

Oktober 2008Tae  
GUP/P - Z 470  
Dr. Taeger  
Tel. 0621/60-58015  
Herr Schwarz  
GV/T – Z 570  
Tel. 0621/60-58223

## **Abschlussbericht für ein Pilot-Projekt**

### **Optimierung der experimentellen Rahmenbedingungen zur Ermittlung des anaeroben biologischen Abbaus von Tensiden**

**Der vorliegenden Arbeiten wurden von einer TEGEWA ad-hoc Arbeitsgruppe erarbeitet. Mitglieder der Gruppe waren:**

**BASF SE: Dr. Katrin Schwarz, Herr Schwarz, Dr. Klaus Taeger  
Cognis: Dr. Andreas Willing  
KAO GmbH: Dr. Michael Top**

### **Zielsetzung des Pilot-Projektes**

Grundlage der Bestimmung der anaeroben Abbaubarkeit ist die Methode nach OECD 311 bzw. ISO 11734 oder auch EPA CG-2050. Der Abbaugrad wird über ein Verfahren der Druckmessung des bakteriell gebildeten Biogases ermittelt. Dabei ist Biogas als ein Maß für die Vollständigkeit des anaeroben Abbaus anzusehen. Obwohl bislang keine gesetzlich festgelegten Grenzwerte vorgeschrieben sind, werden Abbaugrade von über 60 % Biogas (> 50 % nach EPA-Methode) bei der Vergabe von Umweltzeichen gefordert. Dieser Grenzwert stellt für Tenside eine durchaus hohe Hürde dar. Ein solcher festgeschriebener Grenzwert wird nach Einschätzung der OECD momentan aus fachlichen Gründen nicht festgelegt (OECD, 2006). Ein alternatives kostenvertretbares und allgemein akzeptiertes analytisches Messprinzip gibt es derzeit nicht. Ziel dieses Projektes ist es, methodische Schwächen und Robustheit des Testsystems im Hinblick auf die Prüfung von Tensiden aufzuzeigen und Lösungsansätze zu erarbeiten. Darüber hinaus sollte auch das Ziel verfolgt werden, Hilfestellungen für die Interpretation von Ergebnissen zu liefern und auf eine reproduzierbar gesicherte Grundlage zu stellen. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für die Validität und Bewertung von Ergebnissen.

Untersuchungen zum anaeroben biologischen Abbau sind grundsätzlich langwieriger Natur (mindestens 60 Tage Zeitdauer) und erfordern ein hohes Maß an speziellem Erfahrungswissen. Der anaerobe bakterielle Stoffwechsel ist wesentlich komplexer und vielschichtiger als der des aeroben Abbaus. Über viele Einflussgrößen wie beispielsweise der Bakterientoxizität, der Testkonzentration oder der Adaptationsfähigkeit anaerober Bakterien ist das Wissen noch lückenhaft. Um Kosten/Nutzen im richtigen Einklang zu halten, sollte das geplante Projekt auf die vorhandene Methode aufbauen und diese speziell für Tensidprüfungen weiter entwickelt werden. Hingegen ist die Entwicklung und Standardisierung gänzlich neuer Methoden wie beispielsweise Simulationsmodelle für Faultürme zu kostenintensiv und daher nicht im Fokus des Projektes.

## Referenzsubstanz

Als positive Referenzsubstanzen kommen Polyethylenglykol (PEG) mit einem Molekulargewicht von 400 g/mol sowie ein erwiesenermaßen anaerob abbaubares Tensid in Frage. Die Einführung eines Tensids (z.B. ein geradkettiges Fettalkoholethoxylat, C12-18 + 7 EO) als zweite Positivkontrolle kann die Aussagefähigkeit der Ergebnisse weiter verbessern. Zu PEG liegen langjährige historische Daten vor, die nicht nur eine qualitative Bewertung der Validität des Tests (ja/nein), sondern auch eine quantitative Beurteilung erlauben. PEG diente neben Palmitinsäure als Referenzsubstanz zur Validierung der OECD 311 Methode. Wichtigstes Entscheidungskriterium für die Auswahl dieser beiden Substanzen war die Wasserlöslichkeit, Tenside wurden bei der Methodvalidierung nicht berücksichtigt.

## Tensidauswahl

Als Testsubstanzen kommen insbesondere Tenside in Frage, die hinsichtlich ihrer Abbaubewertung kritisch sind, d.h. die bislang weder eindeutig „gut anaerob abbaubar“ noch erwiesenermaßen als „nicht anaerob abbaubar“ anzusehen sind. Ideal für das Projekt wäre es, jeweils entsprechende Tenside aus den Gruppen der ionischen, nicht-ionischen und kationischen Tenside zur Verfügung zu haben. Aufgrund der für viele Tensidgruppen noch unzureichenden Datenlage ist die Auswahl geeigneter, d.h. nur mäßig anaerob abbaubarer Tenside nicht trivial. Ein Anhaltspunkt könnte die Liste der vermeidlich (aerob) schwierig abbaubaren Tenside sein, die die EU-Kommission 2002 im Zusammenhang mit der Detergent Regulation erstellt hat. Aus dieser Liste erscheinen folgende Tenside für das Projekt geeignet:

- Anionisches Alkylethercarboxylat C12 + 4 EO
- Nichtionisches verzweigtes C10-Alkohol + 7 EO
- Nichtionisches lineares Fettalkoholethoxylat FA C12-18 + 7 EO

Ferner ist bekannt, dass Sulfonate, im Gegensatz z.B. zu Fettalkoholsulfaten, nicht oder zumindest nicht ausreichend anaerob abbaubar sind. Daher wäre prinzipiell auch ein Sulfonat ein geeigneter Kandidat, wurde aber aus Kapazitätsgründen nicht in die Untersuchungen mit einbezogen.

## Experimenteller Teil

Grundlage der Bestimmung der anaeroben Abbaubarkeit von Tensiden ist die Methode nach OECD 311 bzw. ISO 11734. Im Labor für Experimentelle Toxikologie und Ökologie der BASF SE liegen über viele Jahre Erfahrungen zur Durchführung dieser Methodik neben Tensiden auch zu unterschiedlichen anderen Substanzstrukturen vor.

Spezifische Eigenschaften von Tensiden wurden bei der konzeptionellen Planung der Experimente mit entsprechend notwendigen Anpassungen der Methode berücksichtigt. Die Überprüfung dieser Besonderheiten erfolgte zunächst in verschiedenen Versuchsserien. Darüber hinaus wurden zur Streubreite und Vergleichbarkeit aerober und anaerober Testsysteme historische Daten zu Anilin und Polyethylenglykol verglichen und statistisch ausgewertet. Während Anilin als Referenzsubstanz im aeroben Abbau z.B. im CO<sub>2</sub>-Entwicklungstest nach OECD 310 B eingesetzt wird, dient PEG wie beschrieben als Referenzsubstanz im anaeroben Abbau nach OECD 311.

