

Plastik in der Umwelt

Quellen • Senken • Lösungsansätze

Sachstandspapier zur Bio- abbaubarkeit von Kunst- stoffen

QST7

23.11.2021

Autor*innen

Prof. Dr. Marc Kreuzbruck, Institut für Kunststofftechnik, Universität Stuttgart

Julia Resch, Institut für Kunststofftechnik, Universität Stuttgart

Dr. Stephan Kabasci, Fraunhofer UMSICHT

PD Dr. Natalia P. Ivleva, Institut für Wasserchemie & Chemische Balneologie (IWC), Technische Universität München (TUM)

Prof. Dr. Bodo Philipp, Institut für Molekulare Mikrobiologie und Biotechnologie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster

Rense Jongmsa, Institut für Molekulare Mikrobiologie und Biotechnologie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster

Dr. Daniel Maga, Fraunhofer UMSICHT

1. Auflage, Druckvorlage fertiggestellt im November 2021

Dieses Dokument steht online zur Verfügung unter: <https://bmbf-plastik.de/de/publikation/qst7-sachstandspapier>.

Zu zitieren als: Kreuzbruck, Marc; Resch, Julia; Kabasci, Stephan; Ivleva, Natalia P.; Philipp, Bodo; Jongmsa, Rense; Maga, Daniel (2021): Sachstandspapier zur Bioabbaubarkeit von Kunststoffen. URL: <https://bmbf-plastik.de/de/publikation/qst7-sachstandspapier>.

Inhalt

Abbildungsverzeichnis	iv
Tabellenverzeichnis	iv
1 Einleitung	5
2 Begriffserklärung und Grundprinzip des biologischen Abbaus	6
2.1 Biokunststoffe – biobasiert, bioabbaubar	6
2.2 Grundprinzip des biologischen Abbaus von Kunststoffen	7
2.2.1 Fragmentierung, mechanische Degradation und Desintegration von Kunststoffen	8
2.2.2 Mikrobieller / enzymatischer Abbau	9
2.2.3 Bakterieller Polymerabbau	12
2.2.4 Pilzbasierter Polymerabbau	12
2.2.5 Polymerabbau durch andere Organismen	13
2.3 Mikroorganismen in verschiedenen Milieus	13
3 Bioabbaubarkeit in unterschiedlichen Umgebungen	14
3.1 Äußere Einflussfaktoren auf die Abbaubarkeit	14
3.2 Natürliche Umwelt	16
3.2.1 Marine Systeme (Meerwasser + Sedimente)	16
3.2.2 Binnengewässer (Flüsse, Seen, Tümpel)	17
3.2.3 Terrestrische Systeme	17
3.2.4 Heimkompost	18
3.3 Industrielle Umgebungen	18
3.3.1 Kompostierung	18
3.3.2 Anaerobe Verfahren	19
3.3.3 Deponien	19

4	Marktübersicht: Bioabbaubare Kunststoffe	19
4.1	Aktuelle Marktsituation und Prognose	20
4.2	Biokunststoffe	22
4.2.1	Polybutylensuccinat, Polybutylensuccinat-co-adipat	22
4.2.2	Polylactid	23
4.2.3	Polybutylenadipat-Terephthalat	25
4.2.4	Polyhydroxyalkanoate	25
4.2.5	Stärke	27
4.2.6	Cellulose	27
4.2.7	Chitin	28
4.2.8	Lignin	28
4.2.9	Polyisoprene	29
4.3	Bioabbaubarkeit konventioneller Kunststoffe	29
5	Nachweismethoden	31
5.1	CO ₂ -Nachweis	32
5.2	CO ₂ -Nachweis unter Verwendung von Isotopenmethoden	33
5.3	Biomassebildung	35
5.4	Desintegrationsprüfung	36
6	Normen und Richtlinien	36
6.1	Grundlagen zu Normen und Zertifizierungen	36
6.2	Normen in Deutschland und Europa	37
6.2.1	Prüfnorm DIN EN 13432	37
6.2.2	Überblick über weitere relevante Prüfnormen	39
7	Fazit und Ausblick	41
8	Literaturverzeichnis	44

Abbildungsverzeichnis

<i>Bild 1: Abgrenzung konventioneller Kunststoffe von Biokunststoffen</i>	7
<i>Bild 2: Die Abbildung zeigt die Fragmentierung einer Kunststoffflasche bis hin zur Desintegration. [Bildquelle: sustpkgg-blogspot.com]</i>	9
<i>Bild 3: Polymerkettenspaltung in Oligomere und Monomere</i>	10
<i>Bild 4: Prinzip des Abbaus von biologisch abbaubaren Kunststoffen [Bonten2020]</i>	10
<i>Bild 5: Mögliche Einflussfaktoren auf die biologische Abbaubarkeit von Kunststoffen [in Anlehnung an VAUDE]</i>	16
<i>Bild 6: Anteil der Biokunststoffe an der Kunststoffproduktionskapazität weltweit im Jahr 2018 [Bildquelle: European Bioplastics 2021]</i>	20
<i>Bild 7: Marktanteil biologisch abbaubarer Kunststoffe im Jahr 2018 [Bildquelle: European Bioplastics 2021]</i>	21
<i>Bild 8: Produktionskapazität und Wachstumsprognose biologisch abbaubarer Kunststoffe und biobasierter Kunststoffe [Bildquelle: European Bioplastics 2021]</i>	21
<i>Bild 9: Aus dem biobasierten und biologisch abbaubaren Kunststoff PLA lassen sich verschiedene Produkte herstellen [Bildquelle: thyssenkrupp Industrial Solutions AG]</i>	24
<i>Bild 10: Mikroskopische Aufnahme der Bildung von PHB-Granulat in R. eutropha Bakterien [Bildquelle: Wahl2012]</i>	26
<i>Bild 11: Wachsmottenlarve als „Plastikfresser“ – leider nur eine verfrühte Hoffnung. Die Larven nehmen den Kunststoff zwar auf, scheiden ihn aber unverdaut wieder aus. [Bildquelle: Vera Kuttelvaserova/Fotolia, dpa]</i>	30
<i>Bild 12: Übersicht der gängigen biologisch abbaubaren Kunststoffe und ihrer Abbauverhalten [Bildquelle: Nova Insitut, IKT]</i>	42

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: Faktoren für die Abbaubarkeit von Kunststoffen</i>	14
<i>Tabelle 2: Prüfverfahren der biologischen Abbaubarkeit im aeroben Milieu</i>	33
<i>Tabelle 3: Prüfnormen zur biologischen Abbaubarkeit unter verschiedenen Bedingungen</i>	40

1 Einleitung

Weltweit wächst das Plastikmüllaufkommen, Kunststoffabfälle in der Umwelt sind zu einem sehr ernstem globalen Problem geworden. Um Lösungen zu finden, arbeiten Forschende rund um den Globus an zahlreichen inter- und transdisziplinären Fragestellungen: Wie groß ist das Ausmaß des Problems? Was sind die wichtigsten Eintragspfade und Ursachen? Wo und in welcher Form reichern sich Kunststoffe an? Und welche Auswirkungen hat der Eintrag von Kunststoffen in die Umwelt auf Natur und Menschen?

In diesem Zusammenhang rückt die Frage nach der biologischen Abbaubarkeit von Kunststoffen in den Fokus von Wissenschaft, Wirtschaft, Politik sowie der allgemeinen Öffentlichkeit. Diese Frage ist nicht leicht zu klären: Die vielen unterschiedlichen Kunststoffarten, die zahlreichen Einflussfaktoren aus der Umwelt sowie eine aus wissenschaftlicher Perspektive insgesamt noch unzureichende Datenlage erschweren es, verlässliche Aussagen zur Bioabbaubarkeit zu machen.

Um mehr Licht in das Dunkel zu bringen, fördert das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen des Forschungsschwerpunkts „Plastik in der Umwelt – Quellen • Senken • Lösungsansätze“ (www.bmbf-plastik.de) insgesamt 20 Verbundprojekte und ein wissenschaftliches Begleitvorhaben im Zeitraum 2017–2022 mit rund 40 Mio. Euro.

Ziel der Forschungen ist es, erstmals Probleme im Zusammenhang mit Kunststoffabfällen in ihrer Gesamtheit wissenschaftlich zu erfassen und vorhandene Wissenslücken zu schließen. Mehr als 100 Institutionen aus Wissenschaft, Wirtschaft und Praxis sind an diesem aktuell weltweit größten Forschungsschwerpunkt zur Wirkung von Plastik auf die Umwelt beteiligt. Die Forschungsprojekte lassen sich fünf verschiedenen Themenfeldern zuordnen, die entlang des gesamten Lebenszyklus der Kunststoffe ausgerichtet sind:

- Green Economy: Stoffströme, Wertschöpfungsketten, Technologien
- Konsum, Verbraucherverhalten, Handel und Produktion, Governance
- Recyclingtechnologien
- Eintragspfade, Transport, Zersetzung und Verbleib in limnischen Systemen
- Meere und Ozeane als Senke und Akkumulationsraum

Der interdisziplinäre Charakter des Forschungsschwerpunkts soll es ermöglichen, Umweltwirkungen unerwünschter Kunststoffeinträge besser zu verstehen, angefangen von den Böden über Flusseinzugsgebiete bis in die Meere hinein. Ein weiteres Ziel besteht darin, Lösungsansätze zur Reduktion und Vermeidung des Eintrags von Kunststoffen zu identifizieren und umzusetzen. Dabei nutzen die Forschenden

unterschiedliche Verfahren, die beispielsweise darauf abzielen, die umweltverträgliche Abbaubarkeit bestimmter Kunststoffmaterialien zu verbessern, Eintragspfade in Böden und Gewässern zu untersuchen, mögliche toxische Wirkungen auf aquatische Organismen zu analysieren oder das Umweltbewusstsein der Konsument*innen zu stärken. Unternehmen sind als zentrale Anwender und Umsetzer von Innovationen seit Beginn der Arbeiten in die Entwicklung und Realisierung der Forschungsvorhaben eingebunden.

Das vorliegende Sachstandspapier soll dazu beitragen, ein gemeinsames Verständnis darüber zu erlangen, was unter biologischer Abbaubarkeit von Kunststoffen zu verstehen ist und wie bzw. inwieweit sie wirksam werden kann. Zunächst definieren die Autor*innen eine Vielzahl von Begriffen und schärfen diese. Anschließend wird die biologische Abbaubarkeit unterschiedlicher Kunststoffe beleuchtet und auf die verschiedenen Einflussfaktoren des biologischen Abbaus eingegangen. Auch Messverfahren und ihre Leistungsfähigkeit sowie der Stand der Normung werden behandelt. Damit liefert dieses Sachstandspapier eine ausführliche Zusammenfassung des aktuellen Wissens über die Bioabbaubarkeit von Kunststoffen.

2 Begriffserklärung und Grundprinzip des biologischen Abbaus

Dieser Abschnitt gibt zunächst einen Überblick über zentrale Begrifflichkeiten, die in der Diskussion von Bioabbaubarkeit von Bedeutung sind. Hierfür wird insbesondere der Sammelbegriff *Biokunststoffe* definiert, dabei werden *biobasierte* und *biologisch abbaubare* Kunststoffe voneinander abgegrenzt. Anschließend geht es um die Grundlagen des biologischen Abbaus sowie die unterschiedlichen Umweltkompartimente (Boden, Wasser, Luft).

2.1 Biokunststoffe – biobasiert, bioabbaubar

Der Begriff Biokunststoffe steht als Sammelbegriff für unterschiedliche Stoffklassen der Kunststoffe. Wie Bild 1 verdeutlicht, können Kunststoffe in vier Klassen unterteilt werden, eine davon konventionelle Kunststoffe und drei weitere Biokunststoffe. Dabei unterscheiden sich biobasierte Kunststoffe von bioabbaubaren Kunststoffen sowie von Kunststoffen, auf die beide Eigenschaften zutreffen.

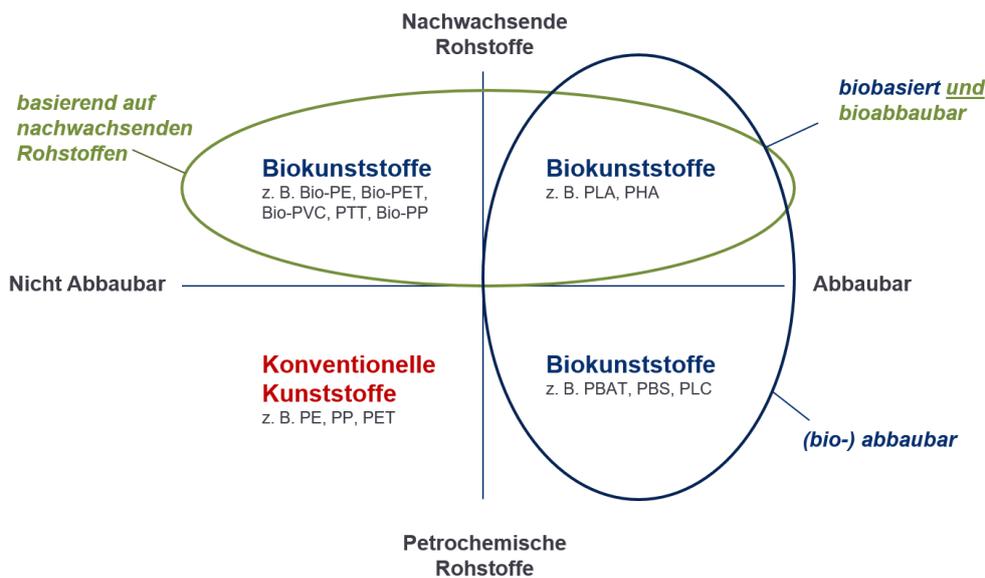


Bild 1: Abgrenzung konventioneller Kunststoffe von Biokunststoffen

Die Bezeichnung *biobasierte Kunststoffe* nimmt Bezug auf die Rohstoffquelle: Das Material oder Produkt wird ganz oder teilweise aus Biomasse (Pflanzen) gewonnen. Der Begriff „biobasierter Kunststoff“ ist nicht geschützt, daher gibt es auch keinen gesetzlich vorgeschriebenen Mindestanteil von nachwachsenden Rohstoffquellen, die eingesetzt werden müssen, um den Begriff verwenden zu dürfen. Die für biobasierte Kunststoffe verwendete Biomasse stammt beispielsweise aus Mais, Zuckerrohr oder Zellulose. Biomasse ist dabei definiert als „Material biologischen Ursprungs mit Ausnahme von in geologischen Formationen eingebettetem und / oder zu fossilem Material umgeformtem Material“ [DIN EN 16575].

Als biologisch abbaubar gilt ein Kunststoff, wenn er durch Mikroorganismen in Biomasse, Wasser, mineralische Salze und Methan (CH_4) bzw. Kohlendioxid (CO_2) umgewandelt werden kann. Biologisch abbaubare Kunststoffe müssen nicht zwingend biobasiert sein. Auch ein petrochemischer Ursprung, also auf Erdölbasis, ist möglich. Umgekehrt gibt es auch biobasierte Kunststoffe, die nicht biologisch abbaubar sind.

2.2 Grundprinzip des biologischen Abbaus von Kunststoffen

Wie die meisten in der Natur beobachtbaren Umwandlungsprozesse beruht der biologische Abbau nicht nur auf der Anwesenheit von Mikroorganismen wie Bakterien oder Pilzen, sondern auch auf zahlreichen physiko-chemischen Einflussfaktoren, die die erforderlichen Abbaueisenspannen deutlich mit definieren [Kliem2020]. Generell gilt, dass die beteiligten Mikroorganismen den Kunststoff beim Abbau als Energiequelle nutzen.

2.2.1 **Fragmentierung, mechanische Degradation und Desintegration von Kunststoffen**

Dem biologischen Abbau geht in der Regel eine Fragmentierung der Kunststoffe voraus. Unter Fragmentierung wird der Zerfall von größeren in kleinere Objekte infolge mechanischer, physikalischer, chemischer oder biologischer Rissbildung verstanden [DIN EN ISO 472, 2.1757]. Die Fragmentierung als Folge natürlicher Prozesse wird Verwitterung genannt. Fragmentierung kann an der Oberfläche oder bei Medieneinfluss auch im Inneren stattfinden.

Die mechanisch induzierte Fragmentierung, auch Verschleiß genannt, wird im Zusammenhang mit Kunststoffen oft als mechanische Degradation bezeichnet. Dabei zerstören mechanische Spannungen die chemischen Verbindungen der Polymerkette. Diese Spannungen nehmen mit steigender Kettenlänge und geringer werdendem Abstand zum Kettenzentrum zu. Dies hat eine vermehrte Zunahme von Kettenspaltungen bei längeren Polymerketten zur Folge und tritt gehäuft im Kettenzentrum auf. Sinkt zusätzlich die Temperatur, werden die Kettensegmente unbeweglicher, was zu einer weiteren Zunahme der mechanischen Spannungen führt. Findet mechanische Fragmentierung als Folge des Kontakts mit anderen Körpern und somit an der Oberfläche statt, spricht man von Abrasion oder Abrieb [DIN EN ISO 472, 2.786]. Sind es mechanische Belastungen, handelt es sich um Oberflächenzerrüttung.

Der Begriff Fragmentierung wird aber auch für den ersten von zwei Schritten des biologischen Abbaus von Polymeren verwendet. Der erste Schritt ist eine Depolymerisation der Polymerkette in kleinere Fragmente. Ausschlaggebend dafür, dass bei der Depolymerisation die Spaltung in Bruchstücke stattfinden kann, ist die chemische Struktur des Kunststoffes. Die Kettenspaltung kann dabei mit Hilfe von Enzymen, aber auch durch chemische oder physikalische Vorgänge wie beispielsweise UV-Strahlung erfolgen. Polymere, deren Hauptketten ausschließlich aus Kohlenstoff bestehen, werden nur sehr langsam oder gar nicht depolymerisiert.

Als Desintegration wird der physikalische Zerfall von Kunststoffen in sehr kleine Fragmente unter Verlust der Sichtbarkeit verstanden, wie es beispielsweise bei der Kompostierung der Fall ist [DIN EN 13432; 3/3]. Dabei werden Kunststoffe aber nicht verstoffwechselt, sondern zerfallen lediglich in sehr kleine Partikel (vgl. Bild 2). Ein Abbau im biologischen Sinne findet nicht statt. Die durch Desintegration des Kunststoffes entstehende Vergrößerung der Oberfläche kann jedoch den biologischen Abbau begünstigen.

