

Emma Ritzi und Boris Habermann

Spezialtenside für die Gewässer- und Bodensanierung auf Basis biogener Reststoffe – TiNasid[®]

Ziel des laufenden Forschungsvorhabens ist, neue native Tenside auf der Basis von biogenen Reststoffen – hauptsächlich tierischen Nebenprodukten – zu entwickeln. Die Arbeiten knüpfen direkt an die Ergebnisse eines Vorlaufforschungsprojektes zum Thema an, welches 2009 abgeschlossen wurde.

Die Tenside sollen insbesondere für die Anwendung bei der biologischen Bodensanierung und als Dispersionsmittel für die Gewässersanierung formuliert werden. Der Aufbau der Tenside aus verknüpften Fetten/Fettsäuren und Peptiden/Aminosäuren tierischer Herkunft zu einem definierten Gemisch soll, über die Benetzungs- und Dispersionseigenschaften hinaus, auch einen 100 %igen schnellen biologischen Abbau garantieren. Die Tenside dürfen – im Gegensatz zu einigen petrochemischen Vergleichstensiden – keine toxischen Eigenschaften besitzen. Es soll ein vermarktungsfähiges, tensidbasiertes Produkt entwickelt werden, wofür es ein spezielles Herstellungsverfahren und genaue Anwendungsempfehlungen für den Kunden gibt. Dieses Spezialtensid – TiNasid[®] – wird vom Institut für Agrar- und Stadtökologische Projekte an der Humboldt-Universität zu Berlin (IASP) entwickelt.

Hintergrund

Für eine umfassende stoffliche Nutzung der in Biomassen tierischer Herkunft enthaltenen Wertstoffpotenziale stehen gegenwärtig wenig geeignete Technologien und nur sehr eingeschränkt marktreife Produkte zur Verfügung. Verarbeitetes tierisches Eiweiß der Kategorie 3 [1] wird bekanntlich neben der Verwendung als Tierfutter auch als Düngemittel oder im ungünstigsten Fall thermisch (Verbrennung) verwertet. Während für die Verwertung tierischer Fette zwischenzeitlich eine Reihe von innovativen sowie wirtschaftlich interessanten Technologien und auch Produkten eingeführt wurde, gibt es auf dem Gebiet der stofflichen Nutzung der Proteingehalte der Ausgangsmaterialien kaum Fortschritte. Das Material stellt in Deutschland, Europa und der Welt eine beachtliche, bisher weitgehend vernachlässigte Rohstoffquelle dar, die ihrer Erschließung harret. Für eine proteinbezogene stoffliche Verwertung sind allein in Deutschland derzeit jährlich fast 700.000 t eiweißreiches Material verfügbar (Tabelle 1).

In einem Kooperationsprojekt Berliner Firmen entstand die Idee, Tiermehl stärker zu fraktionieren und so ein weiteres, noch ungenutztes Stoffpotenzial zu erschließen. In dem Vorlaufforschungsprojekt „Enzymatische Aufbereitung fett- und proteinreicher Abprodukte“ hat das IASP ein Verfahren zur Abtrennung des im Tiermehl enthaltenen Restfettes entwickelt. Neben der Gewinnung

weiterer Wertstoffe (Fettsäuren, Glycerin) aus Tiermehl gelang es erstmals, eine Beeinflussung der Aufschlussreaktionen bzw. Trennschritte in nachgeschalteten Verfahrensstufen durch unerwünschte Nebenreaktionen unter Beteiligung des im Tiermehl verbliebenen Restfettes zu vermeiden. Solche Nebenreaktionen führen zu einer Verminderung der Produktausbeute und zu einer Beeinträchtigung der Produktqualität. Das Hauptziel des genannten Vorlaufprojektes war es, die Grundlagen für eine breite Palette von Applikationsmöglichkeiten der gewonnenen Produkte zu schaffen.