## 1. Versuchsserie

### Ermittlung des Einflusses von Test- und Schlammkonzentrationen

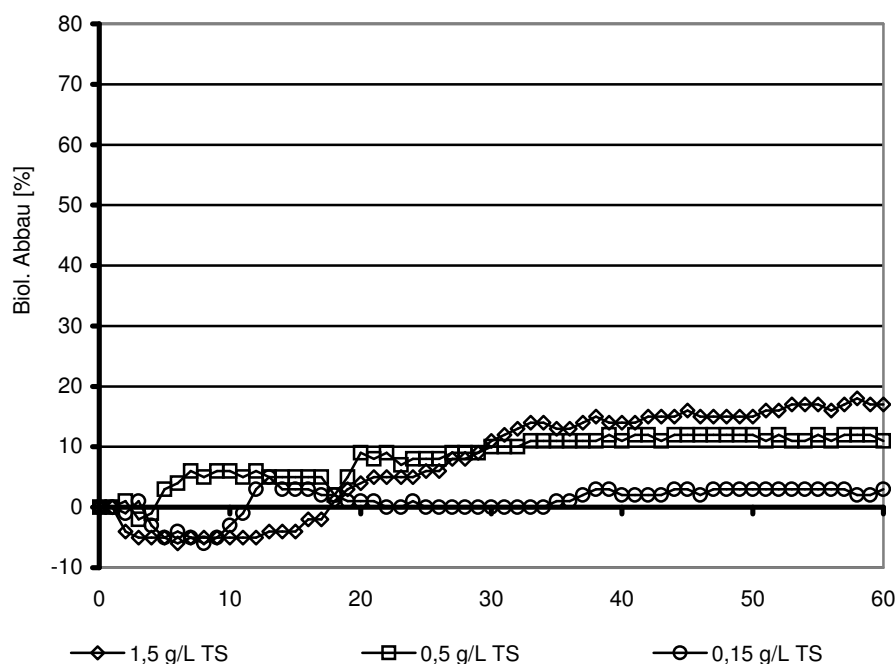
Eine wichtige Zielsetzung der Methodenmodifikation sollte in der Verbesserung des Signal- zu Rauschverhältnis des Tests liegen. Dies würde dann eine Erniedrigung der Testkonzentration erlauben, was wiederum zu einer Reduzierung der Bakterientoxizität und damit der Hemmung des anaeroben Abbaus führen würde (siehe unten). Eine Stoßrichtung hierbei ist, die Schlammkonzentration von derzeit üblichen 1,5 g Trockensubstanz (TS) pro Liter deutlich zu senken. Aus Untersuchungen zum aeroben Abbau ist bekannt, dass eine Verdünnung des Inokulums ggf. die lag-Phase verlängert, aber bei prinzipiell gut abbaubaren Stoffen kaum Einfluss auf das Endergebnis hat. Entsprechende experimentelle Ansätze für den anaeroben Abbau sind aus der Literatur bekannt (Madsen et.al., 1995). Eine verringerte Schlammkonzentration würde auch eine niedrige Testsubstanzkonzentration zulassen. Die Erniedrigung des hohen Hintergrunds im Blindwert kann auch durch längere Auszehrungszeiten des Faulschlammes erreicht werden. Zur Überprüfung der Einstellung eines anaeroben Milieus wird der Redoxindikator Resazurin den Testansätzen zugegeben.

Um den Einfluss von Test- und Schlammkonzentrationen zu adressieren, wurden zwei Versuchsserien mit Schlamm der Faulturmanlage aus Mannheim durchgeführt. Zur Überprüfung der anaeroben Abbauaktivität wurde Polyethylenglykol mit einer Molmasse von 400 g/mol als Referenzsubstanz bei allen Inokulumkonzentrationen mit getestet.

#### 1. Variation der Schlammkonzentration von 1,5 g/L TS, 0,5 g/L TS und 0,15 g/L TS

In der ersten Versuchsserie wurde als Inokulum der Faulturmanlage in Mannheim verwendet.

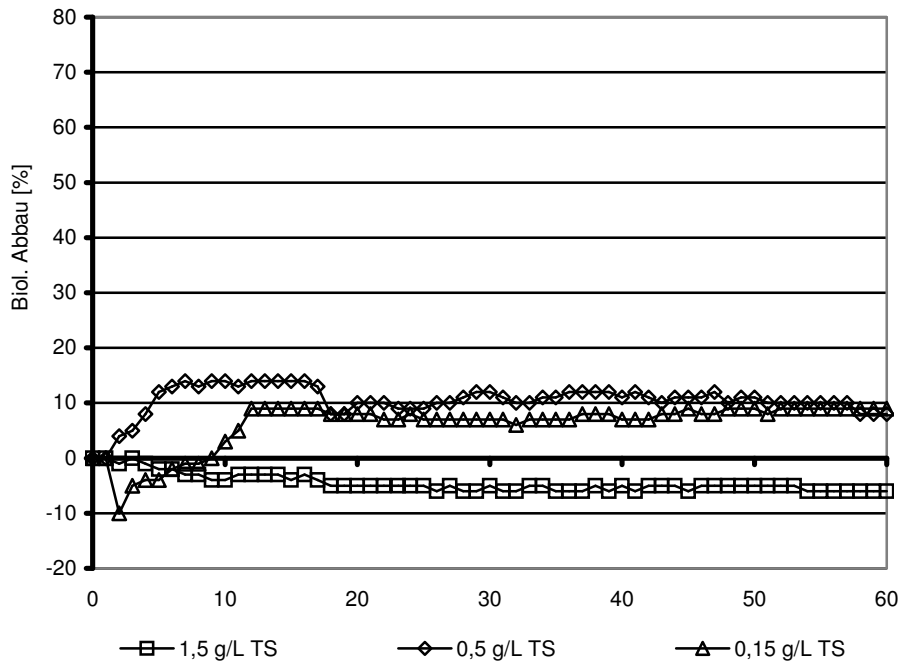
Abbildung 1: C10-Alkohol + 7 EO (verzweigt)



Biogasbildung (Totalabbau) nach 60 Tagen:

1,5 g/L TS Faulschlamm:	26 %
0,5 g/L TS Faulschlamm:	16 %
0,15 g/L TS Faulschlamm:	11 %

