholz
	17204	Spurlatten und Einstriche, Holzhorden
Papierabfälle	18701	Schnitt- und Stanzabfälle, Papierklischees, Makulatur
	18718	Altpapier

Das Mengengerüst dieser Abfälle aus dem Produzierenden Gewerbe wird in Tabelle 8.6 detailliert aufgeschlüsselt. Insgesamt entstanden nach der amtlichen Statistik 1993 im Produzierenden Gewerbe 7.297.043 t Holzabfälle und 1.681.892 t Altpapier.

Störstoffreiche und schadstoffhaltige Holz- und Papierabfälle, die a priori für den biotechnischen Aufschluss weniger geeignet sind, enthält Tabelle 8.4. Störstoffe sind unter anderem Laugen (18101), Kunststoffe, Klebstoffe und Metalle (18401), organische und mineralische Retentate (18716, S 18711) und Öle (S 17211). Beschichtete Fotopapiere und wachsextrahierte Papiere (18716) bereiten biotechnischen Verfahren Probleme, weil die Fasern durch Beschichtung oder Imprägnierung für den Aufschluss schlecht zugänglich sind. Angaben zum Potenzial biotechnischer Verfahren bei diesen Abfällen lassen sich nur experimentell aus Einzelanalysen gewinnen.

Tabelle 8.4: Störstofffreie und schadstoffhaltige Holz- und Papierabfälle

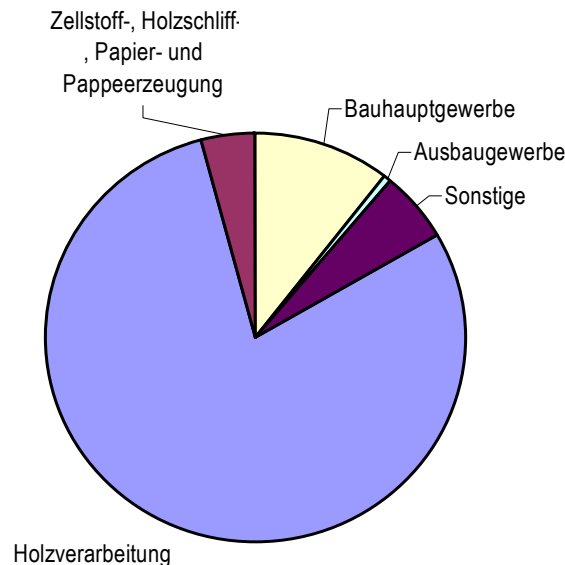
LAGA-Schlüssel	Abfallart
18101, 18402, 18404	Schlamm aus der Zellstoff-, Zellulosefaser- und Papierherstellung und -verarbeitung
18401	Rückstände aus der Papierherstellung (Spuckstoffe)
18703, 18704	Fotopapier, wachsgetränktes Papier
18716	Papierfilter, Zellstofftücher und Verpackungsmaterial ohne schädliche Verunreinigungen
S 17211	Sägemehl und -späne, ölgetränkt oder mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend organisch
S 17212	Sägemehl und -späne mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend anorganisch
S 17213	Holzabfälle und -behältnisse mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend organisch
S 17214	Holzabfälle und -behältnisse mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend anorganisch
S 18710	Papierfilter mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend organisch
S 18711	Papierfilter mit schädlichen Verunreinigungen, vorwiegend anorganisch
S 18714	Verpackungsmaterial mit schädlichen Verunreinigungen oder Restinhalten, vorwiegend organisch
S 18715	Verpackungsmaterial mit schädlichen Verunreinigungen oder Restinhalten, vorwiegend anorganisch

8.2.1.1 Holzabfälle

Die Holzabfälle stammen zu 79 % aus der Holzverarbeitung und zu 12 % aus dem Baugewerbe (Abb. 8.3). Sie werden nach einer empirischen Untersuchung für Schleswig-Holstein überwiegend stofflich verwertet (Großmann et al. 1998). Nach der amtlichen Statistik wurden 1993 gut 30 % der Holzabfälle der Beseitigung zugeführt. 1.536.572 t gelangten betriebsintern in die Verbrennung, zum Teil dürfte dabei die entstehende Energie genutzt werden. Extern wurden über 726.995 t beseitigt. Auch hier dürfte die Verbrennung stark dominieren.

Thermische Anlagen zur Holzverbrennung benötigen unter Berücksichtigung der Stromerlöse je nach Anlagengröße Annahmepreise von mindestens 140 DM pro t Holz für den kostendeckenden Betrieb (Hösel 2001, S. 8536.8/8). 1995 wurde für die Annahme von unbehandeltem Altholz regional recht unterschiedlich 50-150 DM/t verlangt. Bei mit Holzschutzmittel behandeltem Altholz betrugen diese Preise 100-880 DM/t (Hösel 2001, S. 8536.8/6). Nach in Kraft treten der TA-Siedlungsabfall, die nach 2005 die (kostengünstige) Deponierung von Altholz nicht mehr zulässt, werden sich die Annahmepreise für Altholz nach oben bewegen. Für die Beseitigung von Altholz in Müllverbrennungsanlagen gilt das unten für Altpapier Gesagte.

Abbildung 8.3: Herkunft der Holzabfälle im Produzierenden Gewerbe



1993 wurden 5.048.334 t Holzabfälle an Dritte zur Weiterverarbeitung abgegeben. Ein wichtiger Abnehmer von Holzspänen ist die Zellstoffindustrie, gefolgt von der Spanplattenindustrie, welche die Abfälle bei der Herstellung von Spanplatten, MDF-Faserplatten²⁵ und Weichfaserplatten nutzt. Weitere Verwertungen sind die Nutzung von Sägemehl und feinem Siebgut als Einstreu in Viehställen und die Nutzung von Rindenmulch zur Bodenverbesserung im Garten- und Landschaftsbau.

8.2.1.2 Papierabfälle

Über 80 % des Altpapiers wird im Produzierenden Gewerbe in den Branchen Druckerei und Vervielfältigung (48 %) und Papier- und Pappeverarbeitung (34 %) erzeugt (Abb. 8.4). Bei den Papierabfällen spielt naturgemäß die Nutzung im eigenen Betrieb keine Rolle, sie werden fast ausschließlich an weiterverarbeitende Betriebe abgegeben und dort überwiegend als Sekundärrohstoff der Papierproduktion zugeführt. Der thematischen Abgrenzung des vorliegenden Projekts entsprechend, ist im Mengengerüst des Produzierenden Gewerbes Altpapier aus Haushalten und Kleingewerbe nicht enthalten. Aus Haushalten und Kleingewerbe werden über 11 Mio. t Altpapier erfasst (UBA 2000, S. 66).

²⁵ MDF ist die Abkürzung für mitteldichte Faserplatte. Zu ihrer Herstellung werden geringwertige Hölzer verwendet. MDF-Platten werden wie eine dicke Pappe aus Holzfasern gepresst und finden Verwendung im Innenausbau, im Möbelbau und für Paneele.

Die Altpapierpreise sind starken Schwankungen und regionalen Unterschieden unterworfen. Sortierte Ware erzielt höhere Preise als gemischte Ballen. In Tabelle 8.5 wird beispielhaft die Preisstruktur nach Qualitäten und die Preisentwicklung zwischen November 2000 und November 2001 dargestellt.

Abbildung 8.4: Herkunft der Papierabfälle im Produzierenden Gewerbe

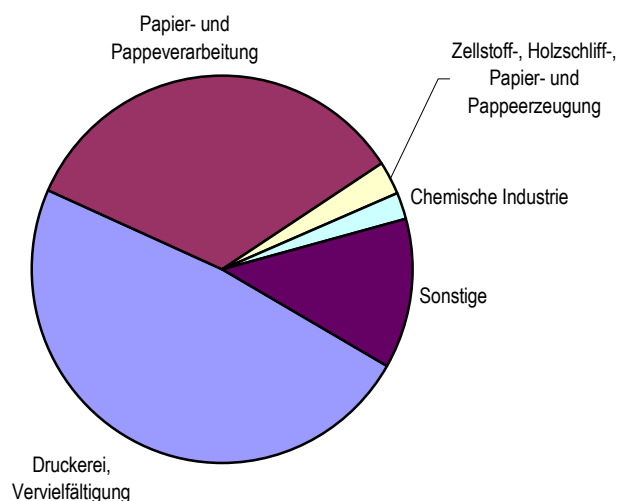


Tabelle 8.5: Händlerpreise für Altpapier

Typ	Altpapiersorte	Preis frei Werk in €/100 kg	
		November 2001	November 2000
B12	Gemischte Ballen	3,5-4,5	7,5-8
B19	Kaufhauspapier	3,5-5	8-9
W52	Wellpappen-II-Abfälle	5,5-6,5	8-10,5
E12	Alte Zeitungen	8-11	11-12,5
D39	Deinkingware	6-7,5	6-12
P22/23	Weißer Rotationsabfälle	22,5-30	23,5-27,5
K59	Computerausdrucke	21-27	25-30
R12	Weißer Kuvertspäne	32,5-40	40-52,5

Quelle: EUWID 2001a

Gut die Hälfte des in Deutschland anfallenden Altpapiers (unter Einschluss der Haushaltssammlungen) wird in der Papiererzeugung verwertet, bevorzugt die höheren Papierqualitäten. Die Altpapiereinsatzquote nähert sich in der Zwischenzeit al-

lerdings schon der 60 %-Marke und lässt sich nur noch langsam steigern. Die Faserschädigung beim Papierrecycling setzt die Festigkeit des altpapierhaltigen Papiers herab und begrenzt den Altpapiereinsatz. Die technisch mögliche Sättigungsgrenze der Altpapierquote wird in Großmann et al. (1998, S. 173) mit 75 % angegeben.

Nicht verwertbares und nicht exportierbares Altpapier wird beseitigt, darunter beispielsweise verschmutzte Verpackungspapiere. Papier ist eine heizwertreiche Abfallfraktion. Ihre Beseitigung in Deponien ist nach in Kraft treten der TA-Siedlungsabfall nach dem Jahre 2005 nicht mehr zulässig, sie werden dann in die Hausmüllverbrennung (MVA) gelangen, in geringerem Umfang auch in die mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen (MBA). Der Mittlere Preis für die Hausmüllverbrennung liegt in Deutschland bei 175 €/t. Je nach Auslastung der jeweiligen Müllverbrennungsanlage und je nach dem Bedarf, den Heizwert der angelieferten Müllfraktionen zu verbessern, werden für Altpapier auch günstigere Konditionen geboten.

8.2.1.3 Mengengerüst der Holz- und Papierabfälle

Die folgende Tabelle 8.6 gibt eine Übersicht über Herkunft, Anfall und Entsorgung lignocellulosehaltiger Abfälle.

Tabelle 8.6: Herkunft, Anfall und Entsorgung lignocellulosehaltiger Abfälle im Produzierenden Gewerbe 1993 in t

LAGA-Schlüssel	Branche	Abfallanfall	Übernahme	Weitergabe	Beseitigung		
			von extern	extern	extern	eig. Deponie	eig. Verbren.
17101	Bauhauptgewerbe	27.138	172	19.967	2.458	0	4.884
17101	Herstellung von Kunststoffwaren	24.178	0	490	5	0	23.683
17101	Holzbearbeitung	2.196.422	3.065	1.780.968	140.008	1.245	277.267
17101	Holzverarbeitung	459.226	43.426	309.809	6.803	0	186.040
17101	Zellstoff-, Holzschliff-, Papier- und Pappeerzeugung	304.932	0	163.306	139	0	141.487
	Rinden, Äste, Schwarten und Spreißel	3.011.896	46.663	2.274.540	149.413	1.245	633.361
17103	Ausbaugewerbe	5.142	0	1.062	822	0	3.258
17103	Bauhauptgewerbe	40.292	20	24.216	1.131	0	14.966
17103	Bergbau	115	0	90	•	•	0
17103	Herstellung von Kunststoffwaren	27.527	0	6.935	2.372	0	18.220
17103	Herstellung von Musikinstrumenten, Spielwaren, Schmuck,	9.837	171	3.369	289	0	6.350
17103	Holzbearbeitung	2.013.888	244	1.768.951	35.368	0	209.813
17103	Holzverarbeitung	873.432	1.887	379.482	23.147	0	472.691
17103	Papier- und Pappeverarbeitung	535	0	283	252	0	0
17103	Schiffbau	448	0	307	140	0	0
17103	Stahl- und Leichtmetallbau, Schienenfahrzeugbau	8.756	0	3.749	3.178	0	1.829
	Sägemehl und Sägespäne ohne schäd. Verunreinigungen	2.979.972	2.322	2.188.444	> 66.699	> 0	727.127
17104	Holzbearbeitung	119.282	0	794	•	•	116.405
17104	Holzverarbeitung	9.871	200	3.565	1.144	0	5.362
	Holzschlämme und -stäube	129.153	200	4.359	> 1.144	> 0	121.767

Fortsetzung Tabelle 8.6

LAGA-Schlüssel	Branche	Abfallanfall	Übernahme		Weitergabe		Beseitigung		
			von extern		extern		extern	eig. Deponie	eig. Verbren.
17201	Ausbaugewerbe	14.953	815		8.387		6.918	0	463
17201	Bauhauptgewerbe	68.246	3.969		36.301		•	•	3.164
17201	Bergbau	9.635	0		4.891		•	•	0
17201	Chemische Industrie 5)	35.538	6		32.088		•	•	203
17201	Druckerei, Vervielfältigung	6.487	9		5.960		536	0	0
17201	Eisenschaffende Industrie	5.992	300		4.916		•	0	•
17201	Elektrizitäts-, Gas-, Fernwärme- und Wasserversorgung	3.230	0		1.901		1.329	0	0
17201	Elektrotechnik	37.096	315		29.044		7.167	0	1.200
17201	Feinkeramik	1.387	0		1.289		98	0	0
17201	Feinmechanik, Optik, Herstellung von Uhren	1.681	1		790		•	0	•
17201	Gewinnung und Verarbeitung von Steinen und Erden	14.062	9		10.626		3.414	0	32
17201	Gießerei	3.944	0		3.372		•	•	0
17201	Gummiverarbeitung	14.091	32		13.138		933	•	•
17201	Herstellung und Verarbeitung von Glas	14.097	0		12.792		•	0	•
17201	Herstellung von Backwaren; Herstellung von Dauerback-	1.621	0		1.267		354	0	0
17201	Herstellung von Büromaschinen, Datenverarbeitungsgeräten	1.074	0		1.016		58	0	0
17201	Herstellung von Kunststoffwaren	19.218	35		13.887		5.027	0	339
17201	Herstellung von Musikinstrumenten, Spielwaren, Schmuck,	3.465	1		3.023		399	0	44
17201	Holzbearbeitung	16.034	67		10.267		1.556	0	4.278
17201	Holzverarbeitung	58.567	1.759		35.218		7.915	0	17.194
17201	Ledererzeugung (einschl. Verarbeitung von Fellen, Pelzen)	749	20		354		331	•	•

