

# Was Sie schon immer über die biologische Abbaubarkeit von Schmierstoffen und Fetten wissen wolten

Vincent Bouillon, Eurofins BfB Oil Research S.A.

---

Wir sind uns alle einig, dass Nachhaltigkeit für die Schmierstoffindustrie wichtig ist. Anstrengungen in diese Richtung sind im Gange und Schmierstoffe sind ein Teil der Lösung. Das Potenzial von Schmierstoffen, Reibung und Verschleiß zu reduzieren, Überhitzung zu verhindern, den Energieverbrauch zu senken und die Lebensdauer von Anlagen zu verlängern, ist für Unternehmen, die Schmierstoffe einsetzen, und für die Schmierstoffindustrie selbst von großem Nutzen.

---

Wir dürfen jedoch nicht vergessen, dass Schmierstoffe schädlich und gefährlich sein können und langfristige negative Auswirkungen auf die Umwelt haben können.

Ein kleiner Tropfen Schmierstoff kann eine große Menge Grundwasser verunreinigen und ungenießbar machen. Trotz der Bemühungen, Schmierstoffe zurückzugewinnen, wiederaufzubereiten und zu recyceln, werden schätzungsweise mehr als fünf Millionen Tonnen Schmierstoffe nicht ordnungsgemäß entsorgt und gelangen in die Umwelt.

Biologisch abbaubare Stoffe können aus der Kanalisation, aus Kläranlagen oder direkt aus der Umwelt entfernt werden, so dass sie nicht ins Grundwasser gelangen.

Dies macht die biologische Abbaubarkeit zu einer der wichtigsten Eigenschaften von Stoffen, wenn es

## Vincent Bouillon

Herr Bouillon hat einen Abschluss in Industrieller Chemie vom IPL Institut in Brüssel; er hat seine Ausbildung mit diversen Kursen am IFP erweitert.

Er ist einer der Gründer von BfB Oil Research. Hier war er 15 Jahre lang als technischer Leiter und

5 Jahre als Geschäftsführer tätig. Derzeit ist er Verkaufsleiter von Eurofins BfB Oil Research.

Eurofins BfB bietet seinen Kunden seit mehr als 25 Jahren analytische Dienstleistungen in den Bereichen Forschung, Analyse, Engineering und Umweltverträglichkeit von Industrie- und Automobilflüssigkeiten. Seit Dezember 2021 ist BfB Oil Research Teil von Eurofins.





darum geht, ihre potenzielle Umweltgefährdung zu beurteilen.

### Warum biologische Abbaubarkeit bewerten?

Die biologische Abbaubarkeit organischer Chemikalien beeinflusst die Auswirkungen auf die Umwelt und ist daher ein Schlüsselparameter zur Risikoabschätzung langfristiger Umweltschäden. Aus diesem Grund werden Daten zur biologischen Abbaubarkeit in vielen Verordnungen, Richtlinien, Gesetzen und Kennzeichnungen gefordert (VIDA, VGP, EEL, DSD, DPD, CLP, REACH, GHS, WGK, SDS, LCA, ...).



### Biologische Abbaubarkeit: Generelle Teststrategie

Die Prüfung der biologischen Abbaubarkeit von Chemikalien ist in eine dreistufige Gesamtprüfstrategie eingebettet:

- > Zunächst wird die aerobe biologische Abbaubarkeit in einem Screening-Test auf schnelle biologische Abbaubarkeit geprüft.
- > Ist das Ergebnis des Tests auf schnelle biologische Abbaubarkeit negativ, kann ein Simulationstest durchgeführt werden, um Daten zu erhalten, die die Abbaugeschwindigkeit in der Umwelt beschreiben. Alternativ oder zusätzlich kann ein Screening-Test zur inhärenten biologischen Abbaubarkeit durchgeführt werden, um Daten zur potenziellen biologischen Abbaubarkeit unter optimierten aeroben Bedingungen, z. B. in Kläranlagen, zu erhalten.
- > Schließlich kann die potenzielle biologische Abbaubarkeit unter anoxischen Bedingungen in einem Screening-Test zur anaeroben biologischen Abbaubarkeit untersucht werden.

### Verwendung des richtigen Begriffs

Viele Begriffe werden mit der biologischen Abbaubarkeit in Verbindung gebracht: primär, schnell/leicht, vollständig/abschließend. Alle diese Begriffe beziehen sich auf Prüfmethode und ihre Bedeutung ist in den OECD-Leitlinien klar definiert.

