
Bachelorarbeit

Herr
Tom Schmidt

**Untersuchung der leichten
biologischen Abbaubarkeit
eines superabsorbierenden
Polymers auf Stärkebasis**

Mittweida, 2022

Fakultät Angewandte Computer – und
Biowissenschaften

BACHELORARBEIT

Untersuchung der leichten biologischen Abbaubarkeit eines superabsorbierenden Polymers auf Stärkebasis

Autor:
Herr Tom Schmidt

Studiengang:
Biotechnologie

Seminargruppe:
BT18wU-B

Erstprüfer:
Herr Prof. Dr. rer. nat. habil. Röbbke Wünschiers

Hochschul-Betreuer:
Herr M.Sc. René Kretschmer

Zweitprüfer:
Herr Dipl.-Ing. (FH) Lennart Schulz

Einreichung:
Leipzig, 12.August.2022

Verteidigung/Bewertung:
Mittweida, 2022

Bibliographische Beschreibung:

Tom, Schmidt: Untersuchung der leichten biologischen Abbaubarkeit eines superabsorbierenden Polymers auf Stärkebasis. - 2022. - 12, 46, 2 S. Mittweida, Hochschule Mittweida, Fakultät Angewandte Computer – und Biowissenschaften, Bachelorarbeit, 2022

Englischer Titel

Investigation of the ready biodegradability of a starch-based superabsorbent polymer.

Kurzbeschreibung:

In dieser Arbeit wird ein superabsorbierendes Polymer (SAP) auf Stärkebasis, welches ein Vielfaches seiner Masse an Flüssigkeit aufnehmen kann, auf leichte biologische Abbaubarkeit untersucht. Dabei wird mittels der OECD 301 Richtlinie der manometrische Respirometer Test durchgeführt. Um das Ergebnis einordnen zu können, wird zusätzlich reine Stärke auf deren Fähigkeit des biologischen Abbaus getestet. Es konnte sowohl bei dem SAP als auch bei der Stärke keine leichte biologische Abbaubarkeit festgestellt werden. Auch wenn sie unter den strengen Bedingungen der Richtlinie keinen leichten Abbau erreichten, konnte bei beiden ein biologischer Abbau festgestellt werden. Innerhalb der Testdauer hat sich das SAP um etwa 16 % und die Stärke um etwa 27 % abgebaut.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	IV
Abkürzungsverzeichnis	V
Abstrakt	1
1 Einleitung	2
1.1 Ökotoxikologie	2
1.2 Biologischer Abbau	3
1.3 OECD	3
1.4 Kaliumhydrogenphthalat	4
1.6 Nitrifikation	5
1.7 Stärke	5
1.8 Superabsorber	6
1.9 Manometrischer Respirometer Test (OECD 301 F)	10
2 Zielstellung	14
3 Material	15
3.1 Chemikalien	15
3.2 Geräte	15
3.3 Mikroorganismen	16
4 Methoden	17
4.1 Vorbereitung Inokulum	17
4.2 Herstellen des Mineralmediums	18
4.4 Manometrische Respirometrie (OECD 301 F)	19
5 Ergebnisse	22
5.1 Erster Test	22
5.2 Zweiter Test	24
6 Diskussion	27
6.1 Berechnung Abbaurate	27
6.2 Biologischer Abbau, Test eins	29
6.3 Biologischer Abbau, Test zwei	33

6.2 Auswertung.....	35
6.3 Vergleich ähnlicher Studien	37
6.4 Gültigkeit der Ergebnisse.....	42
7 Ausblick	45
8 Zusammenfassung	46
Literaturverzeichnis	47
Anhang.....	54
Selbstständigkeitserklärung	56

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strukturformel Kaliumhydrogenphthalat [Merck KGaA, 2021]	5
Abbildung 2: Vernetzungsmethoden SAPs [abgewandelt nach Llanes, 2020b].	8
Abbildung 3: Schematische Darstellung eines SAPs in wässriger Lösung [Llanes, 2020e]	9
Abbildung 4: Aufbau des verwendeten Respirometers [SELUTECH GmbH, 2010a].....	11
Abbildung 5: Biologische Abbaurate vom ungefilterten Inokulum in 28 Tagen.	12
Abbildung 6: Biologische Abbaurate vom gefilterten Inokulum in 28 Tagen.....	13
Abbildung 7: Aufbau des manometrischen Respirometers beim Versuch.....	20
Abbildung 8: Grafische Darstellung des Sauerstoffverbrauchs im Test eins....	23
Abbildung 9: Grafische Darstellung des Sauerstoffverbrauchs im Test zwei ...	26
Abbildung 10: Mittelwerte biologischer Abbau, Test eins	30
Abbildung 11: Mittelwerte biologischer Abbau, Test zwei	34
Abbildung 12: Abbau SAP auf Stärkebasis in Belebtschlamm [Sahoo, 2004b]	37
Abbildung 13: Abbau SAP auf Stärkebasis im Boden [Sahoo, 2004c]	38
Abbildung 14: Temperaturverlauf Test eins	54
Abbildung 15: Temperaturverlauf Test zwei	55

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Herstellung der Stammlösungen für das Mineralmedium [abgewandelt nach OECD, 1992d]	18
Tabelle 2: Sauerstoffverbrauch manometrisches Respirometer in mg O ₂ /l, erster Test, Tag 1 - 14	22
Tabelle 3: Sauerstoffverbrauch manometrisches Respirometer in mg O ₂ /l, erster Test, Tag 15 – 28.....	23
Tabelle 4: Sauerstoffverbrauch manometrisches Respirometer in mg O ₂ /l, zweiter Test, Tag 1 – 14.....	25
Tabelle 5: Sauerstoffverbrauch manometrisches Respirometer in mg O ₂ /l, zweiter Test, Tag 15 – 28.....	25
Tabelle 6: Berechneter biologischer Abbau in %, Test eins, Tag 1-14.....	29
Tabelle 7: Berechneter biologischer Abbau in %, Test eins, Tag 15-28.....	29
Tabelle 8: Berechneter biologischer Abbau in %, Test zwei, Tag 1-14	33
Tabelle 9: Berechneter biologischer Abbau in %, Test zwei, Tag 15-28	33

Abkürzungsverzeichnis

AZV	Abwasserzweckverband
BSB	Biochemischer Sauerstoffbedarf
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
MW	Molekulargewicht/Molmasse
OECD	Organization for Economic Co-operation and Development
Pgl	Prüfglied
SAP	Superabsorbent polymers
ThSB	Theoretischer Sauerstoffbedarf
VE-Wasser	Vollentsalztes Wasser/ Deionisiertes Wasser
Wd	Wiederholung

Abstrakt

Das Ziel dieser Arbeit ist es, einen Superabsorber (SAP), welcher auf Stärkebasis hergestellt wurde, auf seine leichte biologische Abbaubarkeit zu untersuchen. Durchgeführt wird dafür der OECD 301 F Test, da sich dieser auch mit schwer löslichen Substanzen anwenden lässt. Zusätzlich zum Abbau des SAP wurde auch der Abbau von reiner Stärke getestet, um diese miteinander vergleichen zu können.

Bei dem Test 301 F handelt es sich explizit um den manometrischen Respirometer Test, welcher unter aeroben Bedingungen in Lösung stattfindet. Bei diesem wird der Druckunterschied gemessen, welcher sich durch das Atmen der Mikroorganismen, in Verbindung mit dem gleichzeitigen Binden des entstehenden Kohlenstoffdioxids, ausbildet.

Die Ergebnisse zeigen, dass das SAP zwar keine Hemmende Wirkung auf die Referenzsubstanz Kaliumhydrogenphthalat zeigt, aber auch nicht leicht biologisch abbaubar ist. In den zwei durchgeführten Versuchen konnte ein maximaler biologischer Abbau von 16,33 % innerhalb der 28 Tage Testdauer nachgewiesen werden. Im Vergleich dazu erreichte die reine Stärke, in derselben Zeit, eine Abbaurate von 27,03 %. Somit sind beide Stoffe nicht leicht biologisch abbaubar, auch wenn sie sich bereits zum Teil abgebaut haben. Das SAP baut sich langsamer ab als die Stärke, was wohlmöglich an der zusätzlichen Vernetzung liegen könnte und das daraus folgende höher Molekulargewicht. Die Mikroorganismen können sich zwar auf dem SAP anlagern, aber nicht direkt abbauen durch die Vernetzung. Weitere entscheidende Faktoren für einen biologischen Abbau sind die Verwendeten Mikroorganismen, welche den Stoff abbauen und das System in dem getestet wird.

1 Einleitung

Es gibt 118 Elemente in unserem Periodensystem. Aus diesen Elementen lassen sich unzählige Stoffe und Substanzen herstellen. Das Fortschreiten der Wissenschaft und damit verbunden die Technik, haben es uns ermöglicht immer mehr neue Substanzen, mit neuen Eigenschaften, zu entwickeln. Doch nicht alles was neu ist, ist auch gut. Besonders im Hinblick auf unsere Umwelt haben viele Stoffe eine schädigende Wirkung, können sich bioakkumulieren und damit Pflanzen und Tiere gefährden. Aus diesem und noch weiteren Gründen werden neu entwickelte Stoffe, Substanzen und Formulierungen vor ihrer Zulassung auf dem Markt ausführlich getestet. Besonders in den letzten Jahren ist das Bewusstsein für unsere Umwelt und deren Komplexität gestiegen, weshalb sich auch die Industrie bemüht, umweltfreundlichere oder komplett umweltverträgliche Chemikalien, oft aus erneuerbaren Rohstoffen, zu entwickeln. In diesem Zusammenhang ist die biologische Abbaubarkeit von Stoffen besonders hervorzuheben. Aus diesem Grund war es meine Aufgabe einen Superabsorber, einem Stoff, der ein Vielfaches seiner Masse an Flüssigkeit aufnehmen kann, auf dessen leichte biologische Abbaubarkeit zu testen. Die meisten solcher Superabsorber werden aus Erdöl hergestellt, einer erschöpfbaren Quelle von Rohstoffen, welche zudem schlecht biologisch abbaubar sind. Daher wurde dieser auf Stärkebasis hergestellt, einem natürlich nachwachsenden Rohstoff. Um sowohl das Prinzip hinter dem Test als auch den generellen Zusammenhang zur Ökotoxikologie zu verstehen, werden nachfolgend wichtige Begrifflichkeiten geklärt, die für das Verständnis nötig sind.

1.1 Ökotoxikologie

Die Ökotoxikologie umfasst viele verschiedene Tests, welche die Wirkung von Umweltchemikalien, auf Mikroorganismen, Pflanzen, Tiere und Ökosysteme, untersuchen. Bei den Tests können sowohl die akute als auch die chronische Toxizität getestet oder auch positive Effekte auf das Testsystem nachgewiesen werden. Damit die Tests eine möglichst hohe Aussagekraft besitzen, werden diese zu Beginn unter standardisierten Laborbedingungen durchgeführt. Um das Wirkspektrum zu erweitern, wird an Mikroorganismen, niederen und höheren

Pflanzen sowie niederen und höheren Tieren getestet. Die Kriterien, auf welche dabei geachtet wird, können morphologische, physiologische, biochemische und genetische Parameter sein [Fomin et al., 2009].

1.2 Biologischer Abbau

Unter dem biologischen Abbau versteht sich der Abbau einer Chemikalie oder Substanz, welcher mittels Mikroorganismen umgesetzt wird. Im Bereich der Ökotoxikologie ist die biologische Abbaubarkeit ein wichtiges Merkmal von Substanzen, welches vor der Zulassung untersucht wird und eine Bewertung für die Umweltrelevanz zulässt. Unter dem biologischen Abbau wird oft der aerobe Abbau verstanden, also unter Anwesenheit von Sauerstoff. Zudem kann beim biologischen Abbau zwischen dem primären Abbau und der Mineralisierung unterschieden werden. Beim primären Abbau wird die Substanz durch Bakterien strukturell verändert und es entstehen Metabolite bzw. Zwischenprodukte. Diese können wiederum vollständig zersetzt, mineralisiert, werden. Nach vollständigem biologischem Abbau bleibt nur Kohlenstoffdioxid, Wasser, anorganische Salze und Biomasse zurück [Bayrisches Landesamt für Umwelt, 2021].

1.3 OECD

Die OECD, abgekürzt für Organization for Economic Co-operation and Development, ist eine internationale Organisation, welche dabei hilft, Strategien für ein, wie Sie sagen, „besseres“ Leben zu finden. Sie arbeiten zusammen mit Regierungen, politischen Entscheidungsträgern und Bürgern, um evidenzbasierte internationale Standards zu etablieren und damit eine Reihe von sozialen, wirtschaftlichen und ökologischen Problemen zu lösen [OECD, 2022]. Besonders bedeutsam für diese Arbeit sind dabei die Richtlinien, welche bei der Zulassung von Chemikalien genutzt werden und mitunter die leichte biologische Abbaubarkeit untersuchen. Ziel der Entwicklung von Richtlinien ist es, diese in Hinblick auf physikalisch-chemische, ökotoxikologische und toxikologische Prüfmethode zu harmonisieren und somit standardisierte Tests zu schaffen [Klaschka et al. 1997]. Unter der OECD Richtlinie 301 finden sich die Tests der leichten biologischen Abbaubarkeit. In diesen wird mittels eines Inokulums, unter aeroben Bedingungen, die leichte biologische Abbaubarkeit von Substanzen

nachgewiesen. Dies erfolgt über die Messung von Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff oder gelöstem Kohlenstoff. Damit ein Stoff als leicht biologisch abbaubar gilt muss dieser innerhalb der Testdauer von 28 Tagen mindestens 60 % des Theoretischen Sauerstoffbedarfs (ThSB) erreichen und dabei in einem 10 Tage-Fenster liegen [OECD, 1992a]. Jeder dieser Tests ist für sich alleinstehend aussagekräftig, allerdings kann es abhängig von der Prüfsubstanz vorkommen, dass ein bestimmter Test nicht durchführbar ist oder ein anderer sich besser eignet. Die OECD Richtlinie 301 kann für die Untersuchung des Primären biologischen Abbaus genutzt werden. Bei der Durchführung der Tests soll möglichst jeder Parameter genau festgelegt sein, um diesen reproduzierbar zu gestalten. Darum müssen beispielsweise die Versuche unter Ausschluss von Licht durchgeführt werden, da dies sonst zu einem Abbau der Substanz durch Licht führen könnte [Organisation for Economic Co-operation and Development, 1995a]. Ursprünglich soll die leichte biologische Abbaubarkeit untersucht werden, es kann aber ebenso ein inhärenter biologischer Abbau feststellbar sein. Das bedeutet, dass eine Substanz zumindest grundlegend biologisch abbaubar ist, allerdings nicht die Kriterien für eine leichte biologische Abbaubarkeit erfüllt. Um solch einen Abbau näher beurteilen zu können, kann der Zahn-Wellens Test (OECD 302) weiterführend genutzt werden.

1.4 Kaliumhydrogenphthalat

Kaliumhydrogenphthalat ist eine Referenzsubstanz, welche in der OECD Richtlinie 301 zur leichten biologischen Abbaubarkeit angegeben ist. Es hat die Summenformel $C_8H_5O_4K$ und damit ein Molekulargewicht von 204,22 g/mol. Es ist ein weiß kristalliner Feststoff, der geruchlos und gut wasserlöslich ist (93 g/l bei 30°C). Zudem gilt es als leicht biologisch abbaubar mit einer Abbaurate von 97,34% [Carl Roth, 2021]. Referenzsubstanzen werden benötigt, um die Gültigkeit des Tests zu bestätigen.

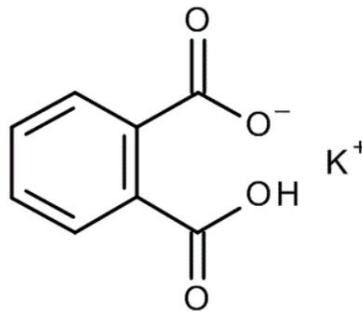


Abbildung 1: Strukturformel Kaliumhydrogenphthalat [Merck KGaA, 2021]

1.6 Nitrifikation

Unter der Nitrifikation allgemein wird die Umwandlung von Ammoniak über Nitrit zu Nitrat verstanden. Dieser Prozess wird von zwei Bakterienarten zusammen übernommen. Dabei wird von einer der Arten das Ammoniak bis zur salpetrigen Säure oxidiert und von der zweiten Art dann Salpetersäure gebildet, womit der Prozess der Oxidation beendet wird. Dieser Prozess kann sowohl im Wasser als auch im Boden stattfinden und stellt damit auch die letzte Phase der Mineralisation des gebundenen Stickstoffs dar. Wenn eine Substanz Stickstoff enthält und nitrifizierende Bakterien vorhanden sind, können diese unter Verwendung von Sauerstoff diesen in Nitrat umwandeln [Allen et al., 1959]. Ob ein Stoff nitrifiziert werden kann, ist in Hinblick auf die OECD Richtlinie 301 wichtig, denn dadurch können falsch hohe Werte erzielt werden, daher muss es in die Berechnung mit einbezogen werden.