Fortsetzung Tabelle 8.6

LAGA-Schlüssel	Branche	Abfallanfall	Übernahme von extern	Weitergabe extern	Beseitigung		
					extern	eig. Deponie	eig. Verbren.
17201	Luft- und Raumfahrzeugbau	1.579	0	1.549	30	0	0
17201	Maschinenbau	32.725	258	24.403	7.535	0	1.046
17201	Mineralbrunnen, Herstellung von Mineralwasser, Limonaden	1.527	0	1.379	148	0	0
17201	Mineralölverarbeitung	1.041	0	1.024	•	•	0
17201	NE-Metallerzeugung, NE-Metallhalbzeugwerke	8.381	0	5.618	•	0	•
17201	Papier- und Pappeverarbeitung	21.682	309	19.763	2.216	0	12
17201	Schiffbau	3.090	0	2.230	•	0	•
17201	Stahl- und Leichtmetallbau, Schienenfahrzeugbau	8.314	469	5.817	2.542	0	424
17201	Straßenfahrzeugbau	53.955	158	37.957	4.512	0	11.643
17201	Tabakverarbeitung	1.689	0	1.399	291	0	0
17201	Textilgewerbe	3.038	68	2.608	498	0	0
17201	Verarbeitung von Kaffee, Tee, Herstellung von Kaffeemitteln	668	0	499	•	0	•
17201	Zellstoff-, Holzschliff-, Papier- und Pappeerzeugung	6.177	8	5.454	•	0	•
17201	Ziehereien, Kaltwalzwerke, Mechanik, a.n.g.	2.199	6	1.035	•	0	•
Verpackungsmaterial aus Holz, Altpaletten, Holzwolle		477.232	8.614	341.262	> 53.807	> 0	> 40.042
17202	Ausbaugewerbe	19.912	511	7.016	12.184	0	1.224
17202	Bauhauptgewerbe	634.044	20.904	213.220	430.645	3.786	7.298
17202	Eisenschaffende Industrie	3.943	444	3.847	•	•	0
17202	Herstellung von Kunststoffwaren	6.823	0	1.591	•	0	•
17202	Holzverarbeitung	25.153	0	6.367	13.033	0	5.753
17202	Papier- und Pappeverarbeitung	75	0	5	70	0	0
Bau- und Abbruchholz		689.950	21.859	232.046	> 455.932	> 3.786	> 14.275

Fortsetzung Tabelle 8.6

LAGA-Schlüssel	Branche	Abfallanfall	Übernahme von extern	Weitergabe extern	Beseitigung		
					extern	eig. Deponie	eig. Verbren.
17204	Unbekannte Herkunft	8.840	1	7.692	0	0	0
	Spurlatten und Einstriche, Holzhorden	8.840	1	7.692	0	0	0
	Summe Holzzabfälle	7.297.043	79.659	5.048.343	> 726.995	> 5.031	> 1.536.572
18701	Druckerei, Vervielfältigung	735.993	1.857	721.491	16.360	0	0
18701	Herstellung von Kunststoffwaren	2.161	75	2.044	193	0	0
18701	Herstellung von Musikinstrumenten, Spielwaren, Schmuck,	4.196	0	4.172	24	0	0
18701	Lederverarbeitung (einschl. Reparatur von Schuhen,	594	0	310	284	0	0
18701	Mineralbrunnen, Herstellung von Mineralwasser, Limonaden	3.113	0	2.145	968	0	0
18701	Papier- und Pappeverarbeitung	536.351	3.332	517.246	•	0	•
18701	Zellstoff-, Holzschliff-, Papier- und Pappeerzeugung	17.777	0	17.330	447	0	0
	Schnitt- und Stanzabfälle, Papierklischees, Makulatur	1.300.185	5.264	1.264.738	> 18.276	0	> 0
18718	Alkoholbrennerei; Herstellung von Spirituosen;	611	0	599	12	0	0
18718	Ausbaugewerbe	3.545	106	2.603	•	0	•
18718	Bauhauptgewerbe	15.015	537	14.309	•	0	•
18718	Bekleidungsgewerbe (ohne Verarbeitung von Fellen, Pelzen)	1.739	38	1.592	185	0	0
18718	Bergbau	2.218	0	2.117	101	0	0
18718	Brauerei, Mälzerei	7.526	269	6.862	933	0	0
18718	Chemische Industrie 5)	40.137	7	38.649	•	•	55
18718	Druckerei, Vervielfältigung	75.832	78	75.274	636	0	0
18718	Elektrizitäts-, Gas-, Fernwärme- und Wasserversorgung	7.572	11	6.972	611	0	0
18718	Elektrotechnik	26.608	105	25.390	•	0	•

Fortsetzung Tabelle 8.6

LAGA-Schlüssel	Branche	Abfallanfall	Übernahme von extern	Weitergabe extern	Beseitigung		
					extern	eig. Deponie	eig. Verbren.
18718	Feinkeramik	623	0	621	2	0	0
18718	Feinmechanik, Optik, Herstellung von Uhren	3.385	0	3.228	157	0	0
18718	Fleischwarenindustrie (ohne Talschmelzen,	2.695	0	2.688	6	0	0
18718	Gewinnung und Verarbeitung von Steinen und Erden	3.524	1	3.328	197	0	0
18718	Gießerei	956	0	813	143	0	0
18718	Gummiverarbeitung	2.156	0	2.093	62	0	0
18718	Herstellung und Verarbeitung von Glas	3.277	0	2.969	308	0	0
18718	Herstellung von Backwaren; Herstellung von Dauerback-	4.617	0	3.995	621	0	0
18718	Herstellung von Büromaschinen, Datenverarbeitungsgeräten	1.492	0	1.359	133	0	0
18718	Herstellung von Eisen-, Blech- und Metallwaren	8.020	4	7.611	412	0	0
18718	Herstellung von Futtermitteln	1.647	0	1.637	10	0	0
18718	Herstellung von Kartoffelerzeugnissen, a.n.g.;	4.523	0	4.195	•	0	•
18718	Herstellung von Kunststoffwaren	10.932	15	8.804	•	0	•
18718	Herstellung von Musikinstrumenten, Spielwaren, Schmuck,	553	0	514	39	0	0
18718	Holzbearbeitung	682	0	565	•	0	•
18718	Holzverarbeitung	3.856	43	3.353	328	0	218
18718	Krankenhäuser	10.052	41	9.491	•	0	•
18718	Lederverarbeitung (einschl. Reparatur von Schuhen,	1.285	10	1.207	87	0	0
18718	Luft- und Raumfahrzeugbau	1.436	0	1.436	•	0	0
18718	Mahl- und Schälmühlen; Herstellung von Teigwaren;	1.233	0	1.065	168	0	0
18718	Maschinenbau	23.850	85	22.224	•	0	•

Fortsetzung Tabelle 8.6

LAGA-Schlüssel	Branche	Abfallanfall	Übernahme		Weitergabe		Beseitigung		
			von extern	extern	extern	extern	eig. Deponie	eig. Verbren.	
18718	Mineralbrunnen, Herstellung von Mineralwasser, Limonaden	8.913	0	8.738	175	0	0	0	
18718	NE-Metallerzeugung, NE-Metallhalbzugwerke	1.702	0	1.669	33	0	0	0	
18718	Ölmühlen, Herstellung von Speiseöl, Herstellung von	1.888	0	1.415	473	0	0	0	
18718	Papier- und Pappeverarbeitung	41.478	3	41.051	•	0	0	•	
18718	Schiffbau	379	0	300	80	0	0	0	
18718	Stahl- und Leichtmetallbau, Schienenfahrzeugbau	4.531	57	3.978	610	0	0	0	
18718	Stahlverformung, Oberflächenveredlung, Härtung	1.726	0	1.571	155	0	0	0	
18718	Straßenfahrzeugbau	16.754	5	14.760	•	0	0	•	
18718	Tabakverarbeitung	1.641	0	1.641	•	0	0	0	
18718	Textilgewerbe	6.135	0	6.067	68	0	0	0	
18718	Zellstoff-, Holzschliff-, Papier- und Pappeerzeugung	24.963	0	23.128	•	0	0	•	
	Altpapier	381.707	1.415	361.881	> 6.745	> 0	> 273	> 273	
	Summe Papierabfälle	1.681.892	6.679	1.626.619	> 25.021	> 0	> 273	> 273	
	Summe Holz- und Papierabfälle	8.978.935	86.338	6.674.962	> 752.016	> 5.031	> 1.536.845	> 1.536.845	

• Zahlenwert unbekannt oder geheim zu halten

Quelle: Statistisches Bundesamt 1997

8.2.2 Überblick über biotechnische Verfahren

Lignocellulose ist ein Pflanzenbestandteil, der einen Komplex aus drei Polymeren darstellt: den Polysacchariden Cellulose und Hemicellulose sowie Lignin. Die genaue Zusammensetzung variiert je nach Quelle und Herkunft dieser Reststoffe; im Durchschnitt kann man aber von einem Ligningehalt von ca. 25 % und einem Kohlenhydratanteil von 75 % ausgehen. Der Kohlenhydratanteil besteht in der Regel aus 25-60 % Cellulose sowie aus 10-35 % Hemicellulose (Aristidou et al. 2000, S. 187f). Lignocellulose weist eine komplexe Struktur auf, da Cellulosefasern, die teilweise in kristalliner Struktur angeordnet sind, mit Hemicellulosen verknüpft sind und beide in eine Matrix aus Lignin eingebettet sind. Für eine biotechnische Umsetzung muss die komplexe Struktur aufgebrochen und die Lignocellulose-Polymere zu Monomeren hydrolysiert werden. Dies stellt den geschwindigkeitslimitierenden Schritt dar (Claassen et al. 1999, S. 742).

- Cellulose ist ein hochmolekulares lineares Glucose-Polymer, deren Glucose-Einheiten 1-4- β -glycosidisch miteinander verknüpft sind. Wegen der Sekundär- und Tertiärstruktur der Cellulose und ihrer engen Verbindung mit Lignin, Hemicellulose, Stärke, Protein und Mineralstoffen ist Cellulose schwierig zu hydrolysieren. Die Hydrolyse kann chemisch mit Hilfe verdünnter oder konzentrierter Säuren oder enzymatisch erfolgen.
- Hemicellulose ist ein niedermolekulares, aber stark verzweigtes Heteropolysaccharid mit großen Variationen in Struktur und Zusammensetzung, das verschiedene Hexosen (D-Galactose, L-Galactose, D-Mannose, L-Rhamnose, L-Fucose), verschiedene Pentosen (D-Xylose, L-Arabinose) und Uronsäuren (D-Glucuronsäure) enthält. Die genaue Zusammensetzung hängt von der verwendeten Rohstoffquelle (Pflanze) ab. Hemicellulose ist leichter hydrolysierbar als Cellulose.
- Lignin ist ein Makromolekül von phenolischem Charakter, das aus drei einwertigen Alkoholen, den so genannten Lignolen, aufgebaut ist. Diese Alkohole sind trans-p-Cumarylalkohol, trans-p-Coniferylalkohol und trans-p-Sinapylalkohol (Zaldivar et al. 2001, S. 19).

Ein Hydrolysat von lignocellulosehaltiger Biomasse enthält somit in der Regel als Hauptmonomer Glucose, aber auch beträchtliche Anteile an Pentosen, so z. B. Xylose und Arabinose.

Lignocellulosehaltige Reststoffe weisen im Hinblick auf ihre Nutzung als Substrate in biotechnischen Prozessen folgende Vorteile auf (Claassen et al. 1999):

- Breite Nutzungspotenziale. Hydrolysate lignocellulosehaltiger Biomasse weisen einen hohen Gehalt an gut verstoffwechselbaren Zuckern auf; daher kann dieses Substrat für die fermentative Herstellung eines breiten Spektrums an Produkten eingesetzt werden.
- Niedrigere Substratkosten als bei zucker- und stärkehaltigen Substraten.

- Vorkommen in großen Mengen. Etwa 50 % der Weltbiomasseproduktion, die auf 10-50 Mrd. Tonnen/Jahr geschätzt wird, ist Lignocellulose. Jedoch gibt es große Unterschiede in der regionalen Verfügbarkeit.
- Vielfältige Quellen nutzbar. Als Quellen für Lignocellulose kommen prinzipiell Durchforstungsholz, feste Siedlungsabfälle, landwirtschaftliche Reststoffe (z. B. Stroh), industrielle Produktionsrückstände, sowie Energiepflanzen in Betracht.
- Die energetische Nutzung von Lignocellulose steht – anders als zucker- und stärkehaltige Agrarrohstoffe – nicht in Konkurrenz zur Verwendung als Lebens- oder Futtermittel.

Für eine biotechnische Nutzung ist jedoch von Nachteil, dass

- ein Aufschluss der lignocellulosehaltigen Biomasse erfolgen muss, um die Zucker freizusetzen.
- eine vollständige Umsetzung der Zuckerfraktion zum gewünschten Produkt schwierig zu erreichen ist, da bestimmte Bestandteile des Hydrolysats bevorzugt verstoffwechselt werden.
- beim Aufschlussverfahren Hemmstoffe entstehen, die die Leistungsfähigkeit der Produktionsorganismen beeinträchtigen können.
- das enthaltene Lignin nicht umgesetzt wird.

Weit fortgeschritten sind Forschungsarbeiten mit dem Ziel, Ethanol ausgehend von lignocellulosehaltiger Biomasse zu produzieren. Hierauf wird ausführlich in Kapitel 5.2 eingegangen. Darüber hinaus wird es als Substrat für weitere biotechnische Prozesse erprobt. In Tabelle 8.7 werden weitere aktuelle Forschungsarbeiten exemplarisch aufgeführt.

Tabelle 8.7: Auswahl aktueller Forschungsarbeiten zur Nutzung lignocellulosehaltiger Biomasse als Substrat für biotechnische Prozesse

Reststoff, C-Quelle	Produkt	Referenz
Klärschlamm aus der Papierherstellung	Milchsäure	Nakasaki et al. 1999
gemischtes Altpapier	Milchsäure	Schmidt et al. 1997
Schilfgras, Birkenholz, Sulfitablauge	Milchsäure	Perttunen et al. 2001
Lignocellulose aus Papier, Karton, Papierherstellung; säurehydrolysierte feste Siedlungsabfälle; Sulfitablaugen	Milchsäure	Litchfield 1996
Hexosen und Pentosen, die in Holzhydrolysaten enthalten sind (D-Glucose, D-Galactose, L-Arabinose and D-Xylose)	1,2-Propandiol	Altaras et al. 2001
Hexosen und Pentosen aus Holzhydrolysaten	2,3-Butandiol	Syu 2001, Garg et al. 1995
D-Xylose and L-Arabinose aus Maisstroh	Dehydroshikimat	Li et al. 1999

8.3 Molke

8.3.1 Menge, Herkunft und Verbleib

Molke ist ein Nebenprodukt der Milch verarbeitenden Industrie. Weltweit werden etwa 115 Mio. t Molke/Jahr produziert. Die Abfallstatistik des Statistischen Bundesamts weist für das Jahr 1993 einen Anfall von gut 2 Mio. t Molke in Deutschland aus. Diese Abfälle mit dem LAGA-Schlüssel 12502 stammen ausschließlich aus Milch verarbeitenden Betrieben, also Molkereien und Käsereien. 1993 gab es in Deutschland rund 320 Molkereien und Käsereien (BML 1999). Das heißt, im Mittel standen rechnerisch pro Betrieb jährlich 6.600 t Molkeabfälle zur Entsorgung an.

	Tonnen
Anfall von Molke	2.092.416
Übernahme von anderen Betrieben	14.358
Summe Molkeabfälle	2.106.774
davon	
Weitergabe an andere Betriebe	2.106.555
Beseitigung	219

Molke entsteht als Kuppelprodukt bei der Fraktionierung von Magermilch zur Gewinnung von Käse. Bei der Fraktionierung fallen Fett und das Milchprotein Casein zum Käse aus, Milchzucker (Lactose), Molkeproteine und Salze verbleiben in der flüssigen Phase, der Molke. Pro kg Käse entstehen etwa 9 kg Molke. Bei einer Käseproduktion im Jahre 1993 von 1,46 Mio. t entstanden rund 13 Mio. t Molke. Diese wird nach Hösel 2001 zu 80 % innerbetrieblich genutzt. Der Rest, also rechnerisch 2,6 Mio. t, wird außerhalb des Betriebs entsorgt. Diese grobe Abschätzung bestätigt die in der amtlichen Abfallstatistik ausgewiesenen Mengen.