Hervorgerufen wird die Desintegration hauptsächlich durch Prozesse, die Folgen unterschiedlicher Umwelteinflüsse wie UV-Strahlung, thermischer Einflüsse oder auch verschiedenster Medien sind. Enzyme können ebenfalls Fragmentierung verursachen. Wie weit eine Desintegration fortgeschritten ist, kann über den Masseverlust des Kunststoffes bestimmt werden. Während bei biologischen Abbauprüfungen die grundsätzliche und vollständige biologische Abbaubarkeit eines Materials

unter kontrollierten Laborbedingungen ermittelt wird, erfolgt die Desintegrationsprüfung im halbtechnischen bis großtechnischen Maßstab unter realitätsnahen Bedingungen (siehe Kapitel 5).



Bild 2: Die Abbildung zeigt die Fragmentierung einer Kunststoffflasche bis hin zur Desintegration. [Bildquelle: sustpkgg-blogspot.com]

2.2.2 Mikrobieller / enzymatischer Abbau

Viele Mikroorganismen können Polymere abbauen, sind aufgrund ihrer geringen Größe allerdings meist nicht in der Lage, Polymere als ganze Moleküle in die Zelle aufzunehmen. Mikroorganismen haben eine osmotrophe Lebensweise, d. h. sie können nur niedermolekulare, gelöste Stoffe aufnehmen. Lange Polymerketten müssen in einem ersten Schritt zerkleinert, also depolymerisiert werden. Die Depolymerisation ist meist der geschwindigkeitslimitierende Schritt des Abbaus. Für den biologischen Abbau von Polymeren bedeutet dies, dass die Mikroorganismen den Depolymerisationsprozess extrazellulär (außerhalb der Zelle) initiieren müssen. Sie erzeugen daher in der Regel Enzyme, die in den extrazellulären Raum gelangen, um dort die Aufspaltung von Polymeren in Oligomere (kleinere Molekülketten) und zum Teil auch bereits Monomere (kleinere, niedermolekulare Kettenstücke) zu katalysieren (siehe Bild 3). Diese Polymerkettenbruchstücke werden anschließend von den Mikroorganismen in das Innere der Zelle transportiert, wo sie im Stoffwechsel als Kohlenstoff- und Energiequellen genutzt werden.

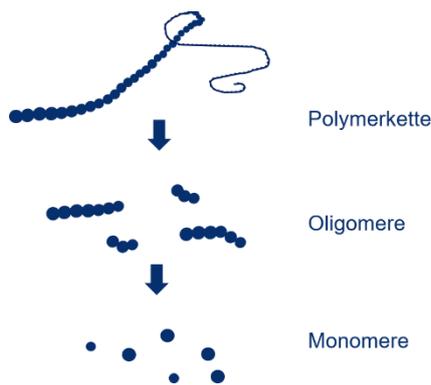


Bild 3: Polymerkettenspaltung in Oligomere und Monomere

Der biologische Abbau von Kunststoffen ist ein Grenzflächenprozess, der Kunststoff wird also von der Oberfläche her abgetragen. Der Depolymerisationsprozess, also die Spaltung der Polymerketten in kleinere Fragmente, kann durch äußere Einflüsse, z. B. Umwelteinflüsse wie Strahlung, erhöhte Temperatur oder Angriff durch verschiedene Medien unterstützt und beschleunigt werden. Das vereinfachte Prinzip des Abbaus von Kunststoffen ist in Bild 4 dargestellt.

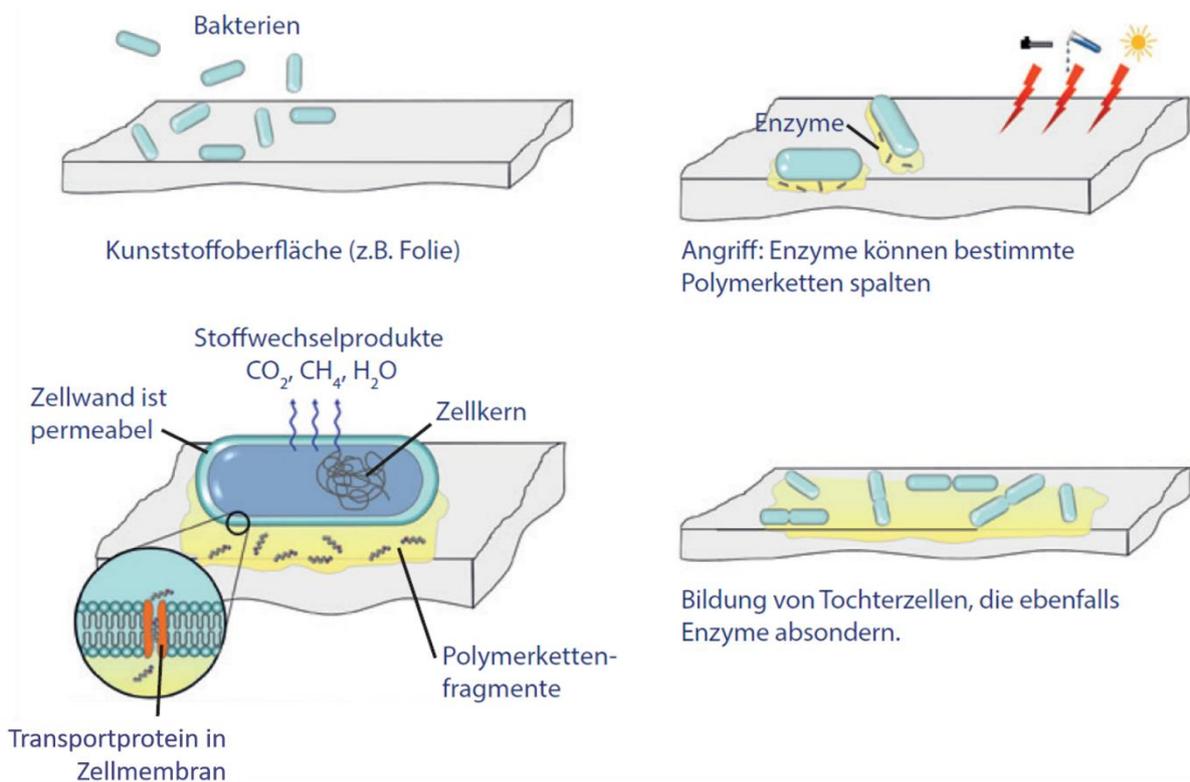


Bild 4: Prinzip des Abbaus von biologisch abbaubaren Kunststoffen [Bonten2020]

Bei den extrazellulären Enzymen handelt es sich oftmals um hydrolytische Enzyme, die unter Einbau von Wasser die Polymerbindungen aufbrechen. Ein bekanntes Bei-

spiel dafür ist die Hydrolyse der glykosidischen Bindungen in Stärke durch Amylasen. Polysaccharid-hydrolysierende Enzyme werden als Glykosidasen bezeichnet; entsprechend gibt es auch Proteasen und Nukleasen für die hydrolytische Spaltung von Proteinen bzw. Nukleinsäuren. Für Polymere, deren Bindungen für eine hydrolytische Spaltung nicht zugänglich sind, gibt es Enzyme, die unter Einbau von Sauerstoffatomen (meist aus molekularem Sauerstoff) den Polymerabbau einleiten. Dabei werden entweder Hydroxylgruppen in die Polymere eingefügt, die zur Destabilisierung führen, oder der Sauerstoffeinbau führt bereits direkt zur Bindungsspaltung. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist der Abbau von Lignin durch Peroxidasen. Ausschlaggebend dafür, dass bei der Depolymerisation die Spaltung des Polymers in Bruchstücke stattfinden kann, ist also die chemische Struktur des Kunststoffes. Eine wichtige Voraussetzung dafür scheint zu sein, dass in den Molekülketten Heteroatome wie Sauerstoff oder Stickstoff vorhanden sind, an welchen die Enzyme angreifen können. Polymere, deren Hauptketten ausschließlich aus Kohlenstoff bestehen, werden nur sehr langsam oder gar nicht angegriffen.

Die extrazellulären Enzyme werden entweder frei diffusibel in den extrazellulären Raum abgegeben oder verbleiben zellassoziiert an der Außenhülle der Mikroorganismen. Um die Oligomere und Monomere als Wachstumssubstrate nutzen zu können, müssen die abbauenden Zellen verschiedene Voraussetzungen erfüllen. Sie müssen zum einen über die bereits oben erwähnten Aufnahmesysteme für die Oligo- und Monomere verfügen. Diese sind oftmals sehr spezifisch für individuelle Monomere; so kann z. B. ein Transportsystem die Aufnahme von Glukose als Monomer der Stärke und Cellulose ermöglichen, aber nicht die Aufnahme von N-Acetylglucosamin als Monomer des Chitins. Die Spezifität der Transporter hat also einen entscheidenden Einfluss darauf, ob ein Polymer durch einen Mikroorganismus abgebaut werden kann [Madigan2020, Slonczweski2012]. Zum anderen müssen die Mikroorganismen über intrazelluläre Stoffwechselwege zum Abbau der Monomere verfügen, um die Monomere dem zentralen Energie- und Baustoffwechsel zuzuführen. Für den Abbau von Glukose und anderen C_6 -Zuckern (Hexosen) ist dafür z. B. der als Glykolyse bezeichnete Stoffwechsel notwendig [Slonczewski2012].

Oftmals kann der Abbau von Polymeren auch dadurch unterstützt werden, dass die Mikroorganismen sich sehr fest an die Polymere binden. Diese Bindung erfolgt dabei meist über spezialisierte Proteine (z. B. Chitinbindeproteine [Schrumpf2001]). Ein weiterer für den mikrobiellen Polymerabbau wichtiger Faktor ist die Regulation dieses Stoffwechselprozesses. Damit extrazelluläre Enzyme nur dann verstärkt gebildet werden, wenn das entsprechende Polymer in der direkten Umgebung der Mikrobe auch tatsächlich vorhanden ist, muss dies Vorhandensein von der Zelle registriert werden und zur Änderung der Genexpression führen [Madigan2020, Uden2017].

2.2.3 Bakterieller Polymerabbau

Zahlreiche Bakterien verstoffwechseln Proteine und Nucleinsäuren und sekretieren dafür Nucleasen und unspezifische Proteasen, die verschiedenste Proteine abbauen können [Fuchs2017]. Es gibt aber auch Proteasen, die für bestimmte Proteine sehr spezifisch sind, z. B. Kollagenasen [Duarte2016]. Für den Abbau von Polysacchariden finden sich unter den Bakterien eher Spezialisten. So gibt es z. B. Bakterien, die zwar Cellulose, aber keine Stärke abbauen können. Auch für den Abbau von Chitin und algenspezifischen Polysacchariden gibt es spezialisierte Bakterien [Fuchs2017]. Der Grund für diese Spezifitäten unter den polysaccharidabbauenden Bakterien dürfte vor allem in der komplexen Stereochemie von Zuckern liegen.

Für alle natürlichen Polymere, die von hydrolytischen Enzymen gespalten werden können, ist der Abbau in der Regel sowohl unter oxidischen wie auch unter anoxischen Bedingungen durch aerobe bzw. anaerobe Bakterien möglich. Dies gilt für Polymere mit Glykosid-, Peptid- und Esterbindungen. Polymere, die an den Verknüpfungsstellen keinen Sauerstoff enthalten, müssen in der Regel durch enzymatischen Einbau molekularen Sauerstoffs destabilisiert werden; ein Beispiel dafür ist der Abbau von Latex, der bisher nur unter aeroben Bakterien beobachtet wurde [Jendrossek2019].

Prinzipiell sind Polymere eine äußerst wichtige und sehr kohlenstoff- und energiereiche Nährstoffquelle für Bakterien in der Umwelt. Aus diesem Grund ist zu erwarten, dass es unter Bakterien an natürlichen Standorten zur Konkurrenz um Polymere kommt. Zudem besteht die Gefahr, dass opportunistische Bakterien, die selbst keine extrazellulären Enzyme bilden, stattdessen die von polymerabbauenden Bakterien erzeugten Oligo- und Monomere nutzen. Diese antagonistischen Interaktionen zwischen Bakterien erzeugen einen zusätzlichen Selektionsdruck auf die Ausgestaltung polymerabbauender Stoffwechselsysteme [Jagmann2015]. Neben solchen Antagonismen sind aber auch Synergismen zwischen Mikroorganismen beim Abbau von Polymeren zu beobachten, wie z. B. beim Abbau von Lignin.

Die den Bakterien sehr ähnlichen Archaea – darunter auch einige hyperthermophile Spezies, die Temperaturen über 80 °C bevorzugen – sind ebenfalls in der Lage, diverse extrazelluläre Polymere wie z. B. Stärke, Chitin oder Peptide durch extrazelluläre Enzyme abzubauen [Bräsen2014].

2.2.4 Pilzbasierter Polymerabbau

Pilze können wie auch Bakterien natürliche Polymere durch extrazelluläre Enzyme abbauen, wobei ähnliche Mechanismen und zelluläre Voraussetzungen erforderlich sind. Eine Besonderheit von Pilzen ist der Abbau von Lignin, der bei Bakterien und Archaea bisher noch nicht beobachtet wurde. Der Abbau von Lignin durch Pilze wird in Kapitel 4.2.8 genauer dargestellt. Er ist nach bisherigen Erkenntnissen nur unter aeroben Bedingungen möglich, da bei diesem Prozess molekularer Sauerstoff in das Makromolekül eingebaut werden muss.

2.2.5 Polymerabbau durch andere Organismen

Neben Pilzen, Bakterien und Archaea sind auch andere ein- und vielzellige mikroskopisch kleine Tiere (z. B. Amöben) in der Lage, natürliche Polymere enzymatisch zu degradieren. Dies kann auf Symbiosen beruhen wie z. B. bei Wiederkäuern, in deren Verdauungstrakt sich eine cellulolytische Mikroflora mit Pilzen und Protozoen befindet [Russel2001], oder bei niederen Termiten, die in ihrem Hinterdarm cellulolytische Flagellaten beherbergen [Brune2014]. Es sind jedoch auch tiereigene Cellulasen beschrieben worden, wie z. B. in höheren Termiten [König2013].

2.3 Mikroorganismen in verschiedenen Milieus

Die Gesamtanzahl und die Vielfalt von Mikroorganismen unterscheiden sich erheblich in spezifischen Umgebungen. Im Meerwasser leben vergleichsweise wenige Mikroorganismen wie Bakterien, was den biologischen Abbau vieler Kunststoffe erschwert. Man schätzt, dass sich in einem Milliliter Meerwasser eine Million Zellen befinden, basierend auf der Bestimmung der Keimzahl. Diese Zahl kann aber durch Umwelteinflüsse wie z. B. die Wassertemperatur stark variieren. Unter bestimmten Bedingungen vermehren sich die Mikroorganismen außerdem weniger schnell. In Süßwasser existiert bereits eine größere Vielfalt an Mikroorganismen, wodurch der enzymatische Angriff auf die Kunststoffe schneller vonstattengeht. Im Boden sind Vielfalt und Gesamtanzahl der Mikroorganismen deutlich größer als in wässriger Umgebung. Neben der Gesamtpopulation ist aber vor allem auch die Fähigkeit der Mikroorganismen ausschlaggebend, die jeweiligen Polymersubstrate abzubauen zu können.

Für Boden- und Heimkompostbedingungen konnten beispielsweise in einer Untersuchung über 90 verschiedene Mikroorganismen gefunden werden, die in der Lage sind, biologisch abbaubare Kunststoffe zu verstoffwechseln. Unter diesen Mikroorganismen waren neben aeroben, anaeroben und photosynthetisch aktiven Bakterien auch Eukaryonten und einige Pilzarten [Emadian2017]. Hier werden die biologisch abbaubaren Polymere zusätzlich zu den Bakterien von Pilzen besiedelt, was die Abbaurate erhöhen kann [Bonten2020]. Die Gesamtpopulation an Mikroorganismen für das Umgebungsmilieu Heimkompost liegt pro Gramm der Kompostsubstanz zwischen zehn und einhundert Millionen Einheiten. Beste Bedingungen für Mikroorganismen und somit beste Voraussetzungen für den biologischen Abbau bietet eine industrielle Kompostierung bei erhöhter Temperatur. Hier können auch Kunststoffe angegriffen werden, für die eine physikalisch induzierte Depolymerisation vor dem Bakterienbefall eine wichtige Rolle spielt.

3 Bioabbaubarkeit in unterschiedlichen Umgebungen

Das biologische Abbauverhalten von Kunststoffen ist von zahlreichen Faktoren abhängig (vgl. Tabelle 1). Zusammenfassend können diese in äußere, physikochemische Bedingungen, die von der Umgebung vorgegeben werden, und in die Materialeigenschaften des zu verstoffwechselnden Kunststoffs unterteilt werden. Die Vielfalt der einwirkenden Faktoren macht es häufig sehr schwierig, die Abbaubarkeit von Kunststoffen zu analysieren und zu beschreiben. Nur wenn alle Bedingungen konstant gehalten werden, kann man eine verlässliche Aussage zur Abbaubarkeit eines Materials treffen.

Tabelle 1: Faktoren, die das biologische Abbauverhalten von Kunststoffen beeinflussen

Beispiele für physikochemische Bedingungen	Beispiele für Materialeigenschaften
<ul style="list-style-type: none">• Feuchtegehalt	<ul style="list-style-type: none">• Molekulargewicht
<ul style="list-style-type: none">• pH-Wert	<ul style="list-style-type: none">• Größe, Form, Oberfläche
<ul style="list-style-type: none">• Temperatur	<ul style="list-style-type: none">• Kristallinität
<ul style="list-style-type: none">• Sauerstoffverfügbarkeit	<ul style="list-style-type: none">• Polymerzusammensetzung
<ul style="list-style-type: none">• Verfügbarkeit von Nährstoffen	<ul style="list-style-type: none">• Porosität
<ul style="list-style-type: none">• Redox-Potenzial	<ul style="list-style-type: none">• Dicke
<ul style="list-style-type: none">• Wassergehalt	<ul style="list-style-type: none">• Additive / Füllstoffe
	<ul style="list-style-type: none">• Schmelztemperatur und Glasübergangstemperatur
	<ul style="list-style-type: none">• Sterische Anordnung

3.1 Äußere Einflussfaktoren auf die Abbaubarkeit

Der wichtigste Aspekt neben der chemischen Struktur, d. h. den Materialeigenschaften des Kunststoffes, ist die direkte Umgebung, in der sich der Kunststoff befindet. So verläuft beispielsweise der Abbau des gleichen Kunststoffs im Meerwasser bei Temperaturen nahe dem Gefrierpunkt deutlich langsamer als im Boden oder in einer industriellen Kompostieranlage bei einer Temperatur von circa 60 °C. Beim Abbau mancher Kunststoffe verläuft die Depolymerisation vorwiegend enzymatisch, wobei wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben polymerspaltende extrazelluläre Enzyme beteiligt sind. Bei anderen Kunststoffen können auch chemische und phy-

sikalische Faktoren von Bedeutung sein. Alle Faktoren, die den Polymerabbau beeinflussen, lassen sich dementsprechend in abiotische und biotische Faktoren einteilen.