1.7 Stärke

Stärke ist ein in der Natur weit verbreitetes Kohlenhydrat. Im pflanzlichen Stoffwechsel besitzt die Stärke eine wichtige Funktion als Reservekohlenhydrat. Sie gehört zusammen mit der Cellulose zu den mengenmäßig bedeutendsten Vertretern der Kohlenhydrate. In Pflanzen kann überall dort Stärke entstehen, wo durch die Dunkelreaktion der Photosynthese anorganisches Kohlendioxid zu Kohlenhydrat reduziert wird. Die Stärke ist ein Makromolekül, ein Polysaccharid, welches aus vielen Glucose-Monomeren aufgebaut ist. Anhand der Bindung wird zwischen Amylose und Amylopektin unterschieden. Amylose ist linear mittels α -

1,4-Bindungen aufgebaut, wohingegen Amylopektin sowohl α -1,4-Bindungen als auch α -1,6-Bindungen aufweist und verzweigt ist. Abhängig von der Art der Stärke hat Amylose einen Anteil von 14 bis 27 % und Amylopektin einen Anteil von 73 bis 86 %. Stärke findet sich in den Speicherorganen von Pflanzen, dazu zählen Samenkörner, Knollen, Wurzeln, Früchte und Mark. Stärke gilt als Reservekohlenhydrat, da es bei Bedarf remobilisiert und zur Energiegewinnung bzw. Bildung von Zell- und Gerüstsubstanz genutzt werden kann. Aber nicht nur bei Pflanzen, sondern auch bei Tieren und Protisten finden sich Reservekohlenhydrate, bestehend aus α -glykosidisch verknüpften Glucose-Monomeren. Diese besitzen allerdings eine amorphe Struktur [Tegge, 2007]. Stärke und dessen nächste Abbauprodukte werden mittels der Amylasen gespalten [Josephson, 1928].

1.8 Superabsorber

Superabsorber (SAP) sind Substanzen, welche die Fähigkeit besitzen große Mengen an Wasser oder wässrigen Lösungen zu absorbieren und zu speichern. Diese Fähigkeit sorgt dafür, dass sie ideal für Anwendungen sind, welche hohe Volumina an Flüssigkeit aufnehmen, speichern oder kontrolliert abgeben sollen. Mögliche Anwendungsgebiete sind dabei Windeln für Kinder oder auch Erwachsene und im Bereich der Düngung. Die ersten SAPs wurden aus chemisch modifizierter Stärke, Zellulose oder anderen Polymeren wie etwa Polyvinylalkohol hergestellt, sind hydrophil und haben eine hohe Affinität zu Wasser. Heutige SAPs werden häufig aus Polyacrylsäure, aufgrund der Kosten, hergestellt. Diese ist dabei teilneutralisiert und verknüpft. SAPs sind weiße körnige Feststoffe und der Wasseranteil im Hydrogel, welches entsteht bei der Zugabe von Wasser, kann bis zu 99 Gew.-% betragen [Elliott, 2004a].

Die Bindung von Wasser an ein SAP erfordert verschiedene Interaktionen, zu denen unter anderem die Hydratation und Wasserstoffbrückenbindungen gehören. Unter der Hydratation versteht sich die Anlagerung von Molekülen um Ionen in Lösung. Ein Beispiel dafür ist die gerichtete Anlagerung von Wasser um Ionen wie COO^- und Na^+ [Elliott, 2004b].

Wasserstoffbrückenbindungen sind elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Molekülen, in denen Wasserstoffatome vorhanden sind. Im Falle des Wassers zieht das Sauerstoffatom die Elektronen des Wasserstoffs zu sich, durch die höhere Elektronegativität, wodurch ein Dipol im Molekül selbst entsteht. Die negative Ladung liegt dabei auf der Seite des Sauerstoffs und die positive auf Seiten des Wasserstoffs. Durch diesen Dipol ist es möglich, dass die positiven Wasserstoffatome von benachbarten Sauerstoffatomen angezogen werden. Dabei kann jedes der beiden freien Elektronen des Sauerstoffs eine Wasserstoffbrückenbindung mit einem Wassermolekül eingehen. Diese Prozesse, die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen und Hydratation, sorgen für eine Verringerung der Energie und erhöhen dabei die Entropie. Beim Binden mit einem geeigneten wässrigen Medium ist es wichtig, dass sich der SAP nicht auflöst, sondern nur quillt, was durch Vernetzungen zwischen den Polymerketten realisiert wird. Es entsteht ein dreidimensionales Netzwerk, welches den SAP zusammenhält. Wenn nun Wasser bzw. eine geeignete Substanz gebunden wird, erhöht sich die Steifigkeit des SAPs im Vergleich zum ursprünglichen gewundenen Zustand. Ein Gleichgewicht zwischen den Retraktionskräften und der Tendenz unendlich zu quillen, setzt ein, dabei sinkt die Entropie. Wie stark ein SAP quillen kann, hängt vom Vernetzungsgrad ab [Elliott, 2004c]. Vernetzung bedeutet dabei die Verbindung von Molekülen, im Allgemeinen die Verbindung von zwei oder mehr Makromolekülen mit einem kleineren Molekül. Oft wird dafür die kovalente Quervernetzung gewählt. Bei der Herstellung von SAPs sind organische Moleküle mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen die häufigsten Vernetzer. Diese organischen Moleküle werden während der Polymerisationsreaktion in das Rückgrat der Polymerketten eingebaut und bilden so am Ende der Reaktion ein Vernetztes Polymer [Llanes, 2020a].

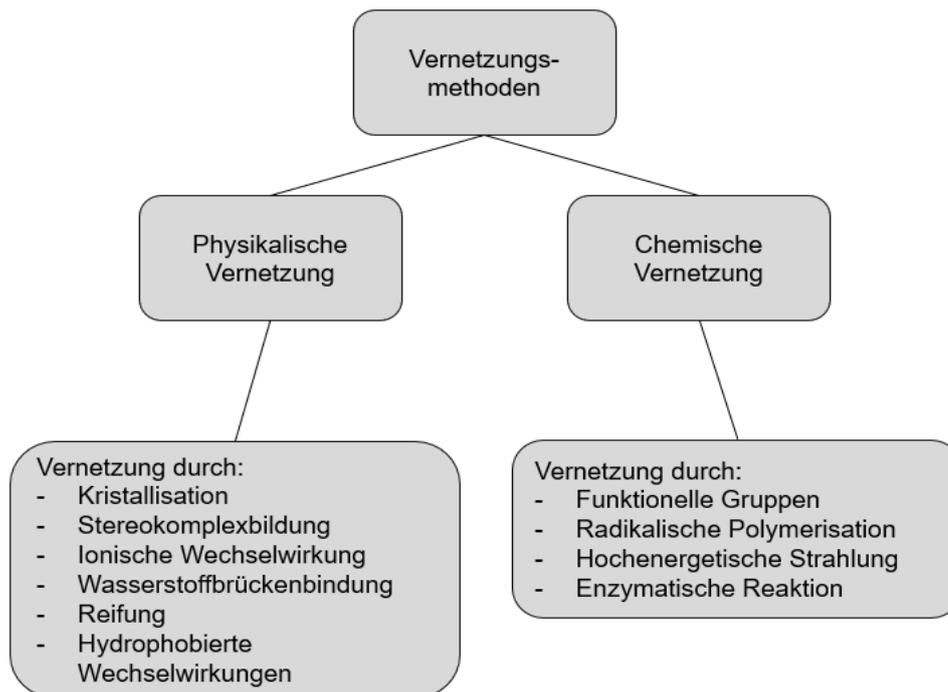


Abbildung 2: Vernetzungsmethoden SAPs [abgewandelt nach Llanes, 2020b]

Für SAPs, welche auf Basis von Polysacchariden wie Stärke hergestellt werden, können verschiedene Vernetzungsmethoden angewandt werden. Die unterschiedlichen Methoden werden dabei in zwei Bereiche unterteilt: Die physikalische und die chemische Vernetzung. Da es den Rahmen der Arbeit sprengen würde und es auch nicht das Ziel ist diese Methoden im Detail zu beschreiben, soll die Abbildung 2 nur einen Überblick über die Möglichkeiten der Vernetzungsmethoden geben. Durch die unterschiedlichen Methoden lassen sich bei den SAPs variable Eigenschaften erzielen, welche auf den jeweiligen Anwendungszweck angepasst werden können. Ein Beispiel ist die Kristallisation, welche für thermosensitive SAPs eingesetzt werden kann [Llanes, 2020c].

Warum quellen nun aber SAPs überhaupt? Die insgesamt neutralisierten Ketten der Polymere besitzen Carboxylatgruppen, die negativ geladen sind, und positiv geladene Natriumionen. Die beiden Ladungen gleichen sich nach außen aus. Wenn Wasser zum SAP gegeben wird, werden die Natriumionen hydratisiert, haben somit eine geringere Anziehungskraft auf die Carboxylat-Ionen und können sich frei im Gel bewegen. Dadurch wird der osmotische Druck innerhalb des Gels beeinflusst. Die Natriumionen können das Gel allerdings nicht verlassen, da sie immer noch von den am Polymerrückgrat vorhandenen

Carboxylat-Ionen angezogen werden. Der osmotische Druck im Gel ist die treibende Kraft bei der Quellung des SAPs [Llanes, 2020d].

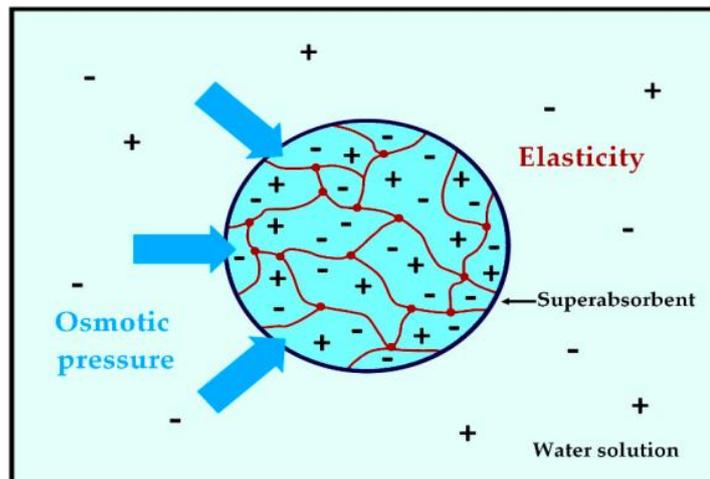


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines SAPs in wässriger Lösung [Llanes, 2020e]

In der Abbildung 2 ist eine schematische Darstellung eines SAPs in Lösung zu sehen. Durch den osmotischen Druck, welcher im Inneren des SAPs herrscht, wird Wasser in dieses gezogen und lagert sich dort an die freien Ladungen an. In der Wasserlösung außerhalb des SAPs sind zudem ebenfalls freie Ionen, welche auch in das Innere des SAPs gelangen können und sich an die freien Ladungen heften können. Somit wird das Quellvermögen eingeschränkt, da sich so weniger polares Wasser anlagern kann.

Stärke besitzt Hydroxylgruppen, welche sich leicht für die Modifizierung von Superabsorbentern bzw. Hydrogelen nutzen lassen. Mittels eines Initiators können Wasserstoffradikale von den Hydroxylgruppen der Stärke abstrahiert werden und so weitere Radikale in der Polysaccharid-Kette bilden. Diese Reaktion ist abhängig von der Temperatur, da thermische Initiatoren benutzt werden [Chen, 2020].

Superabsorbent besitzen verschiedenste Anwendungsmöglichkeiten, vom Hygienebereich über medizinische Anwendungen, hin zum Nutzen in der Landwirtschaft. Auf die jeweiligen Bereiche können sie durch Modifikation so angepasst werden, dass sie für diesen Anwendungsfall optimal funktionieren. Besondere Bedeutung haben dabei die Quellungseigenschaften, zu denen der Quellungsgrad und die Quellungsgeschwindigkeit gehören. Im Hygienebereich

ist vor allem die Quellungsgeschwindigkeit von Bedeutung, da bei Inkontinenz oder Wunden eine schnelle Aufnahme der Flüssigkeit gegeben sein muss. Allerdings sind der Quellungsgrad und die Quellungsgeschwindigkeit meist entgegengesetzt. SAPs bei denen ein hoher Quellungsgrad gegeben ist, können diesen meist nicht so schnell erreichen wie andere SAPs, welche zwar schnell quillen, aber nicht so viel Flüssigkeit speichern können. Es gibt nicht den einen perfekten SAP, sondern nur Anwendungsspezifische Lösungen [Mehr M.I.A.D., 2008].

1.9 Manometrischer Respirometer Test (OECD 301 F)

Der manometrische Respirometrie Test, welcher in der OECD Richtlinie 301 F beschreiben ist, ist ein Test zum Nachweis der leichten biologischen Abbaubarkeit von Stoffen bzw. Substanzen in wässrigem Medium und aeroben Bedingungen [OECD, 1992b]. Bei diesem wird der Sauerstoffverbrauch gemessen, allerdings nicht über die Sauerstoffmessung selbst, sondern über den entstehenden Unterdruck, welcher durch den Verbrauch von Sauerstoff zustande kommt. Solche manometrischen Methoden sind gut dafür geeignet, Prozesse zu untersuchen, welche in der Gasphase stattfinden, wie etwa die Atmung von Mikroorganismen. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass bereits kleinste Mengen an Substanz reichen, um quantitative Aussagen über den Verlauf einer Reaktion treffen zu können, da durch das Messen der entsprechenden Größe die Reaktion nicht gestört wird und so ununterbrochen weiterlaufen kann [Süllmann, 2014].

Das verwendete Inokulum benötigt für sein Wachstum Nährstoffe. Zum einen bezieht es diese aus dem Mineralmedium, zum anderen von den Referenz- bzw. Prüfsubstanzen, die getestet werden, weil diese die einzige Kohlenstoffquelle sind. Da es sich um einen aeroben Test handelt, entsteht beim Wachstum der Mikroorganismen Kohlenstoffdioxid. Dieses muss allerdings von Natronlauge, gelöstem Natriumhydroxid, absorbiert werden, damit der Druckunterschied entsteht. Es gibt zwei Methoden diesen Sauerstoffverbrauch zu messen. Den Druckunterschied erfassen oder die Menge an elektrolytisch erzeugtem Sauerstoff, welcher dafür zuständig ist, den Druck und damit auch das

Gasvolumen konstant zu halten. Bei diesem Versuch wurde die Methode mit der elektrolytischen Sauerstoffproduktion gewählt.

Der Versuchsaufbau sieht wie folgt aus:

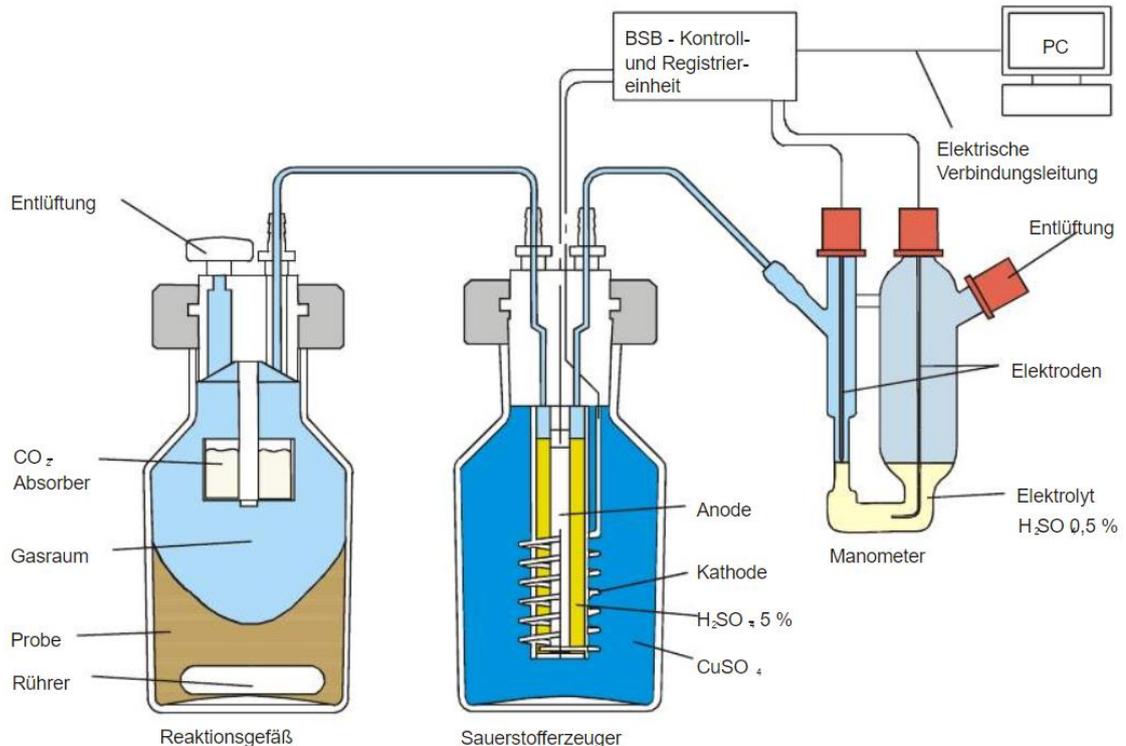


Abbildung 4: Aufbau des verwendeten Respirometers [SELUTECH GmbH, 2010a]

Das Respirometer besteht aus vier Teilen, dem Reaktionsgefäß mit CO₂ Absorber, Sauerstoffzeuger, Manometer und einer Datenerfassungseinheit. Im Reaktionsgefäß befindet sich die Probe, welche stets mit Hilfe eines Magnetrührers durchmischt wird. Wenn CO₂ durch Atmung des Inokulums entsteht, wird dieses im Absorber gebunden. Dadurch entsteht ein Unterdruck, der die Elektrolyt-Flüssigkeit im Manometer nach oben zieht und so den Kontakt zwischen den Elektroden aufbaut. Durch diesen Kontakt wird der Sauerstoffzeuger aktiviert und produziert Sauerstoff. Dieser wiederum erzeugt einen Überdruck, welcher die Elektrolyt-Flüssigkeit nach unten drückt und den Stromkreis unterbricht. Es ist möglich die Schaltzyklen zu zählen, da immer eine genau definierte Sauerstoffmenge produziert wird. Auf Basis dieser Zyklen kann dann ein Rückschluss auf den verbrauchten Sauerstoff gezogen werden [SELUTECH GmbH, 2010b].