Erzeugnisse im Jahr 2011 [t]	
Proteine Kategorie 1	237.069
Proteine Kategorie 2	32.265
Proteine Kategorie 3	421.110
Summe Proteine	690.444
Tierfett Kategorie 1	126.105
Tierfett Kategorie 2	14.558
Tierfett Kategorie 3	298.536
Schmalz/Talg	126.338
Summe Fett	565.537

Tab. 1: Erzeugnisse aus tierischen Nebenprodukten (Quelle: <http://www.stn-vvtn.de>)

Verschiedene Verwertungswege wurden in dem zurückliegenden Vorhaben geprüft – u.a. die Entwicklungsmöglichkeit von Tensiden auf der Grundlage dieser Tiermehl-Spaltprodukte. Aus den beiden Produkten Fettsäuren und Peptid-Aminosäuregemisch, die bei dem entwickelten Verfahren anfallen, soll künftig ein Tensid oder Tensidgemisch für den Einsatz bei der biologischen Boden- und Gewässersanierung hergestellt werden.

Für die Entfernung von Altlasten und bei der Sanierung von Havariefällen werden diverse Verfahren der biologischen Bodensanierung angewendet. Gegenüber thermischen und chemisch-physikalischen Verfahren haben diese den entscheidenden Vorteil, dass die zu sanierenden Böden in ihrem Aufbau und Gefüge weitgehend erhalten bleiben. Die Verfahren können sowohl in-situ als auch on-site erfolgen. Das Ziel ist, eine vollkommene Mineralisierung der Schadstoffe zu Wasser und Kohlendioxid zu erreichen. Dazu können die am Standort angesiedelten und an das entsprechende Milieu adaptierten Mikroorganismen genutzt werden. In der Praxis erfolgt der Schadstoffabbau nicht immer zufriedenstellend. Entscheidend für den biologischen Abbau ist die sogenannte Bioverfügbarkeit der Schadstoffe für die vorhandenen geeigneten Mikroorganismen. Die Bioverfügbarkeit der Kontaminationen wird durch die Löslichkeit der Schadstoffe und die Art der Bodenmatrix beeinflusst. Durch eine gezielte Zugabe von oberflächenaktiven Substanzen, den Tensiden, kann eine bessere Verfügbarkeit der Schadstoffe erreicht und dadurch eine schnellere und erhöhte Abbauleistung gewährleistet werden. „Wirkungsweise und Sanierungserfolg sind stark abhängig von der Auswahl und Art des für den Einzelfall geeigneten Tensids.“[2] Das heißt, für diesen Anwendungsbereich sind speziell designte und getestete Tenside erforderlich.

Zielstellung des Forschungsprojektes

Das Ziel des Vorhabens ist, ein innovatives Tensidsystem auf Basis natürlicher Rohstoffe von einem oder mehreren Tensiden (Kombination) aus tierischen Nebenprodukten herzustellen, die bei dem Einsatz in mineralölkontaminierten (MKW) Böden und Gewässern zur Beschleunigung des mikrobiologischen Abbaus und zur Erhöhung des Abbaugrades führen. Hierzu sollen auf der Basis von in Tiermehl enthaltenen Fettsäuren, Peptiden und Aminosäuren Tenside hergestellt werden. Gleichzeitig ist zu prüfen, ob ein konkurrenzfähiges Produkt für den Einsatz bei der mikrobiologischen Bodensanierung bzw. ein Dispersionsmittel für Ölhavarien auf den Meeren bereitgestellt werden kann. Die Tenside auf der Basis natürlicher Rohstoffe müssen mehrere Eigenschaften besitzen – z.B. gute Löslichkeit sowie eine schnelle und vollständige Abbaubarkeit – und dürfen keine toxischen Nebenwirkungen aufweisen. Durch die Nutzung optimaler Ausgangskomponenten können die Tenside bei deren Zersetzung zusätzlich als Nährstoffquelle für die MKW abbauenden Mikroorganismen dienen.