Abiotische Faktoren sind chemische oder physikalische Größen wie die mechanische Belastung, der Lichteinfluss (UV-Strahlung) oder die Temperatur. Außerdem haben auch abiotische Eigenschaften der Polymere, wie die Kettenlänge oder das Vorhandensein von Verzweigungen oder Vernetzungen, Einfluss auf den Abbau. Bei teilkristallinen Thermoplasten sind zudem die Verteilung und Anordnung von amorphen und kristallinen Bereichen wichtig. Auch die Oberflächeneigenschaften der Kunststoffe können eine Rolle spielen. So kann eine raue oder glatte beziehungsweise eine hydrophile oder hydrophobe Oberfläche das biologische Abbauverhalten entscheidend beeinflussen. Ebenso kann der pH-Wert ein wichtiger Faktor für die Spaltung der Polymerketten sein. So ist es von Bedeutung, ob der biologische Abbau in pH-neutralen, lehmigen Böden, in einem sauren Hartholzboden oder in basischer Umgebung stattfindet. Beispielsweise konnte besonders in sauren Milieus eine schnellere Depolymerisation beobachtet werden [Haider2019].

Einige der abiotischen Faktoren, etwa die vorhandene Feuchtigkeit und die vorherrschende Temperatur, welche die Geschwindigkeit des biologischen Abbaus beeinflussen, haben wiederum Auswirkungen auf biotische Faktoren, also solche, bei denen natürlich vorkommende Mikroorganismen wie Bakterien, Pilze und Algen beteiligt sind. Die Enzyme, darunter Esterasen, Lipasen, Cutinasen und Proteasen, werden von den Mikroorganismen aus deren Zellen ausgeschieden. Die wichtigsten biotischen Abbaufaktoren sind die Anzahl der Mikroorganismen und die Zusammensetzung der mikrobiellen Population. Dabei gibt es Kunststoffe, die allein von Bakterien abgebaut werden können, während bei anderen das Zusammenspiel mit Pilzen notwendig ist. Weiter ist es bei manchen Kunststoffen nötig, dass die Polymerketten zunächst durch physikalische Faktoren, z. B. in Form einer höheren Temperatur, geschwächt werden, um dann von Enzymen angreifbar zu sein. Anzahl und Verteilung der Mikroorganismen sind stark von der jeweiligen Umgebung abhängig, was im folgenden Abschnitt erläutert wird.

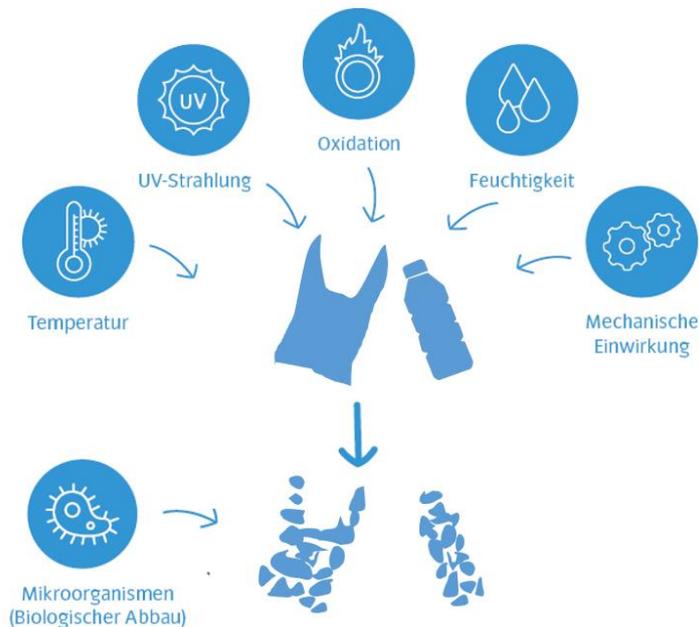


Bild 5: Mögliche Einflussfaktoren auf die biologische Abbaubarkeit von Kunststoffen [in Anlehnung an VAUDE]

3.2 Natürliche Umwelt

Die natürliche Umwelt umfasst offene Systeme. In ihnen verändern sich die äußeren Bedingungen stetig und unkontrollierbar. Die Bewertung des biologischen Abbaus ist hier oftmals sehr schwierig.

3.2.1 Marine Systeme (Meerwasser + Sedimente)

Ozeane bedecken 71 Prozent der Erdoberfläche und enthalten 97 Prozent des weltweiten Wasservorkommens.

Meerwasser wird generell über einen hohen Salzgehalt von etwa 35 g/kg charakterisiert; bis zu 99 Prozent der Salze sind ionische Verbindungen mit Chlor, Natrium, Schwefel, Magnesium, Calcium und Kalium. Die Temperaturen bewegen sich zwischen 30 °C im Sommer an der Wasseroberfläche und -1 °C im Winter am Meeresboden und sind neben der Jahreszeit auch von der Tiefe und der geografischen Lage abhängig.

Im marinen Ökosystem wird zwischen sechs Habitaten unterschieden:

- Supralitoral: Spritzwasserzone, Salzwiesen und hoch gelegene Strände
- Eulitoral: Bereich der Gezeiten (Watt)
- Sublitoral: ständig unter Wasser stehender Küstenbereich; Meeresboden, Priele

- Tiefseezone
- Sediment: Sublitoral und Tiefseezone
- Pelagial: Wasserkörper

Für Tests in Meerwasser gibt es eine Norm (ASTM D6691) für den Nachweis des Abbaus im Wasserkörper (Pelagial). Für andere Meerwasserhabitats sind noch keine standardisierten Methoden entwickelt worden. Üblicherweise wird für Standard-Meerwasser eine Temperatur von 15 °C angenommen. Der pH-Wert von Meerwasser liegt mit 7,5–8,4 leicht im alkalischen Bereich. Die Populationsdichte von Mikroorganismen ist im Vergleich zu terrestrischen Systemen deutlich geringer. Nur sehr wenige Pilze können im Meerwasser überleben. Unter den vorhandenen Bakterien dominieren insbesondere in tieferen Schichten mit geringen Sauerstoffgehalten anaerobe Mikroorganismen gegenüber aeroben. Auch die Verfügbarkeit von Licht spielt, neben dessen Einfluss auf die Wassertemperatur, eine wichtige Rolle für die Aktivität photosynthetischer Mikroorganismen und Algen.

3.2.2 Binnengewässer (Flüsse, Seen, Tümpel)

Süß- oder Frischwasser kann grundsätzlich in stehende und dynamische Gewässer unterteilt werden. Die Umgebungsbedingungen gleichen denen in Meerwasser. Entscheidender Unterschied ist jedoch der niedrigere Salzgehalt von weniger als 1 ppt. Die Temperaturen sind von der Jahreszeit, den Niederschlägen, der geografischen Lage und der Tiefe des Gewässers abhängig. Der Bodensee in Mitteleuropa misst beispielsweise Temperaturen von 4–25 °C, wohingegen sich die Temperaturen im afrikanischen Viktoriasee nur zwischen 24–29 °C bewegen. Der pH-Wert von Süßwasser liegt zwischen 6 und 9. Für den biologischen Abbau im Süßwasser sind vor allem Bakterien und Pilze verantwortlich, wobei sich Pilze vorwiegend wenige Millimeter unterhalb der Wasseroberfläche befinden.

Es gibt nur eine geringe Anzahl an Publikationen zu biologisch abbaubaren Kunststoffen unter realistischen Süßwasserbedingungen. Die zugrundeliegenden Versuchsanordnungen weichen zum Teil stark voneinander ab. Die Ergebnisse der Tests zeigen, dass die entscheidenden Parameter für den Abbau in Süßwasser hauptsächlich Temperatur und Sauerstoffgehalt sind. Die Norm (DIN EN 13432, DIN EN 14995) schreibt Temperaturen zwischen 20 °C und 25 °C vor.

3.2.3 Terrestrische Systeme

Noch stärker als bei den aquatischen Systemen unterscheiden sich die Parameter für den biologischen Abbau in terrestrischen Systemen, also im Boden. Die Bodentextur unterscheidet sich spezifisch je nach Region. Ein grober Sand mit Partikelgrößen bis zu 2 mm lässt beispielsweise viel Platz für Gasdiffusion in die Umgebung, während dies in einem kompakten Lehmboden mit Partikelgrößen < 2 µm stark erschwert wird. Je nach Niederschlägen und Klima variieren die Temperaturen genauso wie der pH-Wert, der zwischen 2 und 11 liegen kann. Von diesen Faktoren

wiederum sind Populationsdichte und Aktivität der Mikroorganismen im Boden abhängig. Grundsätzlich ist in Böden in der Regel eine größere Vielfalt an Mikroorganismen im Vergleich zu aquatischen Umgebungen zu finden. In Kompost und Boden wurden über 90 Typen von Mikroorganismen identifiziert, die biologisch abbaubare Kunststoffe verwerten können. Dazu gehören aerobe, anaerobe und photosynthetisch aktive Bakterien, aber auch einige Eukaryonten, vor allem Pilze. Allgemein wird ein aerober Abbau im Boden angenommen. Die Bedingungen im Boden unterscheiden sich je nach Region und Zusammensetzung derart, dass hier selbst die Angabe grober Richtwerte kaum möglich ist. Die OECD-Richtlinie 307 definiert einen Labortest für den biologischen Abbau im Boden. Hier wird eine Temperatur von 20 ± 2 °C, eine Dauer von 120 Tagen und ein pH-Wert von 5,5–8 gewählt.

3.2.4 Heimkompost

Die Kompostierung wird oft als eine homogene ökologische Nische unter aeroben Bedingungen beschrieben und kann in Bezug auf Zusammensetzung, pH-Wert, Feuchtigkeit und Größe besser kontrolliert werden als der biologische Abbau im Boden. Im Vergleich zur industriellen Kompostierung sind die Temperaturen aber deutlich niedriger und aufgrund der kleineren Abfallmengen auch deutlich schwankender. Als Kompostmaterial können unterschiedliche Rohstoffe verwendet werden, hauptsächlich jedoch Grünabfall und Küchenabfälle. Angestrebt wird eine relative Feuchte von 45–60 Prozent und ein pH-Wert zwischen 6,5 und 8. Die angepasste Norm (AS 5810) für die Heimkompostierung gibt eine Temperatur von 20 °C–30 °C vor.

3.3 Industrielle Umgebungen

Industrielle Umgebungen sind geschlossene Systeme. Hier lassen sich die äußeren Bedingungen wie beispielsweise Temperatur, Feuchtegehalt und pH-Wert einstellen und konstant halten. Diese durchgehend gleichbleibenden Bedingungen ermöglichen eine zuverlässige Bewertung des Abbaus.

3.3.1 Kompostierung

Im Vergleich zur Heimkompostierung arbeiten industrielle Kompostieranlagen bei erhöhten Temperaturen, typischerweise bei 50–60 °C, wodurch die Aktivität von thermophilen Bakterien und Pilzen erhöht wird. Der Zeitraum für den biologischen Abbau kann somit deutlich verkürzt werden. Zudem unterscheiden sich Größe und Volumen des Komposthaufens. Das Wenden und die Belüftung des Komposts können den Abbau weiter beschleunigen. Die DIN EN 14855 legt für die industrielle Kompostierung eine Temperatur von 58 °C fest.

3.3.2 Anaerobe Verfahren

In landwirtschaftlicher Produktion, industrieller Verarbeitung landwirtschaftlicher Produkte sowie bei deren Nutzung durch Verbraucher*innen fallen große Mengen organischer Reststoffe an, die aufgrund ihres hohen Wassergehalts für die Kompostierung nicht gut geeignet sind. Ein sinnvoller Weg, diese Stoffe zu verwerten, besteht darin, sie in einer Biogasanlage zu vergären.

Im Gegensatz zur Kompostierung erfolgen anaerobe Verfahren wie in Biogasanlagen unter Ausschluss von Sauerstoff. Organisches Ausgangsmaterial wird von verschiedenen Bakterien und Archaea abgebaut. Dabei werden organische Kohlenwasserstoffverbindungen zu Methan und Kohlendioxid, sogenanntem Biogas, umgewandelt. Der Wassergehalt liegt dabei zwischen 60–90 Prozent, und die Temperaturen können je nach Verfahren 35 °C bis 55 °C betragen. Der pH-Wert liegt bei 6,5 bis 8. Aus dem entstandenen Biogas wird thermische und elektrische Energie gewonnen, aus der Vergärung bleibt der sogenannte Gärrückstand zur weiteren Verwertung zurück, der etwa auf landwirtschaftlich genutzten Flächen ausgebracht werden kann.

3.3.3 Deponien

Die Beseitigung von Abfällen auf Deponien erfolgt als letzte abfallwirtschaftliche Option nur dann, wenn die Abfälle nicht verwertet werden können. Die zu lagernden Abfälle werden in Deponieklassen eingeteilt und müssen bestimmte Eigenschaften einhalten. Eine Abfallvorhandlung ist häufig bei organischen Abfällen notwendig, um die Zuordnungswerte einhalten zu können. Der biologische Abbau in Deponien geschieht weitgehend unter anaeroben Bedingungen, da der Sauerstoff in den oberen Deponieschichten sehr schnell verbraucht und der Großteil der entsprechenden Halde daher anoxisch ist. Es bildet sich Deponiegas, das etwa zur Hälfte aus dem stark klimarelevanten Methan besteht. Dieses wird in den meisten Fällen zur thermischen Verwertung kontrolliert abgeleitet. Das kontaminierte Sickerwasser wird über Drainagesysteme aufgefangen, (vor)gereinigt und über die Kanalisation der Wasseraufbereitung zugeführt, um zu verhindern, dass es in den Boden und das Grundwasser gelangt. Der pH-Wert liegt bei 5,8 bis 8,5.

4 Marktübersicht: Bioabbaubare Kunststoffe

Dieses Kapitel beleuchtet die aktuelle Marktsituation bei biologisch abbaubaren Kunststoffen im Vergleich zu konventionellen Kunststoffen. Die zugrundeliegenden Angaben basieren auf den Marktdaten des Branchenverbandes European Bioplastics aus dem Jahr 2018 bzw. 2019 [European Bioplastics 2021].

4.1 Aktuelle Marktsituation und Prognose

Wie in Bild 6 dargestellt, repräsentieren Biokunststoffe aktuell nur einen sehr kleinen Teil der Gesamtproduktionskapazität an Kunststoffen weltweit, von denen konventionelle Kunststoffe rund 99 Prozent ausmachen. Die verbleibenden etwa 1 Prozent entsprechen im Jahr 2018 einer Menge von 2,11 Millionen Tonnen Biokunststoffe. Der Anteil biobasierter, aber nicht biologisch abbaubarer Kunststoffe liegt bei 56,5 Prozent. Die weiteren 43,5 Prozent der gesamten Produktionskapazität an Biokunststoffen sind biologisch abbaubare Kunststoffe, die sowohl biobasiert als auch auf Basis fossiler Rohstoffquellen hergestellt sein können.

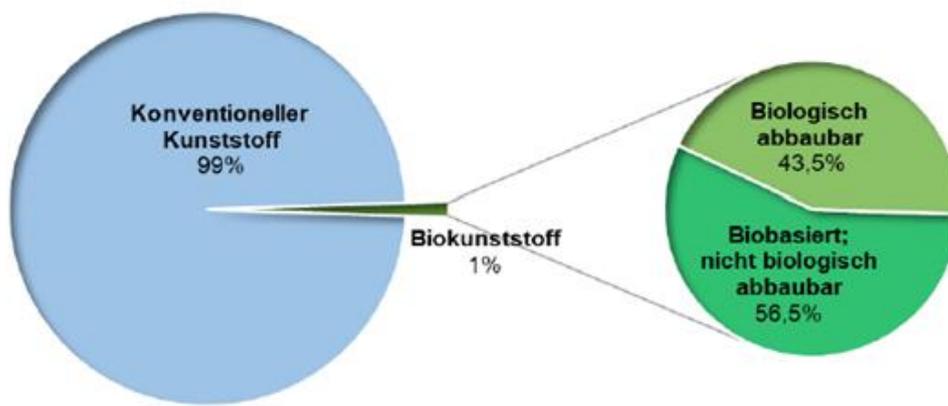


Bild 6: Anteil der Biokunststoffe an der Kunststoffproduktionskapazität weltweit im Jahr 2018 [Bildquelle: European Bioplastics 2021]

Bild 7 verdeutlicht, welche Kunststoffarten den Markt der biologisch abbaubaren Kunststoffe dominieren. Den größten Teil machen die Stärke-Blends mit 41,8 Prozent aus. Danach folgen Polylactide (PLA) mit 23,7 Prozent. PLA gehört zu den Polyestern und wird auch als Polymilchsäure bezeichnet. Polybutylenadipat-terephthalat (PBAT) und Polybutylensuccinat (PBS) erreichen 16,6 Prozent beziehungsweise 10,6 Prozent Marktanteil. Nur einen kleinen Teil machen aktuell noch die Polyhydroxyalkanoate (PHA) mit 3,2 Prozent aus.