Unter **biologischem Primärabbau** versteht man die Veränderung der chemischen Struktur eines Stoffes, die durch eine biologische Wirkung hervorgerufen wird, wodurch der Stoff eine bestimmte Eigenschaft verliert. Laborversuche zur Bestimmung der Primärabbaubarkeit beruhen hauptsächlich auf der spezifischen Analyse des Abbaus der Prüfsubstanz oder der Konzentration der entstandenen Zwischenprodukte.

Ein positives Testergebnis ist zwar aussagekräftig, kann jedoch nicht als Beweis dafür angesehen werden, dass die Prüfsubstanz in der Umwelt schnell biologisch abgebaut wird.

Bei **inhärenten, potenziellen und intrinsischen Prüfmethode**n für die biologische Abbaubarkeit besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass ein Abbau stattfindet. Diese Prüfmethode ermöglichen eine längere Exposition der Prüfsubstanz mit Mikroorganismen und ein niedriges Verhältnis von Prüfsubstanz zu Biomasse, was die Wahrscheinlichkeit eines positiven Ergebnisses erhöht. Einige dieser Tests können auch mit Mikroorganismen durchgeführt werden, die bereits mit der Prüfsubstanz in Kontakt waren, was häufig zu einer Anpassung und damit zu einer deutlichen Erhöhung der Abbaurate führt.

Aufgrund der günstigen Bedingungen, unter denen diese Tests durchgeführt werden, kann bei an sich biologisch abbaubaren Chemikalien im Allgemeinen nicht von einem raschen Abbauprozess in der Umwelt ausgegangen werden.

Der **vollständige und aerobe biologische Abbau** bezieht sich auf den Abbaugrad, der erreicht wird, wenn die Prüfsubstanz vollständig von Mikroorganismen verwertet wird, was zur Bildung von Kohlendioxid, Wasser, Mineralsalzen und neuen mikrobiellen Zellbestandteilen (Biomasse) führt.

Diese Tests sind so streng, dass positive Ergebnisse sehr aussagekräftig sind und davon ausgegangen werden kann, dass die Chemikalie in der Umwelt schnell und vollständig biologisch abgebaut wird. In solchen Fällen sind weitere Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit der Chemikalien in der Regel nicht erforderlich.

**Simulationstests zur biologischen Abbaubarkeit** sind Untersuchungen, bei denen der Abbau in einer bestimmten Umgebung unter realistischen Bedingungen durchgeführt wird (einheimische Biomasse, Temperatur, Boden, Sedimente oder Oberflächen, die die Sorption der Chemikalie ermöglichen, und eine geringe Konzentration der Prüfsubstanz). Der biologische Abbau wird entweder durch Radiomarkierungsverfahren oder durch spezifische chemische Analysen gemessen.

Ein wichtiger Schritt beim Abbau von Chemikalien in der Umwelt ist häufig der abiotische Abbau, der Oxidation, Photolyse und Hydrolyse umfasst. Obwohl die eigentliche **abiotische Umwandlung** nur einen primären Abbau darstellt, können die Produkte dieser abiotischen Prozesse durch Mikroorganismen weiter biologisch abgebaut werden.

### Grundsatz der biologischen Abbaubarkeit und Prüfverfahren

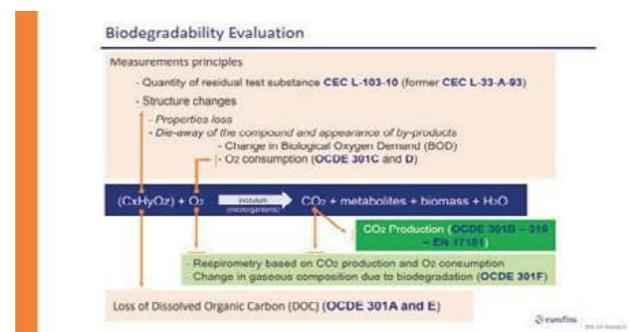
Eine Lösung oder Suspension der Prüfsubstanz in einem mineralischen Medium wird angereichert und 28 Tage lang unter aeroben Bedingungen im Dunkeln oder bei diffusem Licht beobachtet.