Zusammenfassend sind die Ziele des Projektes:

- Ein *Produkt* – ein Tensid auf Basis natürlicher Rohstoffe (TiNasid[®] – Tierisches Natives Tensid),
- ein optimales *Verfahren* zur Herstellung des Produktes und
- Empfehlungen zur optimalen *Anwendung* des Produktes in der Praxis.

Ausgangsstoffe

Tenside sind grenzflächenaktive Stoffe mit einem hydrophoben (an hydrophobe Grenzflächen adsorbierenden) und einem hydrophilen (Wasserlöslichkeit bedingenden) Molekülteil. Als Ausgangsmaterial für den hydrophoben Teil wurde unterschiedlich behandeltes Tierfett eingesetzt. Die Basis für den hydrophilen Teil war größtenteils das so genannte Anipect[®]. Anipect ist ein Tiermehlprodukt, das in einer Thermo-Druck-Hydrolyse behandelt wurde, in diesem Fall mit unterschiedlichen Temperaturen und Wirkungszeiten. Danach ist das Material über eine Gefrier-trocknung bzw. auch über eine Sprühtrocknung aufbereitet worden. Die Komponenten auf Tiermehlbasis wurden unterschiedlich miteinander kombiniert. Durch Amidierungsreaktionen wurde eine breite Palette von Tensiden hergestellt (Abbildung 1). Gleichzeitig wurden auch die Amidierungsbedingungen variiert, um den Prozess zu optimieren und vor allem die Ausbeute zu erhöhen. Bis jetzt konnten ca. 75 unterschiedliche Tenside hergestellt werden.

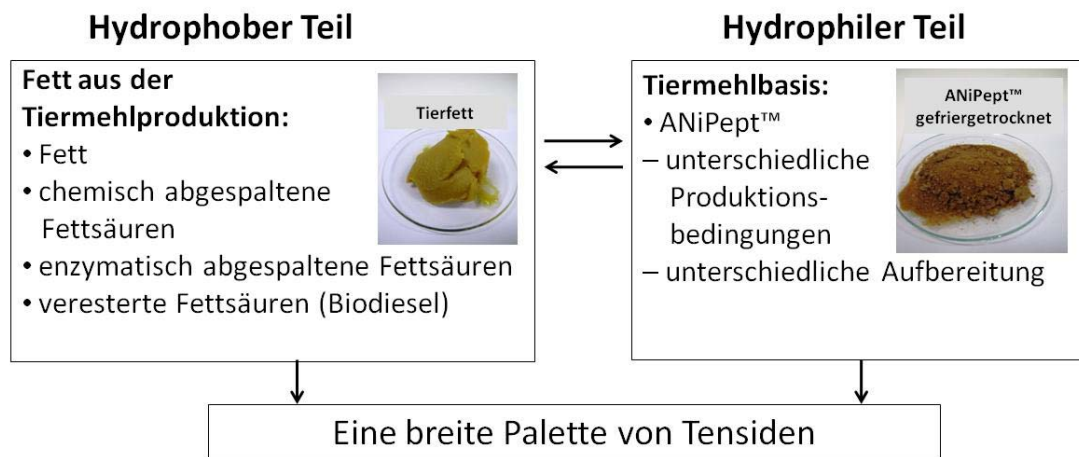


Abb. 1: Aufbau der Tenside

Charakterisierung der Tenside

Eine der wichtigsten Aufgaben in der ersten Phase des Projekts war eine effektive Charakterisierung der hergestellten Tenside. Die Eigenschaften der hergestellten Tenside wurden mit unterschiedlichen Verfahren ermittelt. Die im Rahmen des Projekts produzierten Tenside, das Ausgangsmaterial sowie kommerzielle Tenside wurden getestet und miteinander verglichen. Als Vergleichstenside wurden ein ‚grünes‘ Tensid auf der Basis nachwachsender Rohstoffe sowie ein reines synthetisches Tensid ausgewählt. Somit konnte eine schnelle Beurteilung der Tenside durchgeführt und die Tenside bzw. das Herstellungsverfahren entsprechend optimiert werden. Die Tenside waren hauptsächlich nach folgenden Eigenschaften zu charakterisieren.