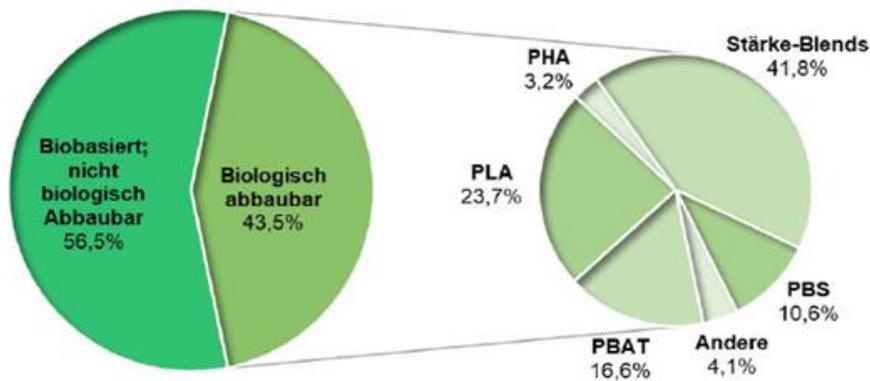


Bild 7: Marktanteil biologisch abbaubarer Kunststoffe im Jahr 2018 [Bildquelle: European Bioplastics 2021]

Zwar ist der Marktanteil der bioabbaubaren Kunststoffe noch recht klein, wie Bild 8 jedoch veranschaulicht, wächst er stetig an. Zwischen 2018 und 2024 soll sich die Produktionskapazität laut Prognose von European Bioplastics um über 20 Prozent steigern. Die Produktionskapazität von PLA soll bis 2023 (gegenüber 2018) um 60 Prozent zunehmen, bei PHA wird sogar eine Vervielfachung innerhalb von fünf Jahren prognostiziert.



Bild 8: Produktionskapazität und Wachstumsprognose biologisch abbaubarer Kunststoffe und biobasierter Kunststoffe [Bildquelle: European Bioplastics 2021]

Eingesetzt werden biologisch abbaubare Kunststoffe weltweit vor allem in der Verpackungsbranche. Auch im Gartenbau und in der Landwirtschaft finden biologisch abbaubare Kunststoffe Gebrauch und werden von Herstellern unter anderem mit der Möglichkeit des Unterpflügens beworben [European Bioplastics 2021, Thiel2016].

4.2 Biokunststoffe

Die Einsatzbereiche und Eigenschaften einzelner biologisch abbaubarer Kunststoffe sind vielfältig.

4.2.1 Polybutylensuccinat, Polybutylensuccinat-co-adipat

Polybutylensuccinat (PBS) ist ein teilkristalliner Kunststoff und wird der Gruppe der linearen aliphatischen Polyester zugeordnet. Die Synthese von PBS erfolgt durch Polykondensation der beiden Monomere Bernsteinsäure und 1,4-Butandiol. Die Ausgangsstoffe können sowohl fossil als auch natürlich aus Glucose hergestellt werden. PBS gilt in industriellen Kompostanlagen als biologisch abbaubar, wobei es auch für den Heimkompost zertifizierte Typen geben soll. PBS ist ein technischer thermoplastischer Biokunststoff, dessen mechanisches Eigenschaftsprofil mit dem Massenkunststoff HDPE (hoch dichtes Polyethylen) vergleichbar ist. Es weist hohe Flexibilität, gute Schlagzähigkeit und thermische Stabilität auf. Die sehr guten Heißsiegeleigenschaften und die gute Bedruckbarkeit führen dazu, dass PBS Anwendung in der Herstellung von (Lebensmittel-)Verpackungen findet, insbesondere für Siegelschichten. Auch Einweggeschirr wie Coffee-to-go-Becher oder Abfallbeutel für Bioabfälle werden aus PBS hergestellt. Im Garten- und Landschaftsbau sowie in der Landwirtschaft wird PBS unter anderem für die Herstellung von Mulchfolien verwendet. Es findet weiterhin auch Anwendung in der Bekleidungsindustrie und in der Automobilbranche.

Polybutylensuccinat-co-adipat (PBSA) ist ein Copolymer aus PBS und Polybutylendipat (PBA), wobei PBA aus 1,4-Butandiol und Adipinsäure synthetisiert wird. Die Ausgangsstoffe für diese Synthese können ebenfalls aus fossilen oder nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden. PBSA gilt genau wie PBS als biologisch abbaubar. Die mechanischen Kennwerte von PBSA sind vergleichbar mit den Eigenschaften von LDPE. Das Eigenschaftsprofil von PBSA ist abhängig von der Zusammensetzung der einzelnen Monomere. Mit zunehmendem Anteil an Adipinsäure-Monomeren nimmt die Schmelztemperatur ab; die Kristallisationsneigung geht zurück und die biologische Abbaubarkeit wird verbessert [Ichikawa2012]. PBSA ist im Allgemeinen durch eine sehr hohe Duktilität (plastische Verformbarkeit) bei einer niedrigen Festigkeit gekennzeichnet.

Derzeit liegt der Marktanteil von PBS bei etwa 4,3 Prozent der globalen Biokunststoffkapazität. Laut European Bioplastics gibt es aktuell weltweit elf produzierende Unternehmen an zwölf Standorten.

4.2.2 Polylactid

Bei Polylactid (PLA), das auch unter dem Begriff Polymilchsäure bekannt ist, handelt es sich um einen aliphatischen Polyester. PLA ist ein teilkristalliner Thermoplast, der biobasiert ist und auch als biologisch abbaubar gilt. Unter den biologisch abbaubaren Kunststoffen ist Standard-PLA der preisgünstigste Kunststoff mit einem Preis von 1,5–2 €/kg, wobei der Preis perspektivisch noch weiter sinken wird [Köhler-Hammer2015].

Bislang sind nur wenige PLA-abbauende Bakterien und Pilze bekannt [Tokiwa2006, Tokiwa2009], wobei insbesondere Actinobakterien als vielversprechend gelten [Butbunchu2019]. Zur Spaltung der Esterbindung eignen sich verschiedene Hydrolyasen, die für andere Polymere spezifisch sind (Biotischer Abbau: Proteinasen, Lipasen, Esterasen [Nampoothiri2010]). Prinzipiell ist auch eine abiotische Hydrolyse, Aufspaltung der Esterbindung (abhängig von Temperatur, pH-Wert und Feuchte) und anschließende Verwertung von niedrigmolekularen Oligomeren und Milchsäure durch Mikroorganismen [Auras2004] möglich.

Polylactid wird in einem mehrstufigen chemischen Syntheseverfahren hergestellt. Es besteht aus miteinander verbundenen Milchsäuremolekülen. Die Synthese verläuft entweder über Polykondensation aus Milchsäure oder durch Ringöffnungspolymerisation aus einem entsprechenden Lactid. Die Milchsäure entsteht durch Umwandlung von Glucose durch Milchsäurebakterien, die sogenannte Fermentation. Glucose beziehungsweise Monosaccharid kann dagegen als Grundbaustein von Polysacchariden, aus denen z. B. Stärke und Cellulose aufgebaut sind, aus Weizen, Mais, Zucker, Gras, Getreidestroh und anderen Reststoffen des Agrarbereichs gewonnen werden. Je nach Herstellungsverfahren und verwendeten Lactiden können verschiedene Eigenschaften des Kunststoffs eingestellt werden. Diese Eigenschaften können am ehesten mit denen von Polyethylenterephthalat (PET) oder Polypropylen (PP) verglichen werden. Beispielsweise liegt der Schmelzbereich von Polylactid bei etwa 140 °C bis 175 °C, und die Glasübergangstemperatur beträgt ungefähr 60 °C. Standard-PLA sollte aufgrund der relativ niedrigen Wärmeformbeständigkeit nicht bei höheren Temperaturen als 55 °C eingesetzt werden. Mit Erhöhung des kristallinen Anteils – und damit verbessertem Zusammenhalt der Molekülketten bei höheren Temperaturen –, welche durch Zugabe von Nukleierungsmitteln erreicht werden kann, lässt sich die Wärmeformbeständigkeit steigern. PLA ist im Normalfall ein transparenter Kunststoff und besitzt eine glänzende Oberfläche, kann aber auch, je nach Verarbeitung, eine hochwertige matte Oberfläche aufweisen. Zudem kann PLA eingefärbt werden. Die Entflammbarkeit von Polylactid ist sehr gering. Auch die Beständigkeit gegen UV-Licht ist ein hervorragendes Merkmal von PLA. Zudem ist es sehr widerstandsfähig gegen Fette, Feuchtigkeit und Alkohol. Ein Charakteristikum, das PLA mit vielen anderen Biokunststoffen gemeinsam hat, ist die geringe Wasserdampfbarriere, welche zu einer leichten Feuchtigkeitsaufnahme führt und einen hydrolytischen Abbau begünstigt. Polylactid weist mit durchschnittlich 4 GPa einen vergleichsweise hohen E-Modul auf, ist also ein

sehr steifer Kunststoff. Dadurch ist die Dehnfähigkeit begrenzt, was wiederum dazu führt, dass es in vielen Anwendungen nur als Blend (Mischung verschiedener Kunststoffe) mit nachgiebigen Kunststoffen eingesetzt werden kann.



Bild 9: Aus dem biobasierten und biologisch abbaubaren Kunststoff PLA lassen sich verschiedene Produkte herstellen [Bildquelle: thyssenkrupp Industrial Solutions AG]

Verwendung findet PLA im Bereich der kurzlebigen Produkte wie beispielsweise Tiefziehteilen, darunter Joghurtbecher, Gemüseschalen und Verpackungen. Aber auch für langlebige Produkte wie Handyschalen und Automobilanwendungen wird PLA eingesetzt. So produziert ein japanischer Autohersteller Teile der Fahrzeugarmatur und Einstiegsleisten aus einem PLA-Blend. In der Textilbranche wird PLA für die Herstellung atmungsaktiver Kleidung, von Sitzbezügen oder Heimtextilien verwendet. Die Eigenschaft der biologischen Abbaubarkeit nutzt man insbesondere im Bereich der Landwirtschaft aus, beispielsweise bei Pflanztöpfen oder Mulchfolien. Im medizintechnischen Bereich findet PLA bereits Anwendung in chirurgischem Nahtmaterial und Implantaten, die sich nach gewisser Zeit im menschlichen Körper abbauen sollen.

Polylactid ist derzeit mengenmäßig das wichtigste Biopolymer auf dem Markt (abgesehen von Stärke-Blends). An weltweit 30 Standorten produzieren 25 Unternehmen mehr als 290 000 Tonnen Polylactid pro Jahr. Dies macht derzeit fast 14 Prozent der weltweiten Biokunststoffproduktion aus.

4.2.3 Polybutylenadipat-Terephthalat

Die meisten erdölbasierten Kunststoffe sind nicht biologisch abbaubar. Eine Ausnahme bildet Polybutylenadipat-Terephthalat (PBAT). PBAT ist ein aliphatisch-aromatisches statistisches Copolymer, welches synthetisch aus 1,4-Butandiol, Adipinsäure und Terephthalsäure hergestellt wird. PBAT gilt in der industriellen Kompostierung als biologisch abbaubar.

Die mechanischen Eigenschaften von PBAT ähneln denen von Polyethylen niedriger Dichte. So hat der Copolyester eine gute Elastizität, einen akzeptablen Verschleiß, eine gute Beständigkeit gegen Hydrolyse sowie eine für viele Anwendungen ausreichende mechanische Festigkeit bei einer vergleichsweise geringen Steifigkeit. Weitere hervorragende Eigenschaften von PBAT sind seine Duktilität und Biokompatibilität, wodurch es in verschiedenen Anwendungen eine gute Alternative zu herkömmlichen Kunststoffen sein kann.

Die Anwendungsbereiche reichen von Agrar- und Verpackungsfolien bis hin zu Medizinprodukten. PBAT wird zum Laminieren starrer Verpackungen und für kompostierbare Einkaufstaschen verwendet. Trotz seiner Gas- und Wasserdampfdurchlässigkeit weitet sich auch die Verwendung von PBAT als Werkstoff für Lebensmittelverpackungen aus. Darüber hinaus ist die Herstellung von Fasern für den Einsatz im Textilbereich oder zur Produktion von Verbundwerkstoffen möglich. Um Werkstoffkosten zu reduzieren, wird PBAT zudem oftmals mit einem günstigeren, ebenfalls biologisch abbaubaren Werkstoff wie Stärke als Blendpartner eingesetzt.

4.2.4 Polyhydroxyalkanoate

Bei den Polyhydroxyalkanoaten (PHA) handelt es sich, wie bei PLA, um teilkristalline Thermoplaste, die biobasiert sind und als biologisch abbaubar gelten. Letzteres ist besonders hervorzuheben, da PHA in sehr vielen Umgebungen biologisch abbaubar ist, beispielsweise im Meerwasser [Meereboer2020].

PHA wird von verschiedenen mikrobiellen Kulturen (z. B. Algen, Bakterien) natürlich hergestellt. Ist die Nährstoffversorgung der Mikroorganismen abgesehen von der Kohlenstoffzufuhr eingeschränkt, akkumulieren diese PHA als Energiespeichermolekül im Intrazellulärraum. Die Eigenschaften sind von der Zusammensetzung der Moleküle abhängig. Es sind Homopolymere aus gleichartigen Monomeren und Copolymere aus verschiedenen Monomeren möglich, die sich in ihren Eigenschaften unterscheiden. Neben Polyhydroxybutyrat (PHB) sind Polyhydroxyvalerat (PHV) und Polyhydroxybutyrate-co-valerat (PHBV) die bekanntesten Vertreter. PHA sind wasserunlöslich, jedoch löslich in Chloroform und anderen chlorhaltigen Kohlenwasserstoffen. Außerdem sind sie relativ widerstandsfähig gegen hydrolytischen Abbau, widerstandsfähig gegen UV-Strahlung, allerdings nicht beständig gegen Säuren und Basen. Sie sind nicht-toxisch und biokompatibel, was die Anwendung im medizinischen Bereich ermöglicht. PHA haben eine größere Dichte als Wasser, somit sinken sie in Gewässern zu Boden, wodurch der anaerobe Abbau in den Se-

dimenten begünstigt wird. Sie haben gute thermomechanische und Barriereeigenschaften, besser als andere Biopolymere wie etwa PLA. PHA gehören mit einer sehr großen Preisspanne von 3–15 €/kg zu den teureren Biopolymeren.

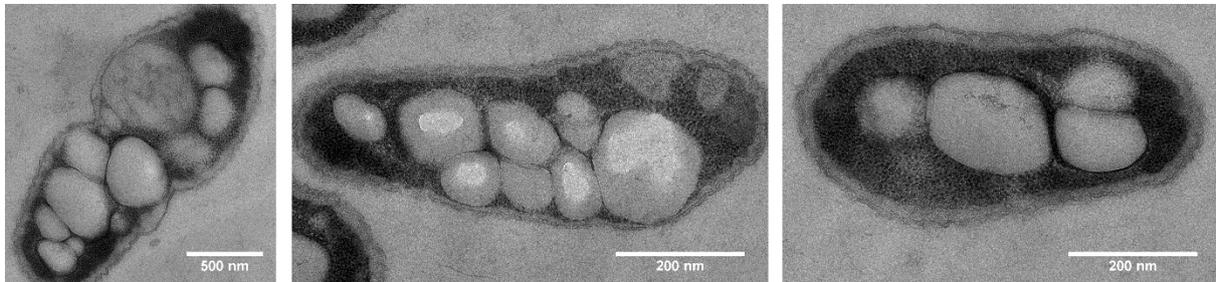


Bild 10: Mikroskopische Aufnahme der Bildung von PHB-Granulat in *R. eutropha* Bakterien [Bildquelle: Wahl2012]

Poly(3-hydroxybutyrat) oder Polyhydroxybuttersäure ist das am weitesten verbreitete PHA. Es wird von vielen Bakterien intrazellulär hergestellt. Das Molekulargewicht hängt jeweils von den Mikroorganismen, den Wachstumsbedingungen und der Extraktionsmethode ab. Der Kohlenstoff für die Herstellung von PHB wird hauptsächlich aus Glucose oder Stärke gewonnen. Reines PHB ist spröde, steif und zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes, weshalb es in reiner Form nur begrenzt nutzbar ist. Der Kristallinitätsgrad dieses Polymers liegt bei über 70 Prozent. Damit ist PHB ein hochkristalliner Thermoplast. Jedoch ist der Kristallinitätsgrad unter anderem abhängig von der Abkühlgeschwindigkeit, der Schmelztemperatur, der molaren Masse und von Zusätzen wie Keimbildnern. Neben einem hohen Kristallinitätsgrad ist PHB thermisch instabil. In der Literatur gilt als Hauptursache für die schlechte thermische Stabilität eine nicht-radikalische Zufallskettenspaltungsreaktion, die sogenannte cis-Elimination. Das thermische Abbauverhalten hängt von der Reaktionszeit und / oder der Temperatur ab. Zuerst findet ein Zufallsabbau statt. Im nächsten Schritt des Abbauprozesses läuft eine auto-katalytische Reaktion basierend auf dem Wechsel des Molekulargewichts ab. Durch die dadurch hervorgerufenen schlechten mechanischen Eigenschaften während der Verarbeitung und Herstellung ist die erzielbare Qualität und Reproduzierbarkeit von PHB-Produkten somit erheblich eingeschränkt. PHB ist außerdem feuchteresistent und hat gute Aromabarriereeigenschaften.

PHBV ist ein Copolymer aus Hydroxybuttersäure (HB) und Hydroxyvaleriansäure (HV). Die thermischen, rheologischen, mechanischen und Barriereeigenschaften sind abhängig vom Valeratanteil und Molekulargewicht. Reines PHB ist hart und spröde. Durch den Valeratanteil wird die Dehnbarkeit verbessert, da die Glasübergangs- und Schmelztemperatur verringert werden. Dies ist z. B. für Verpackungen nützlich. PHBV ist hydrophil und hat deshalb eine hohe Wasserdampfdurchlässigkeit. Außerdem weist es eine hohe Biegefestigkeit, eine niedrige Zugfestigkeit und eine niedrige Bruchdehnung auf.

Eingesetzt werden PHA, wie die meisten Biokunststoffe, hauptsächlich in der Verpackungsbranche, in Form von Flaschen und Dosen oder auch als Wegwerfartikel. Auch im medizinischen Bereich oder in Kombination mit anderen Kunststoffen als Agrarfolien oder Müllbeutel werden PHA eingesetzt.

Polyhydroxyalkanoate gehören eher zu den neueren Kunststoffen am Biokunststoffmarkt. Ihr Anteil liegt derzeit bei 1,2 Prozent der globalen Produktionskapazität. Allerdings wird PHA auch die höchste relative Wachstumsrate prognostiziert. Derzeit wird PHA weltweit in 14 Unternehmen an 16 Standorten hergestellt.