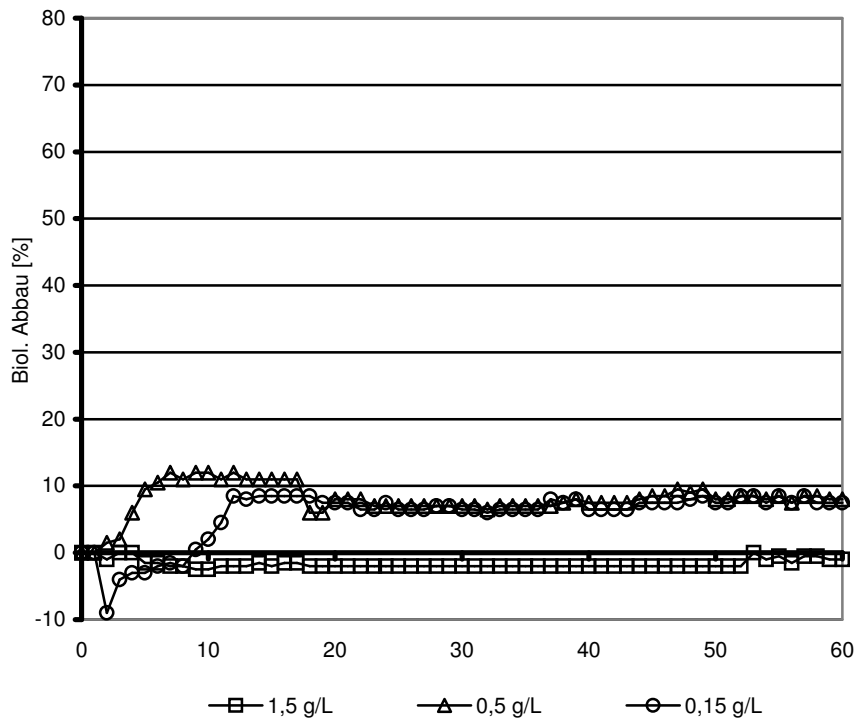
Abbildung 2: Anionisches Alkylethercarboxylat C12 + 4 EO



Biogasbildung (Totalabbau) nach 60 Tagen:

1,5 g/L TS Faulschlamm: <2 %  
 0,5 g/L TS Faulschlamm: 3 %  
 0,15 g/L TS Faulschlamm: 15 %

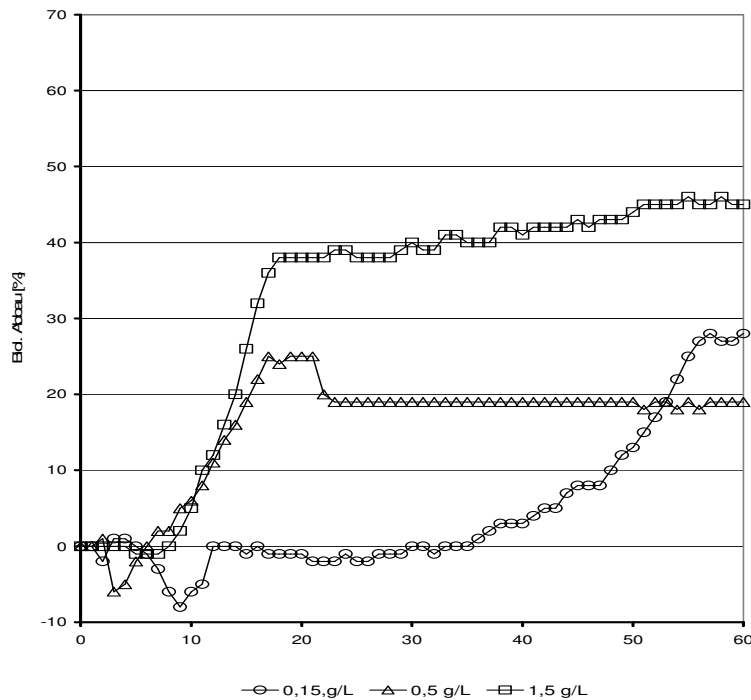
Abbildung 3: Fettalkohol C12-18 + 7 EO (geradkettig)



Biogasbildung (Totalabbau) nach 60 Tagen:

1,5 g/L TS Faulschlamm:	<2 %
0,5 g/L TS Faulschlamm:	13 %
0,15 g/L TS Faulschlamm:	11 %

Abbildung 4: Polyethylenglykol PEG



Biogasbildung (Totalabbau) nach 60 Tagen:

1,5 g/L TS Faulschlamm:	64 %
0,5 g/L TS Faulschlamm:	42 %
0,15 g/L TS Faulschlamm:	32 %

### Schlussfolgerung der 1. Versuchsserie

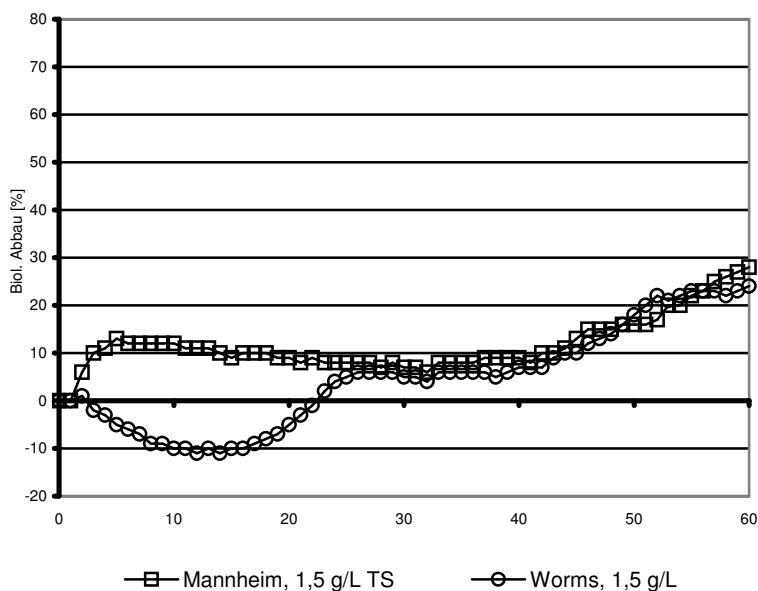
Die Erniedrigung der Schlammkonzentration reduziert nicht entscheidend die Biogasbildung im Blindwert und liefert keine stabilen Druckmesswerte. Die dadurch erhoffte Verringerung der Testkonzentration ist auf diesem Weg nicht erreichbar. Der Einfluss der toxischen Wirkung kann durch Kontrollen des sog. Inokulumhemmansatzes (IH-Ansatz) überprüft werden. Dabei werden gleiche Konzentrationen der Referenzsubstanz PEG und des Tensids eingesetzt. Eine hemmende Wirkung wird durch einen verminderten Abbau von PEG erkannt. Die IH-Kontrollen zeigten eine höhere Empfindlichkeit bei Absenkung der Schlammkonzentration unter 1 g/L TS. Möglicherweise hat die Verwendung einer höheren Schlammkonzentration den Vorteil einer „Art zusätzlicher Pufferwirkung“ und damit verbunden mit einer geringeren toxischen Wirkung. Überraschend ist der geringe Abbau der 2. Positivkontrolle des Fettalkohols C12-18 + 7 EO unter den gewählten Testbedingungen. Die Referenzsubstanz PEG zeigt, dass bei einer Schlammkonzentration von unter 1 g/L TS keine ausreichenden Druckzunahmen gebildet werden und damit problematisch sind. Diese Ergebnisse führten zu der zweiten Versuchsserie mit Verwendung unterschiedlicher Faulschlämme und gegenüber den Standard-Testbedingungen erhöhte Schlammkonzentration von bis zu 3 g/L TS.