Nachdem nun der Versuchsaufbau geklärt ist, müssen noch die Proben vorbereitet werden. Als Referenzsubstanz wurde Kaliumhydrogenphthalat gewählt, welches in der Richtlinie als mögliche Referenzsubstanz angegeben wird. Als Kontrolle wird das Mineralmedium nur mit Inokulum angeimpft, um ein falsches Ansetzen der Flaschen ausschließen zu können. Weil es sich in unserem Fall um ein Respirometer handelt, welches selbstständig misst, müssen die Prüfglieder mit je drei Wiederholung angesetzt werden. In einem Vorversuch wurden nur zwei Wiederholungen genutzt, wobei es in einem Fall zu fehlerhaften Daten kam und somit nicht mehr klar war welches Ergebnis stimmt, daher wurden nun drei gewählt, damit, selbst wenn eine Wiederholung nicht ausgewertet werden kann, es ein Gültiges Ergebnis gibt. Es müssen also 12 Flaschen benutzt werden. In einem früheren Test, wurde untersucht, ob es möglich ist, ungefilterten Belebtschlamm zu nutzen oder ob dieser einen Nachteil gegenüber dem gefilterten Belebtschlamm habe. Der Vergleich der beiden Inokula ist nachfolgend aufgezeigt.

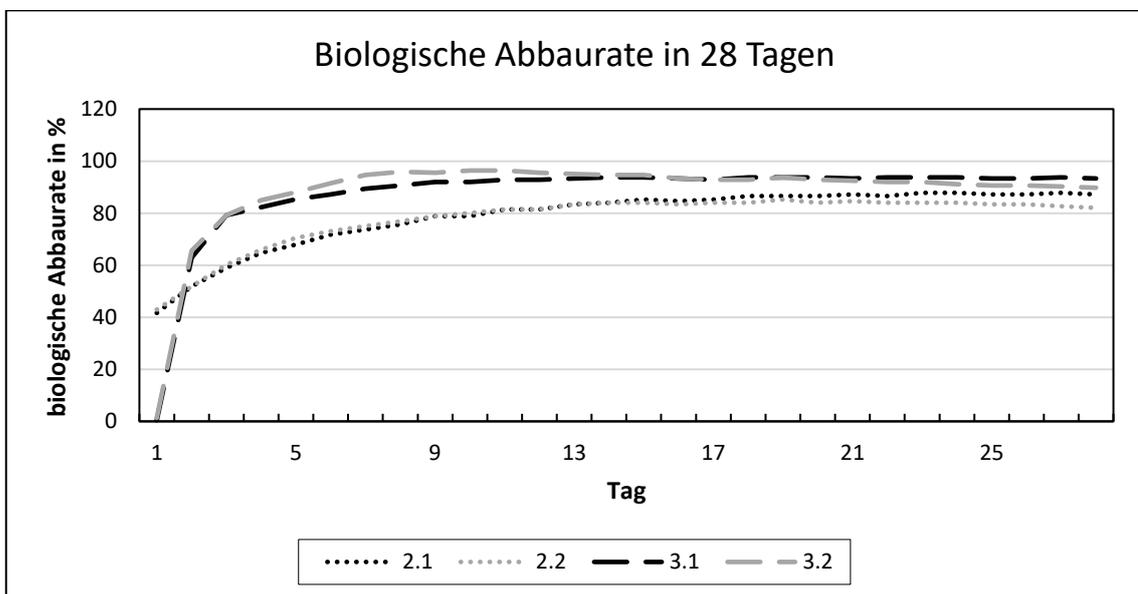


Abbildung 5: Biologische Abbaurrate vom ungefilterten Inokulum in 28 Tagen

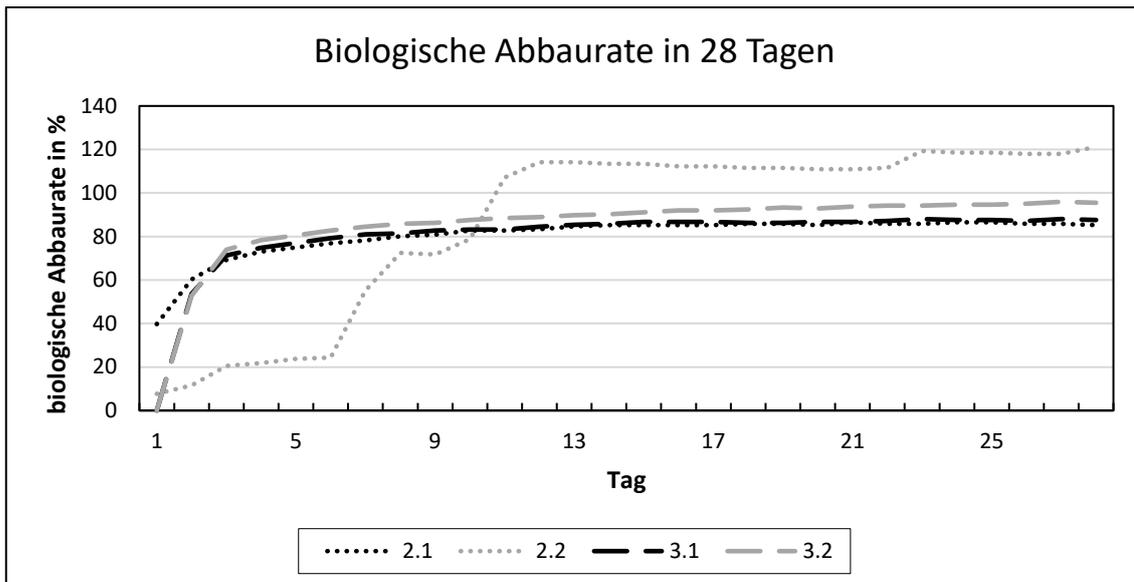


Abbildung 6: Biologische Abbaurrate vom gefilterten Inokulum in 28 Tagen

Die beiden Diagramme stammen aus einem Test, bei dem die beiden Referenzsubstanzen Natriumacetat (2.1 und 2.2) und Kaliumhydrogenphthalat (3.1 und 3.2) getestet wurden, um den respirometrischen Test am Unternehmen BioChem agrar GmbH zu etablieren. Beim Diagramm mit dem gefilterten Inokulum war das Prüfglied 2.2 fehlerhaft. Die anderen Graphen ähneln sich beim gefilterten und ungefilterten Inokulum sehr, wobei die Wiederholungen beim ungefilterten Inokulum in diesem Versuch näher zusammen liegen. Um herauszufinden, ob dies immer der Fall ist, müssten noch mehr Tests durchgeführt werden, das war aber nicht das Ziel des Ansatzes, sondern nur ob es möglich ist aus abgesetzten Belebtschlamm das Inokulum zu entnehmen. Da der Test gezeigt hat, dass es funktioniert und möglicherweise sogar eine höhere Genauigkeit bei den Wiederholungen zustande kommt, habe ich mich für ein ungefiltertes Inokulum bei dem folgenden Versuch entschieden.

Nachdem sich also eine klare Schicht gebildet hatte, wurde der klare Teil vorsichtig abgossen. Dieser klare Teil des Belebtschlammes wurde anschließend belüftet und für 7 Tage stehen gelassen.

2 Zielstellung

Das Ziel dieser Arbeit ist es einen Superabsorber auf Stärkebasis auf leichte biologische Abbaubarkeit zu testen, also ob dieser auch unter den strengen Bedingungen der OECD 301 Richtlinie seine Abbaubarkeit beweisen kann. Durchgeführt wird der Versuch 301 F, welcher mit Hilfe eines manometrischen Respirometers funktioniert und für schwer lösliche Substanzen geeignet ist. Da der verwendete Superabsorber nur aus Stärke, welche vermutlich Vernetzt bzw. modifiziert wurde, besteht, wird zudem noch reine Stärke getestet, um diese mit dem Superabsorber vergleichen zu können. Anschließend sollen die Ergebnisse diskutiert und mit ähnlichen Studien verglichen werden.

3 Material

3.1 Chemikalien

Calciumchlorid-Dihydrat, LOT: AO746482, Merck KGaA (Darmstadt, Deutschland)

Di-Kaliumhydrogenphosphat, LOT: 16L054128, VWR International GmbH (Darmstadt, Deutschland)

Eisen-(III)-chlorid-Hexahydrat, LOT: B1701243028, Supelco Inc. (Bellefonte, Vereinigte Staaten)

Kaliumhydrogenphthalat, LOT: 07F110002, VWR International GmbH (Darmstadt, Deutschland)

Magnesiumsulfat-Heptahydrat, LOT: AM1395286914, Merck KGaA (Darmstadt, Deutschland)

Natriumhydroxid, LOT: 21I154111, VWR International GmbH (Darmstadt, Deutschland)

Salzsäure, LOT: 13B220508, VWR International GmbH (Darmstadt, Deutschland)

Stärke, LOT: F2127752221, VWR International GmbH (Darmstadt, Deutschland)

Superabsorbierendes Polymer auf Stärkebasis

3.2 Geräte

Datalogger, 175-T2, Testo SE & Co. KGaA (Titisee-Neustadt, Deutschland)

Dispenserpipette, Multipette E3, Eppendorf SE (Hamburg, Deutschland)

Feinwaage, Explorer EX4202, OHAUS Europe GmbH (Nänikon, Schweiz)

Feinwaage, LA230S, Sartorius AG (Göttingen, Deutschland)

Membrankompressor, MK-9502, Osaga (Glandorf, Deutschland)

Multiparameter-Labormessgerät, inoLab Multi 9310P IDS, WTW (Weilheim, Deutschland)

pH-Elektrode, Sentix, WTW (Weilheim, Deutschland)

Respirometer, BSB digi, Selutec GmbH (Hechingen, Deutschland)

Trockenschrank, FED 53, BINDER GmbH (Tuttlingen)

3.3 Mikroorganismen

Inokulum aus Belebtschlamm, Abwasserzweckverband zur Reinhaltung der Parthe, Am Klärwerk, 04451 Borsdorf

4 Methoden

Nachfolgend wird der OECD Test 301 F näher beschrieben. Dabei wird auf die einzelnen Methoden, welche für die Durchführung benötigt werden, eingegangen.

4.1 Vorbereitung Inokulum

In den folgenden Versuchen wurde ein Inokulum, also eine Mikroorganismenquelle genutzt, um die leichte biologische Abbaubarkeit zu testen. Als Inokulum wird eine Mischkultur genutzt, da diese ein breiteres Spektrum an Stoffen abbauen können als Einzelkulturen [Organisation for Economic Co-operation and Development, 1995b]. Dieses wurde aus dem Klärwerk in Borsdorf aus dem Belebungsbecken entnommen. Die Kläranlage wird mit Abwasser von Privathaushalten betrieben, welche einen Einwohnerwert von 55.000 haben [Hernla-Bloy, 2016].

Der Belebtschlamm besteht nicht nur aus Mikroorganismen wie etwa Bakterien, Pilzen und Protozoen, sondern auch aus den Abbauprodukten des Abwassers. Deshalb kann dieser nicht direkt weiterverwendet werden, da zu viele Nährstoffe in diesem enthalten sind, um anschließend genaue Angaben über die Prüfsubstanz treffen zu können. Somit kann im ersten Schritt der Belebtschlamm gefiltert werden, um die groben Schwebstoffe zu entfernen. Es ist auch möglich den Belebtschlamm nur absetzen zu lassen und anschließend den klaren Teil der beiden entstehenden Schichten zu nutzen. Nachdem die meisten Feststoffe entfernt sind, wird das Inokulum für 5–7 Tage belüftet, um möglichst den ganzen übrigen gelösten Kohlenstoff zu verstoffwechseln, damit anschließend im Versuch die Referenz bzw. Prüfsubstanz die einzigen Kohlenstoffquellen für das Inokulum sind. Um den Versuch zu optimieren, wird das Inokulum zudem bei derselben Temperatur gelagert werden, bei der dann auch der Versuch durchgeführt wird. Durch diese Vorkonditionierung kann der Versuch schneller anlaufen und hat eine kürzere Lag-Phase [OECD, 1992c].

Zusätzlich wurde der Feststoffgehalt einen Tag vor dem Versuch bestimmt. Dafür wurden 50 ml des Inokulums in eine kleine Aluschale gegeben und anschließend

sechs Stunden bei 105 °C getrocknet, sodass keine Flüssigkeit mehr vorhanden war. Durch die Einwaage vor und nach dem Trocknen konnte dann eine Konzentration für den Feststoffgehalt berechnet werden.

4.2 Herstellen des Mineralmediums

Das Mineralmedium soll den Nährstoffbedarf, ohne Kohlenstoff, von Bakterien decken und somit zu einem optimalen Wachstum dieser beitragen [Organisation for Economic Co-operation and Development, 1995c]. Unter Umständen können noch weitere Spurenelemente und Vitamine hinzugefügt werden, wenn davon auszugehen ist, dass im Inokulum ein Mangel herrscht [Gerike, 1977].

Für das Herstellen des Mineralmediums werden zuerst Stammlösungen der jeweiligen Bestandteile angefertigt, aus welchen dann anschließend das Mineralmedium gemischt wird.

Das Herstellen der Stammlösungen war wie folgt vorgeschrieben:

Tabelle 1: Herstellung der Stammlösungen für das Mineralmedium [abgewandelt nach OECD, 1992d]

Stammlösung	Chemikalie mit Summenformel	Menge
a	Kaliumdihydrogenorthosphat (KH_2PO_4)	8,50 g
	Di-kaliumhydrogenorthosphat (K_2HPO_4)	21,75 g
	Dinatriumhydrogenorthosphat-Dihydrat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$)	33,40 g
	Ammoniumchlorid (NH_4Cl)	0,50 g
b	Calciumchlorid-Dihydrat ($\text{CaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$)	36,40 g
c	Magnesiumsulfat-Heptahydrat ($\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$)	22,50 g
d	Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat ($\text{FeCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$)	0,25 g

Die Stammlösung a) soll einen pH-Wert von 7,4 haben. Wenn dieser nicht erreicht wird, kann er mit Natriumhydroxid oder Salzsäure eingestellt werden.

Die Einwaagen erfolgten mittels zweier Feinwaagen.

Die Stammlösungen können über einen längeren Zeitraum gelagert werden, im Gegensatz zum fertigen Mineralmedium, da dort mit der Zeit die Salze ausfallen. Ein Tag vor Versuchsbeginn wurde das Mineralmedium wie folgt hergestellt. Es werden 10 ml der Stammlösung a) mit 800 ml VE-Wasser gemischt und anschließend 1 ml der Stammlösungen b), c), und d) hinzugegeben und auf einen Liter aufgefüllt [OECD, 1992e].

4.4 Manometrische Respirometrie (OECD 301 F)

Für die Testsubstanz, dem SAP, wurde der manometrische Respirometer-Test der OECD Richtlinie 301 gewählt, da es bei diesem möglich ist auch schwer lösliche Stoffe zu testen. Der SAP ist ein schwer löslicher Stoff, zum einen da er auf Basis von Stärke hergestellt wurde, welche sich schlecht in kaltem Wasser löst und zum anderen, weil es als ein SAP ist und diese so konzipiert sind, dass sie sich nicht in wässrigem Medium auflösen sollen, sondern ein möglichst großes Volumen von diesem aufnehmen, ohne sich dabei aufzulösen.

Der genaue Versuchsaufbau wurde bereits unter Punkt 1.9 erklärt. Es wurden zwei Tests durchgeführt. Beim ersten wurden vier Prüfglieder getestet, die Kontrolle, die Referenzsubstanz, das SAP und eine Toxizitätskontrolle. Der Anschluss test hatte denselben Versuchsaufbau mit vier Prüfgliedern, mit dem Unterschied, dass die Toxizitätskontrolle durch reine Stärke ersetzt wurde und der Feststoffgehalt angepasst wurde auf 30 mg/l.

Die Testmedien wurden in jeweils 250 ml Kolben hergestellt. Die vorgegebene Testkonzentration für die Prüf- und Referenzsubstanz lag bei 100 mg/l. Für jedes Prüfglied wurden drei Wiederholungen angesetzt. Im ersten Test wurde das erste Prüfglied, die Kontrolle, mit 25 ml Inokulum hergestellt und der Rest mit Mineralmedium aufgefüllt. Das Kaliumhydrogenphthalat, das zweite Prüfglied, wurde mit 25 ml Inokulum und 0,025 g Kaliumhydrogenphthalat auf 250 ml hergestellt. Für das dritte Prüfglied, den Superabsorber, wurden 25 ml Inokulum und 0,025 g Superabsorber in den Maßkolben gegeben und dieser anschließend auf 250 ml mit Mineralmedium aufgefüllt. Das letzte Prüfglied, die Toxizitätskontrolle, wurde mit jeweils 0,025 g Kaliumhydrogenphthalat und 0,025 g Superabsorber hergestellt.

