

Migulatoren – funktionale Minerale mit bioregulativen Eigenschaften

Dr. Walter Somitsch

Ingenieurbüro für Umweltbiotechnologie, Wien

Die ständig steigende wirtschaftliche Bedeutung von biologisch aktiven Substanzen führte nun zu technologischen Entwicklungen, in denen auf Basis von natürlichen Industriemineralien spezifische bioregulatorische Funktionen erzeugt werden. Die als Migulatoren bezeichneten mineralischen Bioregulatoren werden bereits in so verschiedenen Bereichen wie der Umweltmikrobiologie, der Landwirtschaft, Kulturtechnik und Wasserwirtschaft mit großem Erfolg eingesetzt.

HISTORISCHE ENTWICKLUNG

Bioaktive Stoffe sind allgemein bekannt aus der Pharmazie, in der sie für medizinische oder veterinärmedizinische Zwecke erzeugt werden. Es sind durchwegs chemische Verbindungen, die ihre Wirkung in wässriger Lösung entfalten, indem sie in molekularer Form biochemische Reaktionen eingehen. Eine Ausnahme stellen neuartige bioaktive Materialien dar, die Stützfunktionen übernehmen (Kokubo et al. 2003). Als bioaktive Substanzen können all jene Substanzen bezeichnet werden, die eine reproduzierbare Wirkung auf biologische Systeme ausüben. Im weiteren Sinn umfasst diese Gruppe auch Nahrungsmittel bzw. Nährstoffe. Eine bioregulative Funktion liegt allerdings erst dann vor, wenn der Einsatz zur gezielten Regulation biologischer Systeme erfolgt.

Mit dem Aufkommen der bioanorganischen Chemie und den Fortschritten in der Grundlagenforschung über Prozesse an katalytisch wirkenden Oberflächen Ende der 80er Jahre des letzten Jahrhunderts wurde auch das Interesse an den Wechselwirkungen mineralischer Oberflächen mit biologischen Systemen geweckt. In der Medizintechnik fanden sich Anwendungsfelder etwa bei der Entwicklung von Prothesen oder der Behandlung von Zahn-Plaques, in der Materialwissenschaft wurden die Phänomene Verwitterung und Korrosion durch mikrobielle Biofilme thematisiert (Palmer 2009; Costerton 2004).

Die neuen Möglichkeiten zur Produktion und Analytik von Nanopartikeln ab den 90er Jahren zeigten bisher am deutlichsten, dass sich bioregulative

Funktionen auch von partikulären Materialien ausüben lassen, wenngleich noch keine Anwendungen auf Basis natürlicher Minerale entwickelt wurden.

Die Fortschritte in der Forschung führten zu einem besseren Verständnis bereits existierender Anwendungen in der Umwelttechnik wie biologische Fließ- oder Festbettreaktoren. Bis heute werden auf diesem Gebiet neben Polymeroberflächen hauptsächlich Minerale eingesetzt, bei denen lediglich deren spezifische Oberflächeneigenschaften genutzt werden, wie z.B. bei Carbonaten und Hydroxylapatit.

Eine neue Generation von bioaktiven Mineralen nutzt nicht nur deren Oberfläche, sondern das Material selbst zur Steuerung bzw. Regulierung von biologischen Vorgängen. Minerale mit dieser Eigenschaft besitzen z.B. in einer kristallinen Gerüststruktur eingebettet eine zweite Fraktion von mobilen Stoffanteilen, die an der Wechselwirkung zwischen Mineral und biologischem Objekt selbst teilnimmt, wodurch regulative Vorgänge wesentlich verstärkt werden können. Diese Art von mineralischen Bioregulatoren wird als Migulatoren bezeichnet.