Die *Oberflächenspannung*, *Grenzflächenspannung* und der *CMC-Wert* wurden mittels eines Tensiometers bestimmt, das auf dem Prinzip der Ringmethode arbeitet. Bei der Zugabe von Tensiden zu Wasser wird die Oberflächenspannung bzw. Grenzflächenspannung herabgesetzt. Für alle hergestellten Tenside wird als erstes die Oberflächenspannung bestimmt, um eine schnelle Beurteilung der Tensideigenschaften zu ermöglichen. Parallel dazu erfolgte die Bestimmung der kritischen Mizellkonzentration (CMC-Wert). Für einige Tenside wurde zusätzlich die Grenzflächenspannung (Wasser/Hexan) gemessen. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Bestimmung der Oberflächenspannung bzw. Grenzflächenspannung dargestellt. Die hergestellten Tenside auf der Basis von Tiermehl weisen sehr gute Tensideigenschaften auf und sind mit den getesteten kommerziellen Tensiden vergleichbar. Tenside, die die Oberflächenspannung von Wasser auf Werte von 25 bis 35 mN/m senken, haben sehr gute Tensideigenschaften. [3] Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden die Tenside miteinander verglichen. Diejenigen Tenside, welche die besten Eigenschaften aufwiesen, vor allem hinsichtlich einer niedrigen Oberflächenspannung, wurden ausgewählt und weiter untersucht.

	Oberflächenspannung [mN/m]	Grenzflächenspannung [mN/m]
Wasser	72	43
kommerzielle Tenside		
Synthetisches Tensid	30	23
Grünes Vergleichstensid	32	23,5
hergestellte Tenside		
TiNasid [®]	26-35	15-23

Tab. 2: Oberflächen- und Grenzflächenspannungen der Tenside

Die *Toxizität* der Tenside ist für den späteren Einsatz im Boden wichtig. Viele Tenside, insbesondere synthetische Tenside auf Basis von Erdöl, zeigen häufig eine bakteriostatische, zum Teil auch toxische Wirkung auf die Bodenflora. Als Folge wird der aerobe Abbauprozess durch die Mikroorganismen verlangsamt. Deshalb wurde die Toxizität der Tenside in einem frühen Stadium durch einen Bakterienleuchttest geprüft. In Abbildung 2 sind die Ergebnisse des Leuchtbakterientests dargestellt.

Eine mögliche Hemmung der Biolumineszenz von ausgewählten marinen Bakterien durch Schadstoffe soll hierdurch erkennbar werden. Eine Verdünnungsreihe mit den Tensiden bzw. den Ausgangsmaterialien wird hergestellt und die Hemmung in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt. TiNasid[®] wirkt im Vergleich am wenigsten toxisch auf die Bakterien. Besonders im

Vergleich zu den kommerziellen Tensiden hat TiNasid[®] einen viel geringeren toxischen Effekt auf die Bakterien.