In einem zweiten Test, mit gleichem Versuchsaufbau wurde reine Stärke getestet. Die Testkonzentration lag dabei ebenfalls bei 100 mg/l. Bei allen Prüfgliedern wurde, durch den zuvor bestimmten Feststoffgehalt vom Inokulum, das Volumen angepasst. Der Feststoffgehalt lag bei 981 mg/l, weshalb pro Prüfglied nur 7,65 ml Inokulum verwendet wurden, um auf die geforderten 30 mg/l zu gelangen, anstatt 25 ml.

Der Test wurde bei einer möglichst konstanten Temperatur von 22°C, mit einer Abweichung von $\pm 2^\circ\text{C}$, durchgeführt [OECD, 1992f].

Die Messung des aufzuwendenden Sauerstoffs erfolgte sowohl auf einem externen Messgerät als auch direkt digital auf den angeschlossenen Computer.



Abbildung 7: Aufbau des manometrischen Respirometers beim Versuch

In der Abbildung 7 ist der Versuchsaufbau zu sehen. Auf der linken Seite ist das externe Messgerät, welches zählt wie oft Sauerstoff im Verlauf des Versuches produziert wurde. Auf der rechten Seite ist das Respirometer selbst, wobei die braunen Flaschen die Reaktionsgefäße, die blauen Flaschen die Sauerstofferzeuger und dahinter mit den roten Kappen versehen das Manometer

ist. In der oberen Reihe wurden das Prüfglied eins und Prüfglied zwei und in der unteren Reihe das dritte und vierte Prüfglied beprobt. In der rechten unteren Ecke ist der Datalogger, welcher die Temperatur im Verlauf der 28 Tage alle 20 Minuten gemessen hat.

5 Ergebnisse

Die Ergebnisse aus den beiden Durchgeführten Tests werden nachfolgend in tabellarischer und Diagrammform dargestellt.

In den Tabellen, sowie Diagrammen, wird mit der Prüfgliednummer und Wiederholung als Beschriftung gearbeitet. Dabei bedeutet die erste Zahl das jeweilige Prüfglied und die zweite Zahl die Wiederholung des Prüfglieds. Somit ist Prüfglied eins die Kontrolle, Prüfglied zwei das Kaliumhydrogenphthalat, Prüfglied drei der SAP und Prüfglied vier die Toxizitätskontrolle bzw. beim zweiten Test die reine Stärke.

5.1 Erster Test

Tabelle 2: Sauerstoffverbrauch manometrisches Respirometer in mg O₂/l, erster Test, Tag 1 - 14

	Pgl./ Wd.	1.1	1.2	1.3	Mittel- wert	2.1	2.2	2.3	3.1	3.2	3.3	4.1	4.2	4.3
Tage nach Applikation	1	14	14	16	14,67	46	44	45	16	18	20	56	55	55
	2	19	19	21	19,67	82	80	82	22	23	26	92	91	91
	3	29	28	30	29,00	91	88	93	31	36	39	102	100	102
	4	43	43	46	44,00	101	99	104	46	49	50	113	111	112
	5	47	46	49	47,33	115	112	116	49	52	53	124	122	125
	6	49	49	52	50,00	128	126	131	51	55	56	140	138	141
	7	52	51	55	52,67	138	135	145	53	57	58	150	147	153
	8	54	53	57	54,67	141	138	150	55	58	59	153	150	157
	9	55	55	58	56,00	144	140	152	56	60	60	156	153	160
	10	57	56	60	57,67	147	142	156	57	62	63	159	155	163
	11	58	57	61	58,67	148	144	158	58	63	63	161	157	166
	12	60	58	63	60,33	151	146	162	60	65	64	164	160	169
	13	61	59	63	61,00	153	148	162	60	66	65	166	162	172
	14	62	60	64	62,00	156	149	165	62	67	67	169	164	174

Tabelle 3: Sauerstoffverbrauch manometrisches Respirometer in mg O₂/l, erster Test, Tag 15 – 28

	Pgl./ Wd.	1.1	1.2	1.3	Mittel- wert	2.1	2.2	2.3	3.1	3.2	3.3	4.1	4.2	4.3
Tage nach Applikation	15	63	61	66	63,33	158	151	167	63	68	67	171	167	177
	16	64	62	66	64,00	161	153	169	63	69	68	174	168	180
	17	65	63	67	65,00	163	154	171	64	70	69	177	171	182
	18	66	63	68	65,67	166	156	175	65	71	71	179	173	185
	19	67	64	69	66,67	168	157	177	65	72	71	182	175	188
	20	67	64	69	66,67	171	157	177	65	72	71	184	176	190
	21	69	65	70	68,00	173	159	181	66	73	71	186	178	193
	22	69	66	71	68,67	176	160	181	66	74	72	188	180	195
	23	70	67	71	69,33	178	161	185	67	75	73	190	181	198
	24	71	67	72	70,00	179	162	185	67	75	73	192	182	200
	25	72	68	72	70,67	182	162	187	67	75	74	194	184	202
	26	73	68	73	71,33	183	163	187	68	76	74	195	185	204
	27	73	69	74	72,00	186	164	189	68	76	75	197	186	206
	28	75	69	74	72,67	186	165	190	69	77	75	198	187	207

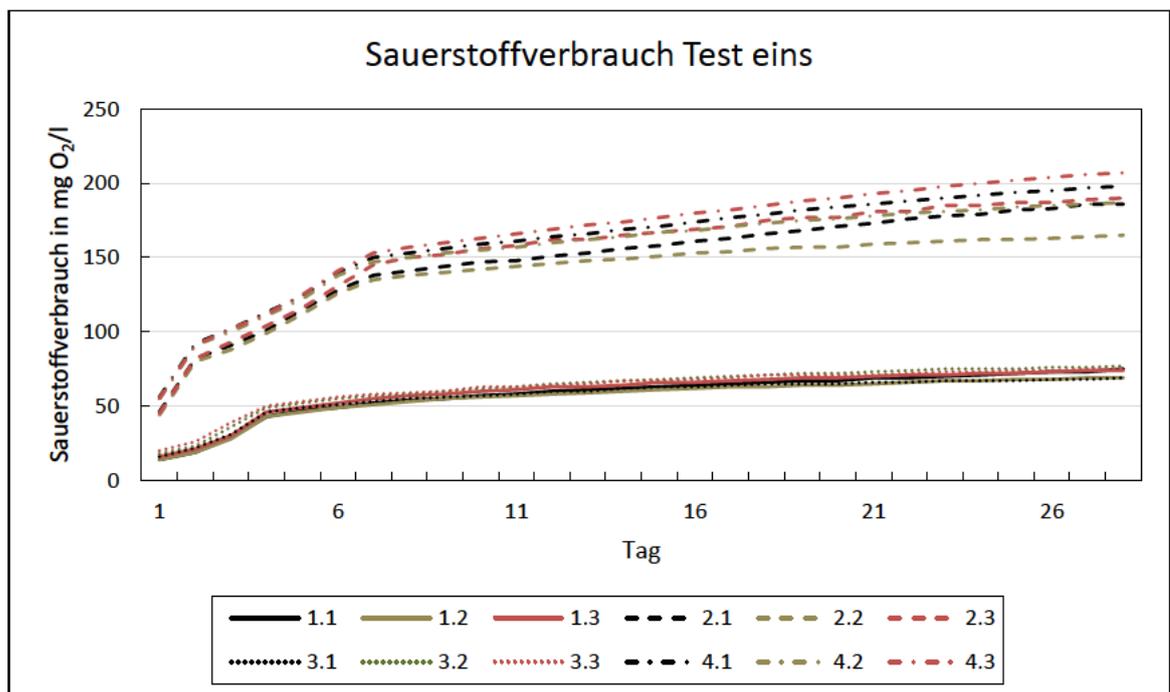


Abbildung 8: Grafische Darstellung des Sauerstoffverbrauchs im Test eins

Der Sauerstoffverbrauch wurde aller 20 Minuten automatisch vom Respirometer gemessen, somit gibt es aller 20 Minuten einen Messwert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur ein 24 h Wert in den Tabellen dargestellt. Das heißt konkret, dass die Werte jeden Tages von 12:06 Uhr genommen wurden, da die

erste Messung nach Teststart um 12:06 Uhr stattfand. Die Messung der Temperatur im Verlauf der 28 Tage ist im Anhang in Abbildung 14 zu finden.

Im Diagramm ist zu sehen, dass alle Prüfglieder mit ihren Wiederholungen durchgelaufen sind und es keine technischen Ausfälle gab.

Sowohl die Kontrolle als auch das Prüfglied drei, der Superabsorber auf Stärkebasis, haben einen weitaus geringeren Sauerstoffverbrauch als der Referenzgegenstand, Kaliumhydrogenphthalat, und die Toxizitätskontrolle. Die beiden Kurven, der Kontrolle und vom SAP, sind annähernd identisch und erreichen bis Testende einen Sauerstoffverbrauch von etwa 70 mg O₂/l. Auch bei der Referenzsubstanz und der Toxizitätskontrolle ist der Sauerstoffverbrauch ähnlich, hat allerdings zum Ende hin eine größere Streuung als die Kontrolle und das SAP.

Alle Kurven weisen einen ungleichmäßigen Anstieg des Sauerstoffverbrauchs auf. Beim Kaliumhydrogenphthalat und bei der Toxizitätskontrolle ist ein Knick bei Tag zwei und bei Tag sieben zu erkennen. Bei der Kontrolle und dem SAP ist nur ein Knick im Graphen zu erkennen, an Tag vier. Normalerweise würde der Graph zu Beginn gleichmäßig stark hochsteigen, bis er sich wieder abflacht und ein Plateau erreicht, was er in diesem Fall aber nicht zeigt.

5.2 Zweiter Test

Wie schon beim ersten Test wird aus Gründen der Übersichtlichkeit immer nur ein 24 h Wert genommen. Bei diesem Test war die Startzeit 12:59 Uhr, also wurde der Sauerstoffverbrauch von jedem Tag 12:59 Uhr als Wert genommen. Die Temperaturmessung der 28 Tage ist im Anhang als Abbildung 15 zu finden.

Tabelle 4: Sauerstoffverbrauch manometrisches Respirometer in mg O₂/l, zweiter Test, Tag 1 – 14

	Pgl./ Wd.	1.1	1.2	1.3	Mittel- wert	2.1	2.2	2.3	3.1	3.2	3.3	4.1	4.2	4.3
Tage nach Applikation	1	9	10	11	10,00	11	9	15	12	13	12	13	11	16
	2	9	10	11	10,00	27	38	49	15	15	12	13	11	22
	3	9	10	11	10,00	83	84	109	16	17	14	15	12	22
	4	9	10	11	10,00	96	98	128	18	19	16	17	14	22
	5	9	10	12	10,33	105	104	137	20	21	17	19	15	22
	6	10	10	13	11,00	108	107	142	21	22	18	21	17	28
	7	10	10	13	11,00	110	109	145	23	23	18	23	18	28
	8	11	10	14	11,67	111	111	148	24	25	19	24	19	41
	9	11	11	14	12,00	113	112	151	25	26	20	26	21	41
	10	12	11	15	12,67	115	114	154	26	27	21	27	21	41
	11	12	11	16	13,00	116	116	160	27	29	22	28	23	41
	12	13	12	17	14,00	118	118	163	29	30	23	30	24	44
	13	13	12	17	14,00	120	119	166	30	32	24	32	25	44
	14	14	13	18	15,00	121	120	168	31	33	25	34	27	44

Tabelle 5: Sauerstoffverbrauch manometrisches Respirometer in mg O₂/l, zweiter Test, Tag 15 – 28

	Pgl./ Wd.	1.1	1.2	1.3	Mittel- wert	2.1	2.2	2.3	3.1	3.2	3.3	4.1	4.2	4.3
Tage nach Applikation	15	14	13	18	15,00	123	121	170	32	34	25	36	28	44
	16	15	13	19	15,67	124	122	172	32	35	25	37	30	44
	17	15	13	20	16,00	125	122	173	33	37	26	39	31	58
		16	13	20	16,33	126	123	175	35	38	27	40	32	58
	19	16	14	21	17,00	127	125	176	36	39	28	42	33	58
	20	17	15	23	18,33	129	125	179	37	41	29	43	34	58
	21	18	15	23	18,67	129	126	180	38	42	29	44	35	58
	22	18	15	24	19,00	129	127	181	38	42	29	45	35	58
	23	18	15	24	19,00	130	127	183	39	43	29	46	35	58
	24	18	16	25	19,67	131	128	227	40	44	30	47	36	61
	25	19	16	26	20,33	132	130	228	41	46	31	48	37	61
	26	20	17	27	21,33	133	130	229	42	47	32	49	37	61
	27	20	17	27	21,33	133	130	230	42	47	32	51	37	69
	28	20	17	28	21,67	134	131	231	43	48	32	52	37	72

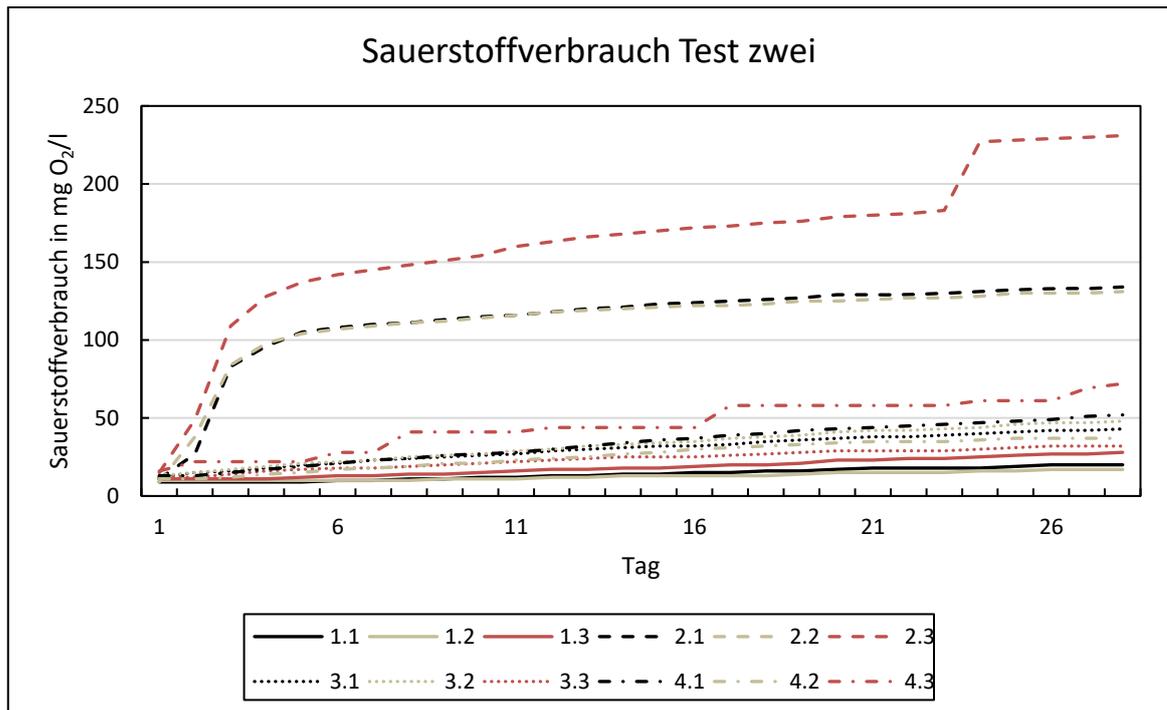


Abbildung 9: Grafische Darstellung des Sauerstoffverbrauchs im Test zwei

Der zweite Test mit dem SAP wurde ähnlich angesetzt. Der Unterschied des Tests zwei zum ersten Test lag darin, dass beim zweiten, vor Versuchsbeginn, der Feststoffgehalt vom Inokulum bestimmt und zusätzlich das vierte Prüfglied ersetzt wurde durch reine Stärke. Der Feststoffgehalt vom Inokulum, auf das gesamte Testvolumen, wurde auf 30 mg/l eingestellt. Die Referenz zeigt einen deutlichen Anstieg innerhalb der ersten vier Tage. Auffällig ist dabei das Prüfglied 2.3, da es im Vergleich mit den anderen beiden Wiederholungen deutlich mehr Sauerstoff verbraucht und zudem zwischen Tag 23 und Tag 24 einen unüblichen Sprung von über 40 mg O₂/l im Verbrauch aufweist. Sowohl die Kontrolle, das SAP und die reine Stärke weisen einen flachen Verlauf des Sauerstoffverbrauchs auf. Die drei Wiederholungen der Kontrolle und des SAPs liegen eng zusammen, so wie es zu erwarten war. Bei der reinen Stärke verläuft der Anstieg des Prüfglieds 4.3 ungleichmäßig, durch die kurzen stärkeren Sauerstoffverbräuche zwischen Tag Sieben und Acht und zwischen Tag 16 und 17. Nach Ende des Tests konnte in den Flaschen, in denen das SAP und die Stärke getestet wurden, noch ein weißes Granulat erkannt werden, was darauf schließen lässt, dass sich die beiden Stoffe nicht gelöst haben.

6 Diskussion

Nachfolgend werden die Ergebnisse aus den jeweiligen Tests ausgewertet. Es wird untersucht ob mittels der gemessenen Werte eine leichte biologische Abbaubarkeit feststellbar ist und ob in der Literatur vergleichbare Ergebnisse erzielt werden konnten.