Erfolgt die Ausfällung der Käsestoffe durch Lab, entsteht Süßmolke. Bei der Ausfällung durch Milchsäure entsteht Sauermolke. Die Zusammensetzung beider Molkearten ist etwas unterschiedlich (Tab. 8.8). Der Wasseranteil von Molke ist sehr hoch und beträgt 93-95 %.

Die bei der Käseproduktion anfallende Molke wird, wie weiter oben dargestellt, überwiegend innerbetrieblich verwertet. Trotzdem gelangen über 2 Mio. t aus den milchverarbeitenden Betrieben in das Abfallregime und werden als hochwertiger Rohstoff fast zur Gänze verwertet. Nur eine unbedeutende Menge von 219 t ist nach der amtlichen Statistik 1993 beseitigt worden, vermutlich verdorbene Reste, die auf

Deponien verbracht wurden, denn wegen des hohen Wassergehalts eignet sich Molke nicht für den Einsatz in Verbrennungsanlagen.

Tabelle 8.8: Zusammensetzung und pH-Wert von Molke in % (Gew.)

	Süßmolke	Sauermolke
Wasser	93 – 94	94 - 95
Trockensubstanz	6,0 - 7,0	5,0 – 6,0
Lactose	4,5 - 5,0	4,3
Molkeproteine	0,8 – 1,0	0,6
Fett	0,3 – 0,8	0,1
Milch-, Zitronensäure, organ. Stoffe	0,2 – 0,7	0,7 – 0,8
Mineralstoffe	0,5 – 0,7	0,4 – 0,8
pH-Wert	5,5	5,0

Quelle: Großmann et al. 1998

Etwa 47 % der weltweit anfallenden 115 Mio. t Molke werden unbehandelt in Vorfluter oder zur Behandlung in Abwasserreinigungsanlagen eingeleitet oder verregnet. Auf Grund ihres sehr hohen BOD-Wertes, der zu mehr als 90 % auf die enthaltene Lactose zurückzuführen ist, führt die Molkeeinleitung häufig zu Problemen in Kläranlagen. Die Verrieselung kann zu Veränderungen von Bodenstrukturen, verringertem Ertrag landwirtschaftlicher Böden und Grundwasserverschmutzung führen (Cristiani-Urbina et al. 2000). In Deutschland werden folgende Molkeverwertungspfade genutzt:

- Direkte Verfütterung der flüssigen Molke.
- Einsatz der flüssigen Molke als Lebensmittel.
- Herstellung von Molkenpulver.
- Fraktionierung der Molke, Gewinnung von Wertstoffen aus einzelnen Molkefraktionen (z. B. Milchzucker (Lactose) und Molkeeiweiß).

Eine Studie für Schleswig-Holstein ergab, dass 1997 etwa die Hälfte der *Flüssigmolke* an Vieh in der Nähe der Molkereien verfüttert wurde (Großmann et al. 1998). Die gleiche Studie kommt zu dem Ergebnis, dass die direkte Verfütterung flüssiger Molke nur bei einer Transportentfernung von nicht mehr als 10 – 20 km und einer Abnahmemenge von über 4.000 l wirtschaftlich interessant ist. Andernfalls übersteigen die Transportkosten die Einsparungen durch die substituierten Futtermittel. Die direkte Verfütterung von flüssiger Molke kommt somit nur für kleinere Molkereien in Betracht, deren Standort in der Nähe großer landwirtschaftlicher Mast- oder Milchbetriebe liegt. Zudem wird dieser Molkeentsorgungsweg logistisch zuneh-

mend schwieriger, weil es bei den Molkereien einen Trend zur Unternehmenskonzentration und, damit verbunden, einem lokal konzentrierten Molkeanfall gibt.

Über die Preise der von den Milch verarbeitenden Betrieben abgegebenen Flüssigmolke konnte nichts in Erfahrung gebracht werden. Nach Auskunft der Bundesanstalt für Milchforschung in Kiel bestehen meist langfristige Lieferverträge mit Abnehmern, deren Konditionen sehr unterschiedlich seien und aus wettbewerblichen Gründen nicht bekannt gegeben werden (BAfM 2001).

Ein weiterer, wirtschaftlich attraktiver Verwertungsweg für Frischmolke ist ihre Verwendung als Lebensmittel (Molkengetränke, Trinkmolke). Da Frischmolke aber nur sehr begrenzt haltbar und wenig schmackhaft ist, ist dieser Markt begrenzt. Zurzeit erfolgt die Ausweitung dieses Marktes insbesondere durch Molkengetränke mit „Gesundheitstouch“, die haltbar gemacht und geschmacklich mit Aromen verbessert sind. Auch lactosereduzierte Molkengetränke für Personen mit Lactoseintoleranz zielen auf das Marktsegment der Gesundheitsprodukte, in dem überdurchschnittliche Renditen zu erwarten sind (Spreer 1997, S. 489-491).

Um Molke haltbar zu machen, wird sie zu *Molkenpulver* verarbeitet. Je nach Herstellungsverfahren und Inhaltsstoffen unterscheidet man Süßmolkenpulver, Sauermolkenpulver, entsalztes Molkenpulver, eiweißangereichertes Molkenpulver und teilentzuckertes Molkenpulver. Die Eindampfung der flüssigen Molke zu Molkenpulver ist energieintensiv. Aus 16 t flüssiger Molke lassen sich 1 Tonne Molkenpulver gewinnen. Allein für die Verdampfung des Wasseranteils werden rechnerisch etwa 700 kWh/t Molke benötigt. Die Hälfte davon soll durch Wärmerückgewinnung innerbetrieblich wieder genutzt werden können. Aber selbst dann verbleibt ein Energieaufwand von 35 l Heizöl pro t Flüssigmolke oder die äquivalente Menge eines anderen Energieträgers. Auch die Ultrafiltration, ein mechanisches Verfahren zur Abtrennung des Wassers, ist energieintensiv.

Molkenpulver wird vorwiegend Futtermitteln zugesetzt. Beim Einsatz als Futtermittel können allein die Energiekosten den Marktpreis des Molkenpulvers übersteigen, der sich aus den in Großmann et al. 1998 gegebenen Angaben mit etwa 100 €/t Molkenpulver errechnet. In Deutschland sollen nach der gleichen Quelle etwa ein Drittel der anfallenden Molke zu Molkenpulver verarbeitet werden (Großmann et al. 1998, S. 118). Das statistische Jahrbuch über Ernährung, Landwirtschaft und Forsten des Landwirtschaftsministeriums weist für 1997 allerdings nur eine Produktion von rund 200.000 t Molkenpulver aus (BML 1999, S. 248):

	t Molkenpulver
Herstellung	199.200
Bestandserhöhung	100
Einfuhr	45.000
Ausfuhr	136.000
Inlandsverwendung	108.100
davon verwertet als	
Viehfutterzusatz	79.600
Nahrungsmittelzusatz	28.500

Quelle: BML 1999

Der dritte Verwertungsweg ist die Gewinnung einzelner Molkenbestandteile durch Fraktionierung. Die Hauptfraktionen sind Molkeneiweiß, Milchzucker (Lactose) sowie die Salzfraktion. Bei der Fraktionierung werden thermische und Ultrafiltrationsverfahren zur Abtrennung der flüssigen Phase eingesetzt. Auch der Energieaufwand dieser Verwertung ist hoch und unterscheidet sich nicht wesentlich von der Molkenpulverherstellung, führt aber zu preislich höherwertigen Produkten. Molkeeiweiß weist einen hohen Anteil an essentiellen Aminosäuren auf und ist deshalb ein hochwertiger Zusatz zu Kindernahrung und anderen Lebensmitteln. Molkeproteinkonzentrate und -isolate finden hochpreisige Anwendungen als Nahrungsergänzungsmittel und in Sportlernahrung (Anonymous 2001b). Auch die Isolierung einzelner Proteine und Proteinfractionen, vorzugsweise mit biomedizinischen Wirkungen, wird angestrebt (Rossano et al. 2001). So wird beispielsweise die Gewinnung von bovinem Lactoferrin aus Molke erforscht, das auf Grund antibakterieller und immunstimulierender Eigenschaften in Pharma-, Kosmetikprodukten und Lebensmitteln bzw. Functional Food Verwendung finden könnte (Plate et al. 2001). Auch die gewonnene Lactose wird als Lebensmittelzusatz (Kindernährmittel, diätetische Lebensmittel), Aromaträger (Speiseeis, Backwaren) und in der Pharmaindustrie als Füllstoff und Süßungsmittel genutzt. Die Anwendung von Lactose ist jedoch auf Grund der in Teilen der Bevölkerung herrschenden Lactoseintoleranz begrenzt.

Darüber hinaus gibt es Forschungsarbeiten, die auf die Verwendung von Molkebestandteilen als Polymerbausteine abzielen. So wurden im Rahmen von Forschungsarbeiten beispielsweise Chitosan-Molkeprotein-Caprolacton-Filme hergestellt (Olabarrieta et al. 2001) oder Polymerblends aus Molkenprotein und Kartoffelstärke (Zaleska et al. 2001). Die von Lactose abgeleiteten Substanzen Lactitol, Polyether-Polyole, Lactamin und Lactosylharnstoff können für die Herstellung von Polyurethanschäumen verwendet werden (Anonymous 2000). Bei diesen Nutzungsmöglichkeiten spielen biotechnische Verfahren jedoch keine Rolle.

8.3.2 Überblick über biotechnische Verfahren

Zusätzlich zu den in Kapitel 8.3.1 beschriebenen etablierten Verwertungswegen von Molke (direkte Verfütterung bzw. direkter Verzehr; Gewinnung von Molkenpulver, Lactose, Molkenprotein bzw. Molkenproteinfraktionen) wurden zahlreiche Forschungsarbeiten durchgeführt mit dem Ziel, biotechnische Verfahren zur Molkeverwertung zu erproben und zu entwickeln. Molke stellt einen Reststoffstrom dar, der als Substrat für biotechnische Verfahren auf Grund seiner relativ konstanten Zusammensetzung, der nahezu vollständigen Umsetzbarkeit seiner Inhaltsstoffe sowie der großen Mengenverfügbarkeit sehr gut geeignet ist. Grundsätzlich soll mit den biotechnischen Verfahren vor allem die in der Molke enthaltene Lactose umgesetzt werden; Protein und Fett spielen in der Regel eine untergeordnete Rolle. Wegen der hohen Hygieneanforderungen bei der Käseherstellung dürften auch lebensmitteltechnische und ggf. sogar biomedizinische Anwendungen bei der Verwertung von Molke möglich sein.

Bei den relevanten biotechnischen Verfahren gibt es eine große Vielfalt dahingehend, an welcher Stelle der Molkeverwertung das biotechnische Verfahren eingesetzt wird. Die biotechnische Lactoseumsetzung kann in der unbehandelten Rohmolke erfolgen, aber auch in Molkekonzentrat, in wieder aufgelöstem Molkepulver, in Molke nach Abtrennung der Proteinfraktion, in aus Molke isolierter Lactose etc.. Auf welcher Stufe der Molkeverarbeitung die biotechnischen Verfahren zum Einsatz kommen können bzw. müssen, hängt wesentlich davon ab, ob noch andere Inhaltsstoffe der Molke gewonnen werden (z. B. Molkenprotein) und welche logistischen und apparativen Restriktionen bestehen (z. B. sind Investitionen in Konzentrationsanlagen getätigt/möglich; muss die Molke, da verderblich und kaum lagerfähig, direkt verarbeitet werden etc.).

Im Folgenden wird eine exemplarische Übersicht über das Spektrum der aktuellen Forschungsarbeiten gegeben.

Um den ernährungsphysiologischen Wert der Molke für die Schweinemast zu erhöhen, wird vereinzelt die *Verhefung von Molke* praktiziert: hierbei dient Molke als Substrat, um Hefebiomasse fermentativ zu gewinnen. Anschließend kann die gesamte Fermentationsbrühe oder nur die isolierte Hefebiomasse verfüttert werden (Spreer 1997, S. 489; Barba et al. 2001; Cristiani-Urbina et al. 2000). In vergleichbarer Weise kann auch Bäckerhefe produziert werden (Ferrari et al. 2001).

Ein noch wachsender, durch hohe Renditen gekennzeichneter Markt ist die Gesundheits- und Sportlernahrung. Innerhalb des Segments der Molkegetränke mit werblich herausgestelltem Gesundheitsnutzen spielen auch *lactosereduzierte Molkegetränke* eine Rolle, die für Personen mit Lactoseintoleranz besonders geeignet sind. Die Verringerung des Lactosegehalts kann durch enzymatische, β -Galactosidase-katalysierte Lactosespaltung erfolgen (Spreer 1997, S. 489-491).

Darüber hinaus wird Molke als Substrat für die *biotechnische Gewinnung von Substanzen* diskutiert, die unter anderem Verwendung in der *Lebensmittelherstellung* finden. Zu diesen Substanzen zählen beispielsweise

- *Lactobionsäure*. Durch enzymatische Behandlung mit Cellobiosedehydrogenase und Laccase kann Lactose aus Molke in Lactobionsäure umgewandelt werden. Lactobionsäure wird in der Lebensmittelindustrie auf Grund des leicht süßsauerlichen Geschmacks, der chelatbildenden Eigenschaften und einer möglichen prebiotischen Wirkungsweise verwendet (Miyamoto et al. 2000). Zudem können daraus auch Tenside für Wasch- und Reinigungsmittel hergestellt werden.
- *D-Tagatose*. Nach enzymatischer Spaltung der Lactose in Glucose und Galaktose kann eine weitergehende enzymatische Umwandlung zu Gluconsäure und D-Tagatose erfolgen. Tagatose ist ein niederkalorischer, für Diabetiker geeigneter Zuckeraustauschstoff.
- *Nisin, Pediocin*. Nisin und Pediocin sind bakteriozid wirkende Peptide, die zur Lebensmittelhaltbarmachung als natürliche Konservierungsstoffe verwendet werden könnten. Ihre fermentative Herstellung wird u. a. ausgehend von Molke als Substrat erforscht (Guerra et al. 2001).

Auch die Herstellung von *Tensiden* aus deproteinisierter Molke, beispielsweise auf der Basis von Lactobionsäure, und anderen oberflächenaktiven Substanzen wird erprobt (Dubey et al. 2001; Anonym 2000). Darüber hinaus kann die in der Molke enthaltene Lactose generell als Substrat in fermentativen Prozessen, beispielsweise auch zur *biotechnischen Herstellung hochwertiger heterologer oder rekombinanter Proteine* dienen (Rubio-Teixeira et al. 2000).

Vielfach wird Molke als Substrat für die fermentative Herstellung von organischen Säuren und Alkoholen untersucht, die als *Polymerbausteine* dienen können (vgl. Kap. 4). Dies sind beispielsweise

- Milchsäure, die zu Polylactiden polymerisiert werden kann (s. Kap. 4.6),
- Bernsteinsäure (Lee et al. 2000, s. auch Kap. 4.10),
- Itaconsäure (Willke et al. 2001, S. 291; Welter 2000, s. auch Kap. 4.11),
- Glycerin (Mostafa 2001, s. auch Kap. 4.12) bzw. Acetat.

Es wird auch das Potenzial ausgelotet, *Biopolymere* ausgehend von Molke als Substrat fermentativ zu gewinnen. Dies sind beispielsweise

- Polyhydroxyalkanoate (Ahn et al. 2000; Ahn et al. 2001; Kim 2000; Kim et al. 2000),
- Bakterielle Cellulose (Thompson et al. 2001).

Es sind auch Forschungsarbeiten publiziert, in denen *Ethanol* ausgehend von Molke als Substrat produziert wird (Banat et al. 1998; Domingues et al. 2001; Mawson 1993).

