

Systematische Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit von Verpackungsmaterial, 1. Mitt. Zur tatsächlichen biologischen Abbaubarkeit von sogenannten bioabbaubaren Kunststoffolien

Heinz Haschke¹, Ivan Tomka² und Andreas Keilbach²

¹ Wissenschaftlicher Beirat der CONSTANTIA-Gruppe, Opernring 19, A-1010 Wien, Austria

² Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Institut für Polymere, CH-8092 Zürich, Switzerland

Zusammenfassung. Nach einer Literaturrecherche, welche äußerst unterschiedliche Interpretationen der Definition der biologischen Abbaubarkeit erbrachte, wurden Verpackungsfolien aus der Gruppe der sogenannten bioabbaubaren Polymeren vergleichend experimentell untersucht. Hiezu wurden die Methoden des modifizierten *Sturm*-Tests [1] und des Geschlossene-Flaschen-Tests [2] angewendet und verglichen. Beide Methoden ermöglichen Aussagen über die Abbaukinetik unter standardisierten Bedingungen. Darüber hinaus ergänzen einander die beiden Methoden – insbesondere hinsichtlich des zu erwartenden Verhaltens der Substrate unter praxisnahen Verhältnissen in Kläranlagen bzw. bei Auftreten mehrerer Abbaumechanismen [1, 3].

Sich abzeichnende systematische Einflüsse der chemischen Eigenschaften der Polymeren auf die biologische Abbaubarkeit sowie die Aussagekraft verschiedener Testmethoden und in der Literatur beschriebene Befunde über Abbaubarkeiten anderer sogenannter bioabbaubarer Kunststoffe werden diskutiert.

Systematic Investigations on the Biological Degradability of Packing Material I. On the Actual Biological Degradability of So-Called Biodegradable Polymer Films

Summary. A discussion of the various interpretations in the literature with respect to the definition of good biodegradability and the results of comparative, quantitative experimental investigations on the biodegradability of packaging films of the group of so called biodegradable polymers are given. The modified *Sturm* test [1] and the closed-bottle test [2] were used for this purpose and are compared. Both methods give results concerning the kinetics of the biodegradability of the substrates tested under standardized conditions and, in addition, are complementary, allowing predictions on the elimination efficiency of normal sewage treatment plants for such substrates [1, 3].

A discussion of a systematic pattern resulting from correlations of biodegradability and chemical structure resp. properties of the substrates is given as well as a short survey of the comparative relevancy of the results of other test methods on other plastics materials which are called biodegradable.

Keywords. Biodegradability; Polymer films; Polyvinylalcohol; Starch.

Einleitung

Allgemeine Problemstellung

Sogenannte bioabbaubare Kunststoffe gewinnen in letzter Zeit immer mehr an Bedeutung [4–8], insbesondere im Zusammenhang mit Verpackungsfolien. Selbst bei grundsätzlich gegebener biologischer Abbaubarkeit ist es jedoch nicht gleichgültig, ob zur Mineralisierung des Substrats nur wenige Stunden in einer kommunalen Kläranlage oder Wochen in einer Deponie zur Verfügung stehen. Eine Aussage über „ausreichende biologische Abbaubarkeit“ wird deshalb den Entsorgungsweg enthalten müssen, welcher den Produkteigenschaften und -anwendungen entspricht.

Da ferner in der Anwendungspraxis brauchbare Materialien in der Regel immer konfektionierte Mischungen sind, welche neben dem Basispolymer auch noch (üblicherweise niedrigmolekulare) Weichmacher und Füllstoffe *etc.* enthalten, also Gemische von sehr unterschiedlich dem biologischen Abbau zugänglichen Stoffen sind, ist eine Aussage über die biologische Abbaubarkeit eines derartigen Substrats sachlich nur gerechtfertigt, wenn sie einen klaren Bezug auf alle (jeweils chemisch in sich einheitlichen) Inhaltsstoffe des Produktes nimmt. Gegenwärtig werden allerdings oft Begriffe wie „ausreichend biologisch abbaubar“ auch auf Produkte angewendet, welche Mischungen aus sehr gut abbaubaren und überhaupt nicht oder nur sehr langsam und/oder sehr unvollständig mikrobiell abbaubaren Komponenten sind (Beispiel: stärkegefüllte Polyäthylene oder sogenannte Poly-Ethylen-Vinylacetat (EVA)- Stärke-Blends). Es sollte daher grundsätzlich kein Stoffgemisch als biologisch abbaubar bezeichnet werden, wenn dieses Kriterium nicht für alle seine (in sich chemisch einheitlichen) Inhaltsstoffe zutrifft.

Außerdem wird heute immer noch eine Vielzahl von Abbaubarkeits-Testmethoden angewandt, welche bei weitem nicht immer tatsächlich alle Kriterien erfassen, die zur Aussage „ökologisch verträglich“ berechtigen oder deren Ergebnisse gar miteinander korrelierbar sind. Zur klaren Abgrenzung und Begriffsdefinition muß daher einleitend etwas näher auf diese Situation eingegangen werden.

Vergleichsweise sehr korrekt ist die Definition der biologischen Abbaubarkeit nach dem deutschen Detergentiengesetz [9]. Insbesondere trifft dieses auf Tenside zu, welche dazu bestimmt sind, über die Kanalisation entsorgt zu werden. Das Gesetz regelt klar die Grenzen der Akzeptierbarkeit der Abbaubarkeit der sogenannten weichen Tenside (80%ige Elimination unter Kläranlagen-Simulations-Bedingungen).

Über die Durchführungsverordnung zu diesem Gesetz mit dem sogenannten amtlichen deutschen Detergentien-Test [3] (auch AD-Test oder *Husmann-Test* genannt) sowie mittels späterer weiterer Regelungen durch den Gesetzgeber werden auch die Bedingungen festgelegt, unter denen dieser Grenzwert erreicht werden sollte (wie z. B. eine klare Definition der Belebtschlammbecken-Volumina und -Durchflußgeschwindigkeiten (danach muß die derzeit gesetzlich geforderte Eliminationsrate innerhalb von *ca.* 3 Stunden erreicht sein), der anzuwendenden Standard-Nährlösungen, der Belüftung *etc.*).

Mit Stoffen, die in Wasser nur teilweise oder schlecht löslich und auch nicht gut dispergierbar sind, sollten Abwasser und damit die Kanalisation und Vorfluter

natürlich grundsätzlich nicht belastet werden. Für solche Stoffe ist der Entsorgungsweg über Kanalisation und Kläranlagen als prinzipiell nicht geeignet abzulehnen. Sind derartige Stoffe dem biologischen Abbau zugänglich und steht kein günstigerer Entsorgungsweg zur Verfügung (wie Recycling oder schadstoffemissionsfreie Verbrennung), so sollte diese Eigenschaft für deren Entsorgung über Kompostierungsanlagen genutzt werden (Beispiel: Poly- ϵ -Caprolacton-Stärke-Blends).

Zur Verleihung des Prädikats „biologisch abbaubar“ an in Wasser unlösliche Produkte aus Naturstoffen wie Papier oder Zellglas (Cellophan) oder an in Wasser unlösliche sogenannte Kunststoffe aus Naturstoffen wie die relativ gut kompostierbaren Poly- ϵ -Caprolacton-Stärke-Blends [10–12] werden daher oft bloß einfache Kompostierungstests herangezogen. Deren Ergebnisse werden dann aber oft unzulässig generalisiert (s.u.).

Insbesondere ist eine Generalisierung auf „ökologisch verträglich“ sicher dann unzulässig, wenn als Beurteilungsbasis allein die Ergebnisse solcher Tests herangezogen wurden, bei denen festgestellt wurde (bzw. wird), wie weit das Probematerial nach Einbettung während einer gewissen Zeit (meist 6 Wochen bis 3 Monate) in Standardkompost im wesentlichen mechanisch (durch mikrobiellen Abbau seiner Molekülketten) und/oder hydrolytisch zersetzt wird. Entsprechende mangelhafte Angaben wurden sogar auch zur Einordnung von manchen wasserlöslichen Kunststoffen wie Polyäthylenoxid (s.a. *W. K. Fischer* [33] über die Abnahme der biologischen Abbaubarkeit mit der Kettenlänge äthoxylierter Produkte) als bioabbaubar herangezogen [13, 14], also für Kunststoffe, deren Entsorgungsweg sehr oft nicht über Kompostierung, sondern – eben wegen ihrer Wasserlöslichkeit – über das Abwasser in einen Vorfluter führt, d.h. über einen Entsorgungsweg, für welchen noch wesentlich höhere Ansprüche an die Abbaubarkeit der Substrate zu stellen sind, als dies bei Entsorgung über Kompostierung der Fall wäre.

Dem Stand der Wissenschaften in Mikrobiologie, Biochemie und Chemie entsprechend, sind daher über solche einfache Beurteilungsmethoden hinausgehende Prüfungsverfahren dringend nötig, um seriöse Aussagen über die tatsächliche ökologische Verträglichkeit solcher Materialien machen zu können. Erst damit sind dann auch in sich konsistente Vergleiche verschiedener Produkte, insbesondere solcher verschieden guter Wasserlöslichkeit, zueinander möglich.

Eine Verbesserung der Aussagekraft der Kompostierungstests erbrachten die sogenannten Erdeingrabetests nach DIN 53 739 Teil D (visuelle Beurteilung der Desintegration und Bestimmung der Gewichtsabnahme der Probe bzw. bei Folien die Abnahme der Reißfestigkeit in Zugversuchen).

Die ersten daraus weiterentwickelten Tests gewährleisteten darüberhinaus auch die Erhaltung von praxisnahen Kompostierungsbedingungen, indem relativ kleine Probemengen in einem großen Überschuß von Standardkompost eingebettet wurden. Dadurch wird ein praxisgerechter Temperaturverlauf durch die entstehende Biowärme erreicht. Wasserlösliche Folien jeder Art – so auch Polyäthylenoxid-Folien oder Folien auf Basis der Carboxymethylcellulose (zu deren mangelhafter biologischer Abbaubarkeit s. Lit. [22, 27]) – schneiden in solchen Tests naturgemäß immer hervorragend ab, da sie aufgrund ihrer Löslichkeit oft schon innerhalb von Minuten desintegriert sind.

Bei dieser Ausführungsform der Prüfmethode ist allerdings kaum eine signifikante Kontrolle der tatsächlichen Mineralisierung der Probe möglich; die infolge mikrobiellen Angriffs aus dem Substrat gebildeten CO₂-Mengen gehen im Grundrauschen der CO₂-Entwicklung aus dem in großem Überschuß vorliegenden Standardkompost unter. Wasserlösliche Folien können nach solchen Methoden allein somit nicht nach ihrer wahren ökologischen Verträglichkeit unterschieden werden.

Die Möglichkeit, neben der mechanischen Desintegration in solchen Tests auch gleichzeitig die Mineralisierung zu erfassen, beispielsweise durch Einsatz ¹⁴C-markierter Probesubstanzen, scheidet in der Regel aufgrund des dafür erforderlichen Aufwandes aus.

Eine Verfeinerung der Kompostierungstests brachten das *controlled composting* (nach Bruno de Wilde (Brügge) [15]) sowie die ASTM-Erdvergrabungstests, bei denen auch die CO₂-Entwicklung durch den mikrobiellen Abbau der Probesubstrate signifikant erfaßt werden kann. Bei diesen Methoden wird von reifem (und somit nur mehr relativ wenig CO₂ entwickelndem) standardisiertem Kompost ausgegangen. Außerdem werden nach bekanntem Abbauverlauf abbaubare Referenzsubstanzen (wie Cellulosepulver) mit jeder Meßreihe mitlaufen gelassen. Die Meßwerte aus den zu prüfenden Probesubstanzen werden mit der CO₂-Entwicklung der Referenzsubstanzen verglichen.

Die Lücke zwischen den gut etablierten Abbaubarkeitstests für wasserlösliche Substrate (wie der modifizierte *Sturm*-Test, der *Zahn-Wellens*-Test, oder der Geschlossene-Flaschen-Test (GF-Test) und den Kompostierungstests wird durch den aus dem ursprünglichen EMPA-Test 223–23 entwickelten 5-stufigen EMPA-Labor-Kompostierungs-Test weitgehend geschlossen (Monatsh. Chem., im Druck).

Eine noch weitere Standardisierung wird durch DIN 54900-1 bis -4 erreicht werden, welche derzeit im Entwurf vorliegt und die unter (1) die Prüfung der Kompostierbarkeit von polymeren Werkstoffen, unter (2) die chemische Prüfung und Bestimmung der vollständigen biologischen Abbaubarkeit der polymeren Werkstoffe, unter (3) die Prüfung der Kompostierbarkeit unter praxisrelevanten Bedingungen und der Verwertungseigenschaften der Komposte, sowie unter (4) die Prüfung auf Ökotoxizität der Komposte vorsieht. Wesentliche Vorarbeiten dazu wurden am *Fraunhofer*-Institut für Lebensmitteltechnologie und Verpackung (D-85354 Freising) durch Entwicklung des MSFB-Systems geleistet, welches auch eine C-Bilanz ermöglicht [47, 48].