Die Menge an DOC in der Prüflösung, die auf die ursprüngliche Prüflösung zurückgeht, sollte im Ver-

gleich zur Menge an organischem Kohlenstoff, der auf die Prüfsubstanz zurückgeht, so gering wie möglich sein. Die spezifische endogene Aktivität der Prüflösung wird durch die parallele Durchführung von Blindversuchen mit Prüflösung, aber ohne Prüfsubstanz berücksichtigt, auch wenn die spezifische endogene Aktivität der Zellen in Gegenwart einer Chemikalie nicht genau der der spezifischen endogenen Kontrolle entspricht.

Parallel dazu wird eine Referenzsubstanz getestet, um die Funktionsweise der Verfahren zu überprüfen. Im Allgemeinen wird der Abbau durch die Bestimmung von Parametern wie DOC-Verlust, CO<sub>2</sub>-Produktion und Sauerstoffaufnahme sowie durch eine kontinuierliche Messung mit automatischen Respirometern überwacht. Die DOC-Messung wird manchmal zusätzlich zu einem anderen Parameter durchgeführt, normalerweise jedoch nur zu Beginn und am Ende des Tests. Die spezifische chemische Analyse kann auch verwendet werden, um den primären Abbau der Prüfsubstanz zu bewerten und die Konzentration der gebildeten Zwischenprodukte zu bestimmen.

Es folgt eine Zusammenfassung der Prüfmethode für die schnelle biologische Abbaubarkeit:



### Ergänzende Informationen über die biologische Abbaubarkeit von Schmierstoffen

#### Die am besten geeignete Prüfmethode für Schmierstoffe und Fette

Bei Schmierstoffen und Fetten handelt es sich in der Regel um schwer wasserlösliche organische Verbindungen, die als schwierige Prüfsubstanz eingestuft werden und einer besonderen Behandlung bedürfen, um zuverlässige Prüfergebnisse zu erzielen.

Die möglichen Prüfmethode beschränken sich zunächst auf die CO<sub>2</sub>-Produktion (OECD 301B oder gleichwertige Prüfmethode) und den Respirationstest (OECD 301F oder gleichwertige Prüfmethode);

Beim Respirationstest sollten die Formel der Prüfsubstanz und ihre Reinheit oder die relativen Anteile der Hauptbestandteile bekannt sein, um den ThOD (theoretischen Sauerstoffbedarf) berechnen zu können. Wenn der theoretische Sauerstoffbedarf (ThOD)

nicht berechnet werden kann, weil die Prüfsubstanz nicht ausreichend definiert ist, kann manchmal der CSB-Wert (Chemischer Sauerstoffbedarf) zur Berechnung des prozentualen Abbaus verwendet werden, wobei jedoch zu beachten ist, dass dies zu falschen Ergebnissen führen kann.

Die am besten geeignete Methode zur Prüfung der biologischen Abbaubarkeit von Schmierstoffen und Fetten basiert auf der CO<sub>2</sub>-Produktion; dies ist der Parameter, der in der neuesten Prüfmethode EN 17181 für vollständig formulierte Hydraulikflüssigkeiten verwendet wird.

### Beste Vorbereitung

Die ISO 10634 beschreibt, wie schwer wasserlösliche organische Verbindungen für die anschließende Bewertung ihrer biologischen Abbaubarkeit in einem wässrigen Medium aufzubereiten und zu behandeln sind.

Es werden einige Vorgehensweisen vorgeschlagen, wie z. B. direkte Zugabe, Dispergierung mit Ultraschall, Adsorption auf einem inerten Träger und Verwendung von Emulgatoren oder nicht biologisch abbaubaren Lösungsmitteln.

Die Durchführung von Prüfungen der biologischen Abbaubarkeit von Schmierstoffen und Fetten erfordert eine geeignete Methode, um die Bioverfügbarkeit der Prüfsubstanz zu ermöglichen, die Adsorption an den Wänden des Prüfkolbens zu verringern (direkte Zugabe), die chemische Struktur nicht zu verändern (Ultraschalldispersion), jegliche Kontamination durch den Träger und den Einfluss eines Lösungsmittels oder Emulgators zu vermeiden (Verwendung von Emulgatoren oder Lösungsmitteln) und die Homogenität so weit wie möglich aufrechtzuerhalten.

Die beste Technik für Öle und Fette ist daher die Aufbringung durch Adsorption auf einen neutralen Träger, gefolgt von der Verdampfung des verwendeten flüchtigen Lösungsmittels.