ANFORDERUNGEN AN DIE BIOREGULATION

Bioregulation liegt vor, wenn das Verhalten eines biologischen Systems durch einen Eingriff von außen gesteuert wird, und die Steuerung wesentlich über rückkoppelnde Wechselwirkungen erfolgt. In erster Linie erfolgen diese Wechselwirkungen durch Aufnahme und Abgabe von Stoffen, die den Primär- oder Sekundärstoffwechsel betreffen, aber auch von Signalstoffen. Im Falle von mehrzelligen Eukaryonten können dies Hormone sind, bei Einzellern wie Bakterien sind es Signalstoffe. Ein Stoffaustausch liegt auch dann vor, wenn das chemische Milieu des biologischen Systems gesteuert werden soll, beispielsweise durch Veränderung des pH-Wertes oder der Salinität. Die Stabilisierung dieser Parameter bei vorgegebenen Werten durch Pufferung sind typische Beispiele für Regulation.

Mineralische Bioregulatoren sollen darüber hinaus eine zweite wichtige Art von Wechselwirkungen aufweisen: den direkten (räumlichen) Kontakt des biologischen Systems mit der mineralischen Oberfläche. Dadurch werden zwei wesentliche Effekte realisiert: die Förderung der Ausbildung von Aggregaten und die Schaffung von mikroklimatischen Zonen an den Kontaktstellen. Die Aggregatbildung ist meist bei einzelligen Systemen relevant und führt zur Biofilmbildung. Mikroklimatische Zonen verstärken durch das große Massenverhältnis von Klimazonenmasse zu Mineralmasse den regulatorischen Effekt dramatisch in der Klimazone. Dies kann im Einzelfall so weit gehen, dass die chemischen Bedingungen in dieser Zone nahezu unbeeinflusst von der Umgebung sind.

Die Anforderungen an die Oberfläche des Bioregulators können beträchtlich komplex sein. Zunächst bestimmt die Rauigkeit, wie viel Oberfläche tatsächlich zur Verfügung steht. Hohe Porosität ist oft erwünscht, da sie die Oberfläche vergrößert und die Ausbildung von Klimazonen begünstigt. Beide Parameter sind in Abhängigkeit von den Größenverhältnissen des biologischen Systems und seiner Textur zu bewerten.

Im Zusammenhang mit der Oberfläche steht die Partikelgröße des Mineralischen Bioregulators. Sie sollte meist möglichst gering sein, um die Mobilität der Partikel zu gewährleisten, andererseits aber genügend groß sein, um das o.g. Massenverhältnis vorteilhaft ausnutzen zu können. Natürliche Minerale müssen durch Mahlung üblicherweise erst zerkleinert werden, um geeignete Partikelgrößen zu erreichen. Die Optimierung der richtigen Korngrößenverteilung ist daher ein wesentlicher Erfolgsfaktor.

Schließlich spielt der elektrische Ladungszustand an der Oberfläche eine große Rolle. Er bestimmt die Hydrophilie und das Zeta-Potenzial, die beide maßgeblich die Adsorptions- und Adhäsionseigenschaften bestimmen. Gleichnamige Ladungen von mineralischer und biologischer Oberfläche stoßen einander ab, wohingegen Van-der-Waals-Kräfte und hydrophobe Wechselwirkungen anziehend wirken. Über die tatsächliche Anhaftung in der jeweiligen Situation entscheiden die beiden Oberflächen und die Flüssigkeit dazwischen. Die komplexen Zusammenhänge sind in der erweiterten DLVO-Theorie zusammengefasst (Hermanson 1999).

