

Tierreststoffverwertung

Verwertung von Reststoffen aus
Schlachtung und Fleischverarbeitung
mit hoher Wertschöpfung

G. Braunegg et al.

Berichte aus Energie- und Umweltforschung

60/2006

Impressum:

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber:
Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie
Radetzkystraße 2, 1030 Wien

Verantwortung und Koordination:
Abteilung für Energie- und Umwelttechnologien
Leiter: DI Michael Paula

Liste sowie Bestellmöglichkeit aller Berichte dieser Reihe unter <http://www.nachhaltigwirtschaften.at>

Tierreststoffverwertung

Verwertung von Reststoffen aus Schlachtung und
Fleischverarbeitung mit hoher Wertschöpfung

Projektleitung

Gerhart Braunegg, *ARENA c/o Institut für
Biotechnologie und Bioprozesstechnik, TU Graz*

Projektmitarbeiter

Martin Mittelbach, Bernd Nebel
Institut für Chemie, KFU Uni Graz

Gerhart Braunegg, José Neto
Institut für Bioprozesstechnik, TU Graz

Franz Stelzer, Hubert Fasl, Stefan Kontur
Institut für Organisch-chemische Technologie, TU Graz

Michael Narodoslawsky, Anneliese Niederl, Daniel Sandholzer
*Institut für Ressourcenschonende und Nachhaltige Systeme,
TU Graz*

Graz, März 2006

Ein Projektbericht im Rahmen der Programmlinie



Impulsprogramm Nachhaltig Wirtschaften

Im Auftrag des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie

Vorwort

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts aus der Programmlinie FABRIK DER ZUKUNFT. Sie wurde im Jahr 2000 vom Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie im Rahmen des Impulsprogramms Nachhaltig Wirtschaften als mehrjährige Forschungs- und Technologieinitiative gestartet. Mit der Programmlinie FABRIK DER ZUKUNFT sollen durch Forschung und Technologieentwicklung innovative Technologiesprünge mit hohem Marktpotential initiiert und realisiert werden.

Dank des überdurchschnittlichen Engagements und der großen Kooperationsbereitschaft der beteiligten Forschungseinrichtungen und Betriebe konnten bereits richtungsweisende und auch international anerkannte Ergebnisse erzielt werden. Die Qualität der erarbeiteten Ergebnisse liegt über den hohen Erwartungen und ist eine gute Grundlage für erfolgreiche Umsetzungsstrategien. Anfragen bezüglich internationaler Kooperationen bestätigen die in FABRIK DER ZUKUNFT verfolgte Strategie.

Ein wichtiges Anliegen des Programms ist es, die Projektergebnisse – seien es Grundlagenarbeiten, Konzepte oder Technologieentwicklungen – erfolgreich umzusetzen und zu verbreiten. Dies soll nach Möglichkeit durch konkrete Demonstrationsprojekte unterstützt werden. Deshalb ist es auch ein spezielles Anliegen die aktuellen Ergebnisse der interessierten Fachöffentlichkeit zugänglich zu machen, was durch die Homepage www.FABRIKderZukunft.at und die Schriftenreihe gewährleistet wird.

Dipl. Ing. Michael Paula
Leiter der Abt. Energie- und Umwelttechnologien
Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Kurzfassung (2 Seiten).....	2
2.	Abstract (1 Page)	4
3.	Kurzfassung (6 Seiten).....	5
	Motivation und Ausgangspunkt.....	5
	Problemstellung und wissenschaftlich-technische Herausforderung.....	6
	Ergebnisse und Ausblick	8
4.	Abstract (5 Pages)	11
	Motivation and Starting Point.....	11
	Problem Definition and Scientific Challenge	12
	Results and outlook	13
5.	Einleitung	16
	5.1. Problembeschreibung und Vorarbeiten	16
	5.2. Schwerpunkt der Arbeit.....	17
	5.3. Einpassung in die Programmlinie „Fabrik der Zukunft“	18
	5.4. Aufbau des Endberichtes.....	19
6.	Ziele des Projektes Tierreststoffverwertung	20
7.	Inhalte und Ergebnisse der Arbeitsmodule	21
	7.1. Modul Hydrolyse und biotechnologische Verwertung von Schlachtabfällen	21
	7.2. Modul Entfettung und Charakterisierung der Fette	31
	7.3. Modul chemische Proteinverwertung und Biokomposite	43
	7.4. Modul Prozesssynthese und ökologische Prozessbewertung	70
8.	Beitrag des Projektes zu den Zielen und Übereinstimmung mit den Leitprinzipien der „Fabrik der Zukunft“	86
	8.1. Beitrag zu den Zielen der „Fabrik der Zukunft“	86
	8.2. Übereinstimmung mit den Leitprinzipien der „Fabrik der Zukunft“	87
9.	Schlussfolgerungen.....	90
	9.1. Erkenntnisgewinn und Erkenntnisverbreitung.....	90
10.	Ausblick und Empfehlungen	92
11.	Verzeichnis der Tabellen	93
12.	Verzeichnis der Abbildungen.....	94

1. Kurzfassung (2 Seiten)

Reststoffe aus Schlachtung und Fleischproduktion stellen einen komplexen, in großen Mengen anfallenden nachwachsenden Rohstoff dar. Aufgrund des Auftretens der BSE Krise und der Maul- und Klauenseuche ist zudem der existierende Markt für Tiermehl als Tierfutter gänzlich zusammengebrochen.

Das vorliegende Projekt, das sich als Konzeptforschung mit Wirtschaftsbeteiligung versteht, ist in enger Kooperation mit Wirtschaftsbetrieben aus dem Bereich der Anlagenplanung, einem Schlachthof und einem Endverbraucher – Betrieb angelegt. Konkret soll das Projekt ein umfassendes Nutzungskonzept für Tierreststoffe entwickeln, das

- sicher im Sinne der Gesundheitsrisiken,
- wirtschaftlich vorteilhaft im Sinne der Steigerung der Wertschöpfung entlang der gesamten Nutzungskette und
- ökologisch vertretbar

ist.

Die Arbeit im Projekt wurde in vier verschiedenen Modulen durchgeführt, die jeder für sich einen wesentlichen Nutzungsaspekt betrachteten:

Modul 1: Hydrolyse und biotechnologische Nutzung (Prof. Braunegg und Mitarbeiter)

Modul 2: Entfettung und Charakterisierung der Fette (Prof. Mittelbach und Mitarbeiter)

Modul 3: Chemische Verwertung von Tierreststoffen bzw. Hydrolysaten (Prof. Stelzer und Mitarbeiter)

Modul 4: Erstellung des optimalen Nutzungsnetzwerkes (Prof. Narodoslawksy und Mitarbeiter)

In den technologischen Modulen wurde eine Reihe von Verwertungswegen untersucht. Ein Resultat dieser Untersuchungen war, dass Schlachtabfälle durch einfache Hydrolyse zu einer Fettfraktion und einer Fraktion, die reich an Aminosäuren ist, verarbeitet werden können. Die letztere kann zur Produktion von biologisch abbaubaren Kunststoffen, den Polyhydroxyalkanoaten (PHA) verwendet werden. Aus der Fettfraktion kann Biodiesel hergestellt werden. Aus PHA wurden zu Testzwecken Pflanztöpfe hergestellt.

Metall-Klebstoffe sowie auch Mulchfolien aus Bio-Kunststoff sind weitere interessante Produkte, die aus Schlachtabfällen hergestellt werden können. Auf diesen Gebieten ist aber noch zusätzliche Entwicklungsarbeit nötig, um einen gangbaren industriellen Prozess anbieten zu können.

Zusätzlich wurden Kunststoff-Kompositmaterialien mit PHA und bis zu 20 % Tiermehl als Füllstoff hergestellt und getestet. Diese haben hervorragende mechanische Eigenschaften gezeigt, und Formteile waren einfach herzustellen. Die Prozesssynthese hat optimale Prozesswege für die Verwendung von Schlachtabfällen aufgezeigt. Die Resultate zeigen,

dass für die einzelnen Fraktionen unterschiedliche Verarbeitungswege eingeschlagen werden müssen, um optimale ökonomische Ergebnisse erzielen zu können. Die Produktion von Biodiesel und PHA versprechen aber die profitabelsten Alternativen zu sein, da sie auch gegenüber Preisschwankungen unterschiedlichster Produkte am wenigsten anfällig sind.

Das Projekt hat gezeigt, dass Schlachtabfälle im hochpreisigen Produktionsbereich eingesetzt werden können. Außerdem wird bei der industriellen Nutzung von Schlachtabfällen das Risiko der Verbreitung von BSE minimiert, da alle aufgezeigten Produktionswege zumindest einen Schritt beinhalten, der eventuell vorhandene Prionen zerstört. Die Verwertung von Schlachtabfällen hat auch ökologische Vorteile und wird wirtschaftlich unter anderem dadurch interessant, dass die Kosten für die Entsorgung wegfallen.

2. Abstract (1 Page)

Residues from slaughtering and meat production constitute a large and complex renewable resource. Due to the emergence of BSE and foot and mouth disease the existing market for this resource, namely the production of meat and bone meal (MBM) for fodder, has broken down. This project looks for alternative utilization pathways for animal residues that are safe, ecologically sound and economically viable.

Work within the project was organized in four modules:

- hydrolysis and biotechnological utilization of proteins
- extraction, utilization and characterization of fats from slaughtering residues
- chemical conversion and development of compound materials
- process synthesis and ecological process evaluation

In the technological modules a number of utilization pathways have been pursued. A result from this work is that slaughtering residues may be directly hydrolyzed without extraction of fats, leading to a fat phase and a phase rich in amino acids. The latter can be utilized to produce a polyhydroxyalcanoate (PHA), a biopolymer. The former can be utilized to produce biodiesel.

Adhesives for metals as well as mulch folios have been identified as interesting additional technologies. However in these fields additional research is necessary to develop viable processes. In addition composites with PHA and up to 20 % of MBM as filler have been produced and tested. They showed excellent mechanical properties and were easy to form.

Process synthesis identified optimal pathways for the utilization of slaughtering residues. The results show that special fractions of the residues will go to different utilization pathways in order to optimize the overall profit. Depending on the relative prices of the products, different utilization structures win out. However biodiesel production and PHA production seem to be stable utilization pathways that are robust against changes in prices of various products.

The ecological evaluation shows that products from slaughtering residues will have advantages in terms of environmental pressures compared to conventional products for the same applications on the base of fossil raw materials.

In general the project shows that slaughtering residues may be utilized on a high price level. Industrial utilization will minimize the risk for spreading BSE as all pathways have at least one step that destroys prions. It will also lead to environmental advantages and will reduce the economic burden on animal production as costs for disposal may be saved.

3. Kurzfassung (6 Seiten)

Motivation und Ausgangspunkt

Die Motivation zur Durchführung des Projektes „Tierreststoffverwertung – Verwertung von Reststoffen aus Schlachtung und Fleischverarbeitung mit hoher Wertschöpfung“ (Projektnummer 807910) entstand durch die BSE-Krise am Anfang dieses Jahrhunderts. Diese Krise machte deutlich, dass der bisher eingeschlagenen Weg der Verwertung von Tierreststoffen, über die Produktion von Tiermehl und Talg und den weitgehenden Wiedereinsatz des Tiermehls in der Tierhaltung als Futterkomponente, nicht nachhaltig war. Das Auftreten von BSE (Bovine Spongiforme Enzephalopathie) bei Rindern (bzw. von Scrapie bei Schafen) zeigte die Risiken der Verfütterung von Proteinfutter aus tierischen Quellen an pflanzenfressende Nutztiere auf. Das Auftreten von Creutzfeld-Jakobs-Syndrom Erkrankungen bei Menschen nach dem Genuss von infizierten Fleischprodukten rief schließlich die politischen Entscheidungsträger auf nationaler und europäischer Ebene auf den Plan, die diese Praxis wesentlich einschränkten und weitgehend abstellten.

Diese Situation warf zwei grundsätzliche Probleme auf: Einerseits wurde dadurch eine empfindliche Proteinlücke für die Tierhaltung in Europa gerissen, da Tiermehl als sichere Futterquelle ausfiel. Andererseits wurden die Reststoffe aus der Schlachtung von einem geschätzten Rohstoff zu einem Problemstoff degradiert, dessen Lagerung und sichere Entsorgung die Landwirtschaft ebenso wie alle folgenden Sektoren in der Fleischverwertung empfindlich belasteten. Vor diesem Hintergrund begannen Arbeiten zur sicheren industriellen Verwertung von Tierreststoffen im Jahre 2000. Dazu wurde an der TU Graz eine Task Force gegründet, deren erster Bericht (Braunegg 2002¹) im Jahre 2002 mit dem Forschungspreis des Landes Steiermark für Beiträge zur Lösung des Tiermehlproblems ausgezeichnet wurde. Aufbauend auf diese ersten Arbeiten wurde vom Land Steiermark das Projekt „Zukunftsfähige Technologien auf Basis von Tiermehl“ gefördert². In diesem Projekt wurden erste wertvolle Ergebnisse erarbeitet, die den Weg für eine sinnvolle Nutzung von Tierreststoffen ebnen sollten. Das vorliegende Projekt baut in wesentlichen Teilen sowohl methodisch als auch im Hinblick auf die gewählten Verwertungsschienen auf diesem Vorprojekt auf.

Der grundsätzliche Ansatz des vorliegenden Projektes ist es, Tierreststoffe nicht als zu entsorgende Abfälle sondern als wertvolle Kuppelprodukte der Tierhaltung anzusehen, deren Nutzung an strenge hygienische Rahmenbedingungen gebunden ist. Tierische Biomasse ist

¹ Braunegg G., Steiner W., Narodoslawsky M., Riedl R., Schnitzer H., Binder L., Fruhwirth O., Stelzer F., Kern W., Saf R., Murkovic M., Eichinger R., Endbericht Task Force – „Sichere Technische Verwertung von Tiermehl“, TU Graz 2002

² ARENA: Zukunftsfähige Technologien auf Basis Tiermehl; Endbericht, Steirischer Zukunftsfonds, ARENA 2004

eine von der Natur mit großem Aufwand bereitgestellte Rohstoffquelle. Aus der Sicht nachhaltiger Entwicklung ist es daher nicht verantwortbar, diese Rohstoffe ungenutzt zu entsorgen, oder aber auf der geringst möglichen Verwertungsstufe (der thermischen Entsorgung) zu nutzen. Die „Umleitung“ dieser Stoffströme aus der Nahrungsmittelkette heraus in den Bereich der stofflichen Nutzung ist daher ein Gebot der ökologischen Effizienz, ebenso wie ein Gebot der gesellschaftlichen Entwicklung zu einer besseren Gesundheitsvorsorge „an der Quelle“. Darüber hinaus besteht die wirtschaftliche Notwendigkeit die Wertschöpfungskette der Landwirtschaft zu optimieren.

Aus der Sicht der Verfahrensentwicklung stellen Abfälle von Schlachthöfen und Fleischverarbeitungsbetrieben eine interessante, kontinuierlich verfügbare Rohstoffquelle dar. Sie sind, wie viele andere nachwachsende Rohstoffe, eine komplexe Rohstoffquelle, die eine Vielzahl an technologischen Nutzungswegen eröffnet. Obwohl die Reststoffe aus der Tierschlachtung und Fleischverarbeitung als „billige“ Rohstoffe betrachtet werden können, die momentan sogar einen negativen Preis haben (da man für die Entsorgung bezahlen muss) entstehen bei der industriellen Nutzung beträchtliche Kosten durch die Verarbeitung des Materials. Das Problem ist, ein Netzwerk von Prozessen zu finden, die das ökonomische Potential der Rohstoffe voll ausnützen und gleichzeitig die Bedingungen der Gesundheitssicherheit erfüllt.

Das Projekt, das sich als Konzeptforschung mit Wirtschaftsbeteiligung versteht, ist in enger Kooperation mit Wirtschaftsbetrieben aus dem Bereich der Anlagenplanung (BDI – Biodiesel International) bzw. die entlang der Wertschöpfungskette angesiedelt (Salzburger Vieh- und Fleischvermarktungs GmbH; Gartenbau HERNETH) sind, angelegt. Konkret soll das Projekt eine umfassendes Nutzungskonzept für Tierreststoffe entwickeln, das

- sicher im Sinne der Gesundheitsrisiken,
- wirtschaftlich vorteilhaft im Sinne der Steigerung der Wertschöpfung entlang der gesamten Nutzungskette und
- ökologisch vertretbar

ist.

Problemstellung und wissenschaftlich-technische Herausforderung

Tierreststoffe sind typische Massenreststoffe. Dies bedeutet, dass Verwertungsschienen auch auf Massenprodukte führen müssen. Der Weg in den Markt für low-volume-high-price Produkte ist daher einerseits durch die große Menge der Rohstoffe, andererseits aber auch durch die komplexe Zusammensetzung der Tierreststoffe beschränkt: der Aufwand, aus diesen komplexen Rohstoffen hochwertige Inhaltsstoffe zu isolieren ist meist höher, als diese Produkte synthetisch bereit zu stellen.

Das gesamte Aufkomme an Nebenprodukten aus der Schlachtung kann aus folgender Darstellung für Österreich abgelesen werden:

Tabelle 1 Aufteilung der Abfälle nach Gewebeklassen und Anfall nach Tierart [in t] (Riedl, 2003)

	Rind	Schwein	Summe
Muskelgewebe	15.106	28.744	43.850
Drüsengewebe	1.835	4.885	6.720
M&D-Inhalt	-	21.605	21.605
Darmschleim	-	4.274	4.274
Rinderfüße	6.998	-	6.998

Tabelle 1 zeigt, dass allein in Österreich aus der Schlachtung selbst beträchtliche, kontinuierliche Reststoffmengen anfallen. Der Anfall von Reststoffen aus der weiteren Fleischverarbeitung ist nicht annähernd so genau anzugeben, da in diesem Sektor die Vielfalt der beteiligten Akteure viel größer ist. Es ist jedoch anzunehmen, dass der Anfall auch in diesem Bereich von ähnlicher Größenordnung ist. Obwohl die hier entstehenden Reststoffmengen beeindruckend sind, so sind sie doch nicht vergleichbar mit jenen Mengen, die typisch in der chemischen Grundstoffindustrie verarbeitet werden. In diesem Sektor sind die Produktmengen im Bereich von Millionen Tonnen pro Jahr. Damit müssen die Nutzungsstrategien für Tierreststoffe auf das wirtschaftlich sehr herausfordernde Marktsegment der hochwertigen Massenprodukte abzielen.

Eine zweite Herausforderung besteht in der Notwendigkeit, gesundheitliche Risiken durch Prionen (die Erreger von BSE) auszuschließen. Sicherheit kann hier nur gewährleistet werden, wenn sichergestellt ist, dass alle Proteine bis unter die Molekülgröße der Prionen abgebaut werden. Als Grenze kann eine Obergrenze des Molekulargewichtes von 30 kDa angenommen werden. Dies bedeutet, dass in jedem Fall ein Schritt zur Reduktion der Molekülgröße (etwa durch Hydrolyse) oder ein thermischer Behandlungsschritt (Rendering) der weiteren Verarbeitung der Tierrestmassen vorgeschaltet werden muss. Die Herausforderung besteht nun darin, den optimalen Grad des Abbaus zu finden: Wird auf zu kleine Moleküle abgebaut (wie etwa in der thermischen Vergasung) so verliert man die Möglichkeit, die Syntheseleistung der Natur zu nutzen. In diesem Fall muss man die Synthese höherwertiger Produkte aufwendig mit technischen Mitteln erreichen. Ist die Reduktion der Molekülgröße hingegen nicht radikal genug, bleibt ein Restrisiko bei der Produktverwendung, dass gesellschaftlich nicht akzeptabel ist.

Eine dritte Herausforderung liegt in der Heterogenität der Tierreststoffe. Die Palette reicht von Knochen über innere Organe wie Nieren, Lungen und Leber bis zu keratinhaltigen Fraktionen wie Federn und Hufen. Im Vorprojekt "Sichere Verwertung von Tiermehl" wurde bereits herausgefunden, dass der Renderingschritt (der auf Talg und Tiermehl als Produkte führt) die weitere Verwertung empfindlich einschränkt. Einerseits bewirkt das Rendering eine

starke Veränderung der Eiweißmoleküle. Andererseits werden im Rendering alle Fraktionen zusammengeführt, was eine gezielte Auswahl bestimmter Fraktionen für spezifische Anwendungen ausschließt. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieses Projektes auf jene Fraktionen, die im Schlachthof getrennt anfallen, zurückgegriffen. Damit konnte eine differenzierte Untersuchung zur Nutzung einzelner Fraktionen von Tierreststoffen erfolgen. Eine vierte Herausforderung stellt die Tatsache dar, dass die meisten Fraktionen der Tierreststoffe bisher nicht industriell genutzt wurden. Damit fehlen für viele der vorgeschlagenen Verwertungstechnologien belastbare technische Erfahrungen. Die Verwertung dieser Reststoffe erfordert daher umfangreiche technologische Innovationen, deren Entwicklung weit über den Umfang des vorliegenden Projektes hinaus geht. Die Ergebnisse des Projektes müssen daher als eine erste Basis für einen strategischen Technologie-Entwicklungsplan angesehen werden: Sie zeigen jene Wege auf, die grundsätzlich in den nächsten Jahren beschritten werden können, um Tierreststoffe als interessante Rohstoffquelle für die chemische und biotechnische Industrie zu etablieren.

Ergebnisse und Ausblick

Die Arbeit im Projekt wurde in vier verschiedenen Modulen durchgeführt, die jeder für sich einen wesentlichen Nutzungsaspekt betrachteten:

Modul 1: Hydrolyse und biotechnologische Nutzung (Prof. Braunegg und Mitarbeiter)

Modul 2: Entfettung und Charakterisierung der Fette (Prof. Mittelbach und Mitarbeiter)

Modul 3: Chemische Verwertung von Tierreststoffen bzw. Hydrolysaten (Prof. Stelzer und Mitarbeiter)

Modul 4: Erstellung des optimalen Nutzungsnetzwerkes (Prof. Narodoslawksy und Mitarbeiter)

Alle Module waren durch einen intensiven Informationsaustausch, im Falle der experimentellen Module auch durch einen Austausch von Material verbunden. Die Ergebnisse wurden in enger interdisziplinärer Zusammenarbeit der einzelnen Forschungsgruppen entwickelt.

Die Arbeit in Modul 1 erbrachte eine für die Weiterentwicklung der technischen Nutzung von Tierreststoffen richtungweisende Erkenntnis: Durch saure Hydrolyse (mit 6 molarer Salzsäure bei 120 °C; Hydrolysezeit abhängig von den einzelnen Fraktionen zwischen 5 und 10 h) ist es möglich, in einem Schritt sowohl die Entfettung als auch die Spaltung der Eiweißmoleküle bis unter die kritische Größe von 30 kDa zu bewerkstelligen. Damit kann für viele Fraktionen eine wesentliche Vereinfachung der Verarbeitung erreicht werden.

Neben dieser Erkenntnis wurden im Rahmen dieses Moduls auch Versuche zur Produktion von Biopolymeren (Polyhydroxyalkanoate, PHA) über den Weg der Fermentation durchgeführt, wobei die Glycerinphase aus der Biodieselproduktion als Co-Substrat eingesetzt wurde. Die Ergebnisse der Versuche zeigen, dass tatsächlich eine weite

Variabilität in der Produktivität und Produktqualität besteht, je nach dem welche Fraktion verarbeitet wird. Netzmagen, Lunge und Milz zeigen sehr hohe Ausbeuten, die Produktivitäten sind generell gut. Bei der Verwendung des Organismus *haloferax mediteranei* kann zusätzlich auch ein besonders leistungsfähiger Co-Polyester mit sehr guten Eigenschaften hergestellt werden.

Die Untersuchungen in Modul 2 zeigten, dass Tierreststoffe natürlich über einen höheren Anteil an Fetten verglichen mit Tiermehl verfügen (34 % gegenüber 14 %). Die Fette, die durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln gewonnen werden, können ohne Probleme der Biodieselproduktion zugeführt werden.

Die Untersuchung der Fettfraktion aus der sauren Hydrolyse ergab ein besonders interessantes Ergebnis: Einerseits wurde die Kettenlänge der Fettsäuren deutlich verringert, wobei nun Caprinsäure (C10:0) und Margarinsäure (C17:0) die größten Anteile haben. Andererseits konnte auch der Gehalt an Schwefel, Phosphor und Stickstoff in der Ölphase wesentlich verringert werden. Beide Effekte machen diese fette für die weitere Verwendung in der Biodieselherstellung besonders interessant.

Im Modul 3 wurden einerseits Vorversuche zur Herstellung von Klebstoffen und oberflächenaktiven Substanzen (Detergenzien) durchgeführt. Diese Versuche haben noch nicht auf technologisch bereits verwertbare Resultate geführt. Die generelle Einsetzbarkeit von Tierreststoffen in diesen Anwendungsbereichen ist aber gegeben. Andererseits wurden umfangreiche Versuche zur Herstellung von Biocomposite durchgeführt, wobei Biopolymere (PHA) mit Tiermehl als Füllstoff gemeinsam verarbeitet wurden. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen, dass diese Compounds (abhängig vom Mischungsverhältnis) sehr gute Eigenschaften aufweisen. Eine Verwendung in bestimmten Nischenbereichen erscheint bereits jetzt möglich. Auch die Herstellung von Folien für die Landwirtschaft wurde in diesem Modul diskutiert.

Im Modul 4 wurden die Ergebnisse der Arbeiten der anderen Module zusammengeführt und versucht, ein wirtschaftlich tragfähiges Verwertungssystem für Tierreststoffe zu entwickeln. Die Ergebnisse zeigen, dass in der Verwertung von Tierreststoffen großes wirtschaftliches Potential liegt. Die Wege zu höherwertigen (Metall-) Klebern, zu landwirtschaftlichen Folien, zu Biopolymeren, Biocompositen und natürlich zu Biodiesel scheinen aus der Sicht der derzeitigen Ergebnisse wirtschaftlich am interessantesten zu sein. Dabei kann vor allem die Technologie der Herstellung von Biodiesel als ausgereift angesehen werden, die Herstellung von Biopolymeren (Polyhydroxyalkanoate – PHA) ist ebenfalls sehr weit entwickelt. Diese Verwertungswege können das Rückgrat einer nachhaltigen und sicheren Verwendung von Tierreststoffen in der Industrie bilden.

Die Weiterentwicklung von derzeit nur in Vorversuchen untersuchten Verfahren zur Herstellung von landwirtschaftlichen Folien und hochwertigen Klebern ist nach den

Erkenntnissen dieses Projektes sehr erfolgversprechend. Compounds mit Tiermehl als Füllstoff stellen ebenfalls eine bereits heute gangbare Verwertungsschiene dar, wobei in diesem Fall der bisherige Weg von den Tierabfällen zum gerenderten Tiermehl beibehalten werden kann. Hier sind allerdings auch Lösungen denkbar, die auf fossile Kunststoffe zurückgreifen, vor allem für einfache Formstücke wie Blumentöpfe und ähnliches.

Die Überprüfung der ökologischen Aspekte der Nutzung von Tierreststoffen zeigt klar auf, dass eine Verwertung dieses Materials Vorteile in dieser Hinsicht ergeben kann. Grundsätzlich ist jede wertschöpfende Nutzung von Reststoffen ökologisch interessant. Im speziellen Fall kann neben dem Vorteil durch den Ersatz von Produkten auf fossiler Basis auch eine Verbesserung im Hinblick auf die hygienische Situation erwartet werden.

Das Projekt hat wichtige Grundlagen für die Entwicklung effizienter Nutzungstechnologien von Tierreststoffen erbracht. Die generellen Wege der Nutzung werden durch die Ergebnisse des Projektes weitgehend abgesteckt. Zusätzlich dazu konnten wegweisende technologische Erkenntnisse, insbesondere im Bereich der Kombination von Hydrolyse und Entfettung, gewonnen werden, die für spätere technologische Entwicklungen entscheidend sein werden. Neben diesen direkten technologischen Ergebnissen haben die Arbeiten auch wichtige methodische Grundlagen erbracht, vor allem im Hinblick auf die Optimierung gesamter Wertschöpfungsketten auf der Basis komplexer Rohstoffe.

4. Abstract (5 Pages)

Motivation and Starting Point

The project "Profitable utilisation of residues from slaughtering and meat production" (project nr. 807910) was motivated by the BSE crisis at the beginning of this century. The crisis highlighted the fact that conventional utilisation of residues from meat production and slaughtering, leading to meat and bone meal (MBM) for animal fodder and tallow, was not sustainable. Emergence of BSE (Bovine Spongiform Enzephalopathie) in cattle drastically drove home the risk of using protein fodder "recycled" from slaughtered animals for ruminants. Cases of Creutzfeld-Jacobs syndrome in human beings who consumed contaminated meat products finally resulted in political action that severely restricted this practice.

This situation created two problems: On the one hand a severe protein gap emerged in Europe as MBM was no longer a viable protein source. On the other hand MBM degenerated from a valuable product to a problematic waste. Storage and disposal of this "new" waste material put an economical burden on agriculture as well as on all other sectors linked to meat production and distribution. This dilemma eventually precipitated a series of efforts in 2000 and 2001 by a scientific Task Force of the Graz University of Technology³. The results of this work were awarded with a price from the Styrian Government for contributing to the solution of the MBM problem.

Building on the results of this early study the Styrian Government commissioned a more in depth project to search for save and profitable ways to utilise MBM⁴. This project can be seen as a direct forerunner for the current project, both in methodological terms as well as in terms of the utilisation pathways investigated by the project team.

The general policy of the current project is to look at residues from slaughtering not as waste material that has to be disposed of but as valuable co-products of meat production. These co-products must however be utilised under strict hygienic restrictions in order to avoid any risks for humans or animals. Animal biomass constitutes a resource that is provided by nature with considerable effort. From the point of view of sustainable development it is therefore irresponsible not to utilise it properly or to under-utilise it by just burning it. Redirecting these resources, away from reintegrating them into the food cycle, is therefore as much an imperative of resource efficiency as it is a necessity for avoiding health risks. On top

³ Braunnegg G., Steiner W., Narodoslowsky M., Riedl R., Schnitzer H., Binder L., Fruhwirth O., Stelzer F., Kern W., Saf R., Murkovic M., Eichinger R., Endbericht Task Force – „Sichere Technische Verwertung von Tiermehl“, TU Graz 2002

⁴ ARENA: Zukunftsfähige Technologien auf Basis Tiermehl; Endbericht, Steirischer Zukunftsfonds, ARENA 2004

of that utilising these resources profitably will strengthen the economic situation of agriculture and the food sector in general.

Seen from an engineering perspective, residues from slaughtering are interesting and continuously available raw materials. They are, like many other renewable resources, complex materials which allow a large number of possible ways to utilise them. Although these residues may be seen as "cheap" resources (having even a negative price at the moment as they must be disposed of) industrial treatment may inflict considerable costs on any products derived from them. It is therefore a problem to identify the most profitable "network of utilisation" that fully exploits the economical potential of this raw material but at the same time fulfils all safety requirements.

The current project is a conceptual research study with participation of economic stakeholders. It is designed for close co-operation with these business partners, in particular a contracting company (BDI – Biodiesel International), a company using high volume-low price compound products (Gartenbau Hernet) and a slaughter house (Salzburger Vieh- und Fleischvermarktungs GmbH). The concrete goal of the project is to develop a comprehensive "network of utilisation" for slaughtering residues that

- ❖ is save in terms of health risks
- ❖ that is economically profitable seen across the whole network and
- ❖ that is ecologically sound.

Problem Definition and Scientific Challenge

Slaughtering residues are typical mass products. This means that any utilisation pathway should also lead to products with large markets. The way towards high-price-low-volume products is also made difficult by the complexity of the material, meaning that it is usually more costly to separate valuable products from these materials than to synthesise them.

The following table shows the mass flows of slaughtering residues for Austria per year.

Table 1: Classification of slaughtering material according to different tissue in Austria [in t/a]

	Cattle	Pork	sum
mussels	15.106	28.744	43.850
gland material	1.835	4.885	6.720
Intestine	-	21.605	21.605
Intestine mucus	-	4.274	4.274
cattle feet	6.998	-	6.998

This table shows that considerable masses of slaughtering residues are produced in Austria per year. The production of residues from other sectors (meat production) is not accessible in the same detail, as the number of actors involved is much larger. It may however be estimated that this mass flow is of comparable order of magnitude, possibly a little smaller.

Although the flow of slaughtering residues is impressive, it is still not comparable to typical chemical bulk products. In this sector product (and hence raw material) flows are measured in millions of tons a year. Therefore utilisation of slaughtering residues must aim at the challenging segment of high quality mass materials.

A second challenge comes from the necessity to avoid health risks at all costs. These risks are in particular caused by prions that are believed to cause BSE and Creutzfeld-Jacobs syndrome. Safety is only warranted, if all protein material is degraded to molecular sizes well below that of prions. As a general limit a molecular size of 30 kDa may be set. This means that every utilisation pathway must include either a step to reduce molecular size to well below this limit (e.g. by hydrolysis) or thermal rendering. The challenge is to find the right level of degradation: is the material degraded to too small molecules (as in gasification) one loses the possibility to utilise the synthesis power of nature and has to synthesise valuable products at high costs from these simple molecules. If degradation is not intensive enough an unacceptable risk still remains.

A third challenge lays in the heterogeneity of the material. The list includes bones, organs like lungs, liver and kidney as well as keratin containing materials like feathers and hoofs. One result of the pre-project was that the rendering step (leading towards tallow and MBM) severely restricts further treatment. On the one hand, rendering means a strong degeneration of protein material. On the other hand a summary rendering of all residues does not allow for specific utilisation of fractions of the residues that may have interesting constituents. This is the reason that within the current project concentrates on utilising different fractions as they emerge from slaughtering specifically.