Grundsätzliche Fragen und Begriffsdefinitionen

1. Ist ein Stoff (überhaupt bzw. vollständig) biologisch abbaubar?

Grundsätzlich sind aus chemischer Sicht drei Arten der als ‚Bioabbaubarkeit‘ bezeichneten Effekte zu unterscheiden.

a) Einfacher mechanischer Zerfall bei Kompostierung: in der Regel für Abbaubarkeitsbeurteilungen der ersten Stufe nach dem oben genannten 5-stufigen EMPA-Labor-Kompostierungs-Test herangezogen.

Der mechanische Zerfall beruht im wesentlichen auf einem hydrolytisch und/oder mikrobiologisch induzierten Abbau der Polymerketten des Substrats zu

- niedrigeremolekularen Kettenbruchstücken (Verringerung des Molekulargewichtes bzw. Polymerisationsgrades), wodurch die Reißfestigkeit des Materials drastisch abnimmt und daher das Material – makroskopisch gesehen – augenscheinlich zerfällt. Ein Großteil des im Material gebundenen organischen Kohlenstoffs ist jedoch noch nicht mineralisiert, also noch nicht durch biochemische Reaktion zu CO_2 oxidiert worden. Es ist daher unzulässig, den mechanischen Zerfall als alleiniges Beurteilungskriterium heranzuziehen.
- b) Eliminierung des Materials durch Adsorption an die Biomasse: auch dieser Effekt führt noch nicht zum Verschwinden des entsprechenden Substrats aus der Umwelt. Es wird dadurch lediglich eine Problemverlagerung bewirkt [8]: wasserlösliche Materialien werden aus dem Wasser in den Klärschlamm verlagert. Wasserunlösliche Materialien, die oft sogar als im Wasser makroskopisch sichtbare Substratrete vorliegen, bilden Adsorbate an die Kompostmasse.
 - c) Echter biologischer Abbau, bei dem durch extra- bzw. intrazelluläre Enzyme das Material biochemisch umgesetzt und letztlich mineralisiert wird:
 - c1) Biooxydation: der organisch gebundene Kohlenstoff wird zu CO_2 oxidiert, organisch gebundener Wasserstoff zu H_2O , organisch gebundener Schwefel zu Sulfat, organisch gebundener Stickstoff zu Nitrat usw.), wobei in der Regel noch eine Zwischenstufe zu berücksichtigen ist, nämlich
 - c2) ein Teil des Substrats wird vor der endgültigen Biooxydation noch in körpereigene Substanz der Mikroorganismen umgewandelt.

Um einem Stoff ökologische Verträglichkeit bescheinigen zu können, müssen natürlich vor allem die Kriterien nach Punkt c) ausreichend erfüllt werden, allerdings mit der Einschränkung, daß die dabei entstehenden Mineralisierungsprodukte ökologisch unbedenklich sind. Dies trifft beispielsweise nicht auf Polyphosphate zu, welche – obwohl anorganisch und somit von vornherein mineralisiert – eine relativ starke Komplexbildnerwirkung (Sequestrierungswirkung) haben und damit Schwermetallionen mobilisieren. Erst durch Hydrolyse – welche auch mikrobiell beschleunigt ablaufen kann – werden sie zu Orthophosphaten deaktiviert. In diesem Beispiel liegt ein biologischer Abbau (korrekter: eine biologisch/hydrolytische Desaktivierung) eines bereits mineralisierten Stoffes vor.

In der vorliegenden Arbeit soll unter dem Begriff „biologische Abbaubarkeit“ grundsätzlich nur die Fähigkeit einer (organischen) Substanz zu einer echten biochemischen Substratumwandlung, die letztlich zu Mineralisierung nach c1) führt, verstanden werden; sofern eine solche gegeben ist, eventuell noch Effekte nach c2). Falls eine entsprechende ökologisch unbedenkliche Belebtschlammdeponierung bis zum Abbau nach c1) gesichert ist, wäre danach in der Diskussion der Ergebnisse zusätzlich noch eine positiv wertende Berücksichtigung einer allfälligen Eliminierbarkeit nach b) gerechtfertigt. Abbaubarkeitsaussagen, die sich allein auf Befunde nach a) bzw. b) stützen, sind als Argument für ökologische Unbedenklichkeit unzulässig.

Oft wird irrtümlich angenommen, daß ein Substrat nur deshalb weil es ein Naturstoff oder ein Naturstoffderivat ist, biologisch gut abbaubar und unter allen Umständen ökologisch gut verträglich sein muß. Dabei liegt der allzustark simplifizierende Gedanke zugrunde, daß ein Stoff, der natürlich gewachsen ist, in

natürlicher Umgebung auch wieder schnell und zu ökologisch unbedenklichen Produkten abbaubar sein muß. Abgesehen davon, daß damit noch nicht gesagt ist, daß die Abbaubarkeit des Naturstoffes dem Entsorgungsweg entsprechend schnell genug verlaufen kann bzw. daß damit noch nicht sichergestellt ist, daß die notwendigen Bedingungen für ausreichenden Abbau überhaupt eingestellt sind, sei dazu außerdem in Erinnerung gerufen [44a], daß auch so hochtoxische Stoffe wie Colchicin (das Tropolon-Alkaloid der Herbstzeitlose (*Colchicum autumnale* L.) mit einem LD₅₀ von ca. 0.5 mg/kg Körpergewicht, ein DNA-Synthesehemmer und damit ein hochwirksames Mitosegift) oder Strychnin (das Indol-Alkaloid aus den Samen der Brechnuß (*Strychnos nux vomica*) mit einem LD₅₀ von 0.96 mg/kg Körpergewicht (Ratte i.v.), ein für alle Tiere und auch Einzeller hochwirksames Zentralnervensystemgift, das mit hoher Affinität an den Rezeptor für den Neurotransmitter Glycin bindet) u.v.a. Naturstoffe sind. Aber es ist gar nicht notwendig, solche extrem toxischen Naturstoffe in Betracht zu ziehen: sogar in Naturprodukten, die als Volksnahrungsmittel gelten, wie der Kartoffel, können unter Umständen (im grünen Zustand bzw. bei auskeimenden Kartoffelknollen) erhebliche Konzentrationen toxischer Naturstoffe auftreten. Von Solanin, einem Glycosid des Steroid-Alkaloids Solanidin (ein Acetylcholinesterase-Hemmer) sind bereits Konzentrationen von 0.02% nicht unbedenklich. Viele Naturstoffe sind außerdem aufgrund ihrer toxischen Wirkung gegen Mikroorganismen geeignet, den biologischen Abbau von Substraten, in denen sie enthalten sind, zu hemmen.

Diese Tatsachen veranschaulichen auch die Wichtigkeit der Prüfung der Toxizität des Substrats gegenüber Mikroorganismen im Zuge von Tests zur biologischen Abbaubarkeit, wie dies beispielsweise bei den EMPA-Tests anhand der routinemäßigen Prüfung, ob eine Hemmung der empfindlichen Nitrifikation (als Modellfall) zu beobachten ist, orientierend geschieht.

Abgesehen von toxischen Naturstoffen sind beispielsweise auch Knochen zweifelsohne Naturstoffe (sie entsprechen durchaus der Definition, wie sie in RÖMPPs Chemielexikon [44] gegeben wird: „Substanzen aus Tieren, Pflanzen oder Mikroorganismen, überwiegend deren Sekundär-, im weiteren Sinne auch Primärstoffwechsel entstammend“). Deshalb kann aber kaum von einer biologischen Abbaubarkeit von Knochen oder Skelett-Teilen von Diatomeen *etc.* gesprochen werden – derartige Substrate überdauern auch geologische Zeiträume.

Das Hauptaugenmerk sollte aber nicht auf anorganischen Stoffen liegen, bei welchen der Standpunkt vertreten werden kann, daß diese bereits mineralisiert sind (allerdings mit den vorgenannten Einschränkungen), sondern auf organischen Stoffen.

Darüber hinaus soll berücksichtigt werden, daß selbst solche (organischen) Naturstoffe, die üblicherweise als ‚nicht toxisch‘ bezeichnet werden, nicht von vorneherein und für alle Entsorgungswege auch als biologisch ausreichend gut abbaubar eingestuft werden können. Beispielsweise ist der Naturstoff Lignin keineswegs so gut abbaubar, wie es für Stoffe gefordert werden müßte, die über das Abwasser entsorgt werden und somit in normalen Kläranlagen ausreichend weit mineralisiert werden müssen. Obwohl es Lignasen gibt, also spezifische Enzyme, die fähig sind, Lignin abzubauen, kommen diese im wesentlichen nur als Enzyme holzzerstörender Pilze (z.B. Kiefernbaumschwamm) vor. Normaler Belebtschlamm ist kaum fähig, ausreichend schnell Lignin abzubauen. Schließlich kann

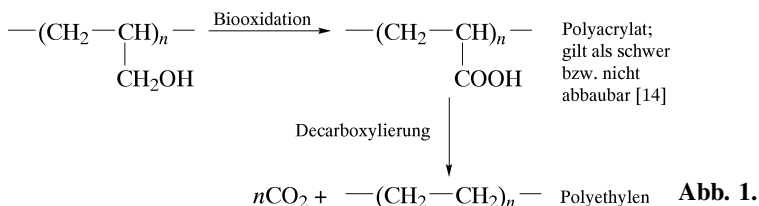
andererseits natürlich als „biologisch nicht abbaubar“ im strengen Sinn nur ein Substrat bezeichnet werden, welches aus chemischen Gründen praktisch keine signifikante Möglichkeit zum mikrobiellen bzw. enzymatischen Angriff bietet. Beispiele dafür sind hochmolekulares Polyäthylen, PVC oder die Endprodukte mikrobiellen Abbaus wie höhermolekulare reine Kohlenwasserstoffe (Erdöl, Naphtha). Gerade die Tatsache, daß niedermolekulare Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Hexadecan [16] Cetan; vgl. auch Cetanzahl bei Dieselkraftstoff [39] aerob mikrobiell angegriffen werden, zeigt aber auch, daß selbst Endprodukte (anaerober) mikrobieller Angriffe durchaus aerobem, biologischem Abbau zugänglich sein können (Monatsh. Chem., im Druck).

Somit müßten Substrate grundsätzlich und klar als biologisch nicht (vollständig) abbaubar deklariert werden, wenn sie

- d) Gemische (sogenannte blends) von biologisch abbaubaren Produkten und ‚biologisch harten‘ Produkten (wie beispielsweise die genannten *EVA*-Stärke-Blends) sind oder
- e) aufgrund ihrer chemischen Struktur nur einen gewissen mikrobiellen Angriff – sogar unter teilweiser Mineralisierung – zulassen, wie z.B. beim
 - e1) biologischen Abbau bestimmter Kettenabschnitte in Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren (*EVA*) an den C_2H_3OH -Bausteinen [17]) oder bei denen
 - e2) ein biologischer Abbau bestimmter funktioneller Gruppen möglich ist, wie beispielsweise die Abspaltung von Carbonsäuregruppen durch Decarboxylierung, aber ein gegen mikrobiellen Angriff resistenter Kern zurückbleibt. Als Beispiel für nach e2) nicht vollständig abbaubare Polymere seien Allylalkohol-(Co-)Polymere angeführt. Der mikrobielle Angriff von *PAA* kommt bei der Bildung von Polyacrylsäure oder spätestens nach deren Decarboxylierung zu Polyäthylen zum Stillstand. Bei beiden Substraten endet die sauerstoffzehrende Mineralisation im GF-Test bereits bei etwa 20% des BSBT-Werts.

Tatsächlich werden Polyacrylate in der Literatur als ‚biologisch nicht abbaubar‘ beschrieben [19–21], und Carboxymethylcellulose (*CMC*) – obwohl ein Naturstoffderivat – ist als schwer abbaubar einzustufen [22, 27]. Ein weiteres Beispiel für diese nicht oder nicht vollständig/ausreichend abbaubare Stoffgruppe sind hochvernetzte Polymere wie vulkanisierter Gummi.