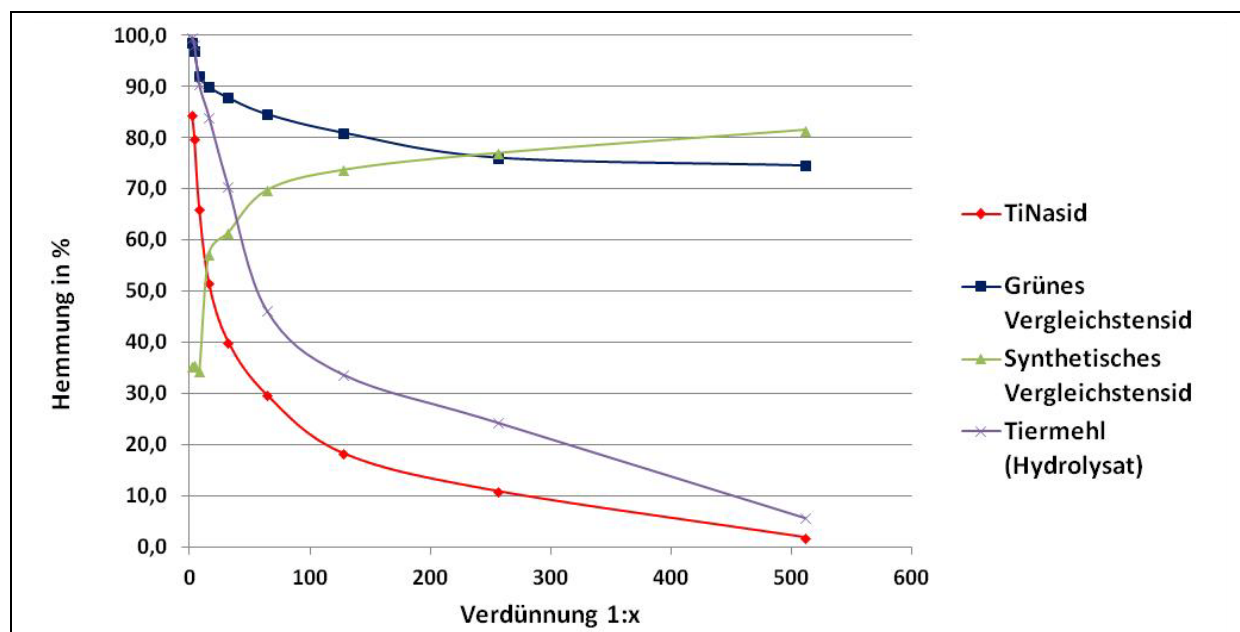


Abb. 2: Ergebnisse des Leuchtbakterientests

Die *biologische Abbaubarkeit* der Tenside wurde über den CSB-Wert bestimmt, eine so genannte BSB₂₈-Bestimmung nach Leithe. Im Regenwasser (Animpfmateriale) wurde Tensid in einer Konzentration von 1 g/l gelöst. Die Proben wurden 28 Tage bei 22 °C abgedunkelt unter Umgebungsluftaustausch ohne Rühren gelagert. Der CSB-Wert wurde am Tag 0 und Tag 28 bestimmt. Auch hier hat TiNasid[®] gute Ergebnisse gezeigt: TiNasid[®] erreicht den höchsten Abbau mit 79 %, beispielsweise im Vergleich mit dem grünen Vergleichstensid (38 %). Zusätzlich werden die Tenside nach DIN EN ISO 9888 „Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium“ untersucht. Zur Zeit laufen die ersten Inkubationsversuche. Eine Abbaubarkeit von > 80 % ist in der Tensidverordnung vorgegeben.

Weitere Ergebnisse

Zur konkreten Bewertung der Eigenschaften der hergestellten Tenside für eine spätere Anwendung sollen mehrere Degradationsversuche durchgeführt werden. Erste Untersuchungen – sogenannte Schüttelkolbenversuche (siehe Abbildung 3) – sind mit einem Gemisch aus Boden, Wasser und Tensid durchgeführt worden. Der eingesetzte Boden wurde künstlich mit Diesel kontaminiert und mehrere Monate stehen gelassen. Zum Vergleich wurden kommerzielle Tenside eingesetzt und geprüft. Die Kolben wurden 24 h geschüttelt. Als Indikator für die Wirkung der Tenside dient die Abnahme der MKW-Konzentration. In Abbildung 3 sind die Ergebnisse der ersten Schüttelkolbenversuche dargestellt.

