

**BAM** Bundesanstalt  
für Materialforschung  
und -prüfung, Berlin

## **Forschungsbericht 170**

**Untersuchung der mikrobiologischen Schädigung  
wassergemischter Kühlschmierstoffe mit dem Ziel  
der Verbesserung der Arbeitshygiene, der  
Minderung der Geruchsbelastung und der Menge  
zu entsorgender Emulsionen**

von Dr. rer. nat. Peter Studt  
Dr. agr. Waltraut Kerner  
Dr. Tin Win



Berlin 1990

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin

# **Forschungsbericht 170**

**Untersuchung der mikrobiologischen Schädigung wassergemischter Kühlschmierstoffe mit dem Ziel der Verbesserung der Arbeitshygiene, der Minderung der Geruchsbelastung und der Menge zu entsorgender Emulsionen**

von Dr. rer. nat. Peter Studt  
Dr. agr. Waltraut Kerner  
Dr. Tin Win

64 Seiten, 9 Abbildungen, 17 Tabellen

Herausgegeben von der  
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)  
Unter den Eichen 87, 1000 Berlin 45  
Telefon (030) 8104-1      Telex 183 261 bamb d  
Telefax (030) 8 112 029      Teletex 2 627-308 372=bamb

Copyright © 1990 by Wirtschaftsverlag NW  
Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven

Verlag und Vertrieb:  
Wirtschaftsverlag NW  
Verlag für neue Wissenschaft GmbH  
Postfach 10 11 10, 2850 Bremerhaven 1  
Telefon (0471) 46093-95

## Zusammenfassung

Wassergemischte Kühlschmierstoffe werden durch Mikroorganismen angegriffen. Der Verbrauch wichtiger Kühlschmierstoffbestandteile und die Stoffwechselprodukte der Mikroorganismen bewirken Emulsionsspaltung, Entwicklung übler Gerüche, Rostbildung, Verfärbungen. Pathogene Keime können sich vermehren. Das vorzeitige Unbrauchbarwerden der Kühlschmierstoffe ist verbunden mit einem erhöhten Anfall von Emulsionen, die entsorgt werden müssen. Durch Auswahl geeigneter Grundsubstanzen müssen gegenüber mikrobieller Zerstörung widerstandsfähigere Emulsionen entwickelt werden. Der Einsatz von Konservierungsmitteln, Bakteriziden und Fungiziden hat erhebliche Nachteile, da diese Verbindungen teilweise toxisch sind.

Wassermischbare Kühlschmierstoffe werden analysiert, um einen Überblick über die Zusammensetzung zur Zeit eingesetzter Produkte zu gewinnen und hierfür geeignete Analysemethoden entwickelt.

Der aerobe mikrobielle Abbau repräsentativer Vertreter in wassermischbaren Kühlschmierstoffen enthaltener Stoffgruppen durch Bakterien und Pilze wird untersucht. Die Beimpfung erfolgt reproduzierbar mit Mischungen von Bakterien bzw. Pilzen aus zahlreichen Arten. Der Abbau der Substanzen wird nach einer Einwirkungszeit der Mikroorganismen von 20 Tagen gemessen. Die Substanzen in den infizierten Emulsionen werden selektiv als Individuen erfaßt, nicht durch gruppenanalytische Verfahren.

Fettsäuren und Fettsäurealkanolamide, wichtige Tenside in mineralölhaltigen wassermischbaren Kühlschmierstoffen, werden relativ schnell abgebaut, dagegen sind die Bestandteile von wasserlöslichen Kühlschmierstoffen, die kein Mineralöl enthalten und echte Lösungen in Wasser bilden, relativ stabil gegen mikrobiellen Angriff.

Vom Standpunkt der mikrobiellen Stabilität empfiehlt sich in der Praxis der Einsatz wasserlöslicher Kühlschmierstoffe.

Stichworte: Wassermischbare Kühlschmierstoffe,  
Mikrobieller Abbau, Analyse

## Summary

Microbial contamination of cutting fluids can cause a dramatic reduction in effective life due to emulsion break down and lead to production problems such as corrosion and blocked filters. Pathogenic bacteria grow in these emulsions. The extensive use of biocides must be looked on as a shortterm solution to the problem of soluble oil spoilage. In the longer term the answer is to reformulate soluble oil emulsions using ingredients with greater intrinsic resistance to biodegradation.

Aqueous metalworking fluids are analyzed to obtain a general view of the present-day composition of these lubricants. Suitable analytical methods are elaborated. The aerobic microbial deterioration of compounds representative of water-based metalworking lubricants by bacteria and fungi is investigated.

Aqueous emulsions respectively solutions of these compounds are reproducibly inoculated with bacteria and fungi and the decrease of concentration of the individual ingredients with time is measured.

Fatty acids and fatty acid alkanolamides which are important tensides in aqueous metalworking lubricants containing mineral oil are destroyed comparatively fast by microorganisms. Metalworking fluids which do not contain mineral oil and form true solutions are comparatively stable. In this regard it is commendable to use water soluble metalworking fluids.

Keywords — Waterbased metalworking lubricants,  
microbial deterioration, analysis

# I n h a l t s v e r z e i c h n i s

	Seite
<b>1.      Kurzfassung</b>	<b>7</b>
1.1      Zielsetzung	7
1.2      Durchführung	7
1.3      Ergebnisse	8
1.3.1    Zusammensetzung wassermischbarer Kühlschmierstoffe	8
1.3.2    Stabilität gegenüber der Einwirkung von Mikroorganismen	9
1.3.3    Identifizierung von Mikroorganismen	10
<b>2.      Analyse wassermischbarer Kühlschmierstoffkonzentrate           des Handels</b>	<b>11</b>
2.1      Überblick	11
2.2      Analysenmethoden	12
2.2.1    Trennung hydrophober/hydrophiler Anteil	12
2.2.2    Trennung des hydrophilen Anteils von Kühl- schmierstoffen in Kationen, Anionen und nicht- ionogene Komponenten mittels Ionenaustauschern	13
2.2.3    Titration der Basen	14
2.2.4    Bestimmung von Chlor	15
2.2.5    Bestimmung von Schwefel	15
2.2.6    Bestimmung von Phosphor	15
2.2.7    Bestimmung von Stickstoff	15
2.2.8    Bestimmung von Bor	16
2.2.9    Bestimmung der Alkalimetalle mit AAS	16
2.2.10   Gaschromatographische Bestimmung der Amine	16
2.2.11   Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie der Anionen	17
2.2.12   Gaschromatographie der Anionen	17
2.2.13   Analyse der Nichtionogenen	17
2.2.14   Gaschromatograph-Massenspektrometer	17
2.2.15   Gaschromatographische Analyse, Identifizierung aufgrund der Retentionsindices	18

2.2.16	Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC)	19
2.2.17	Infrarot-Spektroskopie	19
2.2.18	Kernresonanz-Spektroskopie	19
2.2.19	Synthesen von Vergleichssubstanzen	19
2.3	Zusammensetzung wassermischbarer Kühlschmierstoffkonzentrate des Handels	21
<b>3.</b>	<b>Mikrobieller Abbau von Kühlschmierstoffkomponenten und Kühlschmierstoffen</b>	<b>23</b>
3.1	Experimentelle Durchführung der mikrobiellen Abbauversuche	24
3.2	Analyse der Abbauemulsionen/-lösungen	25
3.3	Ergebnisse der mikrobiellen Abbauversuche	25
3.3.1	Abbau einzeln gelöster Substanzen	25
3.3.2	Abbau von Gemischen reiner Substanzen	26
3.3.3	Abbau wassergemischter Kühlschmierstoffe des Handels	27
<b>4.</b>	<b>Nachweis und Identifizierung von Mikroorganismen</b>	<b>28</b>
4.1	Keimzahlbestimmungen	28
4.2	Identifizierung von Mikroorganismen	29
4.2.1	Methodik der Identifizierung von Bakterien	29
4.2.2	Nachgewiesene Mikroorganismen	31
4.2.3	Pathogenität der identifizierten Mikroorganismen	31
	Literatur	33
	Dank	38
	Tabellen 1-17	39
	Bilder 1-9	45
	Anhang (Veröffentlichungen)	49

## **1 Kurzfassung**

### **1.1 Zielsetzung**

Wassergemischte Kühlschmierstoffe werden durch Mikroorganismen angegriffen. Der Verbrauch wichtiger Kühlschmierstoffbestandteile und die Stoffwechselprodukte der Mikroorganismen bewirken Emulsionsspaltung, Entwicklung übler Gerüche, Rostbildung, Verfärbungen. Das vorzeitige Unbrauchbarwerden der Kühlschmierstoffe ist verbunden mit einem erhöhten Anfall von Emulsionen, die entsorgt werden müssen.

Pathogene Keime können sich vermehren. Aus hygienischer Sicht ist das Arbeiten mit derart infizierten Emulsionen sehr bedenklich. Das größte Infektionsrisiko entsteht beim Umgang mit kontaminierten Bohrölemulsionen durch kleine Schnittwunden und andere Hautverletzungen an den Händen. Eiternde Entzündungen, verursacht beispielsweise durch *Staphylococcus aureus* oder *Pseudomonas aeruginosa*, Befall mit pathogenen Hefen und Pilzen können zu Hautallergien führen. Beim Einatmen von stark infizierten KSS-Nebeln können allergische oder fieberhafte Reaktionen auftreten. (E. Just, 1983).