6.1 Berechnung Abbaurate

Um aus den gemessenen Werten, welche im Test ermittelt wurden, nun Aussagen über die biologische Abbaubarkeit treffen zu können, muss zunächst der Biologische Sauerstoffbedarf (BSB) wie folgt berechnet werden.

$$\text{BSB} = \frac{\text{mg O}_2/\text{l Abnahme von Prüfsubstanz} - \text{mg O}_2/\text{l Abnahme von Kontrolle}}{\text{mg Prüfsubstanz in Lösung}} \quad [\text{OECD, 1992g}]$$

Wie die Formel zeigt, ist dieser bereits um den Blindwert des Inokulums korrigiert, mit Hilfe des Mittelwertes der Kontrolle. Allerdings reicht der BSB nicht, um die biologische Abbaubarkeit genau zu bestimmen, dafür wird der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) oder der Theoretische Sauerstoffbedarf (ThSB) ebenfalls benötigt. Der CSB wird von den Firmen, welche eine Chemikalie verkaufen, oft selbst ermittelt und auf den Produkten angegeben, kann aber auch experimentell bestimmt werden. Im Gegensatz dazu muss der ThSB nach folgenden Formeln, abhängig von der Nitrifikation, berechnet werden:

$$\text{ThSB ohne Nitrifikation} = \frac{16[2c + 0,5(h - cl - 3n) + 3s + 2,5p + 0,5na - o] \text{ mg/mg}}{\text{MW}}$$

$$\text{ThSB mit Nitrifikation} = \frac{16[2c + 0,5(h - cl) + 2,5n + 3s + 2,5p + 0,5na - o] \text{ mg/mg}}{\text{MW}} \quad [\text{OECD, 1992h}]$$

Da es sich sowohl bei Kaliumhydrogenphthalat als auch beim SAP und der Stärke um Substanzen handelt, bei der keine Nitrifikation zu erwarten ist, wird der ThSB nach der Formel ohne Nitrifikation berechnet. Mit den Summenformeln für Kaliumhydrogenphthalat ($C_8H_5O_4K$), dem SAP ($C_6H_{10}O_5$)_n und Stärke ($C_6H_{10}O_5$)_n und den Molekulargewichten lassen sich die die ThSB-Werte errechnen. Der theoretische Sauerstoffbedarf von dem SAP und Stärke liegt bei **1,184 mg O₂/mg Testsubstanz** und von Kaliumhydrogenphthalat bei **1,136 mg O₂/mg Testsubstanz**. Um den theoretischen Sauerstoffbedarf von Stärke und dem SAP zu berechnen, wurde nur die Summenformel für ein Monomer genommen, da die Größe eines jeden Polysaccharids verschieden sein kann. Der prozentuale biologische Abbau wird anschließend mit folgender Formel berechnet:

$$\% \text{-Abbau} = \frac{BSB}{ThSB} \times 100 \text{ [OECD, 1992i]}$$

Nachfolgend wird am Beispiel der ersten Wiederholung von Kaliumhydrogenphthalat an Tag eins, Test eins, der prozentuale Abbau berechnet und dieser dann mit allen anderen Werten in einer Tabelle dargestellt.

$$BSB_{2.1/Tag 1} = \frac{(46 \text{ mg O}_2/l) - (14,67 \text{ mg O}_2/l)}{100 \text{ mg/l}}$$

$$= 0,3133 \text{ mg O}_2 / \text{mg Kaliumhydrogenphthalat}$$

$$\% \text{-Abbau} = \frac{0,3133 \text{ mg O}_2/\text{mg Kaliumhydrogenphthalat}}{1,136 \text{ mg O}_2/\text{mg Kaliumhydrogenphthalat}} \times 100$$

$$= 27,58 \%$$

Somit erfolgte innerhalb des ersten Tages ein biologischer Abbau von 27,58 %.

6.2 Biologischer Abbau, Test eins

Tabelle 6: Berechneter biologischer Abbau in %, Test eins, Tag 1-14

	Pgl./ Wd.	2.1	2.2	2.3	Mittel- wert	3.1	3.2	3.3	Mittel- wert	4.1	4.2	4.3	Mittel- wert
Tage nach Applikation	1	27,58	25,82	26,70	26,70	1,13	2,82	4,50	2,82	36,38	35,50	35,50	35,80
	2	54,87	53,11	54,87	54,28	1,97	2,82	5,35	3,38	63,67	62,79	62,79	63,09
	3	54,58	51,94	56,34	54,28	1,69	5,91	8,45	5,35	64,26	62,50	64,26	63,67
	4	50,18	48,42	52,82	50,47	1,69	4,22	5,07	3,66	60,74	58,98	59,86	59,86
	5	59,57	56,92	60,45	58,98	1,41	3,94	4,79	3,38	67,49	65,73	68,37	67,19
	6	68,66	66,90	71,30	68,96	0,84	4,22	5,07	3,38	79,23	77,46	80,11	78,93
	7	75,12	72,48	81,28	76,29	0,28	3,66	4,50	2,82	85,68	83,04	88,32	85,68
	8	76,00	73,36	83,92	77,76	0,28	2,82	3,66	2,25	86,56	83,92	90,08	86,85
	9	77,46	73,94	84,51	78,64	0	3,38	3,38	2,25	88,03	85,39	91,55	88,32
	10	78,64	74,24	86,56	79,81	-0,56	3,66	4,50	2,53	89,20	85,68	92,72	89,20
	11	78,64	75,12	87,44	80,40	-0,56	3,66	3,66	2,25	90,08	86,56	94,48	90,38
	12	79,81	75,41	89,50	81,57	-0,28	3,94	3,10	2,25	91,26	87,73	95,66	91,55
	13	80,99	76,58	88,91	82,16	-0,84	4,22	3,38	2,25	92,43	88,91	97,71	93,02
	14	82,75	76,58	90,67	83,33	0	4,22	4,22	2,82	94,19	89,79	98,59	94,19

Tabelle 7: Berechneter biologischer Abbau in %, Test eins, Tag 15-28

	Pgl./ Wd.	2.1	2.2	2.3	Mittel- wert	3.1	3.2	3.3	Mittel- wert	4.1	4.2	4.3	Mittel- wert
Tage nach Applikation	15	83,33	77,17	91,26	83,92	-0,28	3,94	3,10	2,25	94,78	91,26	100,06	95,36
	16	85,39	78,35	92,43	85,39	-0,84	4,22	3,38	2,25	96,83	91,55	102,11	96,83
	17	86,27	78,35	93,31	85,97	-0,84	4,22	3,38	2,25	98,59	93,31	102,99	98,30
	18	88,32	79,52	96,24	88,03	-0,56	4,50	4,50	2,82	99,77	94,48	105,05	99,77
	19	89,20	79,52	97,12	88,62	-1,41	4,50	3,66	2,25	101,53	95,36	106,81	101,23
	20	91,84	79,52	97,12	89,50	-1,41	4,50	3,66	2,25	103,29	96,24	108,57	102,70
	21	92,43	80,11	99,47	90,67	-1,69	4,22	2,53	1,69	103,87	96,83	110,04	103,58
	22	94,48	80,40	98,88	91,26	-2,25	4,50	2,82	1,69	105,05	98,00	111,21	104,75
	23	95,66	80,69	101,82	92,72	-1,97	4,79	3,10	1,97	106,22	98,30	113,26	105,93
	24	95,95	80,99	101,23	92,72	-2,53	4,22	2,53	1,41	107,39	98,59	114,44	106,81
	25	98,00	80,40	102,41	93,60	-3,10	3,66	2,82	1,13	108,57	99,77	115,61	107,98
	26	98,30	80,69	101,82	93,60	-2,82	3,94	2,25	1,13	108,86	100,06	116,78	108,57
	27	100,35	80,99	102,99	94,78	-3,38	3,38	2,53	0,84	110,04	100,35	117,96	109,45
	28	99,77	81,28	103,29	94,78	-3,10	3,66	1,97	0,84	110,33	100,65	118,25	109,74

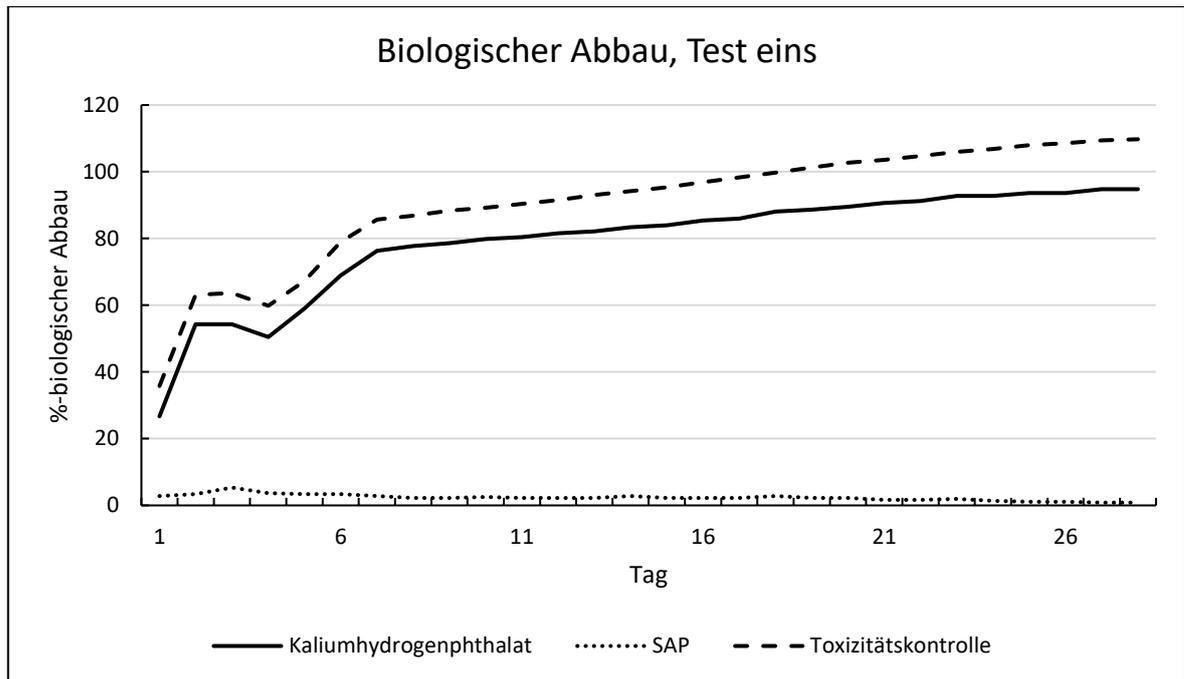


Abbildung 10: Mittelwerte biologischer Abbau, Test eins

Bei der Referenzsubstanz, dem Kaliumhydrogenphthalat, wurde bereits bis zum Tag sechs über 60 % der Substanz biologisch abgebaut, womit es den Schwellwert überschritten hat und der Versuch von Seiten der Referenz erfolgreich ist. Bis zum Ende des Tests konnte es insgesamt zu 94,78 % abgebaut werden.

Auffällig ist, dass sowohl das Kaliumhydrogenphthalat als auch die Toxizitätskontrolle zwischen Tag zwei und vier einen Einbruch in der biologischen Abbaurate haben. Der Grund dafür liegt wohl in dem verwendeten Inokulum. Ich habe vor Versuchsbeginn nicht den Feststoffgehalt bestimmt. Die Tage vor und an dem Tag, als das Inokulum aus dem Klärwerk geholt wurde, waren sehr trocken und warm, weshalb weniger Wasser durch das Klärwerk geflossen ist und daher wohl der Feststoffgehalt höher war. Somit sind auch mehr Mikroorganismen im Wasser. Schon an den Ergebnissen von der Sauerstoffmessung ist zu erkennen, dass die Kontrolle deutlich mehr Sauerstoff verbraucht als gewöhnlich. Normalerweise liegt der Wert des verbrauchten Sauerstoffs in etwa bei 30 mg O₂/l, allerdings erreicht er am Ende einen Mittelwert von 72,67 mg O₂/l. Es waren sowohl zu viele Mikroorganismen als auch

Kohlenstoff im Inokulum, was dazu geführt hat, dass der Sauerstoffverbrauch höher ist, da die jeweilige zu testende Substanz nicht die einzige Kohlenstoffquelle war. Der höhere Sauerstoffverbrauch in der Kontrolle hat einen direkten Einfluss auf die biologische Abbaubarkeit, denn bei der Berechnung des BSB wird der erzielte Sauerstoffverbrauch der jeweiligen Substanz um den Sauerstoffverbrauch in der Kontrolle korrigiert. Von Tag zwei auf Tag vier verdoppelt sich der Sauerstoffverbrauch in der Kontrolle, während er in den anderen Prüfgliedern gleichmäßig ansteigt. Durch diesen starken Anstieg des Sauerstoffverbrauchs kommt es auch zu dem untypischen Einbruch in den Prüfgliedern zwei und vier.

Im Vergleich dazu konnte das SAP von den Mikroorganismen kaum abgebaut werden und erreicht nur einen Mittelwert von maximal 5,35 % an Tag drei. Danach sinkt der Wert wieder, da es immer in Relation zu dem an den Tag gemessenen Sauerstoffverbrauch in der Kontrolle gesetzt wird. Aus diesem Grund ist es auch möglich, dass negative Werte für den biologischen Abbau berechnet werden. Ab Tag 10 sind die Werte für das Prüfglied 3.1 negativ, weil, dort beginnend, der Sauerstoffverbrauch der Mittelwerte der Kontrolle höher ist als im Prüfglied selbst. Das heißt allerdings nicht, dass wieder mehr von der Substanz entsteht, sondern nur dass die Kontrolle mehr Sauerstoff verbraucht. Es handelt sich dabei um geringe negative Abbauraten, weshalb diese nicht weiter beachtet werden müssen. Da die Abbaurate des SAP insgesamt zu schwach ist, denn es hätten mindestens 60 % innerhalb der 28 Tage abgebaut werden müssen, erreicht wurden 0,84 %, kann der biologische Abbau nicht als leicht bezeichnet werden.

Die Toxizitätskontrolle wird mitgeführt, um eine Aussage darüber treffen zu können, ob die getestete Substanz eine hemmende Wirkung auf den Abbau der Referenzsubstanz hat. Wie dem Diagramm leicht zu entnehmen ist, hat das SAP keine hemmende Wirkung, im Gegenteil, anscheinend sogar eine leicht fördernde Wirkung. Um darüber genaue Aussagen treffen zu können, müssten mehr Versuche dazu durchgeführt werden, denn bereits am ersten Tag liegt der biologische Abbau über dem vom reinen Kaliumhydrogenphthalat. Der Ansatz, dass möglicherweise trotz genau pipettierter Volumina, mehr Mikroorganismen

in die Proben des Prüfglieds vier gelangten und dadurch auch mehr Sauerstoff verbraucht haben, halte ich für unwahrscheinlich. Wenn die einzelnen Werte aus den Wiederholungen verglichen werden, ist zu erkennen, dass alle drei Wiederholungen von Prüfglied vier höher sind als bei Prüfglied zwei, daher hätten durch Zufall in allen drei Wiederholungen mehr Mikroorganismen sein müssen, was eher auszuschließen ist.

Es könnte aber sein, dass durch das Kaliumhydrogenphthalat ein Teil des SAPs für die Mikroorganismen verfügbar gemacht werden konnte. Durch die Ionen, welche beim Lösen von Kaliumhydrogenphthalat entstehen, könnte das Netzwerk des SAPs geschwächt worden sein und somit konnte insgesamt mehr von dieser Substanz abgebaut werden.

Der ungleichmäßige Anstieg der Graphen in Abbildung 10 ist meiner Meinung nach auf den höheren Feststoffanteil im Inokulum zurückzuführen. Denn nicht nur Mikroorganismen, sondern auch gelöster organischer Kohlenstoff konnte noch im abgesetzten Inokulum des Belebtschlammes enthalten sein. Somit hatten die Mikroorganismen nicht nur die Referenz bzw. Prüfsubstanz als Kohlenstoffquelle, sondern zusätzlich den Rest im Belebtschlamm. Daher steigt die Kurve im Prüfglied zwei und vier erst stärker an, bis sie sich nach Tag zwei abflacht und dann erneut an Tag sieben, da sie dort annähernd ihr Plateau erreicht haben und nach diesem Tag ein geringerer Sauerstoffverbrauch stattfindet, da ein Großteil der Substanz abgebaut wurde. Bei der Kontrolle und dem SAP ist dies nach Tag vier der Fall. Das Problem lag im zu hohen Feststoffanteil. Deshalb wurde ein zweiter Versuch gestartet, zum einen um diesmal einen bekannten Feststoffgehalt zu benutzen und zum anderen um das erzielte Ergebnis für das SAP mit einem korrekten Feststoffgehalt zu überprüfen und es zusätzlich im Vergleich zu reiner Stärke setzen zu können.

