

## Life Cycle Assessment der alterungsbedingten Umweltverträglichkeit biogener Hydraulik-Schmierstoffe

### 1A ZUSAMMENFASSUNG

Biogene Hydraulik-Schmierstoffe auf Basis synthetischer Ester (HEES: Hydraulic Environmental Ester Synthetic) besitzen im ungebrauchten Zustand eine gute Umweltverträglichkeit, so dass sie in der Regel in die Wassergefährdungsklasse (WGK) 1 oder als „nicht wassergefährdend“ eingestuft werden. Die während der Lagerung und tribologischen Anwendung auftretenden chemischen und toxikologischen Veränderungen, spielen bei der Einstufung von Schmierstoffen in WGK bisher keine Rolle. Die Alterungs- bzw. Oxidationsstabilität gewinnt jedoch einen Bedeutungszuwachs, da sie neben der Lagerungszeit die Einsatzdauer von Schmierstoffen im tribologischen System bestimmt. Da es bei Unfällen oder Hydraulikleckagen immer zu direkten und unkontrollierten Einträgen in die Umwelt kommt ist es unerlässlich, abschätzen zu können, ob eine Umweltgefährdung durch Gebrauchtöle bzw. Altöle besteht. Mit einem vermehrten Einsatz biogener Hydraulik-Schmierstoffe in umweltsensiblen Bereichen besteht somit die Notwendigkeit für ein geeignetes Untersuchungs- und Bewertungskonzept im Rahmen eines Life Cycle Assessments (LCA).

Für die Ableitung eines geeigneten Untersuchungskonzepts wurde das Water Soluble Fraction (WSF)-Konzept für schwer wasserlösliche Substanzen angewendet. Die einmalige Testung von Schmierstoffen mit einer Konzentration von 100 g/l ist in erster Linie bei der Entwicklung neuer Schmierstoffe sinnvoll, um eine Optimierung der Schmierstoffherstellung bezüglich ihrer umweltrelevanten Eigenschaften zu erreichen. Bei Betrachtung eines Worst-Case-Szenario für umweltsensible Hydraulikanlagen entspricht die Konzentration von 100 g/l einer realen Konzentration, da ökotoxische Effekte genau detektiert und eine Unterbewertung der Schmierstoffe ausgeschlossen werden kann. Die Vorgehensweise der separaten Elution verschiedener Konzentrationen ist hingegen nur für optimierte Schmierstoffe sinnvoll und eignet sich nicht für die Untersuchung von Gebrauchtölen. Darüber hinaus werden die Konzentrationen der eluierten Komponenten in der Testlösung sehr stark durch die unterschiedlichen Elutionsmethoden beeinflusst, was sich auf die Toxizität im Fischeitest und im Lumineszenz-Hemmtest auswirkt. Synthetische Ester sollten daher neben der Elution von 100 mg/l für die rechtliche Bewertung der Wassergefährdung, mit dem optimierten Verfahren von 100 g/l aufbereitet werden. Die zusätzliche Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) ist ein wichtiger Faktor für die Bewertung von WSF, da der DOC-Gehalt als Summenparameter mit dem wässrig extrahierbaren ökotoxischen Potential sowie der alterungsbedingten Toxizität biogener Hydraulik-Schmierstoffe korreliert.

Die in dieser Arbeit angewandten aquatischen standardisierten Testverfahren verschiedener Trophieebenen (Bakterium, Alge, Daphnie, Fisch) erlauben ein einfaches und schnelles Screening des alterungsbedingten ökotoxischen Potentials von Schmierstoffen durch oxidative Prozesse und tribologische Anwendung und ermöglichen darüber hinaus den Einsatz miniaturisierter Testverfahren (24-Well- und 96-Well-Mikrotiterplatten). Zum Nachweis des genotoxischen Potentials hat sich der umu-Test als geeigneter Indikatorntest für auftretende gen- und zytotoxische Effekte durch oxidative Reaktionen herausgestellt, die mit dem Ames-Fluktuationstest zusätzlich in weitaus höheren Konzentrationen abgeglichen werden können. Da Hydraulik-Schmierstoffe nicht selten in die Umwelt gelangen, ist die Prüfung der aeroben biologischen Abbaubarkeit für die Bewertung ihrer Umweltverträglichkeit unerlässlich. Der O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Headspace Test (Kombination aus BODIS-Test und CO<sub>2</sub>-Headspacetest) hat sich dabei als geeignetes Verfahren für die Untersuchung von Bioschmierstoffen im Rahmen eines LCA bewährt und stellt somit eine vergleichbare Methode der geforderten Prüfverfahren nach