Durch Auswahl geeigneter Grundsubstanzen müssen gegenüber mikrobieller Zerstörung widerstandsfähigere Emulsionen entwickelt werden. Der Einsatz von Konservierungsmitteln, Bakteriziden und Fungiziden hat erhebliche Nachteile, da diese Verbindungen teilweise toxisch sind. Die Kenntnis der mikrobiellen Resistenz für die Herstellung wassergemischter Kühlschmierstoffe geeigneter Rohstoffe ist Voraussetzung für die Herstellung stabilerer Kühlschmierstoffe.

### **1.2 Durchführung**

Wassermischbare Kühlschmierstoffe werden analysiert, um einen Überblick über die Zusammensetzung zur Zeit eingesetzter Produkte zu gewinnen. Der aerobe mikrobielle Abbau repräsentativer Vertreter in wassermischbaren Kühlschmierstoffen enthaltener Stoffgruppen durch Bakterien und Pilze wird untersucht. Die



Verbindungen werden in Wasser gelöst bzw. emulgiert in Konzentrationen, die denen von gebrauchsfertigen wassergemischten Kühlschmierstoffen in etwa entsprechen, und mit Diethanolamin auf pH 9,2 eingestellt. Der mikrobielle Abbau von wassergemischten Kühlschmierstoffen des Handels in der Originalzusammensetzung wird untersucht. Die Beimpfung erfolgt mit Mischungen von Bakterien bzw. Pilzen aus zahlreichen Arten. Die Infektion wassergemischter Kühlschmierstoffe im Betrieb dürfte ebenfalls durch eine Vielzahl von Bakterien- und Pilzarten erfolgen. Eingesetzt werden Trockenbakterien DBC der Firma HWT-Wassertechnische Anlagen GmbH, selektierte Mikroorganismen hoher Abbauleistung sowie eine aus Einheitserde hergestellte, an Mikroorganismen reiche Suspension. Für die Beimpfung mit Pilzen wird eine Mischung aus 10 definierten Arten verwendet. Der Einsatz stets der gleichen Trockenbakterien bzw. einer definierten Pilzmischung gewährleistet eine reproduzierbare Beimpfung, wie sie für eine vergleichende Bewertung der mikrobiellen Resistenz der untersuchten Komponenten erforderlich ist. Die angegebenen Werte für die abgebauten Substanzmengen werden nach einer Einwirkungszeit der Mikroorganismen von 20 Tagen gemessen, dieser Einwirkungszeitraum gestattet eine ausreichende Differenzierung der untersuchten Verbindungen nach Abbauresistenz. Die Konzentrationen der Lösungen bzw. Emulsionen werden mit Kapillar-Gaschromatographie und Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie ermittelt. Die Substanzen werden selektiv als Individuen erfaßt, nicht durch gruppenanalytische Verfahren.

Die Keimzahl ausgewählter Emulsionen in frisch angesetzttem Zustand und die zeitliche Entwicklung der Keimzahl in den Schüttelkulturen wird bestimmt. Bakterien und Pilze werden unter besonderer Berücksichtigung pathogener Keime identifiziert.

### **1.3 Ergebnisse**

#### **1.3.1 Zusammensetzung wassermischbarer Kühlschmierstoffe**

Emulgierbare wassermischbare Kühlschmierstoffe, die mineralölsäurehaltig sind, enthalten als anionenaktive Tenside und Schmierfähigkeitsverbesserer Fettsäuren, im wesentlichen ungesättigte Fettsäuren als Salze von Mono-, Di- und Triethanolamin sowie in geringem Umfang von Natrium- und Kaliumhydroxid. Weitere ein-

gesetzte anionenaktive Tenside sind Salze von synthetischen Carbonsäuren, Alkylethercarbonsäuren, Ölsäuresarcosid und Dodecylbenzolsulfonsäure. Verwendete nichtionogene Tenside sind Fettsäure-mono- und diethanolamide sowie Fettalkoholpolyglycol-ether.

Zur Gruppe der als Lösungsvermittler dienenden Komponenten zählt als wichtigste Verbindung Diethylenglycol-mono-n-butylether außerdem finden sich Triethylenglycol-mono-n-butylether, Polyethylenglycol-mono-n-butylether und andere Ether des Diethylenglycols sowie höhere Fettalkohole und Diole.

Komponenten mit biocider Wirkung sind Benzoesäure und Borsäure bzw. Borsäure-Alkanolamin-Kondensationsprodukte. Als Antioxidantien eingesetzt werden o-Phenylphenol 2,6-Di-tert-butylphenol und 4-Methyl-2,6-di-tert-butylphenol. Als weitere Komponenten finden sich 6-Methyl-1H-benzo-triazol(1,2,3), Ethylendiamin-tetraessigsäure, Silikonöl.

Viele der aufgeführten Kühlschmierstoffbestandteile haben multifunktionelle Wirkung.

Wasserlösliche Kühlschmierstoffe, die mit Wasser echte Lösungen bilden, enthalten als Hauptkomponenten Diethylenglycol, Borsäure, N-Methyl-N-[6-hexancarbonsäure-(1)]-benzolsulfonamid, synthetische Fettsäuren sowie als Salzbildner Mono-, Di- und Triethanolamin.

### **1.3.2 Stabilität gegenüber der Einwirkung von Mikroorganismen**

Fettsäuren und Fettsäurealkanolamide, wichtige Tenside in mineralöhlhaltigen wassermischbaren Kühlschmierstoffen, werden als einzeln gelöste bzw. emulgierte Verbindungen in Wasser bei pH 9.2 leicht abgebaut. Diese Komponenten sind aber in wassergemischten, mineralöhlhaltigen Kühlschmierstoffen des Handels relativ stabil offenbar infolge des Gehalts dieser Kühlschmierstoffe an Benzoesäure, Borsäure und anderen Biociden. Wasserlösliche Kühlschmierstoffe des Handels zeigten 20 Tage nach Beimpfung durch Bakterien keinen Abbau der Inhaltsstoffe. Dies dürfte sowohl auf die den Bestandteilen eigene Abbauresistenz als auch auf den Gehalt der Kühlschmierstoffe an Stoffen, die als Biocide wirken, zurückzuführen sein.

### 1.3.3 Identifizierung von Mikroorganismen

In beimpften Kühlschmierstoffemulsionen wurden nach 20 Tagen Schüttelkultur folgende Mikroorganismen festgestellt.

- *Pseudomonas fluorescens*, *Ps. putida*, *Ps. stutzeri*, *Ps. mendocina*, *Ps. paucimobilis*, *Ps. cepacia*, *Ps. vesicularis*, *Ps. luteola*, *Micrococcus lylae*, *Staphylococcus haemolysans*, *Trichosporon beigilii*, *Agrobacterium radiobacter*, *Moraxella* sp., *Staphylococcus xylois*, *Staph. epidermidis*, *Staph. warneri*, *Cryptococcus laurentii*, *Candida ciferrii*, *Rhodotorula glutinis*, *Bacillus circulans*.

In erster Linie wurde die Gattung *Pseudomonas* - mit 8 verschiedenen Arten - festgestellt; zwei Arten davon, *Ps. aeruginosa* und *Ps. fluorescens*, nennt G. Pulverer als "medizinisch wichtige" Bakterien. *Pseudomonaden* sind als Freilandsaprophyten weit verbreitet. Es handelt sich um anspruchslose, sehr widerstandsfähige Mikroorganismen, welche beim Menschen Infektionen hervorrufen können. *Staphylococci* findet man beim Menschen und bei vielen Tieren in der normalen Körperflora. Man unterscheidet hier zwischen den pathogenen Art *Staph. aureus* und den fakultativ pathogenen *Staphylococci*. Vier Arten wurden von uns identifiziert: *Staph. warneri*, *Staph. haemolysans*, *Staph. xylois* und *Staph. epidermidis*. Von der Gattung *Flavobacterium* wurden 2 Arten isoliert, von denen *Fl. meningosepticum* eine menschenpathogenen Art ist (L. Hallmann und F. Burkhardt, 1974) die bei Neugeborenen Meningitis hervorrufen kann. Von *Micrococcus*, *Agrobacterium*, *Bacillus* und *Moraxella* wurde jeweils eine Art identifiziert, die medizinisch kaum von Bedeutung ist.

Identifizierte Hefen und hefeartige Organismen. Von der Gattung *Candida* wurden 2 Arten identifiziert, von den Gattungen *Cryptococcus*, *Rhodotorula* und *Trichosporon* je eine Art, die nicht als menschenpathogen anzusehen sind.

## 2. Analyse wassermischbarer Kühlschmierstoffkonzentrate des Handels

### 2.1 Überblick (s. Tabelle 1)

Bestimmung der Elemente Chlor, Schwefel, Phosphor, Stickstoff, Bor, Natrium, Kalium, Lithium (Elementaranalyse) und der Basen (potentiometrisch) in den Kühlschmierstoffkonzentraten. IR-spektroskopische Analyse der Konzentrate.

Auftrennung der Kühlschmierstoffkonzentrate in einen hydrophoben und hydrophilen Anteil durch Flüssig-Flüssig-Verteilung zwischen Hexan und Methanol (90%ig).

Trennung des hydrophilen Anteils in Kationen, Anionen und nicht-ionogene Komponenten mittels Ionenaustauschern.