A fourth challenge is the fact that most fractions from slaughtering have not been utilised industrially so far. This means that no reliable experiences or technologies exist for processing these materials. Turning a profit from slaughtering residues thus means a high degree of innovation as well as a thorough and comprehensive technological development that clearly exceeds the scope of the current project. Results of the project therefore must be seen as a first basis for a strategic technology development plan: they will identify ways that may be followed over the next years to finally establish slaughtering residues as interesting and valuable industrial raw materials.

Results and outlook

The work in the project has been divided into four modules whereof each focuses on a specific aspect of the utilisation of slaughtering residues:

- ❖ Module 1: hydrolysis and biotechnological utilisation (Prof. Braunegg and co-workers)
- ❖ Module 2: fat recovery and characterisation (Prof. Mittelbach and co-workers)
- ❖ Module 3: chemical utilisation of residues and hydrolysats (Prof. Stelzer and co-workers)

❖ Module 4: Optimising the utilisation network

All modules have been connected by intensive information exchange. In the case of the experimental modules co-operation also included the exchange of materials between the modules. All results have been obtained by intensive interdisciplinary co-operation within the whole team.

The work in module 1 led to a breakthrough result for further technological utilisation of slaughtering residues: sour hydrolysis (6 molar hydrochloric acid, 120 °C and residence times between 5 and 10 hours) allow fat separation and protein degradation in one step. The resulting peptides are considerably smaller than the required 30 kDa. This allows for many fractions of the residues a marked simplification and cost reduction of the treatment.

Besides this insight the module also generated results from experiments to produce biopolymers (polyhydroxyalkanoate; PHA) from hydrolysate and glycerol (as a side product of biodiesel production). The results from these experiments show that a wide variability exists between different fractions of the residues in terms of product quality and productivity. Reticulum, spleen and lungs show high yields and high productivities for the bioconversion to PHA. Using the micro organism *haloferax mediteranei* co-polyester can be produced that exhibits especially interesting properties.

The work in module 2 revealed that slaughtering residues have higher fat content than MBM (34 % compared to 14 %). Fats that are extracted can without problems be converted to biodiesel.

Characterisation of fat phases from direct hydrolysis showed an interesting result: The chain length of the fatty acids was considerably reduced, with capric acid (C10:0) and margaric acid (C17:0) becoming the dominant species. Besides the content in sulphur, phosphorus and nitrogen are notably reduced, making these fats especially interesting for biodiesel production.

Preliminary experiments to convert residues to adhesives and detergents were carried out in module 3. These experiments did not lead to conclusive results in the technological sense. Further development work is here still necessary. Besides this series of experiments this module also was dedicated to comprehensive experiments investigating the possibility to produce composites from PHA and MBM as filler. The results indicate that these composites (depending on the mixing ratio between the materials) exhibit excellent properties. An application of these materials may already be possible now. The production of foils for agricultural use has also been discussed in this module.

Module 4 summarised the results from the previous modules and tried to identify an economically viable network of utilisation. The results show that a big commercial potential lays in the utilisation of slaughtering residues. The ways towards high quality adhesives (for metals), towards agricultural foils, biopolymers, composites and biodiesel seem to be the

most interesting utilisation possibilities. Among these the technology to produce biodiesel is already fully developed, the PHA production is also highly advanced at the moment. These utilisation pathways form certainly a backbone for further development of utilisation alternatives.

Further development of products like adhesives and foils is evidently recommended. Compounds with MBM as filler constitute a pathway that may be used already today, where the conventional way of utilisation (production of MBM) may not be changed. Besides (costly) pure biocomposites materials that also use fossil based plastics and MBM as filler are possible contenders too, at least for simple products like flower pots.

The ecological evaluation finally shows that utilising slaughtering residues may also lead to advantages in this field. As a rule any utilisation of residual material is ecologically interesting. In the particular case of slaughtering residues the products from this utilisation substitutes materials that show a higher ecological impact, as they are produced from fossil resources. Utilising these residues industrially in any case brings with it an improvement in terms of hygienic problems that are posed by the residues.

The project has produced important basic knowledge for further development of efficient utilisation of slaughtering residues. The general lines of utilisation are clearly drawn by this project. Besides this break through technological knowledge has been generated regarding direct hydrolysis, combining hydrolysis with fat recovery. Important methodological results pertaining to the use of process synthesis for complex utilisation networks have also emanated from this project.

5. Einleitung

5.1. Problembeschreibung und Vorarbeiten

Tierische Abfälle werden bisher durch Erzeugung von Tiermehl verwertet. Durch das Auftreten von BSE (Bovine Spongiforme Enzephalopathie) und der Übertragbarkeit auf den Menschen in Form der Creutzfeldt-Jacobs-Krankheit ist der klassische Einsatzbereich des Tiermehls als Tiernahrung durch das Verfütterungsverbot der Europäischen Gemeinschaft nunmehr verwehrt. Damit musste dieses volkswirtschaftlich wichtige Produkt als Abfall entsorgt werden, was zu hohen Folgekosten führte. Ein weiteres daraus resultierendes Problem ist die notwendige Schließung der Proteinlücke, da Tiermehl als wichtiger Proteinversorger für die Landwirtschaft somit entfällt. Die wirtschaftliche Belastung, die sich aus dieser Situation ergibt, trifft heute alle europäischen Staaten gleichermaßen.

Das gesamte Aufkommen an Nebenprodukten aus der Schlachtung kann aus Tabelle 1 der Kurzfassung abgelesen werden. Das Mengengerüst der aus der Fleischverarbeitung anfallenden Ströme ist, durch die stärkere Marktaufsplitterung in diesem Bereich, nicht in ähnlicher Präzision darstellbar. Es ist als kleiner, aber in der selben Größenordnung einzustufen.

Die hier dargestellten Rohstoffmengen sind (im Vergleich zu anderen Rohstoffen der Prozessindustrie) als beträchtlich zu bewerten. Eine, auch nur teilweise, industrielle Nutzung dieser Rohstoffe würde zu einer spürbaren Erweiterung der gesamten österreichischen Industrie beitragen und könnte (neben der Papier und Zellstofftechnik und der Stärke- und Zuckerindustrie) zu einem wichtigen Standbein der industriellen stofflichen Nutzung nachwachsender Rohstoffe in Österreich werden.

Die bisher gängige Verwertung der Tierreststoffe führte große Mengen an vermischten Abfällen zusammen dem „Rendering“ zu. Diese thermische Behandlung trennte einerseits das tierische Fett von den Eiweiß- und Apatitfraktionen getrennt. Diese letztgenannten Fraktionen bilden das Tiermehl, wobei die thermische Behandlung (mit Dampf bei Temperaturen von über 120°C) die Eiweißstoffe irreversibel verändert. Diese Behandlung zerstört auch Prionen, die als Erreger von BSE und des Creutzfeld-Jacobs-Syndroms gelten. Tiermehl ist damit ein Produkt, das mit beträchtlichem (energetischem und apparativem) Aufwand bereitgestellt wird. Dieses Produkt als „Abfall“ zu entsorgen oder mit geringem Nutzen thermisch zu „verwerten“ ist wirtschaftlich unklug und aus der Sicht nachhaltiger Entwicklung abzulehnen.

In der Steiermark befasste sich eine Task Force Gruppe in den Jahren 2000 – 2002 (Braunegg 2002⁵) das erste Mal mit der sicheren Verwertung von Tiermehl. In einem weiteren Forschungsprojekt, das auf den Arbeiten der Task Force aufbaute, wurden technologische Grundkonzepte zur Verwertung von Tiermehl in großem Maßstab entwickelt⁶. Die Arbeiten in diesem Projekt führten auf eine grundsätzliche Strategie der Behandlung von Tiermehl: Die erste Verarbeitung kann entweder über den bereits genannten Rendering Schritt oder über die Totalhydrolyse laufen. Beide Schritte garantieren Sicherheit gegen Prionen und somit gegen gesundheitliche Risiken. In weiterer Folge zeigten die Arbeiten, dass aus der Fettfraktion Biodiesel gewonnen werden kann. Die proteinhaltigen Anteile können einerseits in biotechnologische Verfahren eingesetzt werden und andererseits auch als Chemierohstoffe weitergenutzt werden. Im Rahmen dieses Projektes wurden unterschiedliche Verwertungswege für diese Fraktion diskutiert, darunter die Verarbeitung zu Kunstharzen (insbesondere für die Plattenindustrie) und die Herstellung von Biopolymeren (über den Weg der Fermentation). Diese Ergebnisse bildeten den Ausgangspunkt für die Arbeiten im Rahmen des vorliegenden Projektes.

5.2. Schwerpunkt der Arbeit

Aus der Sicht der Prozesstechnik stellen Abfälle von Schlachthöfen und Fleischverarbeitungsbetrieben eine interessante, kontinuierlich verfügbare Rohstoffquelle dar. Diese Reststoffe können als „billiger“ Rohstoff betrachtet werden, der momentan sogar einen negativen Preis hat (da man für die Entsorgung bezahlen muss). Nichtsdestotrotz entstehen bei der industriellen Nutzung von Tierreststoffen beträchtliche Kosten durch die Verarbeitung des Materials. Das Problem ist, ein Netzwerk von Prozessen zu finden, die das ökonomische Potential der Rohstoffe voll ausnützen.

Der bisherige Weg der Verwertung der Schlachtabfälle über Rendering zu Tierfett und Tiermehl war durch den attraktiven Markt der Futtermittel charakterisiert. Die Möglichkeit der Wiedereingliederung der Schlachtabfälle in die Tierproduktion bestimmte die Logistik dieser Materialien: Da das Produkt Tiermehl aus einer Mischung der Schlachtabfälle herstellbar war, erfolgte keinerlei Anstrengung, die einzelnen Teilströme aus der Schlachtung getrennt zu verwerten⁷. Darüber hinaus konnten sich alternative Verwertungsmöglichkeiten für Tierreststoffe, außer in Hochpreissegmenten wie der Pharmaindustrie, nicht gegen den etablierten Weg der Tiermehl- und Talgproduktion durchsetzen. Dieser Umstand hat bisher

⁵ Braunegg G., Steiner W., Narodoslawsky M., Riedl R., Schnitzer H., Binder L., Fruhwirth O., Stelzer F., Kern W., Saf R., Murkovic M., Eichinger R., Endbericht Task Force – „Sichere Technische Verwertung von Tiermehl“, TU Graz 2002

⁶ ARENA: Zukunftsfähige Technologien auf Basis Tiermehl; Endbericht, Steirischer Zukunftsfonds, ARENA 2004

⁷ Näheres zur bisherigen Sammelstrategie und zu den Mengenströmen in der Schlachtung kann Abschnitt 4.4 entnommen werden.

verhindert, dass technologisch ausgereifte alternative Verwertungsschienen nach dem Ausfall des Futtermittelmarktes den Anfall an Tierreststoffen auffangen können.

Nach Wegfall bzw. langfristiger Einschränkung des Absatzes im Futtermittelbereich entfällt natürlich auch die Notwendigkeit, Tiermehl als Produkt bereit zu stellen. Die bereits erwähnten Vorarbeiten haben gezeigt, dass der thermische Schritt des Renderings die weiteren Möglichkeiten der Verarbeitung wesentlich einschränken: Wertstoffe werden irreversibel verändert und die Gewinnung von verwertbaren Fraktionen teilweise empfindlich eingeschränkt.

Die heterogene Zusammensetzung der Rohstoffe bzw. Schlachtabfälle ermöglicht eine weitgestreute Produktpalette. So können zum Beispiel aus dem extrahierbaren Fettanteil Biodiesel und Schmierstoffe gewonnen werden, wie bereits in den Vorarbeiten bewiesen wurde. Durch vollständige oder teilweise Hydrolyse erzeugt man ein breites Spektrum von Aminosäuren, welche als komplexe Stickstoffquelle bei biotechnologischen Prozessen Verwendung finden oder auch als Grundrohstoff für chemische Prozesse dienen können.

Allerdings unterscheiden sich verschiedene Organe und Gewebeklassen stark in ihren Inhaltsstoffen. Diese große Variabilität kann als Basis für einen gezielteren Einsatz der Tierreststoffe dienen, wenn bestimmte Fraktionen von Reststoffen für ganz spezifische Anwendungen herangezogen werden. Dies ist umso leichter möglich, da durch den Schlachtungsprozess bedingt viele Organe im Schlachthof getrennt anfallen und auch gesammelt werden können. Wenn der „Umweg“ über Tiermehl nicht gegangen werden muss besteht die Möglichkeit, durch entsprechende Auswahl der Rohstoffe die Prozesskosten zur Herstellung von Produkten aus Tierreststoffen zu verringern.

Der Fokus des vorliegenden Projektes liegt darauf, für unterschiedliche Teilströme der Tierreststoffe optimale Verwertungswege zu identifizieren. Gleichzeitig soll ein Gesamtkonzept entwickelt werden, dass zu einer vollständigen sicheren Verwertung der Tierreststoffe führt. Dabei wird auch untersucht, ob nachwachsende Rohstoffe aus anderen Bereichen oder Reststoffe aus anderen Verfahren gemeinsam mit Tierreststoffen verarbeitet werden können.

5.3. Einpassung in die Programmlinie „Fabrik der Zukunft“

Der Fokus der Arbeit am vorliegenden Projekt liegt auf der Identifikation von Verwertungsschienen zur Nutzung eines Nebenproduktes, dessen Markt auf Grund von Gesundheitsbedenken zusammengebrochen ist. Damit liegt das Projekt zentral in der Zielsetzung der „Ressourceneffizienz“ der Programmlinie Fabrik der Zukunft (FdZ). Gerade im Falle der Tierreststoffe ist dieses Effizienzprinzip von besonderer Bedeutung: Die Bereitstellung von Tieren für die menschliche Nahrung erfordert großen finanziellen und vor allem auch ökologischen Aufwand. Es ist daher aus der Sicht nachhaltiger Entwicklung nicht

vertretbar, einen Teil der so aufwendig produzierten tierischen Biomasse ungenutzt zu entsorgen oder mit nur geringem Nutzen einzusetzen.

Der Wegfall der bisherigen Verwertungsmöglichkeit erlaubt es, einen vollständig neuen und innovativen Industriezweig aufzubauen. Es geht hier nicht um ein innovatives Einzelverfahren, das auf ein einzelnes, möglicherweise auch innovatives Produkt führt. Gegenstand des Projektes ist vielmehr die strategische Neuausrichtung eines ganzen Industriesektors in Richtung auf nachhaltige Nutzung einer, aus der Sicht der Erfahrungen der letzten Jahre als „Problemstoff“ angesehenen, wertvollen Rohstoffquelle. Auch damit passt sich das Projekt sehr gut in die Programmlinie FdZ ein.

Tierreststoffe sind nachwachsende Rohstoffe. Sie sind noch dazu Rohstoffe, die zwangsweise bei der „Hauptnutzung“ der Tiere als Nahrungsmittel anfallen. Die Verwertung der Tierreststoffe ist damit einer der wenigen Fälle, wo Ressourceneffizienz und die Nutzung nachwachsender Rohstoffe fest miteinander verbunden sind. Zusätzlich dazu kann durch die industrielle Nutzung (bei entsprechenden Technologien) die von den Tierreststoffen ausgehende Gesundheitsgefährdung vermieden werden. Auch mit diesen Aspekten passt sich das vorliegende Projekt in die Zielsetzungen der Programmlinie FdZ ein.

Insgesamt bauen die Ergebnisse des Projektes die Grundlage für ein völlig neues und innovatives Industrienetzwerk auf der Basis zukunftssicherer Rohstoffe. Von den Resultaten des Projektes ausgehend können in Österreich sowohl im Produktionsbereich als auch im Technologiebereich beträchtliche Chancen für die Zukunft entstehen.

5.4. Aufbau des Endberichtes

Der Endbericht soll eine Übersicht über die im Rahmen des Projektes gewonnenen Ergebnisse bieten. Dabei sind im Hauptteil des Berichtes (nach einer kurzen Definition der Zielsetzung der Forschungsarbeit in Abschnitt 3) die Ergebnisse der einzelnen Arbeitsmodule (in Abschnitt 4) zusammengefasst. Entsprechend den Haupt-Technologiepfaden, die für die Verwertung von Tierreststoffen in den Vorarbeiten identifiziert wurden, sind dies die Hydrolyse und biotechnologische Nutzung, die Fettextraktion und Fettcharakterisierung und die chemische Verwertung der Zwischenprodukte aus Rendering und Hydrolyse. An diese Zusammenfassungen der Technologiemodule schließen sich die Ergebnisse der Prozesssynthese zur Identifikation der optimalen Verknüpfung der einzelnen Prozesstechnologien. Eine kurze ökologische Bewertung (auf der Basis der vorläufigen technologischen Kennzahlen aus den Modulen) rundet diese Ergebnisse ab. Ebenfalls in diesem Abschnitt wird ein Ausblick auf folgende Aktivitäten und Chancen zur Weiterentwicklung und Realisierung der im Projekt erarbeiteten Ergebnisse geboten.

Abschnitt 5 setzt die Ergebnisse des Projektes ins Verhältnis zu den Detailzielen und Leitprinzipien der Programmlinie FdZ. Abschnitt 6 fasst die Ergebnisse der Forschungsarbeiten zusammen.

6. Ziele des Projektes Tierreststoffverwertung

Inhalt des Projektes ist die Erforschung von Nutzungswegen für Reststoffe aus Schlachtung und Fleischverarbeitung, die

- sicher im Sinne der Gesundheitsrisiken,
- wirtschaftlich vorteilhaft im Sinne der Steigerung der Wertschöpfung entlang der gesamten Nutzungskette und
- ökologisch vertretbar

sind.

Ziel des Projektes ist es, die technischen, wirtschaftlichen und ökologischen Grundlagen zu schaffen, die die Realisierung eines Demonstrationsprojektes zur umfassenden Nutzung dieser Rohstoffe mit hoher Wertschöpfung entscheidbar machen. Die Technologieentwicklung wird dabei durch die, in der Programmlinie „Nachhaltig Wirtschaften“ niedergelegten Leitprinzipien nachhaltiger Technologien gesteuert.

Die Forschungsinhalte des Projektes, das sich als Konzeptforschung mit Wirtschaftsbeteiligung versteht, sind dabei auf die bereits vorliegenden Ergebnisse bzw. die teilweise parallel dazu ablaufenden Forschungen im Rahmen des durch die Steirische Landesregierung geförderten Projektes „Sichere Verwertung von Tiermehl“ abgestimmt. In drei eng zusammenwirkenden Modulen werden dabei einerseits die Weiterentwicklung von Technologien zur Herstellung von Werkstoffen aus den Restmassen der Schlachtung und Fleischaufarbeitung, die grundsätzlichen Änderungen in der Aufarbeitungstechnologie, die den Wechsel zu unbehandelten Rohstoffen (im Gegensatz zu Tiermehl) notwendig werden und die Optimierung der Wertschöpfungskette vom Schlachthof zum Produkt untersucht. In enger Zusammenarbeit mit Wirtschaftsbetrieben, die einerseits aus dem Bereich der Anlagenplanung (BDI – Biodiesel International) kommen, andererseits entlang der Wertschöpfungskette angesiedelt (Salzburger Vieh- und Fleischvermarktungs GmbH; Gartenbau Herneth) sind, soll ein praxistaugliches Verwertungsnetz mit möglichst hoher Wertschöpfung unter Beachtung der Leitprinzipien nachhaltiger Technologien entwickelt werden.

7. Inhalte und Ergebnisse der Arbeitsmodule

7.1. Modul Hydrolyse und biotechnologische Verwertung von Schlachtabfällen

Einleitung

Die Arbeiten in diesem Modul konzentrieren sich auf die Hydrolyse einzelner Fraktionen/Organe aus den Schlachtabfällen und die biotechnologische Verwertung der Hydrolysate zur Herstellung von Biopolymeren (Polyhydroxyalkanoaten, PHA). Die Hydrolyse soll dabei einerseits die Proteine zu Aminosäuren aufspalten. Andererseits erfüllt die Hydrolyse aber auch die Funktion der Zerstörung von Prionen, um die Hydrolysate für die weitere Verarbeitung sicher zu machen. Um dies zu erreichen, müssen die Bruchstücke der Peptide nach der Hydrolyse sicher unter ein Molekulargewicht von 30 kDa gedrückt werden. Alle in diesem Bericht dargestellten Ergebnisse gehen von dieser Grundbedingung aus.

Die Tierreststoffhydrolysate werden in der Folge als Stickstoffquelle für die fermentative Herstellung von PHA eingesetzt. Dieser Verwertungsweg ist für sich selbst von großem Interesse, da einerseits eine steigende Nachfrage nach bioabbaubaren Kunststoffen auf der Basis nachwachsender Rohstoffe besteht. Darüber hinaus sollen diese Versuche auch die generelle Einsatzmöglichkeit der Tierreststoffhydrolysate für Fermentationen überprüfen: Gelingt es mit diesen Einsatzstoffen zufriedenstellende Ergebnisse bei der PHA Produktion zu erreichen, so ist es wahrscheinlich, dass sie auch in andere biotechnologische Prozesse eingesetzt werden können.

Zur Herstellung von Produkten auf biotechnologischem Weg ist immer auch eine Kohlenstoffquelle notwendig. Gemäß der Aufgabenstellung dieses Projektes wurde die Kohlenstoffquelle für die Fermentationsversuche ebenfalls aus einem Reststoff eines Prozesses, der in der Verwertungskette der Tierreststoffe anfällt, bezogen: Es wurde die Glycerinphase (GLP) aus der Biodieselherstellung eingesetzt. Damit kann die biotechnische Herstellung von Biokunststoffen vollständig in das Nutzungsnetzwerk, das sich an Tierreststoffe anschließt, eingebettet werden.

Methodik der Versuche

Hydrolyseversuche

Ausgehend von den Erfahrungen und positiven Ergebnissen aus der vorhergegangenen Verwendung von Hydrolyseprodukten aus Tiermehl (siehe dazu den bereits zitierten Bericht des Projektes „Sichere Verwertung von Tiermehl“) wurde nun eine Palette von sortenreinen tierischen Schlachtprodukten untersucht. Tabelle 2 bietet eine Übersicht über die eingesetzten tierischen Schlachtprodukte.

Hierbei wurden die verschiedenen Materialchargen einerseits vor als auch nach Entfernung der Lipidfraktion (Entfettung) einer säurekatalysierten Hydrolyse unterzogen. Der Einsatz von frischen Reststoffen (also ohne Entfettung) stellt ein wesentliches Abgehen von den bisherigen Versuchen dar, in denen die Hydrolyse immer von den entfetteten Materialien ausging. Diese versuche waren durch den Wunsch zur Vereinfachung des Verfahrens motiviert: Gelingt die Hydrolyse auch mit frischen, nicht entfetteten Materialien, so kann der aufwendige und auch teure Extraktionsschritt entfallen.

Die Bedingungen dabei waren 6 M HCl bei 120°C; die Kinetik der Hydrolyse wurde für die verschiedenen Organfraktionen detailliert protokolliert.

Tabelle 2 Eingesetzte Tierreststoffe

Blättermagen entfettet
Euter
Euter entfettet
Herz
Herz entfettet
Hornspäne
Leber
Leber entfettet
Lunge
Lunge entfettet
Mandel entfettet
Milz
Milz entfettet
Niere
Niere entfettet
Netzmagen
Netzmagen entfettet

Fermentationsversuche

Nach der Optimierung der Hydrolysedauer wurde die Eignung der Hydrolyseprodukte als komplexe Stickstoff- und Phosphatquelle für biotechnologische Anwendungen untersucht. Nach Neutralisation mit NaOH wurde das anfallende Produkt einem definierten Medium zur Anzucht industriell interessanter Mikroorganismen zugesetzt. Im speziellen fungiert das Hydrolysat dabei als Basis für den Aufbau der mikrobiellen Biomasse, welche in einem weiteren Schritt wiederum aus geeigneten Kohlenstoffquellen (etwa Zucker oder Glycerinphase aus der Biodieselproduktion) nachhaltige Endprodukte (Biopolyester) bildet.

Um biotechnologische Prozesse nicht nur ökologisch, sondern auch ökonomisch interessant zu gestalten, müssen sämtliche Prozessparameter wie Produktivitäten (Produktbildungsrate über die Zeit) und Ausbeutekoeffizienten (Masse gebildetes Produkt pro Masse verbrauchtes Substrat) erfasst und optimiert werden.

Ein definiertes Nährmedium (siehe Tabelle 3) wurde mit GLP (auf 10 g/L Glycerin Startkonzentration im Medium) sowie getrocknetem Schlachtabfallhydrolysat (5 g/L Trockensubstanz) versetzt, mit 10% (v/v) einer Vorkultur (aus später exponentiellen Phase) des archebakteriellen Stammes *Haloferax mediterranei* DSM 1411 angeimpft und bei 37°C 72 Stunden bei pH = 7 in Schikanenkolben geschüttelt. Proben wurden in regelmäßigen Abständen gezogen und zur Ermittlung der relevanten Prozesskenngrößen (Ausbeutekoeffizienten, spezifische Wachstumsgeschwindigkeiten, Polyesteranteil in Gesamtbiomasse) analysiert.

Tabelle 3 Mediumzusammensetzung (g/L)

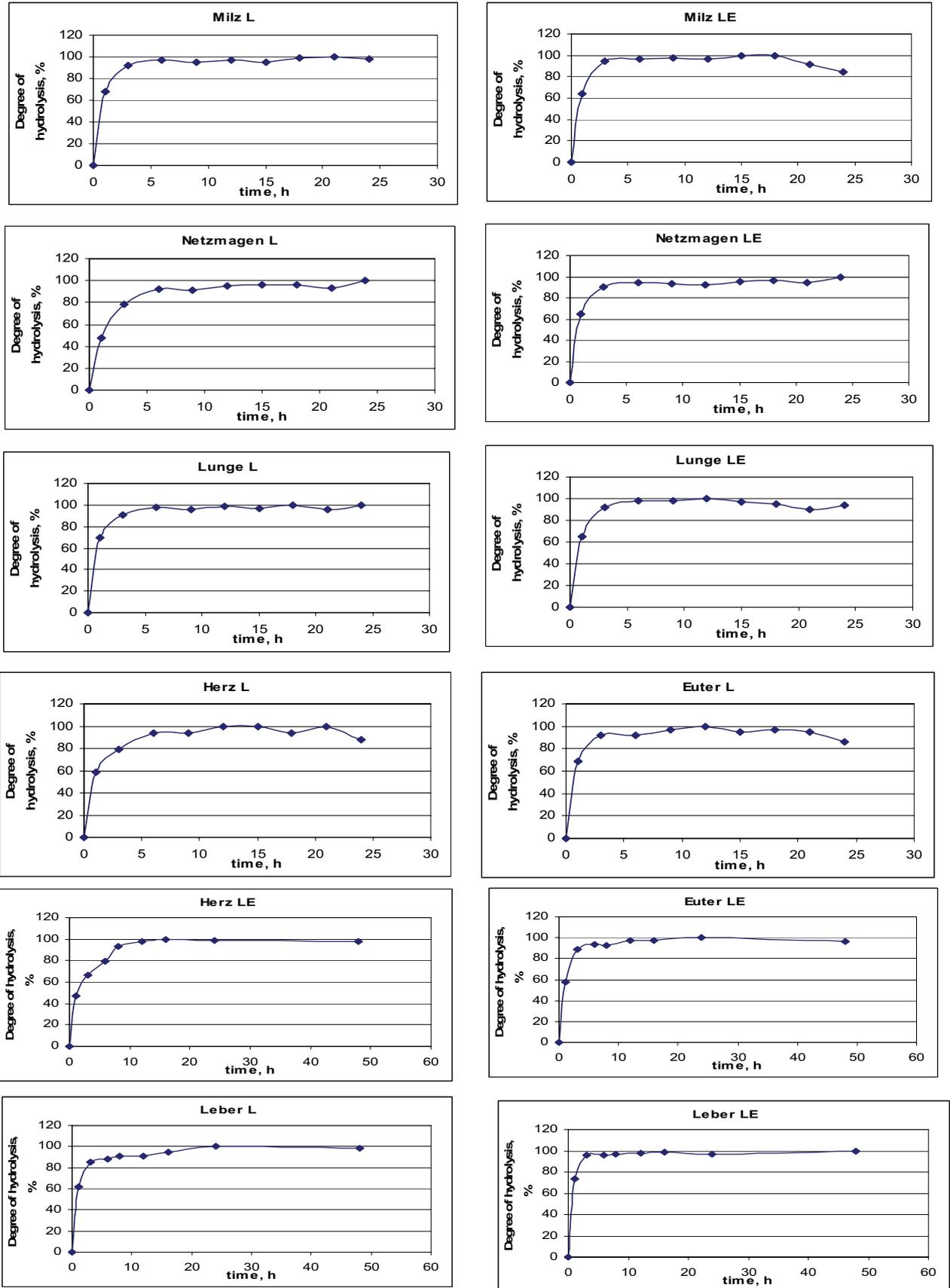
NaCl	
KCl	
MgSO ₄ * 7H ₂ O	
MgCl ₂ * 2H ₂ O	
FeCl ₃ * 6H ₂ O	
CaCl ₂ * 2H ₂ O	
SL6	
NaHCO ₃	
NaBr	

Ergebnisse der Hydrolyseversuche

Die Ergebnisse der Hydrolyseversuche sind in Abb. 1 gesammelt dargestellt. Generell beträgt die notwendige Zeit für Totalhydrolysen (Vollständige Aufspaltung der Polypeptide in die einzelnen Aminosäuren) in der Regel fünf bis zehn Stunden bei den gewählten Versuchsbedingungen (120 °C, 6 N HCL).

Aus dem Vergleich der Hydrolyseversuche mit entfetteten und nicht entfetteten Proben der selben Organe geht hervor, dass kein wesentlicher Unterschied in der Hydrolysedauer zwischen diesen Proben auftritt. verwendet man frische Materialien, so bildet sich eine Fettphase, die auf der wässrigen Aminosäurephase aufschwimmt. Diese Fettphase kann in der Folge leicht abgetrennt werden. Proben der Fettphasen wurden an das Team, das Modul 2 bearbeitete, weitergegeben. Die entsprechenden Fettcharakteristika können dem Bericht über Modul 2 entnommen werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Hydrolyse auch auf das

Abbildung 1 Ergebnisse der Säurehydrolyse Versuche (L: mit Fett, LE: Nach Fettextraktion)



Fettsäuremuster der gewonnenen Fette einen wesentlichen Einfluss hat.

Die Hydrolysate wurden nach der Totalhydrolyse auf ihre Molekulargewichtsverteilung hin untersucht. Dabei konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass keine Peptidbruchstücke mit einer Molmasse von 30 kDa auftreten. Die Totalhydrolyse kann damit als Sicherheitsschritt gegen Prionen eingesetzt werden. Dies ist auch bei der Hydrolyse von frischen Materialien gewährleistet.

Biotechnologische Herstellung von PHA

Abb. 2 zeigt die Ausbeuten an mikrobieller Biomasse (ausgedrückt als Protein) bei Verwendung von hydrolisierten Tierreststoffen (Als N und P Quelle) und der Glycerinphase (als C Quelle) aus der Biodieselproduktion. Die Ergebnisse aus den einzelnen Organfraktionen sind hier dargestellt. Hier stechen die Ergebnisse hervor, welche mit Milz, Netzmagen (je ca. 3 g/g), entfetteter Milz, entfetteter Lunge (je ca. 2,5 g/g) und entfettetem Netzmagen (ca. 2,2 g/g) erreicht wurden. Die Ergebnisse für die restlichen Organfraktionen liegen deutlich darunter (0,8 bis 1,6 g/g).

Abbildung 2 Ausbeuten an Protein aus verschiedenen hydrolisierten Organfraktionen

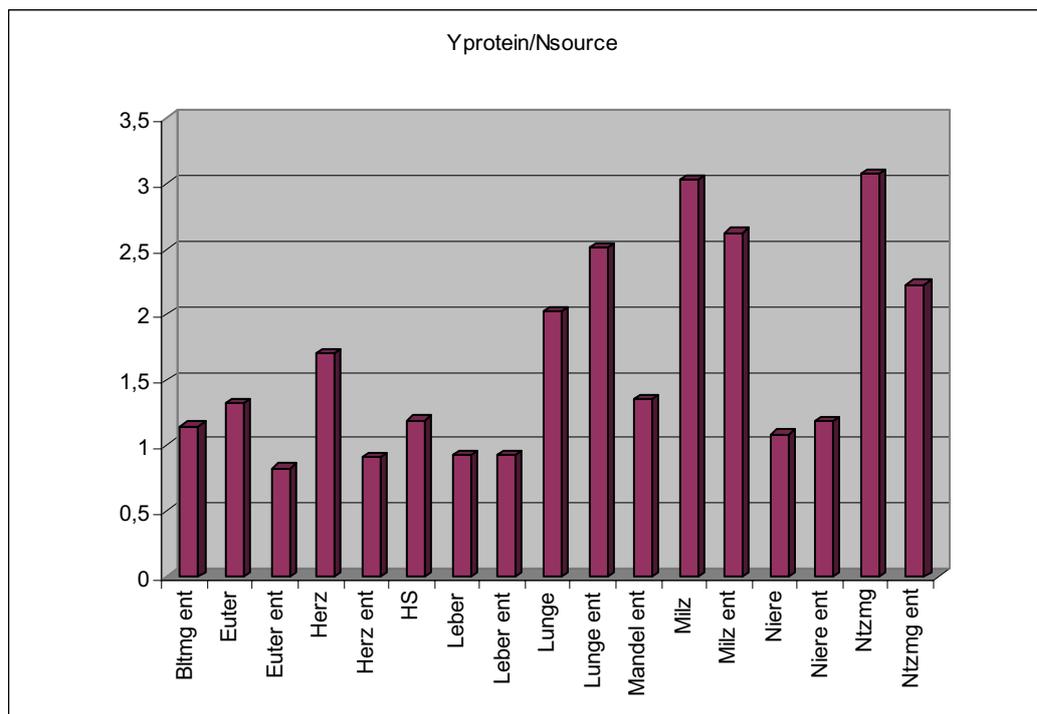


Abb. 3 zeigt die Ausbeuten an Biopolyester (PHA) bei Verwendung von hydrolisierten Tierreststoffen (Als N und P Quelle) und der Glycerinphase (als C Quelle) aus der Biodieselproduktion.. Die Ergebnisse aus den einzelnen Organfraktionen sind hier dargestellt. Die besten Ergebnisse ergaben sich aus der Verwendung von Hornspäne (HS),

Leber, Niere, entfetteter Niere, entfettetem Blättermagen, entfettetem Herz, entfettetem Euter und entfetteter Leber. Hier liegen die Ertragskoeffizienten (Ausbeuten) generell im Bereich von 0,15 bis 0,2 (g/g).