Zwei unterschiedliche TiNasid[®]-Tenside wurden eingesetzt. Bei der Zugabe von TiNasid[®] wird eine 75 %ige Auswaschung der Schadstoffe erreicht. Die Ergebnisse belegen auch, dass die Waschaktivität durch den Zusatz von TiNasid[®] deutlich erhöht wird und mit dem Vergleichstensid vergleichbar ist.

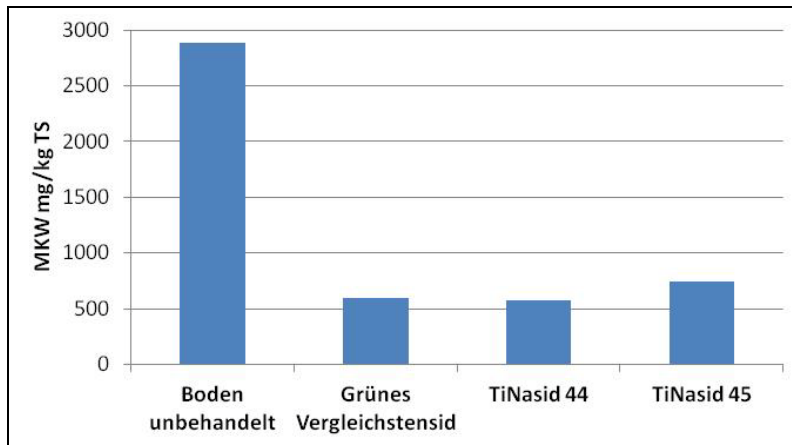


Abb. 3: Restkonzentration von MKW (Mineralölkohlenwasserstoff) im Boden mit oder ohne Tensid nach Schüttelkolbenversuch (44 und 45 bezeichnen die interne Nummerierung der hergestellten Tenside)