### Einflussfaktoren auf den aeroben biologischen Abbau

Einige Faktoren können den aeroben biologischen Abbau beeinflussen:

- > Verzweigung von Kohlenwasserstoffketten
- > Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe und Molekulargewicht
- > Entsättigung
- > Toxizität gegenüber Mikroorganismen
- > Sauerstoffhaltige Verbindungen
- > Stabilität (Photolyse – Hydrolyse – Flüchtigkeit)
- > Substrat (Träger – Bindungsstellen)
- > Umweltbedingungen
  - Temperatur
  - Druck

- Helligkeit
- Medium
- Vorhandensein von Nährstoffen
- pH-Wert
- > Grenzflächenspannung zu Wasser
- > Wirksamkeit von Mikroorganismen (enzymatische Fähigkeit zum Abbau der Substanz, Anpassung der Mikroorganismen)
- > Wasserlöslichkeit
- > Vermischung

### Umfang und Grenzen der Prüfverfahren

In den OECD-Leitlinien wird darauf hingewiesen, dass Prüfungen der biologischen Abbaubarkeit im Allgemeinen für reine Chemikalien vorgesehen sind; es ist jedoch wichtig, die schnelle biologische Abbaubarkeit von Gemischen strukturell ähnlicher Chemikalien, wie z. B. Öle und oberflächenaktive Stoffe (Tenside), zu untersuchen. Solche Stoffe treten häufig als Gemische von Komponenten mit unterschiedlichen Kettenlängen, Verzweigungsgraden und/oder -stellen oder Stereoisomeren auf, selbst in ihren reinsten Handelsformen.

REACH beschreibt UVCBs, d. h. Stoffe mit unbekannter oder variabler Zusammensetzung, komplexe Reaktionsprodukte oder biologische Materialien.

Aufgrund der hohen Anzahl von Einzelkomponenten, die eine Prüfung jeder einzelnen Komponente kostspielig und unpraktisch macht, sind Prüfungen der biologischen Abbaubarkeit von fertig formulierten Schmierstoffen relevant.

Außerdem ist die Schmierstoffformulierung eine Mischung aus Grundölen und verschiedenen Additivpaketen. Es ist sehr ungewöhnlich, dass der Hersteller der Additive den reinen Wirkstoff liefert, der eine andere chemische Struktur hat als das Grundöl, in dem er verdünnt ist, so dass die gleiche Konstellation für das Additivpaket und den formulierten Schmierstoff vorliegt.

Man muss auch an den Anwendungsbereich der Prüfverfahren für die biologische Abbaubarkeit denken, der es verbietet, den Test bei einer Konzentration durchzuführen, die für Mikroorganismen toxisch ist. Betrachtet man den Schmierstoff als Einzelkomponente und berücksichtigt die Konzentration des aktiven Additivs im Schmierstoff und die Testkonzentration, so wirken die Additivmoleküle möglicherweise nicht toxisch, wenn der fertig formulierte Schmierstoff getestet wird.

Was schließlich die Ökotoxizität angeht, so bezieht sich diese, wenn der Schmierstoff mit der Umwelt in Kontakt kommt, auf den gesamten Schmierstoff und nicht auf einzelne Bestandteile.

Die Prüfverfahren für Schmierstoffe und Fette, die auf der CO<sub>2</sub>-Produktion und dem O<sub>2</sub>-Verbrauch basieren, setzen die Kenntnis des gesamten organi-

schen Kohlenstoffs (TOC) bzw. des theoretischen Sauerstoffbedarfs (ThOD) voraus.

Der Anwendungsbereich beider Prüfverfahren ist auf organische Verbindungen beschränkt, die in der Prüfkonzentration für Mikroorganismen nicht toxisch sind. Außerdem darf das Prüfmaterial nicht aus der industriellen Abwasserbehandlung stammen und nicht an die Prüfsubstanz angepasst (vorexponiert) sein.

Prüfverfahren, die auf der CO<sub>2</sub>-Erzeugung basieren, sind nicht anwendbar für flüchtige Verbindungen und Verbindungen, die mehr als 5 % anorganischen Kohlenstoff (z. B. Karbonate) im Gesamtkohlenstoff enthalten.