## 2. Versuchsserie

Einfluss der Inokulumquelle und erhöhter Schlammkonzentration

Untersucht wurden parallel zwei Faulschlämme aus anaeroben Faulturmanlagen von Worms und Mannheim. Die Schlammkonzentrationen wurden jeweils auf 1,5 und 3,0 g/L TS eingestellt. Eingesetzt wurden wiederum die drei Tenside der ersten Serie sowie Polyethylenglykol PEG als Referenzsubstanz

Abbildung 5: Fettalkohol C12-18 + 7 EO (geradkettig)

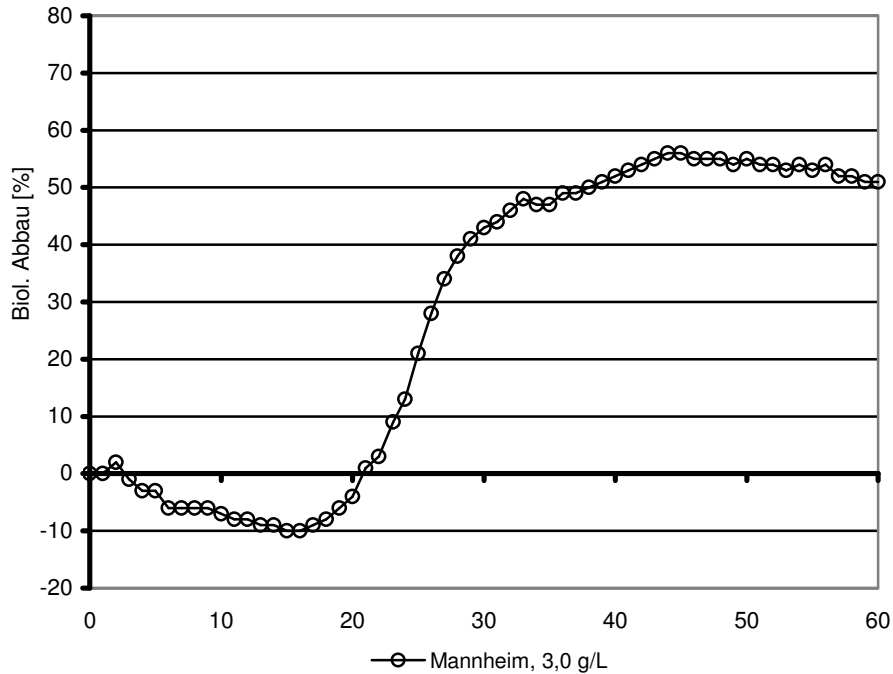


Biogasbildung (Totalabbau) nach 60 Tagen:

Inokulum aus Worms:	31 %
Inokulum aus Mannheim:	38 %

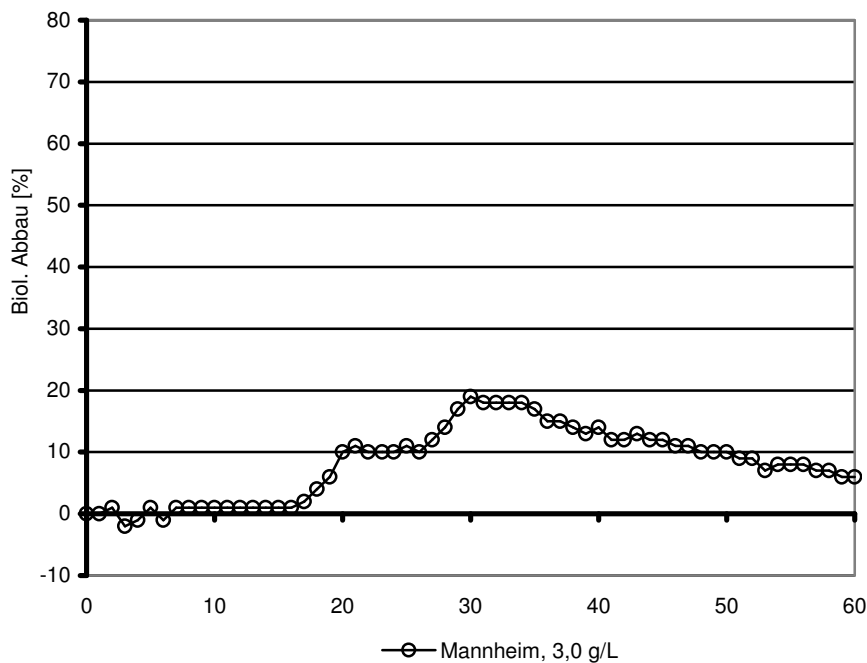
Seite 8

Abbildung 6: Fettalkohol C12-18 + 7 EO (geradkettig)



Biogasbildung (Totalabbau) nach 60 Tagen: 51 %

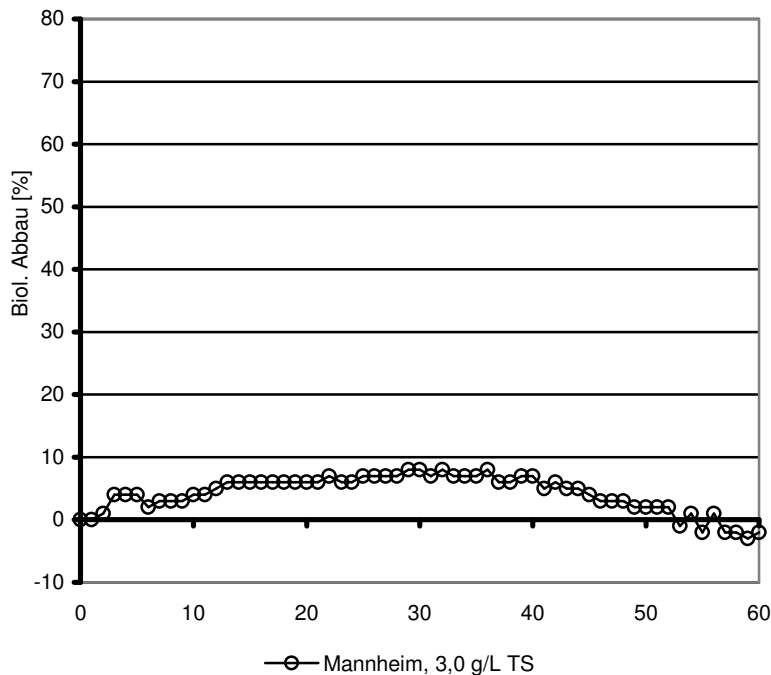
Abbildung 7: C10-Alkohol + 7 EO (verzweigt)



Biogasbildung (Totalabbau) nach 60 Tagen: 15 %



Abbildung 8: Anionisches Alkylethercarboxylat C12 + 4 EO



Biogasbildung (Totalabbau) nach 60 Tagen: < 2 %

Zur Überprüfung der anaeroben Aktivität wurde Polyethylenglykol PEG als Referenzsubstanz bei allen Versuchsvarianten mit getestet.