Abbildung 3 Ausbeuten an Polyhydroxyalkanoat (PHA) aus GLP bei Einsatz von verschiedenen hydrolysierten Organfraktionen

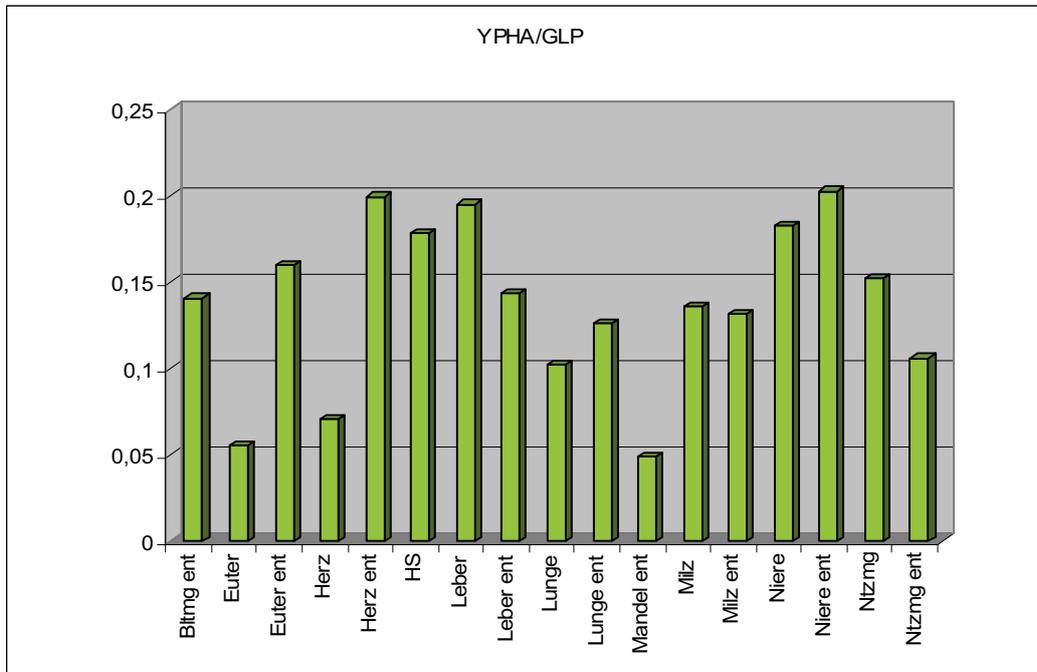


Abb. 4 verweist auf die Zusammensetzung der gebildeten Biopolyester. Es ist eine seltene Eigenschaft des Stammes *Haloferax mediterranei*, ohne Zusatz von Vorstufen (Precursoren) aus unverwandten Kohlenstoffquellen wie Glycerin oder Kohlenhydraten Co-Polyester bestehend aus 3-Hydroxybutyrat (3HB) und 3-Hydroxyvalerat (3HV) Bausteinen zu bilden. Sämtliche PHA Produzenten, die bislang in industrieller Anwendung stehen (*Wautersia eutropha*, *Alcaligenes latus*), bilden aus den zitierten Kohlenstoffquellen den reinen Homopolyester der 3-Hydroxybuttersäure (PHB). Dieser weist im Vergleich zu den von *Haloferax mediterranei* akkumulierten Co-Polyestern durch deutlich schlechtere Materialeigenschaften auf (hohe Kristallinität, hoher Schmelzpunkt, hohe Brüchigkeit).

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die meisten eingesetzten Schlachtabfallfraktionen zu typischen Anteilen von 3HV im Polyester führen (8 bis 12% mol/mol). Lediglich jene Ansätze mit entfettetem Blättermagen, Hornspänen und Niere (entfettet und nicht entfettet) zeigen signifikant niedrigere Werte (4 bis 5 % mol/mol).

Die Berechnung der volumetrischen Produktivitäten (entspricht dem pro Zeit gebildeten Polymer je Reaktorvolumen) (siehe Abb. 5) ist der wichtigste Kennwert zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit eines biotechnologischen Verfahrens. Beim Vergleich der Ergebnisse aus

Abbildung 4 Molare Fraktionen von 3-Hydroxyvalerat (3HV) im gesamten Polyester bei Verwendung von verschiedenen hydrolysierten Organfraktionen

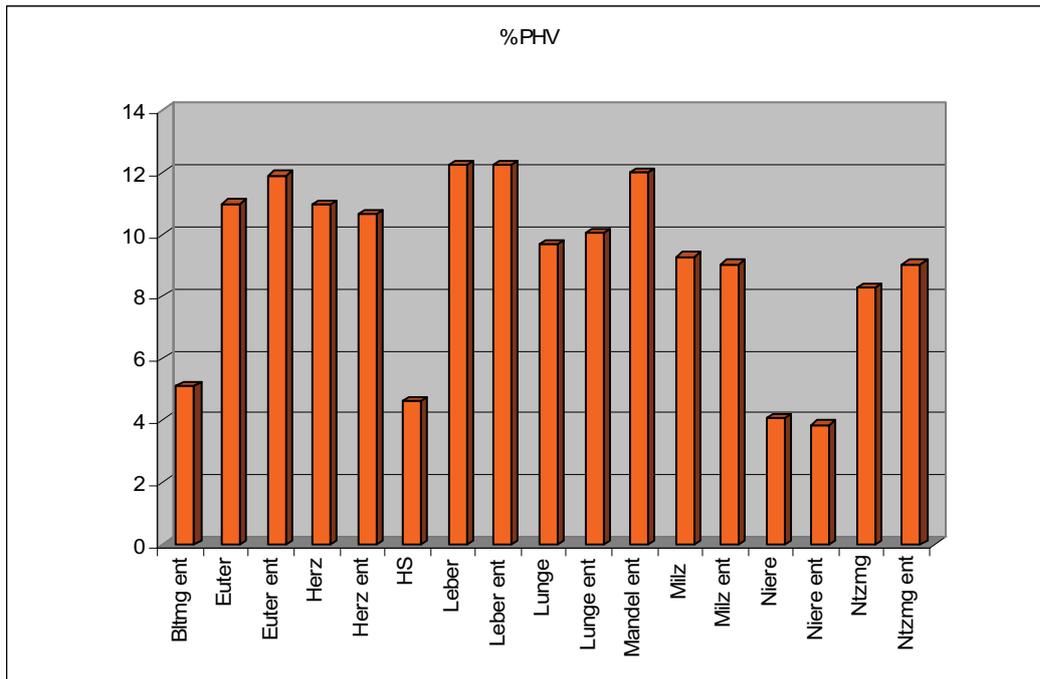
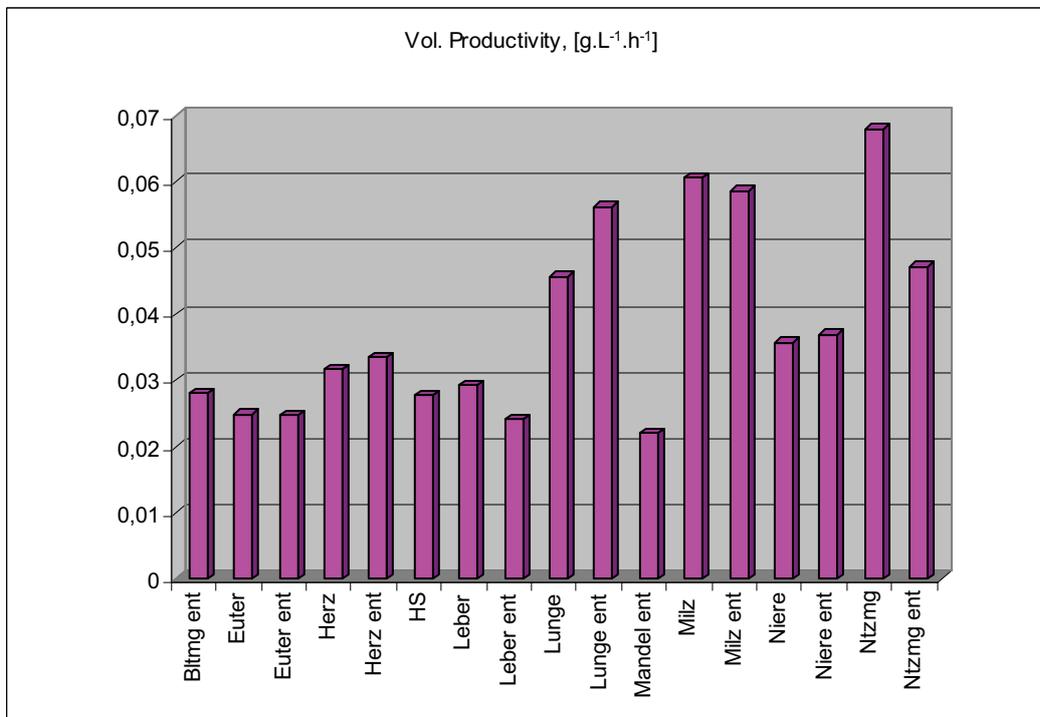


Abbildung 5 Volumetrische Produktivitäten für PHA bei Einsatz von verschiedenen hydrolysierten Organfraktionen

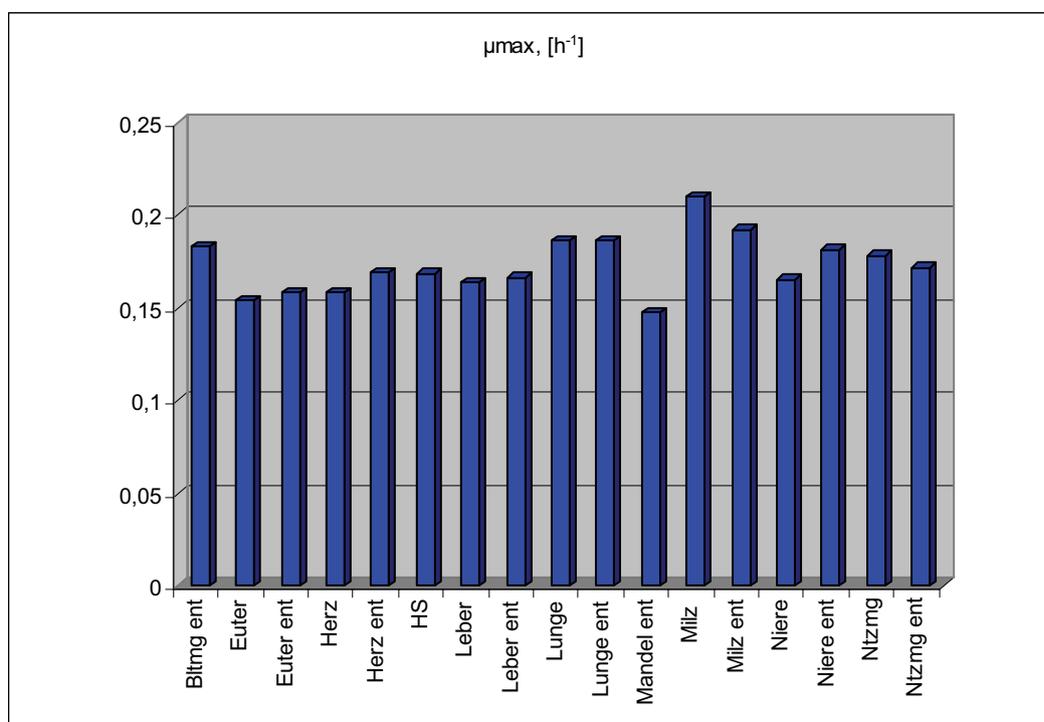


den einzelnen Ansätzen zeigt sich deutlich, dass die höhere Bildung von katalytisch aktiver Biomasse (siehe Abb. 2) zu einer höheren volumetrischen Produktivität bzgl. PHA führt. Daraus ergibt sich ganz deutlich, dass die eingesetzte komplexe Stickstoffquelle sich direkt

auf die Biomasse (Protein) Konzentration auswirkt, nicht jedoch auf die spezifische Aktivität der Speicherstoffbildung (Menge PHA pro Biomasse).

Abb. 6 stellt die erreichten maximalen spezifischen Wachstumsgeschwindigkeiten (μ_{\max}) gegenüber. Hierbei ergeben sich bei allen Ansätzen vergleichbar hohe Werte von 0,15 bis 0,2 h^{-1} . Erste Versuche unter kontrollierten Bedingungen im Bioreaktor unter Verwendung von GLP als Kohlenstoffquelle und komplexer Stickstoffquelle führten zu lediglich 0,06 h^{-1} . Diese Ergebnisse indizieren deutlich die gute Einsetzbarkeit des Hydrolysates aus Schlachtabfällen.

Abbildung 6 Erreichte maximale spezifische Wachstumsgeschwindigkeiten bei verschiedenen hydrolysierten Organfraktionen



Auch aus Abb. 7 wird deutlich, dass die komplexe Stickstoffquelle (hydrolysierte Schlachtabfälle) nur Auswirkung auf das Biomassewachstum haben, nicht jedoch auf den Anteil des Polymers in den Zellen. Dieser Anteil befindet sich für sämtliche Ansätze in einer ähnlichen Größenordnung von 22 bis 32 % (g/g).

Eine anschauliche Zusammenfassung der präsentierten Resultate wird in Tab. 4 gegeben. Hier wird dargestellt, wie viel hydrolysiertes Schlachtprodukt bzw. Glycerin aus GLP zur Produktion eines kg Biopolymer benötigt wird.

Abbildung 7 Speicherstoffanteile in Gesamtbioasse bei verschiedenen hydrolysierten Organfraktionen

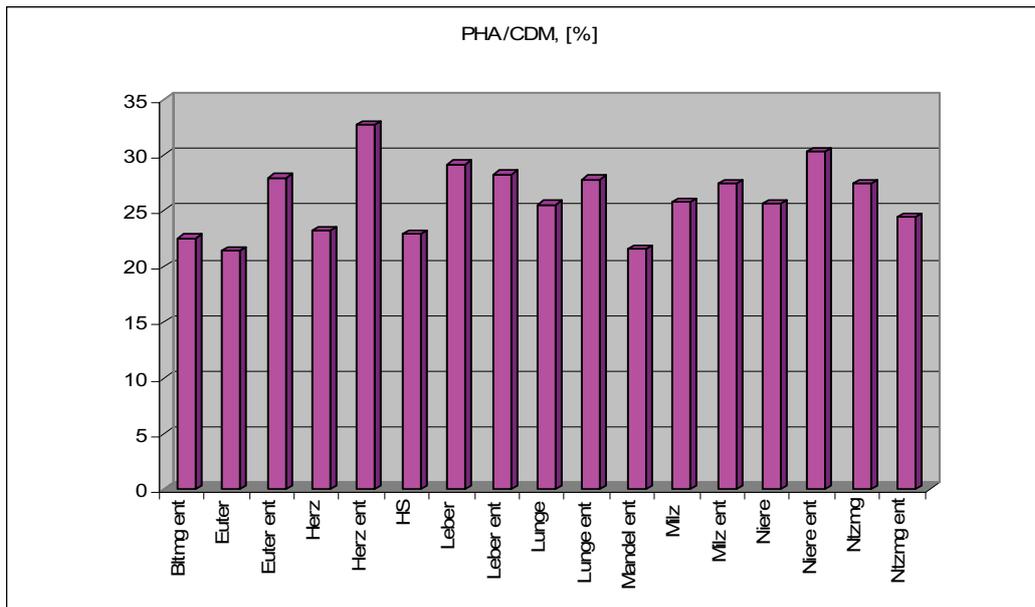


Tabelle 4 Rohstoffbedarf in kg Trockensubstanz für 1 kg Polymer

	Schachtprodukt	GLP
Blättermagen ent	2,6	7,1
Euter	2,3	17,9
Euter ent	3,1	6,3
Herz	1,7	14,1
Herz ent	2,3	5,0
Hornspäne	2,5	5,6
Leber	2,6	5,1
Leber ent	3,1	7,0
Lunge	1,3	9,8
Lunge ent	0,9	7,9
Mandel ent	2,6	20,3
Milz	0,9	7,3
Milz ent	0,9	7,6
Niere	2,3	5,5
Niere ent	1,8	4,9
Netzmagen	0,8	6,6
Netzmagen ent	1,1	9,4

Zusammenfassung und Ausblick

Die Versuche zur Hydrolyse verschiedener Organe und Fraktionen aus der Tierschlachtung hat ein erstaunliches Ergebnis erbracht: Es ist möglich, die beiden Schritte der Fettextraktion und der Hydrolyse zusammenzuschalten. Für alle untersuchten Reststofffraktionen ist dies grundsätzlich möglich. Die Zeiten für die Hydrolyse werden nur in geringem Maß davon beeinflusst, ob frische oder extrahierte Materialien Verwendung finden. Sie liegen generell zwischen 5 und 10 Stunden.

Die Versuche haben auch ergeben, dass die Hydrolyse tatsächlich als möglicher Schritt zur Gewährleistung der Sicherheit gegen Prionen eingesetzt werden kann. Die Totalhydrolyse mit Säure (und auch mit Basen, wie in den Voruntersuchungen bereits dargestellt) führen auf Aminosäuren bzw. Peptidreste, die weit unter der Molmasse von Prionen bleiben. Damit kann auf den Renderingschritt verzichtet werden und die Hydrolysate können direkt sicher weiterverarbeitet werden.

Grundsätzlich ist der Einsatz der meisten untersuchten Schlachtprodukte als komplexe Stickstoffquelle zur Anzucht von PHA Produzenten möglich; primär Lunge (entfettet und nicht entfettet), Netzmagen (entfettet und nicht entfettet) sowie Herz erwiesen sich als sehr geeignet in der ersten Prozessphase (Biomassebildung). Die zweite Phase (Biopolymerbildung unter limitierten Bedingungen) sollte in nachfolgenden Untersuchungen noch optimiert werden. Ebenso kann auch noch die verwendete Kohlenstoffquelle verändert werden. Versuche in anderem Zusammenhang⁸ haben ergeben, dass Biodiesel selbst eine sehr geeignete Kohlenstoffquelle darstellen kann.

Die Arbeiten in diesem Modul haben damit drei wesentliche Ergebnisse erbracht:

- Tierreststoffe können auch im frischen, nicht extrahierten Zustand hydrolysiert werden. Der Extraktionsschritt zur Gewinnung von Fett kann daher entfallen.
- Die Totalhydrolyse führt auf Hydrolysate aus Peptidresten und Aminosäuren, deren Molmasse sicher kleiner ist als die von Prionen. Die Totalhydrolyse kann daher den Renderingschritt als Sicherheitsschritt ersetzen.
- Tierreststoffhydrolysate sind geeignet, als Stickstoffquelle in biotechnologischen Verfahren zu dienen. Die Versuche zur Herstellung von PHA haben dabei signifikante Unterschiede in der Eignung verschiedener Fraktionen für diese Aufgabe aufgezeigt.

⁸ Peirera Diss

7.2. Modul Entfettung und Charakterisierung der Fette

Einleitung

Die in den Tierreststoffen enthaltenen Fette sind einerseits für sich interessante Rohstoffe, andererseits stören sie oftmals in weiteren Verarbeitungsschritten. Der Zweck dieses Moduls war die Bereitstellung entfetteter Schlachttierreststoffproben für die anderen Projektmodule. Das dabei anfallende Rohfett soll auf signifikante Fettqualitätsparameter hin überprüft werden, um so eine eventuelle Weiterverarbeitung zu erleichtern.

Grundvoraussetzung für alle weiterführenden praktischen Experimente war es, geeignete Methoden zur Entfettung von frischen Schlachtabfällen zu entwickeln. Um entsprechende Aufarbeitungsmethoden zu entwickeln, wurde zunächst ein Modellrohstoff für die Vorversuche gesucht. Nach Versuchen mit faschiertem Fleisch als Rohstoff (Lebensmittelqualität) wurde auf ein qualitativ minderes Produkt ausgewichen. „Hunde- und Katzenwurst“ erwies sich als eine geeignete Probe, die erstens tief gefroren zu beziehen ist, zum Teil Schlachtabfälle (Schlund...) beinhaltet und einen relativen konstanten Fettgehalt aufweist. Die eigentliche Versuchsarbeit wurde mit realen, tiefgefrorenen Schlachttierabfällen (Tab.8) durchgeführt.

Im Zuge der beiden Arbeitspakete galt es tierische Schlachtabfälle zu zerkleinern bzw. zu homogenisieren und mit ökologisch vertretbaren organischen Lösungsmitteln, unter Anwendung einer geeigneten Extraktionsmethode zu entfetten. Zur quantitativen Bestimmung des Gesamtfettgehaltes ist eine geeignete Methode unter Zuhilfenahme des Accelerated Solvent Extractors (ASE) zu finden.

Zunächst sollte versucht werden, das Fett nur durch Ausschmelzen abzutrennen. Erst im nächsten Schritt gilt es organische, lipophile Lösungsmittel anzuwenden. Das extrahierte Fett, bzw. der Fleischrückstand ist quantitativ von Lösungsmittel zu befreien.

Die extrahierten Fettphasen sind auf den Gesamtfettanteil, Fettsäurezusammensetzung, Schwefel-, Stickstoff- und Phosphoranteil zu überprüfen. Um einen repräsentativen Querschnitt über unterschiedliche Aminosäurezusammensetzungen zu erhalten, sind unterschiedliche Fraktionen aus der Tierschlachtung zu verwenden.

Materialien und Methoden

Für die Versuche in diesem Modul wurden Geräte verwendet, die in Tabelle 5 aufgelistet sind. Tabelle 6 bietet einen Überblick über die verwendeten Chemikalien.

Tabelle 5 Geräteliste

Accelerated Solvent Extractor ASE 100
Mitsubishi Chemical Corporation Schwefel / Stickstoffanalysator TS/TN 100
Photometer Shimatsu U 3501
Rotavapor Heidolph VV 2000, W2000
GC – FID der Firma HP (HP 5890 Series II mit Autosampler)
Lyophilisator Christ α1-4

Grundsätzlich sollten in diesem Modul reale Tierreststoffe untersucht werden. Um die Handhabung des Rohstoffes zu üben und geeignete Methoden für die Bestimmung der Fettparameter zu optimieren wurden jedoch zuerst Modellsubstanzen (Nr. 1-3 in Tabelle 7) verwendet. In weiterer Folge wurden jedoch Realproben aus Schlachtierabfällen verwendet (Nr. 4).

Tabelle 6 Liste der eingesetzten Chemikalien

Chemikalien	Reinheit	Hersteller
Petrolether 60/95	technisch	Neuber
Diethylether	technisch	Riedl-de Häen
<i>n</i> -Hexan	technisch	Acros
<i>iso</i> -Propanol	technisch	Roth
Toluol	p.a.	Fluka

Tabelle 7 Liste der Rohstoffproben

Nr. 1	Fleischhauerei „Mosshammer“ Handelsübliches Faschiertes gemischt
Nr. 2	Fleischabteilung „Spar“ Handelsübliches Faschiertes gemischt
Nr. 3	Schlachthof „Felgitscher / Heiligenkreuz am Waasen“ Hund & Katzenfutter (Schlund, Herz, Milz, Leber vom Schwein)
Nr. 4	Schlachthofabfälle (siehe Tabelle 8) Salzburg / Bergheim, Metzgerstrasse 67

Die in Tabelle 8 angeführten Schlachtierabfälle wurden tiefgefroren direkt aus der Schlachtung bezogen. Es ist anzumerken, dass folgende Körperteile, aufgrund der zu schwierigen Aufarbeitung nicht für die Versuche in diesem Arbeitspaket herangezogen wurden: Horn mit Ansatz, Netzmagen, Panseninhalt und Knochen.

Tabelle 8 Liste der verwendeten Tierreststoff – Fraktionen

Milz
Mandel
Herz
Horn mit Ansatz
Fuß
Lunge
Niere
Leber
Euter
Netzmagen
Plättermagen
Panseninhalt
Knochen

Probenvorbereitung

Die tiefgefrorenen Schlachtabfälle wurde langsam aufgetaut und mittels Fleischermesser in ca. 1 cm große Stücke geschnitten.

Ebenso wurde versucht eine Homogenisierung mit Hilfe eines „Pürierstabes“ durchzuführen. Das Gerät erwies sich aber für diese Anwendung als zu schwach, außerdem konnte ein zu fein homogenisiertes Material nicht mehr ohne Zugabe von Spacermaterial (Diatomeen - Erde) extrahiert werden.

Abtrennung des Wassers durch Lyophilisieren

300 g der zerkleinerten Probe wurden in einen vorgewogenen Rundkolben gegeben und mit flüssigem Stickstoff schockgefroren. Der Kolbeninhalt wurde bis zur Trockenheit lyophilisiert und gewogen. Der Wassergehalt ergab sich durch gravimetrische Auswertung. Das Produkt wurde schließlich zur Aufbewahrung noch in gleich große Stücke zerteilt und luftdicht verschlossen.

Fettabtrennung durch Ausschmelzen

Folgende Versuchsbeschreibung wurde zweimal durchgeführt um eine gute Reproduzierbarkeit zu erhalten. Um eine bessere Extraktionsausbeute mit Wasser als Extraktionsmittel zu erreichen, wurde die Probe zuvor mittels Pürierstab homogenisiert. 30 g Probe (Nr.2 siehe Tab.3) wurden mit 100 ml destilliertem H₂O unter Rückfluss in einem 500 ml Rundkolben gekocht. Die Suspension wurde durch einen „Blauband Filter“ abgetrennt und mit heißem H₂O nachgewaschen. Das Filtrat wurde dreimal mit 50 ml Diethylether ausgeschüttelt, anschließend wurde das Lösungsmittel mittels Rotavapor bei vermindertem Druck entfernt und für 12 Std. bei 50°C in den Trockenschrank gegeben. Das somit erhaltene Extraktionsfett wurde gravimetrisch bestimmt. Die entfettete Probe wurde ebenfalls vom Extraktionsmittel im Trockenschrank bei 50°C befreit. Das beim Extraktionsvorgang

anfallende mit Diethylether ausgeschüttelte Extraktionswasser wurde bis zur Trockene eingengt.

Bestimmung des Gesamtfettgehaltes mittels ASE

Zur quantitativen Bestimmung des Gesamtfettgehaltes in den Schlachthofproben wurden ca. 50 g lyophilisierte Probe in den Extraktionshülsen vorgelegt und mit dem Accelerated Solvent Extractor ASE 100 extrahiert.^{9,10}

Das Lösungsmittelgemisch wurde am Rotavapor abgetrennt, im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und schließlich gravimetrisch ausgewertet.

Tabelle 9 ASE Parameter Extraktionsversuch

Lösungsmittel	<i>iso</i> -Propanol / <i>n</i> -Hexan 3:2
Temperatur [°C]	125
Extraktionszyklen [n]	3
Statische Extraktionszeit [min]	10
Spülvolumen [%]	70
Spülzeit [s]	240

Entfettung mittels saurer Hydrolyse

Während des sauren Hydrolyseprozesses (siehe Modul 1) konnte festgestellt werden, dass sich der Restfettanteil an der Oberfläche der wässrigen Lösung ansammelt und einfach abdekantiert werden kann. Es wurde daraufhin versucht nicht entwässertes und nicht entfettetes Material einzusetzen. Aufgrund der Tatsache, dass eine saure Hydrolyse durchgeführt wird und es daher auch nicht zu einer Seifenbildung (wie bei der alkalischen Hydrolyse) kommt, erweist sich diese Art der Entfettung als sehr vielversprechend.

Zur sauren Hydrolyse wurde 6M HCl bei 120°C verwendet, die Verweilzeit betrug zunächst 24 Stunden. Eine genaue Beschreibung der Durchführung der sauren Hydrolyse kann dem Bericht aus Modul 1 entnommen werden.

Analytik

Phosphor

Der Gehalt an Phosphor wird nach der Normvorschrift ASTM D 3231-83 bestimmt.

Der im Öl / Fett enthaltene Phosphor wird zu Molybdätosphat umgesetzt. Der Gehalt an Molybdätosphat wird spektralphotometrisch bestimmt und der Phosphorgehalt daraus rückgerechnet.¹¹ Die Analyse erfolgte über

⁹ Rapid determination of fat in meat using Accelerated Solvent Extraction (ASE), DIONEX, Application Note 334.

¹⁰ Determination of unbound fat in various food matrices using Accelerated Solvent Extraction (ASE), DIONEX, Application Note 321.

- Phosphatbestimmung mittels UV/VIS
- Spektralphotometer von Shimadzu, Messung bei Wellenlänge 823nm mit einer 50 W Jod – Wolfram - Lampe

Stickstoff – Schwefel

Mitsubishi Chemical Corporation

TS 100 Stickstoff Detektor

Schwefel Detektor

Automatic Boat Controller

Parameter: Pyrolyseofen: T₁1000°C

T₂800°C

Gas: Argon

Sauerstoff

Gasfluss: O₂ main: 300 mL/min

O₂ sub: 300 mL/min

Ar: 400 mL/min

O₃: 200 mL/min

Lösungsmittel: Toluol

Automatic Boat Controller: Standard / Toluol

Analyse der Fettsäurezusammensetzung

Die Herstellung des Fettsäuremethylesters erfolgt analog der Bortrifluorid-Methode nach DGF C-VI 11a (98).

Die Fettsäurezusammensetzung des Methylesters wurde mittels GC – FID der Firma HP (HP 5890 Series II mit Autosampler) analog nach DGF C-VI 10a (98) ermittelt.¹²

Geräteparameter:

Gaschromatograph : HP 5890

GC-Säule:Agilent Technologies, INNOWAX 30m x 0.25 mm

Detektor: Flame Ionisation Detector (FID)

Inlettemperatur: 220°C

Trärgas Helium

Flussrate 0,9 mL / min

Fluss: 30 mL / min

Temperaturprogramm: Einspritztemperatur 150°C

5°C/min auf 220°C, welche 15 min gehalten wurde

Datenerfassung: HP Chem Station

¹¹ R. Uitz, Diplomarbeit, Methoden zur Beurteilung der Qualität von Rohstoffen zur Biodieselherstellung, 2002.

¹² Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, 1. Auflage, Band 1, Stuttgart, 2002.

Ergebnisse der Entfettungsversuche und Diskussion

Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung ist unbedingt erforderlich. Am besten geeignet ist eine physikalische Zerkleinerung durch Zerschneiden oder Zerhackeln der Schlachthofabfälle, um den Trockenvorgang bzw. die Extraktion zu verbessern bzw. zu beschleunigen.

Abtrennung des Wassers

Die Lyophilisierung erwies sich im Labormaßstab als eine der am besten anwendbaren Methoden zur Entwässerung von Schlachttierabfällen. Es muss jedoch angemerkt werden, dass diese Methode nur im Labormaßstab durchführbar ist, da eine großtechnische Anwendung einen zu hohen Energieaufwand, für ein volkswirtschaftlich billiges Produkt, erfordert. Der große Vorteil dieser Methode ist aber, dass bei der Trocknung die Probe nicht thermisch belastet wird. Die gute Protein- und Fettqualität bleibt somit erhalten.

Andere Methoden wie Verreiben mit Diatomeenerde, Vakuumtrocknung oder Mikrowellen unterstützte Methoden erwiesen sich als nicht zielführend.

Fettabtrennung durch Ausschmelzen

Die Fettabtrennung, wie im Abschnitt über die verwendete Methodik beschrieben, erscheint zunächst als eine sehr einfache und kostengünstige Methode. Jedoch sind einerseits die Durchführung und andererseits die Aufarbeitung des Extraktes relativ schwierig. So werden durch die Extraktion mit Wasser Proteine herausgelöst, die bei der Weiterverarbeitung des Rohfettes stören und außerdem als Rohstoff für die Hydrolyse fehlen. Weiters ist die Auftrennung der Phasen schwierig. Abhilfe würde das „Ausschütteln“ (Abtrennen) des Fettes aus der wässrigen Phase mit einem unpolaren Lösungsmittel schaffen, jedoch kann dann ebenso gut eine Extraktion mit einem unpolaren Lösungsmittel durchgeführt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Extraktion mit Wasser nicht zielführend ist.

Extraktion mittels ASE

Um in kürzester Zeit einen hohen Probendurchsatz erreichen zu können, wurde die Accelerated Solvent Extraction (ASE) eingesetzt. Die Wahl des Lösungsmittel fiel auf eine Mischung aus *n*-Hexan und *iso*-Propanol im Verhältnis 2:3. Die Entscheidung ein polares Lösungsmittel beizumengen wurde deshalb getroffen, um die Phospholipide ebenfalls mit abzutrennen, da diese bei der alkalischen Hydrolyse stören. Die Beimengung von Diatomeenerde als Füllstoff musste nicht gemacht werden, weil der Rohstoff wasserfrei (lyophilisiert) eingesetzt wurde und daher keine Verpackung der Zelle zu befürchten war. Die Verwendung in der ASE erfolgte dadurch ohne Probleme.