Einen besonders interessanten Fall bilden jene Substanzen, welche nicht nur praktisch keine Toxizität gegen Mikroorganismen zeigen, sondern grundsätzlich auch vollständig und relativ rasch abbaubar sind, für deren Abbau aber eine gewisse Adaptationszeit der Mikroorganismen notwendig ist (typischer Fall: höhermolekulare Polyvinylalkohole). An solchen Substraten wird beobachtet, daß biologische Abbaubarkeit durch adaptierten Belebtschlamm auch in Gegenwart normaler Inhaltsstoffe von Hausabwässern erhalten bleibt, wenn die Zufuhr des



speziellen Substrats nicht längere Zeit unterbrochen wird [30]. Offenbar sind solche Substanzen eine so günstige Energiequelle, daß der für sie notwendige spezielle Abbaumechanismus auch in Konkurrenz zu leichter abbaubaren Substraten erhalten bleibt. Der dafür erforderliche spezielle Abbaumechanismus ist offenbar so nahe dem üblichen biochemischen Repertoire (partiell vorprogrammiert), daß seine ‚Aktualisierung‘ für Mikroorganismen relativ problemlos möglich ist (Monatsh. Chem., im Druck).

Nach den Gesichtspunkten der Ökologie als noch ‚günstiger‘ sind natürlich Substanzen zu bezeichnen deren chemische Strukturen den üblichen enzymatischen Reaktionsmechanismen erlaubt, ihren Abbau direkt zu bewerkstelligen. Derartige Stoffe können durchaus synthetisch oder halbsynthetisch sein und trotzdem sehr gut die Kriterien für ‚gute biologische Abbaubarkeit‘ erfüllen (Beispiele: besonders niedrigmolekulare Polyvinylalkohole).

2. Ist ein Stoff (dem Entsorgungsweg entsprechend schnell genug biologisch abbaubar?

Selbst wenn ein Stoff grundsätzlich vollständig biologisch abbaubar ist, kann seine mikrobielle Zersetzung zu ökologisch unbedenklichen Abbauprodukten aus kinetischen Gründen so langsam erfolgen, daß er sich im ökologischen Kreislauf anreichert.

Hinsichtlich der kinetischen Frage wird oft irrtümlich angenommen, daß Naturstoffe die notwendigen Kriterien automatisch erfüllen. Auch Cellulose ist zweifellos ein Naturstoff, allerdings ein sehr hochmolekularer (Molekulargewicht: 1–2 Millionen, ‚Polymerisationsgrad‘ (bezogen auf C₆-Einheiten) *ca* 6000–12000). Cellulose ist in Wasser quellbar, aber nicht löslich. Der enzymatische Angriff an Cellulose schreitet daher nur sehr langsam fort und führt dabei zuerst hauptsächlich nur zu Kettenspaltung und damit zu niedermolekularen Kettenbruchstücken. Celluloseprodukte wie Zellglas oder Papier (dieses auch wegen seiner physikalisch und nicht durch mikrobiellen Angriff bedingten begrenzten Naßreißfestigkeit), aber auch Hanf- und Juteprodukte, Holzfaser- und Preßspanformteile *etc.* unterliegen zwar durchaus einem gewissen Abbau bei Kompostierung und verlieren dabei durch die erwähnte (hydrolytische und/oder mikrobielle) Verkürzung der Molekülketten an mechanischer Festigkeit. Sie werden aber erst allmählich biologischen Abbaumechanismen zugänglich, die tatsächlich zu völliger Mineralisierung führen. Bei Entsorgung über das Abwasser – beispielsweise in Form von Papierfasersuspensionen – ist ihre Abbaugeschwindigkeit jedoch in der Regel absolut nicht ausreichend, um zu einer weitgehenden Eliminierung durch Mineralisierung in üblichen Haushaltsabwasserklärwerken zu führen. Solange die Beladung des Abwassers mit solchen Substraten nicht allzu hoch ist (und somit auch keine allzu hohe Sauerstoffzehrung im Vorfluter bewirkt wird), stört dieser mangelhafte Abbau nicht weiter, wenn diese Substrate keine toxischen Effekte bewirken und auch keine störenden chemischen oder physikalisch-chemischen (wie es Schwermetallionenmobilisierung oder eine tensidische Wirkung wäre) Effekte verursachen. Der langsame weitere Abbau solcher Substrate im Vorfluter wird daher – obwohl ökologisch streng genommen ebenfalls intolerabel – in der Praxis in Kauf genommen (Beispiel: Toilettenpapier).

Selbstverständlich hängt es davon ab, ob und unter welchen Umständen die Abbaugeschwindigkeit des Stoffes ausreichend ist. Das heißt, es ist auch zu berücksichtigen, auf welchem Weg er entsorgt wird und wieviel Zeit demnach für den mikrobiellen Angriff zur Verfügung steht, bis der Stoff oder dessen Abbauprodukte wieder in den Ökokreislauf eintreten. Bei Entsorgung über Kompostierung mag ein Zeitraum bis zu mehreren Wochen oder unter Umständen sogar bis zu mehreren Monaten zulässig sein (z.B. biologischer Abbau des per Kompostierung gut ‚bioabbaubaren Kunststoffes‘ Poly- ϵ -Caprolacton [48]). Bei Entsorgung über das Abwasser steht im Gegensatz zur Kompostierung aber praktisch nur die mittlere Verweilzeit in einer Kläranlage zur Verfügung, sodaß für diesen Entsorgungsweg wesentlich höhere Abbaugeschwindigkeiten gefordert werden müssen. Der für Abbau bis zu ökologischer Unbedenklichkeit zur Verfügung stehende Zeitraum wird von der Größe des Klärwerkes und von dessen Belastung (ausgedrückt in Durchflußgeschwindigkeit, d.h. Durchflußvolumen pro Zeiteinheit) bestimmt und liegt somit im Bereich von maximal nur einigen Stunden. Deshalb ist beispielsweise eine hohe Abwasserbeladung mit suspendierter Cellulose, wie von den Abwässern von Papierfabriken bekannt, ökologisch nicht akzeptabel. Direkt in den Vorfluter eingeleitet, können solche Suspensionen durch ihre zwar langsame, aber bei hoher Beladung in Summe massive Sauerstoffzehrung dem Vorfluter derartig viel Sauerstoff entziehen, daß dieser biologisch umkippt.

Noch stärker trifft die langsame bzw. in dieser Hinsicht mangelhafte Abbaubarkeit für vernetzte Makromoleküle wie Lignin oder Lignocellulosen zu. Von Celluloseacetat (Kunstseide/Acetatside) ist sogar bekannt, daß diese als „normalerweise biologisch nicht abbaubar“ bezeichnet werden muß [31].

Ein analoger Befund – nämlich äußerst bescheidene biologische Abbaubarkeit – wurde in eigenen Untersuchungen an propoxylierten Carboxymethylstärken festgestellt. In die Gruppe derartiger mangelhaft abbaubarer Substrate fallen somit auch viele der modernen als bioabbaubar beworbenen cellulose- und faserbasierenden Materialien bzw. deren sogenannte Veredelungsprodukte.

Soweit für bestimmte Anwendungen wasserlösliche Verpackungsfolien unerläßlich sind, beispielsweise als Schutzfolien für Produkte, deren Inhaltsstoffe leicht beim Berühren in die Haut eindiffundieren (wie z.B. Chlor aus dem K-Dichlorisocyanurat der sogenannten ‚Chlortabletten‘ für die Schwimmbadesinfektion) oder die sogar selbst hautreizend sind oder schleimhautreizenden Staub entwickeln (wie z.B. chem. aggressive Reinigungsmittel), und soweit derartige Folien in Wasser gelöst entweder ins Grundwasser gelangen können (Pestizidverpackungen) oder über das Abwasser entsorgt werden (Verpackungen für Detergentien oder Detergentienzubereitungen), sind an diese besonders hohe Anforderungen zu stellen. Analoges gilt natürlich auch für Produktionshilfsmittel, welche ins Abwasser geleitet werden, wie manche Textilhilfsmittel (beispielsweise Schlichtemittel auf Polyvinylalkohl-(PVAL)-Basis und/oder auf Basis von Stärkederivaten).

Ergebnisse und Diskussion

Als Beispiele für grundsätzlich nach e2 nicht vollständig abbaubare Substrate wurden ein Poly(hydroxycarboxylat) vom Typ eines Copolymers aus Acrylsäure und Allylalkohol sowie Polyallylalkohol untersucht.

Als Beispiel für das biologische Abbauverhalten einer klassischen *PVAL*-basierenden kaltwasserlöslichen Verpackungsfolie diente das handelsübliche Produkt AQUAFILM [32].

Obwohl AQUAFILM[®] im modifizierten *Sturm*-Test nach 28 Versuchstagen als biologisch gut abbaubar abschneidet, ist doch eine – für *PVALs* typische Adaptationsperiode beobachtbar (Monatsh. Chem., im Druck). Diese entspricht der Zeit, innerhalb derer unadaptierter Belebtschlamm im Verlauf mehrerer Generationswechsel der Mikroorganismen ‚lernen‘ muß, das Substrat abzubauen. Dieser Effekt ist auch ein Indikator dafür, daß im Fall dieses untersuchten Produkts tatsächlich praktisch reiner *PVAL* (neben Glycerin als Weichmacher) vorliegt, allerdings in einer Modifikation, von der festgestellt wurde, daß unter 18°C eine drastische Abnahme der biologischen Abbaubarkeit auftritt und bei Temperaturen unter 12°C die biologische Abbaubarkeit praktisch zum Erliegen kommt [49].

Meßmethoden und ihre vergleichende Diskussion

Es wurden parallel folgende Meßmethoden verwendet:

A) der modifizierte *Sturm*-Test (OECD 301 B; EMPA SOP 147) und B) der Geschlossene-Flaschen-Test (OECD 301 D).

Ein Methodenvergleich unter Einbeziehung des *Zahn-Wellens*-Tests (OECD 302 B) und des Coupled-Units-Tests (in Anlehnung an OECD 303) wird von K. Schlüter [22] gegeben.

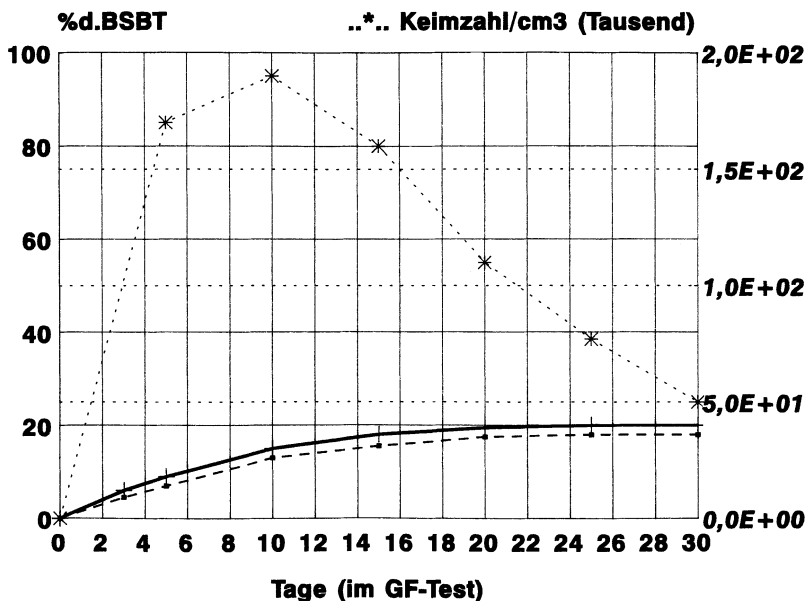


Abb. 2. Messung des biologischen Abbaus von (*PAA*) Polyallylalkohol und eines Poly(hydroxycarboxylats) (*POC*) im GF-Test nach Lit. [18]; * Keimzahl/cm³ (rechte Ordinate: Teilung \times 1000), – *POC*, – – *PAA*

Tabelle 1.

a) POC

Versuchstag	ppm O ₂ in der angeimpften Leerprobe	ppm O ₂ in der Substratprobe	dppm O ₂ ^a	Abbau (% d. BSBT)
0	9.0	9.0	0	0
1	8.9	8.84	0.06	2
5	8.7	8.44	0.26	9
15	8.2	7.66	0.54	19
30	7.5	6.93	0.57	20