PEG Biogasbildung (Totalabbau) nach 60 Tagen:

1,5 g/L TS Faulschlamm, Mannheim:	74 %
1,5 g/L TS Faulschlamm, Worms:	74 %
3,0 g/L TS Faulschlamm, Mannheim:	80 %

### Schlussfolgerung der 2. Versuchsserie

Die Erwartung und die Kenntnisse aus der Literatur zum anaeroben Abbau von geradkettigen Fettalkoholen wurden erneut unter den gewählten Bedingungen der 2. Versuchsserie nicht bestätigt. Trotz einer grundsätzlichen Verbesserung der Resultate wird der diskutierte pass level von 60 % knapp verfehlt. Die Testergebnisse sind sicher prinzipiell als valide anzusehen, deuten aber auf eine geringe methodische Robustheit hin. Auch unter technischen Aspekten entstehen unter Bedingungen hoher Schlammkonzentration (3 g/L TS) Probleme bei der Druckentlastung.

Die Referenzsubstanz Polyethylenglykol wird unter Standard-Testbedingungen bei einer Faulschlammkonzentration von mehr als 1,5 g/L TS reproduzierbar zu über 60 % Biogasbildung abgebaut. Damit bestätigen diese Ergebnisse tendenziell auch historische Daten früherer Untersuchungen. Kritisch ist jedoch eine Absenkung der Faulschlammkonzentration unter 1,5 g/L TS. Es wurde auch deutlich beobachtet, dass der Redoxindikator Resazurin deutlich langsamer umschlägt. Dies deutet darauf hin, dass zwar anaerobe Bedingungen in den Testgefäßen vorliegen, dass sich aber andererseits nur langsam ein ausreichend niedriges Redoxpotenzial einstellt. Aus diesem Grund sollte bei künftigen Untersuchungen eine Faulschlammkonzentration von mindestens 1,5 g/L TS eingestellt werden.

Die Verringerung des Blindwertes durch die Erniedrigung der Schlammkonzentration konnte nicht erreicht werden. Die Verringerung der Schlammkonzentration und damit verbunden ein niedrigeres Abbaupotentials ist zu gravierend und daher nicht akzeptabel. Das Ziel einer Erniedrigung der Testkonzentration kann somit nicht durch die Absenkung der Schlammkonzentration erreicht werden.

Qualitative Unterschiede wurden bei den beiden Faulschlämmen der Anlagen Mannheim und Worms festgestellt. Dabei ist nicht grundlegend der Abbaugrad verschieden, eher differiert der kinetische Verlauf der Biogasbildung. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Quelle des Inokulums einen wichtigen Einfluss auf die anaerobe Abbaubarkeit hat und dies bei der Bewertung der Ergebnisse berücksichtigt werden muss.

### 3. Versuchsserie

In einer weiteren Versuchsserie zeigten die Testergebnisse starke und nicht plausible Abweichungen beim Vergleich der jeweiligen parallelen Testansätze. Durch die großen Abweichungen ist es nicht vertretbar, diese Werte zu validieren. Einziges verwertbares Ergebnis war eine optimale Auszehrungszeit von 7 Tagen für die Referenzsubstanz PEG.

Alle bislang gewonnen Erkenntnisse führten zu Versuchsbedingungen, die sich optimal für Tensidprüfungen erwiesen hatten. Diese Rahmenbedingungen wurden in einer dritten Versuchsserie mit Standardtestbedingungen verglichen.

#### 1. Vergleich zwischen Standardversuchsbedingungen und für Tenside optimierten Testbedingungen

Eingesetzt wurden neben Polyethylenglykol PEG die beiden Tenside C10-Alkohol + 7 EO und FA C12-18 + 7 EO.

##### Standard-Testbedingungen

Auszehrungszeit: 2-5 Tage  
Trockensubstanz: 1 g/L TS  
Testkonzentration: 100 mg/L TOC

##### Tensid optimierte Testbedingungen

Auszehrungszeit: 7 Tage  
Trockensubstanz: 2 g/L TS  
Testkonzentration: 50 mg/L TOC

Abbildung 9: Polyethylenglykol PEG im Vergleich zwischen Standard und optimierten Testbedingungen

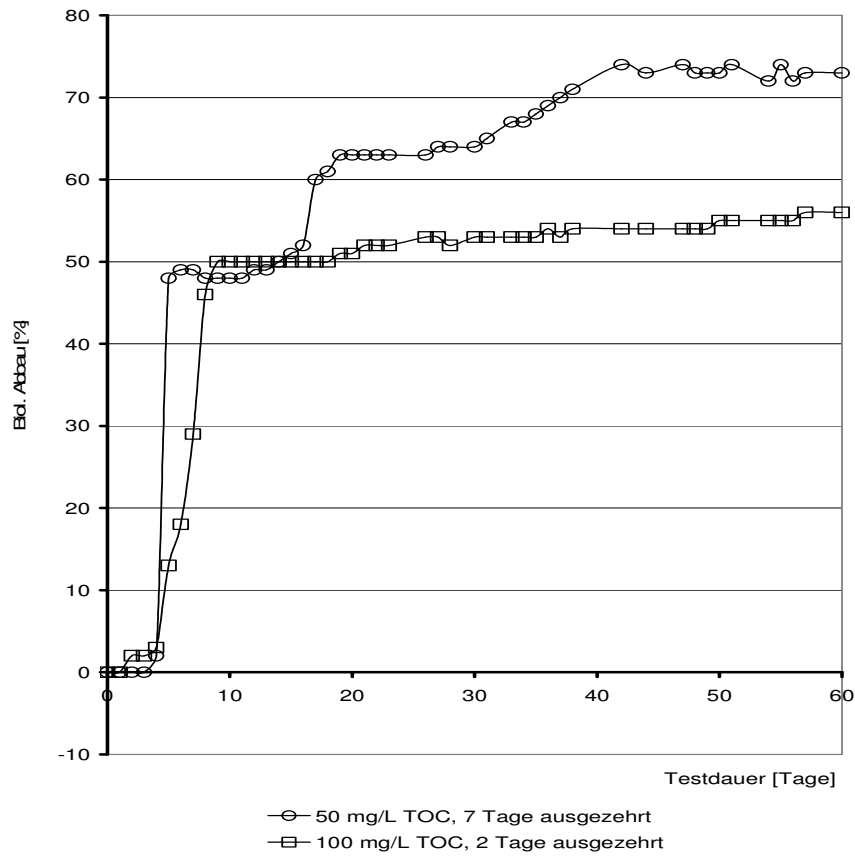


Abbildung 10: C10-Alkohol + 7 EO (verzweigt) im Vergleich zwischen Standard und optimierten Testbedingungen