Ergebnisse der Fettanalysen des extrahierten Fetts

Wassergehalt:

Aufgrund der Tatsache, dass der Wassergehalt die Lösungsmittelextraktion entscheidend beeinflusst, wurde von jeder Fettprobe, wie in Abbildung 8 ersichtlich, gravimetrisch der Wassergehalt bestimmt. Weiters würden die Transportkosten bei einer dezentralen Verarbeitung bei einer nicht vorher durchgeführten Entwässerung unnötig hoch ausfallen.

Der Wassergehalt in den Schlachthofproben kann in einem Bereich von 55 – 70 %m/m angegeben werden. Die Entwässerung kann schon bei der Schlachtung physikalisch erfolgen, bzw. eine Entwässerung der Chargen mit den oben erwähnten Methoden durchgeführt werden.

Fettgehalt

Die Fettkonzentration in den Proben wurde mittels ASE durchgeführt. Es zeigt sich ein durchschnittlicher Fettgehalt von 39 g /100g, der natürlich deutlich über dem Fettgehalt von Tiermehl (etwa 14%) liegt. Auffällig und daher erwähnenswert ist der Fettgehalt des Herzens bzw. der Mandelcharge. Auch sehr unterschiedlich war die optische Beschaffenheit, die von sehr hellem Fett bis zu sehr dunklem Fett reichte. Zusätzlich war die Homogenisierung für die analytische Aufarbeitung der Fette sehr unterschiedlich bzw. auch zum Teil sehr schwierig, da trotz ausreichender Erwärmung sich kein homogener Zustand einstellte. Da es jedoch Schwierigkeiten nur bei solchen Fetten gab, bei denen die Fettkonzentration gering war und eine eventuelle Weiterverarbeitung des Fettes nur als Summe aller Fette erfolgt, steht einer Produktion höherwertiger Produkte nichts im Wege.

Abbildung 8 Wassergehalt unterschiedlicher Schlachtierabfälle

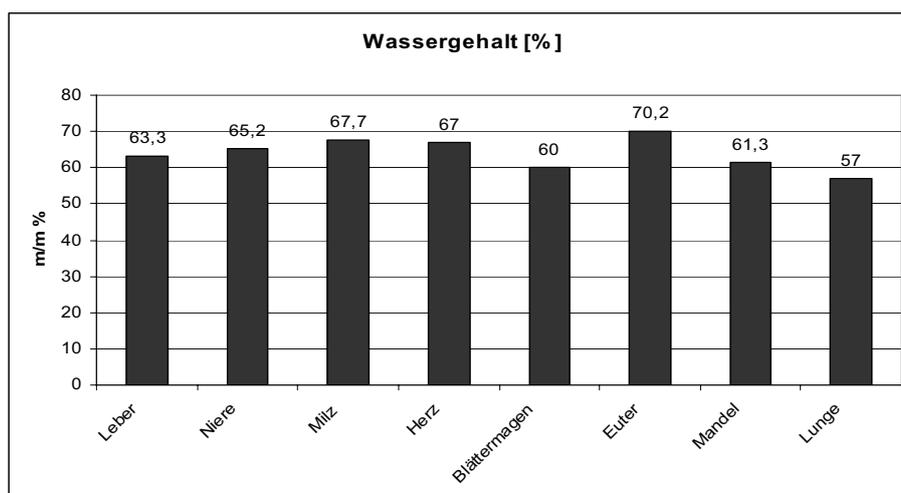
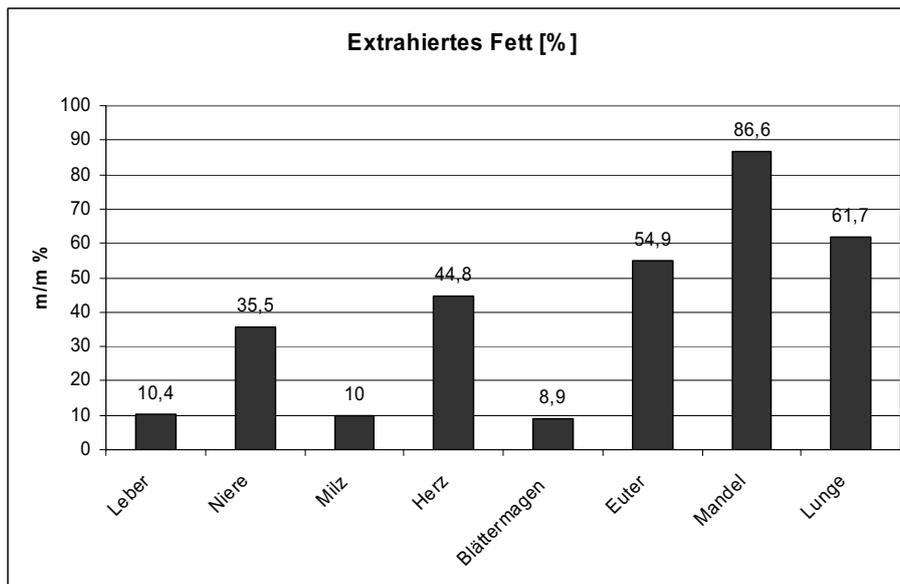


Abbildung 9 Fettgehalt unterschiedlicher Schlachttierabfälle

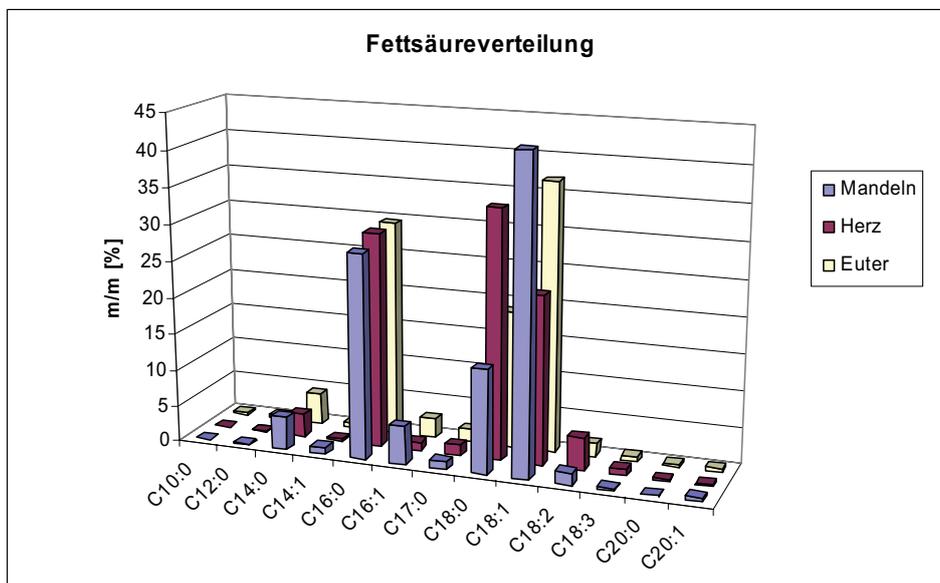


Fettsäurezusammensetzung

Die Fettsäurezusammensetzung weist eine für Tierfett typische Verteilung auf. Die Hauptkomponenten sind Myristinsäure (C14:0), Palmitinsäure (C16:0), Stearinsäure (C18:0), Ölsäure (C18:1). Nebenkomponenten sind Palmitoleinsäure (C16:1), Magarinsäure (C17:0) und Linolsäure (18:2).

Aufgrund der Tatsache, dass die Organe wie Mandel, Herz und Euter den höchsten Fettanteil aufweisen, wurden diese als repräsentativer Querschnitt für die Fettsäurezusammensetzung genommen.

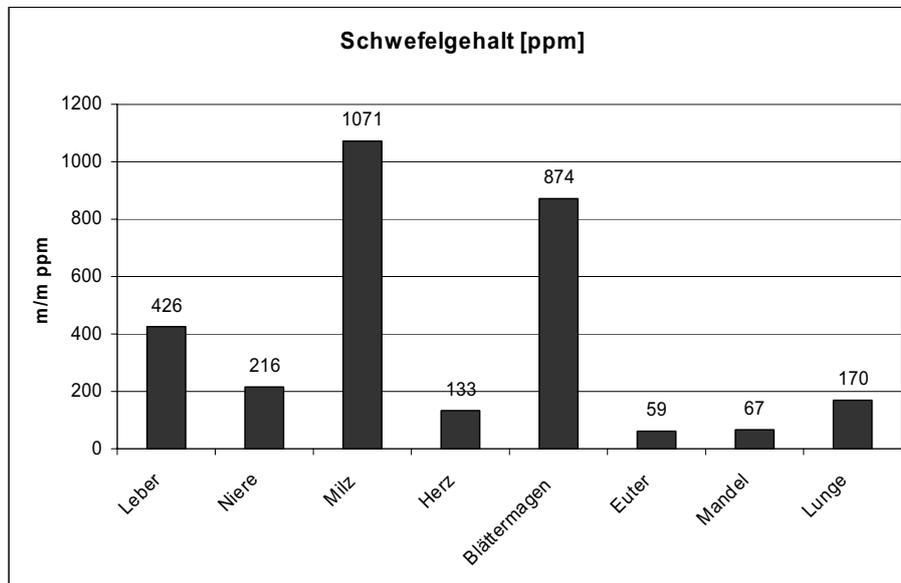
Abbildung 10 Fettsäurezusammensetzung unterschiedlicher Schlachttierabfälle



Schwefelgehalt

Ein relativ hoher Schwefelgehalt konnte nur bei den Organen wie Leber, Milz und Blättermagen festgestellt werden.

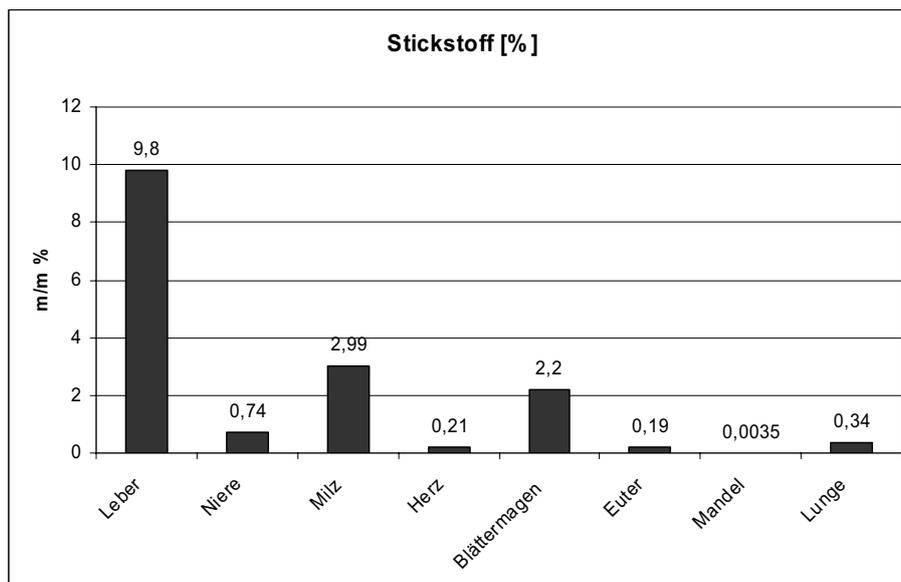
Abbildung 11 Schwefelgehalt des extrahierten Fettes aus den Schlachthofproben



Stickstoffgehalt

Ebenso wie bei der Schwefelanalyse zeigten die Organe Leber, Milz und Blättermagen im Vergleich zu den anderen Organen einen hohen Anteil an Stickstoff.

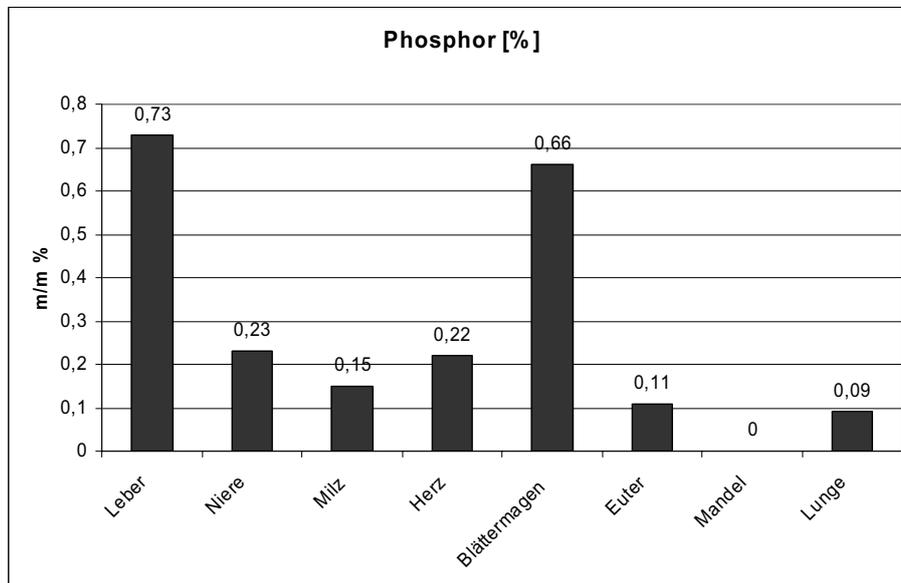
Abbildung 12 Stickstoffgehalt des extrahierten Fettes aus den Schlachthofproben



Phosphorgehalt

Die gleiche Tendenz wie bei Schwefel und Stickstoff zeigte sich mit Ausnahme der Milz, auch bei der Bestimmung des Phosphorwertes.

Abbildung 13 Phosphorgehalt des extrahierten Fett aus den Schlachthofproben

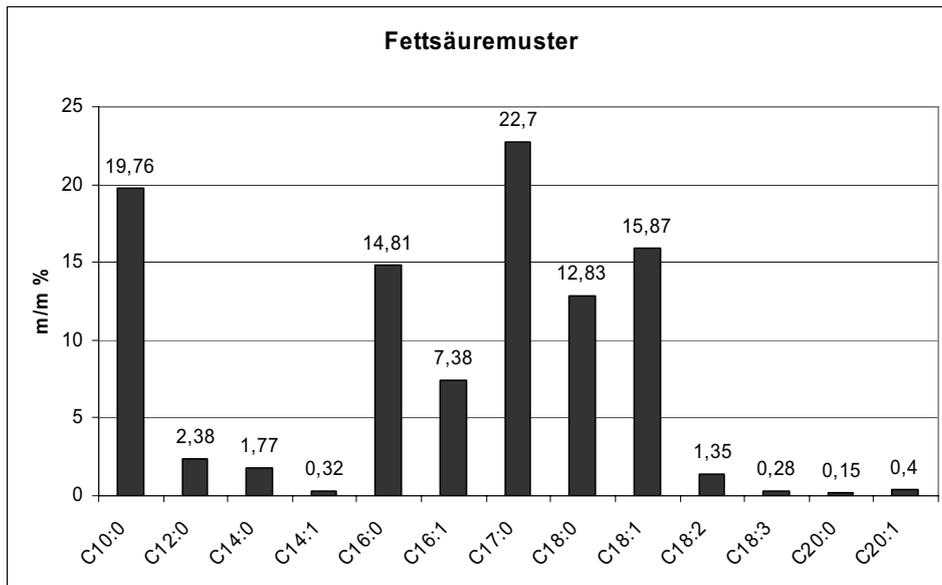


Ergebnisse der Analyse der mittels Hydrolyse entfetteten Proben

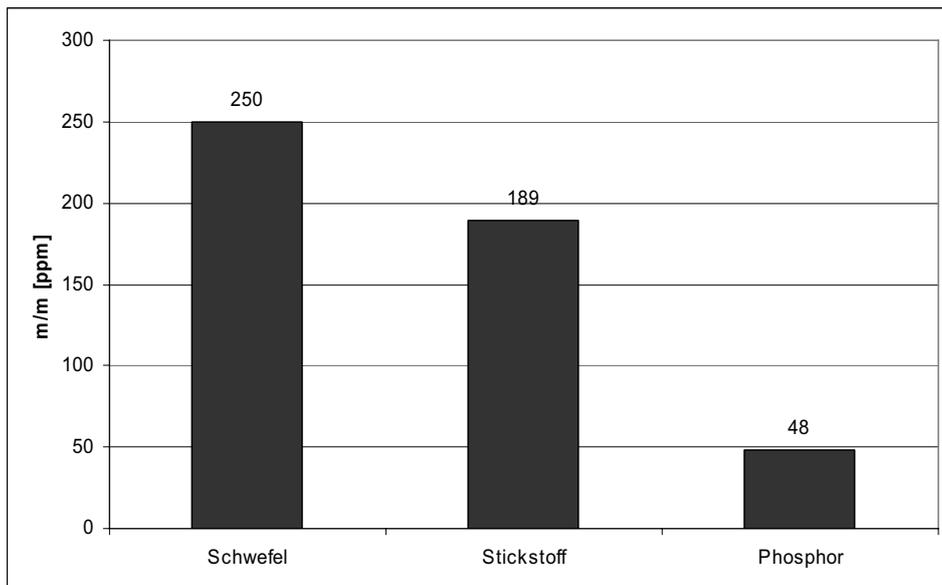
Die lyophilisierten, aber nicht entfetteten Schlachthofproben wurden sauer hydrolysiert. Dabei schwimmt eine Fettschicht auf, die abdekantiert werden kann. Die hydrolysierten Fettphasen wurden zu einer Gesamtprobe vereinigt und analysiert.

Fettsäurezusammensetzung

In Abbildung 14 ist das Fettsäuremuster des Fettes aus der Hydrolyse ersichtlich. Auffällig ist der hohe Anteil der Fettsäuren Caprinsäure (C10:0) und Margarinsäure (C17:0). Im Vergleich zu dem Fettsäuremuster vor der Hydrolyse ist anzumerken, dass der Anteil der kurzkettigen Fettsäuren und vor allem der Anteil der Margarinsäure enorm gestiegen sind.

Abbildung 14 Fettsäuremuster der hydrolysierten Sammelfettprobe

Schwefel, Stickstoff und Phosphor

Abbildung 15 S, N, P Verteilung der hydrolysierten Sammelfettprobe

Auffallend in Abbildung 15 ist der enorm gesunkene Stickstoff- und Phosphorwert im Vergleich zu den Extraktionsfettproben (Abb. 11 und 12). Grund dafür ist die saure Hydrolyse, die eine Abspaltung der Proteine bewirkt.

Da es durch die saure Hydrolyse nicht unbedingt notwendig ist, das Fett vorher abzutrennen und auch der Wassergehalt der Probe nicht störend wirkt, ist dieser Schritt für etwaige fortführende Forschungsarbeiten von enormer Bedeutung.

Zusammenfassung und Ausblick

Der durchschnittliche Fettanteil von frischen Tierreststoffen 39 g/100g liegt um das Doppelte höher als bei Tiermehl. Aufgrund der Tatsache, dass im Vergleich zu Tiermehl eine Auswahl der zu behandelnden Fraktionen möglich ist, kann auch die Fettqualität beeinflusst werden. Lässt man etwa Knochen-, Haar- und Horn- sowie Hautabfälle wegfallen, so erweist sich das Extraktionsfett als höherwertig als jenes aus Tiermehl. Außerdem ist zu beachten, dass der Oxidationsabbau bei Schlachttierabfällen bei weitem nicht so fortgeschritten ist als bei Fetten aus Tiermehl, da das Material geringeren thermischen Belastungen ausgesetzt ist. Die thermische Belastung während des Extraktionsprozesses ist im Gegensatz dazu relativ gering. Ein Nachteil im Vergleich zu Tiermehl ist jedoch das Vorhandensein von Wasser in der Extraktionsprobe. Damit ist ein Trocknungsschritt, je nach verwendeter Extraktionsmethode, nötig.

Betrachtet man die Entfettung mittels saurer Hydrolyse, ist anzumerken, dass diese Methode im Bezug auf Fettsäurezusammensetzung sowie Stickstoff-, Phosphor- und Schwefelbelastung Vorteile im Vergleich zur klassischen Extraktionsmethode aufweist. Darüber hinaus kann damit ein wesentlicher und aufwendiger Prozessschritt, eben die Fettextraktion eingespart werden, was für die Gesamtwirtschaftlichkeit der Nutzung von Tierreststoffen von großer Bedeutung ist. Genauere Informationen sind aber erst durch weiterführende Arbeiten, welche die saure Hydrolyse als Basisentfettung beinhaltet, zu erhalten. Insbesondere sollten diese Untersuchungen auch den Einsatz dieser Fette als Grundlage für die Biodieselproduktion, aber auch als Kohlenstoffquelle (in vereiterter Form) für biotechnologische Verfahren prüfen. Generell ergeben sich hier vollkommen neue Ansätze der Nutzung, die durch die Arbeiten aus Modul 1 und Modul 2 des Projektes erst aufgestoßen wurden.

7.3. Modul chemische Proteinverwertung und Biokomposite

Einleitung

Dieser Modul beschäftigt sich einerseits mit Möglichkeiten zur direkten chemischen Verwertung von Proteinen bzw. Hydrolysaten aus Tierreststoffen und andererseits mit der Herstellung von Biocompositen aus Biokunststoffen und Renderprodukten (Tiermehl). Wie in den anderen Modulen wird auch hier generell von unterschiedlichen Fraktionen der Tierreststoffe ausgegangen, um möglichst angepasste und optimale Verwertungswege zu identifizieren. Eine Ausnahme bilden die Versuche zur Herstellung von Biocompositen, die bewusst von gerendertem Material ausgehen. Damit soll auch für jene Fraktionen, die nicht direkt einer biotechnologischen oder chemischen Verwertung zugeführt werden können eine Nutzung mit ausreichender Wertschöpfung aufgezeigt werden, um den wertvollen Industrierohstoff "Tierreststoffe" vollständig verwerten zu können.

Die experimentellen Arbeiten im Bereich der Identifikation von chemischen Verwertungswegen für Tierreststofffraktionen sind als empirische Vorversuche zu betrachten, die grundsätzliche Möglichkeiten aufzeigen sollen. Die Versuche zur Herstellung von Biocompositen hingegen sind bereits eine Stufe näher an der Anwendung: Hier werden die Materialeigenschaften für unterschiedliche Zumengungen von Tiermehl zu Biokunststoffen (PHA) ermittelt, die bereits eine Entscheidungsgrundlage für die Weiterentwicklung derartiger Werkstoffe für spezifische Anwendungen darstellen.

Chemische Verwertung von proteinhaltigen Tierreststofffraktionen

Bei der Schlachtung fallen eine Vielzahl verschiedener Abfälle an, die sich in Hinsicht ihrer Zusammensetzung bzw. ihrer chemischen Eigenschaften unterscheiden, aber auch ähneln können. Die Anzahl verschiedener im tierischen Gewebe auftretenden Proteine ist durchaus beträchtlich. Eine Unterscheidung hinsichtlich biochemischer Funktionen wäre daher praktisch nicht durchführbar. Aber auch verschiedene Proteine können vergleichbare technologische Eigenschaften haben. Dies gilt besonders, wenn die Peptidketten vollständig oder teilweise hydrolysiert werden. Je kürzer die Teilstücke werden, desto unabhängiger von der Primärsequenz wird deren Verhalten anderen Reagenzien oder Lösungsmitteln gegenüber. Das macht eine grobe technologische Einteilung möglich, die wie in Tabelle 10 vorgenommen wurde¹³.

¹³ Grasser G., Vanino L. (Hrsg.), 1931. Enke's Bibliothek für Chemie und Technik Band 20: Chemie und chemische Technologie tierischer Stoffe, Eine Einführung in die angewandte Zoochemie, F. Enke Verl., Stuttgart.

Tabelle 10 Technologische Einteilung von Abfallproteinen

Abfallstoff	Hauptkomponenten
Horn, Hufe, Federn, Haare	Keratin
Ohren, Sehnen, Knorpel, Häute	Collagen, Elastin
Knochen	Collagen, anorg. Material
Fleisch, innere Organe, Blut	Albumine, Globuline, Skleroproteine, Proteide, Lipide, etc.

Eine große Gruppe bilden Muskelfleisch, innere Organe und auch Blut, die zu einem großen Teil aus nativ wasserlöslichen Proteinen und funktionellen Proteiden bestehen. Daneben enthalten sie auch gerüstbildende Substanzen, deren Struktur stabiler gegenüber chemischen Angriffen ist. Hauptsächlich aus wenig bis nicht wasserlöslichen Proteintypen bestehen Häute, Sehnen und Knorpel. Sie enthalten viel Collagen, das einige interessante Anwendungsmöglichkeiten bietet. In Knochen ist ein Collagentyp mit anorganischen Salzen, v. a. Hydroxylapatit, verbunden, was den Knochen ihre besonderen mechanischen Eigenschaften verleiht. Der anorganische Anteil kann aber vergleichsweise einfach abgetrennt werden. Demgegenüber besitzen die keratinreichen Abfälle Federn, Hufe und Hörner stark unterschiedliche Charakteristika. Keratin bildet durch zahlreiche kovalente Bindungen, die die einzelnen Ketten zusammen halten, ein stabiles Gerüst, das nicht ohne weiteres zerstört werden kann.

Die Untersuchungen zur chemischen Veredelung von Tierreststoffen in diesem Modul konzentrierten sich insbesondere auf die keratin- und collagenhaltigen Fraktionen. Die Verwertung von anderen Fraktionen ist in den beiden vorangegangenen Modulen bereits eingehend beschrieben worden.

Methodik und experimentelle Vorgangsweise

Ein Aufbrechen des Gerüsts und Abbau der Proteinketten muss an diesen Brückenbindungen ansetzen und verlangt eine grundsätzlich andere Vorgangsweise. Um eine Vorstellung davon zu bekommen, wie diese Substanzen als Rohstoffquellen verwendbar sein können, wurde von einigen Modellsubstanzen ausgegangen. Diese sollten leicht zugänglich und behandelbar sein und die Eigenschaften der tatsächlichen Abfallstoffe gut repräsentieren. Eine gewisse Variation der Qualität ist freilich auch bei Abfällen aus sonst gleich bleibenden Prozessen immer vorhanden.

Diese Modellsubstanzen sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11 Modellsubstanzen

Modellsubstanz	für Abfallstoff
Fleischmehl	Fleisch, innere Organe, Blut
Hornspäne	Horn, Hufe
Schweine-/Rinderohren	Ohren, Sehnen, Knorpel, Häute
Federmehl	Federn, Haare

Zwei dieser Modellsubstanzen stellen einfach eine isolierte und zerkleinerte Form der entsprechenden Abfälle dar: Hornspäne und Federmehl. Die Ohren, die in getrockneter Form als Tiernahrung verkauft werden, repräsentieren collagenreiches Material, da sie v. a. aus Knorpel und Haut bestehen. Das Fleischmehl, das aus der Tierkörperverwertungsindustrie bezogen wurde, bildet die Vorstufe für die thermische Verwertung von Abfallfleisch u. ä., das in der Lebensmittelindustrie nicht verwendbar ist. Es besteht aus einer reinen Fleischfraktion, in der die Eigenschaften der verschiedenen Anteile gemittelt vorliegen. Der Nachteil dieses Produktes ist, dass die Abfälle im Produktionsprozess einer thermischen Behandlung unterworfen wurden, die alle Proteine in einen denaturierten Zustand versetzt, in dem sie per se andere Eigenschaften besitzen, als die jeweiligen Ausgangsstoffe. In den folgenden Absätzen wird der experimentelle Zugang zum Aufschluss dieser Rohstoffe beschrieben.

Zerkleinern

Die Schweine- und Rinderohren mussten mechanisch zerkleinert werden, was sich aufgrund der Zähigkeit und Fasrigkeit des Materials schwierig gestaltete. Die Aufgabe konnte mit Hilfe von Hämmern, Sägen und anderem Werkzeug bewerkstelligt werden.

Auch die Hornspäne wurden weiter zerkleinert. Dazu diente eine Mühle mit schnell rotierendem Messer. Das so behandelte Gut wurde anschließend durch mehrere Siebschritte in die Fraktionen <200 µm, 200–400 µm und 400–800 µm geteilt.

Entfettung

Einen mehr oder weniger großen Anteil aller dieser Substanzen stellen Fette dar. Diese Fette wurden jeweils abgetrennt, um die nachfolgenden Schritte und Umsetzungen nicht zu stören. Ziel der in diesem Kapitel vorgestellten Arbeit sollte sein, mögliche Anwendungen des Proteinanteils aufzuzeigen, und nicht, die Abfälle als komplexes Substanzgemisch verschiedenen Behandlungen zu unterziehen. Dieser Fettanteil, genauer gesagt der mit organischen Lösungsmitteln extrahierbare Anteil, wurde der Einfachheit halber mittels der in der Laborpraxis üblichen Soxhlett-Extraktion entfernt und das Extraktionsgut nachfolgend getrocknet. Als Lösungsmittel wurde Chloroform verwendet. Diese Vorgangsweise ist

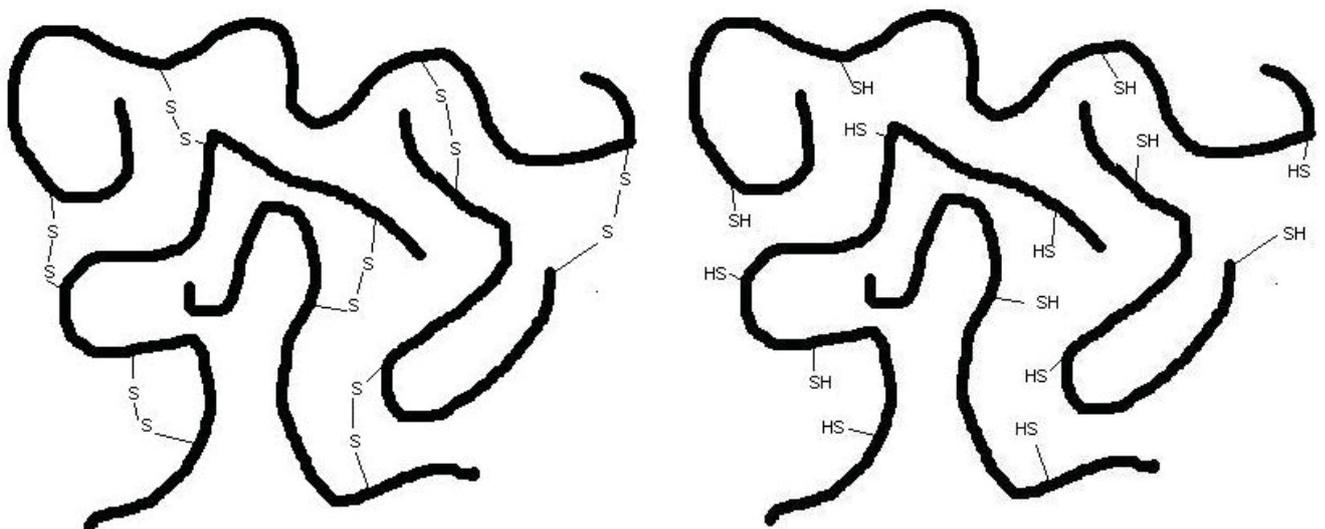
gleichwohl praktisch und effektiv im Labor, wie unanwendbar in der Industrie. Zum einen, weil die technischen Apparaturen z. T. nach anderen physikalischen Prinzipien funktionieren als die Soxhlett-Apparatur, und zum anderen, weil Chloroform durch seinen Chlorgehalt und seiner Toxizität nicht optimal für industrielle Anwendungen ist. Da es aber nur um die effektive Entfernung des Fettes im Labormaßstab ging, wurde im Rahmen dieses Moduls nicht weiter auf diese Schwierigkeiten eingegangen.

Die makroskopischen Eigenschaften wurden durch die Extraktion verändert. Aus öligen, hydrophoben Substanzen mit typischem Geruch entstanden, wenig überraschend, durchwegs geruchlose, trockene Pulver und Stäube, die sich leicht mit Wasser benetzen ließen.

Reduktive Veränderung der Keratinstruktur

Die kovalenten Bindungen, mit denen die einzelnen Peptidketten des Keratins zusammen gehalten werden, bestehen chemisch aus Disulfidbrücken. Diese werden durch Oxidation aus zwei Thiol-Endgruppen der schwefelhaltigen Aminosäure Cystein gebildet. Setzt man nun Reduktionsmittel ein, kann diese Umsetzung umgekehrt werden und die einzelnen Thiolgruppen bilden sich zurück. Dadurch brechen die Kettenverbrückungen auf und aus dem nativen Keratin entstehen flexible Peptidketten, die sogar wasserlöslich sind.

Abbildung 16 Natives Keratin (links) und reduzierte Struktur mit freien Thiolgruppen (rechts)



Ein günstiges Reduktionsmittel dafür ist Natriummetabisulfit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ¹⁴. Es setzt die Disulfide um, hat einen relativ niedrigen Preis und hat gute Gebrauchseigenschaften (es ist im Gegensatz zur gebräuchlichen Alternative der organischen Thiolverbindungen geruchlos). Soll das Keratin so effektiv wie möglich in Lösung gebracht werden, müssen noch andere Hilfsstoffe eingesetzt werden. Das sind einerseits chaotrope Agenzien, die eine Aufweitung

¹⁴ Katoh K., Shibayama M., Tanabe T., Yamauchi K., 2004. Preparation and physicochemical properties of compression-molded keratin films, *Biomater.* **25**, 2265-2272.

der Proteinknäuel erleichtern. Das Mittel der Wahl war Harnstoff, da er billig und ungiftig ist. Andererseits können, wenn die Lösung stabil bleiben soll, Tenside zugesetzt werden, die ein Ausfallen der Proteinmasse verhindern. Natriumlaurylsulfat (SDS) ist ein gängiges und effektives Additiv mit dieser Wirkung¹⁵. Die amphiphilen Tensidmoleküle lagern sich an der Oberfläche der Proteine an und halten diese von der Agglomeration ab und damit in Lösung. Wird eine solche Lösung von Keratin, Oxidationsmitteln ausgesetzt, reagieren die freien Thiolgruppen wieder und bilden die Disulfidbrücken zurück. Nun hängt es davon ab, unter welchen Bedingungen diese Oxidation stattfindet. In konzentrierten Lösungen und in Festsubstanz können wieder intermolekulare Brücken gebildet werden und die ursprüngliche Festigkeit und Unlöslichkeit des Keratins teilweise wieder zurück gewonnen werden. In verdünnten Lösungen jedoch ist diese Vernetzung erschwert. Das gilt besonders, wenn SDS zugegen ist, da dieses eine Annäherung der einzelnen Keratinketten verhindert. Die Disulfidbrücken werden nur intramolekular ausgebildet und das Keratin bleibt durch das Tensid u. U. sogar in kolloidaler Lösung bzw. es bilden sich wasserlösliche Keratinfilme.