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN VON MIGULATOREN

Als Ausgangsstoffe für Migulatoren dienen idealerweise bestimmte natürliche Zeolithe, da deren Kristallstruktur und Zusammensetzung den Anforderungen an die Bioregulation am ehesten entgegenkommt. Zeolithe besitzen eine dreidimensionale alumosilikatische Gerüststruktur mit röhren- oder käfigförmigen Strukturformen, in denen sich eine mobile, austauschbare Fraktion von Kationen, Wasser und kleinen polaren Molekülen befindet. Art und Menge der mobilen Fraktion ergeben sich aus der Geometrie dieser Nanoporen sowie aus seiner Austauschkapazität und Absorptionsfähigkeit (Armbruster und Gunter 2001). Einer der wesentlichen Vorteile natürlicher Zeolithe gegenüber den synthetischen Pendanten ist die im Ausgangszustand vorliegende Zusammensetzung der mobilen Phase, die bereits einige bioregulative Funktionen wahrnehmen kann wie z.B. die pH-Pufferung oder die Förderung des Biofilmwachstums (durch die Abgabe von 2-wertigen Kationen wie Calcium oder Magnesium). Verglichen mit anderen säureregulierenden Stoffen wie Hydrotalcit bieten bestimmte natürliche Zeolithe den Vorteil, dass sie zusätzlich gegenüber Basizität wirksam sind, da sie gleichzeitig Brønsted-Säure- und -Basenfunktionen aufweisen (Contescu und Schwarz 1999).

Diese Eigenschaft geht beim natürlichen Zeolith *Klinoptilolith* einher mit der Präsenz von Lewis-Säure- und -Basenstellen, die maßgeblich die elektrische Ladungsverteilung an der Oberfläche bestimmt. Im physiologischen Milieu überwiegen die negativen Ladungen und resultieren in einem Zeta-Potenzial von ca. -30 mV (Ersoy und Celik 2002). Durch geeignete Maßnahmen wie der Absättigung von Ladungen, der Erzeugung zusätzlicher Ladungen durch Bruch oder der sorgfältigen Auswahl von Begleitmineralen können im Zuge der Produktion von Migulatoren die Oberflächeneigenschaften an die jeweilige Anwendung angepasst werden – ein Prozess, der vielfach als Aktivierung bezeichnet wird.

Eine für viele Applikationen besonders nützliche Eigenschaft von Migulatoren ist deren hohe Porosität, die durch das Vorhandensein von Makro-, Meso-, Mikro- und Submikroporen nahezu kontinuierlicher Porengrößenverteilungen bestimmt wird (Tsitsishvili et al. 1992). Bereits in einigen zeolithischen Ausgangsmaterialien findet sich eine Porosität von bis zu 30%, die sowohl zur Aufnahme der

mobilen Phase als auch zum Aufwuchs von Mikroorganismen eingesetzt werden kann. Die spezifische Oberfläche beträgt in Migulatoren mehrere hundert m^2/g und resultiert in einer außergewöhnlich hohen biologischen Reaktivität.

BIOFILME UND MIGULATOREN

Mikrobielle Biofilme entstehen, wenn Mikroorganismen auf feste Oberflächen aufwachsen und dort Kolonien bilden, die oft zu einem dichten und vielen Schichten dicken Überzug führen, der freilich eine sehr komplexe Struktur aufweisen kann, die in einigen Aspekten der Organisation einer Stadt ähnlich ist (Picioreanu et al. 2004). In vielen umweltmikrobiologischen Prozessen wie beispielsweise in der anaeroben Vergärung sind die Ausbildungen von Biofilmen und Schlammflocken notwendige Bestandteile der Prozesse.

Der Einsatz von Migulatoren fördert zum einen die Ausbildung der Biofilme, zum anderen stabilisiert er sie. Werden Migulatoren auf Basis von Klinoptilolith gewählt, bilden sich die Biofilme auf der Oberfläche und in den Poren des Migulatorenkorns aus und repräsentieren Mikroökosysteme, die unbeschadet der äußeren Bedingungen unter kontrollierten Bedingungen hohes Wachstum und Stoffwechselaktivität aufweisen. Hemmstoffe wie Ammoniak werden vom Migulatorenkorn absorbiert. Wird die mobile Phase des Migulators zusätzlich mit Spurenelementen versehen, werden diese dosiert an den Biofilm abgegeben und gewährleisten damit einen Teil seiner Nährstoffversorgung. Für die anaerobe Vergärung zur Biogasproduktion konnte dadurch makroskopisch eine signifikante Aktivitätssteigerung festgestellt werden (Weiß et al. 2010). Auch in aeroben mikrobiellen Systemen wie der Abwassertechnik konnten ähnliche Effekte zur Biofilmbildung beim Einsatz von Migulatoren beobachtet werden.