Zwar konnte für die hier exemplarisch genannten biotechnisch aus Molke gewinnbaren Wertstoffe nicht in jedem Fall der aktuelle Stand von Forschung und Entwicklung ermittelt werden. In vielen Fällen dürfte er sich im Bereich der Laborforschung befinden. Dennoch dürften mehrere anwendungsnahe Verfahren für eine Vielzahl möglicher Produkte zur Verfügung stehen. Die praktische Implementierung anwendungsnaher Verfahren erweist sich jedoch als sehr schwierig: die (eher konservativen) Molkereien, die in Deutschland bei den derzeitigen Rahmenbedingungen kein aktuelles Molkeentsorgungsproblem haben, scheuen den zunächst erforderlichen FuE- und Investitionsaufwand, selbst wenn sich dieser mittelfristig möglicherweise auszahlen wird. Zudem ist zu berücksichtigen, dass viele der genannten biotechnisch herstellbaren Produkte nicht in das Produktportfolio einer Molkerei passen dürften.

8.4 Inhalte von Fettabscheidern

8.4.1 Menge, Herkunft und Verbleib

Nach der amtlichen Abfallstatistik entstanden 1993 in Deutschland 170.773 t Abfälle aus Fettabscheidern. Davon wurden 97.024 t in Abfallverbrennungsanlagen oder Deponien beseitigt und 73.369 t zur Weiterverarbeitung an Dritte abgegeben. Es verbleibt eine unbedeutende Restmenge, über deren Verbleib die Statistik keine Angaben macht (Tab. 8.11). Nach der Abfallstatistik fallen 85 % dieser Fettabfälle in sechs Branchen an (Tab. 8.9).

Eine Hochrechnung der Abwassertechnischen Vereinigung e. V. (ATV) kommt zu etwas höheren Mengen. Danach sollen in Deutschland jährlich 220.000 t fetthaltige Rückstände aus Abscheideranlagen entstehen, hinzu kommen 50.000 t aus kommunalen Kläranlagen, die in der Abfallstatistik des Produzierenden Gewerbes nicht enthalten sind (Tab. 8.10).

Tabelle 8.9: Übersicht über Branchen, in denen bevorzugt Inhalte von Fettabscheidern anfallen

Branche	Anteil an den im Produzierenden Gewerbe insgesamt anfallenden Inhalten von Fettabscheidern
Fleischwarenindustrie und Fleischereien	33 %
Krankenhäuser	20 %
Straßenfahrzeugbau	13 %
Schlachthäuser	7 %
Herstellung von Backwaren	6 %
Herstellung von Kartoffelerzeugnissen	6 %
Gesamt	85 %

Tabelle 8.10: Herkunft und Menge von fetthaltigen Rückständen aus Abscheideranlagen

Herkunft der fetthaltigen Rückstände	Menge (t/Jahr)
Abscheideranlagen nach DIN 4040	120.000
Flotationsanlagen	100.000
Kläranlagen	50.000
Fetthaltige Rückstände gesamt	270.000

Quelle: ATV 1998

Betriebe, die fetthaltige Nahrungsmittel verarbeiten, sind nach den Abwassersatzungen der Kommunen gehalten, Fette und Öle (Lipide) zurückzuhalten, die in das betriebliche Abwasser gelangen. Ungereinigte fetthaltige Abwässer würden in der öffentlichen Kanalisation auf Dauer Verstopfungen und Rohrverengungen erzeugen und die Reinigungsleistung der Kläranlagen beeinträchtigen.

Fettabscheider sind technische Einrichtungen des betrieblichen Abwassersystems, die aufschwimmende Fette und Öle aus dem Abwasser entfernen. Sie bestehen meist aus mehreren Kammern. In der ersten Stufe werden die Feststoffe durch Sedimentation als Schlamm abgeschieden, aus der zweiten Stufe werden die aufschwimmenden Fettstoffe abgezogen (Abb. 8.5). Mit der Entnahme des Inhalts des Fettabscheiders werden diese Rückstände rechtlich zu Abfällen. Errichtung, Betrieb und Entsorgung wird von DIN 4040, DIN 1986 und ggf. landesrechtlichen Vorschriften geregelt.

Abbildung 8.5: Einfaches Fettabscheidesystem nach DIN 4040



Quelle: Otto Umwelttechnik, Dausenau a. d. Lahn

Großbetriebe setzen auch Flotationsanlagen zur Abscheidung von Fetten und Ölen ein. Anforderungen für ihre Entsorgung gibt die DIN 1986 vor. Sie kommen vorwiegend in Schlachthäusern, bei der Fleisch- und Fischverarbeitung, in Molkereien und Käsereien sowie bei der Speiseöl- und -fettgewinnung zum Einsatz. Die Inhalte von Fettabscheidern werden von Entsorgungsfachbetrieben mit Schlammsaugwagen eingesammelt und zentral entsorgt (Abb. 8.6).

Abbildung 8.6: Schlammsaugwagen zur Entsorgung der Inhalte von Fettabscheidern



Quelle: Berndt GmbH, Oberding

Tabelle 8.11: Herkunft, Anfall und Entsorgung der Inhalte von Fettabscheidern in Branchen des Produzierenden Gewerbes 1993 in t

LAGA-Schlüssel	Branche	Abfallanfall	Übernahme von extern	Weitergabe		Beseitigung		
				extern	extern	extern	eig. Deponie	eig. Verbren.
12501	Bergbau	393	0	3	389	0	0	0
12501	Mineralölverarbeitung	236	0	148	88	0	0	0
12501	Eisenschaffende Industrie	537	0	96	•	0	•	•
12501	Chemische Industrie	4.664	3	1.446	3.132	•	•	•
12501	Stahl- und Leichtmetallbau, Schienenfahrzeugbau	480	0	83	397	0	0	0
12501	Maschinenbau	4.979	12	826	4.165	0	0	0
12501	Straßenfahrzeugbau	22.574	0	20.097	2.478	0	0	0
12501	Luft- und Raumfahrzeugbau	944	223	572	595	0	0	0
12501	Herstellung von Büromaschinen, Datenverarbeitungsgeräten und - einrichtungen	593	0	481	112	0	0	0
12501	Mahl- und Schälsmühlen; Herstellung von Teigwaren; Herstellung von Nahrungsmitteln; Herstellung von Stärke, ...	1.532	0	644	•	0	•	•
12501	Herstellung von Kartoffelerzeugnissen; Obst- und Gemüsever- arbeitung; übriges Ernährungsgewerbe	9.956	0	4.956	5.000	0	0	0
12501	Herstellung von Backwaren; Herstellung von Dauerbackwaren, Herstellung von Süßwaren	10.151	0	1.677	8.474	0	0	0
12501	Molkerei, Käseerei; Herstellung von Dauermilch, Milchpräparaten; Schmelzkäse	1.907	0	1.273	633	0	0	0
12501	Ölmühlen, Herstellung von Speiseöl; Herstellung von Margarine; Talgschmelzen; Schmalzsiedereien	2.136	0	1.620	516	0	0	0
12501	Schlachthäuser	12.142	0	4.686	7.455	0	0	0
12501	Fleischwareninindustrie; Fleischerei	56.903	28	19.082	37.849	0	0	0
12501	Fischverarbeitung	5.208	0	1.682	3.526	0	0	0
12501	Herstellung von Futtermitteln	1.062	0	873	189	0	0	0
12501	Bauhauptgewerbe	220	764	263	721	0	0	0
12501	Krankenhäuser	34.156	9	12.861	21.305	0	0	0
	Gesamt	170.773	1.039	73.369	> 97.024	unbedeutend	unbedeutend	unbedeutend

• Zahlenwert unbekannt oder geheim zu halten

Quelle: Statistisches Bundesamt 1997

Die Betriebe, in denen Fettabscheider betrieben werden, sind sehr unterschiedlich strukturiert. Das Spektrum reicht von Großbetrieben der fleischverarbeitenden Industrie, über Krankenhaus- und Werksküchen bis zu den Küchen von Restaurants und Gasthäusern. Entsprechend unterschiedlich ist auch Menge und Zusammensetzung der anfallenden Fettrückstände. Eine gewisse Homogenisierung erfahren die Abfälle durch ihre Vermischung im Tankfahrzeug und in den Zwischenlagerbehältern der Entsorger. Eine Untersuchung der ATV, die in Tabelle 8.12 zusammengestellt wird, bestätigt die große Schwankungsbreite der Inhaltsstoffe.

Fettabscheiderinhalte zählen nicht zu den *besonders* überwachungsbedürftigen Abfällen. Werden sie der Beseitigung zugeführt, gelten sie als *überwachungsbedürftige Abfälle*; sofern sie verwertet werden, sind sie als *nicht* überwachungsbedürftig eingestuft.

Tabelle 8.12: Zusammensetzung und Beschaffenheit der Rückstände aus Fettabscheidern

Stoff bzw. Parameter	Fettabscheider nach DIN 4040			Flotat aus Schlachtbetrieben		
	Min.	Mittel	Max.	Min.	Mittel	Max.
Wassergehalt %		90			80	
Trockensubstanz (TS) %	6	10	33	5	20	24
organ. TS in % der TS	25	90	98	83	95	98
abfiltrierbare Stoffe g/l	10,2	85	390			
lipophile Stoffe g/l	7,8	30	103			
Rohprotein g/kg	1,6	2	20	200	375	548
Rohfett g/kg	30	100	280	177	300	440
Chlorid g/l	0,27	1	1,8			
Cadmium mg/kg TS		0,4				
Chrom mg/kg TS		19				
Nickel mg/kg TS		11				
Quecksilber mg/kg TS		< 0,1				
Kupfer mg/kg TS		21				
Zink mg/kg TS		249				
Methanpotential l/kg oTS	600	750	870	650	672,5	695
Abbaubarkeit %				96	97,5	99
Abbaurrate pro Tag				0,114	0,168	0,222

Quelle: ATV 1998

Bei der Entsorgung von Rückständen aus Fettabscheidern ist zwischen Beseitigung und Verwertung zu unterscheiden. Für die **Beseitigung** stehen bisher grundsätzlich Deponierung und die Sonderabfallverbrennung offen. Auf Grund des hohen Brennwerts der Fettabfälle spielt ihre Deponierung nach Ansicht von Experten nur eine untergeordnete Rolle, wenngleich dieser Weg bei regional ungünstigen Entsorgungsstrukturen auch genutzt wird. So sollen 1993 nach einer Recherche des Statistischen Landesamts in Brandenburg 37 % der Abfälle mit dem LAGA-Schlüssel 12501 (Inhalte von Fettabscheidern) auf Deponien verbracht worden sein; in Berlin waren es dagegen im gleichen Jahr nur 4 % (ATV 1998). Die Beseitigung auf Deponien ist gemäß TA Siedlungsabfall nach dem Jahr 2005 nicht mehr zulässig.

Für die **Verwertung** von Rückständen aus Fettabscheidern bestehen mehrere Alternativen (ATV 1998):

1. Aufarbeitung der Abfallfette zu Industriefetten, -schmierstoffen und kosmetischen Produkten.
2. Zumischung zu strukturreichem Material bei der Kompostierung.
3. Zumischung bei der Vergärung von Klärschlamm oder Flüssigmist zur Biogasgewinnung.
4. Zumischung zum Klärschlamm kommunaler Kläranlagen zur Biogasgewinnung.
5. Veresterung des Fettrückstands zu Biodiesel (Fettsäuremethylester).
6. Energetische Verwertung als Ersatzbrennstoff in Feuerungsanlagen.

Über die in die einzelnen Verwertungspfade gelangenden Mengen in Fettrückständen ist nichts bekannt. Nach den Angaben im Abfallkataster des Handwerks in Nordrhein-Westfalen sollen 1992 nur 9 % der Inhalte von Fettabscheidern stofflich verwertet worden sein (Pfad 1 – 5).

In der Diskussion über die Infektionsgefahr durch den „Rinderwahnsinn“ (bovine spongiforme Enzephalopathie (BSE)) ist die Frage aufgeworfen worden, wie weit Risikomaterial auch in die Fettabscheider gelangt und bei der stofflichen Verwertung in die hergestellten Produkte verschleppt werden könnte. Beim Absetzen des Rinderkopfes und beim Spalten der Wirbelsäule bleibt ein Kontakt mit dem Rückenmark nicht aus. Mit dem Spülen der Werkzeuge und des Bodens könnte dieses Risikomaterial mit dem Abwasser in den Fettabscheider gelangen und müsste dann, nach den Bestimmungen des Tierkörperbeseitigungsgesetzes, verbrannt werden. Ergebnisse von Forschungsarbeiten, welche die Bedeutung dieser Problematik einschätzen ließen, sind nicht bekannt.

Über die Entsorgungskosten für Fettabscheiderrückstände liegen keine Angaben vor. Sie hängen vom jeweiligen Einzelfall ab, das heißt von Anfallmenge, Transportentfernung, Beschaffenheit, Region, Entsorgungspfad etc. Für die als besonders überwachungsbedürftiger Abfall zu entsorgenden Rückstände aus Öl- und Benzin-

abscheiden (LAGA-Schlüssel 54702) schwankten 1997 die Entsorgungspreise zwischen 60 und 285 €/t (Recycling Magazin 1997). Die Preise für die Verbrennung von Hausmüll betragen frei Anlage 90-350 €/t, die entsprechenden Preise für die Deponierung 37-230 €/t (EUWID 2001b).

8.4.2 Biotechnische Verfahren

Inhalte von Fettabscheidern enthalten praktisch kein Glycerin mehr, sondern fast ausschließlich Fettsäuren. Teilweise sind diese aber schwer abbaubar. Vermischt mit proteinhaltigen Abfällen stellen Inhalte von Fettabscheidern, da weitgehend sauerstofffrei, ein hervorragendes Substrat für die Biogasproduktion mit hohen Ausbeuten dar. Sauerstoffhaltige Produkte wie z. B. Zitronensäure bieten sich hingegen wegen des hohen Belüftungsaufwandes nicht an. Für die Umsetzung von Inhalten von Fettabscheidern konnten keine praxisnahen biotechnischen Verfahren identifiziert werden, die in den Untersuchungsbereich dieser Studie fallen. Nachteilig ist die sehr heterogene Zusammensetzung dieser Abfallart. Deshalb bietet sich vor allem die Umsetzung zu Biogas an.

8.5 Zusammenfassung

Lignocellulosehaltige Abfälle, Molke und Inhalte von Fettabscheidern fallen in Deutschland in erheblichen Mengen an. Sie bieten das Potenzial, in stärkerem Umfang als bisher stofflich genutzt zu werden bzw. höherwertige stoffliche Nutzungen zuzulassen, wobei auch biotechnische Verfahren zur Anwendung kommen können.

Lignocellulosehaltige Reststoffe zeichnen sich durch die gute Verfügbarkeit sowie ihre prinzipielle Nutzbarkeit als Substrat in einer Vielzahl von fermentativen Prozessen aus. Noch nicht befriedigend gelöst ist die Holzverzuckerung zur Freisetzung der Inhaltsstoffe in biotechnisch nutzbarer Form sowie die Nutzung aller Inhaltsstoffe.

Molke stellt einen Reststoffstrom dar, der als Substrat für biotechnische Verfahren auf Grund seiner relativ konstanten Zusammensetzung und der nahezu vollständigen Umsetzbarkeit seiner Inhaltsstoffe sehr gut geeignet ist. Zudem stehen mehrere anwendungsnahe Verfahren für eine Vielzahl möglicher Produkte zur Verfügung. Die praktische Implementierung anwendungsnaher Verfahren erweist sich jedoch als sehr schwierig: die (eher konservativen) Molkereien, die bei den derzeitigen Rahmenbedingungen kein aktuelles Molkeentsorgungsproblem haben, scheuen den zunächst erforderlichen FuE- und Investitionsaufwand, selbst wenn sich dieser mittelfristig möglicherweise auszahlen wird.