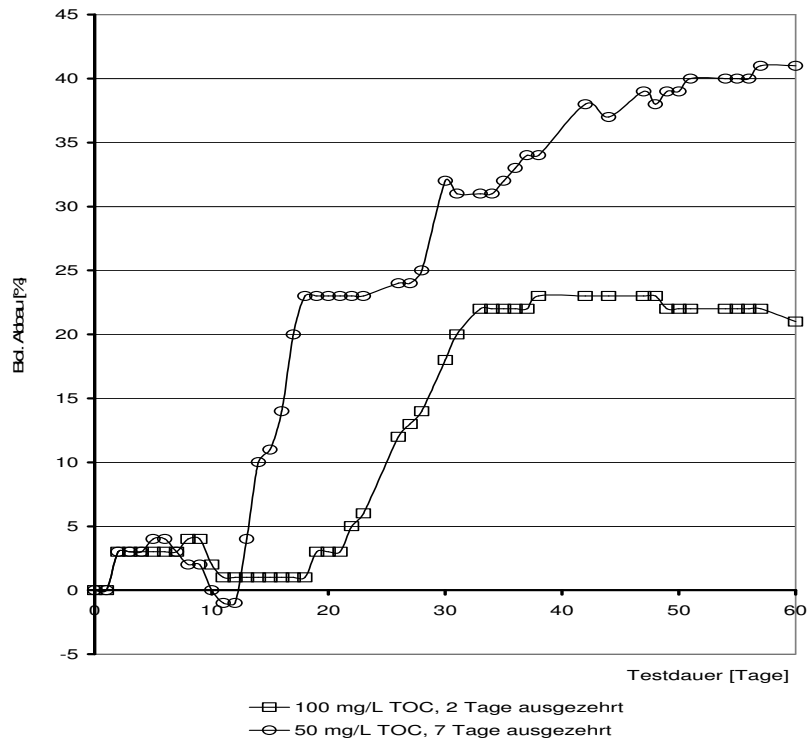


Abbildung 11: FA C12-18 + 7 EO (geradkettig) im Vergleich Standard und optimierter Testbedingungen

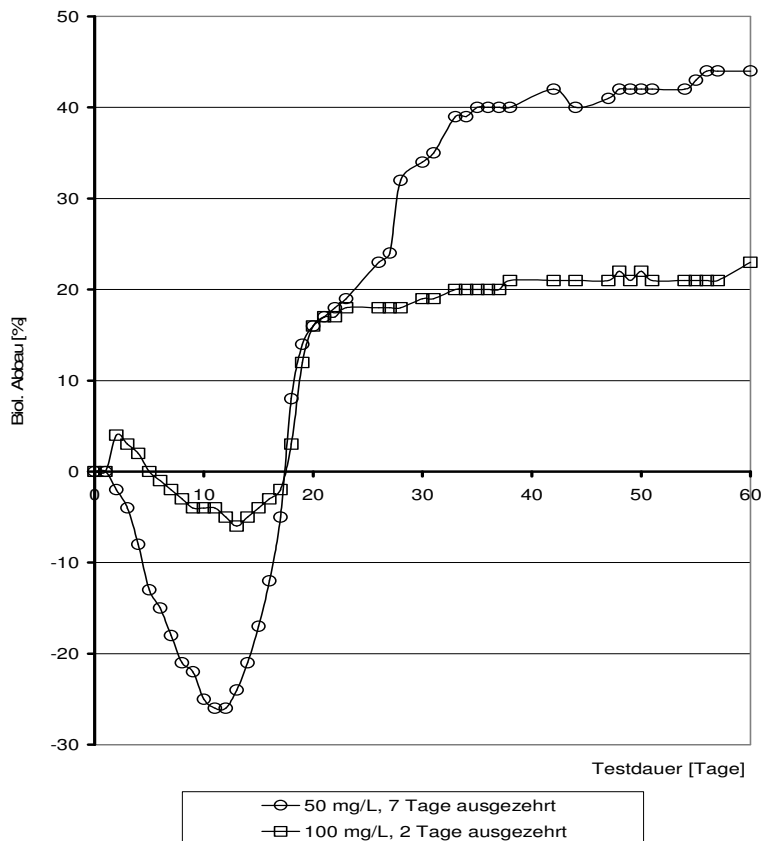


Tabelle 1: Vergleich Standard und optimierter Testbedingung (Druckmessung über Biogas und Totalabbau über TOC nach 60 Tagen)

Substanz	Standardtestbedingungen		Optimierte Testbedingungen	
	Biogas	Totalabbau (TOC) [%]	Biogas	Totalabbau (TOC) [%]
Polyethylenglykol PEG	56	65	73	92
C10-Alkohol + 7 EO	21	22	41	41
FA C12-18 + 7 EO	23	22	44	49

## 2. Primärer anaerober Abbau als zusätzliche Information und Interpretation anaerober Testergebnisse

Der anaerobe Metabolismus wird üblicherweise als ein mehrstufiger Prozess verstanden. Dabei greifen unterschiedlichste Bakteriengruppen zusammen, die z.B. auch sehr verschieden sauerstoffempfindlich sind. In einer solchen „Nahrungskette“ sind Abhängigkeiten zwischen Bakterien als Substratbildner und Empfänger erheblich. Daher kann zum weiteren Verständnis des anaeroben Abbaumechanismus der sogenannte Primärabbau von Nutzen sein. Während unter aeroben Bedingungen der Verlust der Ausgangsverbindung über die Bestimmung spezifischer analytischer Verfahren verstanden wird, wurde in diesem Projekt ein neuer Ansatz gewählt. Vor dem Hintergrund außerordentlich aufwendiger analytischer Methodenoptimierung in einer komplizierten Faulschlamm-Matrix wurde der zentrale Metabolit Acetat im anaeroben Metabolismus als Messgröße für den Primärabbau bestimmt. Die Acetat-Bestimmung erfolgt ausschließlich am Versuchsende bei Resultaten, die auf einen teilweisen oder moderaten Abbau hinweisen. Zwei Interpretationen über die Acetat-Bestimmung sind möglich:

1. Bei moderaten Abbaugraden wird kein Acetat nachgewiesen. Dies kann auf eine inhibierende Wirkung der ersten fermentativen Schritte hinweisen
2. Ebenfalls bei moderaten Abbaugraden wird Acetat angereichert und mit ausreichender Empfindlichkeit nachgewiesen. Dieser Nachweis deutet auf eine Inhibierung der methanogenen Phase hin, also die letzte Stufe im anaeroben Metabolismus. In einem solchen Fall müsste der Kohlenstoff-Anteil des Acetats bei der anaeroben C-Bilanzierung berücksichtigt und zum Kohlenstoffanteil aus dem Biogas addiert werden.

Acetat wurde über ein enzymatisches Testkit der Firma Boehringer, Mannheim photometrisch nachgewiesen. Acetat wurde in der Schlamm-Matrix mit einer Nachweisempfindlichkeit von unter 0.1 mg/L detektiert. Damit ist dieses analytische Messverfahren zur Bestimmung von Acetat im Faulschlamm grundsätzlich geeignet. In den wenigen Versuchsansätzen konnte jedoch kein Acetat nachgewiesen werden. Insgesamt fehlen derzeit ausreichende Erfahrungswerte für eine abschließende Bewertung. Grundsätzlich scheint aber dieses Verfahren einen möglichen Beitrag zur sicheren Bilanzierung des anaeroben Abbaus von Tensiden zu liefern.