Auf Basis dieser chemischen Grundlagen wurde versucht, das keratinartige Material aus den entsprechenden Rohstoffen zu extrahieren und wieder oxidativ auszufällen. Es sollte ein Weg gefunden werden, Horn- und Hufreste, die in komplexen Rohstoffen teilweise enthalten sind zu isolieren. Die gereinigten und zerkleinerten Hornspäne mit 400-800 µm Korngröße wurden 30min mit 10%iger Na₂S₂O₅-Lösung unter Argon gekocht, vom Ungelösten abfiltriert und anschließend mit 30%igem Wasserstoffperoxid (H₂O₂, im Überschuss) wieder gefällt. Es trat ein schmutzig-weißer, anfangs kolloidaler, dann körniger werdender Niederschlag auf. Die Ausbeuten in Bezug auf das Rohmaterial waren allerdings gering. So konnten nur 2% der Masse wieder gewonnen werden. Wurden zur Reduktionslösung noch 6,5M Harnstoff zugesetzt, erhöhte sich der Anteil auf 7,5%. Das Prinzip funktioniert also, die Ausbeuten könnten durch Kreisführung wohl noch etwas gesteigert werden. Als Methode zur Extraktion von Keratin wurde die Idee jedoch aufgegeben

Hydrothermische Vorbehandlung von Keratin

Wie schon erwähnt, bildet Keratin ein stabiles dreidimensionales Gerüst, das nur schwer angegriffen werden kann. Das heißt aber nicht, dass dieses nicht flexibel wäre. Davon abgesehen ist ein erfolgreicher chemischer Abbau eine Frage der Aggressivität der angreifenden Agenzien und der Schärfe der Reaktionsbedingungen. So bewirkt eine Behandlung von Keratin mit Wasser bei erhöhtem Druck und Temperatur eine Aufweitung der räumlichen Kettenanordnung, was ggf. mit einer Umwandlung von α-Helices in die energetisch instabileren β-Faltblätter einhergeht. Darüber hinaus tritt Hydrolyse und in

¹⁵ Schrooyen P. M. M., Dijkstra P. J., Oberthür R. C., Bantjes A., Feijen J., Stabilization of Solutions of Feather Keratins by Sodium Dodecyl Sulfate, J. Coll. Interf. Sci. 240, 30-39.

gewissem Rahmen, in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck, reduktives Aufbrechen der Disulfidbrücken ein. Alles in allem entsteht aus einem Korn für Korn kompakten Keratinpulver, das in vernünftiger Zeit nur von konzentrierten Mineralsäuren abgebaut wird, ein poröses, zu einem geringen Teil schon wasserlösliches Zwischenprodukt. Diese ist z. B. enzymatischen Reaktionen zugänglich und kann ähnlich den anderen Modellsubstanzen weiter behandelt werden¹⁶. Die Reaktion kann durch Verpressen von nassem Keratinpulver auf der Heizpresse oder durch Behandlung einer wässrigen Suspension im Autoklaven durchgeführt werden. Der Autoklav bietet den Vorteil, dass größere Mengen durchgesetzt werden können, außerdem wird der Luftzutritt während der Reaktion minimiert. Der Druck wurde bei der verwendeten Vorrichtung aber nur durch den Wasserdampfdruck vorgegeben und konnte daher nicht annähernd die Werte in der Heizpresse erreichen. Zur Veranschaulichung seien die Werte der Laborapparaturen in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12 Maximal erreichbare Bedingungen in Heizpresse und Autoklav

	Heizpresse	Autoklav
Temperatur	bis 300°C	außen bis 250°C, Innentemp. bis ca. 190°C
Druck	max. 20 t entspr. 200 bar bei 100 cm ² Druckfläche	bis ca. 15 bar durch Wasserdampf
Massedurchsatz pro Charge	ca. 15 g	ca. 100 g

Enzymatischer Abbau von der Testsubstanzen

Der Einsatz von Enzymmischungen stellt einen auch industriell gangbaren Weg zum hydrolytischen Abbau von Peptidbindungen dar. Kriterien für die Auswahl des geeigneten Agens sind bevorzugte chemische und physikalische Reaktionsbedingungen bzw. Sensibilität gegenüber Abweichung von diesen, Preis und Verfügbarkeit. Aufgrund der komplexen Zusammensetzung des Substrates ist eine in Bezug auf die Art der Peptidbindung unspezifische Aktivität gefordert. Das Enzym wird als Lösung eingesetzt, es kann nicht wieder gewonnen werden. Ein auf einem festen Träger immobilisiertes Enzym, das in einem kontinuierlichen Verfahren mit der vorbei streichenden Substratlösung in Kontakt gebracht wird ist aufgrund der kaum vorhandenen Löslichkeit des Proteinabfalls und des hohen Grades an Verunreinigung nicht praktikabel. Das wichtigste Testagens war Alcalase[®], die als komplexe Enzymmischung aus *Bacillus licheniformis* - Kulturen gewonnen

¹⁶ Kida K., Morimura S., Noda J., Nishida Y., Imai T., Otagiri M., 1995. Enzymatic Hydrolysis of the Horn and Hoof of Cow and Buffalo, *J. Ferment. Bioeng.* **80**, 478-484.

wird und in der Fleisch- und Fleischabfallverarbeitenden Industrie breiten Einsatz findet. Sie bietet den Vorteil, Peptidbindungen fast völlig unspezifisch zu spalten und ein in Bezug auf die Peptidkettenlänge relativ definiertes Abbauprodukt zu liefern. Die Hydrolysekinetik ist schon eingehend untersucht worden¹⁷. Zum Abbau von Prionen durch aus Bac. licheniformis erhaltene Enzyme¹⁸. Reaktionsbedingungen waren 50°C, ein pH-Wert von 8,0-8,5 und 4 Stunden Dauer. Die Abbaugrade sind in Tabelle 13 zusammen gestellt.

Daneben kam auch Papain (aus Papaya-Latex) und Bromelain (aus Ananas-Stängeln) zum Einsatz. Letztere werden aus Abfallstoffen der entsprechenden Obstproduktion gewonnen und zeichnen sich durch einen niedrigen Preis aus. Sie werden auch zum Abbau von Keratin eingesetzt. Beide Enzyme werden durch Gegenwart von Metabisulfit aktiviert. Eine Vergleichsstudie (Tabelle 14) zwischen den drei verschiedenen Enzymmischungen wurde mit Hornspänen, die im Autoklaven thermisch vorbehandelt wurden, durchgeführt. Bromelain und Papain wurden durch 1% Natriummetabisulfit aktiviert, die Reaktionsbedingungen waren 60°C und ein pH-Wert von 8,0.

Tabelle 13 Abbaugrade bei Behandlung mit Alcalase(R)

Material	Abbau und Lösung
Schweineohren	95%
Federmehl, im Autoklaven vorbehandelt	70%
Hornspäne, im Autoklaven vorbehandelt	65%
Fleischmehl	56%

Tabelle 14 Vergleich von Alcalase, Bromelain und Papain

Laborparameter	Alcalase®	Bromelain	Papain
Lösevermögen	65%	69%	70%
Einsatz pro 100 g	7 mL Präparat	1,0 g	1,0 g
Preis	€ 2,69	€ 0,42	€ 0,66

¹⁷ O'Meara G. M., Munro P. A., 1985. Kinetics of the Hydrolysis of Lean Meat Protein by Alcalase: Derivation of Two Alternative Rate Equations and Their Fit to Experimental Data, *Biotechnol. Bioeng.* **27**, 861-869.

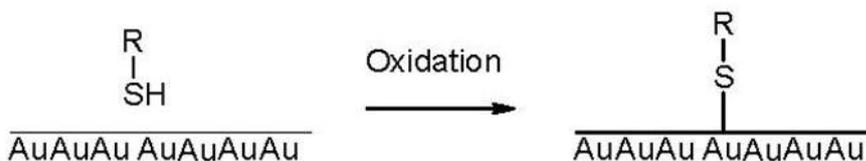
¹⁸ Langeveld J. P. M., Wang J., Van de Wiel D. F. M., Shih G. C., Jan Garssen G., Bossers A., Shih J. C. H., 2003. Enzymatic Degradation of Prion Protein in Brain Stem from Infected Cattle and Sheep, *J. Infect. Dis.* **188**, 1782-1789.

*Identifizierte Verwertungswege*Verpressen von Keratin

Pulver- oder spanförmiges, keratinreiches Material lässt sich zu relativ stabilen Stücken verpressen¹⁹. Dabei wurden gemahlene Hornspäne (<200 µm) mit der gleichen Masse Ethanol/Wasser (9:1) vermengt und bei 100°C und einem Druck von 150 MPa auf der Heizpresse in einer Pressform (10 cm² Druckfläche) für 10min behandelt. Wasser bewirkt unter diesen Bedingungen eine reversible Restrukturierung des Keratins, wodurch sich die einzelnen Ketten ineinander verhaken. Ein Wassergehalt von 10% hat sich dabei als optimal erwiesen, das Ethanol dient zur Erzeugung einer brauchbaren Konsistenz der Mischung. Ergebnis waren stabile Formkörper. Das Verfahren wäre geeignet, gereinigtes Keratin aus komplexen Rohmaterialien in Formkörper umzuwandeln.

Kontakt von reduziertem Keratin mit Metalloberflächen (Metallkleber)

Freie Thiolgruppen können mit Metalloberflächen, besonders Gold, Silber, Kupfer, Eisen und anderen reagieren und durch Aufbau einer schwachen Metall-Schwefel-Bindung fest auf der Oberfläche haften. Dadurch wären feste Verbindungen zwischen dem Metall und einer organischen Spezies möglich. So wurde versucht, reduziertes Keratin in Lösung auf zunächst Gold niederzuschlagen. Dem Thiol-Metall-Kontakt muss ein Oxidationsschritt folgen, da folgende Reaktion eintreten muss (Abbildung 17²⁰).

Abbildung 17 Reaktion von Thiol mit Goldoberflächen

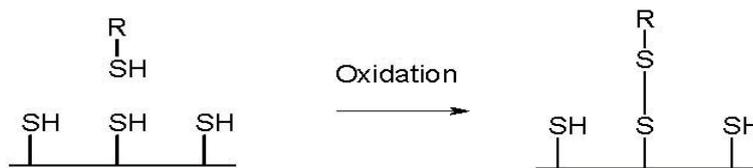
Dieser Oxidationsschritt kann elektrochemisch oder durch Kontakt mit Luftsauerstoff erfolgen, wobei letztere Methode gewählt wurde, v. a. im Hinblick auf praktische Anwendungen. Eine Vielzahl von Keratinlösungen mit unterschiedlichem Gehalt an Keratin, mit oder ohne Harnstoff bzw. SDS wurde zum Einsatz gebracht, aber in keinem Fall ein Beschlag durch Protein durch IR-Spektroskopie im Reflexionsmodus nachgewiesen. Dafür ist wohl ausschlaggebend, dass die sich Thiolgruppen im Inneren bzw. an weniger exponierten Stellen des Proteinknäuels befinden und so nie nahe genug an das Metall kommen. Dieses Problem lässt sich auch durch einen höheren Gehalt an Harnstoff nicht lösen. SDS bewirkt seinerseits wieder eine Abschirmung der Thiolgruppen und macht die

¹⁹ Katoh K., Shibayama M., Tanabe T., Yamauchi K., 2004. Preparation and physicochemical properties of compression-molded keratin films, *Biomater.* **25**, 2265-2272.

²⁰ Petoral Jr. R. M., Uvdal K., 2001. Arg-Cys and Arg-cysteamine adsorbed on gold and the G-protein-adsorbate interaction, *Colloids Surf. B* **25**, 335-346.

Reaktion unmöglich. In ähnlicher Weise wäre auch eine Reaktion mit Thiol-funktionalisierten Polymeroberflächen denkbar, die hydrophilere, und allgemein „biophilere“ Oberflächen für diese Materialien ermöglichen würde (Abbildung 18). So könnten Polymerfasern mit Oberflächeneigenschaften wie Wolle ausgerüstet werden. Eine experimentelle Untersuchung dieser Anwendung wurde vorerst nicht durchgeführt, da zunächst die bei den Versuchen mit Metallen aufgetretenen Schwierigkeiten überwunden werden müssen.

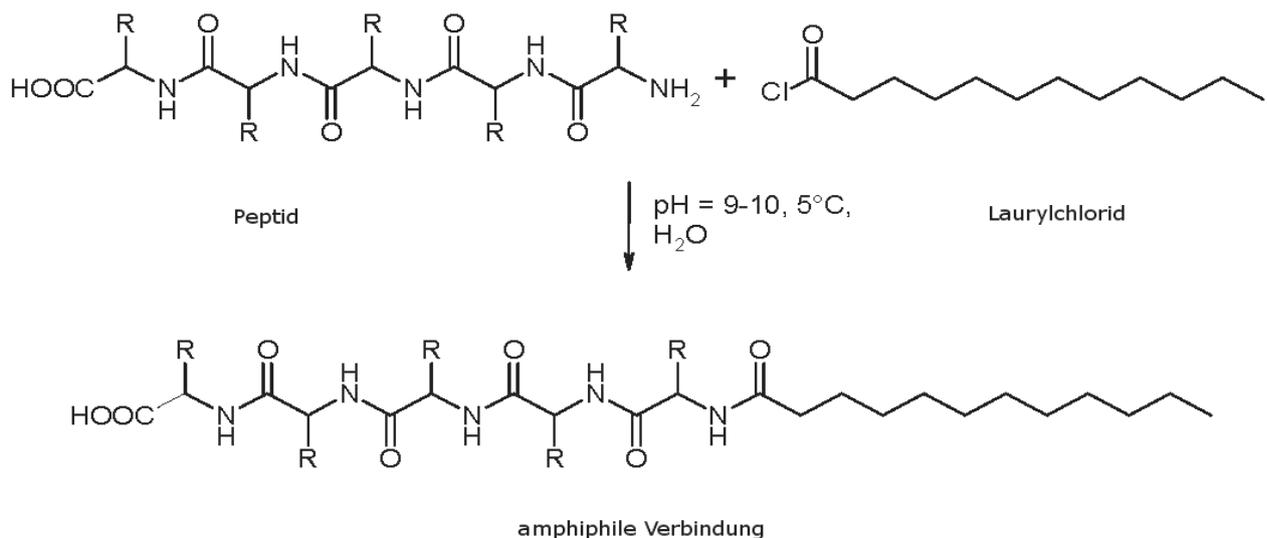
Abbildung 18 Reaktion von Thiol mit Thiol-funktionalisierten Oberflächen



Chemische Modifizierung der Proteinketten (Detergenzien)

Neben dem hydrolytischen Abbau der Peptidbindungen wurde unter diesem Titel die Reaktion der freien Aminogruppen im Protein mit aktiven Carbonylverbindungen angewendet. Dabei wurden verschiedene Carbonsäurechloride zur Modifikation eingesetzt. Dies hatte zwei Ziele: Einerseits die Kondensation mit Fettsäurechloriden. Das führt zu Molekülspezies, die mit einem relativ hydrophilen Peptidkopf und einem hydrophoben Fettsäure-Schwanz ausgestattet sind. Diese Verbindungen haben also oberflächenaktive Wirkung (Abbildung 19²¹).

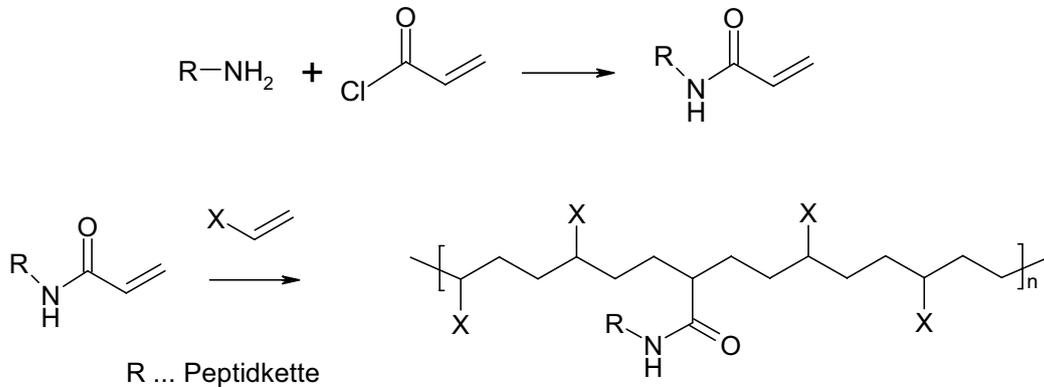
Abbildung 19 Kondensation von Peptiden mit Fettsäurechlorid



²¹ Schuster G., Modde H., Scheld E., 1965. Eiweißfettsäurekondensate – ihre Eigenschaften und Anwendung, *Seifen Öle Fette Wachse* **91**, 477-482

Andererseits wurden die Proteinketten mit polymerisierbaren Gruppen funktionalisiert, um nachfolgend eine Copolymerisation und Quervernetzung zu ermöglichen (Abbildung 20²²).

Abbildung 20 Reaktion mit Acrylchlorid und Copolymerisation



In beiden Fällen muss die freie Aminogruppe in einem Lösungsmittel mit dem Säurechlorid zusammen gebracht werden. Die bei der Reaktion entstehende Salzsäure muss durch eine Base gebunden werden, da ansonsten die Aminogruppen des Proteins durch Salzbildung von der Reaktion fern gehalten werden. Die Base darf aber nicht so stark sein, dass sie zum bevorzugten Reaktionspartner des Säurechlorids wird. Die Reaktion wird zweckmäßig in Wasser als Lösungsmittel ausgeführt, was auch im Hinblick auf das eingesetzte Material Vorteile bietet. Diese, Schotten-Baumann-Reaktion genannte Umsetzung, verläuft traditionell mit Natronlauge als Base und wird auch industriell eingesetzt. Die Schwierigkeit liegt darin, den Überschuss an NaOH zu jedem Zeitpunkt der Reaktion so gering zu halten, dass das Säurechlorid mit den Aminogruppen reagieren kann und nicht primär verseift wird. Praktisch heißt das, dass der pH-Wert 10 nicht übersteigen darf. Die Natronlauge wird parallel zum Säurechlorid und der pH-Wert kontrolliert. Zusätzlich wird die Reaktionsmischung auf 0-5°C gekühlt. Die Reinigung der Produkte erfolgt durch ansäuern, extrahieren der freien Fettsäuren mit Ether und vorsichtiges Einengen und Trocknen. Nach dieser Methode konnten nur stark verunreinigte Produkte erhalten werden. Deswegen wurde die NaOH als Base durch Magnesiumoxid MgO ersetzt. MgO löst sich nur wenig in Wasser und reagiert mäßig basisch. Diese Eigenschaften bewirken eine automatische Einstellung des pH-Wertes auf 8-10, was durch eine langsame Zugabe von Säurechlorid erleichtert wird. Ein weiterer Vorteil von MgO liegt darin, dass sich die Magnesiumsalze der Aminosäuren und Peptide, bzw. der Produkte nur mäßig in Wasser lösen und durch Filtration großteils abgetrennt werden können. Behandlung mit Salzsäure in der Kälte erzeugt wieder die freien Säuren und erlaubt die Abtrennung des Magnesiums. Die Ausbeute bei Testsubstanz Glycin und

²² Verestiuc L., Bucevski M. D., Popa M., Alupeii I. C., 2003. Matériaux réactifs à base de collagène, Eur. Polym. J. 39, 1501-1508.

Laurylchlorid als Ausgangsstoffe war nach Isolierung und Reinigung 87% (Wägung). Für eine gute Reaktion ist eine hohe Stabilität des Säurechlorids in wässrigem Milieu (d. h. eine langsame Hydrolyse) wichtig. Das gilt für Laurylsäurechlorid (Dodecansäurechlorid) und Acrylsäurechlorid, mit denen gearbeitet wurde.

Ein alternatives Verfahren wurde mit Triethylamin als Base durchgeführt. Für das Lösungsmittel musste auf Tetrahydrofuran (THF) bzw. Hexan ausgewichen werden. Die Reaktionsführung orientierte sich eher an klassischen organischen Reaktionen der organischen Chemie. Ein Ziel dieser Arbeit war, höhere Umsätze und ein definierteres Produkt, durch selektive Reaktion nur an den weniger basischen, endständigen Aminogruppen, zu erhalten. Die bei der Reaktion frei werdende Salzsäure wird als Triethylamin-Hydrochlorid gebunden, das aus der Reaktionsmischung ausfällt, und sich unter das fest vorliegende Peptid bzw. Produkt mischt. Es kann mit Ethanol daraus extrahiert werden.

Der Umsatz der Reaktion kann durch eine quantitative Bestimmung der freien Aminogruppen im Peptid und im Produkt ermittelt werden. Dazu wurde eine photometrische Bestimmung (OPA-Reaktion²³; Frister 1988) herangezogen.

Abbildung 21 Reaktion von Amin mit Säurechlorid und Triethylamin als Base

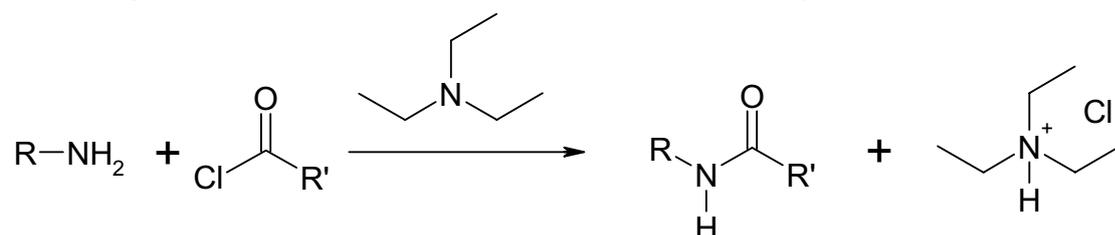


Tabelle 15 Umsatzraten mit Et₃N in organischen Lösungsmitteln (eq = Äquivalent; LauCl = Laurylchlorid; AcrylCl = Acrylchlorid)

Base	Säurechlorid	Lösungsmittel	Umsatz
Et ₃ N 9 eq	LauCl 3 eq	THF	41%
Et ₃ N 1,6 eq	LauCl 1,3 eq	THF	12%
Et ₃ N 2 eq	AcrylCl 1,3 eq	THF	21%
Et ₃ N 2 eq	AcrylCl 1,3 eq	Hexan	12%

Experimente zur Herstellung und Charakterisierung von Biocompositen

Die Herstellung von Polyhydroxyalkanoaten (PHA) wurde bereits in Modul 1 eingehend dargestellt. Die zwei wichtigsten und bis jetzt am besten untersuchten Vertreter dieser

²³ Frister H., Meisel H., Schlimme E., 1988. OPA method modified by use of N,N-dimethyl-2-mercaptoethylammonium chloride as thiol component, *Fresenius Z. Analyt. Chem.* **330**, 631-633

Polymerklasse von Biopolymeren sind Poly(3-hydroxybutyrat) (PHB) und Poly(3-hydroxybutyrat-co-hydroxyvalerat) (PHV). Biotechnologisch produziertes PHB kann, in Abhängigkeit des gewünschten Verwendungszwecks, unterschiedlich hohe Molekulargewichte aufweisen. Polyhydroxybutyrat ist ein thermoplastischer teilkristalliner Polyester und ist zum Spritzgießen und Extrusionsblasformen geeignet. Ohne geeignete Additive weisen die erzeugten Formmassen, durch die hohe Kristallinität (60–80%) des vorliegenden Materials bedingt, eine hohe Härte und Sprödigkeit auf. In seinen physikalischen Eigenschaften ist dieses Biopolymer am ehesten mit Polypropylen vergleichbar. Im Gegensatz zu diesem Kunststoff ist es jedoch unter geeigneten Bedingungen (60°C und 55% Luftfeuchte gelten als optimal) biologisch abbaubar.

Die Arbeiten in diesem Teil des Modul waren darauf ausgerichtet einerseits die Materialeigenschaften des in Modul 1 hergestellten PHB zu charakterisieren. Andererseits sollten Biocomposite mit PHB als Basis und Tiermehl als Füllstoff in verschiedenen Mischungsverhältnissen hergestellt und in ihren Eigenschaften charakterisiert werden.

Methodik der Experimente

Ein Compounder/Doppelschneckenextruder (HAAKE MiniLab Micro Compounder) der Firma Thermo Electron Corporation wurde für die ersten Mischungsversuche verwendet. Dieses MiniLab wurde speziell für die Verarbeitung von geringsten Materialmengen entwickelt. Die Füllmenge beträgt 4–5,5g, das heißt, Mischungen, welche arbeitsaufwendige und/oder kostenintensive Komponenten enthalten, können damit unter Berücksichtigung der damit verbundenen Restriktionen im praktischen Betrieb, verarbeitet werden. Die konkreten Versuche wurden mit gleichläufigen Schnecken gefahren. Durch einen pneumatisch schaltbaren Bypass können die zu verarbeitenden Substanzen in einem Kreislauf gefahren werden, um eine homogene Durchmischung zu gewährleisten. Danach kann die homogene Schmelze durch Öffnen des Bypassventils durch eine zu wählende Düse extrudiert werden. Über den Rückflusskanal, welcher als rheologische Schlitzkapillare ausgeführt ist, können über zwei Drucksensoren erste rheologische Informationen über das Fließverhalten der Probe erhalten werden. Weiters ist es möglich, durch Programmieren der Steuersoftware, mehrstufige Arbeitsprogramme zu durchfahren und den Arbeitsablauf zu automatisieren. (Temperatur- und Drehzahlprofile, Zeiten variierbar)

Die Zufuhr der Probe erfolgt über einen Einfüllschacht. Dabei wird das Material in eine Vorratskammer gefüllt und danach pneumatisch mittels Kolben in die Extruderammer gedrückt. Die thermoplastischen Massen werden danach in einer „DSM Research 3,5 ml Injection Moulding Machine“ zu ersten Prüfkörpern spritz gegossen. Dieses Gerät ist für einen Betriebsdruck von maximal 16 bar Spritz- und Nachdruck (Pneumatikdruck) konstruiert. Der Pneumatikdruck ist jedoch aufgrund des Druckes der Hausleitung auf 5 bar begrenzt. Die Einbringung der Compounds mit einem hohen PHB-Anteil birgt gewisse

Schwierigkeiten, da sich das PHB-Pulver sehr stark elektrostatisch auflädt und damit das Einzugsverhalten der Proben in das Extrudergehäuse mit einem hohen Anteil an PHB eher schlecht war.

Ergebnisse der Versuche mit PHB

Die Verarbeitung von PHB auf einem Minicompiler mit anschließendem Spritzgießen zu Schulterstäben, gemäß der Europäischen Norm ISO 527-2 wurde sowohl mit dieser Gerätekonfiguration als auch mit den vorliegenden Materialkomponenten erstmalig durchgeführt. Deswegen dienten die ersten Versuche an diesen Geräten dazu, die optimalen Verarbeitungsparameter für ein Komponentensystem, in welchem PHB als Hauptbestandteil fungiert, zu eruieren. Aus diesem Grund wurde auf ein einfaches Dreikomponentensystem zurückgegriffen, welches grundsätzlich unproblematisch zu verarbeiten sein sollte. (siehe Tabelle 16; alle Angaben in Gew.%)

Tabelle 16 Versuchsreihe mit PHB, Glycerin und Talkum

	Compound 1	Compound 2	Compound 3	Compound 4
PHB	89,5	84,5	79,5	94,5
Glycerin	10	15	20	5
Talkum	0,5	0,5	0,5	0,5

Der zu verarbeitende Compound wurde jeweils aufgebaut aus PHB, Glycerin als gängiger Weichmacher in verschiedenen Konzentrationen und Talkum als Nukleierungsmittel. Diese drei Komponenten wurden ohne weitere Vorbehandlung in einem Mischer homogenisiert und danach als fertige Mischung eingesetzt. Dabei wurden verschiedene Parameter (siehe Tabelle 17 bzw. 18) welche für die Optimierung des Spritzgussprozess von Bedeutung erschienen, variiert und so versucht die optimalen Bedingungen für die Produktion von brauchbaren Schulterstäben herauszutesten.

Tabelle 17 Versuchsparameter für erste Versuche

	1.Versuch	2.Versuch	3.Versuch
Pneumatikdruck	1 bar	<1 bar	<0,5 bar
Werkzeugwandtemp.	23°C	30°C	23°C
Zylindertemperatur	165°C	165°C	165°C
Massetemp. im Extruder	170°C	170°C	180°C
Zykluszeit	5sec.	5sec.	3sec.
Extruderdrehzahl	50 rpm	50 rpm	50 rpm
Compoundierzeit	3 min	3 min	2 min

Tabelle 18 **Versuchsparameter für erste Versuche**

	4.Versuch	5.Versuch	6.Versuch
Pneumatikdruck	<0,5 bar	min	min
Werkzeugwandtemp.	23°C	23°C	23°C
Zylindertemperatur	165°C	165°C	175°C
Massetemp. im Extruder	175°C	170°C	170°C
Zykluszeit	2-4 sec.	2 sec.	2sec.
Extruderdrehzahl	50 rpm	50 rpm	50 rpm
Compoundierzeit	2,5 min	3 min	3 min

Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Massetemperatur im Extruder gelegt, da die thermische Instabilität des PHB ein schmales Verarbeitungsfenster bedingt. Es wurde demgemäß die Verarbeitungstemperatur relativ niedrig angesetzt und danach sukzessive erhöht. Der definierte Mechanismus, welcher die Zersetzung, sprich den Kettenabbau des Polyesters initiiert, wird bei Temperaturen, die um den Schmelzpunkt des Polyesters liegen in Gang gesetzt. Der Kettenabbau kann sich dabei zum völligen Abbau der Molekülkette bis zum reinen Monomer fortsetzen

Die Verarbeitungstemperatur wurde mit 160°C etwas unterhalb des Schmelzpunkts gewählt. Für die ersten Versuche wurde Compound 1 eingesetzt. Es konnte jedoch keine fließfähige Masse erhalten werden. Danach wurde die Temperatur in fünf Grad Celsius Schritten erhöht. Die „optimale“ Verarbeitungstemperatur für PHB–Compounds, ohne zusätzliche Füllstoffe, liegt zwischen 165°C und 170°C. Zusätzlich wurde ein Mittelweg in der Extruderdrehzahl gewählt. Wie aus der Literatur bekannt, wirken sich zu niedrig gewählte Drehzahlen der Schnecken negativ, sprich verstärkend auf den Molekulargewichtsabbau des Polymers aus. Zu hohe Drehzahlen beschleunigen ebenfalls den Abbau der Polymerketten. Eine Drehzahl von 50 rpm sollte einen günstigen Mittelweg in der Verarbeitungsgeschwindigkeit darstellen. Die Schmelze zeigt eine dunkle Verfärbung, welche von Unreinheiten durch Biomasse herrührte, die durch externe Reinigungsprozesse nicht vollständig entfernt werden konnten. Weitere Optimierungen mussten im Bereich der Spritzgussverarbeitung erfolgen. Flüssiges PHB besitzt eine sehr niedrige Viskosität. Dies zeigt sich beim Extrusionsvorgang, da von den Drucksensoren kein Signal zur Aufnahme von rheologischen Daten empfangen werden konnte. Die Sensoren zur Aufnahme von Messsignalen wurden nicht ausreichend belastet. Die ersten Schulterstäbe wurden mit dem höchst möglichen Anfangsdruck von 5bar gespritzt, wodurch die dünnflüssige Schmelze in die Trennebene der Spritzgussform (Ausbildung so genannter Schwimmhäute) gelangen konnte. Trotz Absenkung des Druckes auf 1bar und Senkung der Werkzeugwandtemperatur auf Raumtemperatur (RT), waren die Schwimmhäute vorerst nicht vollständig zu entfernen. Weiters ist PHB teilkristallin, weshalb beim Spritzen der Schulterstäbe einige Sekunden Nachdruck beaufschlagt wurde, bis sich Kristallite ausgebildet hatten, um Einfallstellen zu vermeiden. Aus den Ergebnissen der

ersten Versuche wurden Schlussfolgerungen gezogen und danach weitere Untersuchungen durchgeführt.

Ergebnisse der Experimente mit PHB und Tiermehl

Der nächste Schritt bestand nun aus dem Versuch PHB mit entfettetem und gemahlenem Tiermehl als verarbeitbare Masse zu kombinieren. Das verwendete Tiermehl besteht dabei zu einem großen Anteil aus Proteinen, sowie aus einem geringen anorganischen Anteil. Es wurden zunächst die Versuchsparameter benützt, welche in den ersten Versuchsserien herausgetestet worden waren. Unterstützend wurde für die ersten Versuche (siehe Tabelle 19) Glycerin verwendet, um die Fließfähigkeit des Compounds sicherzustellen, sowie Talkum als Nukleierungsmittel, zugesetzt.