4.2.5 Stärke

Stärke ist ein Homopolymer aus α -1,4-glykosidisch verknüpfter Glukose, welches auch α -1,6-verknüpfte Seitenketten tragen kann und als sehr gut abbaubar gilt [Tomasik2012]. Dieses Polysaccharid kommt vor allem in Pflanzen als wichtiger Speicherstoff vor. Stärke ist stark hydrophil und spröde, was dazu führt, dass es für technische Zwecke häufig in Blends mit anderen Polymeren zusammengebracht wird. Viele Bakterien, Archaea und Pilze verfügen über Glykosidasen, die Stärke zu Glukose-Monomeren abbauen können und als Amylasen bezeichnet werden; die Glykosidasen für die α -1,6-Verzweigungen werden auch Pullulasen genannt. Neben dem Abbau durch aerobe Mikroorganismen ist auch der anaerobe Abbau von Stärke in den Verdauungstrakten von Tieren gut beschrieben [Topping2001].

4.2.6 Cellulose

Cellulose ist ein Homopolymer aus β -1,4-glykosidisch verknüpfter Glukose. Dieses sehr häufige Polysaccharid ist ein wichtiger Bestandteil der pflanzlichen Zellwand. Der Abbau von Cellulose ist in vielen Domänen der Lebewesen verbreitet [Cragg2015, Watanabe2001], wobei vor allem Bakterien und Pilze [Lynd2002] sowie auch Protozoen [Peterson2016] eine wichtige Rolle spielen. Da Cellulose vielfach in einer kristallinen Struktur vorliegt, sind für den Abbau neben Glykosidasen auch kohlenhydratbindende Proteine bzw. Proteindomänen notwendig, die die Depolymerisierung durch Cellulasen unterstützen. Es entstehen synergistisch wirkende Proteinkomplexe, die den Abbau stabiler Cellulosestrukturen begünstigen können. Insbesondere bei anaeroben Bakterien in Verdauungssystemen pflanzenfressender Tiere kommen diese Proteinkomplexe besonders häufig vor und werden als Cellulosomen bezeichnet [Schwarz2001]. Neben rein hydrolytischen Enzymen sind bei Bakterien seit einigen Jahren auch oxygenolytische Enzyme bekannt, die unter Einbau molekularen Sauerstoffs zum Aufbrechen von Cellulosesträngen beitragen und als *lytic polysaccharide monoxygenases* (LPMOs) bezeichnet werden [Hemsworth2015].

In technischen Produkten werden sehr häufig industriell generierte Essigsäureester von Cellulose verwendet; man bezeichnet sie als Celluloseacetat. Auch diese können prinzipiell biologisch abgebaut werden, indem die Acetylgruppe durch Esterasen vom Cellulosegerüst abgespalten wird [Moriyoshi2013]. Allerdings hängt die

Abbaubarkeit stark vom Acetylierungsgrad sowie von den vorherrschenden Umweltbedingungen ab [Yadav2020]. Da Zigarettenfilter in der Regel aus Celluloseacetat bestehen, ist nach deren Gebrauch auch der Einfluss von Nikotin und anderen durch das Rauchen eingetragenen Substanzen auf den biologischen Abbau relevant.

4.2.7 Chitin

Chitin ist ein Homopolymer aus β -1,4-glykosidisch verknüpften Einheiten von N-Acetylglucosamin (GlcNAG). Es kommt vor allem im Exoskelett von Insekten und Krustentieren sowie in der Zellwand von Pilzen vor. Chitin wird vor allem durch Bakterien und Pilze abgebaut [Beier2013]. Auch hier kommen neben den entsprechenden Glykosidasen auch Kohlenhydrat-Bindeproteine sowie die oben erwähnten LPMOs zu Einsatz, um die zum Teil kristallinen Chitinstrukturen für den mikrobiellen Stoffwechsel zugänglich zu machen. Da Chitin das häufigste Polysaccharid in Gewässerökosystemen ist, wurde insbesondere der Abbau durch aquatische Bakterien intensiv untersucht [u.a. Hayes2017]. Auch der anaerobe Abbau von Chitin wurde beschrieben [Wörner2019]. Durch Deacetylierung von GlcNAG entsteht das Chitosan, das für eine Vielzahl von Anwendungen genutzt werden kann [Naqvi2017]. Auch Chitosan ist durch Chitosanasen mikrobiell abbaubar [Lacombe-Harvey2018].

4.2.8 Lignin

Lignin ist ein Polymer aus Phenylpropaneinheiten, die durch radikalische Reaktionen vernetzt wurden. Die aromatischen Grundbausteine im Lignin sind dabei über C-C-Bindungen und über Etherbindungen zu einem komplexen und sehr stabilen Makromolekül verbunden, das in der Regel von Cellulose- und Hemicellulosesträngen durchzogen ist. Die dadurch entstehende Lignocellulose ist der Hauptbestandteil von Holz und wird technisch in Kompositen mit anderen Polymeren gemischt. Lignin selbst wird durch darauf spezialisierte Pilze unter aeroben Bedingungen abgebaut: Die so genannten Weißfäulepilze nutzen dazu Peroxidasen, um die Bindungen zwischen den Aromaten aufzubrechen [Janusz2017, Cragg2015, Fuchs2017]. Für die Bildung des für die Peroxidasen notwendigen Co-Substrats H_2O_2 wird molekularer Sauerstoff benötigt. Die bei diesem Abbau freigesetzten monomeren aromatischen Verbindungen können dann von den Pilzen sowie von Bakterien weiter abgebaut werden. Der Ligninabbau ist in der Regel nicht vollständig, sodass aromatische Abbauprodukte übrigbleiben, die dann den Hauptbestandteil von Huminstoffen im Boden und Wasser bilden.

Im Gegensatz zu allen anderen natürlichen Polymeren ist für Lignin noch kein Abbau unter anaeroben Bedingungen beobachtet worden. Offenbar hat sich noch kein Enzymsystem entwickelt, das in Abwesenheit von O_2 eine Spaltung der Bindungen im Ligninmolekül ermöglicht. Dieser inerte Charakter von Lignin im anaeroben Milieu führt zu einer Stabilisierung von Lignin, die in langen Zeiträumen zur Bildung von Torf und Kohle führen kann.

4.2.9 Polyisoprene

Polyisoprene sind eine Gruppe natürlich und synthetisch hergestellter Polymere, die aus *cis*- und *trans*-1,4- sowie 1,2- und 3,4-verknüpften Isopren-Einheiten bestehen. Während natürliche Polyisoprene durch die Polykondensation von Isopentylpyrophosphat gebildet werden, stellt man synthetische Polyisoprene in verschiedenen großtechnischen Verfahren aus Isopren her, unter anderem mittels Katalysatoren [Ouardad2012]. Poly-(*cis*-1,4-Isopren) ist ein bedeutender Rohstoff für die Gummiindustrie und wird in großem Maßstab sowohl natürlich aus der Latexmilch des Kautschukbaums als auch synthetisch hergestellt [Yikmis2012]. Die globale Gummiproduktion lag 2019 bei ca. 28,8 Millionen Tonnen [MalaysianRubberBoard2020]. Es sind verschiedene Bakterien beschrieben worden, die durch Sekretion extrazellulärer Oxygenasen wie z. B. *Rubber oxygenase A* (RoxA) oder das *Latex clearing protein* (Lcp) Poly-(*cis*-1,4-Isopren) in kürzere Oligomere spalten können, die von den Zellen aufgenommen werden können [Jendrossek2019]. Bei Pilzen sind dagegen Peroxidasen und Laccasen als Enzyme für die initiale Spaltung des Polyisopren-Gerüsts beschrieben worden [Sarkar2020].

4.3 Bioabbaubarkeit konventioneller Kunststoffe

Konventionelle (synthetische) Kunststoffe wie Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol (PS), Polyethylenterephthalat (PET), Polyurethan (PUR) und Polyamid (PA) gehören zu den mengenmäßig wichtigsten Kunststoffen auf dem Markt. Sie zeichnen sich unter anderem durch eine hohe Beständigkeit und Langlebigkeit aus und gelten allgemein als nicht biologisch abbaubar. Trotzdem kommt es immer wieder zu großen Unklarheiten über ihre biologische Abbaubarkeit in verschiedenen Umweltkompartimenten, ausgelöst durch aktuelle wissenschaftliche Kontroversen. Grund hierfür sind zum einen Berichte über „Plastikfresser“, beispielsweise die Wachsmotten-Raupen, die angeblich PE aufnehmen und verstoffwechseln können. Bislang konnte man jedoch lediglich einige wenige Mikroorganismen finden, die in der Lage sind, konventionelle Kunststoffe tatsächlich zu verstoffwechseln. Zudem besteht ein Wechselspiel zwischen biologischem Abbau und physikalischen Alterungsprozessen, die zur Fragmentierung in sehr kleine, kaum mehr sichtbare Teile führen. Ob es sich beim Endprodukt der verschiedenen Mechanismen um Staub oder ein Stoffwechselprodukt handelt lässt sich dabei kaum mehr differenzieren. [Saling2020].



Bild 11: Wachsmottenlarve als „Plastikfresser“ – leider nur eine verfrühte Hoffnung. Die Larven nehmen den Kunststoff zwar auf, scheiden ihn aber unverdaut wieder aus. [Bildquelle: Vera Kuttelvaserova/Fotolia, dpa]

Zum anderen sind die Abbauraten sehr langsam, und es bestehen analytische Unzulänglichkeiten, was den sicheren Nachweis und die Quantifizierung biokatalytischer Prozesse an festen Polymeren betrifft. Dies erschwert die Untersuchungen zum biologischen Abbau konventioneller Kunststoffe.

Konventionelle Kunststoffe enthalten, ähnlich wie auch natürliche Makromoleküle, etliche, prinzipiell spaltbare Bindungen. Sie sind aber nur eingeschränkt bioverfügbar, das heißt sie sind für Mikroorganismen nicht oder nur schwer zugänglich und weisen teilweise nur schwer spaltbare chemische Strukturen auf. Für einige konventionelle Kunststoffe wurden unter optimierten Laborbedingungen und über Zeiträume von Monaten substanzielle Modifizierungen der Ausgangsverbindungen oder ein Gewichtsverlust unter Einwirkung angereicherter Mikroorganismen oder Enzyme beobachtet [Haider2019]. LDPE ist tendenziell abbaubarer als HDPE, weil es mehr amorphe Zonen aufweist. PE-Kristalle mit hohem Anteil an HDPE gelten nicht als biologisch abbaubar. Es gibt jedoch Studien zum biologischen Abbau von HDPE [Kowalczyk2016, Fontanella2010, Balasubramanian2010, Satlewal2008]. Die Vielfalt der Mikroorganismen, die LDPE abbauen können, ist bislang auf 19 Bakterien-gattungen und zwölf Pilzgattungen beschränkt [KumarSen2015]. Ähnlich wie PE sind auch Polyamide nur schwer abbaubar. Die schlechte biologische Abbaubarkeit von Polyamiden im Vergleich zu aliphatischen Polyestern ist wahrscheinlich auf die starken intermolekularen Wechselwirkungen zurückzuführen, die durch Wasserstoffbrücken zwischen den Molekülketten und eine hohe Symmetrie ihrer Molekülstrukturen verursacht werden, was zu einer hochkristallinen Struktur führt [To-kiwa2009; Mahdi2016]. Neben den extrem langsamen Abbauraten stellen auch die

Methoden der Abbauntersuchungen ein Problem dar. Insbesondere bei sehr niedrigen Abbauraten bleibt bei einigen Studien unklar, ob es sich hier tatsächlich um Abbau handelt oder ob Additive bzw. Restmonomere ausgewaschen wurden. Zusätzliche Unsicherheiten resultieren aus den angewendeten Messmethoden (siehe Kapitel 5).

Unter naturnahen Bedingungen sind substanzielle Modifizierungen der Ausgangsverbindungen oder ein Gewichtsverlust deutlich weniger ausgeprägt und erst nach mehreren Monaten bzw. Jahren feststellbar. Bei einem Langzeitabbauersuch von PE mittels ¹⁴C-Markierung hat man beispielsweise in einem Zeitraum von 4,3 Jahren eine Abbaurrate von nur 0,2 Prozent festgestellt. Linear hochgerechnet würde dies eine Abbaupzeit von 2.000 Jahren ergeben [Albertson1987].

Selbst einige hoffnungsvoll stimmende Publikationen wie die von Tribedi und Dey [Tribedi2017] zum Abbau von LDPE-Folien im Boden oder Sudhakar [2008] zum Abbau von LPDE-Folien im Meerwasser sind aufgrund des Untersuchungsdesigns für die Übertragung auf natürliche Bedingungen nicht verwertbar. Zusätzlich stellt sich die Frage, inwiefern Mikroorganismen unter natürlichen Bedingungen die schwer zugänglichen Kunststoffe überhaupt als Quelle für Verstoffwechslungsprozesse nutzen. In natürlichen Umweltumgebungen gibt es unzählige Energiequellen für Mikroorganismen, die auch über eine deutlich höhere Bioverfügbarkeit verfügen. Oftmals kommen außerdem die im Labor künstlich zusammengestellten Bakterienkonsortien / -stämmen in den verschiedenen bestehenden Umweltkompartimenten in dieser Zusammensetzung nicht vor.

Insgesamt sind die bisher bekannten mikrobiellen Abbauprozesse für konventionelle Kunststoffe zu ineffizient, um von einem tatsächlichen biologischen Abbau der Materialien sprechen zu können.

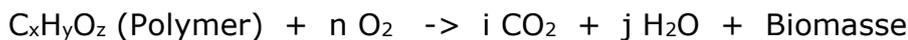
5 Nachweismethoden

Die Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit organischer Materialien erfolgt in der Regel im Labormaßstab. Dabei wird die grundsätzliche biologische Abbaubarkeit der Materialien untersucht. Ein positives Ergebnis kann als Nachweis für ein natürlich vorhandenes Enzymsystem gelten, das in der Lage ist, das Prüfmaterial unter den gewählten Umweltbedingungen zu mineralisieren. Die Labortests liefern jedoch keine Information zur Abbaukinetik in natürlicher Umwelt unter realen Bedingungen.

Bei den Labortests werden optimale Umgebungsbedingungen wie Temperatur, pH-Wert, Sauerstoffversorgung und Nährstoffgehalt eingestellt und konstant gehalten. Man wählt ein nicht an das Prüfmaterial adaptiertes Inokulum (Menge einer Reinkultur von Mikroorganismen) und setzt Prüfmaterial und Inokulum in einem Verhältnis zueinander ein, das es erlaubt, belastbare Aussagen zur prinzipiellen Abbaubarkeit von Materialien zu erhalten.

5.1 CO₂-Nachweis

Eine allgemein anerkannte Messgröße in standardisierten Laborverfahren zur Erfassung der vollständigen biologischen Abbaubarkeit von Feststoffen im aeroben Milieu ist die Produktion von Kohlendioxid als Endprodukt der Mineralisierung. Unter aeroben Bedingungen korreliert die CO₂-Produktion eng mit dem Sauerstoffverbrauch, welcher bei einigen Testverfahren als Messgröße erfasst wird. Zugrunde liegt die Beziehung der vollständigen aeroben Mineralisierung eines Polymers, das Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält:



Aus dem Kohlenstoffgehalt im zu prüfenden Polymer, der sich mittels Elementaranalyse bestimmen lässt, kann unter der Annahme, dass gar keine Biomasse gebildet wird, die theoretisch maximal gebildete Kohlendioxidmenge berechnet werden. Dieser theoretische Wert darf aber nur als Vergleichswert herangezogen werden: In der Laborpraxis, das heißt im gut belüfteten und ausreichend mit Nährstoffen versorgten Milieu, vermehren sich die kunststoffabbauenden Mikroorganismen schnell und produzieren viel Biomasse, was ebenfalls Kohlenstoff verbraucht. Ein gewisser Anteil des organischen Substrates wird dabei in neue Biomasse umgesetzt. Wie hoch dieser Anteil ist, hängt von den Mikroorganismenarten und von der in den Substraten enthaltenen chemischen Energie ab. Experimentelle Werte für den Anteil des Kohlenstoffs aus dem Substrat, der in Biomasse und nicht in CO₂ umgesetzt wird, liegen zwischen 7 Prozent (für Oxalat) bis in den Bereich von 60 Prozent (für Glucose und n-Alkane) [Heijnen1992]. Bei der Beurteilung des aeroben biologischen Abbaus von Chemikalien durch Tests im wässrigen Milieu wird in der Regel ein Schwellenwert von 60 Prozent Kohlenstoffumwandlung in das gemessene Kohlendioxid angesetzt [OECD2003], was einem Einbau in die Biomasse von 40 Prozent entspricht.

Laborverfahren zur Prüfung der biologischen Abbaubarkeit von Kunststoffen sind seit den 1990er Jahren etabliert. Da die Abbaubarkeit von den verschiedenen Umweltbedingungen abhängt, hat man für die verschiedenen Habitate wie Kompostierung, Boden und wässriges Milieu entsprechend angepasste Prüfverfahren entwickelt und als standardisierte Verfahren verfügbar gemacht (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2: Prüfverfahren der biologischen Abbaubarkeit im aeroben Milieu

Matrix	Temperatur	Messparameter	Masseverhältnis Prüfsubstanz / Inokulum	Relevante Normen
Kompost	57 ±2 °C	CO ₂ -Produktion	14 % (TM)	ISO 14855-1
Kompost	25 ±5 °C	CO ₂ -Produktion	14 % (TM)	ISO 14855-1 bei 25 ±5 °C
Süßwasser	20 – 25 °C	O ₂ -Verbrauch CO ₂ -Produktion	min. 100 mg/L	ISO 14851 ISO 14852
Boden	20 – 28 °C	O ₂ -Verbrauch oder CO ₂ -Produktion	0,1 %	ISO 17556
Meerwasser	30 ±2 °C	CO ₂ -Produktion	min. 267 mg/L	ASTM D6691

Diese Verfahren unterscheiden sich vor allem hinsichtlich der Matrix und der Inkubationstemperatur. Bei allen Prüfungen werden Vergleichsansätze, die zwar Inokulum, aber kein Prüfmaterial enthalten, mitgeführt. Ansonsten wäre eine Ermittlung der spezifischen Abbaurates des Prüfmaterials nicht möglich. Um die Funktionstüchtigkeit des Testsystems und der Aktivität des Inokulums zu überprüfen, werden außerdem Referenzansätze mit einem biologisch abbaubaren Polymer, in der Regel Cellulose, verwendet.