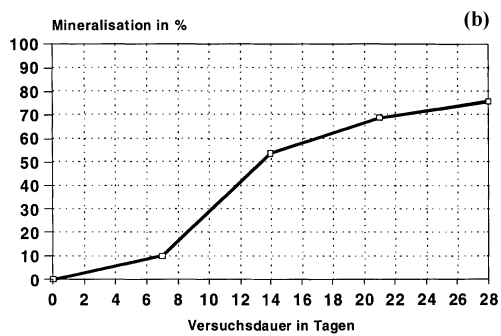
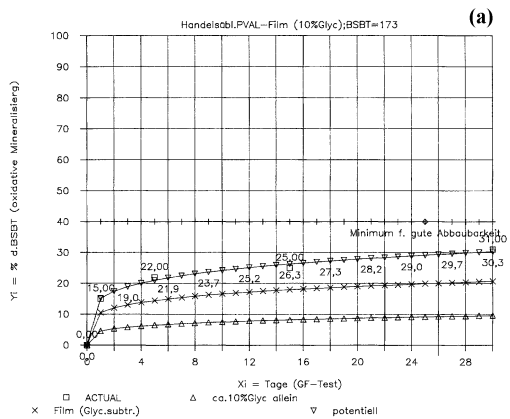
BSBT trocken: 118; BSBT mit 3.0% Restwassergehalt: 114.5; C₀ = 2.5 mg/l; chem. Aufbau $[(-CH_2-CH-)_x-(CH_2-CH-)_y]$ (X = 0.2, Y = 0.8, Polymerisationsgrad (Viskositätsmittel) = 60); ^arel. zum 0. Tag und abzüglich d. angeimpften Leerprobe



b) PAA

Versuchstag	ppm O ₂ in der angeimpften Leerprobe	ppm O ₂ in der Substratprobe	dppm O ₂ ^a	Abbau (% d. BSBT)
0	8.9	8.9	0	0
1	8.8	8.69	0.11	2
5	8.6	8.22	0.38	7
15	8.1	7.23	0.87	16
30	7.4	6.42	0.98	18

BSBT trocken: 220.7; BSBT mit 1.4% Restwassergehalt: 217.6; C₀ = 2.5 mg/l; chem. Aufbau: $(-CH_2-CH-)_n$; ^arel. zum 0. Tag und abzüglich d. angeimpften Leerprobe



Belebtschlammkonzentration 30 mg TS/l;
 Prüfsubstanzkonzentration 26.7 mg/l EMPA
 April 1996 (126'598 M)

Abb. 3. Abbau von AQUAFILM-Folie (handelsübliches PVAL); a) GF-Test, b) modifizierter Sturm-Test

Tabelle 2. Kaltwasserlösliche handelsübliche PVAL-Folie

Versuchstag	dppm O ₂ ^a	Abbau (% d. BSBT)	CO ₂ aus Test-ansatz (mg)	CO ₂ aus Blind ansatz (mg)	Delta CO ₂ (mg)	% Mineralisierung
		GF-Test	Modifizierter <i>Sturm</i> -Test			
1	0.65	15				
3						
5	0.95	22				
7			14.8	9.1	5.7	10
14			45.4	15.9	29.5	54
15	1.08	25				
21			56.1	17.9	38.2	69
28			63.4	21.3	42.1	76 ^b
30	1.34	31 ^b				

BSBT trocken: 173; C₀ = 2.5 mg/l; TOC as is: 51.3% (w/w); ^arel. zum 0. Tag und abzüglich d. angeimpften Leerprobe; ^bder scheinbare Widerspruch erklärt sich aus dem bereits gute biologische Abbaubarkeit anzeigenden Wert von 40% d. BSBT für den GF-Test (vgl. Ergebnisse und Diskussion): 31/40 = 78%

Die beiden Methoden A) und B) sind sogenannte Zeitlupenmethoden. Im Vergleich zu Kläranlagenbedingungen wird bei diesen Tests der Verlauf des biologischen Abbaues über einen Beobachtungszeitraum von ca. 30 Tagen ausgedehnt. Dieser Effekt wird unter anderem dadurch erzielt, daß wesentlich geringere Belebtschlammkonzentrationen eingesetzt werden, weniger intensive Durchlüftung angewandt wird und weitaus geringere Konzentrationen an Kosubstraten angeboten werden. Daher sind zur Korrelation mit AD-Test-Meßwerten oder mit Meßwerten, wie sie sich direkt unter echten Kläranlagenbedingungen ergeben, nur Meßwerte an % biologischem Abbau heranzuziehen, die in diesen Tests nach längeren Beobachtungszeiträumen (d.h. nach etwa 30 Tagen) erhalten werden.

Beide Methoden geben Aufschluß über den zeitlichen Abbauverlauf, und es können auch Informationen über die Abbaukinetik gewonnen werden [18a]. Werden nach diesen Testmethoden Stoffgemische als Substrate untersucht (wie es beispielsweise bei Einsatz handelsüblicher, also mit Weichmachern konfektionierter Kunststoffe, als Prüfsubstanzen der Fall ist), so ergeben sich die meßbaren Abbauperläufe als Superpositionen der Abbaukurven der in solchen Gemischen enthaltenen Einzelkomponenten. Bei bekanntem Abbauverlauf der Einzelkomponenten kann durch Subtraktion auch auf das Abbauverhalten der reinen Inhaltsstoffe geschlossen werden (Monatsh. Chem., im Druck).

Die den Forderungen des deutschen Detergentengesetzes für weiche Tenside analogen Kriterien für gute biologische Abbaubarkeit lauten für die hier angewandten Testmethoden wie folgt:

A) Modifizierter *Sturm*-Test (Kriterien für „gute biologische Abbaubarkeit“):

„Es ist üblich, Stoffe dann als gut abbaubar zu bezeichnen, wenn nach 28-tägigem Kontakt mit Belebtschlamm mindestens 60%ige Mineralisierung des organischen Kohlenstoffes des Substrates zu CO₂ eintritt“ (EMPA [1]).

Nach EMPA-Praxis ist es außerdem üblich, zu berücksichtigen, daß erfahrungsgemäß abbaubare Stoffe zu *ca.* 80% mineralisiert und zu *ca.* 20% in Biomasse inkorporiert werden. Unter Einrechnung eines den Bedingungen des modifizierten *Sturm*-Tests angemessenen Anteiles dieses Einbaues in körpereigene Substanz der Mikroorganismen werden gemäß EMPA-Praxis Produkte dann als gut abbaubar bezeichnet, wenn nach 28-tägigem Kontakt mit Belebtschlamm eine mindestens 70%ige biochemische Umwandlung festgestellt werden kann. Als Randbedingung sollte bereits nach 14-tägigem Kontakt mit dem Belebtschlamm eine mindestens 80%ige Eliminierung (durch Abbau, Inkorporierung und Adsorption) zu beobachten sein [8].

B) Geschlossene-Flaschen-Test (Kriterien für „AD-Test-analoge, ausreichende biologische Abbaubarkeit“):

Nachdem im GF-Test extrem geringe Animpfungen verwendet werden, sodaß keine die Meßwerte signifikant beeinflussende Adsorption an Belebtschlamm mehr möglich ist, und da bei den Testbedingungen die für kinetisch relevanten biologischen Abbau erforderliche Zahl an Mikroorganismen zu Testbeginn aus Abbauprodukten des Substrats erst gebildet werden muß, geht *W. K. Fischer* [33] davon aus, daß „der stoffwechselftheoretische Grenzwert der primären Energieverteilung von etwa 40% d. BSBT (nach 30 Testtagen) als Maß für praktisch genügenden Abbau gelten kann“ ((Substratdosierung für max. *ca.* 50% Zehrung des zur Verfügung stehenden im Wasser gelösten Sauerstoffs vorausgesetzt; s.a. Exp. und lit. [18a]).

Die beiden Tests unterscheiden sich also voneinander – abgesehen von der begrenzten Sauerstoffmenge, die im GF-Test zur Verfügung steht, deren Einfluß aber bei richtiger Auswahl der Substratkonzentration keinen störenden Einfluß hat und genau kalkulierbar ist [18a] – hinsichtlich des Abbauverlaufes – abgesehen von der analytischen Verfolgung des Abbaues durch Bestimmung des gebildeten CO₂ einerseits bzw. Messung der O₂-Zehrung andererseits – im wesentlichen nur durch die unterschiedlichen Animpfungsbedingungen. Beim GF-Test wird mit extrem wenig Keimen aus einer von Belebtschlamm abdekantierten Keimsuspension angeimpft (*ca.* 5 bis 500 Keime pro cm³). Dadurch ergeben sich so geringe Keimzahlen in der Testsuspension, daß aus kinetischen Gründen zu Beginn jeder Testserie in der Regel noch keine hohen Abbauraten möglich sind. Ausgenommen davon sind extrem gut abbaubare Substrate wie Glycerin, Glucose, Fettsäuren *etc.*, bei denen trotz geringer Startkeimzahl aufgrund deren „perfect fitting“ bezüglich üblicher biochemischer Prozesse des Zellstoffwechsels im Vergleich zu anderen Substraten wesentlich höhere kinetische Geschwindigkeitskonstanten sowohl für den Abbau als auch für die simultane Bildung von körpereigner Substanz von Mikroorganismen aus den Substrat-Abbauprodukten zu beobachten sind. Dadurch werden auch vergleichsweise schneller wieder kinetisch für den Abbaufortschritt signifikant hohe Keimzahlen gebildet. Ansonsten wird erst nach längerem Verlauf des Abbaues einer gewissen Substratmenge eine kinetisch ausreichend aktive Mikroorganismenpopulation aufgebaut [18a], in deren Generationenentwicklung aber auch gleich adaptierte Mikroorganismen gebildet werden, sodaß Adaptationszeiten in der Abbauverlaufskurve im GF-Test weniger sichtbar werden.

Der *Sturm*-Test started hingegen bereits mit einer definierten, erheblichen Belebtschlammkonzentration (einige 10⁶ Keime pro cm³). Sollte eine Adaptation

notwendig sein, so fällt in der Abbaukurve auf, daß trotz kinetisch ausreichender Keimzahl für normal fortschreitenden Abbau während der Adaptationszeit nur sehr wenig Abbauaktivität meßbar ist, da die Keime zu Testbeginn noch unkonditioniert sind. Außerdem sind beim *Sturm*-Test wegen der erheblichen Startkonzentration an Belebtschlamm Adsorptionseffekte möglich, wie sie auch in Kläranlagen auftreten.

Der GF-Test ist auch als Methode zur Gewinnung von Aussagen über die Abbaukinetik geeignet. Besteht ein Substrat nicht aus einer chemisch einheitlichen Molekularart, sondern enthält es neben einer Hauptkomponente, die weniger gut abbaubar ist, auch einen gewissen Anteil besonders leicht abbaubarer Nebenprodukte (beispielsweise einen niedermolekularen, gut abbaubaren Weichmacher wie Glycerin neben einem nur mittelmäßig abbaubaren Polymeren, wie es bei vielen bioabbaubaren Kunststoffen der Fall ist), so werden diese gut abbaubaren Begleitstoffe dazu führen, daß gerade zu Beginn der Testserie schneller höhere Keimzahlen gebildet werden. Dadurch setzt früher als beim Vorliegen der Hauptkomponente allein ein effizienter Abbau derselben ein. Außerdem wird aus kinetischen Gesetzmäßigkeiten mit einer höheren Keimzahl auch ein effizienterer (schneller) abbauender Angriff des Hauptsubstrates bewirkt. Im Endeffekt sind dadurch insgesamt höhere Abbauwerte auch am Hauptsubstrat zu beobachten. Allerdings machen sich solche Effekte in der GF-Test-Abbauverlaufskurve durch überhöhten Anfangsanstieg mit nach-folgender ausgeprägter Kurvenabflachung bemerkbar (vgl. Abb. 3a).

Aus den gleichen Gründen erlaubt es der GF-Test auch, Abhängigkeiten der biologischen Abbaubarkeit von synthetischen Polymeren von deren mittlerem Polymerisationsgrad deutlich(er) zu erkennen. Aufgrund der Molekulargewichtsdispersion sind synthetische Polymere als Gemische von Homologen, die sich voneinander nur durch ihren Polymerisationsgrad unterscheiden, aufzufassen. Sind von solchen Produkten wegen besonderer (beispielsweise nur intrazellulär verfügbarer) Abbaumechanismen nur die niedrigstmolekularen Anteile (die beispielsweise noch durch die Zellwand diffundieren können, wie Restmonomere) einem enzymatischen Abbauangriff zugänglich, so ergibt sich im GF-Test ein Abbaukurvenverlauf analog zu jenem der oben beschriebenen Stoffgemische.

Existieren wirksame (extrazelluläre) Abbaumechanismen, so kann es eine Frage der Oligomer/Polymerekettenlänge sein (unter anderem auch davon abhängig, wie wenig oder wie stark diese Moleküle in mehr oder weniger gestreckter und daher gut den Wassermolekülen ausgesetzter Form oder andererseits verknäult vorliegen), wie leicht diese Moleküle dem enzymatischen Angriff zugänglich sind. In solchen Fällen ist – wie *W. K. Fischer* [33] an Äthoxylierungsprodukten mit steigendem Äthoxylierungsgrad festgestellt hat – eine deutliche Abhängigkeit der meßbaren Abbaubarkeitswerte vom mittleren Polymerisationsgrad feststellbar. Polymere, die auch bei höherem Polymerisationsgrad eine signifikante biologische Abbaubarkeit zeigen (weil aufgrund von deren chemischer Struktur der enzymatische Angriff auch am Ketteninneren stattfinden kann), müßten somit anhand einer anfangs steil ansteigenden GF-Test-Abbaukurve erkennbar sein, welche dann aber nicht völlig abflacht (Monatsh. Chem., im Druck).