Untersuchung der Kationen mit Infrarot- und Kernresonanzspektroskopie. Qualitative und quantitative Analyse der Alkalimetalle mittels Atomabsorptionsspektroskopie. Qualitative Analyse der freien Amine durch Gaschromatographie-Massenspektrometrie. Quantitative Bestimmung der Amine mittels Kapillar-Gaschromatographie der Acetyl-derivate.

Die Fraktion der Anionen wird infrarot- und kernresonanzspektroskopisch untersucht. Die Anionen werden in die Methyl-ester überführt, die flüchtigen Ester gaschromatographisch an Kapillarsäulen getrennt und aufgrund ihrer Retentionsindices und Massenspektren identifiziert. Parallel hierzu werden die Methyl-ester auch mittels Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie getrennt und die Struktur der getrennten Verbindungen aufgrund ihrer IR- und NMR-Spektren sowie der Elementzusammensetzung ermittelt. Die quantitative Analyse erfolgt mittels GC und HPLC unter Verwendung innerer Standards.

Die nichtionogenen Komponenten werden sowohl gaschromatographisch an Kapillarsäulen als auch durch Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie getrennt. Die Identifizierung der Einzelverbindungen erfolgt aufgrund ihrer IR-, NMR- und Massenspektren, der

Elementzusammensetzung sowie ihrer Retentionsindices. Die quantitative Analyse der einzelnen Komponenten wird mit GC und HPLC unter Verwendung innerer Standards durchgeführt.

Zur sicheren Erfassung leichtflüchtiger Verbindungen wird der hydrophile Anteil der Kühlschmierstoffkonzentrate mit Salzsäure angesäuert, mit Ether extrahiert, der Etherextrakt mit Diazomethan (Veresterung) umgesetzt und mittels GC und GC-MS analysiert.

Für die Identifizierung der Einzelkomponenten wurde eine Sammlung von Vergleichsspektren (IR und MS) reiner Substanzen definierter Struktur angelegt, die NBS-Massenspektren-Bibliothek (43.000 Verbindungen) verwendet und eine Retentionsindex-Bibliothek für Carbonsäureester, Alkohole und Ether aufgebaut.

Eine Reihe von Verbindungen in Kühlschmierstoffen, die aufgrund ihrer Spektren identifiziert wurden aber in reiner Form nicht erhältlich waren, wurden zur Absicherung der Struktur synthetisiert.

## **2.2 Analysenmethoden**

### **2.2.1 Trennung hydrophober/hydrophiler Anteil**

30 g Kühlschmierstoffkonzentrat werden in 150 ml n-Hexan gelöst und diese Lösung mit 450 ml Methanol (90%ig) im Schneidetrichter geschüttelt. Nach Trennung der Phasen wird die methanolische Phase erneut mit 150 ml n-Hexan ausgeschüttelt und die beiden Hexanphasen vereinigt. Die Lösemittel werden im Rotationsverdampfer, auf dem Wasserbad, in leichtem Wasserstrahlpumpenvakuum abdestilliert und die Rückstände der methanolischen Lösung und der Hexanlösung ausgewogen.

### 2.2.2 Trennung des hydrophilen Anteils von Kühlschmierstoffen in Kationen, Anionen und nichtionogene Komponenten mittels Ionenaustauschern

Anionenaustauscher: Stark basisch, Dowex 1 x 2, 50-100 mesh

Aktivierung des Anionenaustauschers, Chloridform:

100 ml Austauschharz werden in einem Becherglas mit 10%iger, wässriger Salzsäure übergossen und 2 Stunden stehen gelassen. Danach wird die Salzsäure abdekantiert, das Austauschharz in Methanol suspendiert und in eine Glassäule von 30 mm  $\phi$  gefüllt. Auf die Säulenfüllung werden 100 ml methanolische Salzsäure 10%ig (aus 50 ml Methanol und 40 ml wässriger 25%iger HCl) gegeben und abschließend mit Methanol bis zur Chloridfreiheit gewaschen.

Aktivierung des Anionenaustauschers, OH-Form:

Verfahren wie bei Cl-Form aber nach Durchlaufen von 100 ml 10%iger methanolischer Salzsäure wird mit Wasser bis zur Chloridfreiheit gewaschen, sodann 100 ml 10%ige, wässrige Natronlauge auf die Säule gegeben (5 ml/min Elutionsgeschwindigkeit), mit Wasser alkalifrei (Phenolphthalein) gewaschen und abschließend 200 ml Methanol auf die Säule gegeben.

Kationenaustauscher: Stark sauer, Dowex 50W x 2, 50-100 mesh.

Aktivierung des Kationenaustauschers, H-Form:

100 ml Austauschharz werden in einem Becherglas mit 10%iger, wässriger Salzsäure übergossen und 2 Stunden stehen gelassen, dann wird die Salzsäure abdekantiert, das Harz mit 10%iger methanolischer Salzsäure übergossen und nach 1-stündigem Stehen in eine Glassäule ( $\phi$  30 mm) gefüllt, das Harz wird mit Methanol bis zur Chloridfreiheit gewaschen.

Auftrennung der hydrophilen Phase:

2-3 g Methanolextrakt werden in 20-30 ml Methanol gelöst, auf die Anionenaustauschersäule (OH-Form) gegeben und mit 300 ml Methanol eluiert. Eluat: Nichtionogene + Kationen.

Der nichtionische Anteil + Kationen werden auf die Kationenaustauschersäure (H-Form) gegeben und mit 300 ml Methanol eluiert. Eluat: Nichtionogene.

Die Anionenaustauschersäule wird mit 200 ml methanolischer Salzsäure (100%ig) eluiert, dann mit 300 ml Methanol. Eluat: Anionen.

Die Kationenaustauschersäule wird mit 100 ml 10%iger methanolischer Salzsäure eluiert, dann mit 300 ml Methanol. Eluat: Kationen als Hydrochloride.

Reaktivierung der Anionenaustauschersäule:

Die Säule wird mit Wasser chloridfrei gewaschen, mit 100 ml wässriger NaOH (10%ig) eluiert; mit Wasser alkalifrei (Phenolphthalein) gewaschen und abschließend mit 200 ml Methanol eluiert.

Reaktivierung der Kationenaustauschersäule:

Die Säule wird mit 100 ml 10%iger methanolischer Salzsäure eluiert und dann mit Methanol chloridfrei gewaschen.

### 2.2.3 Titration der Basen

300 bis 500 mg des Kühlschmierstoffkonzentrats oder 50 bis 100 mg des Methanoleluats der Anionenaustauschersäule (Nichtionogene und Kationen als Hydroxide) werden in 20 ml Methanol gelöst und mit 0.1 n isopropanolischer Salzsäure titriert.

Glaselektrode: Ingold 205

Bezugselektrode, Ag/AgCl, KNO<sub>3</sub>-Brücke: EA 420

Metrohm Potentiograph: E 536

Ein Gemisch von Alkalihydroxiden und Ethanolaminen gibt 2 Potentialsprünge. Diese Verbindungen werden gesondert erfaßt.

Ein Gemisch von Alkaliseifen und Ethanolaminen gibt nur einen Potentialsprung, diese Verbindungen werden gemeinsam erfaßt.

(Bei der Tritration des Methanoleluats der Anionensäule beachten, ob 2 Potentialsprünge auftreten als Hinweis, daß Alkali-seifen oder Alkalisulfonate vorliegen)

#### **2.2.4 Bestimmung von Chlor**

Aufschluß von Kühlschmierstoff nach Wurzschnitt. 100 bis 200 mg Substanzeinwaage, 3-4 g Natriumperoxid, 160 bis 170 mg Äthylenglykol (8 Tropfen). Nickeltiegel mit 80 ml H<sub>2</sub>O kochen, bis Lösung erfolgt ist. Neutralisation mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20%ig, schwach saure Lösung mit 10 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3%ig versetzen. 10 Minuten kochen und auf 100 ml auffüllen. 10 ml dieser Lösung mit 50 ml Aceton versetzen und mit 0.002 n AgNO<sub>3</sub> titrieren. Massivsilberelektrode mit AgNO<sub>3</sub> belegt, Kalomelbezugselektrode, Potentiograph E 536.

#### **2.2.5 Bestimmung von Schwefel**

Bestimmung entsprechend DIN 51400 Teil 3 Verbrennung nach Schöninger. Titrant 0.005 n Bariumperchloratlösung. Indikator Sulfonazo III.

#### **2.2.6 Bestimmung von Phosphor**

40 mg Einwaage werden auf 500 mg ZnO in einem glasierten Porzellantiegel gegeben und darauf weitere 1,5 g ZnO geschichtet. Der Tiegel wird zunächst mit dem Bunsenbrenner schwach erhitzt, ohne das es zur Selbstentzündung kommt, dann wird weitere 5 Minuten mit entleuchteter Bunsenbrennerflamme stark erhitzt und der Tiegel anschließend 10 Minuten im Muffelofen bei 1000°C geglüht. Die weitere Analyse erfolgt nach ASTM D 3231. Photometrische Bestimmung als Molybdänblau bei 830 nm.