Versuchsparameter für die Verarbeitung von Tiermehl-Compounds:

- Werkzeugwandtemperatur: 30°C
- Zylindertemperatur: 175°C
- Massetemperatur im Extruder: 170°C
- Compoundieren: $t[\text{min}] = 3$ bei $n[\text{rpm}] = 50$
- Extrudieren: $t[\text{min}] = 2,5$ bei $n[\text{rpm}] = 80$

Compound 5 und 6 (siehe Tabelle 19) ließen sich sehr gut verarbeiten, das Tiermehl konnte homogen eingemischt werden. Die Schmelze erhielt durch das Tiermehl bedingt einen merkbaren Eigengeruch, der aber noch nicht störend wirkte. Es konnten Schulterstäbe von guter Qualität hergestellt werden. Durch den inhomogenen Proteinanteil bedingt, neben oligomeren Anteilen liegen auch sehr lange Proteinketten vor, erhöhte sich die Sprödigkeit der Prüfkörper mit einem höheren Tiermehlanteil. Dies zeigte sich auch bei den Compounds der nächsten Versuchsserie, wo der Tiermehlanteil systematisch erhöht wurde. Hier wurde jedoch auf Talkum sowie Glycerin verzichtet. Wie sich zeigte, lassen sich PHB-Tiermehl Compounds ohne weitere Zusätze problemlos verarbeiten.

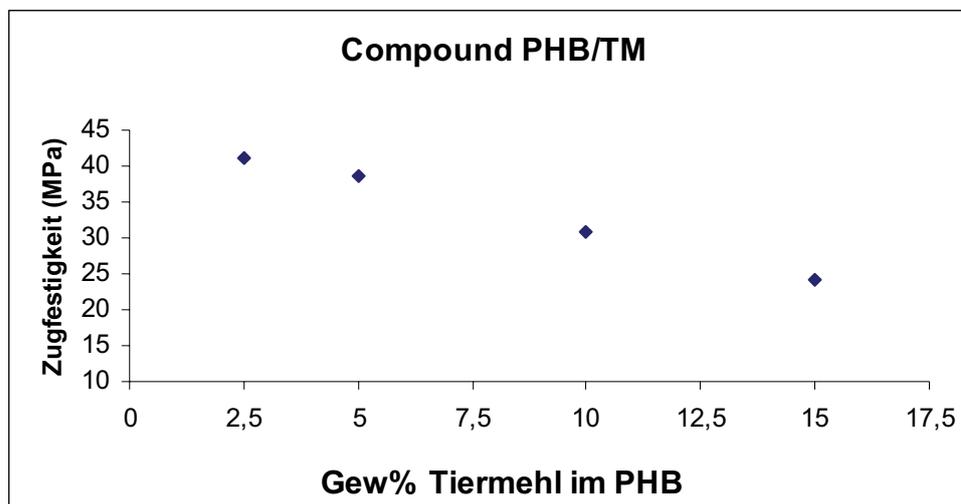
Tabelle 19 Versuchsreihe mit PHB, Tiermehl, Glycerin und Talkum

	Compound 5	Compound 6
PHB	89,5	84,5
Tiermehl	5	10
Glycerin	5	5
Talkum	0,5	0,5

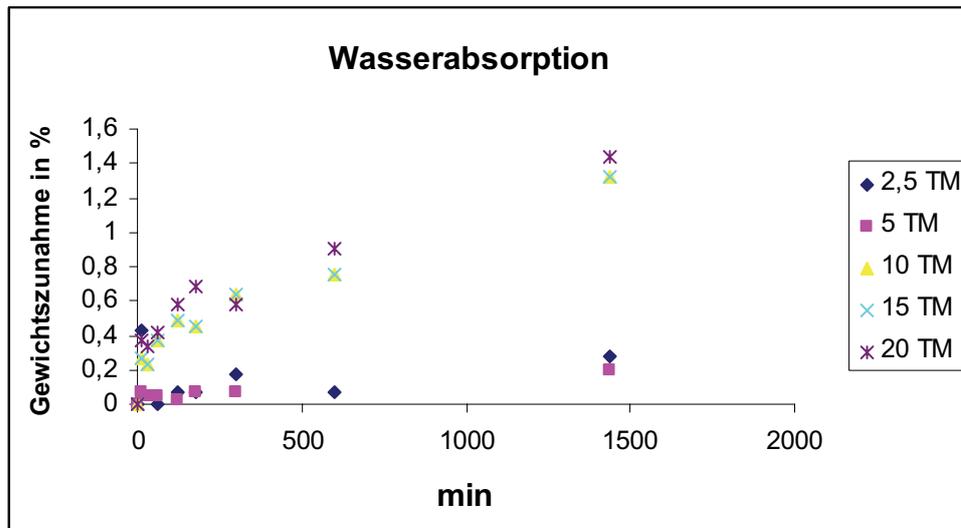
Tabelle 20 Versuchsreihe mit PHB und Tiermehl

	Compound 7	Compound 8	Compound 9	Compound 10	Compound 11
PHB	97,5	95	90	85	80
Tiermehl	2,5	5	10	15	20

Es wurde eine Serie (Compound 7-11 in Tabelle 20) mit unterschiedlichen Anteilen von Tiermehl als Füllstoff hergestellt. Bis zu einem Anteil von 15 Gew.% waren Schulterstäbe in sehr bis relativ guter Qualität herstellbar. Erst wenn man den Anteil von Tiermehl im Compound auf 20 Gew.% erhöht, gibt es vermehrt Probleme bei der Produktion der Schulterstäbe. Der erhöhte Tiermehlanteil, scheint eine erhöhte Gasproduktion zu bedingen

Abbildung 22 Zugfestigkeiten von PHB-Tiermehl Compounds

Betrachtet man die gemessene Zugfestigkeit als Funktion der Stabilität der hergestellten Materialien, so stellt man fest, dass sich 2,5 und 5 Gew.% Tiermehl in der PHB-Matrix stabilisierend auf den Compound auswirken. Die Zugfestigkeit liegt damit höher als bei einem Compound aus reinem PHB (siehe Abbildung 22). Erst bei höheren Anteilen Tiermehl im PHB sinkt die Zugfestigkeit wieder und fällt bei einem Anteil von 15 Gew. % Tiermehl unter den Wert von reinem PHB. Betrachtet man das Verhalten dieser Materialien in Wasser (siehe Abbildung 23) so erhält man hier ein ähnliches Ergebnis. Jene Prüfkörper mit einem niedrigen Anteil von Tiermehl, weisen eine sehr niedrige Wasserabsorptionskapazität auf. Dies liegt zu einem großen Teil daran, dass die Proteinketten, sowie der anorganische Anteil fast vollständig in der hydrophoben PHB-Matrix eingebettet werden und nur zu einem sehr geringen Teil an der Oberfläche liegen. Erst bei einem höheren Anteil von Tiermehl im Compound erhöht sich die Aufnahme von Wasser, da nicht mehr alle Anteile des Füllstoffs von der PHB-Matrix vollständig absorbiert werden können.

Abbildung 23 Wasseraufnahme von PHB-Tiermehl Compounds*Ergebnisse von Biocompositen mit Holz, Tiermehl und PHB*

Es wurden 3 verschiedene Holzmehlsorten der Firma Lignocell in ausreichender Menge zur Verfügung gestellt.

Tabelle 21 Datenblatt der drei Holzmehlarten

	Lignofloc E140	Lignocell BK40/90	Lignocell F9
Farbe	gelb	gelb	gelb
Struktur	faserig	kubisch	kubisch
Partikelbereich/ Hauptteil (mm)	0,07 – 0,15	0,30 – 0,50	0,7 – 1,2
Glührückstand % (850°C/4h)	0,5	0,5	0,5
pH - Wert	5,5 ± 1	5,5 ± 1	5,5 ± 1
Schüttgewicht (g/L)	100 - 135	170 - 230	100 - 170

Laut Datenblatt sind diese Holzmehlsorten alles Weichholzmehle und bis 180°C thermisch stabil. Deshalb eignen sie sich für die Einmischung in PHB. Tiermehl wird sowohl als Füllstoff als auch in weiterer Folge als Weichmacher verwendet. Das Ziel ist es, einen möglichst hohen Füllstoffanteil zu erreichen. Folgende Parameter wurden für die ersten Verarbeitungsversuche gewählt:

- Werkzeugwandtemperatur: 30°C
- Zylindertemperatur: 175°C
- Massetemperatur im Extruder: 170°C
- Compoundieren: $t[\text{min}] = 3$ bei $n[\text{rpm}] = 50$

- Extrudieren: $t[\text{min}] = 2,5$ bei $n[\text{rpm}] = 80$

Die ersten Versuche dienten dazu, Erfahrung mit den unterschiedlichen Holzmehlen zu sammeln. Es sollte dabei getestet werden, ob sich die bis jetzt ermittelten Verarbeitungsparameter auch bei höheren Füllstoffgraden verwenden lassen können, oder ob die Parameter nachjustiert werden müssen.

Versuchsreihe 1: Füllung mit Lignofloc E140 und Tiermehl

Die erste Versuchsreihe wurde mit PHB, Tiermehl und Lignofloc E140 durchgeführt. Dabei wurden sowohl Tiermehl als auch das Holzmehl ohne Vorbehandlung direkt eingesetzt.

Tabelle 22 Versuchsreihe mit Lignofloc E140

	Compound 12	Compound 13	Compound 14	Compound 15	Compound 16	Compound 17
PHB	90	85	75	60	55	50
Tiermehl	5	5	10	25	25	25
E140	5	10	15	15	20	25

Die Verarbeitung der Mischungen bei niedrigen Anteilen sowohl von Tiermehl als auch von E140 erwies sich als unproblematisch. Bei den verwendeten Versuchsparametern konnten Schulterstäbe von sehr guter Qualität hergestellt werden. Als nächster Schritt wurde versucht den Gehalt an Tiermehl zu erhöhen. Ein Ziel der durchgeführten Arbeiten war es natürlich soviel Tiermehl wie möglich zu verarbeiten. Es zeigt sich bei der Kombination PHB mit feinfasrigen Holz- und Tiermehl, das bei einem Gehalt von 25 Gew. % Tiermehl keine verarbeitungsfähige Schmelze mehr erzeugt werden konnte. Durch den hohen Tiermehl-Gehalt wurden die Stränge spröde, weiters zeigte sich eine unangenehme Geruchsbelästigung. Die Versuche, bei konstant niedrigem Gehalt von Tiermehl den Anteil an Holzmehl zu erhöhen, wurden bei den unbehandelten Mischungen, bei noch relativ niedrigem Füllstoffgehalt abgebrochen, da die Verarbeitbarkeit nicht mehr gegeben war. Die Compounds wurden deshalb bei 80°C 20 h lang vorgetrocknet, um die Restfeuchtigkeit, die dem Holz- sowie Tiermehl anhaftet, zu entfernen. Dann wurden Compounds hergestellt, wobei der Anteil an E140 stufenweise erhöht wurde.

Tabelle 23 Versuchsreihe mit Lignofloc E140

	Comp. 18	Comp. 19	Comp. 20	Comp. 21	Comp. 22	Comp. 23	Comp. 24
PHB	90	85	75	70	50	45	40
Tiermehl	5	5	5	5	5	5	5
E140	5	10	20	25	45	50	55

Auch bei der zweiten Versuchsreihe mit den vorgetrockneten Compounds zeigte sich, dass eine einwandfreie Verarbeitbarkeit, nur bis zu einem Füllstoffgehalt von 20 Gew. % gegeben war. Danach mussten die Versuchsparameter nachjustiert werden. Die Verarbeitungstemperatur wurde auf 180°C erhöht, die Zylindertemperatur auf 185°C, sowie die Werkzeugtemperatur auf 75°C. Mit diesen veränderten Parametern konnten einwandfreie Schulterstäbe bis zu einem Füllstoffgehalt von max. 50 Gew. % hergestellt werden. Als der Anteil an Füllstoff nochmalig erhöht wurde, konnten keine vernünftigen Schulterstäbe mehr hergestellt werden.

Ergebnisse der Versuche zur Füllung mit Lignocell BK40/90 und Tiermehl

Die erste Versuchsreihe wurde mit PHB, Tiermehl und BK40/90 durchgeführt. Dabei wurden sowohl Tiermehl als auch das Holzmehl ohne Vorbehandlung direkt eingesetzt.

- Werkzeugwandtemperatur: RT
- Zylindertemperatur: 175°C
- Massetemperatur im Extruder: 170°C
- Compoundieren: t[*min*] = 3 bei n[*rpm*] = 50
- Extrudieren: t[*min*] = 2,5 bei n[*rpm*] = 80

Tabelle 24 **1. Versuchsreihe mit BK 40/90**

	Comp. 25	Comp. 26	Comp. 27	Comp. 28	Comp. 29	Comp. 30	Comp. 31
PHB	90	85	80	75	70	60	60
Tiermehl	5	5	5	5	5	15	10
BK40/90	5	10	15	20	25	25	30

Die Verarbeitung der Mischungen bei niedrigen Gehalten sowohl von Tiermehl als auch von BK40/90 erwies sich ebenso wie beim Einsatz von E140 als unproblematisch. Hier konnte sogar im Gegensatz zu dem feinpulvrigen Holzmehl, bei den unbehandelten Mischungen ein höherer Füllstoffgehalt erreicht werden. Es konnten wiederum Schulterstäbe von sehr guter Qualität hergestellt werden. Erst bei höheren Füllstoffgraden mussten die Mischungen vorbehandelt und die Werkzeugparameter verändert werden. Es wurde auch hier versucht den Gehalt an Tiermehl zu erhöhen. Es zeigt sich jedoch auch hier eine Grenze bei einem Gehalt von 15 Gew. % Tiermehl.. Für eine weitere Versuchsreihe wurden die Mischungen bei 80°C und 20 h vorgetrocknet. Dann wurden Compounds hergestellt, wobei der Füllstoffgehalt von einem Niveau von 30 Gew. % stufenweise auf bis zu 60 Gew. % erhöht wurde.

Tabelle 25 2. Versuchsreihe mit BK40/90

	Comp. 32	Comp. 33	Comp. 34	Comp. 35	Comp. 36	Comp. 37	Comp. 38	Comp. 39	Comp. 40
PHB	70	65	60	55	50	60	50	55	60
Tiermehl	25	30	35	40	40	40	45	50	55
BK40/90	5	5	5	5	10	20	5	5	5

Bei Konzentrationen von BK40/90>Gew.%25% tritt eine „Sättigung“ der Schmelze auf, sprich die Holzfasern nehmen ein zu großes Volumen ein. Dieses kann durch das vorhandene PHB nicht mehr vollständig eingebunden werden, was sich beim Spritzgießen von Schulterstäben drastisch bemerkbar macht. Es kommt zu einer Entmischung zwischen PHB und Holzmehl. Somit lassen sich keine prüfaren Schulterstäbe mehr herstellen. Eine Verbesserung wird durch eine Erhöhung der Massetemperatur erzielt, was jedoch zu beschleunigtem Kettenabbau und niedriger Schmelzeviskosität führen kann. Eine Erhöhung der Werkzeugtemperatur wirkte sich für den Spritzgießprozess ebenfalls positiv aus, da hier der Nachdruck beim Spritzgießen länger wirksam ist. Die Entformbarkeit ist wie bei allen bis jetzt verarbeiteten PHB-Compounds hervorragend.

Ergebnisse der Versuche zur Füllung mit Lignocell F9 und Tiermehl

Die Verarbeitung der Mischungen bei niedrigen Gehalten sowohl von Tiermehl als auch von F9 erwies sich als unproblematisch. Hier wurde ebenso von den üblichen Versuchsparametern ausgegangen. Auch hier konnte bei den unbehandelten Mischungen ein sehr hoher Füllstoffgehalt erreicht werden, bevor die Mischungen vorbehandelt werden mussten und ebenso die Werkzeugparameter verändert werden mussten. Schulterstäbe von sehr guter Qualität konnten hergestellt werden. Dabei waren die Holzfasern sehr gut sichtbar. Erst bei einem Füllstoffgehalt von 35 Gew. % konnten mit den unbehandelten Mischungen keine Schulterstäbe mehr hergestellt werden. Es wurde auch hier versucht den Gehalt an Tiermehl zu erhöhen. Es zeigt sich jedoch auch hier eine Grenze bei einem Gehalt von 15 Gew. % Tiermehl.. Für die Versuchsreihe 2 wurden die Mischungen bei 80°C und 20 h vorgetrocknet. Dann wurden Compounds hergestellt wobei der Füllstoffgehalt von einem Niveau von 30 Gew. % stufenweise auf bis zu 55 Gew% erhöht wurde.

Tabelle 26 1. Versuchsreihe mit F9

	Comp. 41	Comp. 42	Comp. 43	Comp. 44	Comp. 45	Comp. 46	Comp. 47	Comp. 48	Comp. 49
PHB	90	85	80	80	70	75	60	70	60
Tiermehl	5	5	10	5	15	5	20	5	5
F9	5	10	10	15	15	20	20	25	35

Tabelle 27 2. Versuchsreihe mit F9

	Compound 50	Compound 51	Compound 52	Compound 53	Compound 54	Compound 55
PHB	65	60	55	40	50	45
Tiermehl	5	5	5	20	5	5
F9	30	35	40	40	45	50

Bei Konzentrationen von F9 > 25 Gew.% tritt eine „Sättigung“ der Schmelze auf, sprich die Holzfasern nehmen ein zu großes Volumen ein. Wir können hier dasselbe Phänomen wie beim etwas feineren Holzmehl BK40/90 beobachten. Nach Änderung der Versuchsparameter konnten jedoch auch hier Schulterstäbe mit einem relativ hohen Füllstoffgehalt hergestellt werden. Die Entformbarkeit der Schulterstäbe ist generell bei allen verarbeiteten PHB-Compounds hervorragend.

Ergebnisse der Versuche mit PHB und Tierreststofffraktionen als Füllmaterial

Lyophilisierte (gefriergetrocknete) und extrahierte Leber und Niere lassen sich gut in PHB einmischen (jeweils zu 5 Gew. %) und übernehmen Weichmacherfunktionen. Jedoch verbreiten die Compounds einen sehr strengen Geruch. Die Schmelze ist dickflüssiger als mit Tiermehl als Zusatzstoff. Deshalb wird der maximale Spritzdruck benötigt, um Schulterstäbe herstellen zu können. Die Entformbarkeit auf Glas und Metallen ist hervorragend.

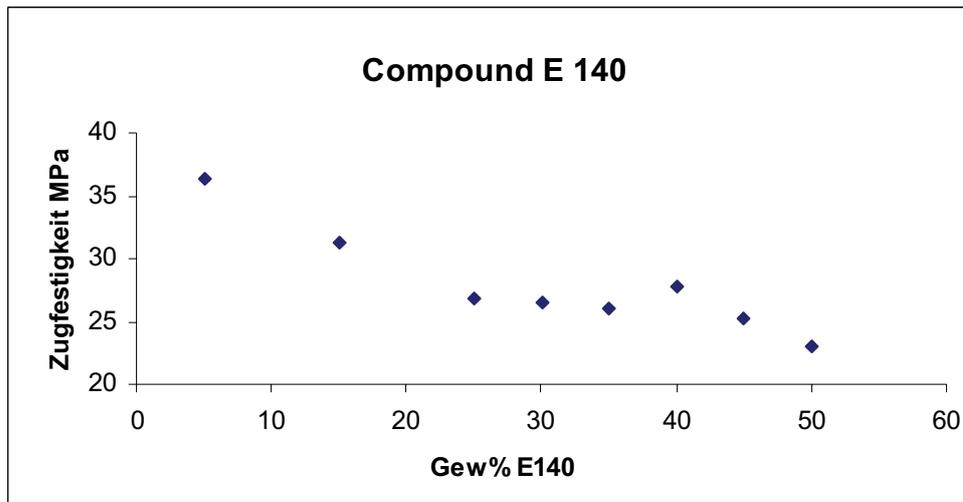
Tabelle 28 Versuchsreihe mit Schlachthauskomponenten

PHB	lyophilisierte Leber
PHB	lyophilisierte und entfettete Leber
PHB	lyophilisierte Niere
PHB	lyophilisierte und entfettete Niere

Analyse der Versuche zur Bildung von Compounds mit Holzmehl als Zusatz

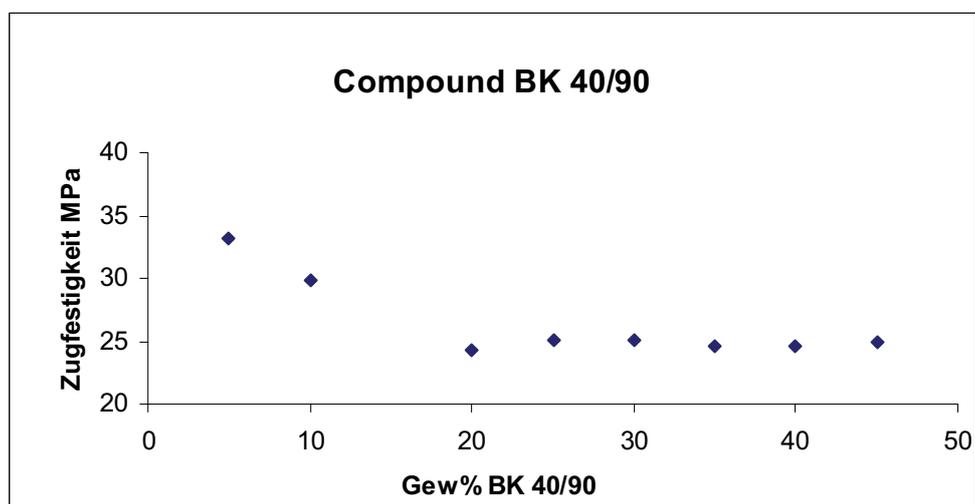
Im Allgemeinen zeigt sich, dass sich alle drei Holzmehlarten sehr gut als Füllstoff für PHB eignen. Holzmehl lässt sich problemlos mit PHB verarbeiten und ist momentan nur durch jene Grenzen beschränkt die von den eingesetzten Geräten vorgegeben werden. Auch die notwendigen Eigenschaften, die für stabile Biocomposite gegeben sein müssen, scheinen erreichbar zu sein. Die Werte der Zugfestigkeiten der geprüften Schulterstäbe sind zufrieden stellend und pendeln sich auch bei hohen Füllstoffgraden bei konstant hohen Werten ein.

Abbildung 24 Zugfestigkeiten von PHB-Lignofloc E140 Compounds mit konstantem Anteil von Tiermehl (5 Gew. %)



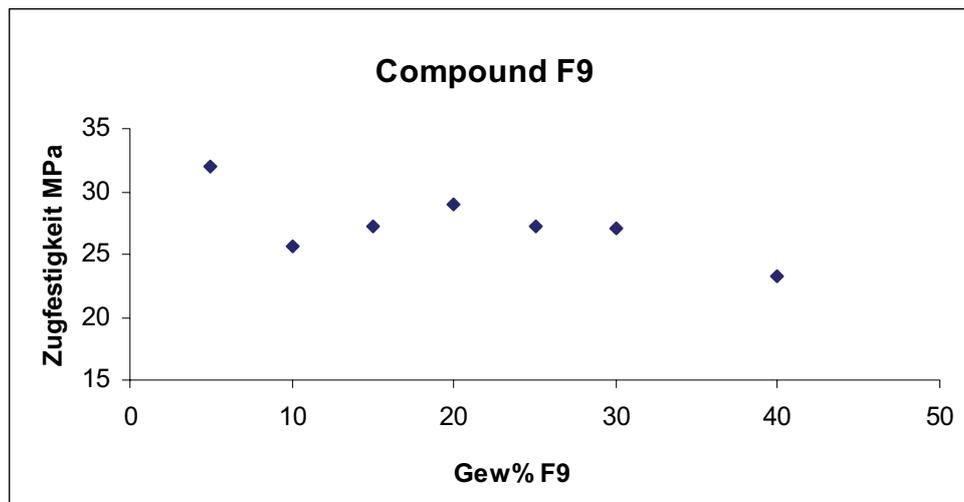
Wie man in Abbildung 24 erkennen kann, zeigen jene Compounds mit niedrigen Füllstoffgehalten, analog zu den Compounds, wo lediglich Tiermehl eingemischt wurde, die höchsten Zugfestigkeiten. Beim Einmischen von BK40/90 kann derselbe Trend beobachtet werden. Auch hier pendelt sich der Wert der Zugfestigkeit erst bei höheren Füllstoffgehalten auf einen Wert von 25 MPa ein.

Abbildung 25 Zugfestigkeiten von PHB-Lignofloc BK 40/90 Compounds mit konstantem Anteil von Tiermehl (5 Gew. %)



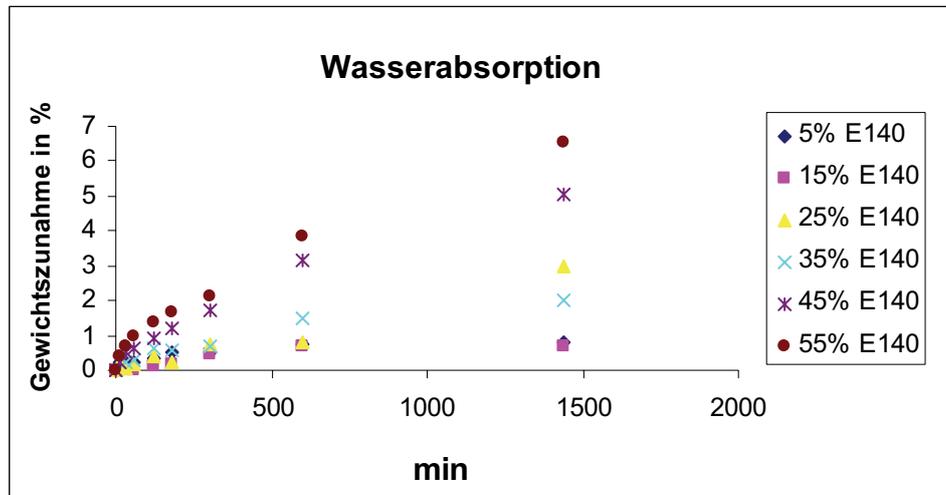
Ein etwas unterschiedliches Bild ergibt die Analyse der Zugfestigkeiten bei den Compounds mit Lignocell F9, jener Holzmehlsorte mit dem größten Faserdurchmesser (Abbildung 26).

Abbildung 26 Zugfestigkeiten von PHB–Lignofloc F9 Compounds mit konstantem Anteil von Tiermehl (5 Gew. %)



Compound 26 zeigt noch einen leicht erhöhten Wert bezüglich der Zugfestigkeit gegenüber den Mischungen mit höheren Anteilen von F9. Generell sollten diese Trends allgemein mit dem Faserdurchmesser der einzelnen Holzmehle erklärbar sein. Lignocell E140 wird durch seinen geringen Faserdurchmesser bei geringer Füllstoffmenge sehr gut in die PHB-Matrix eingebunden. Dies zeigt sich durch eine erhöhte Zugfestigkeit bei jenen Prüfstäben mit geringen Mengen an Füllstoff. Für die zwei anderen Holzmehlsorten verringert sich, durch den größeren Faserdurchmesser, vergleichsweise geringfügig die Stabilität bei gleichen Füllstoffgehalten. Bei höheren Füllstoffgehalten zeigt sich der gegenteilige Effekt. Hier wird es zusehends schwieriger das Holzmehl E140 mit seinem geringen Durchmesser in der PHB-Matrix zu dispergieren und es zeigt sich bereits bei Anteilen von 45–50 Gew% an Füllstoff Entmischung, die das Herstellen von Schulterstäben mit den vorhandenen Möglichkeiten zusehends erschweren. Demgegenüber gelingt die Herstellung von Schulterstäben mit Füllstoffgehalten von über 50 Gew. % mit den anderen Holzmehlsorten noch recht gut. Hier muss im Verhältnis keine so große Oberfläche in die PHB-Matrix eingebunden werden, weshalb noch Schulterstäbe mit einem größeren Füllstoffgehalt hergestellt werden können. Generell muss gesagt werden, dass die Füllstoffmengen durch ein Up-Scaling nochmalig erhöht werden können, da die Produktion von Prüfkörpern mit hohen Füllstoffgehalten sicher verbessert durchgeführt und PHB als reines Bindemittel in geringen Anteilen eingesetzt werden könnte. Betrachtet man die Werte der Wasserabsorption, so sieht man, dass die Menge des absorbierten Wassers mit der Menge des inkorporierten Füllstoffs sicher ansteigt. PHB ist hydrophob, das heißt eine geringe Menge an Füllstoff beeinflusst die Wasseraufnahme nur sehr gering. Holzmehl, wie Tiermehl sind hydrophile Materialien, werden aber in der PHB-Matrix, wenn sie nur als geringer Anteil vorliegen, vollständig eingebettet.

Abbildung 27 Wasseraufnahme von PHB-Lignofloc E140 Compounds mit konstantem Anteil von Tiermehl (5 Gew. %)



Auch in Abbildung 28 zeigt sich diese Tendenz. Die Gewichtszunahme durch die Aufnahme von Wasser ist sehr gering. Selbst nach einer sehr langen Aufenthaltszeit im Wasser (24 h) zeigt sich bei niedrigem Füllstoffgehalt nur zwischen 0 und 1 % Zunahme im Gewicht. Selbst bei höherem Füllstoffgehalt ist die Tendenz zur Gewichtszunahme in den ersten drei Stunden (bis zu 2% des Gesamtgewichts) noch sehr gering. Dies wird bedingt durch die auch bei hohen Füllstoffgehalten noch immer relativ kompakte hydrophobe Oberfläche der Prüfkörper.

durchgeführt werden können. Neben den hier geschilderten Verwertungswegen wurde auch der Einsatz von Keratin bzw. von Peptidresten zur Herstellung von Polyestern bzw. Verbundmaterialien für landwirtschaftliche Folien diskutiert, aber nicht weiter experimentell verfolgt. Es zeigte sich aber, dass in all diesen Verwertungsmöglichkeiten noch ein weiter Weg sowohl in der Produktentwicklung als auch in der Entwicklung geeigneter technischer Verfahren notwendig ist. Eine direkt einsetzbare Technologie hat sich, im Gegensatz zu den Arbeiten über die biotechnologische Verwertung bzw. die Verwertung als Biodiesel, nicht ergeben.

Anders liegt die Sachlage bei den Biocompositen. Die Charakterisierung für reines PHB konnte erfolgreich durchgeführt werden. Außerdem scheint sich Tiermehl als Füllstoff in PHB in geringen Mengen sehr gut zu eignen. Tiermehl besitzt nicht nur reine Füllstoffeigenschaften, sondern man erzielt durch die Erhöhung der Zugfestigkeit bei geringer Zugabe von Tiermehl einen zusätzlichen positiven Effekt. Bei Konzentrationen jenseits von 20 Gew. % Tiermehl im PHB wird die Konsistenz der Schmelze zunehmend blasig und stinkend. Die Gasentwicklung ist auch durch niedrigere Drehzahlen nicht zu unterbinden. Ansonsten war es immer möglich Prüfkörper mit ausgezeichneter Qualität aus den Compounds herzustellen. Technisch wäre es wahrscheinlich möglich, Spritzgussteile mit mehr als 20 Gew. % Tiermehl herzustellen, da bei großen Spritzgussmaschinen die Schmelze über Staudruck beim Dosieren entgast werden kann.

Die Beladung der Schmelze mit dem feinem Holzpulver führt bei höheren Konzentrationen zu sehr rascher Aushärtung, da Lignofloc E140 aufgrund der geringen Korngröße als Nukleierungsmittel wirkt. Die Entformbarkeit auf Metallen und Glas ist hervorragend. Beim Verarbeiten waren deutliche und dauerhafte Drucksignale in der Kapillare messbar, rheologische Daten könnten deswegen aufgenommen werden. Die Erhöhung der Massetemperatur um 10°C hatte gravierende Auswirkungen auf den Spritzgießprozess, da die Schmelzeviskosität stark absank. Folglich war nur mehr ein geringer Spritzdruck notwendig, um Schulterstäbe herzustellen. Erst bei höheren Anteilen an Holzmehl im Compound, musste der Druck wieder erhöht werden, da das Holzpulver auch als Nukleierungsmittel wirkt und die Schmelze schneller aushärtet. Der Anteil an PHB muss immer über dem Lignofloc-Anteil liegen, ansonsten wird der Compound nicht mehr verarbeitbar. Die Vakuumtrocknung von Tiermehl und die anschließende Trocknung der fertig gemischten Compounds haben positive Auswirkungen auf die Eigenschaften der extrudierten Schmelzestränge. Sie waren weder gashältig, noch kompressibel, jedoch sehr spröde. Dies wird einerseits durch den niedrigen PHB-Gehalt, andererseits durch die hohen Tiermehlgehalte verursacht. Die Verarbeitung der Compounds ist mit den Versuchsmaschinen stark eingeschränkt: Das Holzmehl ist laut Herstellerangaben nur bis

ca. 180°C thermisch stabil, was sich bei einer Massetemperatur von 190°C in Form von Rauch und Verbrennungsspuren bemerkbar macht.

Grundsätzlich lassen sich Biocomposite mit bis zu 20% Tiermehl als Füllstoff bzw. bei der gemeinsamen Verwendung von Tiermehl und Holzmehl mit bis zu 50 % Füllstoffanteil realisieren. Die Materialeigenschaften der sehr hoch mit Füllstoff beaufschlagten Werkstoffe sind natürlich weniger vorteilhaft, wobei aber für einfache Anwendungen noch gute Ergebnisse erzielt werden können. Damit ist eine sehr gute Verwertungsschiene für jene Tierreststofffraktionen gegeben, die nicht sinnvollerweise über den biotechnologischen Weg verwertet werden können.