Nachdem im modifizierten *Sturm*-Test sofort zu Testbeginn eine vergleichsweise hohe Keimzahl angeboten wird – allerdings unadaptierte Keime aus einer

normalen Kläranlagenpopulation –, müssen sich Adaptationseffekte in diesem Test stark bemerkbar machen. Abbaubare Substrate, die keine Adaptation benötigen, zeigen vom Testbeginn an CO₂-Entwicklung. Bei Substraten, die eine Adaptationszeit benötigen, unterbleibt während dieser Adaptationszeit die CO₂-Entwicklung fast völlig. Ein positiver Beitrag durch schnelleren Keimzahlaufbau zu Testbeginn durch gut abbaubare Substratanteile ist nicht beobachtbar, da die Keime, welche dadurch zu Testbeginn gebildet werden, in der großen Zahl der von Testanfang an verfügbaren Keime untergehen und somit nicht signifikant zum Abbauverlauf beitragen können. Dafür zeichnet sich der modifizierte *Sturm*-Test dadurch aus, daß er auch praxisnähere Informationen über insgesamt Eliminierungsraten liefert. Die standardmäßige Ausführungsform bei EMPA hat außerdem den Vorteil, gleichzeitig Aussagen über die Toxizität des Substrats durch Prüfung gegen Mikroorganismen mitzuliefern. Eine detaillierte Beschreibung der angewendeten Meßmethoden wird in experimentellen Teil gegeben.

Eingehende eigene frühere, Untersuchungen mit dem GF-Test über die Kinetik des biologischen Abbaues führten auch zu einer mathematischen Beschreibbarkeit der Abbauverläufe [18a]. Diese Untersuchungen zeigten, daß Sauerstoffkonzentration und Keimzahl die Abbaugeschwindigkeit nach ganz normalen kinetischen Gesetzmäßigkeiten beeinflussen und daß – in Analogie zu den Befunden von *W. K. Fischer* hinsichtlich der Abnahme der biologischen Abbaubarkeit mit der Kettenlänge äthoxylierter Produkte* – die Zugänglichkeit von Polymeren für den mikrobiellen Angriff im Bereich niedriger Molekulargewichte vom Polymerisationsgrad abhängt. Aus den Resultaten der Arbeiten von *Fischer* ist somit auch eine Abschätzung der Zugänglichkeit der einleitend genannten Polyäthylenoxide [13] bzw. der daraus hergestellten Folien für mikrobielle Abbaubarkeit möglich. Abgesehen davon, daß Polyäthylenoxidfolien auf Polymeren basieren, deren Kettenlänge noch wesentlich höher ist als jene der von *Fischer* untersuchten Äthoxylierungsprodukte, ist in diesem Fall jedoch noch zu berücksichtigen, daß deren Molekülkette neben C-C-Bindungen auch aus – biologischem Abbau relativ schwer zugänglichen – Äthergruppen aufgebaut ist [36]. Außerdem wurde in GF-Test-Messungen von *Fischer* gefunden, daß Derivate der natürlichen in gängige enzymatische Prozesse passenden Fettsäuren grundsätzlich leichter abbaubar sind als analoge Produkte auf anderer Basis (beispielsweise auf Nonylphenol – statt auf Fettalkoholbasis).

Eher besser abbaubar sind ‘Kunststoffe auf der Basis von Naturstoffen’ wie die in der Regel durch Fermentationsprozesse gewonnenen “Naturpolyester” *PHB* (Polyhydroxybutyrat), *PHV* (Polyhydroxyvalerat) und *PLA* (Polylactic acid = polymere Milchsäure) [34, 35], Stärke, weiche (d.h. nicht mit schlecht abbaubaren Komoneren kokondensierte) Polylactide [12] oder Poly- ϵ -Caprolacton. Trotzdem

* *W. K. Fischer* findet einen klaren, kontinuierlichen Gang in der biologischen Abbaubarkeit in den Homologenreihen äthoxylierter Alkohole [33]: bei *n*-C₁₂-bis C₁₈-Alkoholen fallen die GF-30 d-Werte von > 90% ohne Äthoxylierung auf 40% bei 20 ÄO; bei Fettalkoholen (reduzierte Fettsäuren) reicht diese Äthoxylierungsgrenze bis 26 ÄO; die Abnahme der Abbaubarkeit bei höherem Oxethylierungsgrad von Alkylphenoethoxylenen wurde auch von *Gerike* bestätigt [55].

und grundsätzlich spielt aber auch bei diesen Naturpolymeren – wie bei allen Polymeren – die Wasserlöslichkeit eine erhebliche Rolle für die mikrobielle Angreifbarkeit.

Vergleichende Untersuchungen zur Abbaubarkeit von PVAL-basierenden Kunststoffen und von Kunststoffen aus Naturstoffen

Manche handelsübliche PVAL-Folien scheinen sowohl nach dem GF-Test als auch nach dem modifizierten Sturm-Test relativ gut biologisch abbaubar zu sein.

Eine scheinbar noch verbesserte biologische Abbaubarkeit zeigen PVAL-Filme mit erhöhten Anteilen an leicht abbaubaren Komponenten. Ein Beispiel dafür ist die handelsübliche ALCAM-Folie (s.u.). Wenn man allerdings die Beiträge der darin enthaltenen leicht biologisch abbaubaren Additive (wie jene des in der Regel mindestens 10% (w/w) ausmachenden Weichmachers Glycerin und anderer Hilfsstoffe wie z.B. von Stearinsäure) von den Abbaubarkeitsindikatoren (CO₂-Entwicklung bzw. O₂-Zehrung) subtrahiert, so zeigt sich, daß die Abbaubarkeit der Reinpolymeren an sich zwar gegeben ist, aber nicht für alle Typen gleich schnell verläuft. Sie entspricht dann etwa derjenigen von handelsüblichen Polyvinylalkoholen mit mittleren Polymerisationsgraden (1400 bis 2800). Im Sinne der Forderungen der gültigen deutschen Gesetze für die Einleitung wasserlöslicher organischer Substanzen in Gewässer sollte bei solchen Produkten daher eher von „hochgradig biologisch abbaubar“ (die ALCAM-Folie wird deshalb richtigerweise auch nur als „altamente biodegradabile“ bezeichnet) als von guter biologischer Abbaubarkeit gesprochen werden.

Auf PVAL basierende Verpackungsfolien

Erwartungsgemäß ist der Verlauf des biologischen Abbaus in diesem Fall praktisch die Superposition der Abbauperläufe eines Standard-PVAL und jener der Weichmacher. Ein ganz analoger Superpositionsverlauf wurde bei einem PVAL-Stärke-Blend aus handelsüblichem PVAL gefunden (Verseifungsgrad: 88 mol%, p = 2700, 20% (w/w) Kartoffelstärke).

Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit von der Wasserlöslichkeit

Natürlich ermöglicht Wasserlöslichkeit einen wesentlich besseren enzymatischen Angriff, da kaum heterogene Reaktionen notwendig sind; außerdem können die abzubauenen Substratmoleküle in diesem Fall wesentlich besser an die enzymatischen Systeme herandiffundieren. Zellmembrangängige, sehr kleine Moleküle sind dadurch sogar dem Angriff durch intrazelluläre Enzyme ausgesetzt. Aus biochemischen Gründen ist andererseits ein enzymatischer Angriff zur Kettenspaltung an hydrolytisch spaltbaren Systemen, wie es die Polyacetalbindungen entlang der Stärkekette oder die Esterbindungen in einem Poly- ϵ -caprolacton (PCL) sind, leichter zu erwarten als die Spaltung einer reinen C-C-Kette in PVALs. Während für die hydrolytische (Ester-)Spaltung zahlreiche biochemisch übliche Mechanismen für den Angriff intra- und extrazellulärer Enzyme in Frage kommen, erfordert die Spaltung einer reinen C-C-Kette, wie sie in Kohlenwasserstoffen

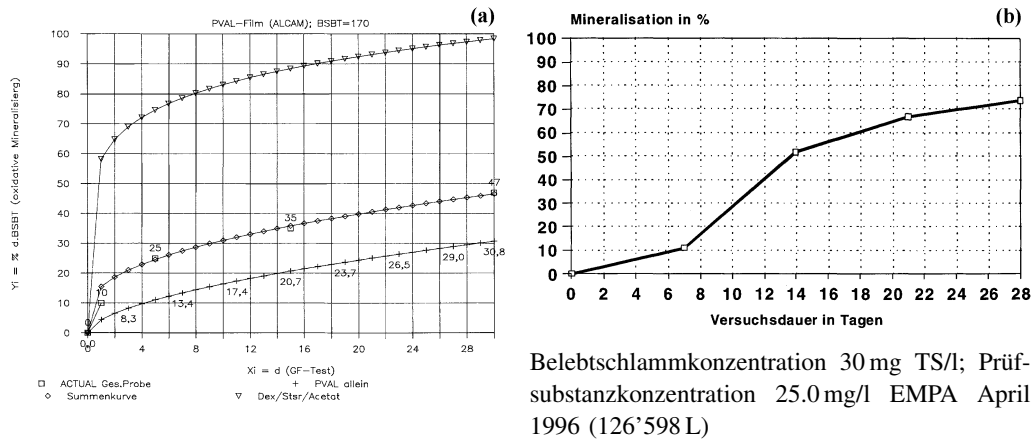


Abb. 4. Abbau eines handelsüblichen PVAL-Blends (Fa. ALCAM, I-81020 San Marco Evangelista); a) GF-Test, b) modifizierter Sturm-Test

Tabelle 3. Kaltwasserlösliche handelsübliche PVAL-Blend-Folie

Versuchstag	dppm O ₂ ^a	Abbau (% d. BSBT)	CO ₂ aus Test-ansatz (mg)	CO ₂ aus Blind-ansatz (mg)	Delta CO ₂ (mg)	% Mineralisierung
			GF-Test			
0	0	0				
1	0.40	10				
3						
5	1.00	25				
7			14.7	9.1	5.6	11
14			42.7	15.9	26.8	52
15	1.40	35				
21			52.4	17.9	34.5	67
28			59.5	21.3	38.2	74
30	1.88	47				
			Modifizierter Sturm-Test (PVAL-St-Blasschlauch)			

BSBT trocken: 170; BSBT mit 6% Restwassergehalt: 159.9; TOC as is: 51.2% (w/w); C₀ = 2.5 mg/l; ^arel. zum 0. Tag und abzüglich der angeimpften Leerprobe

vorliegt, beispielsweise einen Dehydrogenase-Angriff (Oxidase), gefolgt von Dioxygenase und C-C-Bindungsspaltung – ein Prozeß, welcher enzymatisch und energetisch deutlich ungünstiger ist als die einfache Esterspaltung. Bei PVALs ist dafür allerdings wenigstens jeweils eine OH-Gruppe schon vorgebildet, was den C-C-Spaltungs-Prozess erleichtern könnte.

Trotz dieser Unterschiede werden nach eigenen Befunden in wäßrigen Systemen die wasserlöslichen PVALs und die optimal auf biologische Abbaubarkeit zugeschnittenen wasserunlöslichen PCL/Stärke-Blends etwa gleich gut abgebaut. Dies bedeutet, daß der Vorteil der Polyester/Polyacetal-Kette gegenüber

der reinen C-C-Kette durch geringe Wasserlöslichkeit wieder zunichte gemacht wird. Wasserlöslichkeit begünstigt offenbar die biologische Abbaubarkeit etwa im Ausmaß der Unterschiede der Spaltbarkeit von Polyacetalen (wie in Stärke) oder Polyestern einerseits und reinen C-C(OH)-Ketten andererseits. Diese Unterschiede sind großteils energetisch bedingt; teilweise resultieren sie aber auch aus dem unterschiedlichen enzymatischem Repertoire zur Spaltung von C-C-Ketten im Vergleich zu C-C(OH)-Ketten.

