

Biologischer Abbau

PET-Recycling – mit Enzymen gegen die Plastikkrise

CHRISTIAN SONNENDECKER
ANALYTISCHE CHEMIE, UNIVERSITÄT LEIPZIG

Mass production of inert plastics based on mineral-oil has become a problem to our environment due to the lack of sustainable recycling options. PET however consists of hydrolysable ester bonds, which enables several strategies. One aspiring technology is based on the enzymatic hydrolysis of PET. The basic building blocks of the polymer can be recovered to close the recycling loop for PET.

DOI: 10.1007/s12268-022-1828-0
© Der Autor 2022

■ PET ist ein vielseitig einsetzbarer, synthetischer Polyesterkunststoff, welcher u. a. als Verpackungsmaterial für Lebensmittel oder als Textilfaser massenhaft Anwendung findet. Hierbei werden fossile Quellen als Rohstoffe für die Synthese eingesetzt. Erschaffen, um die Zeit zu überdauern, akkumulieren sich in die Umwelt eingetragene PET-Abfälle. Ein Großteil der PET-Produkte endet im besten Fall als Füllstoff, auf Deponien oder durch thermische Verwertung als Treibhausgas in der Atmosphäre [1]. Dabei ist PET aufgrund seiner chemischen Eigenschaften prädestiniert für eine Reihe an Recyclingoptionen. So kann es bspw. wieder einge-

schmolzen und neu geformt werden. Darunter leidet aber aufgrund oxidativer Kettenbrüche die Produktqualität, wodurch ein Downcycling entsteht. Durch chemisches Recycling ist es möglich, PET in seine Grundbausteine zu zerlegen und diese wieder in den Kreislauf zurückzuführen. Allerdings sind solche Technologien in der Regel aufgrund hoher Prozesskosten bisher oft nicht ökonomisch [1].

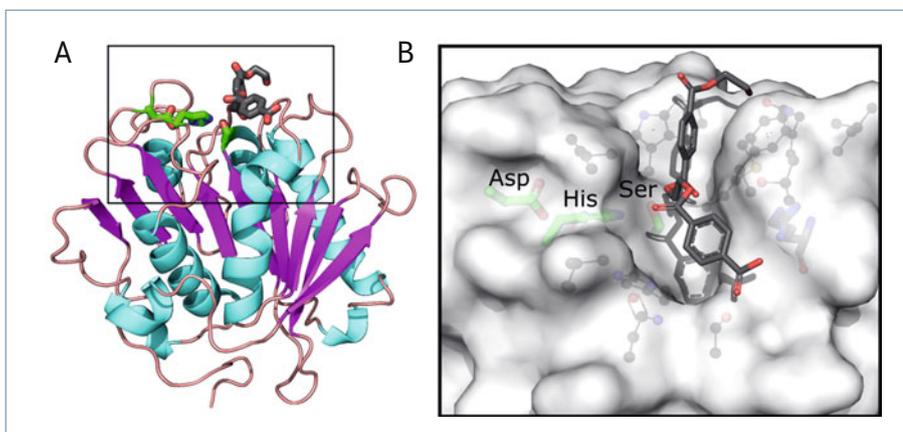
Möglichkeiten und Limitationen für enzymatisches Recycling

Im Gegensatz zu PE, PP, PS oder PVC, welche ein unreaktives Rückgrat aus gesättigten