### **Schlussfolgerung der 4. Versuchsserie**

Der Vergleich zwischen Standard und für Tenside optimierter Testbedingungen hat tendenziell eine Verbesserung der Abbaugrade um rund 20 % ergeben. Trotzdem wurden keine Abbaugrade von über 60 % Biogas bei den Tensiden erzielt. Eine Verbesserung der Kohlenstoff-Bilanz über die Acetat-Bestimmung schlug insofern fehl, dass in den wenigen Versuchsansätzen kein Acetat nachgewiesen wurde. Unabhängig davon ist Acetat einfach enzymatisch in der Schlamm-Matrix mit ausreichender Nachweisempfindlichkeit von 0.1 mg/L bestimmbar und damit grundsätzlich für ein analytisches Verfahren zur Ermittlung eines anaeroben Primärabbaus geeignet.

### Vergleich der Versuchsstreuungen von zwei Referenzsubstanzen Anilin (aerob) und Polethylenglykol PEG (anaerob)

Die Frage nach Versuchsstreuungen von Ergebnissen unter aeroben und anaeroben Bedingungen wurde bislang nicht weiter betrachtet. Deshalb wurden historische Daten zum aeroben Abbau von Anilin als Referenzsubstanz im CO<sub>2</sub>-Entwicklungstest (OECD 301B) statistisch ausgewertet und mit Polethylenglykol PEG als Referenzsubstanz im anaeroben Abbautest (OECD 311) verglichen. Darüber hinaus wurden die publizierten Daten aus den Ringtests von PEG herangezogen, die zur Standardisierung der Methode nach OECD 311 führten. Mit diesem Beitrag wurde der Versuch unternommen, die Robustheit und damit auch regulativ anwendbarer und gleichermaßen belastbarer Daten zwischen aeroben und anaeroben Methoden zu vergleichen.

Abbildung 12: Statistische Streuung von Anilin unter aeroben Bedingungen

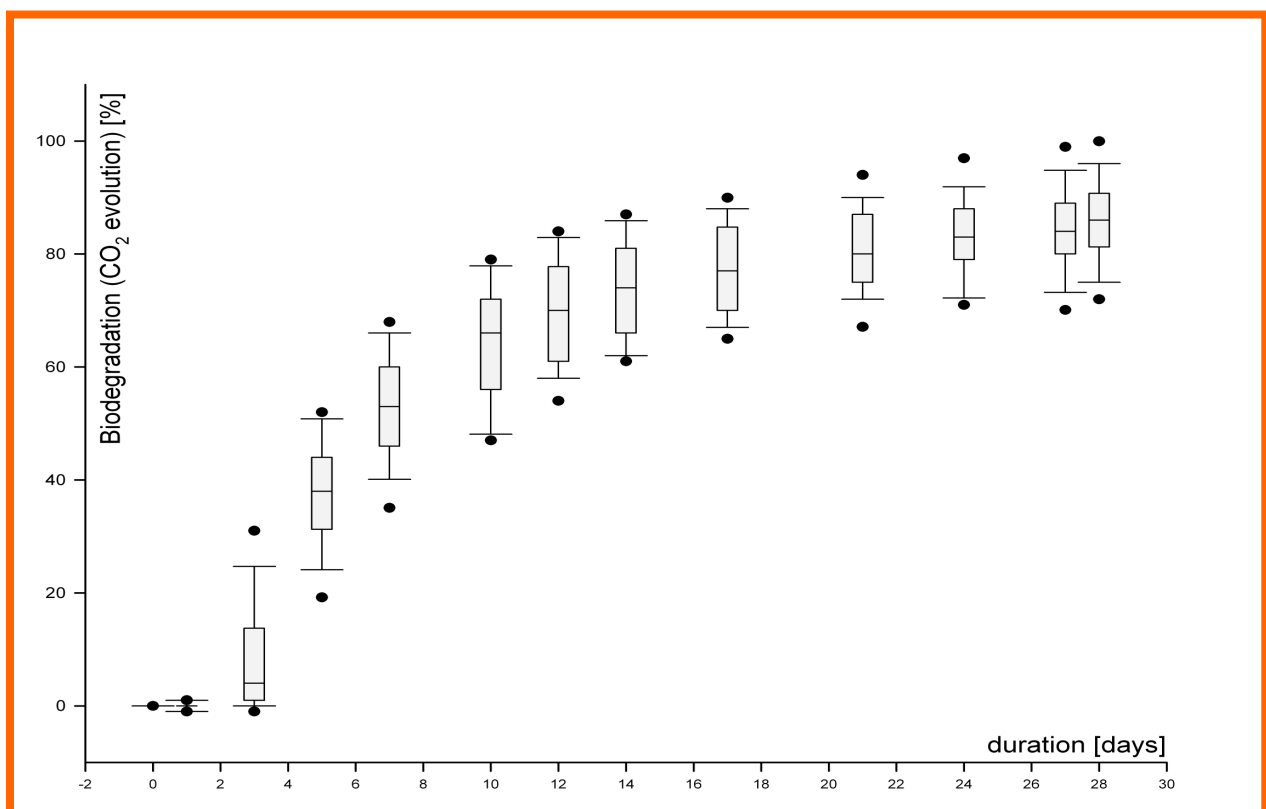


Abbildung 13: Statistische Streuung von Polyethylenglykol PEG unter anaeroben Bedingungen