Besonders interessant sind die Aussagen der Regressionsanalyse des GF-Tests an derartigen *PCL*-Stärke-Blends (Abb. 5a und Abb. 5b) und – im Zusammenhang damit – an reinem *PCL*. In der Anfangsphase des 0. bis 7. Versuchstages liegen die Meßwerte deutlich unter der Ausgleichskurve. Um den 10. Versuchstag erreichen die Meßwerte die Ausgleichskurve und liegen ab dem 12. Versuchstag deutlich darüber. Während die potentielle Regression vom Typ $a \times x^b$ (d.h. $\%BSBT_{\text{berechnet}} = a \times \text{Versuchstag}^b$ mit $a=2.378$ und $b=0.776$) die beste Korrelation liefert ($r=0.96$), wenn man nur die Meßwerte der üblicherweise im GF-Test erfaßten Versuchstage (1., 5., 15. und 30. Versuchstag) einsetzt, wird die Korrelation schlechter, wenn man genauer untersucht und zusätzlich auch die Meßwerte für den 3., 7., 8., 10., 12., 14., 20., 24. und 28. Versuchstag erfaßt. Wir werten dies als eine Indikation dafür, daß der Abbauperlauf derartiger Substrate nicht gleichmäßig verläuft. Eine recht gute Korrelation ergibt sich, wenn man die Anfangsphase (0. bis 7. Tag) und die Endphase (12. bis 30. Tag) separat betrachtet. Für den Gesamtverlauf ergibt eine Kombination dieser beiden Ausgleichskurven die beste Annäherung an die gemessenen Werte.

Diese Ergebnisse legen nahe, daß – wie auch schon von anderen Autoren beobachtet [50] – auf *PCL* basierende Systeme eine deutliche Einarbeitungsperiode aufweisen. Im vorliegenden Fall dürfte diese jedoch nicht auf eine mikrobielle Adaptation an das Substrat *PCL* zurückzuführen sein. (Wie oben erwähnt werden im GF-Test wegen des Starts mit extrem wenigen Animpfungskeimen bis zum Auftreten kinetisch relevanter Keimzahlen ohnehin bereits adaptierte Mikroorganismen gebildet). Darüber hinaus ergab eine Wiederholung des GF-Tests an diesem Substrat unter Verwendung einer Keimsuspension aus der 30 d-Probeflasche des vorhergehenden GF-Tests zur Animpfung am selben Substrat dieselben Meßwerte.

Sicher spielt – wie von *M. Menner* [50] festgestellt – der Einfluß der Oberfläche eine Rolle beim Abbauperlauf (bei der enzymatischen Angreifbarkeit). Zur weitestgehenden Ausschaltung derartiger Effekte wurde bei den vorliegenden Untersuchungen daher von nur 7 µm dicker und feinst zerschnittener Folie ausgegangen, sodaß dem enzymatischen Angriff von vorneherein eine möglichst große Oberfläche dargeboten wurde. Daß trotzdem ein derartig signifikanter Abbauperlauf beobachtet wurde, müßte im GF-Test somit das Anspringen eines 2. Abbaumechanismus signalisieren.

Im vorliegenden Fall von *PCL* dürfte es sich somit um das Hinzukommen eines weiteren, beschleunigenden Abbaumechanismus handeln, der einsetzt, sobald die *PCL*-Ketten durch diverse Spaltungen der Esterbindungen im Ketteninneren zu ausreichend kleinen Molekülbruchstücken abgebaut und damit einem weiteren enzymatischen Angriff besser zugänglich geworden sind. Eventuell könnte auch ein Angriff von den Kettenenden her signifikant werden.

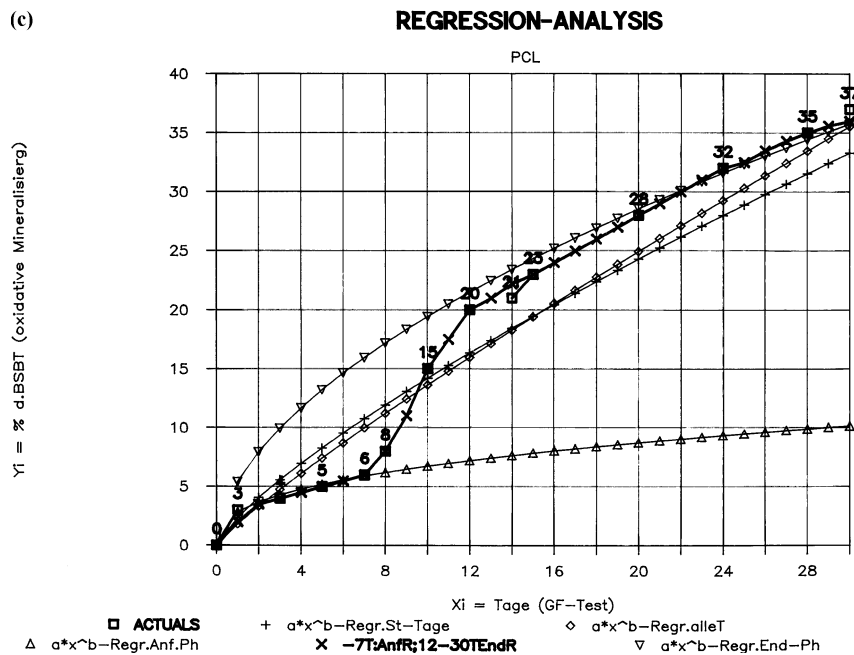
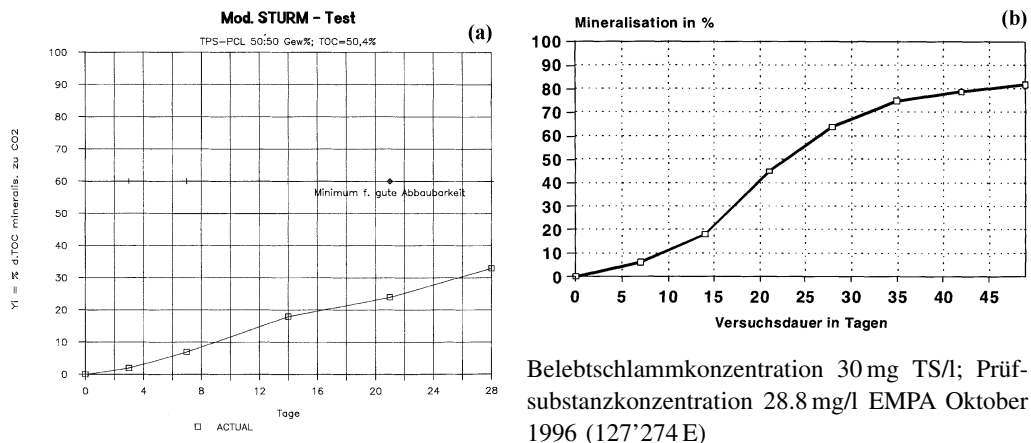


Abb. 5. Biologischer Abbau (modifizierter *Sturm*-Test) a) eines 50% (w/w) Poly-ε-Caprolacton-Stärke-Blends und b) eines handelsüblichen konfektionierten *PCL*-Stärke-Blends; c) GF-Test eines reinen *PCL*-Films (+: Tage 1, 5, 15, 30, ◇: alle Tage; △: 0. -7. Tag; ▽: ab dem 12. Tag; ×: Kombination von △ und ▽)

Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration

Die starke Abhängigkeit der Abbauraten aerober Prozesse von der Sauerstoffkonzentration in der Substrat/Belebtschlamm-Suspension wurde bereits früher untersucht [18a]. Sie wurde auch kinetisch begründet und unter Zurückführung auf die *Monod*-Gleichung [41] berechenbar gemacht. In diesem Licht zeigen die von *Sträßner* [30] gefundenen Abbauraten für *PVAL* relative hohe biologische Abbaubarkeit, nachdem die Autorin nie unter Sauerstoffgehalten unter 2 mg/l im

Tabelle 4. *PCL*-Folie und *PCL*-Stärke-Blend

Versuchstag	dppm O ₂ ^a	Abbau (% d. BSBT)	CO ₂ aus Test-ansatz (mg)	CO ₂ aus Blind-ansatz (mg)	Delta CO ₂ (mg)	% Mineralisierung
GF-Test (<i>PCL</i>)		Modifizierter <i>Sturm</i> -Test (<i>PCL</i> -St)				
0	0	0				
1	0.15	3				
3	0.20	4	4.7	3.5	1.2	2
5	0.26	5				
7	0.31	6	7.4	3.9	3.5	7
8	0.41	8				
10	0.77	15				
12	1.02	20				
14	1.07	21	14.8	5.4	9.4	18
15	1.17	23				
20	1.43	28				
21			22.6	9.9	12.7	24
24	1.63	32				
28	1.79	35	27.9	10.2	17.7	33
30	1.89	37				

BSBT trocken: 210.5; BSBT mit *ca.* 3% Wassergehalt: 204; C₀ = 2.5 mg/l; ^arel. zum 0. Tag und abzüglich der angeimpften Leerprobe; TOC des *PCL*-Stärke-Blends: 50.4% (w/w)

Belebungsbecken arbeitete (vgl. Sättigungskonzentration aus Luft bei 20°C: *ca.* 9 mg/l [42]*).

Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit von der Kristallinität

Auf die Abhängigkeit der biologischen Abbaubarkeit von der Kristallinität des Substrates bei nicht wasserlöslichen Substraten wurde bereits hingewiesen [5]. Kristallinität bewirkt, offenbar durch die geometrische Ordnung der Kristallgitterstruktur, welche in der Regel nicht zur stereochemischen Ordnung der Peptide, welche die angreifenden prosthetischen Gruppen der Enzyme tragen, paßt, eine schlechtere biolog. Abbaubarkeit. Ähnlich abbaubarkeitsverschlechternd wirken aus analogen Gründen Verzweigungen am Substratmolekül. Dieser Mechanismus dürfte auch für die unterschiedlichen Abbauraten von Polymeren unterschiedlicher Taktizität bzw. von Block- oder Randompolymerisaten verantwortlich sein (Monatsh. Chem., im Druck).

* Die Sättigungskonzentration von O₂ in Wasser bei 20°C ergibt sich aus dem Löslichkeitskoeffizienten λ und dem Sauerstoffgehalt der Luft [47] unter Einbeziehung des Molvolumens und des *Dalton*schen Gesetzes zu *ca.* 9 ppm.

Experimentelles

Modifizierter Sturm-Test

Die Messungen wurden von und bei der EMPA (*Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt*, CH-9014 St.Gallen, Lerchenfeldstraße 5) nach EMPA-Arbeitsvorschrift SOP 147 ausgeführt (s.a. Lit. [45]). Ansatzvolumen: 4 l; Ursprung des Belebtschlamm: Serie 1 (BIOFLEX, *TPS-PCL*-Blend): Belebtschlamm aus der ARA Trogen (Schweiz) vom 30. 6. 1994; Serie 4 (*PVALs*): Belebtschlamm aus der ARA Herisau (Schweiz) vom 14. 3. 1996; Serie 5 (AQUAFILM, *PVAL*-St-Blasschlauch ALCAM): Belebtschlamm aus der ARA Herisau vom 1. 5. 1996; Belebtschlammkonzentration: 30 mg Trockensubstanz/l; Aktivitätsüberwachung des Belebtschlamm: mit Äthylenglycol (Mineralisierung nach 28 Tagen mindestens 70%); Überwachung der Mineralisierung: titrimetrische Carbonatbestimmung in der Absorptionslauge; Probeneinwaagen: jeweils 25.4 bis 30 mg Probe/l (genauer Wert am Abbauverlaufdiagramm angegeben); separate TOC-Bestimmung; Auswertung: die bei EMPA gefundenen Meßwerte wurden in die Meßwertetabellen übernommen die von EMPA vorgenommenen graphischen Auswertungen werden als Faksimile wiedergegeben (inklusive der jeweiligen EMPA-Archivnummer der Meßreihe).

Geschlossene-Flasche-Test (GF-Test)

Gearbeitet wurde nach der Arbeitsvorschrift von *W. K. Fischer* [51] entsprechend dem HENKEL Verfahren (Fa. HENKEL KGaA, D-40101 Düsseldorf-Holthausen, Deutschland).

Ansatzvolumen: 2 l in Steilbrustflaschen; Ansatzwasser: Frischluftgesättigtes Standardverdünnungswasser (frei von organischen Verunreinigungen: kein Ionenaustauscherwasser!) nach *Fischer* (jeweils vor dem Ansatz durch Durchblasen sauberer Luft sauerstoffgesättigt; ca. 9 ppm O₂).

Das Standardverdünnungswasser wurde aus jeweils 660 ml luftgesättigtem Wasser in einer 2 l – Steilbrustflasche, in welche je 2 ml der vier Stammlösungen einpipettiert wurden, hergestellt und dann blasenfrei durchmischt (Magnetrührer). Danach erfolgte (außer bei den Blindproben) Zugabe der Probelösungen bzw. -suspensionen, Animpfung und Auffüllung auf 2 l.

Stammlösung I: 8.5 g KH₂PO₄ + 21.75 g K₂HPO₄ + 33.4 g Na₂HPO₄ · 2H₂O + 1.7 g NH₄Cl, gelöst in 500 ml Wasser und im Meßkolben auf 1 l aufgefüllt.