5.2 CO₂-Nachweis unter Verwendung von Isotopenmethoden

Wie bereits erwähnt, stellt die Erfassung der CO₂-Produktion eine anerkannte und weit verbreitete Methode zur Analyse der Bioabbaubarkeit von Kunststoffen dar. Bei den Messverfahren wird allerdings immer das gesamte aus dem Probengefäß emittierte Kohlendioxid erfasst, einschließlich der Anteile, die z. B. aus der weiteren Verrottung der verwendeten Kompost- oder Bodenmatrix stammen. Um einen direkten Nachweis der Bioabbaubarkeit von Kunststoffen zu erhalten, können ¹³C- sowie ¹⁴C-markierte Substanzen (Isotope, die sich chemisch identisch zum ¹²C verhalten, aber im Atomkern ein oder zwei Neutronen mehr besitzen und daher ein höheres Atomgewicht haben) verwendet werden. Der Einsatz stabilen Kohlenstoffs (¹³C) wird im Vergleich zum Radiokohlenstoff (¹⁴C) jedoch bevorzugt. Eine Detektion und Quantifizierung von ¹³CO₂ kann mittels unterschiedlicher stabilisotopenbasierten Techniken – Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (*isotope ratio mass spectrometry*, IRMS), isotopenspezifische *Cavity-Ring-Down*-Spektroskopie (CRDS) sowie schwingungsspektroskopischen Methoden (Stabilisotopen-Infrarot (IR) und Raman-Spektroskopie) – erfolgen.

IRMS ist eine Art der Massenspektrometrie, bei der die relative Häufigkeit von Isotopen ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis) in einer bestimmten Probe (CO_2) sehr präzise gemessen werden kann. Daten über die Isotopenzusammensetzung der Probe x relativ zu einem internationalen Standard werden üblicherweise als δ -Werte in Promille (‰) ausgedrückt.

$$\delta_x = \left(\frac{R_x - R_{reference}}{R_{reference}} \right) \cdot 1000 \text{ [per mil]}$$

R_x und $R_{reference}$ stellen die Verhältnisse des schweren Isotops zu dem leichten Isotop (z. B. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) in der Verbindung x und einer Referenzprobe dar. Anstatt absoluter Werte werden also die Unterschiede in den relativen Verhältnissen berichtet, um eine Korrektur für unterschiedliche Instrumente zu ermöglichen. Nur solche relativen Isotopenverhältnisse können mit der erforderlichen Präzision bestimmt werden. Ein so genannter $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von +10‰ entspricht dann einer Probe mit einem Isotopenverhältnis, das ein Prozent höher als der Wert des internationalen Standards (*Vienna Peedee Belemnite*, VPDB) ausfällt [Schmidt2004]. Yang et al. zeigten bereits im Jahr 2015, dass mittels IRMS-Analyse von $^{13}\text{CO}_2$ eine Biodegradation von ^{13}C -markiertem PS bei Mehlwürmern (die Larven von *Tenebrio molitor Linnaeus*) untersucht werden kann [Yang2015].

CRDS ist eine hochempfindliche optische spektroskopische Methode. Sie ermöglicht die Messung der absoluten optischen Extinktion der Proben, welche Licht streuen und absorbieren. Diese Methode ist weit verbreitet, um gasförmige Proben zu untersuchen, die Licht bei bestimmten Wellenlängen absorbieren, und ermöglicht eine Bestimmung von Molanteilen bis zum ppb-Bereich. Mit CRDS kann unter anderem das $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis in Kohlendioxid mit äußerster Genauigkeit und Präzision analysiert werden. Dafür werden bei einer Probe für unterschiedliche Absorptionsfrequenzen die Abklingzeiten gemessen. Das Potenzial der isotopenspezifischen CRDS für die Analyse von Plastik-Degradation wurde im Jahr 2018 demonstriert. Forscher*innen der ETH Zürich und der Eawag fanden mit dieser Methode heraus, dass Bodenmikroben Mulch-Folien aus Polybutylenadipat-co-terephthalat (PBAT) abbauen können [Zumstein2018].

Zur Analyse der Bioabbaubarkeit von ^{13}C -markierten Kunststoffen können prinzipiell auch schwingungsspektroskopische Methoden (Stabilisotopen-IR und Raman-Spektroskopie) eingesetzt werden. Durch die größere Masse der Isotope (z. B. ^{13}C) kommt es zu einer Rotverschiebung der Banden (Verschiebung zu geringeren Wellenzahlen, bzw. längeren Wellenlängen) in IR- sowie in Raman-Spektren. Aus dem Wert der Rotverschiebung kann dann der Anteil an ^{13}C -Substanz ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis in CO_2) berechnet werden [Jochum2015]. Daraus lassen sich Rückschlüsse auf die Abbaugeschwindigkeit der markierten Substanzen ziehen. Die Anwendbarkeit schwingungsspektroskopischer Methoden im Bereich der Untersuchung des Kunststoffabbaus wurde jedoch noch nicht demonstriert.

5.3 Biomassebildung

Stabilisotopen-basierte Methoden können nicht nur zur Detektion und Quantifizierung von $^{13}\text{CO}_2$, welches bei der Mineralisierung von ^{13}C -markierten Kunststoffen entsteht, eingesetzt werden. Diese Methoden können auch Informationen über den Einbau von ^{13}C -Kohlenstoff aus dem Polymer in mikrobielle Biomasse und somit einen direkten Nachweis der Polymer-Degradation durch mikrobiologische Vorgänge liefern.

Die *in situ* orts aufgelöste Isotopenanalyse von Festkörperoberflächen kann mit Hilfe der Sekundärionen-Massenspektrometrie (*secondary ion mass spectrometry*, SIMS) durchgeführt werden. Hierbei wird die Probe mit negativ (z. B. O^-) oder positiv (z. B. Cs^+) geladenen Primärionen bombardiert. Die neben neutralen Teilchen entstehenden Sekundärionen können schließlich mittels eines Massenspektrometers qualifiziert und quantifiziert werden. Da bei den Messungen nur ein sehr geringer Abtrag des Probenmaterials (wenige ng) stattfindet, wird diese Methode sogar als nahezu zerstörungsfrei bewertet [Ireland2004]. Eine sehr gute Ortsauflösung bis zu 50 nm (mit Cs^+ und bis zu 150 nm mit O^- als Primärionen) lässt sich mit NanoSIMS-Instrumenten dank einer koaxialen Ausrichtung des Primärionen- und Sekundärionenstrahls erzielen. Dadurch werden ein sehr kleiner Messpunkt und eine hohe Übertragungseffizienz der Sekundärionen in das Massenspektrometer gewährleistet. Jedoch können hier nur Sekundärionen (bis zu sieben parallel) mit einer den Primärionen entgegengesetzten Ladung analysiert werden. Bei den Isotopenverhältnis-Messungen mittels NanoSIMS kann die Präzision bis 1 Promille (bei Umweltproben bis ca. 10 Promille) betragen [Mueller2013]. Zu beachten ist hier auch die notwendige Korrektur des Isotopenverhältnisses, welche wegen der Massenfraktionierung (es entstehen bevorzugt Sekundärionen mit leichteren Isotopen) erforderlich ist [Ireland2004]. NanoSIMS wurde bereits erfolgreich eingesetzt, um zu zeigen, dass Bodenmikroben ^{13}C aus den PBAT-Mulch-Folien in der Biomasse einbauen [Zumstein2018].

Die Stabilisotopen-Raman-Mikrospektroskopie hat darüber hinaus auch Potenzial für die Analyse des ^{13}C -Einbaus in mikrobielle Biomasse [Kubryk2015]. Diese Methode liefert charakteristische Fingerabdruckspektren von Proben mit der räumlichen Auflösung eines konfokalen optischen Mikroskops. Diese Spektren beinhalten einerseits Informationen über stabilisotopen-markierte Substanzen und deren Markergehalt, andererseits ermöglichen sie Schlussfolgerungen bezüglich der Zusammensetzung und Struktur einer Probe. Die Methode liefert Informationen über den Kohlenstoffmetabolismus / -fluss sowie die Zellaktivität und wurde bereits für Untersuchungen des Abbaus von Umweltschadstoffen getestet. Ob die Methode zur Analyse des (mikro)biologischen Abbaus von Mikroplastik auf Einzelzellebene anwendbar ist, wird aktuell noch untersucht (<https://wwwt3.ch.tum.de/hydrochemistry/raman-and-sem/projects/star-mic2/>).

5.4 Desintegrationsprüfung

Zusätzlich zur biologischen Abbaubarkeit sind für eine Zertifizierung von bioabbaubaren Kunststoffen Desintegrationstests erforderlich. In diesen Versuchen wird die Zersetzung der Kunststoffprodukte unter praxisähnlichen Bedingungen geprüft. Unterschiede zu den Versuchen zur Abbaubarkeit bestehen darin, dass zum einen die Materialien im Test in jener Form eingesetzt werden müssen, in der auch die spätere Verwendung vorgesehen ist; das kann z. B. als Folie, als tiefgezogener Becher oder als Spritzgussteil sein. Außerdem nimmt man bei den Desintegrationsversuchen, obwohl sie bevorzugt in einer kontrollierten Technikumsanlage durchgeführt werden sollen, keine direkte Analytik der Reaktanden (Sauerstoff oder Kohlendioxid) vor. Es werden lediglich Rückstandsmengen > 2 mm ausgewertet. Sind nach zwölf Wochen Kompostierungszeit mehr als 10 Prozent der Trockenmasse zurückgeblieben, gilt der Desintegrationstest als nicht bestanden.

Diese Prüfungen geben keine Auskunft darüber, ob das Verschwinden größerer Prüfkörper auf biologischen Abbau oder abiotische Fragmentierung des Kunststoffs zurückzuführen ist. Nur in Kombination mit einem zuvor erbrachten positiven Ergebnis der biologischen Abbauprüfung kann daraus geschlossen werden, dass das Prüfmaterial unter Kompostierungsbedingungen ausreichend abbaubar ist. Essenziell für die Desintegrationsprüfung ist daher auch die Angabe der (maximalen) Schichtdicke, bei welcher der zu untersuchende Kunststoff geprüft wurde.

6 Normen und Richtlinien

In Deutschland gibt es mehrere Entsorgungswege für Produkte aus biologisch abbaubaren Kunststoffen. Welcher geeignet ist, hängt dabei stark vom Kunststoff selbst ab und wird in Zertifizierungsverfahren festgestellt. Die für biologisch abbaubare Kunststoffe geforderten Abbaukriterien, d. h. der Mindestabbaugrad nach einem definierten Zeitraum, ist in Prüfprogrammen geregelt, die die Anforderungen für bestimmte Prüfziele festlegen und als Normen veröffentlicht sind.

6.1 Grundlagen zu Normen und Zertifizierungen

Zunächst sollen hier Definitionen der Begrifflichkeiten erfolgen. Eine Norm beschreibt nach dem Deutschen Institut für Normung e.V. „(...) ein Dokument, das Anforderungen an Produkte, Dienstleistungen oder Verfahren festlegt. Sie schafft somit Klarheit über deren Eigenschaften (...)“. Laut DIN EN ISO / IEC 17000:2004 ist eine Zertifizierung eine „Maßnahme durch einen unparteiischen Dritten, die aufzeigt, (...) dass ein ordnungsgemäß bezeichnetes Erzeugnis (...) in Übereinstimmung mit einer bestimmten Norm oder einem bestimmten anderen normativen Dokument ist“. Ein Prüfverfahren vereint alle notwendigen Verfahrensschritte, um

zu ermitteln, ob eine Probe die gestellte Prüfaufgabe, welche in einer Norm beschrieben ist, erfüllt. Das Verfahren umfasst unter anderem die Probenentnahme, die Probenvorbehandlung, die Probenvorbereitung, die eigentliche Messung sowie die Auswertung der Untersuchungsergebnisse.

Prüfverfahren können selbst auch Normen unterliegen, nach denen sie durchzuführen sind. So werden beispielsweise in der Norm DIN EN ISO 14855-1 die Vorgaben zur biologischen Abbaubarkeit aus der Norm DIN EN 13432 präzisiert und das Prüfverfahren beschrieben. Ob eine Norm eingehalten wird, wird von Zertifizierungsgesellschaften geprüft. Werden bei einer solchen Prüfung alle Vorgaben eingehalten, dürfen die jeweiligen Produkte einen entsprechenden Nachweis in Form eines Labels tragen. Bei solchen Gesellschaften kann aktuell die biologische Abbaubarkeit für verschiedene Bedingungen zertifiziert werden. Dazu zählen unter anderem die industrielle Kompostierung, die Garten- bzw. Heimkompostierung, der biologische Abbau im Boden, im natürlichen Süßwasser und in maritimer Umwelt. Dabei können die Kunststoffe sowohl als Werkstoff als auch die fertigen Kunststoffprodukte zertifiziert werden. Um das jeweilige Label tragen zu können, müssen alle Anforderungen der Zertifizierungsprogramme bzw. der zugrundeliegenden Normen erfüllt werden. Die wichtigsten dieser Anforderungen sind jene an den biologischen Abbau und die Desintegration: Beim biologischen Abbau müssen grundsätzlich alle organischen Bestandteile vollständig in Wasser, Kohlenstoffdioxid, Biomasse und mineralische Salze umwandelbar sein. Die Überprüfung der biologischen Abbaubarkeit findet unter kontrollierten Laborbedingungen statt. Bei der Desintegrationsprüfung wird untersucht, ob der Kunststoff in der Form seiner späteren Verwendung unter realitätsnahen Bedingungen fragmentiert. Diese Prüfung geschieht quantitativ über den Masseverlust der Kunststoffproben.

6.2 Normen in Deutschland und Europa

Aufgrund ihrer Relevanz und Verbreitung wird hier zunächst auf die Prüfnorm DIN EN 13432 eingegangen. Danach folgt ein Überblick über weitere Prüfnormen und die Verfahren und Messmethoden, die deren Anforderungen an den biologischen Abbau überprüfen.

6.2.1 Prüfnorm DIN EN 13432

Die maßgebende Norm in Deutschland zur Prüfung der Kompostierbarkeit von Kunststoffen stellt die DIN EN 13432 dar [DIN EN 13432]. Die Norm wird in modifizierter Form auch für die Gartenkompostierung und den biologischen Abbau im Süßwasser herangezogen. Bei der DIN EN 13432 handelt es sich um ein Prüfprogramm für die Verwertung von Verpackungen, welches sich mit den grundlegenden Anforderungen an die Kompostierung und denen des biologischen Abbaus befasst. Dabei werden ausschließlich die Verpackungen selbst und nicht deren Inhalte bewertet. Des Weiteren umfasst die Norm Aussagen über die Kompostierung in ge-

ordneten Abfallbehandlungsanlagen. Jedoch werden keine Angaben für den Fall gemacht, dass Kunststoffe unkontrolliert in die Umwelt gelangen, beispielsweise durch Wegwerfen. Zudem wird darauf verwiesen, dass eine Verpackung nicht als kompostierbar eingestuft werden kann, wenn ein Verpackungsteil nicht kompostierbar ist. Eine Ausnahme ist hierbei, wenn sich die nicht kompostierbaren Verpackungsteile sehr leicht von den kompostierbaren abtrennen lassen und somit über separate Wege entsorgt werden können.

In der Norm werden fünf Prüfanforderungen beschrieben, die eine als kompostierbar geltende Verpackung zwingend erfüllen muss. Dies sind die Charakterisierung, die biologische Abbaubarkeit, die Desintegration einschließlich der Wirkung auf den biologischen Behandlungsprozess, die Kompostqualität sowie die Erkennbarkeit.

Bei der Charakterisierung muss jeder Bestandteil einer Verpackung dokumentiert und gesundheitsgefährdende Stoffe, etwa Schwermetalle, müssen identifiziert werden. Zusätzlich sind der organische Kohlenstoffgehalt, die gesamte Trockensubstanz und der Glühverlust der Packstoffe zu bestimmen, die für die späteren Prüfungen der biologischen Abbaubarkeit und Desintegration notwendig sind.

Zur biologischen Abbaubarkeit legt die Norm fest, dass die zu prüfenden Stoffe grundsätzlich vollständig biologisch abbaubar sein müssen, was in Laborprüfungen nachgewiesen werden muss. Es muss jeder Packstoff bzw. organische Bestandteil überprüft werden, der mehr als 1 Prozent des Trockengewichts ausmacht. Insgesamt dürfen nicht mehr als 5 Prozent der organischen Verbindungen bei der Bestimmung des biologischen Abbaus unberücksichtigt bleiben. Auch die maximale Dauer eines solchen Versuches wird festgelegt, welche bei sechs Monaten liegt. Das Prüfmaterial muss nach dieser Zeit zu mindestens 90 Prozent abgebaut sein. Alternativ ist auch ein Abbau zu 90 Prozent, bezogen auf eine Referenzsubstanz, möglich. Die Referenzsubstanz kann beispielsweise Avicel sein, ein gut abbaubares Cellulosepulver, das bei der Prüfung mitgeführt wird. Der geforderte Abbau von 90 Prozent bezieht sich auf das theoretisch mögliche freisetzbare CO₂, das als Indikator für den Abbaugrad dient (vgl. Kapitel 5.2).

Die Prüfverfahren an sich werden in der DIN EN 13432 nicht beschrieben. Diese müssen aber ebenfalls nach genormten Vorgaben durchgeführt werden. Hier wird explizit auf ein in der DIN EN ISO 14855 beschriebenes Verfahren verwiesen. Prüfungen der biologischen Abbaubarkeit müssen nach diesem Verfahren oder einem anderen, das dieselben Anforderungen an den biologischen Abbau aufweist, durchgeführt werden. Speziell für Kunststoffe werden die Normen DIN EN ISO 14851 und DIN EN ISO 14852 erwähnt.