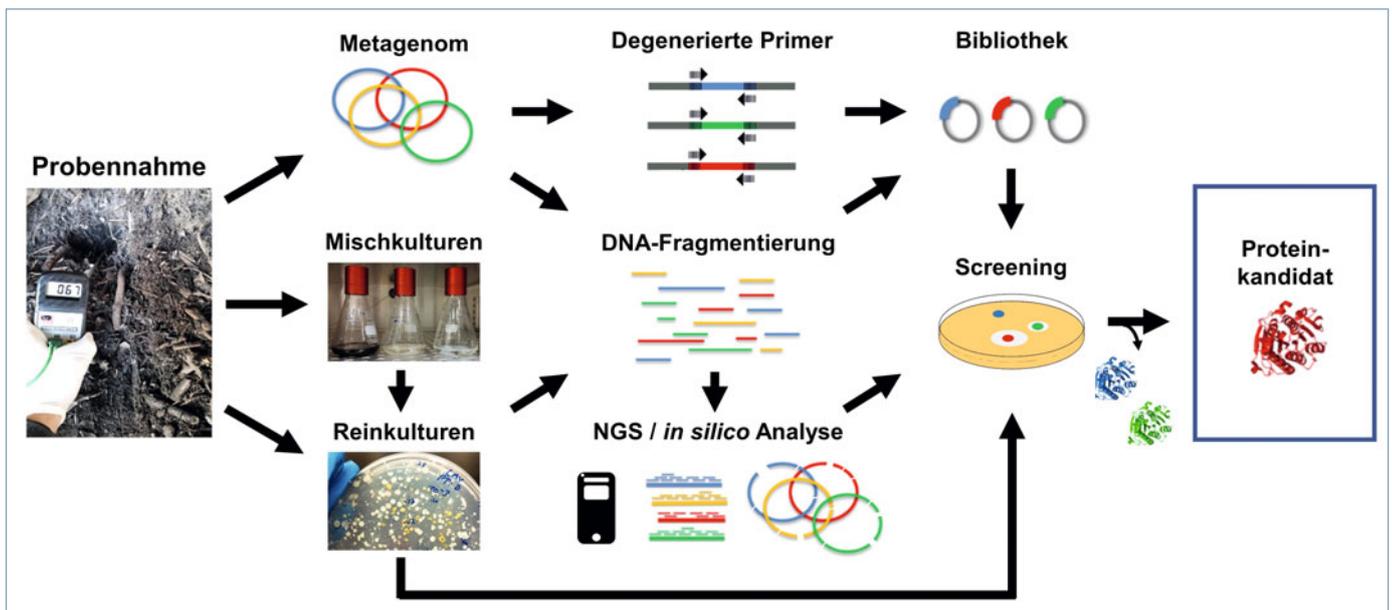
Kohlenwasserstoffen besitzen, wird PET über die Veresterung von Terephthalsäure (TA) und Ethylenglykol (EG) gewonnen. Die Chemie des Lebens arbeitet ebenfalls gern mit Esterbindungen: Ein Beispiel sind spezielle Esterasen, welche die hydrolytische Spaltung des pflanzlichen Polyesters Cutin katalysieren. Manche dieser Enzyme können auch PET als Substrat verwenden. Hierbei bindet das Enzym an die PET-Kette und ein katalytisches Serin greift die Esterbindung an (**Abb. 1**). PET kann von einigen dieser Carboxylesterasen erkannt und angegriffen werden, allerdings gibt es hier einige Barrieren zu überwinden. Die linearen Polymerketten lassen sich nämlich in einem amorphen (Schalenverpackungen) oder teilkristallinen (Flaschen, Fasern) Zustand anordnen. Weiterhin macht die Aromatenstruktur von PET die Ketten starr und die amorphe Phase wird erst nahe der Glasübergangstemperatur (T_g , ca. 70 °C in wässriger Lösung) ausreichend flexibel für einen effizienten enzymatischen Angriff [2]. Dagegen ist die kristalline Phase aufgrund der kompakten Packung vor dem enzymatischen Abbau geschützt. Daher kann nur recht amorphes PET direkt enzymatisch abgebaut werden. Hierfür müssen die Enzyme den hohen Temperaturen nahe der T_g von PET trotzen.