7.4. Modul Prozesssynthese und ökologische Prozessbewertung

Dieser Modul hat die Aufgabe, die Erkenntnisse aus den vorangegangenen Modulen, die sich vor allem der Entwicklung von Produkten und Prozessen auf der Basis von Tierreststoffen widmen, zu einem gesamthaften Nutzungskonzept zu verknüpfen. Zusätzlich soll in diesem Modul auch eine Abschätzung der ökologischen Aspekte dieser Nutzungskonzepte erfolgen.

Diese Aufgabenstellung erfordert eine umfangreiche Methodenentwicklung bzw. die Adaptierung bestehender Methoden auf den hier vorliegenden Fall der Optimierung einer umfangreichen und komplexen Palette von Technologievorschlägen. Zusätzlich kommt hinzu, dass für unterschiedliche Tierreststofffraktionen unterschiedliche Nutzungswege interessant sein können, bzw. dass bestimmte Fraktionen als Einsatz in Nutzungstechnologien zusammengefasst und mit Produkten und Nebenprodukten zu komplexen „Nutzungsnetzwerken“ verwoben werden können.

Im Rahmen dieses Moduls wurde eine Prozesssynthese-Methode eingesetzt, um Hinweise auf die relative Gewichtung verschiedener Nutzungspfade im Hinblick auf ihren Beitrag zur Gesamtwertschöpfung des Nutzungsnetzwerkes zu erhalten. Die Aufgabe, einen gesamten Sektor abzubilden, ist jedoch für die hier gewählte Methode (wie auch für andere Prozesssynthese-Methoden) neu. Die Arbeiten in diesem Moduls betreten daher auch methodisch Neuland, das für viele andere Anwendungen auf der Basis nachwachsender Rohstoffe von Bedeutung sein wird.

Ein weiterer Aspekt ist der sehr frühe Einsatz der Prozesssynthese im Ablauf der Entwicklung von Nutzungspfaden für einen komplexen Rohstoff wie Tierreststoffe ihn darstellen. Der Grund für den frühen Einsatz ist, dass damit kostspielige Fehlentwicklungen vermieden und klare Vorgaben für die weitere technologische Entwicklung gesetzt werden können. Die Herausforderung bestand daher darin, mit noch unscharfen wirtschaftlichen Abschätzungen, wie sie sich aus der Arbeit im Labor ergeben, zu aussagekräftigen Resultaten zu kommen. Die Arbeit in diesem Modul wurde interaktiv mit den anderen am Projekt beteiligten Forschungsgruppen durchgeführt, Abschätzungen durch die einzelnen Forscher wurden in die Prozesssynthese aufgenommen und die Resultate wieder an sie zurückgespielt. Dadurch konnte insgesamt ein guter Überblick über die Chancen der Verwertungspfade ermittelt werden. Grundsätzlich sind aber die Ergebnisse aus diesem Modul als Hinweise zur weiteren Entwicklung zu verstehen und keineswegs als Kriterium zum Ausschluss bestimmter Technologien geeignet. Es soll mit den Ergebnissen vielmehr ein Rahmen für die weitere Entwicklung gespannt werden und die Gesamtwertschöpfung auch für die Entwicklung der einzelnen Verwertungstechnologien als Meßlatte etabliert werden.

Methodik der Arbeiten

Prozesssynthese

Prozesssynthese ist grundsätzlich eine in der Prozesstechnologie etablierte Vorgangsweise, um optimale technologische Wege von Rohstoffen zu Produkten zu identifizieren. Sie generiert aus der (sehr großen) Menge der technisch möglichen Verschaltungen verschiedener Prozessschritte (der so genannten „Maximalstruktur“) jene Prozessstrukturen, die eine bestimmte Zielfunktion (meist den ökonomischen Erfolg im Sinne des Gewinnes) optimieren. Das wesentliche Kennzeichen dieser Optimierung ist, dass nicht nur kontinuierliche Parameter (etwa Stoff- und Wärmeflüsse) verändert werden, sondern dass auch strukturelle Optimierungen (etwa ob ein bestimmter Prozessschritt in das Verfahren aufgenommen werden soll oder nicht) erfolgen. Ergebnis einer Prozesssynthese ist einerseits die Prozessstruktur (also die Darstellung aller Prozessschritte ihrer Verbindung untereinander), andererseits die Optimierung der Flüsse, die diese Prozessschritte verbinden.

Dieses Problem kann über mehrere Methoden gelöst werden, wobei im vorliegenden Fall eine kombinatorische Methode^{24,25,26} gewählt wurde, da diese Methode auch dann anwendbar bleibt, wenn keine Heuristiken in Bezug auf die Strukturerstellung benötigt. Die Grundlagen für diese Methodik wurden von den Partnern der Universität Veszprem/Ungarn zur Verfügung gestellt. Ebenso wurde von dieser Gruppe ein entsprechendes Optimierungsprogramm gestellt, das die Identifikation des optimalen Verwertungsnetzwerkes erlaubt²⁷. Die Maximalstruktur, also das Netzwerk aller möglichen Verknüpfungen der verschiedenen Verwertungstechnologien, wurde manuell erstellt.

Die Prozesssynthese verlangt als Eingangsinformation die Massenflüsse in und aus den einzelnen Prozessschritten und grundsätzliche wirtschaftliche Daten (Invest- und Betriebskosten der Technologien). Zusätzlich dazu müssen auch Kosten für Rohstoffe und (abgeschätzte) Preise für Produkte bekannt sein. Die Verfügbarkeit von einzelnen Rohstoffen (gegeben etwa durch den Anteil der Fraktion an der Gesamtmenge der Tierreststoffe stellt eine Randbedingung für die Optimierung dar, ebenso wie

²⁴ Friedler, F., K. Tarjan, Y. W. Huang, and L. T. Fan, Graph-Theoretic Approach to Process Synthesis: Axioms and Theorems, Chem. Engng Sci., 47, 1973-1988 (1992).

²⁵ Friedler, F., K. Tarjan, Y. W. Huang, and L. T. Fan, Combinatorial Algorithms for Process Synthesis, Computers Chem. Engng, 16, S313-320 (1992).

²⁶ Friedler, F., J. B. Varga, and L. T. Fan, Decision-Mapping: A Tool for Consistent and Complete Decisions in Process Synthesis, Chem. Engng Sci., 50, 1755-1768 (1995)

²⁷ Nagy, A. B, F. Friedler, and L. T. Fan, Combinatorial Acceleration of Separable Concave Programming for Process Synthesis, presented at the AIChE Annual Meeting, Miami Beach, FL, U.S.A., November 15-20, 1998.

Marktbegrenzungen (etwa durch die beschränkte Aufnahmefähigkeit des Marktes für ein bestimmtes Produkt).

Mit diesen Daten und innerhalb der gegebenen Randbedingungen findet die Optimierungsroutine jene Struktur von Verwertungstechnologien (und die optimierten Ströme zwischen diesen Verwertungsschritten), die zur optimalen Wertschöpfung führen. Damit werden jene Technologien identifiziert, die bei gegebenen Rahmenbedingungen (der angenommenen Rohstoffkosten- und Preisstruktur) als die interessantesten Verwertungsschienen erscheinen.

Da im vorliegenden Fall die Prozesssynthese und Optimierung noch im Rahmen der technologischen Entwicklung eingesetzt wurde und daher die endgültige Kostenstruktur nur sehr unscharf ist, sind weniger die absoluten Zahlen der Wertschöpfung von Interesse. Das Hauptaugenmerk der Untersuchung in diesem Modul richtete sich daher auf die relativen Vorteile der einzelnen Verwertungstechnologien bzw. auch auf jene Preise und Kosten, die zu einer Änderung in der Verwertungsstruktur führen. Diese Information kann durch Sensitivitätsanalysen gewonnen werden. Das Ergebnis der Sensitivitätsanalysen erlaubt es, Zielvorgaben für die Entwicklung einzelner Verwertungstechnologien zu geben. Darüber hinaus kann auf diese Weise festgestellt werden, wie das Verwertungssystem auf relative Änderungen der Preise für Produkte und auch auf relative Änderungen der Produktionskosten in den einzelnen Technologien reagiert. Mit dieser Betrachtung können jene Verwertungswege identifiziert werden, die prioritär weiterentwickelt werden sollen: Es sind jene Technologien, die bereits mit den bisher abgeschätzten Kosten unempfindlich gegen Änderungen in den Preisen und Kosten anderer Technologievarianten sind.

Ökologische Bewertung

Die ökologische Bewertung unterschiedlicher Technologien wurde mit dem Sustainable Process Index (SPI) durchgeführt^{28,29}. Der SPI gehört zur Familie des „Ökologischen Fußabdrucks“ und stellt den Umweltdruck als jene Fläche dar, die notwendig ist, um einen bestimmten Prozess oder die Bereitstellung eines bestimmten Produktes nachhaltig in die Ökosphäre einzubetten. Dieses Maß erlaubt eine aggregierte ökologische Bewertung und damit den Vergleich zwischen unterschiedlichen Technologien mit unterschiedlichen ökologischen Auswirkungen.

Die ökologische Bewertung während der Technologieentwicklung basiert naturgemäß ebenfalls auf den unscharfen Daten der Laborversuche. Auch hier sind die Absolutwerte von untergeordneter Bedeutung. Wichtiger ist es den Trend darzustellen, ob die entwickelten

²⁸ Krotscheck C and Narodoslowsky M. The Sustainable Process Index A new dimension in ecological evaluation. *Ecological Engineering* 6: 241-258, 1996.

²⁹ Krotscheck C. Measuring eco-sustainability: comparison of mass and/or energy flow based highly aggregated indicators. *Environmetrics* 8: 661-681, 1997.

Technologien eine Umweltentlastung darstellen oder ob es zu einer Verschlechterung gegenüber dem Status quo kommen kann. Im Rahmen dieses Moduls wurde der SPI für die wichtigsten Produkte aus der Verwertung der Tierreststoffe unter Berücksichtigung der gesamten Vorkette mit Hilfe des am Internet frei verfügbaren Programms „SPIonExcel“ berechnet³⁰.

Ergebnisse der Arbeiten

Mengengerüst der Tierreststoffe

Die Grundlage der Entwicklung eines Nutzungskonzeptes für Tierreststoffe bildet ein Mengengerüst der tatsächlich anfallenden Reststoffe. Dieses Mengengerüst wurde in einer Stoffstromanalyse³¹ von Schlachthöfen ermittelt, wobei gleichzeitig erhoben wurde, welche Verwertung/Entsorgung derzeit angewandt wird. Dazu wurde die bestehende Literatur über Stoffflüsse im Schlachthof unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Gewebeklassen und aufgearbeitet und in einer qualitativen Stoffstromanalyse zusammengefasst. Die in diesem Abschnitt angegebenen Werte beziehen sich auf Mengen pro Jahr in Österreich.

Ein großer Teil der genusstauglichen sowie der genussuntauglichen Schlachtnebenprodukte, Abfälle und Konfiskate werden derzeit an die TKV abgeliefert und zu Tiermehl weiterverarbeitet. Die im Schlachthof anfallenden Tierreststoffe werden getrennt gesammelt in entsprechenden Containern zwischengelagert und an die Tierkörperverwertungsanstalt geliefert. Insgesamt handelt es sich dabei um 5 Container:

- TKV-Container 1:
In diesem Container wird ein Teil der Schlachtnebenprodukte aus der Rinder- und Schweineschlachtung, wie der Magen und Darm (nur vom Schwein), die Kopfhaut (Rind), die Blase (Schwein) und das gesamte Hirn und Rückenmark des Schweins entsorgt. Auch werden die bei der Rinderschlachtung anfallenden Schlachtabfälle und Konfiskate, ausgenommen Haut und Augen in diesen Container verbracht. Die Gallenblase und der anfallende Darmschleim aus der Schweineschlachtung sowie die Bauchspeicheldrüse und der Magen- und Darminhalt werden auch in diesem Container gesammelt.
- TKV-Container 2
In diesem Container wird das gesamte anfallende Blut der Rinder- und Schweineschlachtungen entsorgt (bis auf 5% des Schweineblutes, das in die Lebensmittelindustrie geliefert wird).

³⁰ Zugänglich über die Internetseite www.spionexcel.tugraz.at/, auf dieser Webseite finden sich auch weiterführende Hintergrundinformationen zu dieser Bewertungsmethodik.

³¹ Riedl C., Stoffstromanalyse in Schlachthöfen, Diplomarbeit TU Graz, 2003

- TKV-Container 3
Die Hälfte der anfallenden Knochen der Schweineschlachtungen sowie alle Knochen der Rinderschlachtungen mit Ausnahme des spezifischen Risikomaterials werden in diesen Container gesammelt.
- TKV-Container 4
In diesem werden die gesamten Borsten, die bei der Schweineschlachtung anfallen, gesammelt.
- TKV-Container SRM
Dieser Container beinhaltet das gesamte spezifische Risikomaterial, das bei Rinderschlachtungen anfällt.

Betrachtet man den gesammelten Inhalt aus dem TKV-Container 1 bei Rinder- und Schweineschlachthöfen, kann man erkennen, dass sich dieser aus verschiedenen Gewebearten zusammensetzt. Die Aufteilung in Muskel- und Drüsengewebe sowie Darmschleim, gemischtes Gewebe (Rinderfüße) und Magen- und Darminhalt ist praktisch durchführbar, da sie an unterschiedlichen Orten des Schlachtprozesses anfallen und erst im Container vermischt werden. Die Trennung des gemischten Gewebes in seine einzelnen Gewebeklassen ist aufwendig und erscheint auch für die Zukunft nicht als sinnvoll.

Als Drüsengewebe gelten die Gallenblase, die Geschlechtsorgane der Rinder und Schweine sowie der Pankreas des Schweins. Extra ausgewiesen wird der Darmschleim des Schweins. Die Rinderfüße bestehen aus gemischtem Gewebe, d.h. aus Muskelgewebe, Fett, Haut und Sehnen. Ein weiterer großer Strom ist der Magen- und Darminhalt des Schweins. Die Menge an anfallendem Muskelgewebe aus dem TKV-Container 1 bei Rinderschlachtungen beläuft sich auf rund 15.100 Jahrestonnen in Österreich.

Tabelle 29 Einteilung der Schlachtabfälle in Gewebeklassen bei Rinderschlachtung in Österreich (t/a) (SNP...Schlachtnebenprodukte; SA....Schlachtabfälle)

			Muskelgewebe	Drüsengewebe	Rinderfüße
SNP	Magen leer gesamt	10.285	10.285	-	-
	Blase	202	202	-	-
	Kopfhäute	4.618	4.618	-	-
SA	Füße	6.998	-	-	6.998
	Gallenblase leer	182	-	182	-
Konfiskate	Geschlechts- organe	1.654		1.654	
Summe		23.939	15.106	1.835	6.998

Für den Fall der Schweineschlachtung wurde ein konkreter Schlachthof (der Schlachthof „Raabtalhof“) als Untersuchungsgebiet gewählt und die Ergebnisse dann auf ganz Österreich hochgerechnet (siehe Tabelle 30).

Tabelle 30 Einteilung der Schlachtabfälle in Gewebeklassen bei Schweineschlachtung in Österreich (t/a) (SNP...Schlachtnebenprodukte; SA....Schlachtabfälle)

			Muskel- gewebe	Drüsen- gewebe	M&D- Inhalt	Darm- schleim
SNP	Magen leer	4.697	4.697	-	-	-
	Därme leer	21.652	21.652	-	-	-
	Blase	517	517	-	-	-
	Hirn und Rückenmark	751	751	-	-	-
SA	Gallenblase voll	845	-	845	-	-
	Darmschleim	4.274	-	-	-	4.274
Konfiskate	Geschlechtsorgane	3.288	-	3.288	-	-
	Augen	235	235	-	-	-
	Ohrenausschnitte	892	892	-	-	-
	Pankreas	751	-	751	-	-
	Magen/Darminhalte	21.605			21.605	
Summe		37.903	28.744	4.885	21.605	4.274

Der anfallende Strom an Drüsengewebe bei Rindern und Schweinen beläuft sich insgesamt auf rund 6.720 Tonnen pro Jahr. Das tierische Drüsengewebe ist als Rohstoff für eine Reihe von Medikamenten nach wie vor unersetzlich. Durch Genprodukte - wie z.B. das Geninsulin -

verlieren die traditionellen Rohstoffe zwar an Bedeutung, nach wie vor werden aber Insulin, Pankreatin, Trypsin und Heparin, um nur einige Wirkstoffe zu nennen, aus inneren Organen von Tieren gewonnen. Dazu werden vor allem die Bauchspeicheldrüse und der Darmschleim des Schweins herangezogen.

Bei Geflügelschlachtungen ist die Einteilung in drei Abfall- bzw. Gewebeklassen möglich, das Muskelgewebe (Hals), das gemischte Gewebe (Kopf und Ständer) und der gesamte Magen- und Darmtrakt. Über ganz Österreich gerechnet ergibt sich ein Strom von 3.085 t Muskelgewebe, 10.283 t gemischtes Gewebe und 9.489 t Magen- und Darmtrakt (Hühner- und Putenschlachtungen gesamt). Da diese Ströme separat anfallen, ist die Trennung nicht mehr nötig. Es wird nur ein weiterer Container (Hals) benötigt, um Muskelgewebe aus der Geflügelschlachtung ebenfalls getrennt verwerten zu können.

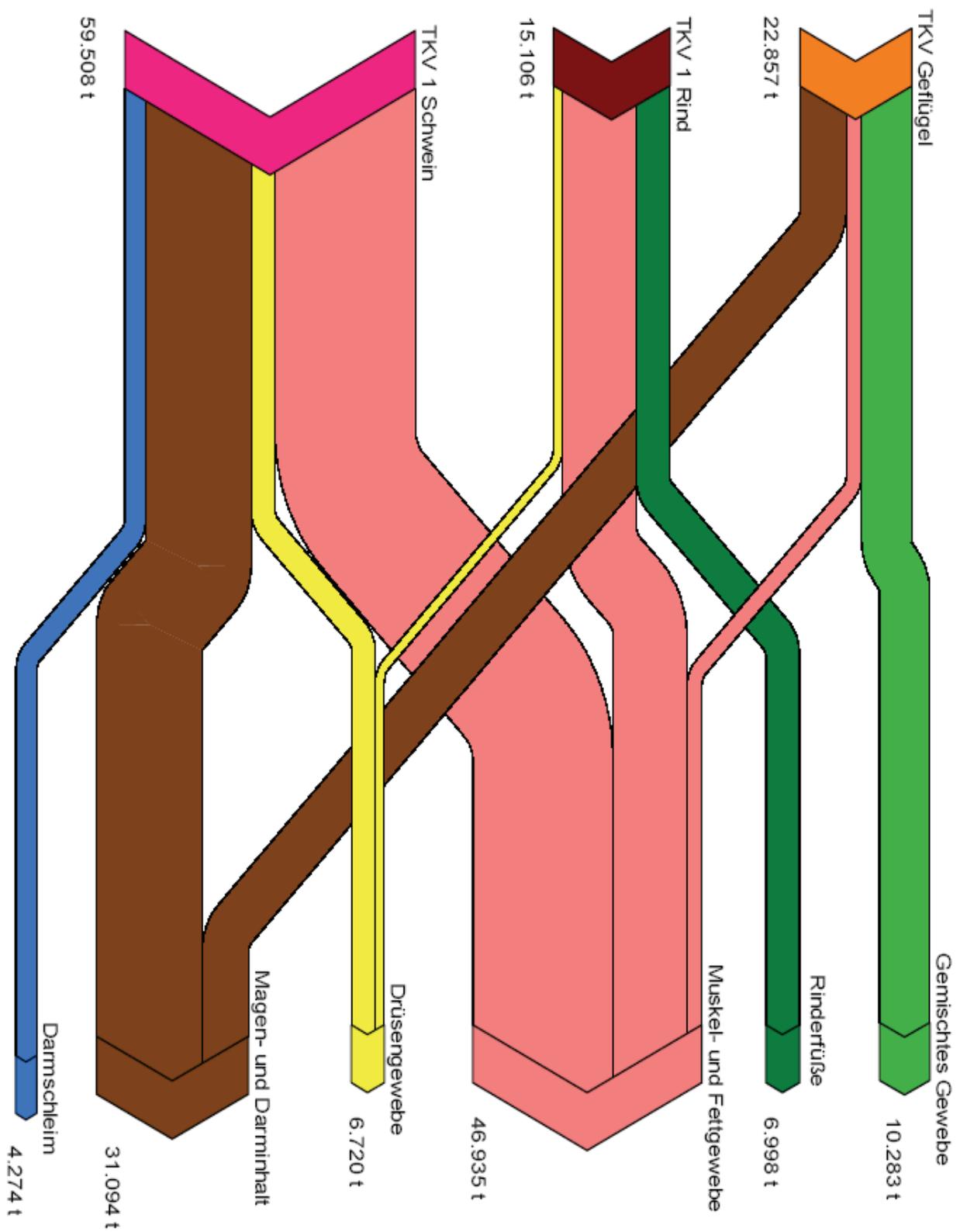
Das gesamte Mengengerüst der in Österreich anfallenden Abfälle aus der Tierschlachtung ist in Tabelle 31 dargestellt. Abbildung 30 zeigt die Stoffflüsse der Tierreststoffe aus der Tierschlachtung in Österreich in grafischer Form. Der Augenschein vor Ort in zwei Schlachthöfen (dem Schlachthof „Raabtalhof“ mit hauptsächlich Schweineschlachtung und der Schlachthof der Salzburger Vieh- und Fleischverarbeitungs-Ges.m.b.H.) haben ergeben, dass eine Trennung der hier angesprochenen Reststoffe aus den unterschiedlichen Gewebeklassen praktisch durchführbar ist. Darüber hinaus können innere Organe von Tieren bei der Schlachtung ebenfalls getrennt werden und damit in unterschiedliche Verwertungsschienen laufen, ohne dass dadurch im Schlachtbereich selbst wesentliche Umstellungen erforderlich sind. Damit sind die Voraussetzungen für eine differenzierte Verwertung unterschiedlicher Tierreststoffe prinzipiell gegeben.

Grundsätzlich ist anzumerken, dass weitere Tierreststoffe noch entlang der ganzen Kette der Fleischverarbeitung anfallen. Diese Stoffströme sind sicherlich kleiner, als die direkt am Schlachthof anfallenden Reststoffmengen, wenngleich sie ebenfalls beachtliche Größen erreichen. Eine genaue Erfassung ist hier jedoch deshalb schwer möglich, da hier sehr viel mehr Unternehmen beteiligt sind und sich die Ströme in den einzelnen Verarbeitungsbetrieben auch stark unterscheiden.

Tabelle 31 Aufteilung der Abfälle nach Gewebeklassen und Anfall nach Tierart in Österreich in (t/a)

	Rind	Schwein	Geflügel	Summe
Muskelgewebe	15.106	28.744	3.085	46.935
Drüsengewebe	1.835	4.885	-	6.720
M&D-Inhalt	-	21.605	9.489	31.094
Darmschleim	-	4.274	-	4.274
Rinderfüße	6.998	-	-	6.998
Gemischtes Gewebe			10.283	10.283

Abbildung 30 Stoffstromdiagramm nach Gewebeklassen bei Schwein und Rind



Es ist grundsätzlich sinnvoll, die Priorität auf die Erfassung und Verarbeitung der Reststoffe aus der Schlachtung abzielen. Hier ist sowohl die Menge der an einem Ort anfallenden Reststoffe beträchtlich, andererseits kann hier auch eine effiziente Trennung der Fraktionen

durchgeführt werden, ohne den Betrieb wesentlich umstellen zu müssen. Zusätzlich steht zu erwarten, dass wenn ein entsprechendes Verwertungssystem mit angemessener Wertschöpfung über die Erfassung der Stoffströme aus der Schlachtung erfolgt, auch Reststoffe aus anderen Verarbeitungsschritten hier einfließen werden.

Ergebnisse der Prozesssynthese

Wie bereits in der Beschreibung der Methodik dargestellt, geht die Optimierung von Nutzungsnetzwerken von einer „Maximalstruktur“, also der Gesamtheit aller möglichen Verarbeitungstechnologien und deren Verbindungen, aus. Diese Maximalstruktur kann einerseits direkt mit der Methode der kombinatorischen Prozesssynthese gewonnen oder auch manuell erstellt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Maximalstruktur manuell erstellt, da einerseits die Anzahl der Verarbeitungstechnologien und deren möglicher Verbindungen (relativ) klein ist und andererseits die Erstellung der Maximalstruktur auch einen wichtigen iterativen Prozess in der Entwicklung des Technologiekonzeptes darstellt: Die Diskussion über mögliche Verbindungen zwischen den einzelnen, von verschiedenen Teams bearbeiteten, Technologien führt in der Technologieentwicklung immer wieder auf neue Aspekte, die durchaus befruchtend auf die Arbeit an der jeweiligen Technologie wirken. So kann etwa die Diskussion über eine Rohstoffanforderung einer Gruppe eine andere Gruppe dazu anregen, ihr Produkt auf diese Anforderung hin zu prüfen und gegebenenfalls auch zu optimieren. Ein sehr gutes Beispiel für diese „konstruktive“ Rolle der Prozesssynthese bei der Entwicklung gesamthafter Technologiekonzepte ist die Erkenntnis der Direkthydrolyse, bei der eine Fettfraktion anfällt: Die in diesem Schritt anfallende Fettfraktion weist wesentliche Vorteile im Hinblick auf die Verwertung in Biodiesel auf. Im Gegenzug hat die Charakterisierung der Fettsäuremuster aus diesen Fetten Hinweise ergeben, dass der daraus resultierende Biodiesel sich ausgezeichnet für die Herstellung von PHA verwenden lässt.

Die hier dargestellte Maximalstruktur ist für sich bereits um einige „mögliche“ Verbindungen bereinigt, die sich aus den experimentellen Ergebnissen als nicht ziel führend erwiesen haben. Sie beinhaltet damit nicht die gesamte Ganzheit der möglichen Vernetzungen zwischen den Technologien. Zusätzlich könnten im Rahmen der weiteren Technologieentwicklung auch noch weitere Verknüpfungen auftreten, die dann erneut in den Optimierungen auf ihr Potential hin überprüft werden müssten. Darüber hinaus sind, gemäß den Zielsetzungen des Projektes, auch Fremdstoffe (etwa Grasfaserstoffe, Methanol zur Biodieselherstellung) aufgenommen worden, um mögliche Produkte zu bilden. Bewusst wurde aber darauf verzichtet, Fremdstoffe aus fossilen Rohstoffen einzusetzen, wenn Alternativen aus den eigenen Produkten möglich sind. Eine Ausnahme bilden hier nur die Herstellung von Biocompositen, wo auch Polyethylen als Rohstoff berücksichtigt wurde.

In diesem Szenario wird daher Mulchfolie, PHA, Metallkleber und Hydrolysat (zur weiteren Verwendung in der Biotechnologie) gebildet, wobei die C-Quelle für die PHA Herstellung aus Biodiesel gewonnen wird. Nicht produziert würden bei diesen Basispreisen Biocomposite (etwa für Blumentröge oder andere einfache Formstücke) sowie Tenside.

Dieses Szenario ist insbesondere als Ausgangspunkt für weitere Sensitivitätsanalysen interessant. Variiert man etwa den erzielbaren Preis für Metallkleber, so würde unter einem Preis von 5.700 €/t dieses Produkt nicht mehr gebildet und die Hufe als Tiernahrung (in getrocknetem Zustand) verkauft (ohne Auswirkung auf die restliche Struktur). Dies zeigt, dass dieses Produkt offensichtlich einen sehr weiten Preisspielraum aufweist und daher für die weitere Technologieentwicklung sehr interessant ist.

Eine weitere interessante Sichtweise ergibt die Variation der Preise für Tenside. Hier zeigt sich, dass dieses Produkt über sehr weite Preisbereiche nicht in das Verwertungsnetzwerk aufgenommen wird. Der Grund dafür liegt im hohen Preis für das in dieser Produktion verwendete Enzym. Dies ist als klarer Hinweis zu verstehen, dass hier nur dann Marktchancen bestehen, wenn ein billiges Enzym zur Verwendung in diesem Prozess gefunden wird. Damit ist die weitere Entwicklungsrichtung in dieser Verwertungstechnologie vorgezeichnet.

Mulchfolie ist ein grundsätzlich innovatives Produkt: Im Rahmen dieser Arbeit ist der Fokus auf aufsprühbare, bioabbaubare Folien gelegt worden, da diese Folien einer Nachfrage besonders aus dem Obstbau folgen. Variiert man hier die Preise, so sieht man, dass ab einem Basispreis von 270 €/t dieses Produkt (aus Blättermagen) produziert wird. Steigt der Preis über diesen Wert an, so wird Mulchfolie zu einem Konkurrenzweg für andere Produkte. Tabelle 33 zeigt hier jene Preise, ab denen ein bestimmter Rohstoff präferentiell zu Mulchfolie verwertet wird.

Tabelle 33 Konkurrenzpreise für die Produktion von Mulchfolie

Stoff	Preis ab dem Mulchfolie erzeugt wird
Euter	475 €
Leber	240 €
Niere	370 €
Milz	880 €
Herz	610 €
Blättermagen	270 €

Ab einem Preis von 1.000 €/t würden alle Reststoffe in die Produktion von Mulchfolie gehen. Dies zeigt, dass Mulchfolie offensichtlich ebenfalls zu einem wichtigen Produkt in der Verwertung von Tierreststoffen werden kann und die weitere technologische Entwicklung hier sinnvoll ist.

Ein weiteres Produkt mit sehr hohem Potential ist PHA. Hier ergibt sich eine direkte Konkurrenz zu der Verwertung in Mulchfolie, die in Tabelle 34 dargestellt ist.

Tabelle 34 Konkurrenzpreise für die PHA Herstellung

Stoff	Preis ab dem PHB erzeugt wird
Euter	6260 €
Niere	7370 €
Milz	3536 €
Herz	5150 €
Mandel	4445 €
Lunge	3334 €
Blättermagen	9590 €

Hier zeigt sich, dass bereits ab einem Produktpreis von 3.334 €/t die Produktion von PHA interessant wird. Ebenfalls wichtig ist hier, dass natürlich auch die Kohlenstoffquelle für die PHA Produktion aus der Tierreststoffverwertung kommen kann. Dafür kommen sowohl Biodiesel als auch Glycerin in Frage, wobei allerdings die Menge von Glycerin bei hoher PHA Produktion nicht allein ausreicht. Wird der Wert von Glycerin unter 230 €/t veranschlagt, so wird es präferentiell eingesetzt (gegenüber dem Basispreis von Biodiesel von 680 €/t). Biodiesel setzt sich gegenüber zugekauften Kohlenstoffquellen ab einem Preis von 240 €/t für diesen Rohstoff durch.

Biocomposite, die rein aus PHA, Holz und Tiermehl bestehen, werden erst ab einem Preis von 5.500 €/t als Verwertungsalternative aufgenommen. Verwendet man Polyethylen (PE) statt PHA, so ergeben sich Konkurrenzpreise, wie sie in Tabelle 35 dargestellt sind.

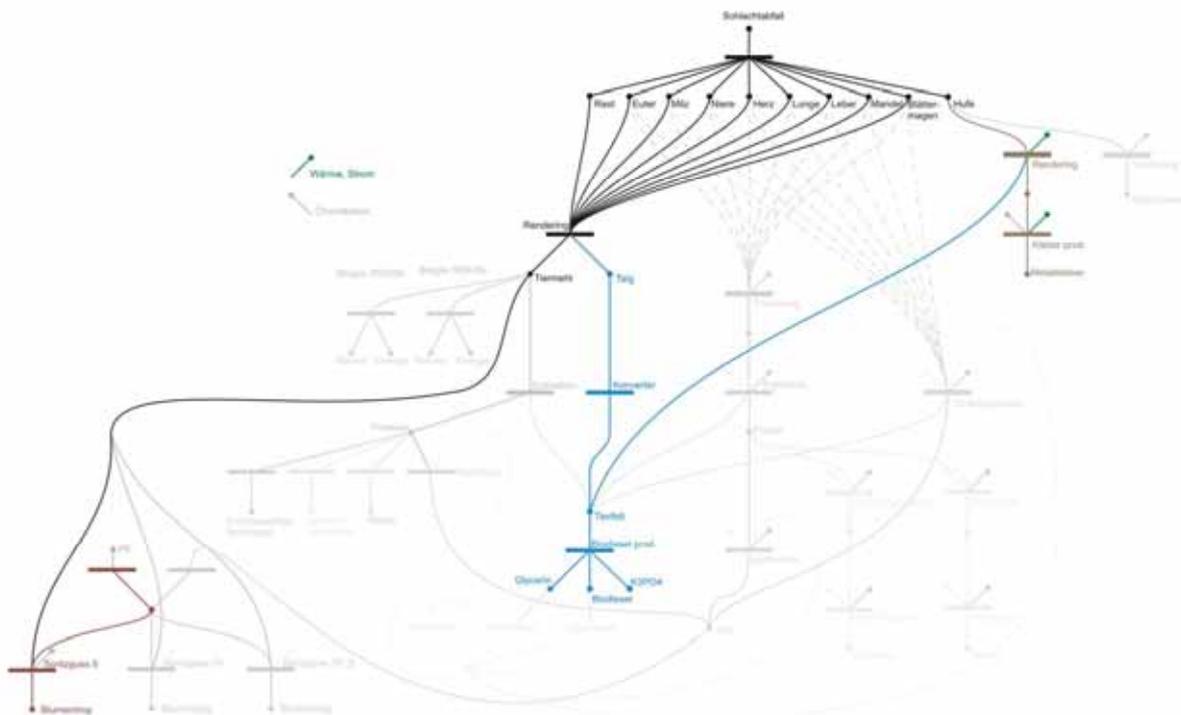
Tabelle 35 Konkurrenzpreise für die Herstellung von Compositen aus PE und Tiermehl (bzw. Holz und Tiermehl. (TM...Tiermehl; H.....Holzrohstoff))

KS [Gew. %]	H [Gew. %]	TM [Gew. %]	Unterer Preis [€/t]	Oberer Preis [€/t]
50	45	5	2.100	2.350
90	0	10	2.200	2.760
65	25	10	2.110	2.700
50 (PHA)	45	5	5.100	7.700

In Tabelle 35 zeigt sich, dass Composite mit Tiermehl und Holz als Füllstoffe durchaus interessante Produkte darstellen. Dabei zeigt der untere Preis an, ab welchem Produktpreis diese Verwertungsschiene in das Gesamtnetzwerk aufgenommen wird. Der obere Preis zeigt an, ab welchem Produktpreis die gesamten Tierrestmassen über Rendering und Tiermehl verarbeitet würden, um dieses Produkt zu erzeugen. Daraus würde eine Struktur resultieren, wie sie in Abbildung 33 dargestellt ist: Nur mehr Composite, Biodiesel und Glycerin werden produziert.