#### **2.2.7 Bestimmung von Stickstoff**

500 mg Einwaage, 5 g Selenreaktionsgemisch und 30 ml 98%ige Schwefelsäure werden in einem Kjeldahlkolben 30 Minuten erhitzt sodann 30 Minuten am Rückfluß gekocht (Stellung 10 des Spezialheizers) bis eine klare Lösung entstanden ist. Nach Abkühlung wird die Lösung mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. 50 ml dieser Lösung werden mit 150 ml Wasser versetzt, mit 32%iger NaOH stark



alkalisch gemacht und über einen Liebigkühler in eine Vorlage von 100 ml Borsäurelösung (40 g Borsäure/Liter) destilliert. (150-200 ml Destillat, Vorstoß taucht in Borlösung ein). Das Destillat wird mit 0.1 n HCl titriert. Potentiometrische Endpunktanzeige.

#### 2.2.8 Bestimmung von Bor

1 g Kühlschmierstoffkonzentrat, 20 ml Hexan und 20 ml methanolische Salzsäure (10%ig) werden in einem Rundkolben 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Methanolphase von der Hexanphase in einem Scheidetrichter getrennt und die Hexanphase zweimal mit jeweils 20 ml Methanol gewaschen. Die vereinigten Methanolphasen werden in einem Meßkolben mit Methanol auf 100 ml aufgefüllt. Ein aliquoter Teil wird entnommen, mit dest. Wasser verdünnt und das Bor mittels eines Atomabsorptionsspektrometers Perkin-Elmer 2380 mit Lachgas/Acetylen-Flamme bis 249,7 nm quantitativ bestimmt. Für die Eichung werden wäßrige Bor-Standardlösungen unterschiedlicher Konzentration verwendet.

#### 2.2.9 Bestimmung der Alkalimetalle mit AAS

25 mg der Kationen werden in 10 ml methanolischer Salzsäure (10%ig) gelöst, ein aliquoter Teil entnommen, mit dest. Wasser verdünnt und die Alkalimetalle mittels eines Atomabsorptionsspektrometers Perkin-Elmer 2380 mit Luft/Acetylen-Flamme quantitativ bestimmt.

Li: 670.8 nm, Na: 589.0 nm, K: 766.5 nm)

#### 2.2.10 Gaschromatographische Bestimmung der Amine

a) 25 mg der Kationen werden mit 5 g wasserfreiem Pyridin und 2.5 g Acetanhydrid in einer verschlossenen Ampulle 2 Stunden im Trockenschrank auf 80°C erhitzt. 300 mg des Acetylierungsgemisches werden mit n-Hexan auf 5 ml aufgefüllt und 1 µl in den Gaschromatographen eingespritzt.

Fused silica Kapillarsäule, 25 m Länge, Innendurchmesser 0.32 mm, Belegung SE-52 chemisch gebunden/0.4 µm.

Temperaturprogramm:

2 min 70°C, 70°C  $\xrightarrow{30^\circ\text{C}/\text{min}}$  120°C  $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$  290°C

On column injection.

Carlo Erba Gaschromatograph HRGC 5160, MEGA-Serie  
Quantitative Analyse: Methode des äußeren Standards

- b) 25 mg der Kationen werden auf einen stark basischen Anionenaustauscher (3 ml) gegeben und mit 10 ml Methanol eluiert. Die freien Amine werden mittels GC-MS analysiert (siehe 2.2.13)

#### **2.2.11 Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie der Anionen**

Die Fraktion der Anionen wird mit einer etherischen Lösung von Diazomethan verestert und die Ester an einer C<sub>18</sub>-Phase (reversed phase) chromatographiert (Bedingungen 2.2.16). Die getrennten Fraktionen werden nach Abdampfen des Lösungsmittels mit IR- und NMR-Spektroskopie (2.2.17) analysiert.

#### **2.2.12 Gaschromatographie der Anionen (als Methylester)**

4-5 mg Anionen werden mit 2 ml etherischer Diazomethanlösung versetzt und die Lösung über Nacht stehen gelassen. Nach Verdünnung mit n-Hexan werden die Ester gaschromatographisch analysiert. Die qualitative Analyse erfolgt mit Gaschromatographie - Massenspektrometer (siehe 2.2.14) und aufgrund der Retentionsindices (siehe 2.2.15). Die quantitative Analyse wird mit Hilfe innerer Standards durchgeführt.

#### **2.2.13 Analyse der Nichtionogenen**

Die nichtionogenen Komponenten der hydrophilen Phase werden nach drei Methoden analysiert. Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie an reversed phase Materialien, IR- und NMR-Spektroskopie der getrennten Komponenten. Gaschromatographische Analyse, Identifizierung aufgrund der Massenspektren und Retentionsindices (siehe 2.2.14, 2.2.15, 2.2.16).

#### **2.2.14 Gaschromatograph-Massenspektrometer**

Eingesetzt wurde ein Gaschromatograph 5890 A mit massenselektivem Detektor 5970 B und MS-Workstation 59970 C von Hewlett-Packard. MS-Bedingungen: Scan mode, Massen-Bereich 35 bis 500 AMU. Für die MS-Workstation stand die NBS-Bibliothek (43000

Verbindungen) zur Verfügung, außerdem wurde eine eigene Bibliothek der in wassergemischten Kühlschmierstoffen enthaltenen Verbindungen erstellt.

Zwei Fused Silica Kapillarsäulen mit chemisch gebundenen Phasen unterschiedlicher Polarität fanden Verwendung (Macherey-Nagel).

Fused Silica Kapillarsäule, 10 m Länge, Innendurchmesser 0.25 mm, Belegung SE-52 chemisch gebunden, Filmdicke 0.25 µm. Temperaturprogramm: 50°C  $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$  300°C. Transferlinetemperatur: 320°C. 0.8 ml Helium/min.

Fused Silica Kapillarsäule, 10 m Länge, Innendurchmesser 0.25 mm, Belegung CW 20 M chemisch gebunden, Filmdicke 0.25 µm. Temperaturprogramm: 50°C  $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$  235 °C. Transferlinetemperatur: 235°C. 0.8 ml Helium/min.

#### **2.2.15 Gaschromatographische Analyse, Identifizierung aufgrund der Retentionsindices**

Eingesetzt wurde ein Gaschromatograph 5890 A mit GC-Workstation 5895 A von Hewlett-Packard. Die qualitative Analyse unbekannter Substanzen erfolgte aufgrund ihrer Retentionsindices. Bezug ist die homologe Reihe unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe, die unter identischen Bedingungen analysiert wurden. Durch Vergleich mit gemessenen Indices reiner definierter Substanzen, gespeichert in zwei Referenzindex-Bibliotheken, erfolgt die Identifizierung.

Zwei Fused Silica Kapillarsäulen mit chemisch gebundenen Phasen unterschiedlicher Polarität fanden Verwendung (J & W).

Fused Silica Kapillarsäule, 30 m Länge, Innendurchmesser 0.32 mm, Belegung DB-5 (SE-54) chemisch gebunden, Filmdicke 0.25 µm. Temperaturprogramm: 40°C  $\xrightarrow{3^\circ\text{C}/\text{min}}$  300°C (5 min). Säulenvordruck 35 kPa Stickstoff. FID.

Fused Silica Kapillarsäule, 25 m Länge, Innendurchmesser 0.32 mm, Belegung DB-Wax (Carbowachs 20-M) chemisch gebunden, Filmdicke 0.5 µm. Temperaturprogramm: 60°C  $\xrightarrow{2^\circ\text{C}/\text{min}}$  235°C (15 min). Säulenvordruck 35 kPa Stickstoff. FID.

Gemessen und in den Bibliotheken gespeichert wurden die Retentionsindices von 58 Carbonsäure- und Dicarbonsäureestern sowie 80 Alkoholen, Diolen und Ethern. Ferner wurden Retentionsindices von Aminen und Phenolen gespeichert.

#### **2.2.16 Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC)**

Stationäre Phase: RP-18, 5  $\mu\text{m}$  (oder 7  $\mu\text{m}$ )

Elutionsmittel: Methanol/Wasser 90/10 (oder 95/5)

Säule: Länge 250 mm, Innendurchmesser 4 mm (oder 8 mm)

Detektor: RI

#### **2.2.17 Infrarot-Spektroskopie**

Die IR-Spektren der getrennten Verbindungen wurden nach Abdampfen des Lösungsmittels mit dem IR-Spektralphotometer 157 G von Perkin-Elmer im Bereich  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $600\text{ cm}^{-1}$  als Film gemessen. Die Spektren wurden mit Vergleichsspektren reiner definierter Substanzen verglichen.

#### **2.2.18 Kernresonanz-Spektroskopie**

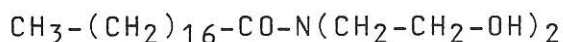
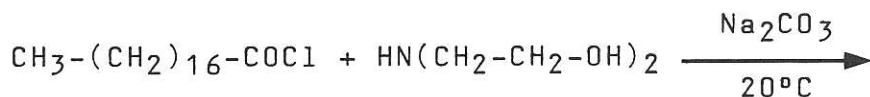
Die  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der zu identifizierenden Substanzen wurden als Lösungen in Deuteriochloroform mit einem 200 MHz-Spektrometer von Varian gemessen.

#### **2.2.19 Synthesen von Vergleichssubstanzen**

Eine Reihe von isolierten Inhaltsstoffen wassermischbarer Kühlschmierstoffkonzentrate wurden synthetisiert, um die Ergebnisse der Strukturanalyse mittels MS-, IR- und NMR-Spektroskopie abzusichern, da die Verbindungen im Chemikalienhandel nicht erhältlich waren.