### Gültigkeit der Prüfverfahren

Ein Test wird als gültig angesehen, wenn:

- > der Referenzwert am Tag 14 den Grenzwert erreicht
- > im Falle einer Toxizitätsprüfung der biologische Abbau am Tag 14 mehr als 25 % beträgt
- > die Differenz zwischen den Wiederholungen am Plateau (oder am Ende des 10-Tage-Fensters) weniger als 20 % beträgt
- > der kumulative CO<sub>2</sub>-Gehalt des Prüfmediums und der Luft weniger als 40 mg beträgt.

### Ungültigkeit der Prüfverfahren

Bei der Prüfung der biologischen Abbaubarkeit wird biologisches Material verwendet, das aus unterschiedlichem Ursprung besteht und nicht standardisiert ist. Dies ist sicherlich einer der Hauptgründe für die unterschiedlichen Ergebnisse.

Darüber hinaus erfordern schwer wasserlösliche organische Verbindungen unterschiedliche Präparationsmethoden, was die Schwankungen weiter erhöht.

Die Zunahme der Unsicherheiten der analytischen Bestimmungen von den Voruntersuchungsdaten bis zum 28-tägigen Endzeitraum hat weitere Auswirkungen auf die Schwankungen des Tests und führt zu einer Reproduzierbarkeit von bis zu 30 %.

Es ist anzumerken, dass die Schwankungen bei Prüfsubstanzen mit hoher oder niedriger biologischer Abbaubarkeit geringer sind.

Um die Schwankungen zu verringern, ist es beim Vergleich der biologischen Abbaubarkeit vieler Prüfsubstanzen eine bewährte Praxis, die Tests in der gleichen Serie unter Verwendung des gleichen Prüfmediums und der gleichen Vorbereitung durchzuführen; in diesem Fall können die Schwankungen der Testergebnisse in der Regel auf weniger als 10 % reduziert werden.

## Interpretation der Testergebnisse

### Schwellenwert

Die Dauer von 28 Tagen für die Prüfung der schnellen biologischen Abbaubarkeit wurde festgelegt, um den Mikroorganismen ausreichend Zeit zu geben, sich an die Chemikalie anzupassen.

Der Schwellenwert für den theoretischen Kohlendioxidgehalt (ThCO<sub>2</sub>) und den theoretischen Sauerstoffbedarf (ThOD) beträgt 60 %; dieser Wert gilt als Nachweis für schnelle biologische Abbaubarkeit.

Nach den OECD-Leitlinien kann bei Erreichen dieses Wertes davon ausgegangen werden, dass die Chemikalie in der Umwelt rasch und vollständig biologisch abgebaut wird.

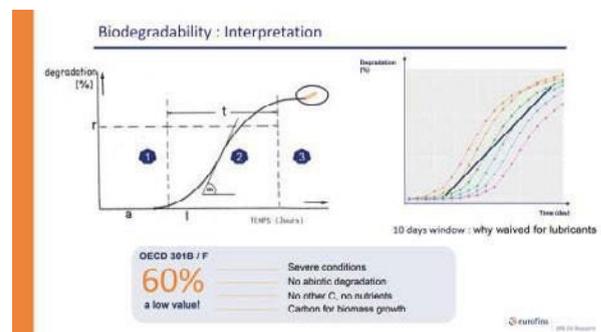
Ein biologischer Abbau von mehr als 20 % kann als Nachweis der inhärenten primären biologischen Abbaubarkeit angesehen werden. Zeigen die Ergebnisse der Prüfungen der biologischen Abbaubarkeit, dass das Kriterium der Abbaubarkeit fast erfüllt ist (d. h. ThOD oder ThCO<sub>2</sub> knapp unter 60 %), können diese Ergebnisse als Hinweis auf die inhärente biologische Abbaubarkeit verwendet werden.

**Ein Durchgangswert von 60 % (O<sub>2</sub>-Bedarf oder CO<sub>2</sub>-Entwicklung) mag niedrig erscheinen, zeigt jedoch eine vollständige Mineralisierung an, da davon ausgegangen wird, dass der restliche Kohlenstoff der geprüften Substanz in die wachsende Biomasse eingebaut wird.**

### Theoretische Kurve und 10-Tages-Fenster

Bei reinen Stoffen beginnt die theoretische Kurve des biologischen Abbaus mit einer Verzögerungsphase, d. h. dem Zeitraum von der Anzüchtung bis zum Erreichen eines Abbaus von etwa 10 %. Auf die Verzögerungsphase folgt die Abbauphase, d. h. die Zeit vom Ende der Verzögerungsphase bis zu dem Punkt, an dem 90 % des maximalen Abbaugrads erreicht sind (das Plateau).