Für die Umsetzung von Inhalten von Fettabscheidern wurden keine praxisnahen biotechnischen Verfahren identifiziert, die in den Untersuchungsbereich dieser Studie fallen. Nachteilig ist die sehr heterogene Zusammensetzung dieser Abfallart; es bietet sich vor allem eine Umsetzung zu Biogas an.

9. Literatur

- Ahn, W. S.; Park, S. J.; Lee, S. Y. (2000): Production of Poly(3-Hydroxybutyrate) by Fed-Batch Culture of Recombinant *Escherichia coli* with a Highly Concentrated Whey Solution. In: Applied and Environmental Microbiology 66, Nr. 8, S. 3624-3627
- Ahn, W. S.; Park, S. J.; Lee, S. Y. (2001): Production of poly(3-hydroxybutyrate) from whey by cell recycle fed-batch culture of recombinant *Escherichia coli*. In: Biotechnology Letters 23, Nr. 3, S. 235-240
- Alfani, F.; Cantarella, M.; Spera, A. et al. (2001): Operational stability of *Brevibacterium imperialis* CBS 489-74 nitrile hydratase. In: Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic 11, S. 687-697
- Altaras, N. E.; Cameron, D. C. (1999): Metabolic engineering of a 1,2-propanediol pathway in *Escherichia coli*. In: Applied and Environmental Microbiology 65, Nr. 3, S. 1180-1185
- Altaras, N. E.; Etzel, M. R.; Cameron, D. C. (2001): Conversion of Sugars to 1,2-Propanediol by *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* HG-8. In: Biotechnol. Prog. 17, S. 52-56
- Anonym. (1997): Converting Corn into Marketable Chemicals. Cooperative R&D, includes Applied CarboChemicals and four DOE labs. In: Tech Transfer Highlights 8, Nr. 1
- Anonym (1999): Production of succinic acid from wood wastes and plants. Project Fact Sheet: US Department of Energy, Office of Industrial Technologies
- Anonym (2000): Biodiesel-Produktion aus Molke. In: Triplett November 2000, S. 5
- Anonymous (1996): Neue Aktivitäten bei Biopolymeren. In: Kunststoffe 86, S. 918
- Anonymous (1997): Big plans for Shell polymer. In: Textile Month, S. 9
- Anonymous (2000): Conversion of Lactose to High-volume and High-value Polymer Products. <http://www-foodsci.ucdavis.edu/fst/faculty/krochtaweb/polymers.html>
- Anonymous (2000a): Abbaubare Kunststoffe bleiben ein "Entwicklungsrenner". Vorne Roggen hinein – hinten Polylactid heraus. www.kunststoffesynthetics.ch

- Anonymous (2000b): Polylactid auf dem Sprung zur Wirtschaftlichkeit. www.idw.tu.clausthal.de
- Anonymous (2000c): Pressemitteilung: Polylactid auf dem Sprung zur Wirtschaftlichkeit. www.dainet.de/fnr/de/ak/ak000902.html
- Anonymous (2001): Auf der Suche nach Super-Cellulasen. In: BioTimes, S. 9
- Anonymous (2001a): World butadiene supply to tighten. In: Oil and Gas Journal, S. 55
- Anonymous (2001b): Molke/Whey-Report. <http://www.sportnahrungsversand-store.purespace.de/whey.html>
- APME (1999, 2000): Eco-profiles of plastics and related intermediates (about 55 products). <http://lca.apme.org>
- Aristidou, A.; Penttilä, M. (2000): Metabolic engineering applications to renewable resource utilization. In: Current Opinion in Biotechnology, Nr. 11, S. 187-198
- Ast, A.; Sell, D. (1998): Einsatz von gentechnisch veränderten Organismen zur Verringerung von Umweltbelastungen. Forschungsbericht UBA-FB 98-111 zum Vorhaben 108 02 903. UBA-Texte 80/98. Berlin: Umweltbundesamt
- ATV (1998): Entsorgung der Rückstände aus Abscheideranlagen für Fette. In: Korrespondenz Abwasser 1998 45, Nr. 5, S. 971
- Babel, W.; Ackermann, J.-U.; Breuer, U. (2001): Physiology, Regulation, and Limits of the Synthesis of Poly(3HB). In: Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, S. 125-157
- Bader, H. J.; Nick, S.; Melle, I. (2001): Nachwachsende Rohstoffe "Die Natur als chemische Fabrik". Gülzow: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe
- BAfM (2001): Persönliche Mitteilung der Bundesanstalt für Milchforschung Kiel (BAfM), November 2001
- Banat, I. M.; Nigam, P.; Singh, D. et al. (1998): Review: Ethanol production at elevated temperatures and alcohol concentrations: Part I - Yeasts in general. In: World Journal of Microbiology and Biotechnology 14, S. 809-821
- Barba, D.; Beolchini, F.; Del Re, G. et al. (2001): Kinetic analysis of *Kluyveromyces lactis* fermentation on whey: batch and fed-batch operations. In: Process Biochemistry 36, S. 531-536

- Barbirato, F.; Himmi, E. H.; Conte, T. et al. (1998): 1,3-propanediol production by fermentation: An interesting way to valorize glycerin from the ester and ethanol industries. In: *Industrial Crops and Products* 7, S. 281-289
- Baumgarten, H. L. (1996): *Papiertechnik. Papiertechnisches Manuskript TUD-PTM*. Dresden: Selbstverlag für Papiertechnik
- Bayer, E. A.; Chanzy, H.; Lamed, R. et al. (1998): Cellulose, cellulases and cellulosomes. In: *Current Opinion in Structural Biology* 8, Nr. 5, S. 548-557
- Bekers, M.; Linde, R.; Danilevich, A. et al. (1999): Sugar beet diffusion juice and syrup as media for ethanol and levan production by *Zymomonas mobilis*. In: *Food Biotechnology* 13, Nr. 1, S. 107-119
- Bennett, G. N.; San, K.-Y. (2001): Microbial formation, biotechnological production and applications of 1,2-propanediol. In: *Applied Microbiology and Biotechnology* 55, Nr. 1, S. 1-9
- Berg, D. C. (1999): World Ethanol Production and Trade to 2000 and beyond. www.distill.com/berg
- Bergeron, P. (1996): Environmental Impacts of Bioethanol. In: *Handbook of Bioethanol*. Washington: Taylor & Francis, S. 89-104
- Bhat, M. K.; Bhat, S. (1997): Cellulose degrading enzymes and their potential industrial applications. In: *Biotechnology Advances* 15, S. 583-620
- Biebl, H.; Menzel, K.; Zeng, A.-P. et al. (1999): Microbial production of 1,3-propanediol. In: *Applied Microbiology and Biotechnology* 52, Nr. 3, S. 289-297
- Bilitewski, B.; Urban, A. (1999): Prognose der Entsorgungssituation für Siedlungsabfälle in der BRD im Jahre 2005. In: *Münsteraner Abfallwirtschaftstage*, S. 107-112
- BML (1999): *Statistisches Jahrbuch über Ernährung, Landwirtschaft und Forsten der Bundesrepublik Deutschland 1999*. Münster-Hiltrup: Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten
- BML (2000): *Statistisches Jahrbuch über Ernährung, Landwirtschaft und Forsten der Bundesrepublik Deutschland 2000*. Münster-Hiltrup: Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten

- BMU (1997): Beitrag der Biotechnologie zu einer nachhaltigen, umweltgerechten Entwicklung. Fachgespräch vom 17.12.1996 in Bonn. Bonn: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
- BMU (2000): Umwelt. Heft 11/2000. Berlin: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
- Bonnarme, P.; Gillet, B.; Sepulchre, A. M. et al. (1995): Itaconate biosynthesis in *Aspergillus terreus*. In: J. Bacteriol. 177, Nr. 12, S. 3573-3578
- Börgardts, P. (1996): Prozessentwicklung zur kombinierten Produktgewinnung und Abwasserreinigung am Beispiel der Milchsäureproduktion aus Molke. Dissertation. Stuttgart: Fraunhofer IRB Verlag
- Bray, R. (1998): Lactic Acid by Fermentation. <http://process-economics.com>
- Brellocks, A.; Kämpf, K.; Schmolke, A. et al. (2001): Substitution chemisch-technischer Prozesse durch biotechnische Verfahren am Beispiel ausgewählter Grund- und Feinchemikalien. FKZ 298 67 411. UBA-Texte 16/01. Berlin: Umweltbundesamt.
- Brenndörfer, M.; Dreiner, K.; Kaltschmitt, M. et al. (1994): Energetische Nutzung von Biomasse. Arbeitspapier 199. Darmstadt: KTBL
- Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) (1986): Antwort der Bundesregierung auf eine große Anfrage des Abgeordneten Carstensen. Bonn: Bundestagsdrucksache 10/5558
- Cameron, D. C.; Altaras, N. E.; Hoffman, M. L. et al. (1998): Metabolic Engineering of Propanediol Pathways. In: Biotechnology Progress 14, Nr. 1, S. 116-125
- Cammack, R.; Frey, M.; Robson, R. (Hrsg.) (2001): Hydrogen as a Fuel. Learning from Nature. London: Taylor & Francis
- Cantarella, M.; Spera, A.; Cantarella, L. et al. (1998): Acrylamide production in an ultrafiltration-membrane bioreactor using cells of *Brevibacterium imperialis* CBS 489-74. In: Journal of Membrane Science 147, S. 279-290
- CARGILL DOW (2000): Life cycle inventory as a process development tool. Präsentation von R. E. Conn. Würzburg: Süddeutsches Kunststoffzentrum (SKZ)
- CARGILL DOW (2001): Nature works - a new generation of biopolymers. Präsentation von E. Vink. 29 March 2001. Birmingham, United Kingdom

- Chen, G. Q.; Zhang, G.; Park, S. J. et al. (2001): Industrial scale production of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate). In: Applied Microbiology and Biotechnology 57, S. 50-55
- Choi, J.; Lee, S. Y. (1999): Factors affecting the economics of polyhydroxyalkanoate production by bacterial fermentation. In: Appl Microbiol Biotechnol 51, S. 13-21
- Choi, J.-I.; Lee, S. Y. (1997): Process analysis and economic evaluation for poly(3-hydroxybutyrate) production by fermentation. In: Bioprocess Engineering 17, S. 335-342
- Chotani, G.; Dodge, T.; Hsu, A. et al. (2000): The commercial production of chemicals using pathway engineering. In: Biochimica et Biophysica Acta 1543, S. 434-455
- Chua, H.; Yu, P. H. F. (1999): Production of Biodegradable Plastics from Chemical Wastewater – a Novel Method to Reduce Excess Activated Sludge Generated from Industrial Wastewater Treatment. In: Wat. Sci. Tech. 39, S. 273-280
- Claassen, P. A. M.; van Lier, J. B.; López Contreras, A. M. et al. (1999): Utilisation of biomass for the supply of energy carriers. In: Appl Microbiol Biotechnol 52, S. 741-755
- Claassen, P. A.; Budde, M. A.; López-Contreras, A. M. (2000): Acetone, Butanol and Ethanol Production from Domestic Organic Waste by Solventogenic Clostridia. In: Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology 2, Nr. 1, S. 39-44
- Colin, T.; Bories, A.; Moulin, G. (2000): Inhibition of *Clostridium butyricum* by 1,3-propanediol and during glycerol fermentation. In: Appl Microbiol Biotechnol 54, S. 201-205
- Cristiani-Urbina, E.; Netzahuatl-Munoz, A. R.; Manriquez-Rojas, F. J. et al. (2000): Batch and fed-batch cultures for the treatment of whey with mixed yeast cultures. In: Process Biochemistry 35, Nr. 7, S. 649-657
- Cromwick, A.-M.; Foglia, T.; Lenz, R. W. (1996): The microbial production of poly(hydroxyalkanoates) from tallow. In: Appl Microbiol Biotechnol 46, S. 464-469

- Currie, L. A.; Klinedinst, D. B.; Burch, R. et al. (2000): Authentication and dating of biomass components of industrial materials; links to sustainable technology. In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 172, S. 281-287
- Danner, H.; Braun, R. (1999): Biotechnology for the production of commodity chemicals for biomass. In: The Royal Society of Chemistry 28, S. 395-405
- Danner, H.; Madzingaidzo, L.; Hartl, A. et al. (1998b): Thermophilic fermentative production of lactic acid from C₅-sugars. (10th European Conference "Biomass for Energy and Industry"; Würzburg). Würzburg, S. 443-449
- Danner, H.; Neureiter, M.; Madzingaidzo, L. et al. (1998a): *Bacillus stearothermophilus* for the thermophilic production of L-Lactic acid. In: Applied Biochemistry and Biotechnology 70-72, S. 895-903
- Danner, H.; Ürmös, M.; Gartner, M. et al. (1998): Biotechnological Production of Acrylic Acid from Biomass. In: Applied Biochemistry and Biotechnology 70-72, S. 887-894
- Datta, R.; Tsai, S.-P. (1997): Lactic Acid Production and Potential Uses: A Technology and Economics Assessment. In: American Chemical Society, S. 224-236
- Datta, R.; Tsai, S.-P.; Bonsignore, P. et al. (1995): Technological and economic potential of poly(lactic acid) and lactic acid derivatives. In: FEMS Microbiology Reviews 16, S. 221-231
- de Carvalho Macedo, I. (1998): Greenhouse gas emission and energy balance in bioethanol production and utilization in Brazil. In: Biomass and Bioenergy 14, Nr. 1, S. 77-81
- de Koning, G. J. M.; Kellerhals, M.; van Meurs, C. et al. (1996): A process for the recovery of poly(hydroxyalkanoates) from pseudomonads. Part 2: Process development and economic evaluation. In: Bioprocess Engineering, Nr. 17, S. 15-21
- De Vuyst, L.; Degeest, B. (1999): Heteropolysaccharides from lactic acid bacteria. In: FEMS Microbiology Reviews 23, S. 153-177
- Deckwer, W.-D. (1995): Microbial conversion of glycerol to 1,3-propanediol. In: FEMS Microbiology Reviews 16, Nr. 2-3, S. 143-149

- Desai, R. P.; Harris, L. M.; Welker, N. E. et al. (1999): Metabolic flux analysis elucidates the importance of the acid-formation pathways in regulating solvent production by *Clostridium acetobutylicum*. In: Metabolic Engineering 1, Nr. 3, S. 206-213
- Domingues, L.; Lima, N.; Teixeira, J. A. (2001): Alcohol production from cheese whey-permeate using genetically modified flocculent yeast cells. In: Biotechnology and Bioengineering 72, Nr. 5, S. 507-514
- Dove, A. (2000): Experts disagree over color of biomass. In: Nature Biotechnology 18, S. 490
- Dubbert, W.; Dürkop, J. (2000): Stand der Möglichkeiten von prozessintegrierten biotechnischen Präventivtechniken zur Vermeidung oder zur Verminderung von Umweltbelastungen. Berlin. Arbeitsgespräch. UBA-Texte 4/00: Berlin: Umweltbundesamt
- Dubey, K.; Juwarkar, A. (2001): Distillery and curd whey wastes as viable alternative sources for biosurfactant production. In: World Journal of Microbiology and Biotechnology 17, Nr. 1, S. 61-69
- Dürkop, J.; Dubbert, W.; Nöh, I. (1999): Beitrag der Biotechnologie zu einer dauerhaft umweltgerechten Entwicklung. UBA-Texte 1/99. Berlin: Umweltbundesamt
- Dürre, P. (1998): New insights and novel developments in clostridial acetone/butanol/isopropanol fermentation. In: Appl Microbiol Biotechnol 49, S. 639-648
- Dwi, S.; Hirata, K.; Asada, Y. et al. (2001): Utilization of cyanobacterial biomass from water bloom for bioproduction of lactic acid. In: World Journal of Microbiology and Biotechnology 17, Nr. 3, S. 259-264
- EUWID (2001a): In: Europäischer Wirtschaftsdienst Recycling und Entsorgung vom 13.11.2001 11, Nr. 46, S. 14
- EUWID (2001b): In: Europäischer Wirtschaftsdienst Recycling und Entsorgung vom 9.10.2001 11, Nr. 41, S. 14
- Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe (FNR) (1997): Umweltverträgliche Holzaufschlussverfahren von Faako Pöyry Deutschland. Münster: Landwirtschaftsverlag GmbH (Nachwachsende Rohstoffe Band 8)