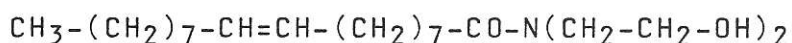
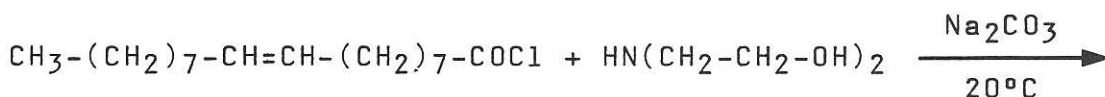
##### Stearinsäurediethanolamid

wurde durch Umsetzung von Stearinsäurechlorid (0.2 Mol) mit Diethanolamid (0.2 Mol) in benzolischer Lösung (600 ml) unter Zugabe von Natriumcarbonat (0.47 Mol) bei Raumtemperatur (6 Stunden Rührung) mit einer Ausbeute von 53% d.Th. erhalten. Die Substanz kristallisiert aus Aceton. Schmpkt.  $66\text{--}67^\circ\text{C}$ .



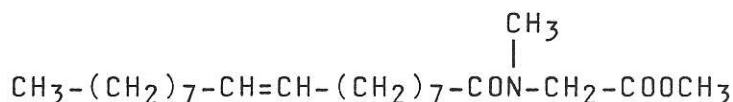
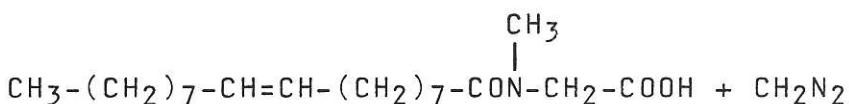
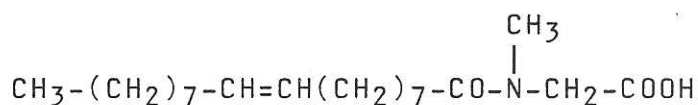
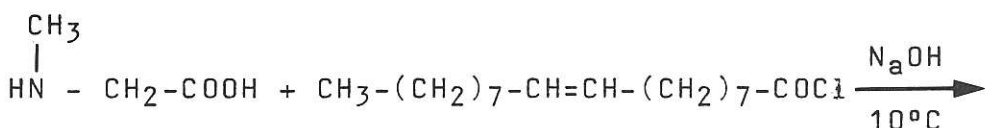
#### Ölsäurediethanolamid

wurde in analoger Weise erhalten. Die Substanz ist bei Zimmertemperatur flüssig.



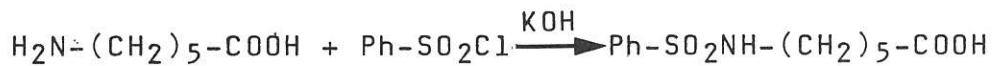
#### Ölsäuresarcosidmethylester

Sarcosin (0.17 Mol) wurde als Lösung in 10%iger wässriger Natronlauge (400 ml) mit Ölsäurechlorid (0.17 Mol) bei 10°C umgesetzt (5 Stunden Rührung). Das Reaktionsgemisch wurde angesäuert und das Rohprodukt in Ether aufgenommen. Die Säure wurde mit Diazomethan verestert und der Ester durch reverse phase Chromatographie an einer C<sub>18</sub>-Phase gereinigt. Der Ester ist bei Zimmertemperatur flüssig.

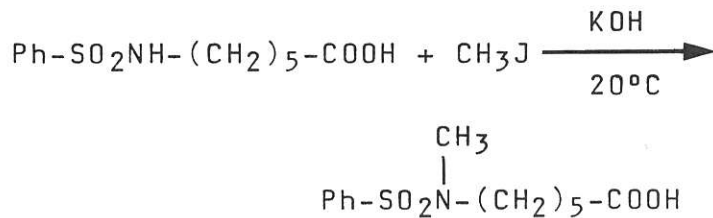


#### N-Methyl-N-[6-hexancarbonsäure-(1)]-benzolsulfonamid

6-Aminohexansäure (0.4 Mol) in 10%iger, wässriger Kalilauge (1.5 mol in 740 ml H<sub>2</sub>O) wurde mit Benzolsulfonylchlorid (0.6 Mol) bei Raumtemperatur umgesetzt (2 Stunden Rührung), dann auf 70°C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde durch Zugaben von Salzsäure ausgefällt, abfiltriert und getrocknet. Ausbeute 92% d.TH. Schmpkt. 122-123°C.

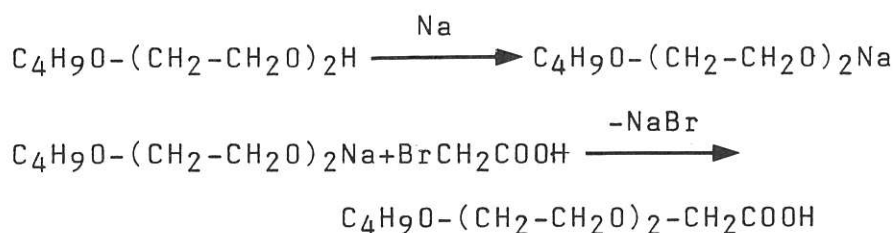


N-[6-Hexancarbonsäure-(1)]-benzolsulfonamid (0.075 Mol) wurde in ethanolischer (50% H<sub>2</sub>O, 50% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) Kalilauge, (0.30 Mol KOH) gelöst und bei Raumtemperatur mit Methyljodid (0.15 Mol) umgesetzt (30 Minuten). Ethanol wurde abdestilliert, die Reaktionslösung zur Entfernung von Nebenprodukten mit Ether extrahiert und das Rohprodukt mit Salzsäure ausgefällt. Ausbeute nach Kristallisation aus Xylol 79% d.Th.. Schmelzpkt. 59°C.



### Diethylenglycol-n-butyl-essigsäureether

Metallisches Natrium (0.25 Mol) wurde in Diethylenglycol-mono-n-butylether (1 Mol) unter Erhitzen gelöst und bei 60°C -Bromessigsäure (0.36 Mol) zugesetzt (3 Stunden Rührung), überschüssiger Diethylenglycol-mono-n-butylether wurde im Vakuum abgedampft, der Rückstand angesäuert und die Säure in Ether aufgenommen. Das Rohprodukt wurde mehrfach als Bariumsalz umgefällt. Ausbeute 90% d.Th. Die Substanz ist bei Zimmertemperatur flüssig.



### 2.3 Zusammensetzung wassermischbarer Kühlschmierstoffkonzentrate des Handels

Zwölf wassermischbare Kühlschmierstoffkonzentrate deutscher Hersteller wurden 1987/88 beschafft und analysiert. Ihre Zusammensetzung ist in den Tabellen 2 bis 13 angegeben.

Die untersuchten emulgierbaren Kühlschmierstoffe, die mineralölhaltig sind, enthalten als anionenaktive Tenside und Schmier-

fähigkeitsverbesserer Fettsäuren, im wesentlichen ungesättigte Fettsäuren als Salze von Mono-, Di- und Triethanolamin sowie in geringem Umfang von Natrium- und Kaliumhydroxid. Weitere eingesetzte anionenaktive Tenside sind Salze von synthetischen Carbonsäuren, Alkylethercarbonsäuren, Ölsäuresarcosid und Dodecylbenzolsulfonsäure. Verwendete nichtionogene Tenside sind Fettsäure-mono- und diethanolamide sowie Fettalkoholpolyglycol-ether.

Zur Gruppe der als Lösungsvermittler dienenden Komponenten zählt als wichtigste Verbindung Diethylenglycol-mono-n-butylether außerdem finden sich Triethylenglycol-mono-n-butylether, Polyethylenglycol-mono-n-butylether und andere Ether des Diethylenglycols sowie höhere Fettalkohole und Diöle.

Komponenten mit biocider Wirkung sind Benzoesäure und Borsäure bzw. Borsäure-Alkanolamin-Kondensationsprodukte. Als Antioxidantien eingesetzt werden o-Phenylphenol 2,6-Di-tert-butylphenol und 4-Methyl-2,6-di-tert-butylphenol. Als weitere Komponenten finden sich 6-Methyl-1H-benzo-triazol(1,2,3), Ethylendiamin-tetraessigsäure, Silikonöl.

Viele der aufgeführten Kühlschmierstoffbestandteile haben multifunktionelle Wirkung.

Wasserlösliche Kühlschmierstoffe, die mit Wasser echte Lösungen bilden, enthalten als Hauptkomponenten Diethylenglycol, Borsäure, N-Methyl-N-[6-hexancarbonsäure-(1)]-benzolsulfonamid, synthetische Fettsäuren sowie als Salzbildner Mono-, Di- und Triethanolamin.

Es wurde nicht geklärt, ob Borsäure in freier Form bzw. als Salz oder als Borsäure-Alkanolamin-Kondensationsprodukt vorliegt.

### 3. Mikrobieller Abbau von Kühlschmierstoffkomponenten und Kühlschmierstoffen

Der aerobe mikrobielle Abbau wassergemischter Kühlschmierstoffe und repräsentativer Vertreter in wassermischbaren Kühlschmierstoffen enthaltener Stoffgruppen durch Bakterien und Pilze wurde untersucht.