MIGULATOREN IN DER LANDWIRTSCHAFT

Das natürliche Zeolithmineral Klinoptilolith wird bereits seit mehreren Jahrzehnten in verschiedenen Bereichen der Landwirtschaft eingesetzt. Vorzugsweise dort, wo geologische Lagerstätten genutzt werden, wurden intensive Forschungen betrieben, wie in Osteuropa, USA, Australien, Korea und Japan (Mumpton 1999; Lefcourt und Meisinger 2001; Kusa et al. 2002; Kyriakis et al. 2002; Sardi et al. 2002; Milic et al. 2005; Papaioannou et al. 2005; Cai et al. 2007). Bedingt durch seine hervorragenden Aufnahmekapazität für Ammonium,

die alle anderen anorganischen Materialien übertrifft, und für 2-wertige Metallionen ist es überall dort von Nutzen, wo Ammonium entfrachtet oder zugeführt werden muß. Dies ist bei einer Vielzahl an biologischen Prozessen der Fall, da Stickstoff einer der chemischen Hauptbestandteile von biologischem Material ist und bei seiner Zersetzung immer Ammonium entsteht. Bei hohen pH-Werten $> \text{pH } 8$ wird Ammonium reversibel in Ammoniak umgewandelt, ein geruchsintensives und toxisches Gas.

Für Migulatoren auf Klinoptilolith-Basis ergeben sich daher in der Landwirtschaft mehrere Funktionen: Lieferant von Ammonium als Stickstoff-Nährstoff, Geruchsabsorption und Entgiftung bei biologischen Zersetzungsprozessen, wie etwa in der Verdauung oder anaeroben Vergärung. Diese Funktionen sind nicht ausschließlich auf Ammonium beschränkt, sondern umfassen auch weitere Stoffe: Bei den Nährstoffen sind es z.B. Kalium und Spurenelemente, bei der Geruchsabsorption sind es aromatische Verbindungen, flüchtige Fettsäuren und organische Sulfide, bei der Entgiftung werden Schwermetalle entfrachtet.

Darüber hinaus kann die starke Wasserhaltekapazität von Migulatoren genutzt werden, um je nach Feuchtegrad des Migulators mikrobielles Wachstum zu fördern oder zu reduzieren. Im zweiten Fall erfolgt ein Wasserentzug des biologischen Systems durch den Migulator und unterbindet das Wachstum unerwünschter Keime.

Aufgrund der multifunktionellen Eigenschaften der Migulatoren werden diese bereits vereinzelt in der Landwirtschaft als Bodenhilfsstoff zur wirkungsvollen Nährstoffnutzung und Bodenverbesserung, als Futtermittelzusatz zur Stärkung der Vitalität durch Schadstoffbindung, als Geruchsbindemittel, als Hilfsmittel zur Nutztierhygiene sowie als Zusatzstoff zur Gülleverarbeitung und -veredelung eingesetzt.

AUSBLICK

Neben der Landwirtschaft und Biogastechnologie sind weitere Einsatzgebiete für Migulatoren die Wasser- und Abgasreinigung sowie die Kulturtechnik mit Kompostierung und Teichbau. Migulatoren werden auch in der Analyse von Gülle, Gärresten und Böden als funktionale Trägermaterialien eingesetzt.

Die vielfältigen Möglichkeiten zur wirtschaftlichen Nutzung von Migulatoren werden derzeit hauptsächlich von IPUS GmbH, einem Unternehmen

aus Österreich genutzt, das auch die Forschung an Migulatoren dominiert. Den weltweit deutlichen Bestrebungen zu nachhaltigen Produkten, die den Eingriff in Ökosysteme möglichst gering halten und ihre natürlichen Stärken nutzen, zufolge kann eine rasche Verbreitung der Migulator-technologie erwartet werden.