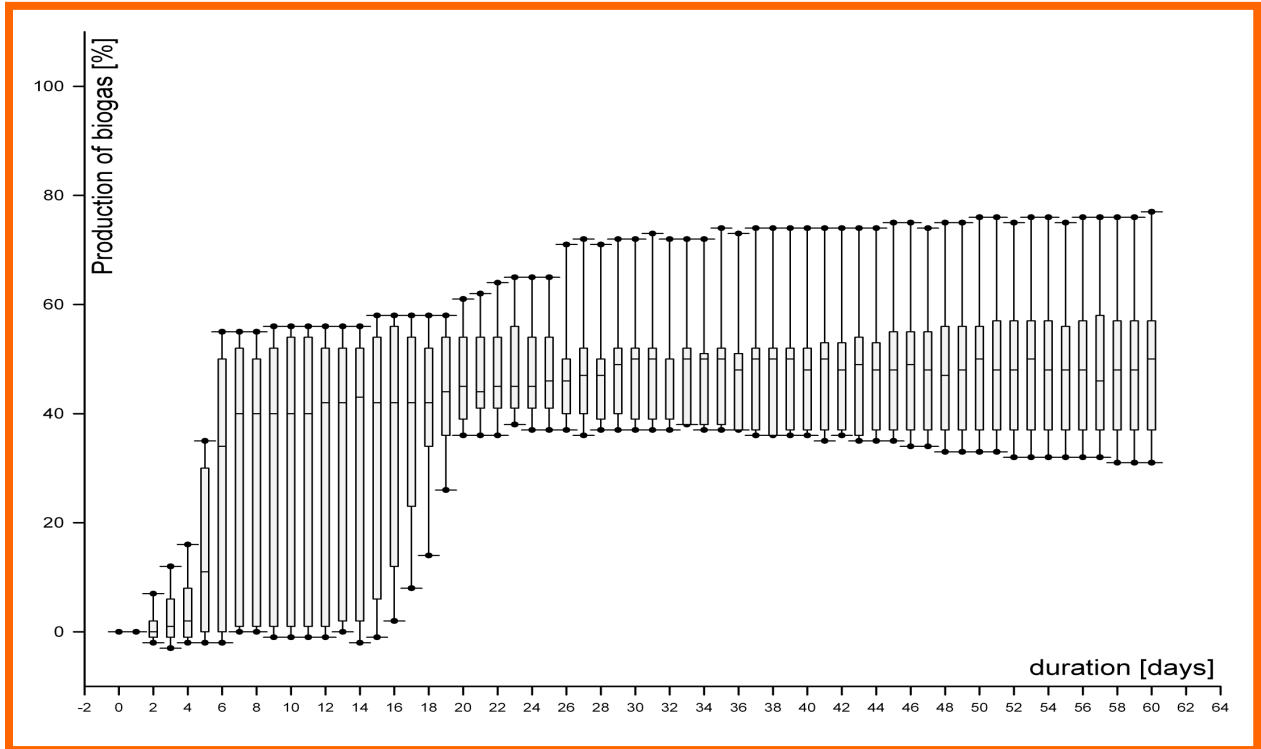




Tabelle 2: Statistische Streuung im Vergleich von Anilin (aerob) und PEG (anaerob)

Referenzsubstanz	Methode	Mittlerer Abbaugrad [%]	Standard-Abweichung [%]	Variationskoeffizient
Anilin	OECD 301 B (aerob)	86.0 a	7.7	8.9
PEG	OECD 311 (anaerob)	60.5 a 77.7 b	13.9 17.8	23.0 22.9

a = BASF SE Datenbasis

b = OECD Ringtest

Die Standardabweichungen, aber insbesondere die der Variationskoeffizienten sind bei beiden Datensätzen grundlegend verschieden. Der Variationskoeffizient stellt gewissermaßen eine Normierung der Streuung dar. Somit lassen sich bei Verteilungen mit unterschiedlichen Mittelwerten die Variabilität und damit die Qualität der Zahlenkolonnen besser beurteilen. Der Vergleich des aeroben Abbaus von Anilin zeigt eindrucksvoll einen deutlich geringeren Variationskoeffizient von 8.9 im Vergleich zum anaeroben Abbau von PEG von rund 23.

### Schlussfolgerung der statistischen Auswertung von Anilin und Polyethylenglykol

Die Standardabweichungen, aber insbesondere die der Variationskoeffizienten sind bei beiden Datenkolonnen grundlegend verschieden. Die statistische Auswertung der Referenzsubstanzen Anilin und PEG deuten darauf hin, dass aerobe Testsysteme reproduzierbarer Ergebnisse liefern als anaerobe. Die Robustheit und damit Belastbarkeit von Ergebnissen in aeroben Systemen scheint wesentlich höher zu sein.

### Fazit des TEGEWA Pilot-Projektes

Ziel des Pilot-Projekts war durch einige Experimente die Problematik und Besonderheiten von Tensidprüfungen unter anaeroben Bedingungen aufzuzeigen. Grundlage war die standardisierte Methodik nach OECD 311 bzw. ISO 11734. Die Methode wurde mit zwei Chemikalien Polyethylenglykol (löslich) und Palmitinsäure (schwer löslich) in Ringversuchen standardisiert. Tenside wurde bei dieser Methodvalidierung nicht berücksichtigt. Sie stellt im Prinzip die einzige Screening-Methode dar und wird entsprechend auch für Tensidprüfungen verwendet.

Die Versuchserien haben durch Anpassung verschiedener Parameter wie Auszehrungszeit, Schlamm- und Testkonzentration Verbesserungen für die anaerobe Tensidprüfung erbracht. Für künftige Prüfungen können folgende günstige Bedingungen zur Prüfung von Tensiden empfohlen werden:

Auszehrungszeit: 7 Tage  
Trockensubstanz: 2 g/L TS  
Testkonzentration: 50 mg/L TOC

Im Vergleich zu üblichen Standard Versuchsbedingungen zeigen die Beispiele der untersuchten Tenside unter optimierten Bedingungen eine Verbesserung der Ergebnisse und tendenziell höhere Abbaugrade von ca. 20 %. Trotz dieser methodischen Verbesserungen ist nach wie vor eine ausreichende Reproduzierbarkeit und damit verbundene Robustheit der Methode für anaerobe Tensidprüfungen kritisch anzuzweifeln.

Die Ergebnisse bestätigen die geringe Reproduzierbarkeit der anaeroben Prüfung von Tensiden.

Der zentrale Metabolit des anaeroben Metabolismus ist Acetat und wurde mit einer Nachweisempfindlichkeit von 0.1 mg/L photometrisch in der Schlamm-Matrix nachgewiesen. Damit kann dieses analytische Messverfahren grundsätzlich zur Ermittlung eines anaeroben Primärabbaugrades herangezogen werden.

Dieses Pilot-Projekt hat einen wichtigen Beitrag zur Fragwürdigkeit und Festlegung von strengen Grenzwerten geliefert. Es konnten methodische Unsicherheiten für die Prüfung von Tensiden aufgezeigt werden. Somit bestätigen die Ergebnisse auch die Einschätzung der OECD nach einer Festlegung von Grenzwerten zur Bewertung des anaeroben Abbaus. Damit verbunden erscheint es noch wesentlich problematischer, legislative Regulationen aus Daten mit den gezeigten Versuchsunsicherheiten abzuleiten. Aus den genannten Gründen muss dies nach derzeitigem Kenntnisstand abgelehnt werden.

Die Ergebnisse des Pilot-Projektes wurden auf dem 7. Welttensidkongress in Paris im Juni 2008 vorgestellt. Eine Publikation in einer geeigneten Fachzeitschrift wird angestrebt.

## Literatur

ERASM, Anaerobic Biodegradation of Surfactants, 1999

Madsen, T., Rasmussen, H. and Nilsson, L.: Anaerobic Biodegradation Potential in Digested Sludge, A Freshwater Swamp and a Marine Sediment, Chemosphere (1995), Vol. 31, No. 10, pp. 4243-4258, 1995

Enzymatische Bioanalytik, Fa. Boehringer, Mannheim

OECD Guidelines for testing of chemicals, revised introduction to the OECD guidelines for testing of chemicals, section 3. Part 1: Principles and strategies related to the testing of degradation of organic chemicals, adopted 23 March 2006.

SCHER, Opinion on Environmental Risk Assessment of non Biodegradable Detergent Surfactants under Anaerobic Condition, 2005

Schöberl, Die Bedeutung fehlender anaerober biologischer Abbaubarkeit, Tenside Surf. Det. 31, 1994

Fraunhofer Report, EU-Project: Anaerobic Biodegradability of Surfactants, 2002