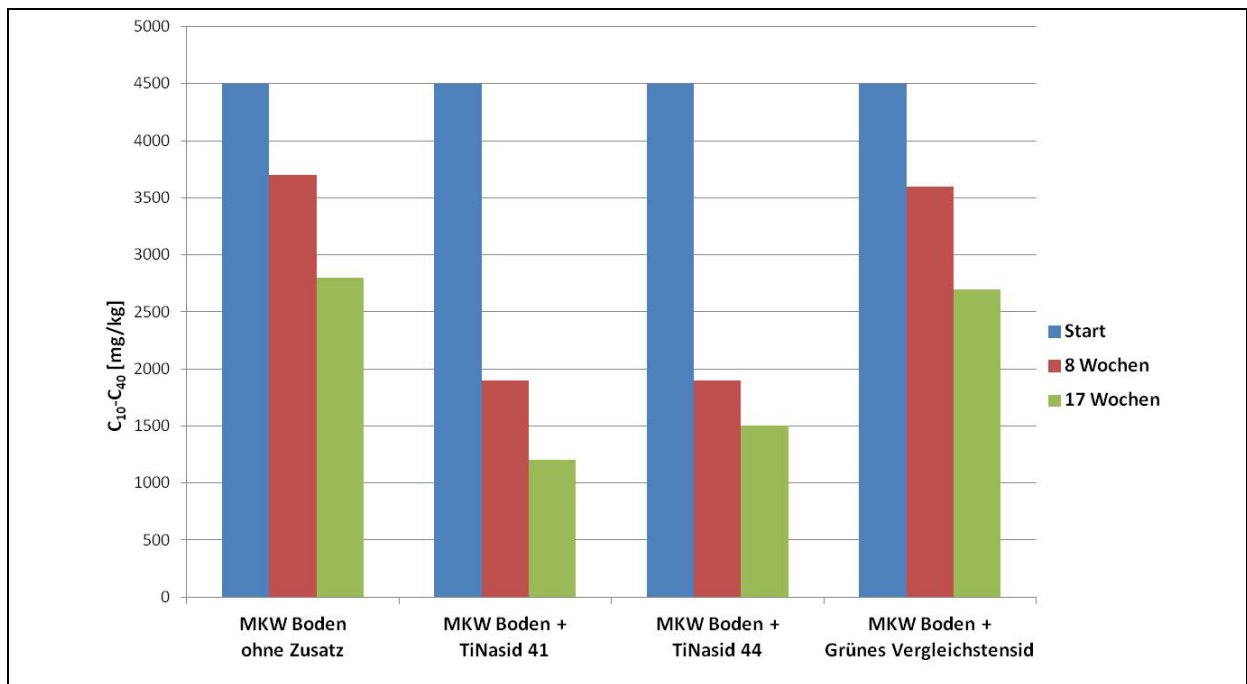


Abb. 4: Abbau der Schadstoffe im Bodenatmungsversuch (41 und 44 bezeichnen die interne Nummerierung der hergestellten Tenside)

Als zweites wurden sogenannte Bodenatmungsversuche durchgeführt. In einem am Institut vorhandenen Gerät zur Messung der Bodenatmung (CarbO₂bot), wurde 50 g Boden mit TiNasid[®], ohne TiNasid[®] bzw. mit einem Vergleichstensid 17 Wochen aerob inkubiert. Die Bodenatmung wurde über die CO₂-Bildung durch die Änderung der Leitfähigkeit der Kalilauge (CO₂-Absorber) in den Versuchsansätzen bestimmt. Die Mineralölkohlenwasserstoffkonzentration wurde zu Beginn, nach 8 Wochen und nach 17 Wochen gemessen. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 4.

Die Ergebnisse belegen, dass die Zugabe von TiNasid[®] die Abbaugeschwindigkeit von MKW im Vergleich zum Einsatz der Vergleichstenside deutlich fördert. Bei Zugabe von TiNasid[®] wird ca. 70 % der Schadstoffe abgebaut, ohne Zusatzstoffe ca. 38 % und bei Zugabe des Vergleichstensids ca. 40 %. Derzeit laufen weitere Versuche zur Optimierung der Zugabe der Tensidmenge.

Zusammenfassung – Was wurde bisher erreicht?

Entsprechend der Ausgangsüberlegungen zu Beginn des Projektes konnte ein geeignetes Verfahren – bestehend aus einer Kombination chemischer Syntheseschritte – zur Herstellung der gewünschten Tenside entwickelt werden. Bei den Tensiden handelt es sich nicht um Natrium- bzw. Kaliumsalze der Fettsäuren (Seifen), sondern um Verbindungen der Fettsäuren mit Aminosäuren bzw. Peptiden (Amide). Das Verfahren zur Herstellung konnte hinsichtlich der Produkt- und Herstellungsparameter (Zusammensetzungsverhältnisse, Produkteigenschaften, Ausbeuten, Reaktionszeiten und -temperaturen usw.) im Labormaßstab optimiert werden. Aus einer Palette von ca. 40 verschiedenen, hergestellten Tensidmustern wurde eine vorläufig optimale Variante bestimmt, welche für alle weiteren Untersuchungen eingesetzt wird: TiNasid[®]. Diese Vorzugsvariante konnte im Vergleich zu Produkten anderer Mitbewerber in seinen Eigenschaften genauer charakterisiert und verbessert werden.

Zusammenfassend zeichnet sich TiNasid[®] besonders durch folgende Eigenschaften aus:

- Gute physikalische Eigenschaften (Oberflächen- und Grenzflächenaktivität, Waschaktivität),
- geringe Toxizität,
- gute biologische Abbaubarkeit,
- Beschleunigung des Abbaus von Mineralölkohlenwasserstoffen in kontaminierten Böden.