- Falbe, J.; Regnitz, M. (Hrsg.) (1989-1992): Römpp Chemie Lexikon. Vol. 1-6, Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag
- Faulds, C. B.; Bartolomé, B.; Gary, W. (1997): Novel biotransformations of agro-industrial cereal waste by ferulic acid esterases. In: *Industrial Crops and Products* 6, S. 367-374
- Felse, P. A.; Panda, T. (1999): Studies on applications of chitin and its derivatives. In: *Bioprocess Engineering* 20, S. 505-512
- Ferrari, M. D.; Bianco, R.; Froche, C. et al. (2001): Baker's yeast production from molasses/cheese whey mixtures. In: *Biotechnology Letters* 23, Nr. 1, S. 1-4
- Flaig, H. (1994): Die energetische Nutzung von Biomasse aus der Land- und Forstwirtschaft. Arbeitsbericht Nr. 16. S. 7-9. Stuttgart: Akademie für Technikfolgenabschätzung in Baden-Württemberg
- Foda, M. I.; Lopez-Leiva, M. (2000): Continuous production of oligosaccharides from whey using a membrane reactor. In: *Process Biochemistry* 35, Nr. 6, S. 581-587
- Fritsche, U.; Rausch, L.; Simon, K.-H. (1989): Gesamt-Emissions-Modell Integrierter Systeme (GEMIS). Darmstadt, Kassel: Öko-Institut, Universität Kassel
- Frost, J.; Draths, K. (1997): Synthesis of adipic acid from biomass-derived carbon sources. In: *Biotechnology Advances* 15, Nr. 1, S. 294
- Füchtenbusch, B.; Wullbrandt, D.; Steinbüchel, A. (2000): Production of polyhydroxyalkanoic acids by *Ralstonia eutropha* and *Pseudomonas oleovorans* from an oil remaining from biotechnological rhamnose production. In: *Applied Microbiology and Biotechnology* 53, Nr. 2, S. 167-172
- Gapes, J. R. (2000): The History of the Acetone-Butanol Project in Austria. In: *Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology* 2, Nr. 1, S. 5-8
- García-Ochoa, F.; Santos, V. E.; Casas, J. A. et al. (2000): Xanthan gum: production, recovery, and properties. In: *Biotechnology Advances* 18, S. 549-579
- Garg, S. K.; Jain, A. (1995): Fermentative Production of 2,3-butanediol: a review. In: *Bioresource Technology* 51, S. 103-109
- Gerngross, T. U. (1999): Can biotechnology move us toward a sustainable society? In: *Nature Biotechnology* 17, S. 541-544

- Gerngross, T. U.; Slater, S. C. (2000): Wie grün sind grüne Kunststoffe. In: Spektrum der Wissenschaft, Nr. 12, S. 59-63
- Gildberg, A.; Stenberg, E. (2001): A new process for advanced utilisation of shrimp waste. In: Process Biochemistry 36, S. 809-812
- Girbal, L.; Soucaille, P. (1998): Regulation of solvent production in *Clostridium acetobutylicum*. In: Trends in Biotechnology 16, S. 11-16
- Großmann, D.; Ide, I.; Mieth, A. et al. (1998): Stoffstrom-Managementkonzept für nativ-organische Rückstände - Chancen und Perspektiven für Schleswig-Holstein. Hamburg, Kiel: ÖKOPOL – Institut für Ökologie und Politik GmbH, FSÖ - Forschungsstelle für Ökotechnologie der Universität Kiel
- Grothe, E. (2000): Konzeption und Wirtschaftlichkeit der industriellen Glycerinvergärung zu 1,3-Propandiol. Düsseldorf: VDI Verlag GmbH (Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 17: Biotechnik/Medizintechnik)
- Guerra, N. P.; Pastrana, L. (2001): Enhanced nisin and pediocin production on whey supplemented with different nitrogen sources. In: Biotechnology Letters 23, Nr. 8, S. 609-612
- Gutierrez, N. A.; Maddox, I. S.; Schuster, K. C. et al. (1998): Strain comparison and medium preparation for the acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation process using a substrate of potato. In: Bioresource Technology 66, Nr. 3, S. 263-265
- Hagen, R. (2000): New process to reduce cost price of polylactide. In: Chemical Fibers International 50, S. 540-542
- Hakala, S.; Virtanen, Y.; Meinander, K. et al. (1997): Life-cycle assessment, comparison of biopolymer and traditional diaper systems. Technical Research Centre of Finland (VTT)
- Hakola, J. S. (1997): Industrial business opportunities for poly(lactic acid) biopolymers as a non-food application of agricultural production in Europe. Wageningen (NL): EC Symposium "Renewable Bioproducts; Industrial Outlets and Research for the 21st Century", S. 51-57
- Hall, D. O. (1997): Biomass energy in industrialised countries - a view of the future. In: Forest Ecology and Management 91, Nr. 1, S. 17-45
- Harms, H. (1998): Holz - ein vielseitiger Chemierohstoff. www.bmlf.gov.at

- Hasegawa, Y.; Tokuyama, T.; Lau, P. C. K. (2000): Towards the "greening" of adipic acid: genes are just the beginning. In: Polymer Preprints 41, Nr. 2, S. 1854
- Heming, M. (1999): The world glycerine market. http://www.dainet.de/fnr/ctvo/byproducts/heming_hbi.doc
- Heyde, M. (1998): Ecological considerations on the use and production of bio-synthetic biodegradable polymers. In: Polymer Degradation and Stability 59, S. 3-6
- Himmel, M. E.; Ruth, M. F.; Wyman, C. E. (1999): Cellulase for commodity products from cellulosic biomass. In: Current Opinion in Biotechnology 10, S. 358-364
- Hofvendahl, K. (1998): Fermentation of wheat starch hydrolysate by *Lactococcus lactis*: Factors affecting product formation. Dissertation.: Department of Applied Microbiology, Lund University, Lund, Sweden, 109 S.
- Hofvendahl, K.; Hahn-Hagerdal, B. (1997): L-Lactic acid production from whole wheat flour hydrolysate using strains of Lactobacilli and Lactococci. In: Enzyme and Microbial Technology 20, S. 301-307
- Hofvendahl, K.; Hahn-Hägerdal, B. (2000): Factors affecting the fermentative lactic acid production from renewable resources. In: Enzyme and Microbial Technology 26, Nr. 2-4, S. 87-107
- Holbert, A. (1997): Cargill, CSM's PURA Hold Groundbreaking For Lactic Acid Plants. www.cargill.com
- Hong, K.; Leung, Y. C.; Kwok, S. Y. et al. (2000): Construction of Recombinant *Escherichia coli* Strains for Polyhydroxybutyrate Production Using Soy Waste as Nutrient. In: Applied Biochemistry and Biotechnology 84, S. 381-390
- Hong, S. H.; Lee, S. Y. (2001): Metabolic flux analysis for succinic acid production by recombinant *Escherichia coli* with amplified malic enzyme activity. In: Biotechnology and Bioengineering 74, Nr. 2, S. 89-95
- Hösel, G.; Bilitewski, B.; Schenkel, W.; Schnurer, H. (Hrsg.) (2001): Müllhandbuch. Loseblatt-Ausgabe. Berlin: Erich Schmidt Verlag

- Hughes, J.; Armitage, Y. C.; Symes, K. C. (1998): Application of whole cell rhodococcal biocatalysts in acrylic polymer manufacture. In: *Antonie van Leeuwenhoek* 74, S. 107-118
- Hüsing, B.; Gießler, S.; Jaeckel, G. (1998): Stand der Möglichkeiten von prozeß-integrierten biotechnischen Präventivtechniken zur Vermeidung oder zur Verminderung von Umweltbelastungen. Berlin. UBA-Texte 68/98: Umweltbundesamt
- Hüsing, B.; Jaeckel, G.; Wörner, S. et al. (2000): The Introduction of Process-integrated Biocatalysts into Companies – Effect of Dynamics in Internal and External Networks. Sevilla: Institute for Prospective Technological Studies
- Hüttermann, A.; Mai, C.; Kharazipour, A. (2001): Modification of lignin for the production of new compounded materials. In: *Appl Microbiol Biotechnol* 55, S. 387-394
- Ishizaki, A.; Tanaka, K.; Taga, N. (2001): Microbial production of poly-D-3-hydroxybutyrate from CO₂. In: *Applied Microbiology and Biotechnology* 57, S. 6-12
- ISI (2001): Schreiben (e-mail) des Fraunhofer ISI an das Umweltbundesamt, FG III1.1 vom 17. Januar 2001
- Israilides, C.; Smith, A.; Scanlon, B. et al. (1999): Pullulan from Agro-industrial Wastes. In: *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews* 16, S. 309-324
- Iwaki, H.; Hasegawa, Y.; Teraoka, M. et al. (1999): Identification of a transcriptional activator (ChnR) and a 6-oxohexanoate dehydrogenase (ChnE) in the cyclohexanol catabolic pathway in *Acinetobacter sp.* Strain NCIMB 9871 and localization of the genes that encode them. In: *Applied and Environmental Microbiology* 65, Nr. 11, S. 5158-5162
- Jacobsen, S. (2000): Polylactide - Biologisch abbaubare Kunststoffe aus nachwachsenden Rohstoffen für neue Anwendungen. In: *Wechselwirkungen. Jahrbuch* 2000, S. 52-64
- Jones, D. T.; Shirley, M.; Wu, X. et al. (2000): Bacteriophage Infections in the Industrial Acetone Butanol (AB) Fermentation Process. In: *Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology* 2, Nr. 1, S. 21-26
- Kamm, B.; Kamm, M.; Richter, K. et al. (2000): Formation of Aminium Lactates in Lactic Acid Fermentation. In: *Acta Biotechnology* 20, Nr. 3-4, S. 289-304

- Kamm, B.; Kamm, M.; Soye, K. (1998): Die grüne Bioraffinerie - Ein ökologisches Technologiekonzept für regional nachhaltige Produktions- und Wertschöpfungsprozesse. Berlin: Verlag Gesellschaft für Ökologische Technologie und Systemanalyse e. V.
- Kessler, B.; Weusthuis, R. A.; Witholt, B. et al. (2001): Production of Microbial Polyesters: Fermentation and Downstream Processes. In: Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, S. 159-182
- Kheshgi, H. S.; Prince, R. C.; Marland, G. (2000): The Potential of Biomass Fuels in the Context of Global Climate Change: Focus on Transportation Fuels. In: Annual Review Energy Environment 25, S. 199-244
- Kim, B. S. (2000): Production of poly(3-hydroxybutyrate) from inexpensive substrates. In: Enzyme and Microbial Technology 27, S. 774-777
- Kim, B.-S.; O'Neill, B. K.; Lee, S.-Y. (2000): Increased poly(3-hydroxybutyrate) accumulation in recombinant *Escherichia coli* from whey by agitation speed control. In: Journal of Microbiology and Biotechnology 10, Nr. 5, S. 628-631
- Kumar, M. N. V. R. (2000): A review of chitin and chitosan applications. In: Reactive and Functional Polymers 46, S. 1-27
- Kurdikar, D.; Fournet, L.; Slater, S. C. et al. (2001): Greenhouse Gas Profile of a Plastic Material Derived from a Genetically Modified Plant. In: Journal of Industrial Ecology 4, Nr. 3, S. 107-122
- Kurita, K. (2001): Controlled functionalization of the polysaccharide chitin. In: Progress in Polymer Science 26, Nr. 9, S. 1921-1971
- Lee, P. C.; Lee, W. G.; Kwon, S. et al. (2000): Batch and continuous cultivation of *Anaerobiospirillum succiniciproducens* for the production of succinic acid from whey. In: Applied Microbiology and Biotechnology 54, Nr. 1, S. 23-27
- Lee, P. C.; Lee, W. G.; Lee, S. Y. et al. (2001): Succinic acid production with reduced by-product formation in the fermentation of *Anaerobiospirillum succiniciproducens* using glycerol as a carbon source. In: Biotechnology and Bioengineering 72, Nr. 1, S. 41-48
- Lee, S. Y.; Choi, J.-I. (1998): Effect of fermentation performance on the economics of poly (3-hydroxybutyrate) production by *Alcaligenes latus*. In: Polymer Degradation and Stability 59, S. 387-393

- Lee, S. Y.; Choi, J.-I. (2001): Production of Microbial Polyester by Fermentation of Recombinant Microorganisms. In: *Advances in Biochemical Engineering / Biotechnology*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, S. 183-207
- Leible, L.; Nieke, E.; Arlt, A. et al. (2000): Energetische Nutzung biogener Abfälle. In: *TA-Datenbank-Nachrichten* 9, Nr. 1, S. 53-65
- Li, K.; Frost, J. W. (1999): Microbial Synthesis of 3-Dehydroshikimic Acid: A Comparative Analysis of D-Xylose, L-Arabinose, and D-Glucose Carbon Sources. In: *Biotechnol. Prog.* 15, Nr. 5, S. 876-883
- Li, S.; Tuan, V. A.; Falconer, J. L. et al. (2001): Separation of 1,3-propanediol from glycerol and glucose using a ZSM-5 zeolite membrane. In: *Journal of Membrane Science* 191, Nr. 1-2, S. 53-59
- Liakopoulou-Kyriakides, M.; Psomas, S. K.; Kyriakidis, D. A. (1999): Xanthan gum production by *Xanthomonas campestris* w.t. fermentation chestnut extract. In: *Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology* 82, Nr. 3, S. 175-183
- Litchfield, J. H. (1996): Microbiological Production of Lactic Acid. In: *Advances in Applied Microbiology* 42, S. 45-95
- López, M. J.; Moreno, J.; Ramos-Cormenzana, A. (2001): *Xanthomonas campestris* strain selection for xanthan production from olive mill wastewaters. In: *Wat. Res.* 35, Nr. 7, S. 1828-1830
- Luck, T. (1996): Feasibility-Studie zur Abschätzung des Marktpotentials neuer Polyhydroxyfettsäuren (PHF) und Abschätzende Ökobilanzen zu Polymerwerkstoffen auf der Basis biologisch erzeugter Polyhydroxyfettsäuren. Kurzdarstellung der Ergebnisse der Studien. München: Fraunhofer-Institut für Lebensmitteltechnologie und Verpackung
- Lunt, J. (1998): Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. In: *Polymer Degradation and Stability* 59, S. 145-152
- Luo, C.; Brink, D. L.; Blanch, H. W. (2001): Identification of potential fermentation inhibitors in conversion of hybrid poplar hydrolyzate to ethanol. In: *Biomass and Bioenergy*, S. 1-14
- Lynch, J. (2001): BD monomer and elastomer production processes. In: *Chemico-Biological Interactions* 135-136, S. 147-153