Stammlösung II: 22.5 g MgSO₄ · 7H₂O, gelöst in 500 ml Wasser und im Meßkolben auf 1 l aufgefüllt.

Stammlösung III: 27.5 g CaCl₂ anhydr., gelöst in 500 ml Wasser und im Meßkolben auf 1 l aufgefüllt.

Stammlösung IV: 0.25 g FeCl₃ · 6H₂O, gelöst in 500 ml Wasser und im Meßkolben auf 1 l aufgefüllt.

Ursprung des Belebtschlamm: Kläranlage Prinzendorf (Niederösterreich); Serie 1 (POC, PAA, AQUAFILM, ALCAM-Folie, BIOFLEX): Belebtschlamm vom 4. 10. 1994; Serie 2 (CMS-Acetal): Belebtschlamm vom 7. 11. 1995; Serie 3 (*PCL*): Belebtschlamm vom 16. 1. 1996; Serie 4 (Messungen bei 12°C): Belebtschlamm vom 26. 3. 1996.

Unmittelbar vor dem Ansetzen der Versuchsreihen wurden 20 ml belüftete Belebtschlamm/Abwasser-Mischung in einem 100 ml Erlenmeyerkolben gut durchgeschüttelt und dann 15 Minuten absetzen lassen. Von der überstehenden klaren Flüssigkeit (sogenannte Animpfungsflüssigkeit) wurde etwas in eine 1 ml Pipette aufgenommen (es wurde darauf geachtet, daß keine sichtbaren Belebtschlammflocken mitgenommen wurden); mit jeweils einem Tropfen davon wurden die einzelnen Proben angeimpft.

Aktivitätsüberwachung: jeweils mit zwei Na-Dodecylsulfat-Parallelläufen pro Serie; Einwaage: 5 ml Lösung 0.1% (w/w) pro 2 l, d.s. 2.5 mg/l entsprechend maximal (d.h. 100%iger Abbau bei $BSBT = 200$) $2 \times 2.5 = 5$ ppm Sauerstoffzehrung, also von den im luftgesättigten Wasser vorhandenen rund 9 ppm nur etwa die Hälfte. Damit ist noch keine allzu starke Abbauhemmung durch O₂-Mangel zu befürchten (s.a. Lit. [18a]: bei 9 ppm O₂ und $BSBT = 200$ ist selbst bei hohen

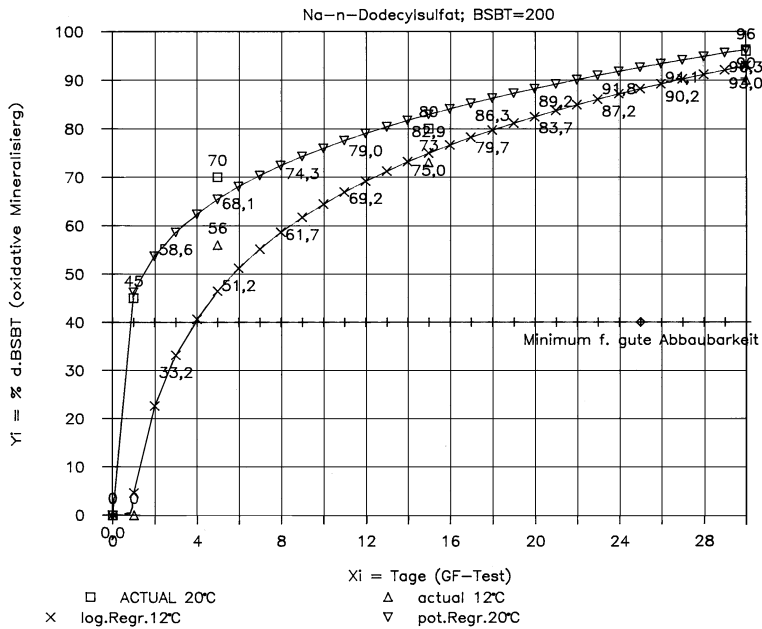


Abb. 6. Verlauf des biologischen Abbaues von Na-Dodecylsulfat im GF-Test bei 20°C und bei 12°C

Tabelle 5. Na-Dodecylsulfat

Versuchstag	ppm O ₂ in d. angeimpften Leerprobe		ppm O ₂ im Testansatz		dppm O ₂ ^a		(% d. BSBT)	
	20°C	12°C	20°C	12°C	20°C	12°C	20°C	12°C
0	8.9	8.9	8.9	9.0	0	0	0	0
1	8.8	8.8	6.5	8.9	2.2	0	45	0
5	8.6	8.8	5.1	6.1	3.5	2.8	70	56
15	8.0	8.2	4.0	4.65	4.0	3.6	80	73
30	6.9	7.4	2.1	3.0	4.8	4.5	96	90

BSBT trocken: 200; C₀ = 2.5 mg/l; ^arel. zum 0. Tag und abzüglich der angeimpften Leerprobe

Abbaugraden in der geschlossenen Flasche nur eine Depression von beispielsweise 99% Abbau (wie er ohne Sauerstoffmangel zu beobachten wäre) auf 95% zu erwarten, was innerhalb der Streubreite liegt; bei niedrigeren Sauerstoffzehrungen bzw. Abbaugraden ist der durch Sauerstoffmangel hervorgerufene Fehler noch geringer).

Nach Herstellung der angeimpften Probelösungen bzw. -suspensionen in Standardverdünungswasser (jeweils 5 ml Probelösung bzw. -suspension (0.1% (w/w)) pro 2 l) wurden die Lösungen durch vorsichtiges, blasenfreies Überdrücken mit Reinststickstoff in 250 ml Schraubverschlußflaschen abgefüllt und die Flaschen sofort blasenfrei verschlossen. Die Probeflaschen wurden danach sofort in thermostatisierten Wasserbädern ($T = 20 \pm 0.1^\circ\text{C}$) im Dunklen gelagert.

Berechnung der BSBT-Werte

Nach *Fischer* können die BSBT-Werte (biochemischer Sauerstoffbedarf der Theorie) direkt aus der chemischen Zusammensetzung berechnet werden. 1 Mol Substrat der Zusammensetzung $C_cH_hS_sO_oNa_n$ mit dem Molekulargewicht M benötigt

$$f = c + \frac{h+n}{4} + \frac{3}{2} \cdot s - \frac{o}{2} \text{ mol O}_2.$$

1 mg Substrat benötigt daher f/M mmol O_2 , d.s. $2 \times 16 \times f/M$ mg O_2 . Daraus ergibt sich der BSBT-Wert (definiert als O_2 -Bedarf in mg für vollständige Oxidation pro 100 mg Substrat) zu $BSBT = 3200 \times f/M$.

Zur Bestimmung der reellen BSBT-Werte wurde der Trockengehalt der Proben jeweils bei der Einwaage bestimmt (1 h bei 100°C): $BSBT_{\text{reell}} = BSBT_{\text{theor}} \times (\% \text{ Trockengehalt}/100)$.

Bestimmung der Sauerstoffzehrung

Sofort am Abfülltag (als Kontrolle) und an den jeweiligen Testtagen wurden jeweils zwei der vorbereiteten und gelagerten Flaschen entnommen, davon je 2 mal 100 ml mit einer Vollpipette herauspipettiert und sofort titrimetrisch in Form einer Doppelbestimmung der Restsauerstoffgehalt bestimmt (Mangansulfat-KOH-KJ-Azid-Methode nach *Winkler* [46], jedoch ohne Alaunfällung).

Lösung I: 200 g KF · 2H₂O in 300 ml Wasser gelöst und dann im Meßkolben auf 500 ml aufgefüllt.

Lösung II: 245 g MnSO₄ · 4H₂O werden in ca. 300 ml Wasser gelöst und dann im Meßkolben auf 500 ml aufgefüllt.

Lösung III: 350 g KOH-Plätzchen werden in ca. 300 ml Wasser gelöst. Daneben wird separat eine Lösung von 75 g KJ in wenig Wasser in einem 500 ml Meßkolben hergestellt. Nach dem Abkühlen der KOH-Lösung wird diese langsam in die KJ-Lösung einfließen gelassen. Danach wird mit Wasser bis zur 500-ml-Marke aufgefüllt. Nach gutem Durchmischen und Meniskuskontrolle (ggf. nachfüllen) werden von der Lösung genau 25 ml abpipettiert und verworfen. Eine separat hergestellte Lösung von 5 g NaN₃ in 10 ml Wasser wird statt dessen in den 500 ml Meßkolben gegeben. Nach Durchmischung wird wieder mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Lösung IV: 50%ige H₂SO₄.

Zu 100 ml Probelösung in einem 250 ml *Erlenmeyer* mit Schliff werden 1 ml Lösung I, 2 ml Lösung II und sofort danach 2 ml Lösung III jeweils unter die Flüssigkeitsoberfläche einpipettiert. Es wird sofort mit Reinststickstoff überschichtet, unter Stickstoffstrom mit einem Schliffstopfen verschlossen, gut umgeschüttelt und bis zum vollständigen Absitzen des Manganhydroxid-Braunstein-Gemisches stehen gelassen. Danach wird vorsichtig geöffnet und 4 ml Lösung IV unter die klare Flüssigkeitsoberfläche pipettiert. Man löst den Bodensatz durch vorsichtiges Schwenken (so, daß nichts vom abgesetzten Niederschlag an die Flüssigkeitsoberfläche kommt) und titriert jodometrisch mit 0.1 N Natriumthiosulfatlösung.

Beträgt die Differenz in ppm O_2 zwischen der Probeflasche und demelben Ansatz am Abfülltag nach Abzug der Sauerstoffzehrung der substratfreien Leerprobe $dppm$, so entspricht dies einem Sauerstoffverbrauch von $dppm$ mg O_2/l . Bezogen auf die gesamte eingewogene Probemenge entspricht diese Sauerstoffzehrung bezogen auf 100 mg Substrat und ausgedrückt in Prozent des BSBT

$$\% \text{Abbau} = 4000 \times \frac{dppm}{BSBT}$$

Auswertung und Diskussion der Regressionsmethoden

Alle angegebenen Meßergebnisse aus dem GF-Test sind Mittelwerte von zumindest einer Doppelbestimmung. Diese Meßergebnisse wurden außerdem routinemäßig – sofern ein einheitlicher, stetiger Abbauverlauf erkennbar war – einer Regressionsanalyse nach der Methode

der kleinsten Fehlerquadrate unterzogen. Folgende Methoden wurden angewandt: a) quadratische Regression, $y = a + bx + cx^2$, b) exponentielle Regression, $y = ae^{bx}$, c) logarithmische Regression, $y = a + b \ln x$ und d) potenzieller Regression, $y = ax^b$. Die besten Korrelationskoeffizienten (r) ergaben sich für Messungen bei 20°C mit potenzieller Approximation ($\% \text{Abbau} = a \cdot t^b$, t = Testzeit in Tagen). Für Na-*n*-Dodecylsulfat wurden folgende Parameter gefunden: $a = 46.28$, $b = 0.215$.

Nur im Fall der Messungen bei 12°C und für die bei dieser Temperatur auftretenden längeren Induktionsperioden (bis zur Bildung einer kinetisch ausreichend aktiven Keimzahl) erwies sich eine logarithmische Regression des Typs $\% \text{Abbau} = c + d \cdot \ln t$ als geeigneter; für Na-*n*-Dodecylsulfat wurden die Werte $c = 4.64$ und $d = 25.97$ gefunden.

Grundsätzlich wurden nur Korrelationen mit r -Werten über 95% zugelassen. Meßreihen, bei denen sich in Ausnahmefällen kleinere Korrelationskoeffizienten ergaben, wurden hinsichtlich der Ausreißer und deren Ursachen untersucht und nach Fehlerquellenbeseitigung wiederholt.

Die Tatsache, daß für die Messungen bei 12°C quadratische oder logarithmische Regressionen die besseren Resultate ergaben, ist ein weiteres Indiz dafür, daß bei niedrigeren Temperaturen auch im GF-Test Induktionsperioden eine signifikante Rolle zu spielen beginnen. Kurven mit quadratischem oder logarithmischem Verlauf sind aus mathematischen Gründen besser geeignet, Induktionsperioden wiederzugeben, wobei diese allerdings nicht unbedingt auf Adaptation der Mikroorganismen zurückzuführen sein müssen, sondern u.U. bloß auf die längere Dauer, die notwendig ist, bis sich bei dieser tieferen Temperatur eine für kinetisch relevante Abbaugeschwindigkeiten ausreichend große Population gebildet hat.