Kühlschmierstoffkonzentrate des Handels wurden als 5%ige Emulsionen bzw. Lösungen in Wasser (mit einem Zusatz von Nährsalzen) untersucht. Reine Verbindungen bzw. Gemische reiner Verbindungen wurden in Wasser (mit Zusatz von Nährsalzen) emulgiert bzw. gelöst in Konzentrationen, die in etwa denen von gebrauchsfertigen wassergemischten Kühlschmierstoffen entsprechen und mit Diethanolamin auf pH 9,2 eingestellt. Die Beimpfung erfolgte mit Mischungen von Bakterien bzw. Pilzen aus zahlreichen Arten. Die Infektion wassergemischter Kühlschmierstoffe im Betrieb dürfte ebenfalls durch eine Vielzahl von Bakterien- und Pilzarten erfolgen. Eingesetzt wurden Trockenbakterien DBC der Firma HWT-Wassertechnische Anlagen GmbH, selektierte Mikroorganismen hoher Abbauleistung sowie eine aus Einheitserde hergestellte, an Mikroorganismen reiche Suspension (Tab. 14). Für die Beimpfung mit Pilzen wurde eine Mischung aus 10 definierten Arten (Tab. 15) verwendet. Der Einsatz stets der gleichen Trockenbakterien bzw. einer definierten Pilzmischung gewährleistet eine reproduzierbare Beimpfung, wie sie für eine vergleichende Bewertung der mikrobiellen Resistenz der untersuchten Komponenten erforderlich ist. Die angegebenen Werte für die abgebauten Substanzmengen wurden nach einer Einwirkungszeit der Mikroorganismen von 20 Tagen gemessen, dieser Einwirkungszeitraum gestattet eine ausreichende Differenzierung der untersuchten Verbindungen nach Abbauresistenz. Die Konzentrationen der Lösungen bzw. Emulsionen nach Einwirkung der Mikroorganismen wurden mit Kapillar-Gaschromatographie und Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie ermittelt. Die Substanzen wurden selektiv als Individuen erfaßt, nicht durch gruppenanalytische Verfahren.



### 3.1 Experimentelle Durchführung der mikrobiellen Abbauversuche

Kühlschmierstoffkonzentrate bzw. reine, definierte Verbindungen wurden in einer Nährsalzlösung ISO-A (2.0 g NaNO<sub>3</sub>, 0.7 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0.5 g KCl, 0.5 g MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 0.3 g K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und 0.01 g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O pro Liter dest. Wasser) emulgiert bzw. gelöst. Die Kühlschmierstoffkonzentrate des Handels wurden im Verhältnis 1:20 mit der Nährsalzlösung ISO-A angesetzt. Die Emulsionen bzw. Lösungen reiner Substanzen wurden mit Diethanolamin auf pH 9.2 eingestellt. Nach Sterilisation durch Erhitzen auf 121°C im Autoklaven wurden fünfzig Milliliter der zu untersuchenden Flüssigkeiten in einen 100-ml-Erlenmeyerkolben gegeben, mit einem Milliliter einer wäßrigen Suspension von Pilzen bzw. Bakterien versetzt, die Kolben mit einem Wattebausch verschlossen und bei Zimmertemperatur (23°C) geschüttelt.

Die Beimpfung mit Pilzen erfolgte mit einem Gemisch von zehn Arten (Tab. 15). Von jeder Art wurde eine Kultur von einem Malz-Schrägagar-Röhrchen mit sterilem Wasser abgeschwemmt und durch Glaswolle filtriert. Ein Milliliter der erhaltenen Suspension enthielt 10<sup>6</sup> bis 10<sup>7</sup> Sporen der zehn Arten.

Für die Beimpfung mit Mikroorganismen des Erdbodens (Bakterien und Pilze) wurde 1 g Einheitserde Typ P in 100 ml dest. Wasser suspendiert und durch Glaswolle filtriert. Ein Milliliter dieser Suspension enthielt 10<sup>6</sup> bis 10<sup>7</sup> Keime.

Von den Trockenbakterien wurden 0,1 g in 10 ml dest. Wasser gegeben und die Suspension drei Stunden kräftig gerührt, ein Milliliter enthielt 10<sup>6</sup> bis 10<sup>7</sup> Keime.

Es wurden jeweils mindestens zwei Parallelversuche durchgeführt.

Zum Vergleich wurde ein Substanzgemisch mit infizierten, gespaltenen Emulsionen aus einer Fabrikationsanlage beimpft. Es ergaben sich keine signifikanten Unterschiede zur Beimpfung mit Trockenbakterien (Bild 8).

Als Einzelsubstanzen wurden mit zwei Ausnahmen Verbindungen hoher Reinheit eingesetzt. Die Dodecylbenzolsulfonsäure ist vom

Keryl-Typ. Das Petrolsulfonat (Na-Salz) ist ein technisches Produkt mit einem Gehalt an aromatisch gebundenem Kohlenstoff von 11%.

### **3.2 Analyse der Abbauemulsionen/-lösungen**

Die Bestimmung der Konzentrationen der Einzelkomponenten in Lösungen bzw. Emulsionen, die der Einwirkung von Pilzen und Bakterien ausgesetzt waren, erfolgte mit Gaschromatographie und/oder Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie, gegebenenfalls nach Derivatisierung, unter Verwendung innerer Standards. Die Substanzen werden hierbei selektiv als Individuen erfaßt.

Analysen und erforderliche Vortrennungen der Substanzen erfolgten in Anlehnung an die unter 2 (Analyse wassermischbarer Kühlschmierstoffe des Handels) beschriebenen Methoden.

### **3.3 Ergebnisse der mikrobiellen Abbauersuche**

Der aerobe mikrobielle Abbau wassergemischter Kühlschmierstoffe und repräsentativer Vertreter in wassermischbaren Kühlschmierstoffen enthaltener Stoffgruppen durch Bakterien und Pilze wurde untersucht. Die Ausgangskonzentrationen der Verbindungen in Wasser wurden so gewählt, daß sie denen von gebrauchsfertigen wassergemischten Kühlschmierstoffen in etwa entsprechen. Lösungen bzw. Emulsionen reiner Substanzen wurden mit Diethanolamin auf pH 9,2 eingestellt, so daß alle Säuren als Salze vorliegen. Die Kühlschmierstoffe des Handels wurden in den von den Herstellern angegebenen Konzentrationen angesetzt und ohne zusätzliche Zugabe von Diethanolamin untersucht. Das eingesetzte Wasser entspricht in seiner Zusammensetzung der Nährsalzlösung ISO-A. Die in den Bildern angegebene Abnahme der Konzentration der Komponenten wurde nach zwanzig Tagen Einwirkungszeit der Mikroorganismen gemessen, ein für die Differenzierung der Substanzen nach Abbauresistenz ausreichender Zeitraum.

#### **3.3.1 Abbau einzeln gelöster Substanzen**

Die in Bild 1 für den Abbau von Einzelkomponenten in Wasser durch Pilze wiedergegebenen Ergebnisse zeigen, daß die unge-

sättigte Ölsäure und Ölsäurediethanolamid vollständig abgebaut werden. Das gleiche gilt für Caprylsäure mit relativ kurzer Kette (C<sub>8</sub>), die als Diethanolaminsalz eine echte Lösung in Wasser bildet, während die langkettige (C<sub>18</sub>) Stearinsäure, die eine Emulsion in Wasser bildet, stabil ist. Relativ instabil gegenüber dem Angriff von Mikroorganismen sind auch Tallöl und Stearinsäurediethanolamid. - Ein Zusatz von Borsäure und Benzoesäure retardierte den mikrobiellen Abbau von Ölsäure und Caprylsäure.

Die untersuchte Dodecylbenzolsulfonsäure ist vom Keryl-Typ. Sulfonsäuren dieser Struktur werden aufgrund von Abbauprüfungen bei sehr viel geringeren Konzentrationen als biologisch "weich" eingestuft. Sie wird zu 10% abgebaut. Ein ähnliches Abbauverhalten zeigen die Benzolsulfamidocarbonsäure und Petrolsulfonat. Stabil sind Diethylenglycol, Diethylenglycol-mono-n-butylether und Diethanolamin.

Das Abbauverhalten der untersuchten Verbindungen bei Einwirkung von Bakterien (Bild 2) zeigt eine ähnliche Tendenz wie bei der Einwirkung von Pilzen. Die Abbauleistung der eingesetzten Trockenbakterien ist unterschiedlich, die Schwankungsbreite ist im Bild 2 wiedergegeben.

### **3.3.2 Abbau von Gemischen reiner Substanzen**

Stearinsäure ist als einzelne Komponente ohne Beimischung anderer Substanzen stabil gegenüber dem Angriff von Mikroorganismen (Bild 1 und 2). Die gebildete Emulsion ist gelartig. Im Gemisch mit einem Kohlenwasserstoff, Hexadecan, wird Stearinsäure dagegen abgebaut (Bild 3). Dieses Verhalten ist möglicherweise auf die feinere Verteilung der von dem Gemisch gebildeten Emulsionen zurückzuführen.

Diethylenglycol-mono-n-butylether, stabil als einzeln gelöste Komponente, wird im Gemisch mit Hexadecan und Stearinsäure durch Bakterien abgebaut (Bild 4).

Dodecylbenzolsulfonsäure im Gemisch mit Hexadecan und Ölsäure retardierte den bakteriellen Abbau der Ölsäure (Bild 5).

Stearylalkohol, ein unverzweigter, langkettiger Alkohol, gehört zu den instabilen Substanzen (Bild 6).

