

Zusammenfassung der Dissertation „Synthesebegleitende Optimierung der Umweltverträglichkeit biogener Öle“ von Dr. Bibiane Erenkämper

Nach Schätzungen gelangen jedes Jahr weltweit 40-50 % aller verkauften Schmierstoffe in die Umwelt. Laut CONCAWE-Report aus dem Jahr 1996 kommt es in der Europäischen Gemeinschaft zu einem Eintrag von etwa 2,5 Mio. t/a Schmierstoff in die Umwelt und deutschlandweit beläuft sich die geschätzte Verlustmenge auf 0,4 Mio. t/a. Bei mehr als 95 % dieser Schmierstoffe handelt es sich um Mineralöle, die so Atmosphäre, Grund- und Trinkwasser und den Boden verschmutzen und eine erhebliche Umweltbelastung darstellen.

Aufgrund der schlechten Abbaubarkeit und der negativen Effekte auf die Umwelt sowie der begrenzten Ressourcen an Rohöl ist in den letzten Jahren die Entwicklung und Verwendung von Schmierstoffen auf Basis nachwachsender Rohstoffe stärker in den Vordergrund getreten. Im Gegensatz zu mineralölbasierten Schmierstoffen zeigen Schmierstoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe deutlich bessere ökotoxische Eigenschaften und eine schnelle und vollständige Abbaubarkeit. Mittlerweile sind in Deutschland über 450 verschiedene „Bioschmierstoffe“ und „Biohydrauliköle“ im Handel erhältlich.

Neben den ökologischen Eigenschaften der biogenen Schmierstoffe konnte in zahlreichen Untersuchungen das exzellente tribologische Verhalten aufgezeigt werden. Technisch sind sie Mineralölprodukten ebenbürtig und in bestimmten Anwendungsbereichen sogar überlegen.

Die Struktur der Schmierstoff-Moleküle, also die Kettenlänge und die Anzahl der Doppelbindungen sowie die Alkoholkomponente und die Fettsäurezusammensetzung, zeigt einen direkten Zusammenhang mit den tribologischen Eigenschaften der Öle. Die inhärenten Eigenschaften der Fette können durch chemische Modifikationen verbessert werden. Eine erfolgversprechende Methode für die chemische Modifikation der Fettsäuren ist die Epoxidierung, die bereits breite Anwendung in der Industrie findet.

Ziel des Sonderforschungsbereiches (SFB) 442 ist die Entwicklung umweltverträglicher Tribosysteme. Dies wird auf zwei Ebenen verfolgt: zum einen werden neue Schmierstoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe entwickelt, zum anderen soll durch die Entwicklung und Anwendung geeigneter Beschichtungen der Einsatz von Additiven vermindert oder auch vermieden werden.

Bei der Entwicklung neuer chemischer Substanzen und Zubereitungen erfolgt die Bewertung der Umweltverträglichkeit meist erst dann, wenn die Produkte marktreif sind. Das Konzept des produktintegrierten Umweltschutzes, wie es im SFB 442 angewandt wird, berücksichtigt sämtliche umweltrelevanten Aspekte der neu zu entwickelnden Schmierstoffe von der Synthese bis zur Untersuchung nach Gebrauch. In der vorliegenden Arbeit wurde die ökotoxikologische Bewertung biogener Schmierfluide synthesebegleitend vorgenommen und durch chemische Analysen ergänzt, um die ökotoxische Effekte der beim Syntheseprozess entstehenden Komponenten aufzuzeigen. Durch die zielgerichtete Optimierung der Prozessführung konnte der Gehalt solcher Substanzen minimiert werden. Des Weiteren wurden der Einfluss von Additiven und der durch Gebrauch eingetragenen Metallen auf das Umweltverhalten geprüft.