Die von uns verwendete Regressionsanalyse zur Auswertung der zeitlichen Verläufe der GF-Test-Ergebnisse hat sich als gute Methode bewährt, um insbesondere Superpositionen bei Vorliegen von Gemischen verschieden gut und/oder verschieden schnell abbaubarer Komponenten in den untersuchten Substraten im Vergleich zu den Abbauperläufen der Einzelkomponenten erfassen zu können. Daneben sind diese Methoden geeignet, derartige Superpositionsverläufe von den üblichen Meßwertstreuungen in biologisch kontrollierten Systemen zu unterscheiden. Bei Substraten mit besonders signifikanten Induktionsperioden (beispielsweise dann, wenn die Adaptation der Mikroorganismenpopulation an das abzubauen Substrat erfolgen muß, bevor die volle mikrobielle Abbaueffizienz einsetzt) könnte der zeitliche Anfangsverlauf verwischt werden. Allerdings sind dafür die 30-Tage-Werte, welche nach *Fischer* als die wesentlichen Beurteilungskriterien anzusehen sind, durch dieses Regressions-Verfahren wesentlich sicherer. Deshalb konnte nach der vorliegenden Methode auch die Abhängigkeit der Abbaubarkeit der Polyvinylalkohole (*PVAL*) von deren Molekulargewicht (bzw. von deren mittlerem Polymerisationsgrad) mit statistisch abgesicherter Signifikanz detektiert werden, was mit anderen Tests nicht [1] oder nur unter Einsatz relativ aufwendiger kontinuierlicher Meßmethoden möglich ist [30].

Keimzahlenbestimmung

Die Bestimmung der Keimzahlen erfolgte durch Entnahme von 1 ml aus den GF-Proben mittels einer sterilisierten Pipette. Anschließend wurde mit sterilisiertem (1 Stunde abgekochtem) Wasser für die 0.-Tag-Proben auf 1:10 und 1:100, für die Folgetage jeweils auf 1:1000 und nochmals 1:1000 verdünnt. An jeweils 1 ml dieser Verdünnungsreihen wurde nach Membranfiltration (Membranfilter und Nährkartonscheiben Type „Standard“ der Fa. SARTORIUS) und Bebrütung für 48 Stunden bei 30°C die Auszählung der Keime vorgenommen.

Poly(hydroxycarboxylate)

Das für die Meßserie, deren Resultate in Abb. 2 wiedergegeben sind, verwendete Poly(hydroxycarboxylat) war ein *Cannizzaro*-Reaktionsprodukt aus einem durch oxidative Copolymerisation von Acrylsäure mit Acrolein hergestellten Poly(aldehydocarboxylat). Die Synthese erfolgte durch

oxidative Copolymerisation in wäßriger Lösung in Gegenwart von H_2O_2 unter Einsatz äquimolarer Mengen von Acrolein und Acrylsäure ohne Regler nach Lit. [38]. Durch die Abwesenheit von Reglern wurde die Polymerisation absichtlich nicht in Richtung auf besonders niedermolekulare Produkte geführt, sondern ein Endprodukt mit einem mittleren Polymerisationsgrad von 60 und einem Carboxylatanteil (nach *Cannizzaro*-Reaktion) von ca. 80 mol% erhalten.

Poly- ϵ -caprolacton

Im Labor wurde aus reinem *PCL* der Fa. DEGUSSA, D-60311 Frankfurt (Main), Deutschland, eine 7 μ m dicke Folie hergestellt.

Dank

Besonderen Dank schulden wir der *Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt* (EMPA) für die Erlaubnis zur Verwendung der Ergebnisse ihrer Vergleichsmessungen und dort insbesondere Herrn Dr. U. Baumann (EMPA) für die entsprechenden Messungen nach dem modifizierten *Sturm*-Test inklusive Test auf Toxizität gegen Mikroorganismen. Weiters danken wir ihm für eine Vielzahl von Anregungen zu dieser Arbeit, zu den Kriterien für die Beurteilung insbesondere neuer Stoffe und daraus konfektionierter Folien hinsichtlich deren biologischer Abbaubarkeit und für seine umfassende und kritisch-konstruktive Diskussion unseres Manuskripts.

Literatur

- [1] Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt CH-9001 St. Gallen, Lerchenweg 5: Arbeitsvorschrift EMPA (SOP 147) Mod. Sturm-Test Analog OECD-Richtlinie 301 B
- [2] Fischer WK (1963) Der „geschlossene Flaschentest“, eine einfache quantitative Methode zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit anionischer Detergentien und anderer Substanzen. In: Fette, Seifen, Anstrichmittel **65**(1): 37
- [3] Amtlicher deutscher Detergentien-Test. In: Deutsches BGesBl (1962) Nr. 49, Teil I, p 698 and precised in: (Deutsche) Verordnung über die Abbaubarkeit von Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln. Further precised in: Deutsches Abwasserabgabengesetz (AbwAG) (1990), Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer vom 6.11.1990 (BGBl. I, p 2432); Deutsches Wasch- und Reinigungsmittelgesetz (WRMG) (1987), Gesetz über die Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln vom 5.7.1987 (BGBl. p 875); Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt und Forste Baden-Württemberg (1990) Verordnung des Umweltministeriums über das Einleiten von Abwasser in öffentliche Abwasseranlagen (Indirekteinleiterverordnung IndVO) vom 12.7.1990 (GBl. p 258)
- [4] BIOTEC GmbH & Co KG, Postfach 10 02 20, D-46422 Emmerich: Markenname BIOFLEX^R für „Naturfolie“ der Firma
- [5] Badische Anilin- und Soda-Fabrik BASF (1995) Maßgeschneiderter Molekülaufbau: Biologisch abbaubare Polymerwerkstoffe – biolog. abbaubare Copolyester (Stärke – Adipinsäure/Dimethylterephthalat/1,4-Butandiol-Copolyester). In: Presse-Information der BASF zur Kunststoffmesse K'95 am 29. und 30. Juni 1995 in Ludwigshafen
- [6] WARNER-LAMBERT Company, 201 Tabor Road, Morris Plains, NJ USA (1990) Markenname NOVON für „Chemische Erzeugnisse für die Herstellung biologisch abbaubarer Kunststoffe; Stärke und Stärkeprodukte für die Herstellung biologisch abbaubarer Kunststoffe; biologisch abbaubare Kunststoffe im Rohzustand“ (AM 4566/90)
- [7] Asche W (1995) Chemische Rundschau Nr. 49, p 10
- [8] Baumann U, Keller W (1996) Nicht alle Polyvinylalkohole und PVA-Copolymere eignen sich als Schlichtemittel. In: Textilveredelung **31**: 26

- [9] Deutsches Gesetz über Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln vom 5.9.1961 BGesBl. I, p 1653, und Deutsches Gesetz über die Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln (Waschmittelgesetz) (1973)
- [10] Tomka I, Stepto RFT Thoma M (1987) Eu-P-Anm. 304 401 [1989] – Priority 18.8.1987, WARNER-LAMBERT Company, Morris Plains, NJ, USA
- [11] Lay G, Rehm J, Stepto RF, Thoma M, Sachetto J-P, Lentz DJ, Silbiger J (1988) USP 5,095,054 [1992] – Priority: 3.2.1988, WARNER-LAMBERT Company, Morris Plains, NJ, USA
- [12] Sinclair RG, Lipinsky ES (1992) Internationale PCT-Anmeldung WO 94/06956 (1994) – Priority: 22.9.1992 BIOPAK TECHNOLOGY Ltd., 4545 McIntyre Street, Golden, CO 80403, USA
- [13] EnviroPlasticTM-H der Fa. PLANET POLYMER TECHNOLOGIES Inc., 9985 Businesspark ave., suite A, San Diego, CA 92131, USA
- [14] Environment Today – Sept. (1994) p 3
- [15] De Wilde B (1994) Biodegradability and Compostability – what does it really mean? In: Organic Waste System nv, Dok Noord 4, B-9000 Gent, Belgium
- [16] Baumann U (1996) Über die biolog. Abbaubarkeit von Hydraulikölen. Mündliche Mitteilung im März 1996 von Dr. Urs Baumann, EMPA, St. Gallen
- [17] Bastioli C, Bellotti V, DelGiudice L, Lombi R (1989) Eu-P-Anm. 437 561 [1990] – Priority: 30.5.1989, BUTTERFLY S.r.l., Via XIII Giugno 8, I-48100 Ravenna, Italien
- [18] Haschke H, Morlock G (1974) Tenside – Detergents **11**(2): 57
- [18a] Haschke H, Morlock G (1974) Tenside – Detergents **11**(2): 72
- [19] Schefer W (1982) Textilveredlung **17**(12): 541
- [20] Schefer W, Ott R (1987) Textilveredlung **22**(3): 87
- [21] Schönberger H (1990) Melliand Textilberichte **71**(6): 429
- [22] Schlüter K (1990) Melliand Textilberichte **71**(3): 195
- [23] Fischer K (1984) Melliand Textilberichte **65**; 269 und 340
- [24] Lüttgen W, Götsching L (1979) Das Papier **33**(4): 133
- [25] Schlüter K (1993) Text Prax Ind **48**(5): 408
- [26] Streit W (1988) Melliand Textilberichte **69**(8): 583
- [27] Streit W, Leitner H, Hartmann J (1988) Textilveredlung **23**(10): 345
- [28] TEGEWA (1992) Melliand Textilberichte **73**(9): 755
- [29] Schönberger H, Kaps U (1994) Deutsches Umweltbundesamt. Umweltforschungsplan des Bundesministeriums f. Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit – Wasserwirtschaft Texte 3/94; Töpfer Planung + Beratung (1994)
- [30] Sträßner JP (1995) Optimierung des mikrobiellen Abbaus von Polyvinylalkohl. Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg
- [31] Petcavich RJ (1993) Internationale PTC-Anmeldung WO 95/04778 – Priority: 10.8.1993. POLYMER TECHNOLOGIES Inc., San Diego
- [32] AQUAFILM Ltd., Unit 229, Ikon Trading Estate, Droitwich Road Hartlebury, Kidderminster, Worcs Dy10 4EU
- [33] Fischer WK (1971) Die Prüfung und Bewertung der biologischen Abbaubarkeit nicht-ionischer Detergentien. In: Tenside **8**(4): 182
- [34] Hettig M (1993) BIOPOL^R – Ein biologisch abbaubarer Werkstoff auf Basis Hydroxyfettsäuren. Biopolymere als Packmittel – Möglichkeiten und Grenzen In: Parfumerie und Kosmetik **75**(9)
- [35] Westerhausen J, Utz H (1990) Untersuchung zum Einsatz bioabbaubarer Kunststoffe im Verpackungsbereich. In: Forschungsbericht Nr. 01–ZV 8904 (Dez. 1990), BM f. Forschung und Technologie und Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH. und ICI (GB)
- [36] Schefer W, Romanin K (1988) Textilveredlung **23**(10): 340
- [37] Mark HF, Norman GG, Bikales NM (1971) In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol 14. Wiley Interscience, New York London Sidney Toronto
- [38] Haschke H (1972) Monatsh Chem **103**: 524

- [39] Noller CR (1960) In: Lehrbuch der organischen Chemie. Springer, Berlin Heidelberg Göttingen, p 85
- [40] Karlsson P (1962) In: Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler. Georg Thieme, Stuttgart p 185
- [41] Monod J (1949) Ann Rev Mikrobiol **3**: 371
- [42] D'Ans, Lax (1967) Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band 1, S 1205. Springer, Berlin Heidelberg New York
- [43] Chemiker Kalender (1974) Springer, Berlin Heidelberg New York
- [44] Römpp, Chemie-Lexikon, 9., erw. Auflage. Thieme, Stuttgart New York, p 2947
- [44a] CD Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0 (1995) Thieme, Stuttgart New York
- [45] OECD-guideline for testing chemicals 301B (1981)
- [46] Scott's Methods of Chem. Analysis (1962) 6th edn, vol 1, p 784
- [47] Spitzer B, Menner M (1996) In: DECHEMA Monographs, vol 133 VCH Verlagsgesellschaft, p 681
- [48] Starnecker A, Menner M (1996) Fachtagung „Biologisch abbaubare Werkstoffe“, 28.-29. Februar 1996, Süddeutsches Kunststoff-Zentrum (SKZ) Würzburg
- [49] Schönberger H, Baumann U, Keller W (1996) Textilveredlung **31**(1/2): 19
- [50] Menner M (1994) Mikrobiologische Aspekte von Produkten aus bioabbaubaren Werkstoffen. Vortrag anlässlich der Fachtagung „Biolog. abbaubare Werkstoffe“ veranstaltet vom Süddeutschen Kunststoff-Zentrum am 20. und 21. April 1994 in Würzburg, p 97–99
- [51] Fischer WK (1963) Fette, Seifen, Anstrichmittel **65**(1): 37

Received July 3, 1997. Accepted (revised) September 4, 1997