LITERATUR

- Armbruster T., Gunter M.E.: Crystal structures of natural zeolites. *Rev. Mineralog. Geochem.* **45**: 1-67 (2001).
- Cai L., Koziel J.A., Liang Y., Nguyen A.T., Xin H.: Evaluation of zeolite for control of odorants emissions from simulated poultry manure storage. *J. Environ. Qual.* **36**: 184-193 (2007).
- Contescu C.I., Schwarz J.A.: Acid-base behavior of surfaces of porous materials. In: Schwarz J.A., Contescu C.I. (Hrsg.): *Surfaces of nanoparticles and porous materials*, Marcel Dekker New York, Kap. 4, p.51-102 (1999).
- Costerton J.W.: A short history of the development of the biofilm concept. In: Ghannoum M.A., O'Toole G.A. (Hrsg): *Microbial biofilms*, ASM Press, Washington DC, p. 4-19 (2004).
- Ersoy B., Celik M.S.: Electrokinetic properties of clinoptilolite with mono- and multivalent electrolytes. *Microporous Mesoporous Mat.* **55**(3): 305-312 (2002).
- Hermansson M.: The DLVO theory in microbial adhesion. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces* **14**(1-4): 105-119 (1999).
- Kokubo T., Kim H.-M., Kawashita M.: Novel bioactive materials with different mechanical properties. *Biomaterials* **24**(13): 2161-2175 (2003).
- Kusa H., Ruzek P., Ciahotny K.: Soil application of zeolite (clinoptilolite) saturated by ammonia from waste air produced in the animal production. *10th Int. Conf. RAMIRAN 2002* p.183-186 (2002).
- Kyriakis S.C., Papaioannou D.S., Alexopoulos C., Polizopoulou Z., Tzika E.D., Kyriakis C.S.: Experimental study on safety and efficacy of the dietary use of a clinoptilolite-rich tuff in sows: a review of recent research in Greece. *Microporous Mesoporous Mat.* **51**: 65-74 (2002).
- Lefcourt A.M., Meisinger J.J.: Effect of adding alum or zeolite to dairy slurry on ammonia volatilization and chemical composition. *J. Dairy Sci.* **84**: 1814-1821 (2001).
- Milic D., Tofant A., Vucemilo M., Venglovsky J., Ondrasovicova O.: The performance of natural zeolite as a feed additive in reducing aerial ammonia and slurry ammonium ion concentration in the pig farm nursery. *Folia Veterin.* **49**(3): S23-S25 (2005).
- Mumpton F.A.: La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **96**: 3463-3470 (1999).
- Palmer R.J.: Oral bacterial biofilms – history in progress. *Microbiology* **155**: 2113-2114 (2009).
- Papaioannou D., Katsoulos P.D., Panousis N., Karatzias H.: The role of natural and synthetic zeolites as feed additives on the prevention and/or the treatment of certain farm animal diseases: A review. *Microporous Mesoporous Mat.* **84**: 161-170 (2005).
- Piciooreanu C., Kreft J.-U., van Loosdrecht M.C.M.: Particle-based multidimensional multispecies biofilm model. *Appl. Environ. Microbiol.* **70**(5): 3024-3040 (2004).
- Sardi L., Martelli G., Parisini P., Cessi E., Mordenti A.: The effects of clinoptilolite on piglet and heavy pig production. *Ital. J. Animal Sci.* **1**: 103-111 (2002).
- Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filizova L.D.: *Natural Zeolites*, Ellis Horwood Ltd, Chicester (1992).
- Weiß S., Tauber M., Somitsch W., Meincke R., Müller H., Berg G., Gübitz G.M.: Enhancement of biogas production by addition of hemicellulolytic bacteria immobilised on activated zeolite. *Water Research* **44**(6): 1970-1980 (2010).