Bezüglich der Desintegration schreibt die DIN EN 13432 vor, dass die Verpackung im Prozess der biologischen Abfallbehandlung desintegriert werden muss, wobei sich keine negativen Auswirkungen auf den Prozess ergeben dürfen und aufgeführte Kriterien sowie Grenzwerte eingehalten werden müssen. Desintegration wird dabei definiert als die „physikalische Zerlegung (...) in sehr kleine Fragmente“. Bei der Prüfung der Desintegration sollen die Prüfkörper in jener Form geprüft werden,

in der sie verwendet werden. Die Prüfung soll dabei in einer Technikumsanlage erfolgen, die so gut wie möglich die realen Bedingungen einer Kompostieranlage simuliert. Alternativ kann die Prüfung auch in einer realen Kompostieranlage stattfinden. Dabei ist festgelegt, dass nach einer maximalen Kompostierdauer von zwölf Wochen, in einer Siebfraktion größer als zwei Millimeter, höchstens 10 Prozent des Trockengewichts des ursprünglichen Prüfmaterials übrigbleiben dürfen.

Aus der Desintegrationsprüfung kombiniert mit der Prüfung der biologischen Abbaubarkeit lässt sich schließen, ob das Material in der Kompostierung ausreichend abbaubar ist und sich bei der späteren Verwendung dann vollständig abbaut.

Die Qualität des Komposts darf durch die Zugabe der Verpackungen in den biologischen Abfallbehandlungsprozess nicht negativ beeinflusst werden. So muss z. B. die Keimrate spezieller Pflanzen wie beispielsweise Kressesamen im erzeugten Kompost größer als 90 Prozent der Keimrate im unbehandelten Boden sein. Weitere Ausführungen der Norm zur Bestimmung dieser negativen Auswirkungen werden hier nicht ausgeführt.

Zur Erkennbarkeit der Verpackungen und ihrer Komponenten, die in den biologischen Abfallbehandlungsprozess gegeben werden sollen, schreibt die Norm vor, dass diese eindeutig als kompostierbar bzw. biologisch abbaubar gekennzeichnet werden müssen, z. B. durch das Tragen eines Labels.

6.2.2 Überblick über weitere relevante Prüfnormen

Neben der DIN EN 13432 existieren weitere Prüfnormen zur Kompostierbarkeit. Speziell für Kunststoffe sind die DIN EN 14995 „Kunststoffe – Bewertung der Kompostierbarkeit“ und die internationale ASTM D 6400 „Standard Specification for Compostable Plastics“ zu nennen. Beide Normen sind mit der DIN EN 13432 harmonisiert, sodass sie dieselben Anforderungen an die Kompostierbarkeit stellen. Für die Garten- bzw. Heimkompostierung erschien 2010 eine erste Prüfnorm. Die australische Norm AS 5810 legt fest, dass ein Produkt innerhalb eines halben Jahres bei Temperaturen geringer als 30 °C zu mindestens 90 Prozent biologisch abgebaut sein muss, um als gartenkompostierbar eingestuft werden zu können. Die Vorgabe zur Desintegration lautet, dass nach sechs Monaten mehr als 90 Prozent der Prüfsubstanz durch eine 2 mm Siebfraktion fallen.

Für die biologische Abbaubarkeit im Boden wurde mit der DIN EN 17033 ein Prüfprogramm entwickelt, das speziell auf den Einsatz von Mulchfolien in der Landwirtschaft und im Gartenbau ausgerichtet ist. Es definiert Anforderungen an die Abbaubarkeit und an die Prüfverfahren. Die wichtigste Anforderung ist jene, welche vorschreibt, dass innerhalb von 24 Monaten mindestens 90 Prozent des Ausgangsmaterials biologisch abgebaut sein müssen. Zur Desintegration macht die Norm keine Vorgaben. Für die Bedingungen des biologischen Abbaus im Süßwasser kann die Prüfnorm DIN EN 13432 in modifizierter Form herangezogen werden. Die maßgebenden Änderungen zur industriellen Kompostierung betreffen die Prüftempera-

tur sowie die Dauer der Prüfung. Ein Desintegrationstest wird dabei nicht durchgeführt. Bei der amerikanischen ASTM D 7081 handelt es sich um eine Prüfnorm für Meerwasserbedingungen. Diese Norm wurde allerdings 2014 zwecks Revision zurückgezogen.

Weitere relevante Normen und deren Anforderungen an biologischen Abbau und Desintegration bei verschiedenen Bedingungen können Tabelle 3 entnommen werden.

Tabelle 3: Prüfnormen zur biologischen Abbaubarkeit unter verschiedenen Bedingungen

Bedingung	Prüfnormen / Prüfprogramme	Anforderung an biologische Abbaubarkeit	Anforderung an Desintegration
Industrielle Kompostierung	DIN EN 13432 ISO 17088 EN 14995 ISO 18606 AS 4736 ASTM D6400	Mindestens 90 % nach maximal 6 Monaten (oder 90 % einer Referenzsubstanz)	Mindestens 90 % nach maximal 3 Monaten
Heim- und Gartenkompostierung	AS 5810 NF T 51-800	Mindestens 90 % nach maximal 6 Monaten (oder 90 % einer Referenzsubstanz)	Mindestens 90 % nach maximal 6 Monaten
Boden	EN 17033	Mindestens 90 % nach maximal 24 Monaten (oder 90 % einer Referenzsubstanz)	Keine Anforderung
Süßwasser	DIN EN 13432 EN 14995 (angepasst an Süßwasser) EN 14987	Mindestens 90 % nach maximal 56 Tagen (oder 90 % einer Referenzsubstanz)	Keine Anforderung
Meerwasser	ASTM D7081 (zurückgezogen)	Mindestens 90 % nach maximal 6 Monaten (oder 90 % einer Referenzsubstanz)	Anforderungen aus Dokument TS-OK-23

Der in allen Prüfprogrammen geforderte Abbaugrad von 90 Prozent ist als strenges und restriktives Kriterium einzuschätzen. Wie bereits oben erwähnt, wird ein erheblicher Anteil (bis zu 40 Prozent) des Prüfmaterials in neue Biomasse umgesetzt. Ein Abbaugrad von 90 Prozent ist nur erreichbar, wenn auch ein Teil der neu gebildeten Biomasse wieder mineralisiert wird. Ein absoluter Abbaugrad von 90 Prozent wird in der Regel erst nach sehr langer Versuchsdauer erreicht (auch bei den positiv abbaubaren Referenzproben). Daher lassen die Prüfprogramme als alternatives Bewertungskriterium der Abbaugrad des Prüfmaterials im Verhältnis zum Abbaugrad

der Referenzprobe zu. Hierbei muss ein Abbaugrad von mindestens 90 Prozent des maximalen Wertes der Referenzsubstanz erreicht werden.

Zum Vergleich: Bei der biologischen Abbauprüfung von Chemikalien im Rahmen der Umweltverträglichkeitsprüfung wird nach der OECD 301-Methode, bei der als Messgrößen CO₂-Produktion / O₂-Verbrauch verwendet werden, ein Abbaugrad von 60 Prozent gefordert.

7 Fazit und Ausblick

Der biologische Abbau von Kunststoffen ist von einer Vielzahl biotischer ebenso wie abiotischer, physikalischer Faktoren abhängig, die sich in den unterschiedlichen Umweltkompartimenten signifikant unterscheiden können. Das komplexe und teilweise noch nicht gänzlich erforschte Wechselspiel zwischen den einzelnen Einflussfaktoren reduziert die Zuverlässigkeit von Vorhersagen darüber, welche Abbauraten in der Umwelt zu erwarten sind, massiv.

Der Begriff „bioabbaubarer Kunststoff“ darf deshalb nicht als grundsätzlich uneingeschränktes Gütesiegel verstanden werden. In industrieller Kompostierung nachweislich gut biologisch abbaubare Kunststoffe wie PBS, PLA oder PBAT zeigen in aquatischer Umgebung keinen Abbau, der den Richtwerten der entsprechenden Normen entspräche. Dies gilt unabhängig davon, ob es sich um Süßwasser oder Salzwasser handelt. Im Vergleich zur Kompostierung muss man in aquatischer Umgebung damit rechnen, dass der Abbau solcher Kunststoffe erheblich länger dauert. Nicht alle Kompostieranlagen garantieren zudem einen vollständigen Abbau. Kosten- und Effizienzdruck bewirken meist kürzere Verweilzeiten des Biomülls als in den Abbaunormen vorgesehen sind. Daher raten Fachleute dringend davon ab, biologisch abbaubare Kunststoffabfälle oder in die Biotonne zu entsorgen, auch wenn bei einigen Produkten die Zertifizierung für eine biologische Abbaubarkeit vorliegt. Aus diesem Grund lässt es auch die Rechtslage in Deutschland (außer bei Sammelbeuteln, hier gibt es verschiedene lokale Bestimmungen) nicht zu, dass biologisch abbaubare Kunststoffe in die Biotonnen gegeben werden.

Ein weiterer wichtiger Punkt: Normen, die eine biologische Abbaubarkeit festlegen, beziehen sich meist auf Folien (max. Schichtdicke 2 mm), also auf eher dünne Werkstoffe. Realbauteile aus dem gleichen Kunststoff können jedoch sehr viel dickere Geometrien und Wanddicken aufweisen, was mit immens erhöhten Abbaureizen einhergeht.

Biodegradable Polymers in Various Environments

NOTES

-  proven biodegradability
-  proven biodegradability in certain conditions or for certain grades
-  biodegradability not proven

The biodegradability of plastics derived from these biodegradable polymers can only be guaranteed if all additives and (organic) fillers are biodegradable, too. Dyeing and finishing of cellulosic fibres, for example, may prevent their biodegradation in the environment.

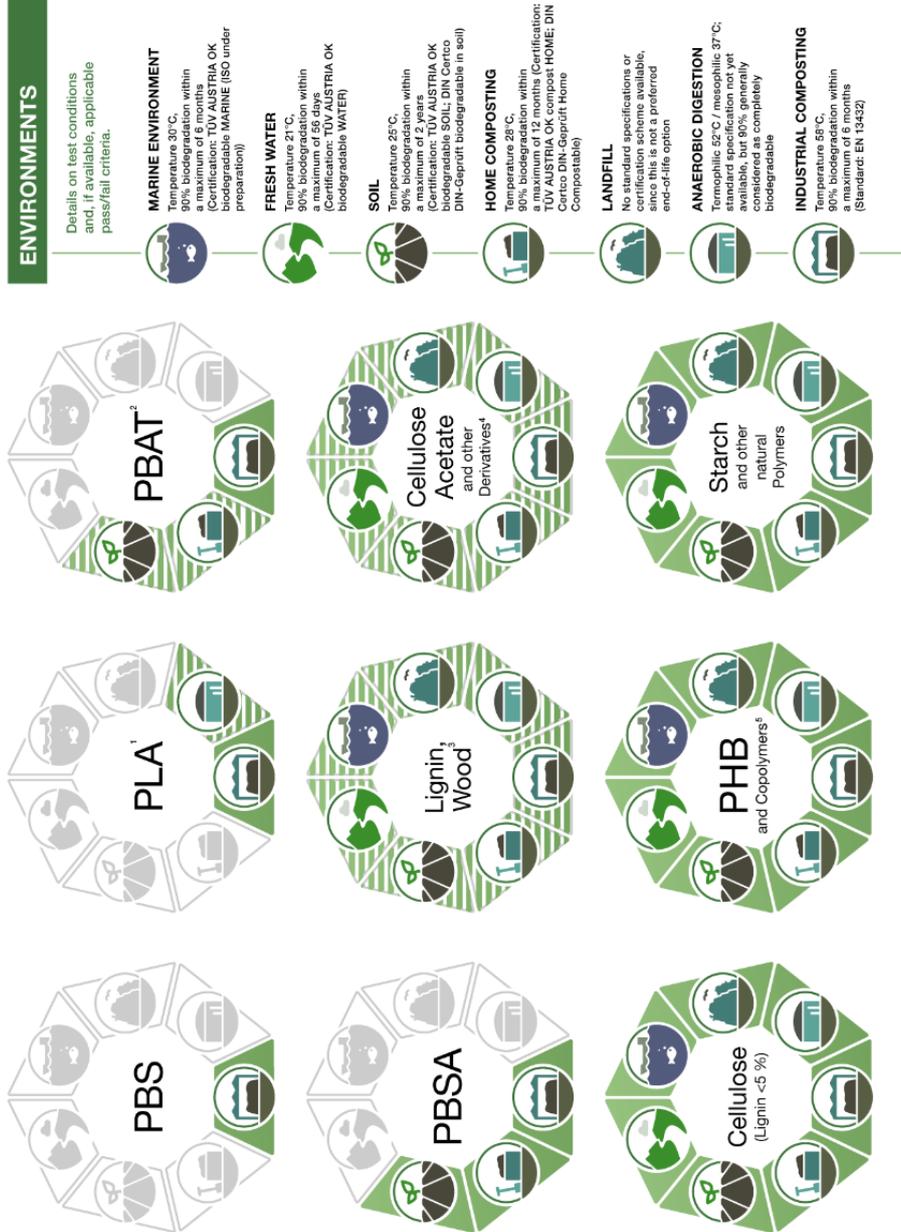
Biodegradability depends on the complex biogeochemical conditions at each testing site (e.g. temperature, available nutrients and oxygen, microbial activity, etc.). Therefore, these generalised claims about biodegradation can only serve as approximations and need to be confirmed by standardised testing under lab conditions. In-situ behaviour can vary depending on the test conditions (rate of the testing on the one hand) and the material factors. For instance, biodegradation testing is often performed after milling, showing the inherent nature of the material to biodegrade. In reality, the same level of biodegradation will be obtained, be it possibly within a different timeframe.

¹ PLA is only likely to be biodegradable in thermophilic anaerobic digestion at temperatures of 52 °C.
² Biodegradability in home composting and in soil of PBAT is only proven for certain polymer grades.
³ Complete biodegradation of materials with a high lignin content is not easily measurable with standard biodegradation tests, but does take place (slowly), instead of CO₂, especially humans is produced by the biodegradation of lignin-rich materials.

⁴ The biodegradation of CA in all environments is only proven for certain polymer grades.
⁵ incl. P3HB, P4HB, P3HB4HB, P3HB53H4, P3HB3N4AHV, P3HB33H4, P3HB33HD, P3HB3HD

ENVIRONMENTS

Details on test conditions and, if available, applicable pass/fail criteria.



More figures available at www.bio-based.eu

Partners
IKT KUNSTSTOFF
 TECHNIK
 STUTTGART

OWIS

Marine SCIENCE

Sponsors

TÜVtheinland®
 DIN CERTICO

TÜV Austria

Your feedback is welcome:
michael.cerius@nova-institut.de

NOVA Institute

© Nova-Institut GmbH
 nova-institut.at
 2020-01-23

Bild 12: Übersicht der gängigen biologisch abbaubaren Kunststoffe und ihrer Abbauverhalten [Bildquelle: Nova Insitut, IKT]

Darüber hinaus lässt sich ein Ansatz rechtfertigen, die Folgen des verantwortungslosen Verhaltens einiger Bürger*innen abzumildern, und den durch Mutwille oder Unachtsamkeit in die Umwelt gelangten üblicher Weise konventionellen Kunststoff durch Biokunststoffe zu substituieren. Hierdurch kann die Schadwirkung verringert werden. Dies beträfe z. B. Verpackungen aller Art oder auch Textilien. Es gilt hier allerdings zu berücksichtigen, inwieweit sich ein angewöhntes Fehlverhalten im Umgang mit Kunststoffabfällen zu manifestieren droht.

Insgesamt ist es deshalb wichtig, weitere biologisch abbaubare Kunststoffe zu synthetisieren und hier marktfähige Produkte, die eine Abbaubarkeit in realen Umweltbedingungen gewährleisten, zu entwickeln. Ein Ansatz könnte dabei sein, spezifische schaltbare Sequenzen in die Polymerkette einzubauen, die bei relevanten Alterungsparametern wie z. B. UV-Licht, pH-Wert oder Feuchtigkeitsgehalt eine gezielte Destabilisierung in der Polymerkette initiieren und damit eine Fragmentierung der Kette in kleinere, verstoffwechselbare Kettensegmente ermöglichen.

Ein Abbau impliziert natürlicherweise eine endliche Lebensdauer. Der Abbau von Kunststoffen tritt allerdings naturgemäß kontinuierlich und nicht schlagartig ein. Es gilt also zukünftig bei bioabbaubaren Produkten eine Balance zwischen einer während der Lebensdauer ausreichend gegebenen hohen Werkstoffqualität und nach der Entsorgung schnellstmöglicher Degradation zu finden.

Biologisch abbaubare Kunststoffe können keinesfalls eine vollständige Lösung des Problems „Plastik in der Umwelt“ darstellen. Sie können aber dort eine Lösung sein, wo es sich nicht vermeiden lässt, Kunststoffe in die Umwelt einzubringen. Solche Anwendungen können beispielsweise in der Landwirtschaft (Agrarfolien), Forstwirtschaft (Baumaufzucht, Pflanzenschutzhüllen) oder Fischerei (Netze) liegen. Sie dürfen aber niemals als primär in der Umwelt zu entsorgende Bestandteile angesehen werden. Der Kunststoff als Wertstoff sollte stets primär dem Recycling oder, falls das technisch nicht umsetzbar ist, einer energetischen Verwertung zugeführt werden. Folglich besteht auch dahingehend Handlungsbedarf, biotechnologische Verfahren zu erforschen und zu entwickeln, die ein breites Spektrum an (Bio)Kunststoffen in marktrelevanten Größenordnungen abzubauen in der Lage sind, damit die daraus folgenden Monomere einem erneuten Produktionskreislauf zugeführt werden können.