6.3 Biologischer Abbau, Test zwei

Tabelle 8: Berechneter biologischer Abbau in %, Test zwei, Tag 1-14

	Pgl./ Wd.	2.1	2.2	2.3	Mittel- wert	3.1	3.2	3.3	Mittel- wert	4.1	4.2	4.3	Mittel- wert
Tage nach Applikation	1	0,88	-0,88	4,40	1,47	1,69	2,53	1,69	1,97	2,53	0,84	5,07	2,82
	2	14,96	24,65	34,33	24,65	4,22	4,22	1,69	3,38	2,53	0,84	10,13	4,50
	3	64,26	65,14	87,15	72,18	5,07	5,91	3,38	4,79	4,22	1,69	10,13	5,35
	4	75,70	77,46	103,87	85,68	6,76	7,60	5,07	6,48	5,91	3,38	10,13	6,48
	5	83,33	82,45	111,50	92,43	8,16	9,01	5,63	7,60	7,32	3,94	9,85	7,04
	6	85,39	84,51	115,32	95,07	8,45	9,29	5,91	7,88	8,45	5,07	14,36	9,29
	7	87,15	86,27	117,96	97,12	10,13	10,13	5,91	8,73	10,13	5,91	14,36	10,13
	8	87,44	87,44	120,01	98,30	10,42	11,26	6,19	9,29	10,42	6,19	24,77	13,79
	9	88,91	88,03	122,36	99,77	10,98	11,82	6,76	9,85	11,82	7,60	24,49	14,64
	10	90,08	89,20	124,41	101,23	11,26	12,11	7,04	10,13	12,11	7,04	23,93	14,36
	11	90,67	90,67	129,40	103,58	11,82	13,51	7,60	10,98	12,67	8,45	23,65	14,92
	12	91,55	91,55	131,16	104,75	12,67	13,51	7,60	11,26	13,51	8,45	25,34	15,77
	13	93,31	92,43	133,80	106,51	13,51	15,20	8,45	12,39	15,20	9,29	25,34	16,61
	14	93,31	92,43	134,68	106,81	13,51	15,20	8,45	12,39	16,05	10,13	24,49	16,89

Tabelle 9: Berechneter biologischer Abbau in %, Test zwei, Tag 15-28

	Pgl./ Wd.	2.1	2.2	2.3	Mittel- wert	3.1	3.2	3.3	Mittel- wert	4.1	4.2	4.3	Mittel- wert
Tage nach Applikation	15	95,07	93,31	136,44	108,27	14,36	16,05	8,45	12,95	17,74	10,98	24,49	17,74
	16	95,36	93,60	137,62	108,86	13,79	16,33	7,88	12,67	18,02	12,11	23,93	18,02
	17	95,95	93,31	138,20	109,15	14,36	17,74	8,45	13,51	19,43	12,67	35,47	22,52
	18	96,54	93,90	139,67	110,04	15,77	18,30	9,01	14,36	19,99	13,23	35,19	22,80
	19	96,83	95,07	139,96	110,62	16,05	18,58	9,29	14,64	21,11	13,51	34,63	23,09
	20	97,42	93,90	141,43	110,92	15,77	19,14	9,01	14,64	20,83	13,23	33,50	22,52
	21	97,12	94,48	142,02	111,21	16,33	19,71	8,73	14,92	21,40	13,79	33,22	22,80
	22	96,83	95,07	142,61	111,50	16,05	19,43	8,45	14,64	21,96	13,51	32,94	22,80
	23	97,71	95,07	144,37	112,38	16,89	20,27	8,45	15,20	22,80	13,51	32,94	23,09
	24	98,00	95,36	182,51	125,29	17,17	20,55	8,73	15,48	23,09	13,79	34,91	23,93
	25	98,30	96,54	182,81	125,88	17,45	21,68	9,01	16,05	23,37	14,08	34,35	23,93
	26	98,30	95,66	182,81	125,59	17,45	21,68	9,01	16,05	23,37	13,23	33,50	23,37
	27	98,30	95,66	183,69	125,88	17,45	21,68	9,01	16,05	25,06	13,23	40,26	26,18
	28	98,88	96,24	184,27	126,47	18,02	22,24	8,73	16,33	25,62	12,95	42,51	27,03

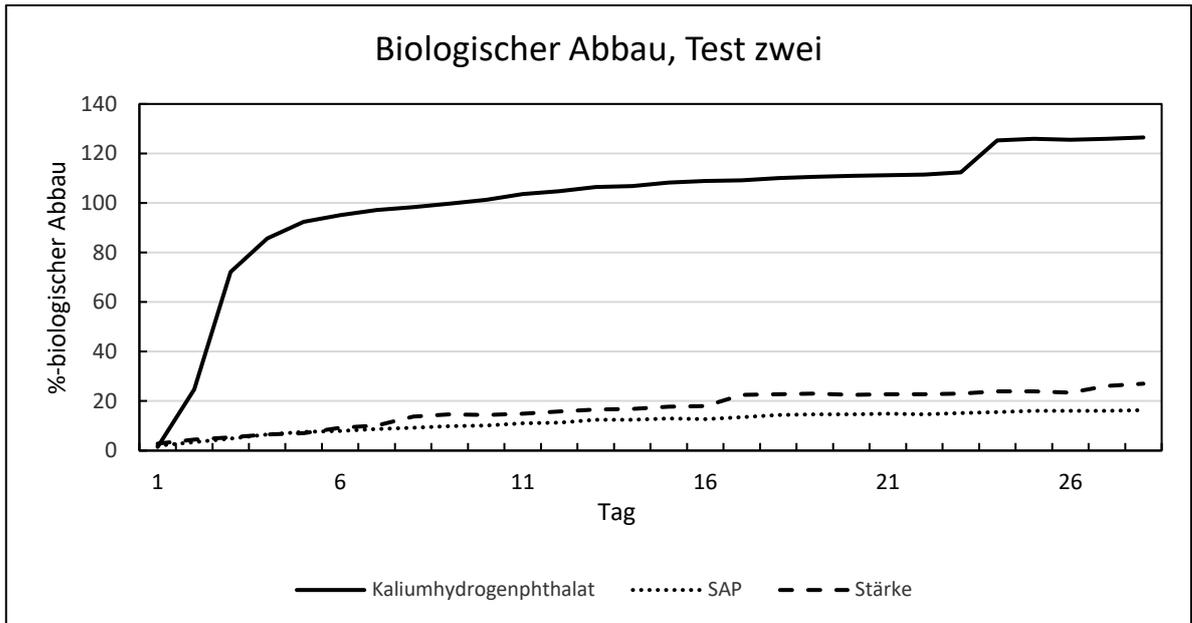


Abbildung 11: Mittelwerte biologischer Abbau, Test zwei

Beim Vergleich der Abbauraten des zweiten Prüfglieds wird deutlich, dass es beim Prüfglied 2.3 zu Problemen kam. Am Ende des Tests erreicht dieses Prüfglied einen Abbau von über 184 %. Es ist nicht möglich, dass ein Stoff mehr als 100 % abgebaut wird, denn dann ist er bereits vollständig zersetzt. Es muss also ein Fehler vorliegen, der dazu geführt hat, dass der biologische Abbau über 100 % steigen konnte. An der Sauerstoffelektrode konnte kein Mängel festgestellt werden. Ob das Gefäß des Prüfglieds 2.3 undicht war, kann nicht festgestellt werden, allerdings würde der Graph dadurch flacher verlaufen, aufgrund des fehlenden Druckunterschieds, welcher durch ein undichtiges Gefäß nicht entstehen würde. Am wahrscheinlichsten ist es, dass das Gefäß trotz der Reinigung im Geschirrspüler und mehrfachen Spülen mit VE-Wasser noch einen Rest eines anderen Stoffes enthalten hat, welcher dafür sorgte, dass mehr Sauerstoff verbraucht werden konnte als mit reinem Kaliumhydrogenphthalat theoretisch möglich ist. Der starke Anstieg von Tag 23 auf Tag 24 ist auf Prüfglied 2.3 zurückzuführen, da dieses auch einen solchen Anstieg im Sauerstoffverbrauch hat.

Die Abbaurate der Stärke liegt über der des SAPs. Am Ende der 28 Tage erreicht die Stärke eine Abbaurate von 27,03 % und das SAP 16,33 % im Mittel. Im Vergleich zur Referenz sind das allerdings Werte, welche weit entfernt von einer

leichten biologischen Abbaubarkeit liegen. Zudem zeigen die Stärke und das SAP nicht die typische Kurve, also einen schnellen Abbau zu Beginn des Tests, welche sich dann im Verlauf der 28 Tage an ein Plateau annähert. Die Mittelwerte sind zudem beim Kaliumhydrogenphthalat und dem SAP stark gemittelt, da besonders beim Kaliumhydrogenphthalat die dritte Wiederholung maßgeblich für den hohen bzw. zu hohen Abbau ist. Aus diesem Grund wurden auch, anders als in der Richtlinie vorgeschrieben, nicht nur zwei Wiederholungen pro Prüfglied, sondern drei angesetzt. Wenn das Prüfglied 2.3 für die Berechnung des Mittelwerts nicht berücksichtigt wird, da dieses eindeutig fehlerhaft ist, ergibt sich ein Mittelwert für den biologischen Abbau von 97,56 %. Diese Abbaurate liegt zum einen näher an den jeweiligen einzelnen Wiederholungen und ist zudem auch realistisch, da es unter 100 % und verglichen mit dem Sicherheitsdatenblatt, nahe an dessen angegebener Abbaurate von 97,34 % liegt [Carl Roth, 2021].

6.2 Auswertung

Innerhalb der Testdauer von 28 Tagen konnte beim ersten Test keine signifikante biologische Abbaubarkeit bzw. leichte biologische Abbaubarkeit festgestellt werden.

Ein möglicher Grund dafür, dass der Superabsorber nicht abgebaut wurde, könnte an der biologischen Verfügbarkeit der Stärke liegen. SAP sind so konzipiert dass diese sich nicht in Wasser lösen sollen, sondern lediglich so viel Wasser aufnehmen wie möglich. Somit kann die Fähigkeit der Mikroorganismen eingeschränkt sein, das SAP abzubauen, da dieses nicht aufgeschlossen werden kann. Um diese Vermutung bestätigen zu können, wurde ein zweiter Test im Anschluss durchgeführt. Bei diesem Test wurde, zusätzlich zum SAP, reine Stärke getestet, um einen Vergleich der Abbauraten zu ermöglichen. Bei diesem zweiten Versuch stieg die Abbaurate, erreichte jedoch nicht den Schwellwert von 60 %. Das SAP wurde zu etwa 16 % abgebaut und die Stärke etwa 27 %.

Der zweite Test konnte den ersten insofern bestätigen, dass die Testsubstanz, das SAP, nicht leicht biologisch abbaubar ist, auch wenn beim zweiten Versuch ein höherer Abbau festgestellt werden konnte, durch die richtige Menge an Feststoff vom Inokulum in den Ansätzen. Im Vergleich der Stärke mit dem SAP

baut sich die Stärke schneller ab. Allerdings konnte auch Stärke mittels des OECD 301 F Tests nicht als leicht biologisch abbaubar klassifiziert werden.

Aufgrund der Durchführung der beiden Tests und meinem unfreiwilligen Fehler, den Feststoffgehalt beim ersten Test nicht zu bestimmen, konnte die Auswirkung eines zu hohen Wertes auf die Abbaubarkeit gezeigt werden. Zum einen hat sich in der Kontrolle ein zu hoher Sauerstoffverbrauch bemerkbar gemacht und zum anderen wurde der biologische Abbau der Testsubstanz geringer, da der Sauerstoffverbrauch der Kontrolle maßgeblich für die berechneten Abbauraten ist.

Durch den höheren Feststoffgehalt beim ersten Test ist auch mehr gelöster Kohlenstoff aus dem Inokulum mit in die Versuchslösungen gelangt, in Verbindung mit der größeren Menge an Mikroorganismen kam es wiederum zu einem höheren Sauerstoffverbrauch. Da sich das SAP schlecht im Medium löst und auch im zweiten Test nur einen Abbau von etwa 16 % erreicht hat, wird der Grund für den geringeren Abbau in Test eins das Verhältnis von noch gelöstem Kohlenstoff im Inokulum zu der verwendeten Menge an Testsubstanz sein. Von den 25 mg an SAP, welche pro Prüfglied benutzt wurden, wurden im zweiten Test etwa 16 % abgebaut, also etwa 4 mg. Da im zweiten Test alles nach der Richtlinie durchgeführt wurde, nehme ich diesen als Maßstab für den ersten. Es hätten sich also auch im ersten Test etwa 4 mg des SAP abbauen müssen, was wohlmöglich sogar der Fall ist. Allerdings ist der Anteil an Kohlenstoff, welcher durch das Inokulum mit in die Testgefäße gelangt ist, so groß, dass der Anteil des SAPs, welches auch effektiv abgebaut werden kann innerhalb der Testdauer, vergleichsweise so gering ist, dass der hohe Sauerstoffverbrauch in der Kontrolle dafür sorgt, dass das SAP augenscheinlich kaum abgebaut wurde.

Zudem wurden die beiden Tests in einem Abstand von vier Wochen durchgeführt. Trotz der Laborbedingungen, unter denen die Tests durchgeführt werden, kann es zu unterschiedlichen Ergebnissen kommen aufgrund des Inokulums. Die klimatischen Verhältnisse, wie etwa Temperatur und Regen, spielen eine entscheidende Rolle auf die Mikroorganismendichte im Belebungsbecken. So kann es sein, dass zwar der Feststoffgehalt ähnlich ist, der Anteil von Mikroorganismen sich davon aber unterscheidet. Es ist möglich, dass dieselbe

Substanz in verschiedenen Laboren getestet wird und diese auf unterschiedliche Ergebnisse für die leichte biologische Abbaubarkeit stoßen [Organisation for Economic Co-operation and Development, 1995d].

6.3 Vergleich ähnlicher Studien

In einem Paper von Prafulla K. Sahoo wurde untersucht, wie sich ein SAP auf Basis von Stärke verhält, wenn an die Stärke Copolymere in Form von Vinyl- und Acrylmonomeren angepfropft werden. Mittels der Pfropfcopolymerisation mit Vinyl- und Acrylmonomeren lassen sich die Eigenschaften der Stärke verbessern. Besonders auf die biologische Abbaubarkeit wurde dabei Wert gelegt, da es durch nicht abbaubare Polymere, bereits zu vielen Umweltproblemen kam [Sahoo, 2004a].

Der biologische Abbau wurde in drei verschiedenen Systemen getestet. Ein System war der Test mit einem Inokulum aus Belebtschlamm, ein Test wurde im Boden und ein letzter in reinen Kulturen durchgeführt. Bei dem Kulturmedium wurden zwei verschiedene Bakterien, *Bacillus cereus* und *Escherichia coli*, getrennt voneinander kultiviert. Somit sollte ein besserer Überblick über die Bedingungen für einen biologischen Abbau gegeben werden. Der Abbautest in Belebtschlamm ist allerdings ein anderer als der OECD 301 F Test, den ich durchgeführt habe, denn bei dem Test aus dem Paper wird der Gewichtsverlust gemessen und aus diesem dann Rückschlüsse auf die Abbaubarkeit gezogen. Die erzielten Ergebnisse aus diesen Tests sind in den nachfolgenden Diagrammen aufgeführt.

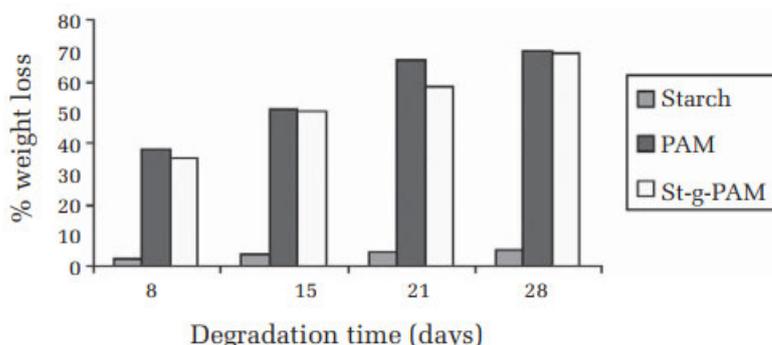


Abbildung 12: Abbau SAP auf Stärkebasis in Belebtschlamm [Sahoo, 2004b]

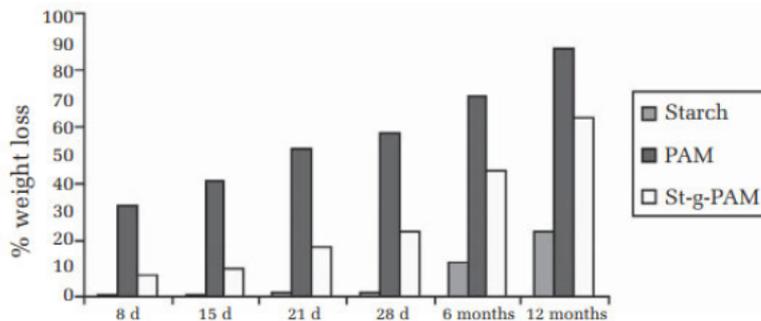


Abbildung 13: Abbau SAP auf Stärkebasis im Boden
[Sahoo, 2004c]

In den Diagrammen steht PAM für Polyacrylamid und St-g-PAM für die Stärke, welche mit Hilfe des Polyacrylamids Copolymerisiert wurde. Sowohl beim Test mit Belebtschlamm, dem Abbautest im Boden und im Nährmedium bei *Bacillus cereus* hat die reine Stärke den schlechtesten biologischen Abbau. Nur mit Hilfe von *Escherichia coli* konnte die Stärke deutlich abgebaut werden. Bei dem Kulturmedium mit *Escherichia coli* wurde im Gegensatz zu den anderen Tests nicht der Gewichtsverlust, sondern das produzierte CO₂, gemessen. Das Polyacrylamid wurde im Belebtschlamm und Boden am besten abgebaut, nur bei *Bacillus cereus* wurde St-g-PAM am besten abgebaut. Daran ist zu sehen, dass die reine Stärke in den meisten Systemen am schlechtesten abbaubar ist. Erst durch Copolymerisation, bei der mehr funktionelle Gruppen in die Stärke eingebracht werden, ist der Abbau erhöht.