In Bild 7 ist der bakterielle Abbau von Komponenten einer Emulsion dargestellt, die in ihrer Zusammensetzung dem Kühlschmierstoff I (Tabelle 10) nahekommt, aber einfacher aufgebaut ist. Die Emulsionsbestandteile sind relativ stabil, was auf den Gehalt der Emulsion an Borsäure und 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol zurückgeführt werden kann. Ein vergleichsweise instabiler Bestandteil ist Ölsäure.

Zur Überprüfung der Aktivität der als Inoculum eingesetzten Trockenbakterien und des Pilzgemisches im Vergleich zur Infektion im Betrieb wurden Versuche mit infizierten, gespaltenen Emulsionen aus einer Fabrikationsanlage als Inoculum durchgeführt (Bild 8). Es konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden.

### **3.3.3 Abbau wassergemischter Kühlschmierstoffe des Handels**

Die Bestandteile eines mineralölhaltigen wassergemischten Kühlschmierstoffs (K Kühlschmierstoffkonzentrat I-Zusammensetzung Tabelle 10 - 5% in Wasser) wurden im Zeitraum von 20 Tagen relativ wenig abgebaut (Bild 9). Diese Stabilität kann auf den Gehalt an Borsäure bzw. Borsäure-Alkanolamin-Komplex und 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol zurückgeführt werden.

Der Abbau der wasserlöslichen Kühlschmierstoffe J und L (Zusammensetzung Tabellen 11 u. 13) als 5%ige Lösungen der Konzentrate in Wasser durch Mikroorganismen wurde untersucht. Die Bestandteile dieser wassergemischten Kühlschmierstoffe waren gegenüber der Einwirkung (20 Tage) von Pilzen und Bakterien vollständig stabil. Beide Kühlschmierstoffe enthalten Benzoesäure und Borsäure.

#### **4. Nachweis und Identifizierung von Mikroorganismen**

Wassergemischte Kühlschmierstoffe sind wegen ihres hohen Wassergehalts mikrobiell stark gefährdet. Das Konzentrat ist relativ keimarm. Beim Verdünnen mit Wasser gelangen dann Keime in die Emulsion. Während des Betriebes kann die Emulsion viele Mikroorganismen aufnehmen; diese können aus der Raumluft kommen, oder sie können von Verarbeitenden in den Kühlschmierstoff gelangen (Reste von Lebensmitteln, Reinigungsmittel usw.). Diese Stoffe enthalten nicht nur Mikroorganismen, sondern sie reichern die KSS mit organischen Stoffen an, so daß die Keime gute Vermehrungsmöglichkeiten haben und die Emulsionen oftmals Keimzahlen von  $10^7 \dots 10^8/\text{ml}$  aufweisen.

Aus hygienischer Sicht ist das Arbeiten mit derart infizierten Emulsionen bedenklich. Das größte Infektionsrisiko entsteht beim Umgang mit kontaminierten Bohrölemulsionen durch kleine Schnittwunden und andere Hautverletzungen an den Händen. Eiternde Entzündungen, verursacht beispielsweise durch *Staphylococcus aureus* oder *Pseudomonas aeruginosa*, Befall mit pathogenen Hefen und Pilzen können zu Hautallergien führen. Beim Einatmen von stark infizierten KSS-Nebeln können allergische oder fieberhafte Reaktionen auftreten (E. Just, 1983).

##### **4.1 Keimzahlbestimmungen**

Die Vermehrung der eingepflichten Keime wurde am Beispiel einer leicht durch Mikroorganismen abbaubaren Emulsion untersucht. (1 Gew.% Ölsäure in Nährsalzlösung ISO-A mit Diethanolamin auf pH 9.2 eingestellt). Mit der Emulsion wurden 4 Versuchsreihen angesetzt: 1) mit dem Pilzgemisch (Tab. 14), 2)...4) mit den Trockenbakterien DBC A, H-1 und R-5. Mit jeder der 4 Einsaaten wurden 25 Schüttelkölbchen der Emulsion angesetzt. Nach 24 Stunden, 3, 6(7), 9, 11, 14, 17(18), 21, 24 und 26 Tagen wurde ein Kölbchen für die Keimzahlbestimmung entnommen. Es wurden dann jeweils Verdünnungsreihen angesetzt ( $10^{-2} \dots 10^{-6}$ ), von denen je 1 ml auf Malz-Agar (für die Bestimmung der Pilzanzahl) bzw. Standard-I-Nähr-Agar (für die Bestimmung der Bakterienanzahl) ausgestrichen wurde. Anschließend wurden die Malz-Agar-

Schalen bei 22...24°C aufgestellt und nach einer Woche ausgewertet, die Standard-I-Nähr-Agar-Schalen wurden bei der gleichen Temperatur aufgestellt und nach 3 Tagen und nach einer Woche ausgewertet. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 16 enthalten.

#### **4.2 Identifizierung von Mikroorganismen**

Die heute international meist verwendete Nomenklatur der Bakterien ist in "Bergey's Manual of Determinative Bacteriology" enthalten, das immer wieder auf den neuesten Stand der Wissenschaft gebracht wird (z.Z. gültig ist die 9. Neuauflage von 1984). Drei Klassen wurden unterschieden:

Klasse I = Freilebende Bakterien; sie lassen sich fast alle auf unbelebten Nährböden anzüchten

Klasse II = Obligat intrazellulär sich vermehrende Bakterien

Klasse III = Bakterien ohne Zellwand.

G. Pulverer (1988) hat nach Bergey's Manual eine vereinfachte Klassifizierung der medizinisch wichtigen Bakterien vorgenommen, von denen hier nur diejenigen der Klasse I interessieren, da die anderen Klassen nicht in Betracht kommen.

Die Keime in zwei ausgewählten mit Erde beimpften Emulsionen/Lösungen wurden nach 19-tägiger Schüttelkultur bestimmt.

##### **4.2.1 Methodik der Identifizierung von Bakterien**

Die auf dem Agar ausgewachsenen Kolonien wurden zunächst makroskopisch betrachtet. Von denjenigen, die aufgrund von Kolonieförmigkeit und -farbe am häufigsten vertreten waren, wurde je eine Kolonie in Reinzucht genommen. Diese Kultur wurde zwecks morphologischer Einteilung (Kokken, Stäbchen, Spiralförmige) mikroskopiert. Dann erfolgte die Gram-Färbung zwecks Einteilung der Bakterien in Gram + und Gram -. Hierfür ist der Aufbau der Zellwand ausschlaggebend: Gram-positive Zellen halten den Farbstoff-Jod-Komplex zurück und bleiben blau, Gram-negative Zellen werden durch Alkohol entfärbt. Ein weiterer Schritt zur Vordifferenzierung der Bakterien ist die Durchführung des "Oxydase"- und des "Katalase"-Tests.

Oxydasebildung: (Cytochrom-)Oxydase katalysiert in Anwesenheit von Sauerstoff die Oxidation der reduzierten Cytochrome. Sie kommt hauptsächlich bei obligaten Aerobiern vor und stellt ein wichtiges Klassifizierungsmerkmal dar. Durch den vom Ferment katalysierten Elektronentransport von Elektronendonatoren in den Bakterien zu gewissen Redoxfarbstoffen erfahren diese eine charakteristische Farbänderung (Hallmann, L. und Burkhardt, F., 1974). Oxydase-positiv sind z.B. Aeromonas-, Pseudomonas- und Alcaligenes-Arten, Oxydase-negativ z.B. Enterobacteriaceae, alle Anaerobier, Staphylococcus- und bestimmte Pseudomonas-Arten.

Katalasebildung: Katalase, ein eisenporphyrinhaltiges Ferment, versetzt die aeroben Mikroorganismen in die Lage, das beim Stoffwechsel entstehende toxische Wasserstoffperoxid in Wasser und Sauerstoff zu zerlegen. Katalase-positiv sind z.B. Staphylococcus- und Micrococcus-Arten, Katalase-negativ z.B. Streptococcus- und Diplococcus-Arten.

Das weitere Vorgehen soll an einem Beispiel erläutert werden: Liegt nach den bisherigen Untersuchungen ein Gram-negatives, Oxydase-negatives Stäbchen vor, wird die weitere Identifizierung nach dem "API-Identifizierungs-System 20 E" vorgenommen. Dies ist ein miniaturisiertes System zur Identifizierung von Enterobacteriaceen und anderer Gram-negativer Stäbchen mit Hilfe von 23 standardisierten biochemischen Reaktionen (z.B. Nachweis von Fermentation/Oxidation verschiedener Zucker, H<sub>2</sub>S-Produktion, Citratabbau, Acetoinproduktion usw.). Der API-20 E-Streifen besteht aus Mikroröhrchen, in denen sich die verschiedenen Substrate in dehydrierter Form befinden. Die Röhrchen werden mit der zu untersuchenden Bakteriensuspension beimpft, welche die Substrate löst. Die biochemischen Reaktionen können anhand von Farbumschlägen abgelesen werden. Die Ablesung dieser Reaktionen erfolgt mit Hilfe der Ablesetabelle; die Identifizierung erhält man entweder mit Hilfe des Analytischen Profil-Indexes oder der APILAB-Diskette.

Das Schema des Vorgehens zur Identifizierung von Bakterien ist in Tabelle 17 angegeben.

#### 4.2.2 Nachgewiesene Mikroorganismen

Zwei Lösungen wurden mit Erdaufschwemmung beimpft und die nach 19-tägiger Schüttelkultur entwickelten Mikroorganismen identifiziert.