Das 10-Tage-Fenster sind die 10 Tage, die unmittelbar auf die 10 % des biologischen Abbaus folgen, d. h. auf das Ende der Anlaufphase.



Die allgemeine Anforderung für alle Prüfungen der biologischen Abbaubarkeit ist das Bestehen der Prüfung innerhalb des 10-Tage-Fensters. Bei komplexen (UVCB), mehrkomponentigen Stoffen kann jedoch auf das Kriterium des 10-Tage-Fensters verzichtet und die Zeitspanne für das Bestehen der Prüfung auf 28 Tage verlängert werden.

Es ist davon auszugehen, dass ein schrittweiser biologischer Abbau der einzelnen Strukturen stattfindet, der zu einer Kurve ohne Knickpunkt führt, so dass das 10-Tage-Fenster nicht geeignet ist.

Es sollte jedoch von Fall zu Fall geprüft werden, ob eine Prüfung der biologischen Abbaubarkeit eines solchen Stoffes wertvolle Informationen über seine biologische Abbaubarkeit liefert oder ob stattdessen eine Prüfung der Abbaubarkeit sorgfältig ausgewählter Einzelkomponenten des komplexen Mehrkomponentensystems erforderlich ist.

## Fazit

Die biologische Abbaubarkeit ist ein Schlüsselparame- ter für die Bewertung des Risikos langfristiger schädlicher Auswirkungen auf die Umwelt.

Die Begriffe „vollständiger Abbau“, „schneller Ab- bau“ oder „vollständige Mineralisierung“ dürfen nur verwendet werden, wenn das Endstadium des Abbaus erreicht ist, das zur Bildung von Kohlendioxid, Was- ser, Mineralsalzen und neuer Biomasse führt; ein po- sitives Ergebnis (Pass-Stufe) bedeutet, dass die Che- mikalie in der Umwelt schnell und vollständig biologisch abgebaut wird.

UVCB, Schmiermittel oder Fette sind spezielle Medien, bei denen die beste Methode die CO<sub>2</sub>-Ent- wicklung ist und die beste Eintragungsmethode die Ad- sorption auf einem inerten Träger.

Viele Faktoren beeinflussen die biologische Ab- baubarkeit, und selbst wenn die Testbedingungen in einem Labortest versuchen, diese zu reduzieren, bleibt die Messunsicherheit groß. Der beste Weg, die Schwankungen bei der Prüfung zu begrenzen und be- stimmte Verbindungen zu vergleichen, besteht darin, die Prüfungen der biologischen Abbaubarkeit im glei- chen Labor mit dem gleichen Prüfmedium durchzu- führen.

Die Durchgangsrate von 60 % mag niedrig er- scheinen, zeigt jedoch eine starke Mineralisierung an, da ein Teil des Kohlenstoffs aus der Prüfsubstanz für das Wachstum der Biomasse verwendet wird.

Die Kurve des biologischen Abbaus von UVCBs, Schmierstoffen und Fetten ähnelt in der Regel nicht der theoretischen Kurve mit Anlaufphase, Abbaupha- se und Plateau; dies ist auf den sequentiellen biologi- schen Abbau der einzelnen Strukturen zurückzuführen, der zu einer Kurve ohne Wendepunkt führt, weshalb das 10-Tage-Fenster nicht angewendet wer- den sollte.

## Referenzen

- 1 OECD Harmonised Integrated Classification System for Human Health and Environmental Hazards of Chemical Substances and Mixtures. OECD Series on Testing and Assessment. No. 33.
- 2 OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 3 Degradation and Accumulation, Ready Biodegrada- bility, 301 Adopted: 17. 07. 92.
- 3 OECD Guidelines for the testing of chemicals, Section 3 Part 1: Principles and strategies related to the testing degradation, of organic chemicals, Adopted 23 March 2006.
- 4 United Nations Economic Commission for Europe – annex 9 “Guidance on hazard to the aquatic environ- ment”. 2017.

Dieser Artikel wurde bereits auf Englisch im Lube Magazi- ne (No 176, August 2023 – [www.lube-media.com](http://www.lube-media.com)) veröffent- licht. »«

Eingangsabbildung: © Love the wind – stock.adobe.com / © paula- photo – stock.adobe.com

Anzeige