Ausblick

Die Entwicklungsarbeiten dauern noch an. So müssen weitere Versuche u.a. zur weiteren Optimierung und Anpassung des Herstellungsverfahrens durchgeführt werden, was für die spätere Kostenoptimierung im Großmaßstab von entscheidender Bedeutung ist. Es ist ein Scale-Up der Herstellung um den Faktor 10 geplant, um feststellen zu können, ob die Ergebnisse problemlos auf größere Maßstäbe übertragbar sind.

Untersuchungen zur Wirkung der hier entwickelten Tenside im Anwendungsfall stehen erst am Anfang. Erste Versuche zum Abbauverhalten der Bodenkontaminationen unter aeroben Bedingungen wurden bereits erfolgreich durchgeführt, müssen aber wiederholt werden. Andere Abbauprobversuche in Form von Säulenversuchen und Versuchen im Technikumsmaßstab stehen noch an. Am Ende der Projektlaufzeit steht für das IASP der Technologietransfer an geeignete bzw. interessierte Partner aus der Industrie im Mittelpunkt des Interesses.

Eine Anwendung von TiNasid[®] ist nicht nur für die Bereiche der Boden- und Gewässersanierung denkbar, sondern auch für andere typische Tensidanwendungen, z.B. als Spezialreiniger. In Tabelle 3 ist gezeigt, wie groß der Markt für Tenside und speziell für Tenside aus biogenen Rohstoffen ist.

	Jahr 2000 [4]	Jahr 2005 [5]	Jahr 2006 [6]
Westeuropäischer Markt Tenside	2.000.000 t		3.000.000 t
Anteil Wasch- und Reinigungsmittel	54 %		
Anteil industrielle und gewerbliche Reiniger	10 %		
Anteil Kosmetik	9 %		
Anteil Textil- und Lederhilfsmittel	8 %		
Anteil sonstige Anwendungen	19 %		
Europäischer Markt Grüne Tenside		1.200.000 t	
Weltmarkt Grüne Tenside		10.000.000 t	

Tab. 3: Marktentwicklung Tenside/Grüne Tenside

Insgesamt ist zu erkennen, dass der ‚Tensidmarkt‘ ein Wachstumsmarkt ist, dass die Wasch- und Reinigungsmittel ca. die Hälfte des Marktes ausmachen und dass der europäische Markt für ‚grüne‘ Tenside in Europa mit 1.200.000 t/Jahr (2005) sehr groß ist. Zur Zeit wird der Markt noch von petrochemischen Produkten dominiert, zukünftig aber zunehmend durch ‚grüne‘, biogene Tenside ersetzt bzw. erweitert.

Literatur

- [1] gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1069 / 2009
- [2] Innovative In-Situ-Sanierungsverfahren. Arbeitshilfe – H1-13. Ingenieurtechnischer Verband für Altlastenmanagement und Flächenrecycling e.V. (ITVA). Juni 2010
- [3] Lang, S. et al.: Comparison of interfacial active properties of glycolipids for microorganisms. Surfactants in Solution, Vol. 2 (1984) S. 1365-1376. Plenum Publishing Corporation, New York
- [4] Winnacker, K.; Küchler, L.; Dittmeyer, R.: Ernährung, Gesundheit, Konsumgüter. In: Technische Chemie. Bd. 8, Wiley-VCH, 2005
- [5] Marktanalyse Nachwachsende Rohstoffe. Fachagentur für nachwachsende Rohstoffe (FNR). Gülzow 2006
- [6] Hauthal, H. G.: Fortschritte bei Tensiden – Innovationen der letzten fünf Jahre. Tenside, Nachhaltigkeit: Rohstoffe, Produkte, Prozesse. SÖFW-Journal, 6-2008

[09.08.12]

Anschrift der Autoren:

Dipl.-Ing. Emma Ritzi
Institut für Agrar- und Stadtökologische Projekte (IASP)
an der Humboldt-Universität zu Berlin
Philippstr. 13, Haus 16
D – 10115 Berlin
emma.ritzi@agrار.hu-berlin.de