- Madison, L. L.; Huisman, G. W. (1999): Metabolic Engineering of Poly(3-Hydroxyalkanoates): From DNA to Plastic. In: Microbiology and Molecular Biology Review 63, Nr. 3, S. 21-53
- Mai, C.; Schormann, W.; Hüttermann, A. (2001): Chemo-enzymatically induced copolymerization of phenolics with acrylate compounds. In: Appl Microbiol Biotechnol 55, S. 177-186
- Mai, C.; Schormann, W.; Hüttermann, A. et al. (2002): The influence of laccase on the chemo-enzymatic synthesis of lignin graft-copolymers. In: Enzyme and Microbial Technology 30, Nr. 1, S. 66-72
- Mansfield, S. D.; Mooney, C.; Saddler, J. N. (1999): Substrate and Enzyme Characteristics that Limit Cellulose Hydrolysis. In: Biotechn. Prog. 15, S. 804-816
- Maskow, T.; Babel, W. (2000): Calorimetrically recognized maximum yield of poly-3-hydroxybutyrate (PHB) continuously synthesized from toxic substrates. In: J. of Biotechnology 77, S. 247-253
- Maskow, T.; Babel, W. (2001): A calorimetrically based method to convert toxic compounds into poly-3-hydroxybutyrate and to determine the efficiency and velocity of conversion. In: Appl Microbiol Biotechnol 55, S. 234-238
- Mawson, A. J. (1993): Bioconversions for whey utilization and waste abatement. In: Bioresource Technology 47, S. 195-203
- Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg. (2001): Biotechnology: Environmental Technology for the Future. The Role of Biotechnology and Genetic Engineering in Integrated Product Policy. Stuttgart: Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg
- Mitchell, W. J. (1998): Physiology of Carbohydrate to Solvent Conversion by Clostridia. In: Advances in Microbial Physiology 39, S. 31-130
- Miyamoto, Y.; Ooi, T.; Kinoshita, S. (2000): Production of lactobionic acid from whey by *Pseudomonas sp.* LS13-1. In: Biotechnology Letters 22, Nr. 5, S. 427-430
- Moreno, J.; López, M. J.; Vargas-García, C. et al. (1998): Use of agricultural wastes for xanthan production by *Xanthomonas campestris*. In: Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology 21, S. 242-246

- Mostafa, N. A. (2001): Production of acetic acid and glycerol from salted and dried whey in a membrane cell recycle bioreactor. In: *Energy Conversion and Management* 42, S. 1133-1142
- Nakasaki, K.; Akakura, N.; Adachi, T. et al. (1999): Use of Wastewater Sludge as a Raw Material for Production of L-Lactic Acid. In: *Environmental Science and Technology* 33, S. 198-200
- Nghiem, N. P.; Davison, B. H.; Suttle, B. E. et al. (1998): Production of succinic acid by *Escherichia coli* ATCC 202021. (20th symposium on biotechnology for fuels and chemicals; Gatlingburg, Tennessee, USA). Gatlingburg, Tennessee, USA
- Niederösterreichische Landesregierung (1999): Einfluss von Forstwirtschaft, Landwirtschaft und Ernährung auf das Klima. St. Pölten
- Nimcevic, D.; Gapes, J. R. (2000): The acetone-butanol fermentation in pilot plant and pre-industrial scale. In: *Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology* 2, Nr. 1, S. 15-20
- Nolling, J.; Breton, G.; Omelchenko, M. V. et al. (2001): Genome sequence and comparative analysis of the solvent-producing bacterium *Clostridium acetobutylicum*. In: *Journal of Bacteriology* 183, Nr. 16, S. 4823-4838
- Nonato, R. V.; Mantelatto, P. E.; Rossel, C. E. V. (2001): Integrated production of biodegradable plastic, sugar and ethanol. In: *Applied Microbiology and Biotechnology* 57, S. 1-5
- NREL/DOE (2000): Bioethanol - Moving into the Marketplace. National Renewable Energy Laboratory (NREL) US Department of Energy (DOE)
- O'Brien, M. (2000): Cargill Dow LLC Breaks Ground on First World-Scale PLA Facility. www.cargilldow.com
- OECD (1998): Biotechnologie für umweltverträgliche industrielle Produkte und Verfahren. Wege zur Nachhaltigkeit in der Industrie. Paris: OECD Publications
- OECD (2001): The Application of Biotechnology to Industrial Sustainability. Paris: OECD Publications
- Ohman, J. (2000): Kunststoffe aus natürlichem Pflanzenzucker werden weltweit Realität. www.cdpoly.com

- Olabarrieta, I.; Forsström, D.; Gedde, U. W. et al. (2001): Transport properties of chitosan and whey blended with poly(ϵ -caprolactone) assessed by standard permeability measurements and microcalometry. In: *Polymer* 42, S. 4401-4408
- Oppermann-Sanio, F. B.; Steinbüchel, A. (2002): Occurrence, functions and biosynthesis of polyamides in microorganisms and biotechnological production. In: *Naturwissenschaften* 89, S. 11-22
- Palmqvist, E.; Hahn-Hägerdal, B. (2000a): Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition. In: *Bioresource Technology* 74, S. 25-33
- Palmqvist, E.; Hahn-Hägerdal, B. (2000b): Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. I: inhibition and detoxification. In: *Bioresource Technology* 74, S. 17-24
- Pandey, A.; Soccol, C. R.; Nigam, P. et al. (2000): Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. In: *Bioresource Technology* 74, Nr. 1, S. 69-80
- Papanikolaou, S.; Ruiz-Sanchez, P.; Pariset, B. et al. (2000): High production of 1,3-propanediol from industrial glycerol by a newly isolated *Clostridium butyricum* strain. In: *Journal of Biotechnology* 77, S. 191-208
- Papi, R. M.; Ekateriniadou, L. V.; Beletsiotis, E. et al. (1999): Xanthan gum and ethanol production by *Xanthomonas campestris* and *Zymomonas mobilis* from peach pulp. In: *Biotechnology Letters* 21, Nr. 1, S. 39-43
- Park, D. H.; Zeikus, J. G. (1999): Utilization of electrically reduced neutral red by *Actinobacillus succinogenes*: physiological function of neutral red in membrane-driven fumarate reduction and energy conservation. In: *Journal of Bacteriology* 181, Nr. 8, S. 2403-2410
- Parrer, G.; Schroll, G.; Gapes, J. R. et al. (2000): Conversion of Solvent Evaporation Residues from the AB-(Acetone-Butanol) Bioprocess into Bacterial Cells Accumulating Thermoplastic Polyester. In: *Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology* 2, Nr. 1, S. 81-86
- Patel, M. (2002): Environmental life cycle comparisons of biodegradable plastics. In: *Buchbeitrag in Vorbereitung*
- Patil, R. S.; Ghormade, V.; Deshpande, M. (2000): Chitinolytic enzymes: an exploration. In: *Enzyme and Microbial Technology* 26, S. 473-483

- Pehnt, M. (1999): Ökobilanz von Methanol aus Holz und Erdgas. In: Energiewirtschaftliche Tagesfragen 4, S. 246-252
- Perego, P.; Converti, A.; Del Borghi, A. et al. (2000): 2,3-Butanediol production by *Enterobacter aerogenes*: selection of the optimal conditions and application to food industry residues. In: Bioprocess Engineering 23, S. 613-620
- Perttunen, J.; Myllykoski, L.; Keiski, R. L. (2001): Lactic acid fermentation of hemicellulose liquors and their activated carbon pretreatments. In: Engineering and Manufacturing for Biotechnology. Kluwer Academic Publishers, S. 29-38
- Plate, K.; Demmer, W.; Buchholz, H. et al. (2001): Gewinnung von bovinem Lactoferrin aus Molke über Membranadsorber. In: Chemie Ingenieur Technik 73, S. 898-901
- Poirier, Y.; Nawrath, C.; Somerville, C. (1995): Production of Polyhydroxyalkanoates, a Family of Biodegradable Plastics and Elastomers, in Bacteria and Plants. In: Biotechnology 13, Nr. 2, S. 142-150
- Pötter, M.; Oppermann-Sanio, F. B.; Steinbüchel, A. (2001): Cultivation of bacteria producing polyamino acids with liquid manure as carbon and nitrogen source. In: Applied and Environmental Microbiology 67, Nr. 2, S. 617-622
- Prapulla, S. G.; Subhaprada, V.; Karanth, N. G. (2000): Microbial Production of Oligosaccharides: A Review. In: Advances in Applied Microbiology 47, S. 299-343
- Priefert, H.; Rabenhorst, J.; Steinbüchel, A. (2001): Biotechnological production of vanillin. In: Applied Microbiology and Biotechnology 56, S. 296-314
- Qureshi, N.; Blaschek, H. P. (2001): Evaluation of recent advances in butanol fermentation, upstream, and downstream processing. In: Bioprocess and Biosystems Engineering 24, S. 219-226
- Rättö, M.; Mustranta, A.; Siika-aho, M. (2001): Strains degrading polysaccharides produced by bacteria from paper machines. In: Applied Microbiology and Biotechnology 57, S. 182-185
- Recycling Magazin. (1997): Heft 4
- Rehm, B. H.; Valla, S. (1997): Bacterial alginates: biosynthesis and applications. In: Applied Microbiology and Biotechnology 48, Nr. 3, S. 281-288

- Riesmeier, J.; Koßmann, J.; Trethewey, R. et al. (1998): Production of novel polymers in transgenic plants. In: *Polymer Degradation and Stability* 59, S. 383-386
- Riscaldati, E.; Moresi, M.; Federici, F. et al. (2000): Effect of pH and stirring rate on itaconate production by *Aspergillus terreus*. In: *Journal of Biotechnology* 83, Nr. 3, S. 219-230
- Rosenberger, A. (2001): Optimierung und Bewertung der Produktion von Getreidekorngut als Rohstoff für die Bioethanolerzeugung. Dissertation. Stuttgart: Universität Hohenheim
- Rosenberger, A.; Kaul, H.-P.; Senn, T. et al. (2000): Improving the production of winter cereals for bioethanol by cultivation with varied intensity. In: *Journal of Agronomy and Crop* 185, Nr. 1, S. 55-65
- Rosenberger, A.; Kaul, H.-P.; Senn, T. et al. (2001): Improving the energy balance of bioethanol production from winter-cereals: the effect of crop production intensity. In: *Applied Energy* 68, S. 51-67
- Rosenberger, A.; Kaul, H.-P.; Senn, T. et al. (2002): Costs of bioethanol production from winter cereals: the effect of growing conditions and crop production intensity levels. In: *Industrial Crops and Products* 15, Nr. 2, S. 91-102
- Rosillo-Calle, F.; Cortez, L. A. B. (1998): Towards Proalcool II - A Review of the Brazilian Bioethanol Programme. In: *Biomass and Bioenergy* 14, Nr. 2, S. 115-124
- Rossano, R.; D'Elia, A.; Riccio, P. (2001): One-step separation from lactose: recovery and purification of major cheese-whey proteins by hydroxyapatite - a flexible procedure suitable for small- and medium-scale preparations. In: *Protein Expression and Purification* 21, Nr. 1, S. 165-169
- Rubio-Teixeira, M.; Arevalo-Rodriguez, M.; Lequerica, J. L. et al. (2000): Lactose utilization by *Saccharomyces cerevisiae* strains expressing *Kluyveromyces lactis* LAC genes. In: *Journal of Biotechnology* 84, Nr. 2, S. 97-106
- rubitec GmbH (2001): Potenzial der Biotechnologie im produktionsintegrierten Umweltschutz an den Hochschulen und Forschungseinrichtungen des Landes Nordrhein-Westfalen. Bochum: rubitec GmbH
- Rüdiger, C. (2000): Synthesen und Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten von Itaconsäurederivaten. Dissertation. Wuppertal: Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal

- Sabra, W.; Zeng, A.-P.; Deckwer, W.-D. (2001): Bacterial alginate: physiology, product quality and process aspects. In: Applied Microbiology and Biotechnology 56, S. 315-325
- Samuelov, N. S.; Datta, R.; Jain, M. K. et al. (1999): Whey fermentation by *Anaerobiospirillum succiniciproducens* for production of a succinate-based animal feed additive. In: Applied and Environmental Microbiology 65, Nr. 5, S. 2260-2263
- Schäfer, V. (1995): Effekte von Aufwuchsbedingungen und Anbauverfahren auf die Eignung von Korngut verschiedener Getreidebestände als Rohstoff für die Bioethanolproduktion. Dissertation. Stuttgart: Universität Hohenheim
- Schmidt, S.; Padukone, N. (1997): Production of lactic acid from wastepaper as a cellulosic feedstock. In: Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology 18, S. 10-14
- Schmitz, S.; Paulini, I. (1999): Bewertung in Ökobilanzen. UBA-Texte 92/99. Berlin: Umweltbundesamt
- Schügerl, K. (2000): Integrated processing of biotechnology products. In: Biotechnology Advances 18, S. 581-599
- Schwarz, W. H. (2001): The cellulosome and cellulose degradation by anaerobic bacteria. In: Applied Microbiology and Biotechnology 56, S. 634-649
- Seebach, D.; Fritz, M. G. (1999): Detection, synthesis, structure, and function of oligo(3-hydroxyalkanoates): contributions by synthetic organic chemists. In: International Journal of Biological Macromolecules 25, Nr. 1-3, S. 217-236
- Shahidi, F.; Arachchi, J. K. V.; Jeon, Y.-J. (1999): Food applications of chitin and chitosans. In: Trends in Food Science and Technology 10, S. 37-51
- Skraly, F. A.; Lytle, B. L.; Cameron, D. C. (1998): Construction and characterization of a 1,3-propanediol operon. In: Applied and Environmental Microbiology 64, Nr. 1, S. 98-105
- Solaiman, D. K. Y.; Ashby, R. D.; Foglia, T. A. (2001): Production of polyhydroxyalkanoates from intact triacylglycerols by genetically engineered *Pseudomonas*. In: Applied Microbiology and Biotechnology 56, S. 664-669

- Solaiman, D. K. Y.; Ashby, R. D.; Foglia, T. A. (2002): Physiological Characterization and Genetic Engineering of *Pseudomonas corrugata* for Medium-Chain-Length Polyhydroxyalkanoates Synthesis from Triacylglycerols. In: Curr Microbiol 44, Nr. 3, S. 189-195
- Son, H.; Park, G.; Lee, S. (1996): Growth-associated production of poly-beta-hydroxybutyrate from glucose or alcoholic distillery wastewater. In: Biotechnology Letters 18, S. 1229-1234
- Spreer, E. (1997): Molke und Molkeverwertung. In: Technologie der Milchverarbeitung. Hamburg: B. Behr's Verlag GmbH & Co., S. 487-503
- Statistisches Bundesamt (1996): Öffentliche Abfallbeseitigung 1993. Fachserie 19, Reihe 1.1. Wiesbaden: Statistisches Bundesamt
- Statistisches Bundesamt (1997): Abfallbeseitigung im produzierenden Gewerbe und in Krankenhäusern 1993. Fachserie 19, Reihe 1.2. Wiesbaden: Statistisches Bundesamt
- Statistisches Bundesamt (2001): Persönliche Mitteilung des Statistischen Bundesamtes vom 17.1.2001
- Steinbüchel, A.; Fuchtenbusch, B. (1998): Bacterial and other biological systems for polyester production. In: Trends in Biotechnology 16, Nr. 10, S. 419-427
- Steinbüchel, A.; Valentin, H. E. (1995): Diversity of bacterial polyhydroxyalkanoic acids. In: FEMS Microbiology Letters, Nr. 128, S. 219-228
- Stredansky, M.; Conti, E.; Navarini, L. et al. (1999): Production of bacterial exopolysaccharides by solid substrate fermentation. In: Process Biochemistry 34, S. 11-16
- Sutherland, I. W. (1998): Novel and established applications of microbial polysaccharides. In: Trends in Biotechnology 16, S. 41-46
- Sutherland, I. W. (1999): Microbial Polysaccharide Products. In: Biotechnology and Genetic Engineering Reviews 16, S. 217-229
- Sutherland, I. W. (2001): Microbial polysaccharides from Gram-negative bacteria. In: International Dairy Journal 11, S. 663-674
- Syu, M.-J. (2001): Biological production of 2,3-butanediol. In: Appl Microbiol Biotechnol 55, S. 10-18