Beim Bodentest ist zu erkennen, dass der Abbau der Stärke innerhalb der ersten 28 Tage gering ist und erst nach sechs Monaten bzw. nach 12 Monaten einen deutlichen Abbau aufweist. Stärke wird also nur sehr langsam abgebaut im Vergleich mit Polyacrylamid. Der bedeutend schnellere Abbau lässt sich auf die hohe Hydrophilie zurückführen, welche der Grund für eine höhere Anfälligkeit auf mikrobiellen Befall und somit auch Abbau ist. Da sich Polyacrylamid so stark und Stärke im Vergleich so wenig abbaut, liegt St-g-PAM zwischen den beiden was den Abbau betrifft.

Abhängig davon, welches System für den Test der biologischen Abbaubarkeit genutzt wird, ist das Ergebnis variabel. Beim Belebtschlamm Test konnte nach 28 Tagen ein Gewichtsverlust des SAPs um etwa 70 % festgestellt werden,

wohingegen im gleichen Zeitraum beim Bodentest nur ein Gewichtsverlust von etwa 20 % zustande kam.

Die Unterschiede zwischen *Escherichia coli* und *Bacillus cereus* lassen darauf schließen, dass der Abbau eng damit zusammenhängt aus welcher Quelle die Mikroorganismen den Kohlenstoff für ihr Wachstum beziehen [Sahoo, 2004d].

Auch wenn in dieser Studie die biologische Abbaubarkeit mit Belebtschlamm getestet wurde, kann sie nicht direkt mit dem von mir durchgeführten OECD 301 F Test verglichen werden. Die Messung des Gewichtsverlusts der Substanz ist wohl ungenauer als das Messen des Sauerstoffverbrauchst in Echtzeit. Zudem wurde auch ein Feststoffgehalt von 5000 mg/l genutzt, im Gegensatz zu den bei mir im zweiten Versuch verwendeten 30 mg/l, also viel höher. Im Vergleich der Abbaubarkeit im Belebtschlamm liegt das SAP aus Stärke und Polyacrylamid, welches in der Studie benutzt wurde, weit vor meinem selbst getesteten SAP. Mit einem Gewichtsverlust von annähernd 70 % nach 28 Tagen ist der Abbau weitaus höher als die 16,33 %, welche in meinem zweiten Test erreicht wurden. Im Gegensatz zu der Studie hat die reine Stärke auch eine höhere Abbaurrate erreicht als das SAP. Da es sich bei dem von mir getesteten SAP um ein SAP auf Stärkebasis handelt, bei dem, wie mir gesagt wurde, nur Stärke verwendet wurde, dürften weniger funktionelle Gruppen im Vergleich mit dem in der Studie verwendeten SAP vorhanden sein. Dadurch können die Mikroorganismen mein verwendetes SAP zwar besiedeln, aber nicht so einfach abbauen, wie das in der Studie benutzte.

In einer weiteren Studie wurde der biologische Abbau von zwei superabsorbierenden Polymeren untersucht, ein vernetztes unlösliches Polyacrylat und ein unlösliches Polyacrylat/Polyacrylamid-Copolymer. Der Test fand im Boden mit einem Weißfäulepilz (*Phanerochaete chrysosporium*) statt. Der Pilz schaffte es beide Polymere zu solubilisieren und auch zu mineralisieren und somit abzubauen. Beim Copolymer verlief der Abbau viel schneller als beim Polyacrylat selbst. Im Gegensatz dazu waren die Bodenmikroben, mit denen der Test ebenfalls durchgeführt wurde, nicht in der Lage die Mineralisierung zu erreichen, da sie die Polymere nicht lösen konnten. Zusätzlich zu den Einzeltests wurden die Pilze auch mit den Bodenmikroben zusammengegeben, was zeigte,

dass sie miteinander kooperieren. Der Weißfäulepilz solubilisiert die Polymere und die Bodenmikroben können anschließend diese mineralisieren.

Diese Studie zeigt, dass der biologische Abbau abhängig von dem verwendeten Organismus ist und am besten funktioniert, wenn die Solubilisierung maximiert wird [Stahl, 2000].

Aus den beiden Studien, „*Biodegradation Studies of Starch Based Composite Superabsorbents*“ von Prafulla K. Sahoo und „*Biodegradation of superabsorbent polymers in soil*“ von James D. Stahl ist zu entnehmen, dass der biologische Abbau sehr damit zusammenhängt, in welchem System er getestet wird. Es macht einen Unterschied, ob es in flüssiger Phase wie bei dem Belebtschlamm-Test von Prafulla K. Sahoo getestet wird, oder im Boden. Hingegen dazu war die Abbaurrate von *Escherichia coli* und *Bacillus cereus* im Vergleich auch eine andere, besonders im Hinblick auf die reine Stärke. Dass verschiedene Organismen einen anderen Abbau vorweisen, konnte zudem auch im Test von James D. Stahl nachgewiesen werden.

Ein weiterer Grund für die schlechte biologische Abbaubarkeit von SAP liegt möglicherweise in der Vernetzung und die daraus resultierenden hohen Molekulargewichte [Oksińska, 2016].

In einem Test, bei dem ein SAP, ein Copolymer aus Acrylamid und Kaliumacrylat, in ein Geotextil gewickelt wurde und anschließend in unsterile Haplic-Luvisol-Erde gegeben wurde, sollte die biologische Abbaubarkeit untersucht werden. Innerhalb des ersten Monats wurde dabei die höchste Anzahl an Bodenbakterien, welche den SAP besiedelten, gefunden. Dieser Versuch hat gezeigt, dass das SAP langsam biologisch abbaubar ist. Nach etwa neun Monaten wurde die Trockenmasse des SAP um 31,70 % reduziert [Oksińska, 2016].

SAP welche auf Erdölbasis hergestellt werden, wie etwa Poly(acrylamide) und Poly(acrylonitrile) besitzen ein hohes Molekulargewicht, aufgrund ihrer vernetzten Struktur, und haben ein vollständig auf Kohlenstoff basierendes Rückgrat. Diese beiden Eigenschaften erschweren den biologischen Abbau oder machen ihn erst gar nicht möglich. Im Gegensatz dazu haben die auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden SAPs, aus Stärke und Cellulose, keine Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen, sondern glykosidische Bindungen,

welche gebrochen werden können und so ein biologischer Abbau stattfinden kann [Chen, 2022].

In meinem Versuch konnte zumindest kein leichter biologischer Abbau festgestellt werden und der generelle biologische Abbau innerhalb der 28 Tage erreichte etwa 16 %. Aus den verschiedenen Studien, die zu diesem Thema durchgeführt und bereits erläutert wurden, lassen sich mehrere Gründe für ein Ausbleiben des Abbaus finden. Zum einen wurde durch das Vernetzen das Molekulargewicht erhöht, was dazu führt das die Mikroorganismen zwar das SAP besiedeln aber es nicht zwangsweise auch abbauen können [Oksińska, 2016]. Im Vergleich mit Erdölbasierten SAPs, haben SAPs auf Stärkebasis glykosidische Bindungen, welche leichter aufgespalten werden als Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen [Chen, 2022]. Das macht es möglich, dass diese SAPs überhaupt einen biologischen Abbau unterzogen werden können. Erst wenn diese Bindungen, welche für die Vernetzung zuständig sind, gespalten werden, kann der Stoff zerlegt und mineralisiert werden. Aus der Studie von Prafulla K. Sahoo ist zudem erkennbar, dass es einen großen Einfluss auf den biologischen Abbau hat, in welchem System dieser getestet wird und welche Mikroorganismen daran beteiligt sind. Die Abbauraten vom Belebtschlamm- und Bodentest unterschieden sich innerhalb des gleichen Zeitraums stark. Im Belebtschlamm konnte das SAP besser abgebaut werden. Ein Grund dafür liegt in den verschiedenen Mikroorganismen und deren Dichte, welche in den jeweiligen Systemen zu finden sind. Ein Beispiel für einen Unterschied des Stoffwechsels stellen *Escherichia coli* und *Bacillus cereus* dar [Sahoo, 2004e]. Auch bei einem anderen Test wurde festgestellt, dass Bodenmikroben nicht in der Lage sind, Polyacrylat und ein unlösliches Polyacrylat/Polyacrylamid-Copolymer, zu zersetzen, wohingegen ein Weißfäulepilz (*Phanerochaete chrysosporium*) es nicht nur solubilisieren, sondern auch mineralisieren konnte [Stahl, 2000].

Ein wichtiger Faktor für die Abbaubarkeit ist also sowohl das System als auch die Organismen, welche daran beteiligt sind. Es wurde von verschiedenen Studien gezeigt, dass die im Labor erzielten Ergebnisse, für die leichte biologische Abbaubarkeit eines Stoffes, zwar oft mit den realen Abbauvermögen in der Natur übereinstimmen, es aber auch zu unterschiedlichen Ergebnissen kommen kann.

So konnten Chemikalien, welche unter Testbedingungen eine leichte biologische Abbaubarkeit zeigten, unter natürlichen Bedingungen schlechter abgebaut werden. Der Grund dafür liegt in den vorhandenen Mikroorganismen und anderen Faktoren wie pH-Wert, Temperatur und anorganische Nährstoffe [Organisation for Economic Co-operation and Development, 1995e]. Allgemein sind Tests unter konstanten und kontrollierten Laborbedingungen für die ersten Richtungsweisenden Ergebnisse unumgänglich und können meist anschließend auch in die Natur übertragen werden.

6.4 Gültigkeit der Ergebnisse

Bei der Durchführung bzw. Auswertung des Tests gibt es Kriterien, welche erfüllt sein müssen, damit er gültig ist. Diese beziehen sich sowohl auf die Kontrolle als auch die Testsubstanzen selbst. Die Kriterien sind folgend aufgelistet:

- O₂-Verbrauch Kontrolle < 60 mg O₂/l
- Differenz Abbaurate von Extremwerten der Wiederholungen < 20 %
- Abbaurate Referenzsubstanz bis Tag 14 > 60 %
- 10 Tage-Fenster einhalten (ab einer Abbaurate von 10 % beginnt das 10 Tage-Fenster, in dem die Substanz einen Abbau von 60 % erreichen muss)
- Wenn O₂-Verbrauch < 60 % ThSB und pH-Wert außerhalb 6 – 8,5, mit geringerer Konzentration wiederholen [OECD, 1992j]

Da ein Vorversuch zu diesem Test durchgeführt wurde, ist auffällig, dass die Kontrolle im ersten Test einen etwa drei Mal höheren Sauerstoffverbrauch hatte als in diesem. Es wurden Werte über 60 mg O₂/l erreicht. In der Richtlinie der OECD 301 F ist dies als ein Gültigkeitskriterium angegeben, dass die Werte nicht höher als 60 mg O₂/l sein sollten und normalerweise zwischen 20-30 mg O₂/l liegen. Die erhöhten Werte sind auf eine höhere Inokulum Konzentration zurückzuführen. Die Zeit, zu der das Inokulum aus der AZ Parthe entnommen wurde, war sowohl warm als auch trocken, womit weniger Wasser durch die Kläranlage fließt als bei feuchterem oder wechselhaftem Wetter. Somit sind mehr Mikroorganismen pro Volumen enthalten. Umgekehrt wäre dies auch der Fall,

wenn es stark regnet über einen längeren Zeitraum, wäre die Dichte an Mikroorganismen geringer als normal.

Andererseits ist es auch möglich, dass noch ein Rest vom ursprünglich vorhandenen gelösten Kohlenstoff im Inokulum vorhanden war. Die Mikroorganismen hätten es demzufolge nicht geschafft den Kohlenstoff innerhalb der sieben Tage zu verstoffwechseln.

Ich habe vor Versuchsbeginn nicht den Feststoffgehalt bestimmt, dieser sollte etwa 30 mg/l betragen. Somit könnte der Feststoffgehalt tatsächlich zu hoch gewesen sein, was die höheren Werte bei der Kontrolle bedingt. Am Verhältnis selbst dürften diese höheren Werte allerdings nichts ändern, da auch beim Kaliumhydrogenphthalat höhere Werte als im Vorversuch erzielt wurden.

Die Referenzsubstanz Kaliumhydrogenphthalat hat vor Tag 14, genauer an Tag sechs, den Grenzwert von 60 % biologischen Abbau erreicht und die Extremwerte sind nicht weiter als 20 % auseinander und somit ist dieses Kriterium erfüllt. Auch das 10 Tage-Fenster konnte eingehalten werden. Die Toxizitätskontrolle hat keine hemmende Wirkung des SAP auf Kaliumhydrogenphthalat zeigen können und auch deren Extremwerte der Abbaurate liegen innerhalb von 20 %. Da sich das SAP kaum abgebaut hat innerhalb der 28 Tage und auch nicht 10 % biologischen Abbau erreicht hat, ist das 10 Tage-Fenster nicht anzugeben. Aufgrund des maximalen Abbaus um ca. 5 % innerhalb der kompletten Testdauer, befindet sind die Extremwerte der Wiederholungen innerhalb der 20 %. Die gemessenen pH-Werte lagen im angegebenen Rahmen, womit es keiner geringeren Testkonzentration benötigt. Beim zweiten Test wurde der Feststoffgehalt bestimmt und ein dementsprechendes Volumen für das Inokulum genutzt, um insgesamt in den Wiederholungen keinen höheren Feststoffgehalt als 30 mg/l zu erreichen. Dadurch ist die Kontrolle mit einem mittleren Sauerstoffverbrauch von 21,67 mg/l auch wieder in dem Bereich, der von der Richtlinie angegeben wird. Das zweite Prüfglied, Kaliumhydrogenphthalat, hat am Ende des Tests eine größere Abweichung als 20 % der Extremwerte. Die erste und zweite Wiederholung sind sehr ähnlich mit 98,88 % und 96,24 %, nur die dritte Wiederholung erreicht einen Wert von 184,27 %. Diese Abweichung wurde bereits in der Diskussion erläutert.

Da es sich dabei um einen Tripletts-Ansatz handelt, kann in diesem Fall die dritte Wiederholung aus der Wertung genommen werden, da es sich um einen eindeutigen Fehler, welcher nicht auf die Substanz zurückzuführen ist, handelt und somit sind die beiden anderen Wiederholungen innerhalb der 20 % und gültig. Auch der Schwellwert von 60 % biologischen Abbau wurde von allen drei Wiederholungen an Tag drei erreicht und das 10-Tage-Fenster bestätigt. Bei den anderen beiden Prüfgliedern, dem SAP und der Stärke liegt der Abbau unter 60 %, weshalb kein 10-Tage-Fenster angegeben werden kann. Die Extremwerte des SAP liegen zwischen 8,73 % und 22,24 %, relativ weit auseinander, allerdings innerhalb der 20 %. Mit 42,51 % und 12,95 % sind die Extremwerte der Wiederholungen von Stärke 29,56 % voneinander entfernt und damit über den Vorgegebenen 20 %. Aufgrund dessen, dass die dritte Wiederholung ebenfalls zwei Unregelmäßigkeiten im Anstieg aufweist, wird diese wohl ebenfalls fehlerhaft sein. Weil in der Richtlinie nur von zwei Wiederholungen pro Prüfglied ausgegangen wird, ich aber jeweils drei Wiederholungen angesetzt habe ist es schwierig eine eindeutige Aussage über die Gültigkeit zu treffen in Bezug auf die 20 % Unterschied der Extremwerte. Der Mittelwert der Stärke befindet sich bei 27,03 %, also sehr eng am tatsächlich gemessenen Abbau von Prüfglied 4.1, deshalb bin ich der Meinung, dass der Versuch insgesamt gültig ist.

Sowohl beim SAP als auch bei der Stärke beträgt die Abbaurate weniger als 60 %, also wurde der pH-Wert nach Beendigung des Tests gemessen. In beiden Fällen lag der pH-Wert zwischen den angegebenen 6 - 8,5, was bedeutet, dass es keinen erneuten Test mit geringerer Konzentration benötigt.

7 Ausblick

Das SAP, welches ich mittels des OECD 301 F Tests auf leichte biologische Abbaubarkeit getestet habe, ist nicht leicht biologisch abbaubar. Allerdings ist ein geringer biologischer Abbau festzustellen. Aus diesem Grund und aus den Informationen, welche ich aus den verschiedenen Studien entnehmen konnte, wäre es sinnvoll, das SAP noch einmal in einem anderen System und einem anderen Test zu untersuchen, da der OECD 301 F Test nur dafür ausgelegt ist, die leichte biologische Abbaubarkeit zu testen und nicht die inhärente. Ein möglicher Test dafür wäre in der OECD 302 Richtlinie zu finden. Besonders im Hinblick auf die mögliche Anwendung im Boden, sollten weiter Tests in einem solchen System durchgeführt werden, damit auch die Abbaubarkeit außerhalb eines wässrigen Mediums untersucht werden kann. Möglicherweise könnte das SAP dort einen höheren Abbau erreichen durch andere Mikroorganismen im Boden, wie etwa Pilzen. Zusätzlich zu den Laborversuchen könnten auch simulierte Tests in einer natürlicheren Umgebung durchgeführt werden, da sich dort die Faktoren, welche für den Abbau entscheidend sind, dynamisch verändern können und keine konstanten Bedingungen herrschen.

Bei einem weiteren Test mit der Richtlinie 301 der OECD kann die Verwendung eines Emulgators bzw. Lösemittels in Betracht gezogen werden, damit sich das SAP in wässrigem Medium löst und so für die Mikroorganismen besser zugänglich ist.