Die Natur bietet uns eine Lösung

PET-spaltende Carboxylesterasen finden sich in einer Reihe von Mikroorganismen, typischerweise bei Destruenten, welche komplexes pflanzliches Material verwerten [3]. Daher eignen sich Komposthaufen hervorragend für die Suche nach neuen Enzymkandidaten (**Abb. 2**), da hier nicht nur pflanzliches Material verrottet, sondern die vorzufindenden Temperaturen in dem Bereich der T_g von PET liegen. Bis heute wurden eine Reihe PET-degradierender Enzyme beschrieben, wie die bekannte mesophile PETase aus dem Proteobakterium *Ideonella sakaiensis*. Jedoch sind vor allem die thermostabilen Enzyme von Aktinomyceten von Interesse für biologisches Recycling [4]. Bis heute wurden vier hocheffiziente Enzyme beschrieben, die einer



▲ **Abb. 1:** Struktur einer PET-spaltenden Hydrolase. **A,** Sekundärstrukturmodell von PHL7. **B,** Oberflächenmodell der Bindetasche mit PET-Dimer. Die katalytische Ser-His-Asp-Triade ist grün dargestellt.



▲ **Abb. 2:** Auf der Suche nach neuen Enzymen. Misch- oder Reinkulturen werden direkt auf Aktivität geprüft. Die isolierte Metagenom-DNA einer Umweltprobe wird zur Generierung von Bibliotheken genutzt. Mithilfe eines Expressionssystems wird auf Aktivität geprüft. Next Generation Sequencing (NGS) gibt durch das massenhafte Lesen der Proben-DNA einen tiefen Einblick. Nach der *in silico*-Analyse müssen die Gene zunächst synthetisiert werden.

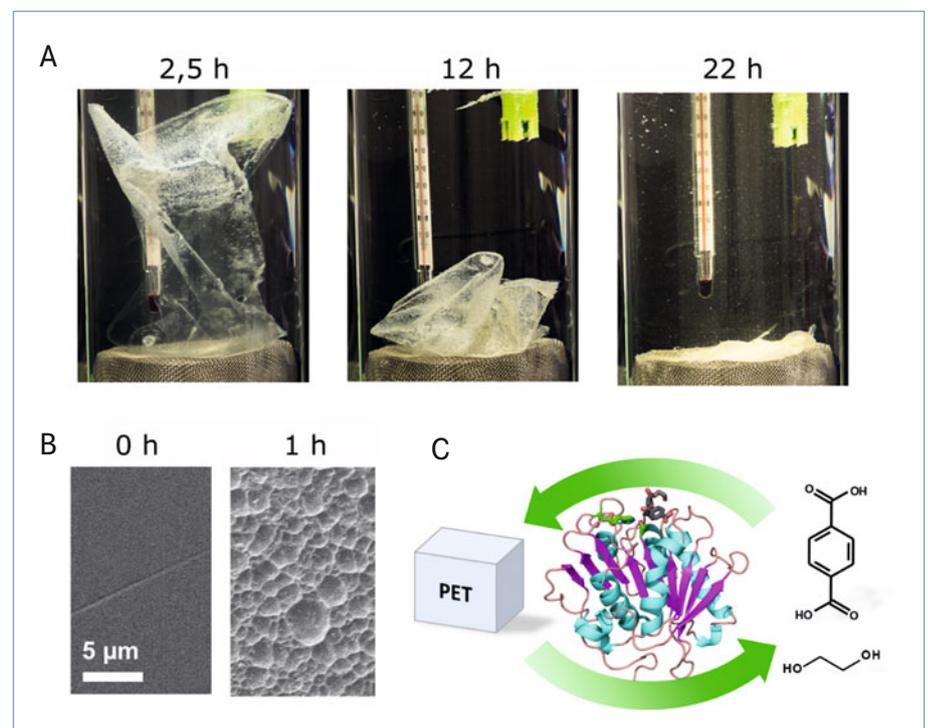
Reaktionstemperatur von 70 °C standhalten können: Ein fungales Enzym aus *Humicola insolens* [2] sowie drei bakterielle Enzyme aus Metagenomen (LCC, BhrPETase und PHL7 [5]), deren Spenderorganismen nicht bekannt sind.

Informationen über das Zielprotein bekannt sind, desto besser lassen sich Suchalgorithmen, wie Hidden-Markov-Modelle, optimieren [7]. Die Analyse der gefilterten Baupläne enthüllt auch viele weitere wertvolle Informationen, wie beispielsweise die taxonomische

Verteilung oder potenzielle Stoffwechselwege der Lebensgemeinschaft. Auch aus Metagenomen assemblierte Genome können aus den DNA-Reads zusammengesetzt werden, wodurch ein wenig mehr Licht auf die Terra incognita des Mikrokosmos fällt (**Abb. 2**).