- Tang, S. N.; Fakhru l-Razi, A.; Hassan, M. A. et al. (1999): Feasibility Study on the Utilisation of Rubber Latex Effluent For Producing Bacterial Biopolymers. In: *Art. Cells, Blood Subs., and Immob. Biotech.* 27, S. 411-416
- Teßmer, G. (1996): Lignin als Roh- und Hilfsstoff. Antrag von Gerd Teßmer u. a. (SPD) vom 26.6.1996, Drs 12/89 und Stellungnahme des Ministeriums Ländlicher Raum mit Schreiben vom 5.9.1996 Nr. Z(54)0141.5/15F
- Thompson, D. N.; Hamilton, M. A. (2001): Production of bacterial cellulose from alternate feedstocks. In: *Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology* 91-93, S. 503-513
- Tsao, G. T.; Cao, N. J.; Du, J. et al. (1999): Production of multifunctional organic acids from renewable resources. In: *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* 65, S. 243-280
- Tsigos, I.; Martinou, A.; Kafetzopoulos, D. et al. (2000): Chitin deacetylases: new, versatile tools in biotechnology. In: *Trends in Biotechnology* 18, S. 305-312
- UBA (1997): Daten zur Umwelt. Der Zustand der Umwelt in Deutschland. Berlin: Umweltbundesamt (Hrsg.) Ausgabe 1997
- UBA (2000): Daten zur Umwelt. Der Zustand der Umwelt in Deutschland 2000. Berlin: Erich Schmidt Verlag
- UBA (2001a): Persönliche Mitteilung vom 6. Februar 2001 durch das Umweltbundesamt, Fachgebiet III 1.1.
- UBA (2001b): Persönliche Mitteilung vom 17. Januar 2001 durch das Umweltbundesamt, Fachgebiet III 3.1.
- Ulgiati, S. (2001): A Comprehensive Energy and Economic Assessment of Biofuels: When „Green“ Is Not Enough. In: *Critical Reviews in Plant Sciences* 20, S. 71-106
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft
- van der Leij, F. R.; Withold, B. (1995): Strategies for the sustainable production of new biodegradable polyesters in plants: a review. In: *Can. J. Microbiol.* 41, S. 222-238

- van der Walle, G. A. M.; de Koning, G. J. M.; Weusthuis, R. A. et al. (2001): Properties, Modifications and Applications of Biopolyesters. In: *Advances in Biomedical Engineering/Biotechnology*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, S. 263-291
- van Kranenburg, R.; Boels, I. C.; Kleerebezem, M. (1999): Genetics and engineering of microbial exopolysaccharides for food: approaches for the production of existing and novel polysaccharides. In: *Current Opinion in Biotechnology* 10, S. 498-504
- van Wyk, J. P. H. (2001): Biotechnology and the utilization of biowaste as a resource for bioproduct development. In: *Trends in Biotechnology* 19, Nr. 5, S. 172-177
- Varadarajan, S.; Miller, D. J. (1999): Catalytic Upgrading of Fermentation-Derived Organic Acids. In: *Biotechn. Prog.* 15, S. 845-854
- vdp (1994): Papier'94. Ein Leistungsbericht der deutschen Zellstoff- und Papierindustrie. Bonn: Verband deutscher Papierfabriken e. V.
- Verband der Chemischen Industrie (1998): Responsible Care Bericht
- Wang, F.; Lee, S. Y. (1997): *Appl. Environ. Microbiol.* 63, S. 3703
- Wang, Z.-X.; Zhuge, J.; Fang, H. et al. (2001): Glycerol production by microbial fermentation: A review. In: *Biotechnology Advances* 19, S. 201-223
- Webster, N. A.; Ramsden, D. K.; Hughes, J. (2001): Comparative characterisation of two *Rhodococcus* species as potential biocatalysts for ammonium acrylate production. In: *Biotechnology Letters* 23, S. 95-101
- Weissermel, K.; Arpe, H.-J. (1998): Industrielle Organische Chemie. Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte. Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto: Wiley-VCH
- Welter, K. (2000): Biotechnische Produktion von Itaconsäure aus nachwachsenden Rohstoffen mit immobilisierten Zellen. Dissertation. Braunschweig: Technische Universität Carolo-Wilhelmina
- Wendlandt, K.-D.; Jechorek, M.; Helm, J. et al. (1998): Production of PHB with a high molecular mass from methane. In: *Polymer Degradation and Stability* 59, S. 191-194

- Wheals, A. E.; Basso, L. C.; Alves, D. M. G. et al. (1999): Fuel ethanol after 25 years. In: Trends in Biotechnology 17, S. 482-487
- Williams, S. F.; Martin, D. P.; Horowitz, D. M. et al. (1999): PHA applications: addressing the price performance issue; I. Tissue engineering. In: International Journal of Biological Macromolecules 25, Nr. 1-3, S. 111-121
- Willke, T.; Vorlop, K.-D. (2001): Biotechnological production of itaconic acid. In: Applied Microbiology and Biotechnology 56, S. 289-295
- Wintzer, D.; Leible, L.; Rösch, C. (1996): Wege zur umweltverträglichen Verwertung organischer Abfälle. Berlin: Studie des Instituts für Technikfolgenabschätzung und Systemanalyse (ITAS) im Forschungszentrum Karlsruhe. Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis, Bd. 97
- Witholt, B.; Kessler, B. (1999): Perspectives of medium chain length poly(hydroxyalkanoates), a versatile set of bacterial bioplastics. In: Current Opinion in Biotechnology, Nr. 10, S. 279-285
- Witt, U.; Yamamoto, M.; Seeliger, U. et al. (1999): Biologisch abbaubare Polymerwerkstoffe - nicht die Rohstoffquelle, sondern die chemische Struktur entscheidet über die Abbaubarkeit. In: Angewandte Chemie, Sonderdruck 111, S. 1540-1544
- Wittlich, P. (2001): Biotechnische Herstellung von 1,3-Propandiol aus Glycerin mit immobilisierten Zellen von *Clostridium butyricum* NRRL B-1024 und thermophilen Mikroorganismen. Dissertation. Braunschweig: Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
- Wittlich, P.; Themann, A.; Vorlop, K.-D. (2001a): Conversion of glycerol to 1,3-propanediol by a newly isolated thermophilic strain. In: Biotechnology Letters 23, S. 463-466
- Wittlich, P.; Willke, T.; Vorlop, K.-D. (2001b): Vom nachwachsenden Rohstoff zur Teppichbodenfaser. <http://www.verbraucherministerium.de/forschungsreport/rep1-99/teppich.html>
- WO96/17949 (1996): Municipal solid waste processing facility and commercial lactic acid production process. International Patent Application, S. 1-80
- Wong, A. L.; Chua, H.; Lo, W. H. et al. (2000): Synthesis of bioplastics from food industry wastes with activated sludge biomass. In: Water Science and Technology 41, Nr. 12, S. 55-59

- Wooley, R.; Ruth, M.; Glassner, D. et al. (1999): Process Design and Costing of Bioethanol Technology: A Tool for Determining the Status and Direction of Research and Development. In: *Biotechn. Prog.* 15, S. 794-803
- Wyman, C. E. (1994): Ethanol from lignocellulosic biomass: technology, economics, and opportunities. In: *Bioresource Technology* 50, S. 3-16
- Yamada, H. (1993): Microbial reactions for the production of useful organic compounds. In: *Chimia* 47, S. 69-74
- Yoo, S. D.; Harcum, S. W. (1999): Xanthan gum production from waste sugar beet pulp. In: *Bioresource Technology* 70, S. 105-109
- Yu, P. H. F.; Chua, H.; Huang, A.-L. et al. (1998): Conversion of food industrial wastes into bioplastics. In: *Applied Biochemistry and Biotechnology* 70-72, S. 604-614
- Yu, P. H.; Chua, H.; Huang, A.-L. et al. (1999a): Conversion of Industrial Food Wastes by *Alcaligenes latus* into Polyhydroxyalkanoates. In: *Applied Biochemistry and Biotechnology* 77, S. 445-454
- Yu, P. H. F.; Chua, H.; Huang, A. L. et al. (1999b): Transformation of industrial food wastes into polyhydroxyalkanoates. In: *Water Science and Technology* 40, Nr. 1, S. 365-370
- Zaldivar, J.; Nielsen, J.; Olsson, L. (2001): Fuel ethanol production from lignocellulose: a challenge for metabolic engineering and process intergration. In: *Appl Microbiol Biotechnol* 56, S. 17-34
- Zaleska, H.; Ring, S.; Tomasik, P. (2001): Electrosynthesis of potato starch-whey protein isolate complexes. In: *Carbohydrate Polymers* 45, S. 89-94
- Zanin, G. M.; Santana, C. C.; Bon, E. P. et al. (2000): Brazilian Bioethanol Program. In: *Applied Biochemistry and Biotechnology* 84-86, S. 1147-1161
- Zeikus, J. G.; Jain, M. K.; Elankovan, P. (1999): Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products. In: *Appl Microbiol Biotechnol* 51, S. 545-552
- Zeng, A.-P.; Hartlep, M.; Hußmann, W. et al. (2000): 1,3-propanediol - a bio-commodity from renewable resources. Braunschweig: GBF-Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, S. 493

- Zhang, H.; Neau, S. H. (2001): In vitro degradation of chitosan by a commercial enzyme preparation: effect of molecular weight and degree of deacetylation. In: Biomaterials 22, Nr. 12, S. 1653-1658
- Zinn, M.; Witholt, B.; Egli, T. (2001): Occurrence, synthesis and medical application of bacterial polyhydroxyalkanoate. In: Advanced Drug Delivery Reviews 53, S. 5-21

Anhang

Übersicht über die befragten Personen

- Prof. Dr. Wolfgang Babel, Umweltforschungszentrum Leipzig Halle GmbH, Sektion Umweltmikrobiologie, Leipzig
- Prof. Dr. Wolf-Dieter Deckwer, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, Bioverfahrenstechnik, Braunschweig-Völkenrode
- Dr. Grundmann, Statistisches Bundesamt, Wiesbaden, Geschäftsstelle Bonn
- Dr. Hermann Hansen, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, Gülzow
- Frau Dr. Birgit Kamm, Forschungsinstitut Bioaktive Polymersysteme (FI biopos e.V.), Teltow
- Dr. Christian Kiesner, Bundesanstalt für Milchforschung (BAfM), Kiel
- Dr. Michael Kühner, Trienekens AG, Viersen
- Dr. Ludwig Leible, Institut für Technikfolgenabschätzung und Systemanalyse (ITAS), Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
- Dr. Martin Patel, Department of Science, Technology and Society, Universität Utrecht, Utrecht, NL
- Dr. Klaus Richter, Agrartechnisches Institut Bornim, Potsdam
- Dr.-Ing. agr. Alexander Rosenberger, WLZ Raiffeisen AG, Biberach an der Riß
- Herr Rosenbusch, UBA, Berlin
- Dr. Norbert Schmitz, meo Consulting Team, Köln
- PD Dr. Thomas Senn, Institut für Lebensmitteltechnologie, Universität Hohenheim, Hohenheim
- Prof. Dr. Alexander Steinbüchel, Institut für Mikrobiologie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Münster
- Frau Prof. Dr. Wiltrud Treffenfeldt, DOW Deutschland, Schwalbach
- Prof. Dr. Walter Trösch, Fraunhofer-Institut für Grenzflächen und Bioverfahrenstechnik IGB, Stuttgart
- Prof. Dr. K.-D. Vorlop, FAL, Institut für Technologie und Biosystemtechnik, Braunschweig-Völkenrode
- Frau Dr. Weinmann, Institut für Kunststofftechnologie, Universität Stuttgart, Stuttgart
- Prof. Dr. Bernard Witholt, Institut für Biotechnologie, ETH Zürich, Zürich, Schweiz

Teilnehmerinnen und Teilnehmer am UBA-Fachgespräch

"Biotechnologische Herstellung von Wertstoffen aus Reststoffen"
am 31.1.2002 im Umweltbundesamt, Berlin-Spandau

- Prof. Dr. Wolfgang Babel, Umweltforschungszentrum Leipzig Halle GmbH, Sektion Umweltmikrobiologie, Leipzig
- Herr Wolfgang Beier, Umweltbundesamt, FG III 2.5, Berlin
- Dr. Steffen Daebeler, Abteilungsleiter Projektmanagement, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, Gülzow
- Prof. Dr. Wolf-Dieter Deckwer, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, Bioverfahrenstechnik, Braunschweig-Völkenrode
- Dr. Wolf Drechsler, Umweltbundesamt, FG III 2.3, Berlin
- Herr Johannes Drotleff, Umweltbundesamt, FG III 2.3, Berlin
- Dr. Wolfgang Dubbert, Umweltbundesamt, FG III 1.1, Berlin
- Dr. Timon Gruber, Fraunhofer-Institut für Holzforschung, Wilhelm-Klauditz-Institut, Braunschweig
- Frau Dr. Bärbel Hüsing, Fraunhofer-Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung, Karlsruhe
- Dr. Klaus Menrad, Fraunhofer-Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung, Karlsruhe
- Dr. Martin Mieschendahl, Umweltbundesamt, FG III 1.1, Berlin
- Frau Dr. Steffi Richter, Umweltbundesamt, FG III 2.3, Berlin
- Frau Dr. Züleyha Iyimen-Schwarz, Umweltbundesamt, FG I 1.4, Berlin
- Dr. Hansgeorg Sengewein, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Referat N II 4: Umweltangelegenheiten der Bio- und Gentechnik, Bonn
- Prof. Dr. Alexander Steinbüchel, Institut für Mikrobiologie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Münster
- Prof. Dr. Walter Trösch, Fraunhofer-Institut für Grenzflächen und Bioverfahrenstechnik IGB, Stuttgart
- Prof. Dr. K.-D. Vorlop, FAL, Institut für Technologie und Biosystemtechnik, Braunschweig-Völkenrode
- Herr L. Wilkening, Kraul & Wilkening u. Stelling KG KWST, Hannover

Programm des UBA-Fachgesprächs

Programm

bis 13.00 Uhr	Anreise der Teilnehmerinnen und Teilnehmer Gelegenheit zum Mittagessen in der Kantine des UBA
13.00 – 13.15 Uhr	Beginn der Veranstaltung Begrüßung Vorstellung der UBA-Aktivitäten zur Biotechnologie
13.15 – 13.45 Uhr	Vorstellungsrunde der Teilnehmerinnen und Teilnehmer
13.45-14.15 Uhr	Präsentation der Projektergebnisse durch Fraunhofer ISI
14.15-14.45 Uhr	Diskussion des Vortrags und Arbeitspapiers anhand der Leitfragen <ul style="list-style-type: none"> • Inwieweit sind die identifizierten biotechnischen Verfahren und Reststoffverwertungswege (Kap. 5 und 6 des Arbeitspapiers) vollständig? • Wo sehen Sie Erläuterungs-, Ergänzungs- und Korrekturbedarf?
14.45-15.00 Uhr	Kaffeepause
15.00-16.30 Uhr	Diskussion der Thesen (Kap. 7 des Arbeitspapiers) anhand der Leitfragen <ul style="list-style-type: none"> • Inwieweit teilen Sie die in den Thesen vertretenen Einschätzungen? Wo sehen Sie Differenzierungs-, Modifizierungs- und Ergänzungsbedarf? • Welche Konsequenzen ergeben sich aus der Studie? • Welche Empfehlungen für die Forschung, für Unternehmen und für die Politik sind aus der Studie abzuleiten? Welche Maßnahmen halten Sie für geeignet? • Welche Aspekte halten Sie für wichtig, die hier nicht angesprochen wurden?
ab 16.30 Uhr	Ende der Veranstaltung; Abreise der Teilnehmer