8 Literaturverzeichnis

- [Albertson1987] ALBERTSON A., S.O. ANDERSSON & S. KARLSSON. The mechanism of biodegradation of polyethylene. In: *Polym. Degrad. Stab*, 1987. **18**. S.73-87.
- [Auras2004] AURAS, R., B. HARTE, UND S. SELKE. An overview of polylactides as packaging materials. In: *Macromolecular bioscience*, 2004. 4(9), S. 835-864.
Doi:10.1002/mabi.200400043
- [Balasubramanian2010] BALASUBRAMANIAN, V., NATARAJAN, K., HEMAMBIKA, B., RAMESH, N., SUMATHI, C. S., KOTTAIMUTHU, R., RAJESH KANNAN, V. High-density polyethylene (HDPE)-degrading potential bacteria from marine ecosystem of Gulf of Mannar, India. In: *Letters in applied microbiology* 51, 2010. **2**, S. 205–211. Doi:10.1111/j.1472-765X.2010.02883.x.
- [Beier2013]. BEIER, S., UND S. BERTILSSON. Bacterial chitin degradation—mechanisms and ecophysiological strategies. In: *Frontiers in microbiology*, 2013. **4**(149). Doi: 10.3389/fmicb.2013.00149
- [Bonten2020] BONTEN, C. *Kunststofftechnik. Einführung und Grundlagen*. 3. Auflage. München: Hanser, 2020. ISBN 978-3-446-46471-1.
- [Bräsen2014] BRÄSEN, C., D. ESSER, B. RAUCH UND B. SIEBERS. Carbohydrate metabolism in Archaea: current insights into unusual enzymes and pathways and their regulation. In: *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 2014. **78**(1), S. 89-175. Doi: 10.1128/MMBR.00041-13
- [Brune2014] BRUNE, A. Symbiotic digestion of lignocellulose in termite guts. In: *Nature Reviews Microbiology*, 2014. **12**(3), S. 168-180. Doi: 10.1038/nrmicro3182
- [Butbunchu2019] BUTBUNCHU, N. UND W. PATHOM-AREE. Actinobacteria as Promising Candidate for Polylactic Acid Type Bioplastic Degradation. In: *Frontiers in microbiology*, 2019. **10**. Doi: 10.3389/fmicb.2019.02834
- [Cragg2015] CRAGG, S. M. Lignocellulose degradation mechanisms across the Tree of Life. In: *Current Opinion in Chemical Biology*, 2015. **29**, S. 108-119.
Doi:10.1016/j.cbpa.2015.10.018
- [DIN EN 13432] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. DIN EN 13432:2000, *Anforderungen an die Verwertung von Verpackungen durch Kompostierung und biologischen Abbau*.

- [DIN EN 16575] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. DIN EN 16575:2014, *Biobasierte Produkte – Terminologie*.
- [DIN EN ISO 472] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. DIN EN ISO 472:2013, *Kunststoffe - Fachwörterverzeichnis (Dreisprachige Fassung)*.
- [Duarte2016] DUARTE, A. S., A. CORREIA, UND A. C. ESTEVES. Bacterial collagenases—a review. In: *Critical Reviews in Microbiology*, 2016. **42**(1), S. 106-126. Doi:10.3109/1040841X.2014.904270
- [Emadian2017] EMADIAN, S.M., T.T. ONAY UND B. DEMIREL. Biodegradation of bioplastics in natural environments. In: *Waste management*, 2017. **59**, S. 526–536.
- [europeanbioplastics] EUROPEAN BIOPLASTICS E.V. *Bioplastics market data* [online] [Zugriff am: 27. Februar 2020]. Verfügbar unter: <https://www.european-bioplastics.org/market/>
- [Fontanella2010] FONTANELLA, STÉPHANE; BONHOMME, SYLVIE; KOUTNY, MAREK; HUSAROVA, LUCIE; BRUSSON, JEAN-MICHEL; COURDAVAULT, JEAN-PAUL ET AL. Comparison of the biodegradability of various polyethylene films containing pro-oxidant additives. In *Polymer Degradation and Stability*, 2010. **95** (6), S. 1011–1021. Doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.009.
- [Fuchs2017] FUCHS, G. Abbau organischer Verbindungen. In: *Fuchs G, Hrsg. Allgemeine Mikrobiologie*, 2017. **10**, Doi: 10.1055/b-005-143646
- [Haider2019] HAIDER, T.P., C. VÖLKER J. KRAMM, K. LANDFESTER UND F.R. WURM. Kunststoffe der Zukunft? Der Einfluss von bioabbaubaren Polymeren auf Umwelt und Gesellschaft. In: *Angewandte Chemie*, 2019. **131**(1), S. 50–63. Doi:10.1002/ange.201805766
- [Hayes2017] HAYES, C. A. Systematic Genetic Dissection of Chitin Degradation and Uptake in *Vibrio Cholerae*. In: *Environmental Microbiology*, 2017. **19**(10), S. 4154–4163. Doi: 10.1111/1462-2920.13866
- [Heijnen1992] HEIJNEN, J. UND J.P. VAN DIJKEN. In search of a thermodynamic description of biomass yields for the chemotrophic growth of microorganisms. In: *Biotechnol. Bioeng*, 1992. **39** (8), S. 833-858. doi:10.1002/bit.260390806
- [Hemsworth2015] HEMSWORTH, G. R. Lytic polysaccharide monooxygenases in biomass conversion. In: *Trends in biotechnology*, 2015. **33**(12), S. 747-761. Doi:10.1016/j.tibtech.2015.09.006

- [Ichikawa2012] ICHIKAWA, Y UND T. MIZUKOSHI. Bionolle (Polybutyl- enesuccinate). In: *Synthetic Biodegradable Polymers*, 2012. 245, S. 285-313. Doi: 10.1007/12-2011-145
- [Ireland2004] IRELAND, T.R. SIMS measurements of stable isotopes. In: *deGroot PA (ed) Handbook of stable isotope analytical techniques*, 2004. 1, S. 652-691. Doi:10.1016/B978-044451114-0/50032-6
- [Jagmann2015] JAGMANN, N. UND B. PHILIPP. Fightin'for chitin: Wie Bak- terien beim Abbau von Polymeren konkurrieren. In: *BIOspektrum*, 2013. **19**(2), S. 137-139. Doi:10.1007/s12268-013-0282-4
- [Janusz2017] JANUSZ, G. Lignin degradation: microorganisms, en- zymes involved, genomes analysis and evolution. In: *FEMS microbiology reviews*, 2017. **41**(6), S. 941-962. Doi: 10.1093/femsre/fux049
- [Jendrossek2019] JENDROSSEK, D. UND J. BIRKE. Rubber oxygenases. In: *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2019. **103**, S. 125-142. Doi: 10.1007/s00253-018-9453-z.
- [Jochum2015] JOCHUM, T., B. MICHALZIK, A. BACHMANN, J. POPP AND T. FROSCH. Microbial respiration and natural attenuation of benzene contaminated soils investigated by cavity enhanced Raman multi-gas spectroscopy. In: *Analyst*, 2015. **140**(9), S. 3143-3149.
- [Kliem2020] KLIEM S, M. KREUTZBRUCK UND C. BONTEN. Review on the Biological Degradation of Polymers in Various Envi- ronments. In: *Materials*, 2020. **13**(20), S.4586. doi: 10.3390/ma13204586.
- [Köhler-Hammer2015] KÖHLER-HAMMER, C. *Anwendungsmöglichkeiten bio- basierter Kunststoffe im Innen- und Außenraum von Gebäuden*, 2015 [Dissertation]. Stuttgart. Uni- versität Stuttgart.
- [König2013] KÖNIG, H., L. LI, UND J. FRÖHLICH. The cellulolytic sys- tem of the termite gut. In: *Applied microbiology and biotechnology*, 2013. **97**(18), S. 7943-7962. Doi:10.1007/s00253-013-5119-z
- [Kowalczyk2016] KOWALCZYK, A., CHYC, M., RYSZKA, P., LATOWSKI, D. *Achromobacter xylosoxidans* as a new microorganism strain colonizing high-density polyethylene as a key step to its biodegradation. In: *Environmental science and pollution research international*, 2016. **23**(11), S. 11349-11356. Doi: 10.1007/s11356-016-6563-y.

- [Kubryk2015] KUBRYK, P., J. S. KÖLSCHBACH, S. MAROZAVA, T. LUEDERS, R. U. MECKENSTOCK, R. NIESSNER AND N. P. IVLEVA. Exploring the Potential of Stable Isotope (Resonance) Raman Microspectroscopy and Surface-Enhanced Raman Scattering for the Analysis of Microorganisms at Single Cell Level. In: *Analytical Chemistry*, 2015. **87**(13), S. 6622-6630.
- [KumarSen2015] KUMAR SEN, S. UND RAUT, S. Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE): A review. In: *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015. **3**(1), S. 462-473. Doi: 10.1016/j.jece.2015.01.003.
- [Lacombe-Harvey2018] LACOMBE-HARVEY, MARIE-ÈVE, RYSZARD BRZEZINSKI, UND CAROLE BEAULIEU. Chitinolytic functions in actinobacteria: ecology, enzymes, and evolution. In: *Applied microbiology and biotechnology*, 2018. **102**(17), S.7219-7230. Doi: 10.1007/s00253-018-9149-4
- [Lynd2002] LYND, LEE R., ET AL. Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology. In: *Microbiology and molecular biology reviews*, 2002. **66**(3), S. 506-577. Doi: 10.1128/mnbr.66.3.506-577.2002
- [Madigan2020] MADIGAN, M. T., J. M. MARTINKO, UND J. PARKER. Brock Mikrobiologie. 15., aktualisierte Auflage. München: Pearson; 2020. ISBN 978-3-86894-367-2.
- [Mahdi2016] MAYAADA MAHDI; RASHA, AMEEN; HIBA, IBRAHIM. Study on Degradation of Nylon 6 by thermophilic bacteria *Anoxybacillus rupiensis* Ir3 (JQ912241). In: *Int. J. Adv. Res. Biol. Sci.*, 2016. **3**(9), S. 200-209. Doi:10.22192/ijarbs.2016.03.09.027.
- [MalaysianRubberBoard2020] [http://www.lgm.gov.my/nrstat/Statistics%20Website%202019%20\(Jan-Dec\).pdf](http://www.lgm.gov.my/nrstat/Statistics%20Website%202019%20(Jan-Dec).pdf) (aufgerufen am 04.11.2020)
- [Meereboer2020] MEEREBOER, KJELD W., MANJUSRI MISRA, UND AMAR K. MOHANTY. Review of recent advances in the biodegradability of polyhydroxyalkanoate (PHA) bioplastics and their composites. In: *Green Chemistry*, 2020. **22**(17), S. 5519-5558. Doi: 10.1039/d0gc01647k
- [Moriyoshi2013] MORIYOSHI, KUNIHICO, ET AL. Expression and characterization of a thermostable acetylxyylan esterase from *Caldanaerobacter subterraneus* subsp. *tengcongensis* involved in the degradation of insoluble cellulose acetate. In: *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 2013. **77**(12), S. 2495-2498. Doi:10.1271/bbb.130568
- [Mueller2013] MUELLER, C. W., P. K. WEBER, M. R. KILBURN, C. HOESCHEN, M. KLEBER AND J. PETT-RIDGE. Chapter One -

- Advances in the Analysis of Biogeochemical Interfaces: NanoSIMS to Investigate Soil Microenvironments. In: *Advances in Agronomy*, 2013. **121**, S. 1-46.
- [Nampoothiri2010] NAMPOOTHIRI, K. MADHAVAN, NIMISHA RAJENDRAN NAIR, UND ROJAN PAPPY JOHN. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. In: *Biore-source technology*, 2010. **101**(22), S. 8493-8501. Doi: 10.1016/j.biortech.2010.05.092
- [Naqvi2017] NAQVI, SHOA, UND BRUNO M. MOERSCHBACHER. The cell factory approach toward biotechnological production of high-value chitosan oligomers and their derivatives: an update. In: *Critical reviews in biotechnology*, 2017. **37**(1), S. 11-25. Doi:10.3109/07388551.2015.1104289
- [OECD2003] N.N.: Introduction to the OECD guidelines for testing of chemicals section 3 part 1: Principles and strategies related to the testing of degradation of organic chemicals; Organisation for Economic Co-operation and Development; <http://www.oecd.org/chemicalsafety/testing/5598432.pdf> (Zugriff 22.04.2020)
- [Ouardad2012] OUARDAD, SAMIRA, ALAIN DEFFIEUX, UND FRÉDÉRIC PERUCH. Polyisoprene synthesized via cationic polymerization: State of the art. In: *Pure and Applied Chemistry*, 2012. **84**(10), S. 2065-2080. Doi: 10.1351/pac-con-12-02-05.
- [Peterson2016] PETERSON, BRITTANY F., UND MICHAEL E. SCHARF. "Lower termite associations with microbes: synergy, protection, and interplay." *Frontiers in microbiology* 7 (2016): 422. DOI: 10.3389/fmicb.2016.00422.
- [Russel2001] RUSSELL, J. B. UND J. L. RYCHLIK. Factors that alter rumen microbial ecology. In: *Science*, 2001. **292**(5519), S. 1119-1122. Doi: 10.1126/science.1058830.
- [Saling2020] SALING, PETER; GYUZELEVA, LORA; WITTSTOCK, KLAUS; WESSOLOWSKI, VICTORIA; GRIESSHAMMER, RAINER. Life cycle impact assessment of microplastics as one component of marine plastic debris. In: *Int J Life Cycle Assess*, 2020. **25**, S. 2008-2026. Doi:10.1007/s11367-020-01802-z.
- [Sarkar2020] SARKAR, B., UND S. MANDAL. Microbial Degradation of Natural and Synthetic Rubbers. In: *Microbial Bioremediation & Biodegradation*, 2020. S. 527-550. Doi: 10.1007/978-981-15-1812-6_21

- [Sattlewal2008] SATLEWAL, A., SONI, R., ZAIDI, M., SCHOUICHE, Y., GOEL, R. Comparative Biodegradation of HDPE and LDPE Using an Indigenously Developed Microbial Consortium. In: *Journal of Microbiological Biotechnology*, 2008. **18**(3), S. 477–482.
- [Schrempf2001] SCHREMPF, H. Recognition and degradation of chitin by streptomycetes. In: *Antonie Van Leeuwenhoek*, 2001. **79**(3-4), S. 285-289.
Doi:10.1023/a:1012058205158.
- [Schmidt2004] SCHMIDT, T.C. ET AL. Compound-specific stable isotope analysis of organic contaminants in natural environments: a critical review of the state of the art, prospects, and future challenges. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004. **378**, S. 283-300.
- [Schwarz2001] SCHWARZ, W. The cellulosome and cellulose degradation by anaerobic bacteria. In: *Applied microbiology and biotechnology*, 2001. **56**(5-6), S. 634-649.
Doi:10.1007/s002530100710
- [Slonczweski2012] SLONCZEWSKI, J. L. UND J. W. FOSTER. Mikrobiologie: eine Wissenschaft mit Zukunft. 2. Aufl., Springer Spektrum, 2012. ISBN-978-3827429094.
- [Sudhakar2008] SUDHAKAR, M.; DOBLE, MUKESH; MURTHY, P. SRIYUTHA; VENKATESAN, R. Marine microbe-mediated biodegradation of low- and high-density polyethylenes. In: *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2008. **61**(3), S. 203–213. Doi:10.1016/j.ibiod.2007.07.011.
- [Thielen2016] THIELEN, MICHAEL. Biokunststoffe. Grundlagen, Anwendungen, Märkte..1. Auflage. Polymedia Publ. (2012) Mönchengladbach.
- [Tokiwa2006] TOKIWA, Y. UND B. P. CALABIA. Biodegradability and biodegradation of poly (lactide). In: *Applied microbiology and biotechnology*, 2006. **72**(2), S. 244-251.
Doi:10.1007/s00253-006-0488-1
- [Tokiwa2009] TOKIWA, Y. ET AL. Biodegradability of plastics. In: *International journal of molecular sciences*, 2009. **10**(9), S. 3722-3742. Doi: 10.3390/ijms10093722
- [Tomasik2012] TOMASIK, P. UND D. HORTON. Enzymatic conversions of starch. In: *Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry*, 2012. **68**, S. 59-436.
Doi:10.1016/b978-0-12-396523-3.00001-4.
- [Topping2001] TOPPING, D. L. UND P. M. CLIFTON. Short-chain fatty acids and human colonic function: roles of resistant starch and nonstarch polysaccharides. In: *Physiological reviews*, 2001. **81**(3), S. 1031-1064.
Doi:10.1152/physrev.2001.81.3.1031

- [Tribedi2017] TRIBEDI, P. UND S. DEY. Pre-oxidation of low-density polyethylene (LDPE) by ultraviolet light (UV) promotes enhanced degradation of LDPE in soil. In: *Environmental Monitoring and Assessment*. 2017. **189**(12), S. 624. Doi: 10.1007/s10661-017-6351-2
- [Unden2017] UNDEN, G. Regulation von Katabolismus und Energiestoffwechsel. In: Fuchs G, Hrsg. *Allgemeine Mikrobiologie* 10., unveränderte Auflage. Stuttgart: Thieme; 2017. DoiI: 10.1055/b-005-143646.
- [Wahl2012] WAHL, A., SCHUTH, N., PFEIFFER, D., NUSSBERGER S. AND JENDROSSEK, D. PHB granules are attached to the nucleoid via PhaM in *Ralstonia eutropha*. In: *BMC Microbiology*, 2012. **12**(1):262. Doi:10.1186/1471-2180-12-262.
- [Watanabe2001] WATANABE, H., UND G. TOKUDA. Animal cellulases. In: *Cellular and Molecular Life Sciences CMLS*, 2001. **58**(9), S. 1167-1178. Doi: 10.1007/pl00000931
- [Wörner2019] WÖRNER, S. UND M. PESTER. Microbial succession of anaerobic chitin degradation in freshwater sediments. In: *Applied and environmental microbiology*, 2019. **85**(18), e00963-19. Doi: 10.1128/aem.00963-19
- [Yadav2020] YADAV, N. UND M. HAKKARAINEN. Degradable or Not? Cellulose Acetate as a Model for Complicated Interplay Between Structure, Environment and Degradation. In: *Chemosphere*, 2020. **265** (2021). Doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128731
- [Yang2015] YANG, Y. ET AL. Biodegradation and Mineralization of Polystyrene by Plastic-Eating Mealworms: Part 2. Role of Gut Microorganisms. In: *Environ. Sci. Technol.*, 2015. **49**, S.12087-12093.
- [Yikmis2012] YIKMIS, M. UND A. STEINBÜCHEL. Historical and recent achievements in the field of microbial degradation of natural and synthetic rubber. In: *Applied and Environmental Microbiology*, 2012. **78**(13), S. 4543-4551. Doi: 10.1128/aem.00001-12
- [Zumstein2018] ZUMSTEIN, M.T. ET AL. Biodegradation of synthetic polymers in soils: Tracking carbon into CO₂ and microbial biomass. In: *Science Advances*, 2018. **4**(7). Doi:10.1126/sciadv.aas9024