Neue Baupläne aus Metagenomen

Es wird vermutet, dass nur ein kleiner Anteil des Mikrokosmos unter Laborbedingungen kultivierbar ist. Durch die Isolation von Kulturen geht somit ein Großteil der Information der mikrobiellen Lebensgemeinschaft verloren. Für Anwendungen in der Umweltsanierung sind lebende Gemeinschaften allerdings von besonderer Bedeutung. Diese lassen sich durch selektive Prozesse für den späteren Einsatz trainieren und somit anpassen. Für die Suche nach neuen Enzymkandidaten lohnt sich jedoch ein Blick ins Unbekannte. Die Extraktion der Gesamt-DNA einer Umweltprobe (metagenomische DNA) und deren Analyse macht es möglich. Diese Misch-DNA kann beispielsweise in kleinere Fragmente geschnitten und nach rekombinanter Expression auf Aktivität geprüft werden (**Abb. 2**). Alternativ kann eine derartige DNA-Bibliothek auch anhand degenerierter Primer, welche an konservierte Bereiche der entsprechenden Gene binden, abgeleitet werden [5]. Durch die rapide Entwicklung auf dem Gebiet der DNA-Sequenzierung ist es problemlos möglich, die metagenomische DNA im großen Umfang zu lesen [6]. Je mehr



▲ **Abb. 3:** Enzymatische PET-Hydrolyse. **A,** Depolymerisation einer PET-Thermoform in einem 1-Liter-Reaktor mit PHL7. **B,** Elektronenmikroskopie eines PET-Films vor und nach einstündiger Enzymbehandlung mit PHL7. **C,** geschlossener PET-Kreislauf durch enzymatische Depolymerisation.

Schneller, stabiler, effizienter

Die ersten PET-hydrolysierenden Enzyme wurden bereits 2005 beschrieben [8]. War vor einigen Jahren nur ein partieller Abbau von amorphen PET-Filmen über Tage oder Wochen möglich, so gelingt heute schon in weniger als einem Tag der quantitative Abbau eines PET-Films mit typischer Schichtdicke von etwa 0,25 Millimeter (**Abb. 3A, B**). Die Monomere können anschließend gereinigt und für die Synthese von neuem PET eingesetzt werden (**Abb. 3C**). Diese Fortschritte konnten vornehmlich aufgrund der Entdeckung neuer hochaktiver Enzyme bzw. deren Optimierung erreicht werden [2, 5, 9]. Neben der Reaktionszeit spielen aber auch Faktoren wie Selektivität, Energieverbrauch und Umweltverträglichkeit eine wichtige Rolle. Auch hier können die Enzyme punkten. Außerdem können Eigenschaften der Enzyme, wie Aktivität, Stabilität oder Bindungsverhalten, durch Protein Engineering manipuliert und somit an den Prozess angepasst werden.

Vom Labor in die Industrie

Bereits jetzt liegen hocheffiziente Biokatalysatoren vor und die Technologie wird für verschiedene Anwendungszwecke erprobt. Die französische Firma Carbios arbeitet seit einiger Zeit bereits mit einer Pilotanlage. Dieser Prozess verwendet hochwertige PET-Flakes als Ausgangsmaterial, welche zunächst durch einen Schmelzprozess und anschließender Cryomahlung in ein amorphes Pulver überführt werden [9]. Die aufwendige Vorbehandlung und die hohe Nachfrage des Ausgangsmaterials treiben jedoch

die Prozesskosten nach oben [10]. Alternativ können PET-Ströme fokussiert werden, welche sich nur bedingt oder nicht mehr für mechanisches Recycling eignen. Auch Mehrschichtverpackungen rücken somit in den Fokus des enzymatischen Recyclings. Die Enzymtechnologie wird danach streben, solche Nischen im Recyclingmarkt zu besetzen. Die Suche nach neuen Enzymkandidaten und deren Optimierung gibt uns somit die Hoffnung – und die Chance – der Plastikkrise mit nachhaltigen Ansätzen zu begegnen. Es ist denkbar, dass geschlossenes PET-Recycling durch die Kombination aus mechanischem, chemischem und biologischem Recycling erreicht werden kann.