Hier zeigt sich, dass für diesen Einsatz PHA noch einen Preisnachteil von etwa 50 % aufweist, wenn es aus Tierreststoffen gewonnen wird. Es zeigt sich aber auch, dass die Verwertung von gerendertem Tiermehl als Füllmaterial durchaus von Interesse für die Herstellung von Compositen ist.

Abbildung 33 Struktur bei der präferentiellen Herstellung von Compositen



Fasst man die Ergebnisse der Optimierung der Verwertungskonzepte über die Prozesssynthese zusammen, so kann man folgende Aussagen treffen:

- Die Technologien der Herstellung von PHA und Biodiesel (und gekoppelt damit Glycerin) sind bereits weit entwickelt. Durch die in diesem Projekt entwickelte Methode der Direkthydrolyse werden beide Produkte noch attraktiver und werden bereits im Basisszenario integriert. Diese Technologien stellen sicher eine wesentliche Säule der Tierreststoffverwertung dar.
- Die Entwicklung einer Technologie zur Herstellung von Mulchfolie aus Tierreststoffen stellt eine interessante Alternative dar. Je nach Preisgestaltung für dieses Produkt stellt sich hier eine Konkurrenz zur Herstellung von PHA ein, wobei präferentiell jene Rohstoffe verarbeitet werden, die für die jeweilige Anwendung besser geeignet sind.
- Die Weiterentwicklung der Technologie zur Herstellung von Klebern erscheint sehr erfolg versprechend, wenngleich sie nur einen relativ kleinen Massenstrom verwertet.

- Die Herstellung von Compositen kann bei Verwendung herkömmlicher Kunststoffe als Basis eine interessante Alternative darstellen. Sie würde die bisherige Verwertungsstruktur nicht wesentlich verändern, da hier Tiermehl als Füllmaterial eingesetzt würde.
- Die Technologie zur Herstellung von Biotensiden hängt primär von der Entwicklung billiger Enzyme ab. Solange die Enzympreise in der Größenordnung der in den Experimenten verwendeten Enzyme sind, lässt sich eine Verwertung nicht absehen.
-

Ökologische Aspekte der Tierreststoffverwertung

Auf der Basis der derzeit vorhandenen Daten aus den Laborversuchen lässt sich nur eine Trendanalyse der ökologischen Einflüsse ableiten. Hier ist vorerst zu beachten, dass alle Tierreststoffe für sich bereits einen entsprechenden ökologische Druck aufweisen, da sie aus der Tierproduktion stammen. Tabelle 36 fasst diese ökologischen Drücke (dargestellt als ökologische Fußabdrücke nach der SPI Methode berechnet) zusammen. In dieser Tabelle wurde die Allokation des Druckes aus der Tierhaltung (hier liegen die Daten für die Rinderhaltung zu Grunde) gemäß der Preise für diese Produkte vorgenommen. (Diese Tabelle beinhaltet nur die Produkte, die für die weitere Betrachtung wesentlich sind).

Tabelle 36 Allokation des ökologischen Druckes auf Produkte der Schlachtung

Produkt	Ökologischer Fußabdruck [m ² /kg]
Rind (Lebendgewicht)	3.220
Fleisch	6.126
Tierfett	340
Tierreststoffe	136

Man erkennt aus dieser Tabelle, dass sowohl Tierfett als auch Tierreststoffe einen relativ kleinen, aber beachtenswerten ökologischen Druck bereits in die Verwertung mitnehmen.

In der Folge sollen jene Produkte weiter verfolgt werden, die als Hauptstützen der Verwertung von Tierreststoffen aus der Prozesssynthese hervorgehen. Dabei sind für die Verarbeitungsschritte die Daten verwendet worden, die im Labor als vorläufige Betriebsparameter ermittelt wurden. Nur für Biodiesel liegen hier bereits deutlich belastbarere Daten vor, die hier Eingang gefunden haben.

Das Faktum, dass sich die hier vorliegende Bewertung auf vorläufige Daten der Technologieentwicklung bezieht, bedingt eine generelle Überschätzung der ökologischen Drücke aus diesen Technologien. Die Erfahrung zeigt, dass bei weiterer Optimierung der Verfahren die ökologischen Fußabdrücke (wie auch die Wirtschaftlichkeit) der Produktionsverfahren verbessert werden. Damit kann jedoch bereits im Rahmen der ersten

Entwicklungsstufen dargestellt werden, ob eine Verwertungsline grundsätzlich ökologisch bedenklich ist und wo besonderes Augenmerk auf die ökologische Optimierung gelegt werden muss.

Tabelle 37 gibt einen Überblick über die ökologischen Drücke der hier ins Auge gefassten Produkte, wobei sich diese Drücke die Drücke der gesamten Vorkette enthalten. Zum Vergleich sind Werte für Konkurrenzprodukte angegeben, wo dies möglich ist. Die hier errechneten Fußabdrücke wurden dabei mit einem Energiemix berechnet, der der derzeitigen österreichischen Situation entspricht.

Tabelle 37 Ökologische Fußabdrücke pro kg Produkt (berechnet mit dem SPI, Konkurrenzprodukte kursiv und fett)

Produkt	Ökol. Fußabdr. [m ² /kg]
Tiermehl nach Rendering	136,2
Tierfett nach rendering	340,4
Tierfett nach Direkthydrolyse	229,6
PHA	2.296
LDPE	2.508
Biodiesel*	441,8
<i>Diesel ex Raffinerie</i>	682
Glyzerin	165,7
Mulchfolie	221,1
Kleber	9.512,5

Tabelle 37 zeigt, dass die Produkte aus der Tierreststoffverwertung bereits in dieser Entwicklungsstufe ökologische Vorteile gegenüber den derzeitigen Marktkonkurrenten aufweisen. Der Wert für PHA kann dabei noch durchaus durch weitere Optimierung erniedrigt werden. Das Produkt Mulchfolie zeigt ebenfalls einen kleinen ökologischen Fußabdruck, stellt sich also auch hier als interessante Alternative dar. Glyzerin und Tiermehl weisen ebenfalls geringe Fußabdrücke auf und sind somit als Zwischenprodukte für die weitere Verarbeitung aus ökologischer Sicht gut geeignet. Lediglich Kleber aus Tierreststoffen scheinen ökologisch problematisch zu sein, wobei hier kein Konkurrenzprodukt bewertet werden konnte. Hier ist sicher eine weitere ökologische Optimierung im Zuge der Technologieentwicklung angebracht.

Generell zeigt die ökologische Bewertung der Produkte aus Tierreststoffen, dass durch die sinnvolle Verwertung dieses Rohstoffes nicht nur interessante wirtschaftliche Möglichkeiten eröffnet werden, sondern auch ökologische Vorteile durch Substituierung von Produkten mit größeren ökologischen Drücken entstehen.

8. Beitrag des Projektes zu den Zielen und Übereinstimmung mit den Leitprinzipien der „Fabrik der Zukunft“

8.1. Beitrag zu den Zielen der „Fabrik der Zukunft“

Beitrag zu innovativen Produktionsmethoden und neue Technologien für einen effizienten Ressourceneinsatz

Gerade im Falle der Tierreststoffe ist das Effizienzprinzip von besonderer Bedeutung: Die Bereitstellung von Tieren für die menschliche Nahrung erfordert großen finanziellen und vor allem auch ökologischen Aufwand. Es ist daher aus der Sicht nachhaltiger Entwicklung nicht vertretbar, einen Teil der so aufwendig produzierten tierischen Biomasse ungenutzt zu entsorgen oder mit nur geringem Nutzen einzusetzen.

Der Wegfall der bisherigen Verwertungsmöglichkeit erlaubt es, einen vollständig neuen und innovativen Industriezweig aufzubauen. Es geht hier nicht um ein innovatives Einzelverfahren, das auf ein einzelnes, möglicherweise auch innovatives Produkt führt. Gegenstand des Projektes ist vielmehr die strategische Neuausrichtung eines ganzen Industriesektors in Richtung auf nachhaltige Nutzung einer, aus der Sicht der Erfahrungen der letzten Jahre als „Problemstoff“ angesehenen, wertvollen Rohstoffquelle. Der Schlüssel für den Erfolg dieses neuen Sektors ist die Abkehr von der unspezifischen Behandlung des Rohstoffes bei der Verarbeitung nur eines einzigen Produktes, nämlich Tiermehl, und die Hinwendung zu einer differenzierten Verarbeitung einzelner Fraktionen der Reststoffe, je nach ihrer Eignung. Die Basis für diese differenzierte Verarbeitung ist mit dem vorliegenden Projekt gelegt worden.

Das Projekt betritt aber auch in einigen technologischen Bereichen Neuland. Als neu, innovativ und für die Umsetzung des hier dargestellten Nutzungssystems entscheidend kann die Entwicklung der Direkthydrolyse mit integrierter Fettabtrennung angesehen werden. Dieser Verfahrensschritt kann wesentlich zur Reduktion der Kosten und des Umweltdruckes für die gesamte Verwertungskette beitragen.

Ebenso innovativ sind aber auch die Verwertungswege zu landwirtschaftlichen Folien oder hochwertigen Klebern. Hier sind Voruntersuchungen durchgeführt, die aber nur einen Startpunkt für die weitere Technologieentwicklung darstellen können.

Insgesamt bauen die Ergebnisse des Projektes die Grundlage für ein völlig neues und innovatives Industrienetzwerk auf der Basis zukunftssicherer Rohstoffe. Von den Resultaten des Projektes ausgehend können in Österreich sowohl im Produktionsbereich als auch im Technologiebereich beträchtliche Chancen für die Zukunft entstehen.

Nachwachsende Rohstoffe - die "Ressourcen von Morgen" nutzen

Tierreststoffe sind nachwachsende Rohstoffe. Sie sind noch dazu Rohstoffe, die zwangsweise bei der „Hauptnutzung“ der Tiere als Nahrungsmittel anfallen. Die Verwertung der Tierreststoffe ist damit einer der wenigen Fälle, wo Ressourceneffizienz und die Nutzung nachwachsender Rohstoffe fest miteinander verbunden sind. Zusätzlich dazu kann durch die industrielle Nutzung (bei entsprechenden Technologien) die von den Tierreststoffen ausgehende Gesundheitsgefährdung vermieden werden

Der Fokus der Arbeit am vorliegenden Projekt liegt auf der Identifikation von Verwertungsschienen zur Nutzung eines Nebenproduktes, dessen Markt auf Grund von Gesundheitsbedenken zusammengebrochen ist. Damit wird ein nachwachsender Rohstoff in die industrielle Nutzung genommen, der früher in problematischer Weise in die Nahrungskette zurückgeführt wurde und zu wesentlichen Gefährdungen führte und der jetzt entweder ein „Entsorgungsfall“ geworden ist oder auf sehr geringem Wertschöpfungsniveau genutzt wird. Die Arbeiten in diesem Projekt tragen dazu bei die Basis nachwachsender Rohstoffe zu erweitern und ein neues Rohstoffpotential zu erschließen, das sowohl technisch als auch wirtschaftlich interessant erscheint und in beträchtlicher Menge anfällt. Erwähnenswert ist auch, dass es sich hier um einen nachwachsenden Rohstoff handelt, der nicht in den Nahrungsmittelsektor gehen kann und damit auch aus der Sicht der zunehmenden Konkurrenz zwischen Nahrungs-, Energie- und Chemiesektor Vorteile erbringt.

Produkte und Dienstleistungen mit konsequenter Orientierung am Produktnutzen (im Gegensatz zum Produktbesitz) angeboten

Zu dieser Zielsetzung trägt das Projekt durch seine generelle Ausrichtung auf innovative Nutzungsnetzwerke nur in geringem Maße bei.

8.2. Übereinstimmung mit den Leitprinzipien der „Fabrik der Zukunft“

Prinzip der Dienstleistungs-, Service- und Nutzenorientierung

Dieses Prinzip betrifft das vorliegende Projekt nur in geringem Maß.

Prinzip der Nutzung erneuerbarer Ressourcen

Das Projekt ist diesem Prinzip vollständig verpflichtet, Tierreststoffe sind eindeutig erneuerbare Rohstoffe und deren Nutzung auf möglichst hohem Niveau Gegenstand des Projektes. Dabei ist zusätzlich wichtig anzumerken, dass sich das Projekt mit einem Rohstoff auseinandersetzt, der bisher noch nicht in die industrielle Nutzung einbezogen wurde, aber sehr interessante Eigenschaften aufweist und in großer Menge an wenigen Orten gebündelt anfällt. Damit ist dieser Rohstoff ein typischer Massenrohstoff, der sich besonders für die industrielle Verwertung eignet und der, auf Grund seines relativ konzentrierten Anfalles, auch

für die Verarbeitung in Großanlagen eignet. In diesem Punkt sind Tierreststoffe anderen, dezentral anfallenden nachwachsenden Rohstoffen überlegen, da eine wesentliche logistische Leistung (die Sammlung der Rohstoffe) bereits durchgeführt ist. Die Nicht-Verwertung dieser Rohstoffe durch industrielle Verfahren wäre daher vor dem Hintergrund der Unmöglichkeit des Einsatzes von Tierreststoffen in der Nahrungsmittelindustrie ein Verschenken von Rohstoffpotential und damit nicht nachhaltig.

Effizienzprinzip

Die Nutzung eines Abfallstoffes zur Bereitstellung von Produkten ist sowohl aus wirtschaftlicher als auch aus ökologischer Hinsicht effizient. Gerade bei Tierreststoffen ist die Bereitstellung des Rohstoffes (nämlich der Tiere) mit großem wirtschaftlichen und ökologischen Aufwand verbunden. Da Tierreststoffe zwingend bei der Verwertung der Tiere anfallen (wobei deren Menge aber vom Konsumverhalten der Gesellschaft wesentlich beeinflusst werden kann), so ist eine entsprechende Verwertung unbedingt notwendig. Diese war bis zum Auftreten von BSE auch durchaus gegeben, wenngleich die Verfütterung von Tierreststoffen an Nutztiere schon immer sowohl ethisch als auch hygienisch problematisch war. Da diese Nutzungsmöglichkeit weitgehend weggebrochen ist, müssen neue Wege der Nutzung in jedem Fall beschritten werden.

Das vorliegende Projekt hat einen Beitrag dazu geliefert, die Verwertung dieses zwingend anfallenden Abfallstoffstromes auf möglichst hohem wirtschaftlichen Niveau zu ermöglichen. Gleichzeitig aber sind die hier aufgezeigten Nutzungswege auch ökologisch effizient. Sie ersetzen bestehende Produkte (auf der Basis nicht erneuerbarer Ressourcen) durch solche, die weniger ökologischen Druck bei ihrer Herstellung ausüben.

Prinzip der Rezyklierungsfähigkeit

Die in diesem Projekt vorgeschlagenen Nutzungspfade nutzen Tiererreststoffe kaskadisch. Zusätzlich ist darauf hinzuweisen, dass entstehende Produkte (PHA, Mulchfolien und Biocomposite) so entwickelt wurden, dass sie einfach (durch Kompostierung) wieder in die Ökosphäre eingegliedert werden können.

Prinzip der Einpassung, Flexibilität, Adaptionfähigkeit und Lernfähigkeit

Die hier vorgeschlagenen Nutzungswege für Tiererreststoffe passen sich in die bestehende Nutzung von Tieren ein. Zusätzlich wurde bei der Entwicklung der Produkte darauf geachtet, dass diese Produkte in regional angepassten Anlagen hergestellt werden können (etwa im Falle des Biodiesel) oder der regionalen Landwirtschaft zugeführt werden können (im Falle der Mulchfolien). Zusätzlich passen sich die Verwertungswege in die natürlichen Kreisläufe ein, da die Produkte problemlos in die Ökosphäre zurückgeführt werden können.

Das vorgeschlagene Nutzungskonzept baut auf der optimalen Verwertung unterschiedlicher Fraktionen der Tiererreststoffe auf. Damit ist gewährleistet, dass sich Nutzungswege

verändern können, wenn sich die (wirtschaftlichen) Rahmenbedingungen verändern. In diesem Zusammenhang ist es auch wichtig darauf hinzuweisen, dass die Produkte aus diesem Nutzungskonzept unterschiedliche Marktsegmente bedienen. Dies bedeutet, dass Preisschwankungen in einem Segment durch eine geänderte Produktion eines Produktes für ein anderes Marktsegment ausgeglichen werden können. Das Nutzungssystem ist somit flexibel und adaptionsfähig konzipiert.

Prinzip der Fehlertoleranz und Risikovorsorge

Durch die industrielle Nutzung und durch die in diesem Projekt vorgeschlagenen Technologien kann eine Gefährdung von Mensch und Tier durch Prionen aus Tiererreststoffen ausgeschlossen werden. Damit kann ein wesentliches Risiko der Tiernutzung weitgehend ausgeschaltet werden.

Die hier entwickelten Technologien sind dabei robust im Hinblick auf die Prionenvernichtung. In allen Verwertungswegen ist mindestens ein Schritt eingebaut, der heute als sicherer Schutz vor Prionen angesehen wird.

Prinzip der Sicherung von Arbeit, Einkommen und Lebensqualität

Das Projekt zeigt neue, bisher nicht beschrittene, Wege zur Verwertung von Tiererreststoffen auf. Damit wird es möglich, dass im Anschluss an die Tiernutzung ein neuer Industriesektor mit hoher Wertschöpfung entsteht. Dieser Sektor kann auf lange Sicht hinaus Arbeitsplätze zur Verfügung stellen und Einkommen sichern. Dabei darf nicht vergessen werden, dass durch die Entlastung der Tierproduktion von den jetzt anfallenden Entsorgungskosten auch dieser Sektor weiteres Einkommen lukrieren kann und auch in seiner Existenz gesichert wird.

Zusätzlich sei hier darauf hingewiesen, dass ein funktionierender Verwertungssektor für Tiererreststoffe die Wiedereingliederung von Tiermehl in die Nahrungskette auf lange Sicht verhindert. Damit ist eine Steigerung der Lebensqualität von Menschen (wegen des geringeren Gesundheitsrisikos) aber vor allem auch von Tieren, die nicht mehr artfremd als Kannibalen leben müssen, gewährleistet.

9. Schlussfolgerungen

9.1. Erkenntnisgewinn und Erkenntnisverbreitung

Erkenntnisse für das Projektteam

Der Erkenntnisgewinn aus dem Projekt kann in zwei Bereiche geteilt werden: Der methodische Erkenntnisgewinn und der technologische Erkenntnisgewinn. Im Bereich des methodischen Erkenntnisgewinns hat sich insbesondere die „konstruktive“ Wirkung der Prozesssynthese aus dem Projekt herauskristallisiert. Durch die ständige Begleitung der Prozesssynthese zu den technologischen Modulen konnte ein sehr guter interdisziplinärer Austausch innerhalb des Projektteams aufrechterhalten werden, der auch zu technischen Innovationen führte. Gleichzeitig sind Rückmeldungen aus der Prozesssynthese wichtige Hinweise für die weitere Arbeit in der technologischen Entwicklung, insbesondere in einem frühen Stadium der Konzepterstellung.

Im technologischen Bereich sind eine Reihe von neuen Erkenntnissen gewonnen worden, die in den entsprechenden Modulen auch ausführlich geschildert wurden. Besonders hervorzuheben ist hier jedoch die Innovation der Direkthydrolyse in dieser Anwendung, vor allem was ihren Einfluss auf die Kosten, aber auch auf die Qualität der entstehenden Produkte anlangt. Letzteres ist insbesondere für die daraus gewonnenen Fette wichtig, da diese Fettfraktion für alle weiteren Verfahren (sowohl die Biodiesel Erzeugung als auch die Herstellung von PHA mit Biodiesel als C-Quelle) Vorteile bringt.

Schließlich war auch noch die Erkenntnis der stark unterschiedlichen Eignung der einzelnen Fraktionen der Tierreststoffe für die weiteren Verarbeitungsschritte wichtig. Damit kann ein flexibles und adaptionsfähiges Nutzungssystem erstellt werden, wobei die Rohstoffe entsprechend ihrer Eignung eingesetzt werden.

Geplante Weiterarbeit des Teams aufbauend auf den Projektergebnissen

Aufbauend auf den Ergebnissen dieses Projektes sind weitere Arbeiten der Arbeitsgemeinschaft ARENA in drei Richtungen hin geplant:

- **Technologische Weiterentwicklung**

Dies betrifft einerseits die bereits weit entwickelten Technologien der Biodiesel Herstellung und der Herstellung von PHA. In beiden Fällen ist die Arbeit am vorliegenden Projekt Teil einer jahrelangen kontinuierlichen Beschäftigung mit diesen Technologien. Das Projekt hat hier wichtige Erkenntnisse erbracht, die in die Weiterentwicklung dieser Verfahren einfließen werden. Insbesondere die Verbindung beider Technologien (durch Direkthydrolyse und Einsatz von Biodiesel in der PHA Produktion) wird hier weiter verfolgt.

Andererseits betrifft dies aber auch die Weiterentwicklung der als interessant erkannten innovativen Produkte, Metallkleber und Mulchfolie. Hier muss und wird weitergeforscht. Im Bereich der Mulchfolie wird zusätzlich an eine „Funktionalisierung“ gedacht, bei der die Düngewirkung der Tiererbstoffe für den Pflanzenbau genutzt werden kann.

- **Erweiterung der Rohstoffbasis**

Neben den Reststoffen aus der Schlachtung haben auch andere Sektoren Abfälle mit ähnlichen Eigenschaften wie Tiererbstoffe. Dies gilt besonders für die Lederindustrie, die ebenfalls in großen Mengen tierische Abfälle produziert. Das Projektteam wird hier ähnliche Untersuchungen wie in diesem Projekt anstellen und die vorliegenden Erkenntnisse nutzen.

- **Verwertung der methodischen Erkenntnisse**

Die Erkenntnisse, die mit der Anwendung der Prozesssynthese auf die Entwicklung von Verwertungsnetzwerken gewonnen wurden, sollen die Basis für weitere Arbeiten bilden. Dabei wird derzeit bereits in einem Projekt an der Optimierung eines regionalen Energienetzwerkes auf der Basis nachwachsender Rohstoffe gearbeitet. Im Rahmen eines anlaufenden EU Projektes (TOSSIE) sollen die hier gewonnenen Erkenntnisse auch auf einen anderen Sektor, die Zuckerindustrie, angewandt werden.

Weitere interessierte Zielgruppen

Die Ergebnisse des Projektes sind einerseits von Interesse für alle jene Industriezweige, die tierische Nebenprodukte erzeugen. Dies ist neben der Lebensmittelindustrie auch die Lederindustrie. Für diese Zielgruppen sind die technologischen Erkenntnisse interessant und können auch weitgehend übernommen werden. In mittelbarer Hinsicht sind die Ergebnisse auch für die gesamte chemische Industrie von Interesse, da sie neue Rohstoffquellen ebenso wie neue Verfahren für diese Akteure aufzeigen.

Eine weitere Gruppe, die Interesse an den Ergebnissen dieses Projektes haben, sind Forschungsinstitutionen und Industriebetriebe, die sich intensiv mit dem Umstieg auf erneuerbare Rohstoffe beschäftigen. Diese Gruppe ist insbesondere an den methodischen Ergebnissen interessiert, sowohl im Bereich der ökologischen Bewertung als auch der Prozesssynthese zur Identifikation optimaler Nutzungsnetzwerke.

10. Ausblick und Empfehlungen

Das Projekt hat Wege zur Verwertung von Tierreststoffen aufgezeigt, wobei einige davon (Biodieselproduktion, PHA Produktion, Herstellung von Compositen) direkt gangbar sind. Die Umsetzung dieser Verwertungstechnologien kann zumindest im Pilotmaßstab, angeschlossen an einen Schlachthof, kurzfristig erfolgen. In dieser Pilotanlage können nicht nur wichtige prozesstechnische Erkenntnisse gewonnen werden, sie kann auch dazu genutzt werden ausreichende Produktmengen zu produzieren, um eine umfassende Produktoptimierung einzuleiten. Eine solche Pilotanlage könnte zudem zu einem Kern einer breiter angelegten Entwicklungsstelle für Verfahren auf der Basis tierischer Rohstoffe werden, die Österreich einen Wettbewerbsvorteil in diesem Bereich bringen kann.

Die Weiterentwicklung der hier als Hoffnungstechnologien identifizierten Herstellung von Metallklebern und von Mulchfolie wird dringend empfohlen. Im Bereich der Mulchfolie besteht reges Interesse aus der Landwirtschaft an einer sprühfähigen Folie, die bioabbaubar ist. Damit könnte insbesondere im Obst- und Sonderkulturenanbau sowohl Arbeitszeit gespart als auch Umweltverträglichkeit erhöht werden. Diese Entwicklung sollte dabei in Zusammenarbeit mit Biologen, Landwirten, Herstellern von landwirtschaftlichen Maschinen erfolgen, wobei der „Zusatznutzen“ der Pflanzendüngung intensiv untersucht werden muss. Generell hat dieses Projekt aufgezeigt, dass eine industrielle Nutzung von Tierreststoffen möglich und wünschenswert ist. Der Umsetzung des nächsten Entwicklungsschrittes, der Realisierung einer Pilotanlage für die Verwertung in Richtung PHA und Biodiesel, sowie der Herstellung von Biocompositen steht nichts mehr im Wege. Eine solche Pilotanlage würde einen auch weit über die Grenzen Österreichs sichtbaren „Leuchtturm“ für den Umstieg auf nachwachsende Rohstoffe darstellen.

11. Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1 Aufteilung der Abfälle nach Gewebeklassen und Anfall nach Tierart [in t] (Riedl, 2003)	7
Tabelle 2 Eingesetzte Tierreststoffe	22
Tabelle 3 Mediumzusammensetzung (g/L)	23
Tabelle 4 Rohstoffbedarf in kg Trockensubstanz für 1 kg Polymer	29
Tabelle 5 Geräteliste	32
Tabelle 6 Liste der eingesetzten Chemikalien	32
Tabelle 7 Liste der Rohstoffproben	32
Tabelle 8 Liste der verwendeten Tierreststoff – Fraktionen	33
Tabelle 9 ASE Parameter Extraktionsversuch	34
Tabelle 10 Technologische Einteilung von Abfallproteinen	44
Tabelle 11 Modellsubstanzen	45
Tabelle 12 Maximal erreichbare Bedingungen in Heizpresse und Autoklav	48
Tabelle 13 Abbaugrade bei Behandlung mit Alcalase(R)	49
Tabelle 14 Vergleich von Alcalase, Bromelain und Papain	49
Tabelle 15 Umsatzraten mit Et3N in organischen Lösungsmitteln (eq = Äquivalent; LauCl = Laurylchlorid; AcrylCl = Acrylchlorid)	53
Tabelle 16 Versuchsreihe mit PHB, Glycerin und Talkum	55
Tabelle 17 Versuchsparameter für erste Versuche	55
Tabelle 18 Versuchsparameter für erste Versuche	56
Tabelle 19 Versuchsreihe mit PHB, Tiermehl, Glycerin und Talkum	57
Tabelle 20 Versuchsreihe mit PHB und Tiermehl	58
Tabelle 21 Datenblatt der drei Holzmehlarten	59
Tabelle 22 Versuchsreihe mit Lignofloc E140	60
Tabelle 23 Versuchsreihe mit Lignofloc E140	60
Tabelle 24 1. Versuchsreihe mit BK 40/90	61
Tabelle 25 2. Versuchsreihe mit BK40/90	62
Tabelle 26 1. Versuchsreihe mit F9	62
Tabelle 27 2. Versuchsreihe mit F9	63
Tabelle 28 Versuchsreihe mit Schlachthauskomponenten	63
Tabelle 29 Einteilung der Schlachtabfälle in Gewebeklassen bei Rinderschlachtung in Österreich (t/a) (SNP...Schlachtnebenprodukte; SA....Schlachtabfälle)	75
Tabelle 30 Einteilung der Schlachtabfälle in Gewebeklassen bei Schweineschlachtung in Österreich (t/a) (SNP...Schlachtnebenprodukte; SA....Schlachtabfälle)	75
Tabelle 31 Aufteilung der Abfälle nach Gewebeklassen und Anfall nach Tierart in Österreich in (t/a)	76
Tabelle 32 Basispreise für die Prozesssynthese; KS - Kunststoff (PHA), LC - Lignocellulose, TM – Tiermehl	80
Tabelle 33 Konkurrenzpreise für die Produktion von Mulchfolie	81
Tabelle 34 Konkurrenzpreise für die PHA Herstellung	82
Tabelle 35 Konkurrenzpreise für die Herstellung von Compositen aus PE und Tiermehl (bzw. Holz und Tiermehl. (TM...Tiermehl; H.....Holzrohstoff)	82
Tabelle 36 Allokation des ökologischen Druckes auf Produkte der Schlachtung	84
Tabelle 37 Ökologische Fußabdrücke pro kg Produkt (berechnet mit dem SPI, Konkurrenzprodukte kursiv und fett)	85

12. Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1	Ergebnisse der Säurehydrolyse Versuche (L: mit Fett, LE: Nach Fettextraktion)	24
Abbildung 2	Ausbeuten an Protein aus verschiedenen hydrolysierten Organfraktionen	25
Abbildung 3	Ausbeuten an Polyhydroxyalkanoat (PHA) aus GLP bei Einsatz von verschiedenen hydrolysierten Organfraktionen	26
Abbildung 4	Molare Fraktionen von 3-Hydroxyvalerat (3HV) im gesamten Polyester bei Verwendung von verschiedenen hydrolysierten Organfraktionen	27
Abbildung 5	Volumetrische Produktivitäten für PHA bei Einsatz von verschiedenen hydrolysierten Organfraktionen	27
Abbildung 6	Erreichte maximale spezifische Wachstumsgeschwindigkeiten bei verschiedenen hydrolysierten Organfraktionen	28
Abbildung 7	Speicherstoffanteile in Gesamtbiomasse bei verschiedenen hydrolysierten Organfraktionen	29
Abbildung 8	Wassergehalt unterschiedlicher Schlachttierabfälle	37
Abbildung 9	Fettgehalt unterschiedlicher Schlachttierabfälle	38
Abbildung 10	Fettsäurezusammensetzung unterschiedlicher Schlachttierabfälle	38
Abbildung 11	Schwefelgehalt des extrahierten Fettes aus den Schlachthofproben	39
Abbildung 12	Stickstoffgehalt des extrahierten Fettes aus den Schlachthofproben	39
Abbildung 13	Phosphorgehalt des extrahierten Fett aus den Schlachthofproben	40
Abbildung 14	Fettsäuremuster der hydrolysierten Sammelfettprobe	41
Abbildung 15	S, N, P Verteilung der hydrolysierten Sammelfettprobe	41
Abbildung 16	Natives Keratin (links) und reduzierte Struktur mit freien Thiolgruppen (rechts)	46
Abbildung 17	Reaktion von Thiol mit Goldoberflächen	50
Abbildung 18	Reaktion von Thiol mit Thiol-funktionalisierten Oberflächen	51
Abbildung 19	Kondensation von Peptiden mit Fettsäurechlorid	51
Abbildung 20	Reaktion mit Acrylchlorid und Copolymerisation	52
Abbildung 21	Reaktion von Amin mit Säurechlorid und Triethylamin als Base	53
Abbildung 22	Zugfestigkeiten von PHB-Tiermehl Compounds	58
Abbildung 23	Wasseraufnahme von PHB-Tiermehl Compounds	59
Abbildung 24	Zugfestigkeiten von PHB-Lignofloc E140 Compounds mit konstantem Anteil von Tiermehl (5 Gew.%)	64
Abbildung 25	Zugfestigkeiten von PHB-Lignofloc BK 40/90 Compounds mit konstantem Anteil von Tiermehl (5 Gew.%)	64
Abbildung 26	Zugfestigkeiten von PHB-Lignofloc F9 Compounds mit konstantem Anteil von Tiermehl (5 Gew.%)	65
Abbildung 27	Wasseraufnahme von PHB-Lignofloc E140 Compounds mit konstantem Anteil von Tiermehl (5 Gew.%)	66
Abbildung 28	Wasseraufnahme von PHB-Lignofloc BK40/90 Compounds mit konstantem Anteil von Tiermehl (5 Gew.%)	67
Abbildung 29	Wasseraufnahme von PHB-Lignofloc F9 Compounds mit konstanten Anteil von Tiermehl (5 Gew.%)	67
Abbildung 30	Stoffstromdiagramm nach Gewebeklassen bei Schwein und Rind	77
Abbildung 31	Maximalstruktur der Verwertung von Tierreststoffen	79
Abbildung 32	Struktur des Basisszenarios	80
Abbildung 33	Struktur bei der präferentiellen Herstellung von Compositen	83