8 Zusammenfassung

Ziel des OECD 301 F Versuchs ist es Stoffe auf deren leichte biologische Abbaubarkeit zu teste. Da dieser Versuch auch für schwer lösliche Substanzen genutzt werden kann, ist er für das superabsorbierende Polymer geeignet. Bei dem Test handelt es sich um einen manometrischen Versuch, bei dem mittels der Druckunterschiede der Sauerstoffverbrauch gemessen wird und es somit möglich ist, Rückschlüsse auf die biologische Abbaubarkeit der Testsubstanz zu ziehen. Das SAP wurde innerhalb der 28 Tage im zweiten Test zu 16,33 %, im Mittel, abgebaut, weshalb es nicht als leicht biologisch abbaubar bezeichnet werden kann. Auf den Abbau der Referenzsubstanz Kaliumhydrogenphthalat hat es keinen Einfluss, wirkt dementsprechend also nicht hemmend.

Beim ersten Test wurde ein zu hoher Feststoffgehalt im Inokulum genutzt. Um ausschließen zu können, dass es aus diesem Grund zu einem falschen Ergebnis für den Abbau kam, wurde der Test wiederholt mit einem Feststoffgehalt von 30 mg/l. Zudem habe ich auf eine erneute Toxizitätskontrolle verzichtet und dafür reine Stärke als einzelnes Prüfglied eingebracht, um einen Vergleich zwischen SAP und Stärke ziehen zu können. Wie sich gezeigt hat, baut sich Stärke schneller ab als das SAP, ist aber ebenfalls nicht leicht biologisch abbaubar mit 27,03 %. Stärke und auf Stärke basierende Stoffe unterliegen einem biologischen Abbau, da sie innerhalb der Testdauer einen Abbau gezeigt haben, allerdings kann dieser unter den Testbedingungen nicht als leicht bezeichnet werden. Die Gründe für den geringen Abbau können im hohen Molekulargewicht, welches aufgrund der Vernetzung zustande kommt, der schlechten Löslichkeit in wässrigem Medium und den verwendeten Mikroorganismen liegen.

Literaturverzeichnis

Allen, Ethel K.; Allen, O. N.; Böttger, Ilse; Caspersson, Torbjörn; Dillemann, Georges; Engel, Horst et al. (Hg.) (1959): *Der Stickstoffumsatz*. Springer, S. 1107-1127.

Chen, Jingying; Wu, Jing; Raffa, Patrizio; Picchioni, Francesco; Koning, Cor E. (2022): *Superabsorbent Polymers: From long-established, microplastics generating systems, to sustainable, biodegradable and future proof alternatives*. Progress in Polymer Science (125), Artikel 101475.

DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2021.101475.

Chen, Yu (Hg.) (2020): *Hydrogels based on natural polymers*. Amsterdam: Elsevier, S. 160.

Elliott, Mark (2004a): *Superabsorbent Polymers*. BASF (Hg.), S. 3.

Elliott, Mark (2004b): *Superabsorbent Polymers*. BASF (Hg.), S. 4.

Elliott, Mark (2004c): *Superabsorbent Polymers*. BASF (Hg.), S. 5.

Gerike, P. (1977): *The biodegradability testing of water-soluble environmental chemicals*. Research seminar „Ecological Tests“

Josephson, Karl; Sjöberg, Knut (1928): *Amylasen*. In: Hans v. Euler, K. Josephson, K. Myrbäck und K. Sjöberg (Hg.): *Die hydrolisierenden Enzyme der Ester, Kohlenhydrate und Glukoside*. Springer, S. 333.

Klaschka, Ursula; Lange, Arno W.; Madle, Stephan (1997): *Das OECD-Prüfrichtlinienprogramm*. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 9 (6), S. 387–396.

DOI: 10.1007/BF02938892.

Llanes, Ludovic; Dubessay, Pascal; Pierre, Guillaume; Delattre, Cédric; Michaud, Philippe (2020a): *Biosourced Polysaccharide-Based Superabsorbents*. Polysaccharides 1 (1), S. 65-67.

DOI: 10.3390/polysaccharides1010005.

Llanes, Ludovic; Dubessay, Pascal; Pierre, Guillaume; Delattre, Cédric; Michaud, Philippe (2020b): *Biosourced Polysaccharide-Based Superabsorbents*. Polysaccharides 1 (1), S. 66.

DOI: 10.3390/polysaccharides1010005.

Llanes, Ludovic; Dubessay, Pascal; Pierre, Guillaume; Delattre, Cédric; Michaud, Philippe (2020c): *Biosourced Polysaccharide-Based Superabsorbents*. Polysaccharides 1 (1), S. 67.

DOI: 10.3390/polysaccharides1010005.

Llanes, Ludovic; Dubessay, Pascal; Pierre, Guillaume; Delattre, Cédric; Michaud, Philippe (2020d): *Biosourced Polysaccharide-Based Superabsorbents*. Polysaccharides 1 (1), S. 58.

DOI: 10.3390/polysaccharides1010005.

Llanes, Ludovic; Dubessay, Pascal; Pierre, Guillaume; Delattre, Cédric; Michaud, Philippe (2020e): *Biosourced Polysaccharide-Based Superabsorbents*. Polysaccharides 1 (1), S. 58.

DOI: 10.3390/polysaccharides1010005.

Mehr M.I.A.D., Zohourian (Hg.); Kabiri K. (2008): *Superabsorbent polymer materials: a review*. Iranian Polymer Journal. 17. Aufl. Teheran, S. 459.

OECD (1992a): *Test No. 301: Ready Biodegradability*. OECD, S. 1-3.

OECD (1992b): *Test No. 301: Ready Biodegradability*. OECD, S. 48.

OECD (1992b): *Test No. 302B: Inherent Biodegradability: Zahn-Wellens/ EVPA Test*. OECD, S 8.

OECD (1992d): *Test No. 301: Ready Biodegradability*. OECD, S. 10.

OECD (1992e): *Test No. 301: Ready Biodegradability*. OECD, S. 10.

OECD (1992f): *Test No. 301: Ready Biodegradability*. OECD, S. 8.

OECD (1992g): *Test No. 301: Ready Biodegradability*. OECD, S. 50.

OECD (1992h): *Test No. 301: Ready Biodegradability*. OECD, S. 60.

OECD (1992i): *Test No. 301: Ready Biodegradability*. OECD, S. 36.

OECD (1992j): *Test No. 301: Ready Biodegradability*. OECD, S. 50-51.

Oksińska, Małgorzata P.; Magnucka, Elżbieta G.; Lejcuś, Krzysztof; Pietr, Stanisław J. (2016): *Biodegradation of the cross-linked copolymer of acrylamide and potassium acrylate by soil bacteria*. *Environmental science and pollution research international* 23 (6), S. 5969–5977.

DOI: 10.1007/s11356-016-6130-6.

Organisation for Economic Co-operation and Development (1995a): *Detailed Review Paper on Biodegradability Testing*. Paris: OECD Publishing (OECD Series on Testing and Assessment, no. 2), S. 36.

Organisation for Economic Co-operation and Development (1995b): *Detailed Review Paper on Biodegradability Testing*. Paris: OECD Publishing (OECD Series on Testing and Assessment, no. 2), S. 36.

Organisation for Economic Co-operation and Development (1995c): *Detailed Review Paper on Biodegradability Testing*. Paris: OECD Publishing (OECD Series on Testing and Assessment, no. 2), S. 30.

Organisation for Economic Co-operation and Development (1995d): *Detailed Review Paper on Biodegradability Testing*. Paris: OECD Publishing (OECD Series on Testing and Assessment, no. 2), S. 39.

Organisation for Economic Co-operation and Development (1995e): *Detailed Review Paper on Biodegradability Testing*. Paris: OECD Publishing (OECD Series on Testing and Assessment, no. 2), S. 107-111

Sahoo, Prafulla K.; Rana, Pradeep K.; Sahoo, Anusmita (2004a): *Biodegradation Studies of Starch Based Composite Superabsorbents*. *Polymers and Polymer Composites* 12 (7), S. 627.

DOI: 10.1177/096739110401200709.

Sahoo, Prafulla K.; Rana, Pradeep K.; Sahoo, Anusmita (2004b): *Biodegradation Studies of Starch Based Composite Superabsorbents*. *Polymers and Polymer Composites* 12 (7), S. 633.

DOI: 10.1177/096739110401200709.

Sahoo, Prafulla K.; Rana, Pradeep K.; Sahoo, Anusmita (2004c): *Biodegradation Studies of Starch Based Composite Superabsorbents*. *Polymers and Polymer Composites* 12 (7), S. 633.

DOI: 10.1177/096739110401200709.

Sahoo, Prafulla K.; Rana, Pradeep K.; Sahoo, Anusmita (2004d): *Biodegradation Studies of Starch Based Composite Superabsorbents*. *Polymers and Polymer Composites* 12 (7), S. 633.

DOI: 10.1177/096739110401200709.

Sahoo, Prafulla K.; Rana, Pradeep K.; Sahoo, Anusmita (2004e): *Biodegradation Studies of Starch Based Composite Superabsorbents*. *Polymers and Polymer Composites* 12 (7), S. 634.

DOI: 10.1177/096739110401200709.

SELUTEC GmbH (2010): *Umwelttechnik - Respirometer BSBdigi - O2/CO2 Beschreibung*. Hechingen, S. 5.

SELUTECH GmbH (2010): *Umwelttechnik - Respirometer BSBdigi - O₂/CO₂ Beschreibung*. Hechingen, S. 5.

Stahl, J. D.; Cameron, M. D.; Haselbach, J.; Aust, S. D. (2000): *Biodegradation of superabsorbent polymers in soil*. *Environmental science and pollution research international* 7 (2), S. 83–88.

DOI: 10.1065/espr199912.014.

Süllmann, Heinrich; Rudolf Abraham (Hg.) (2014): *Manometrische Methoden zur Untersuchung des Gewebestoffwechsels*. Enzyme. Teil A. 10. Berlin: Springer Berlin, S. 55–279.

Tegge, Günther (Hg.) (2007): *Stärke und Stärkederivate*. 3., vollst. überarb. Aufl. 2004, Hamburg: Behr's, S. 5-20

URL 1 (03.03.2022) Unbekannter Autor (Bayrisches Landesamt für Umwelt): *Biologischer Abbau*. URL: https://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/stoffwirkung_verhalten/biologischer_a_bbau/index.htm#:~:text=Glossar-,Abbaubarkeit,Enzyme%20in%20Anwesenheit%20von%20Sauerstoff.

URL 2 (15.04.2022) Fomin, Anette; Oehlmann, Jörg; Markert, Bernd (2009): *Praktikum zur Ökotoxikologie*. Weinheim: Wiley-VCH. URL: <http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-epflicht-1104871>.

URL 3 (20.04.2022) Hernla-Bloy, Carola (2016): *Abwasserzweckverband (AZV) für die Reinhaltung der Parthe - Über Uns*. URL: <https://www.azv-parthe.de/ueber-uns/verbandsgeschichte.html>.

URL 4 (21.04.2022) Unbekannter Autor (Merck KGaA (2021)): *Kaliumhydrogenphthalat*. URL: https://www.merckmillipore.com/DE/de/product/Potassium-hydrogen-phthalate,MDA_CHEM-104874.

URL 5 (04.03.2022) Unbekannter Autor (OECD): *About the Organisation for Economic Co-operation and Development*. URL: <https://www.oecd.org/about/>.

Anhang

Gerätename: BC 924	30.06.2022 07:39:24			Seite	1/1
Startzeit: 01.06.2022 11:04:22			Minimum	Mittelwert	Grenzwerte
Endzeit: 30.06.2022 07:34:22	no name [°C]		19,50	20,442	-35,0/55,0
Messkanäle: 1					
Messwerte: 4156					
SN 40118147					

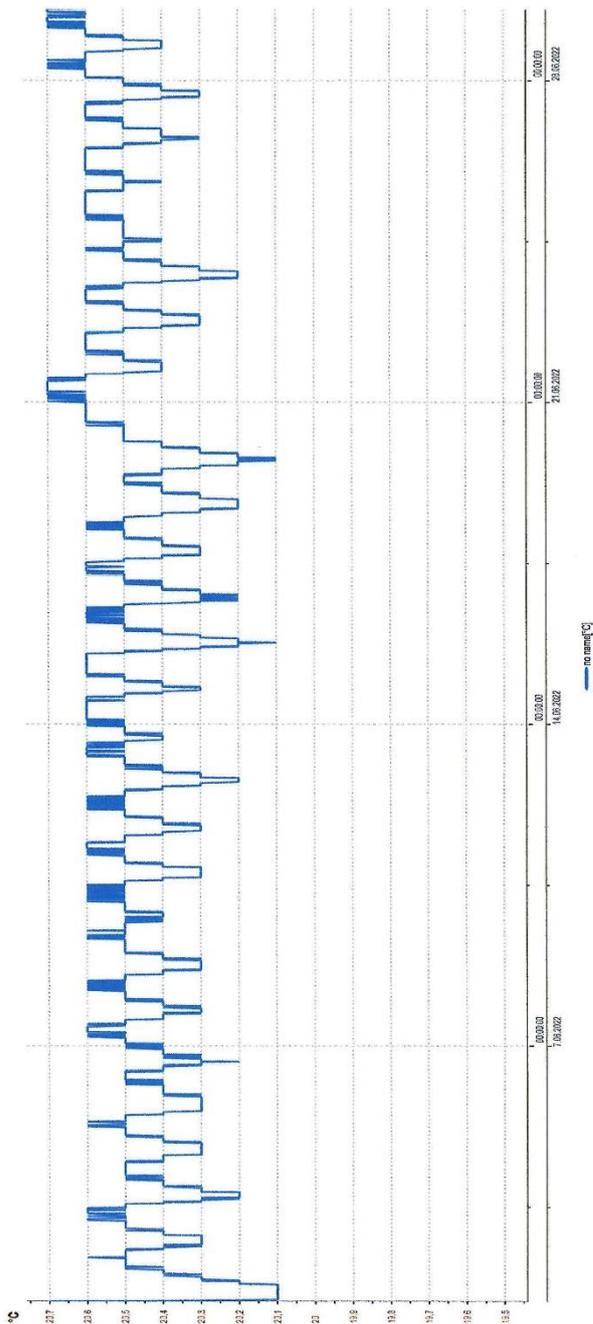


Abbildung 14: Temperaturverlauf Test eins

Gerätename: BC 924	01.08.2022 11:33:06			Seite	1/1
Startzeit: 30.06.2022 11:42:53			Minimum	Mittelwert	Grenzwerte
Endzeit: 01.08.2022 11:22:53	no name [°C]		19,10	20,380	-35,0/65,0
Messkanäle: 1					
Messwerte: 4607					
SN 40118147					

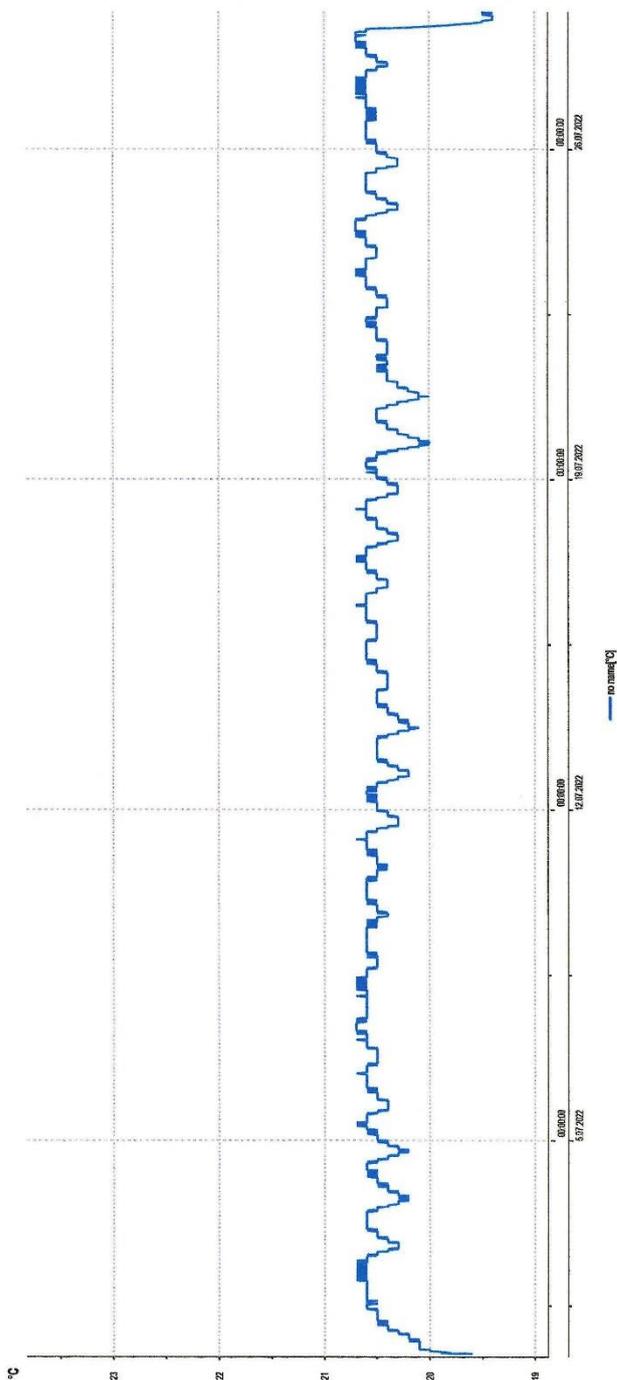


Abbildung 15: Temperaturverlauf Test zwei

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Leipzig, den 12.08.2022

A solid black rectangular box used to redact the signature of the author.

Tom Schmidt