Danksagung

Ich danke allen Kollegen, u. a. Ronny Frank für die Bereitstellung von Abb. 3B. Weiterhin bedanke ich mich für EU-Fördermittel von BBI JU (ENZYCLE Projekt, Nr. 887913 und bei dem SMWK (MIPLACE Projekt, Nr. 100387903). ■

Literatur

- [1] Eunomia im Auftrag von Zero Waste Europe (2022) „How circular is PET?“. Online: <https://zerowasteurope.eu/library/how-circular-is-pet/>
- [2] Ronkvist ÅM, Xie W, Lu W et al. (2009) Cutinase-catalyzed hydrolysis of poly(ethylene terephthalate). *Macromolecules* 42: 5128–5138
- [3] Chen S, Su L, Chen J, Wu J (2013) Cutinase. Characteristics, preparation, and application. *Biotechnol Adv* 31: 1754–1767
- [4] Kawai F, Kawabata T, Oda M (2020) Current state and perspectives related to the polyethylene terephthalate hydrolases available for biorecycling. *ACS Sustain Chem Eng* 8: 8894–8908
- [5] Sonnendecker C, Oeser J, Richter PK et al. (2021) Low carbon footprint recycling of post-consumer PET plastic with a metagenomic polyester hydrolase. *ChemSusChem* 15: e20210106

- [6] Quince C, Walker AW, Simpson JT et al. (2017) Shotgun metagenomics, from sampling to analysis. *Nat Biotechnol* 35: 833–844
- [7] Danso D, Schmeisser C, Chow J et al. (2018) New insights into the function and global distribution of polyethylene terephthalate (PET)-degrading bacteria and enzymes in marine and terrestrial metagenomes. *Appl Environ Microbiol* 84: e02773-17
- [8] Müller RJ, Schrader H, Profe J et al. (2005) Enzymatic degradation of poly(ethylene terephthalate): rapid hydrolyse using a hydrolase from *T. fusca*. *Macromol Rapid Commun* 26: 1400–1405
- [9] Tournier V, Topham CM, Gilles A et al. (2020) An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles. *Nature* 580: 216–219
- [10] Singh A, Rorrer NA, Nicholson SR et al. (2021) Techno-economic, life-cycle, and socioeconomic impact analysis of enzymatic recycling of poly(ethylene terephthalate). *Joule* 5: 2479–2503

Funding note: Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.
Open Access: Dieser Artikel wird unter der Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz veröffentlicht, welche die Nutzung, Vervielfältigung, Bearbeitung, Verbreitung und Wiedergabe in jeglichem Medium und Format erlaubt, sofern Sie den/die ursprünglichen Autor(en) und die Quelle ordnungsgemäß nennen, einen Link zur Creative Commons Lizenz beifügen und angeben, ob Änderungen vorgenommen wurden. Die in diesem Artikel enthaltenen Bilder und sonstiges Drittmaterial unterliegen ebenfalls der genannten Creative Commons Lizenz, sofern sich aus der Abbildungslegende nichts anderes ergibt. Sofern das betreffende Material nicht unter der genannten Creative Commons Lizenz steht und die betreffende Handlung nicht nach gesetzlichen Vorschriften erlaubt ist, ist für die oben aufgeführten Weiterverwendungen des Materials die Einwilligung des jeweiligen Rechteinhabers einzuholen. Weitere Details zur Lizenz entnehmen Sie bitte der Lizenzinformation auf <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>.



Korrespondenzadresse:

Dr. Christian Sonnendecker
 Analytische Chemie
 Universität Leipzig
 Johannisallee 29
 D-04 103 Leipzig
christian.sonnendecker@uni-leipzig.de