OECD 301 und für die Vergabe von Umweltzeichen dar. Darüber hinaus ermöglicht die Kombination aus biologischen Testverfahren und chemischer Analytik eine ganzheitliche Untersuchung der Auswirkungen und Ursachen alterungsbedingter Veränderungen von Hydraulik-Schmierstoffen nach tribologischer Anwendung. Die Quantifizierung des Metallgehalts in Gebrauchtölen sowie die Bestimmung des wässrig verfügbaren Metallgehalts ermöglicht eine bessere Interpretation und Unterscheidung der alterungsbedingten aquatischen Ökotoxizität. Die zusätzliche Charakterisierung der gebrauchsbedingten Veränderungen der ökologischen Eigenschaften erlaubt eine umfassende Bewertung und ist ein noch weitgehend unbekannter, aber wichtiger Aspekt in Hinsicht auf die Ökobilanz von Schmierstoffen. Eine solche methodische Vorgehensweise ermöglicht somit die Rückkopplung der gewünschten Produkteigenschaften auf die Herstellungsweise.

Mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse konnte gezeigt werden, dass die Optimierung der Schmierstoffsynthese auf Basis pflanzlicher Edukte (HOSO: High Oleic Sunflower Oil) zu einer erfolgreichen Reproduzierbarkeit synthetischer Ester und somit auch zu einer gleich bleibenden Umweltverträglichkeit führt. Die Lagerung einfacher synthetischer Ester und komplexer Ester-Mischungen führt zu einer oxidativ bedingten Toxizitätszunahme mit zunehmender Temperatur und Lagerungszeit. Die alterungsbedingte Toxizität korreliert dabei mit dem steigenden DOC-Gehalt der WSF. Die für Hydraulik-Schmierstoffe typische Viskosität von  $32 \text{ mm}^2/\text{s}$  wirkt sich positiv auf die Lagerung bei Raumtemperatur aus, da sie einen langsameren oxidativen Abbau durch Sauerstoffdiffusion bewirkt. Aufgrund der gewonnenen öko- und gentoxikologischen Erkenntnisse bei einer realen Konzentration von  $100 \text{ g/l}$ , können komplexe Ester-Mischungen auf Basis von HOSO durchaus bis zu sechs Monate bei Raumtemperatur gelagert werden. Einfache synthetische Ester sollten hingegen möglichst dunkel, kühl und unter Ausschluss von Sauerstoff gelagert werden. Das Alterungsverhalten synthetischer Ester bei tribologischer Anwendung ist unabhängig von ihrem vorherigen Syntheseprozess bzw. ihrer Lagerung, so dass biogene Hydraulik-Schmierstoffe durchaus auch nach vorheriger Lagerung noch in umweltverträglichen hydraulischen Anlagen eingesetzt werden können. Die Langzeituntersuchung im umweltfreundlichen Tribosystem (Stahl-Zirkoniumcarbid) führt trotz Metalleintrag zu einer Abnahme des bereits durch Lagerungsprozesse vorhandenen öko- und gentoxischen Potentials. Bei kurzer Gebrauchsdauer hingegen korreliert der Metallgehalt mit der Ökotoxizität, da hier die tribologische Belastung im Vordergrund steht. Die Beeinflussung und Veränderung der Toxizität ist daher nicht ausschließlich vom Metallgehalt im Schmierstoff abhängig, sondern hauptsächlich von seiner alterungsbedingten Veränderung durch den Gebrauch.

Das in dieser Arbeit abgeleitete Untersuchungskonzept für eine umfassende Bewertung neu entwickelter, gelagerter und in tribologischen Systemen verwendeter biogener Hydraulik-Schmierstoffe, entspricht der Standardtestung in der **Aquatischen Ökotoxikologie** einschließlich **umweltchemischer Aspekte** (Prüfung und Bewertung des biologischen Abbaus). Schwerpunkt der **statistischen Auswertung** war die Modellierung der ökotoxikologischen Daten anhand von Dosis-Wirkungsfunktionen/-Wirkungskurven. Dabei wurden auch gängige Modelle (Probit-, Logit- und Weibull) zur Möglichkeit der Anpassung dieser Funktionen überprüft. Das Untersuchungskonzept wurde unter Berücksichtigung aktueller Entwicklungen in der **Regulatorischen Ökotoxikologie** im Bereich der EU-Chemikalienpolitik REACH und deren Grundlagen zur Risikobewertung hinsichtlich ökotoxikologischer Testmethoden (Stellvertreterprinzip) umgesetzt. Eine umfassende Vergleichbarkeit und Interpretation der Umweltverträglichkeit von Schmierstoffen ist jedoch nur unter Berücksichtigung ihrer Lagerungs- und Gebrauchszeiten gegeben, so dass sich daraus die Notwendigkeit zur rechtlichen Bewertung eines LCA für Bioschmierstoffe anhand realer Konzentrationen ableiten lässt.