Zur Untersuchung der Schmierstoffe wurden wässrige Extrakte mit einer Konzentration von 100 g/l erstellt und in Verdünnungsreihen in verschiedene Biotests, teilweise in miniaturisierter Form, eingesetzt. Dies ermöglichte eine schnelle Gegenüberstellung der Auswirkungen der Variation verschiedener Syntheseparameter wie Lösungsmittel, Reaktionszeit, Edukte, des Recyclings des Katalysators und der Thermodampfdistillation. So konnte gezeigt werden, dass das mehrfache Katalysator-Recycling negative Effekte auf das ökotoxikologische Potential der Schmierfluide hatte, da es durch den Zusammenbruch der Katalysator-Struktur zum Eintrag toxischer schwefelhaltiger Substanzen kam. Durch eine anschließende Aufreinigung konnten dieser Effekte beseitigt werden. Die Wahl des Eduktes hat ebenfalls Einfluss auf die ökotoxikologischen Eigenschaften der Produkte. Durch

die zeitnahe Untersuchung der neu synthetisierten Fluide konnten umweltrelevante Wirkungen aufgezeigt werden und wichtige Konsequenzen für den Syntheseprozess abgeleitet werden.

Neben dem Grundölen wurden auch Mischungen mit Additiven untersucht. Bei der Bewertung von Zubereitungen werden in den seltensten Fällen die fertigen Mischungen getestet, auch wenn gezeigt werden konnte, dass sich die Toxizität der Mischung deutlich von der Toxizität der Einzelsubstanzen und der daraus angenommen Wirkung der Mischung unterscheidet. In dieser Arbeit werden Additive einzeln und in verschiedenen Kombinationen mit Ölen untersucht. Die verwendeten Additive waren strukturell sehr ähnlich und wiesen eine sehr gute Wasserlöslichkeit auf. Sie zeigten eine hohe, wenn auch sehr unterschiedliche Toxizität auf die Testorganismen. Durch die Zugabe der Additive kam es zu einer deutlichen Zunahme der Toxizität der Öle. Dies ist in erheblichem Maße auf die Additive zurückzuführen, obwohl die chemisch-physikalischen Daten eine schlechte Verfügbarkeit im wässrigen Medium ergaben. Die Wirkung dieser Zubereitungen ließ sich nicht aus der Ökotoxizität der Einzelsubstanzen ableiten, da es durch Kombinationswirkungen zu anderen Effektkonzentrationen kommt. Demnach sollte für die Bewertung von Mischungen die Untersuchung mit Biotests vorgezogen werden, um eine möglichst realistische Einschätzung der ökotoxischen Wirkung zu erhalten.

Neben der Synthese spielt die technische Anwendung eine wichtige Rolle. Durch den Gebrauch kommt es zum Eintrag von Metallen aus Maschinenbauteilen und zu Alterungsprozessen des Öls. Es zeigte sich, dass die durch Abrieb eingetragenen Metalle in unterschiedlichem Maße wässrig verfügbar waren. Der Vergleich von Metallsalzmischungen und wässrigen Eluaten von Gebrauchtprouben ließ den Schluss zu, dass die Metalle unterschiedlich gut verfügbar und nicht die einzige Toxizitätsursache sind. Die künstlich gealterte Probe zeigte deutlich den negativen Einfluss der Oxidation auf das ökotoxikologische Verhalten. Dies unterstützte die Vermutung, nach der die Metalle zwar signifikante ökotoxische Effekte hervorrufen können, aber nicht die alleinige Ursache für die toxische Wirkung von Gebrauchtprouben sind.

Mit Hilfe des Algentests auf 24-Well-Mikrotiterplatte und des Daphnientests konnten toxische Wirkungen der Proben aufgedeckt werden und, in Kombination mit einigen chemischen Analysen, Hinweise auf die Toxizitätsursachen ermittelt werden. Der umu-Test hat sich als geeignete Ergänzung für das Screening genotoxischer Effekte erwiesen und ermöglicht, ebenso wie die Nutzung verdünnter Extrakte und miniaturisierter Testverfahren, den kostengünstigen Vergleich zahlreicher Proben. So konnte der Syntheseprozess der neu entwickelten Schmierstoffe optimiert werden. Die dabei entwickelten Methoden und Strategien können in verschiedensten Bereichen zur synthesebegleitenden Bewertung von Chemikalien angewendet werden.