Lösung A (1 Gew.% Polyethylenglycol 200 in wässriger Nährsalzlösung ISO-A mit Diethanolamin auf pH 9.2 eingestellt). Folgende Organismen wurden identifiziert: *Pseudomonas fluorescens*, *Ps. putida*, *Ps. stutzeri*, *Ps. mendocina*, *Ps. paucimobilis*, *Ps. cepacia*, *Ps. vesicularis*, *Micrococcus lylae*, *Staphylococcus haemolysans*, *Trichosporon beigilii*, *Agrobacterium radiobacter*, *Moraxella* sp..

Lösung B (0.1 Gew.% Caprylsäure in wässriger Nährsalzlösung ISO-A mit Diethanolamin auf pH 9.2 eingestellt): *Pseudomonas paucimobilis*, *Ps. stutzeri*, *Ps. luteola*, *Staphylococcus xylois*, *Staph. epidermidis*, *Staph. warneri*, *Cryptococcus laurentii*, *Candida ciferrii*, *Trichosporon beigilii*, *Rhodotorula glutinis*, *Bacillus circulans*.

#### 4.2.3 Pathogenität der identifizierten Mikroorganismen

Bakterien: Bei den Identifizierungen wurde in erster Linie die Gattung *Pseudomonas* - mit 8 verschiedenen Arten - festgestellt; zwei Arten davon, *Ps. aeruginosa* und *Ps. fluorescens*, nennt G. Pulverer in seiner Tabelle als "medizinisch wichtige" Bakterien. *Pseudomonaden* sind als Freilandsaprophyten weit verbreitet. Es handelt sich um anspruchslose, sehr widerstandsfähige Mikroorganismen, welche beim Menschen Infektionen hervorrufen können.

*Staphylococci* findet man beim Menschen und bei vielen Tieren in der normalen Körperflora. Man unterscheidet hier zwischen der pathogenen Art *Staph. aureus* und den fakultativ pathogenen *Staphylococci*. Vier Arten wurden identifiziert: *Staph. warneri*, *Staph. haemolysans*, *Staph. xylois* und *Staph. epidermidis*.

Von der Gattung *Flavobacterium* wurden 2 Arten isoliert, von denen *Fl. meningosepticum* eine menschenpathogene Art ist (L. Hallmann und F. Burkhardt, 1974), die bei Neugeborenen Meningitis hervorrufen kann.



Von Micrococcus, Agrobacterium, Bacillus und Moraxella wurde jeweils eine Art identifiziert, die medizinisch kaum von Bedeutung ist.

Hefen und hefenartige Organismen: Von der Gattung Candida wurden 2 Arten identifiziert, von den Gattungen Cryptococcus, Rhodotorula und Trichosporon je eine Art, die nicht als menschenpathogen anzusehen sind.

## 5. Literatur

M. Arnold u. R. Schweisfurth

Untersuchungen zur quantitativen selektiven Bestimmung von Bakterien und Pilzen in wassergemischten Kühlschmierstoffen  
Schmiertechnik und Tribologie 23, (1976) 85-88

J.H. Atkinson u. F.H. Newth

Microbiological Transformation of Hydrocarbons  
Microbiology, The Institute of Petroleum, London 1968,  
Herausgeber P. Hepple

J.O. Cookson

An introduction to cutting fluids  
Tribol. Int. 10, 1977, 5-11

L.C. Daugherty

The Growth of Pseudomonas Aeruginosa on Glycols of Industrial Importance  
Lubrication Engineering 36, (1980) 718-723

S. Foxall-Vanaken, J.A. Brown, Jr., W.J. Young, I. Salmeen,  
T. McClure, S. Napier, Jr. u. R.H. Olsen

Common Components of Industrial Metal-Working Fluids as Sources of Carbon for Bacterial Growth  
Applied and Environmental Microbiology 51, (1986) 1165-1169

E. Getto

Eine neue Situation bei wasserlöslichen Kühlschmierstoffen -  
Kann man Formaldehyd-Konservierungsmittel und Nitrit noch  
verantworten?

5. Internationales Kolloquium 14. bis 16. Januar 1986  
Additive für Schmierstoffe und Arbeitsflüssigkeiten  
Herausgeber W.J. Bartz, 11.2-1 bis 11.2-3

P.H. Hernandez, J.C. Larsen u. C.R. Petersen

The Various Factors Involved in Developing a Microbial-Resistant Aqueous Cutting Fluid  
Lubrication Engineering 41, (1985) 425-429

E.C. Hill

The Current State of the Art on Chemical and Physical Anti-microbial Measures

3. Internationales Kolloquium 12.-14. Januar 1982

Schmierstoffe in der Metallbearbeitung

Herausgeber W.J. Bartz u. J. Wolff, 82.1-82.4

E.C. Hill, O. Gibbons u. P. Davies

Biocides for use in oil emulsions

Tribology Intern. 9 (1976), 121-130

G.H.M. Holtzman, H.W. Rossmore, E. Holodnik u. M. Weintraub

Interrelationships Between Biodeterioration, Chemical

Breakdown, and Function in Soluble Oil Emulsions

Developments in Industrial Microbiology 23, (1982) 207-216

R.P. Hunz

Water-Based Metalworking Lubricants

Lubrication Engineering 40, (1984) 549-553

R.D. King

Harmful Effects and Control of Microbial Populations

Encountered in Metalworking Fluids

3. Internationales Kolloquium 12.-14. Januar 1982

Schmierstoffe in der Metallbearbeitung

Herausgeber W.J. Bartz u. J. Wolff, 83.1-83.6

J. Leder u. M.R. Russow

Biocide Usage in Metalworking Fluids:

The Effect of Treatment Patterns on Efficacy

Lubrication Engineering 45, (1989) 217-220

J.P. Legeron u. B. Biron

Microbiological Considerations in Metal Cutting Fluids

6. Internationales Kolloquium 12.-14. Januar 1988

Industrieschmierstoffe - Eigenschaften, Anwendungen, Entsorgung

Herausgeber W.J. Bartz, 21.4-1 - 21.4-12

H. Lingman

Wassergemischte Kühlschmierstoffe - Einfluß von Mikroorganismen auf den Verbrauch

3. Internationales Kolloquium 12.-14. Januar 1982  
Schmierstoffe in der Metallbearbeitung  
Herausgeber W.J. Bartz u. J. Wolff, 80.1-80.3

J. Müller

Additive in Kühlschmierstoffen, vor allem wassermischbarer.  
Auswahl nach Anforderungsprofilen der metallverarbeitenden  
Industrie

5. Internationales Kolloquium 14.-16. Januar 1986  
Additive für Schmierstoffe und Arbeitsflüssigkeiten  
Herausgeber W.J. Bartz, 11.1-1 - 11.1-16

J. Müller

Anforderungen an wassermischbare bzw. wassergemischte Kühl-  
schmierstoffe - Theorie und Praxis  
Tribologie und Schmierungstechnik 4, (1985) 222-232

J.R. Quayle

Biochemistry of Hydrocarbons  
Microbiology, The Institute of Petroleum, London 1968,  
Herausgeber P. Hepple

E. Rietschel

Schmierstoffe und Kühlschmierstoffe  
Ursache von Schädigungen am menschlichen Hautorgan, Erfahrungen  
aus der betriebsärztlichen Praxis  
3. Internationales Kolloquium 12.-14. Januar 1982  
Schmierstoffe in der Metallbearbeitung  
Herausgeber W.J. Bartz u. J. Wolff, 83.1-83.6

E. Rietschel

Rückwirkung von Schmierstoffen und Kühlschmierstoffen auf die  
menschliche Haut  
Schmiertechnik und Tribologie 28, (1981) 78-81

E. Rietschel

Schmierstoffe und Kühlschmierstoffe - Ursache von Schädigungen  
am menschlichen Hautorgan  
Tribologie und Schmierungstechnik 32, (1985) 289-292

W. Schaper

Additive für Kühlschmierstoffe für die spanende Metallbearbeitung

Tribologie und Schmierungstechnik 30, (1983) 6-11

T. Scheidt u. R. Schweisfurth

Verhalten von pathogenen Mikroorganismen in Kühlschmierstoffen  
Tagung der Sektion I der Deutschen Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie, Saarbrücken 1980

R. Schweisfurth

Mikrobiologie der Kühlschmierstoffe - Biodeterioration und Hygiene

Tribologie und Schmierungstechnik 32, (1985) 352-356

R. Schweisfurth u. G.W. Weirich

Mikrobiologie der Kühlschmierstoffe

Tribologie und Schmierungstechnik 36, (1989) 172-176

R. Schweisfurth

Grundlagen zur Mikrobiologie der wasserlöslichen Kühlschmierstoffe in der Metallindustrie

Seifen-Öle-Fette-Wachse 106, (1980) 77-80 und 139-142

R. Schweisfurth

Mikroorganismen und Kühlschmierstoffe: Versuch zur Definierung von Begriffen

Material und Organismen 19, (1984) 23-32

Shell Emulsions Handbuch

Deutsche Shell AG Hamburg

Herausgeber G. Zwingmann, F. Günther u. K.-H. Hinrichs

J.L. Shennan

Selection and evaluation of biocides for aqueous metal-working fluids

Tribology Intern. 16, (1983) 317-330

C.J. Spuij

Toxicological Data of Cutting Fluids - A Common Sense Approach  
3. Internationales Kolloquium 12.-14. Januar 1982

Schmierstoffe in der Metallbearbeitung  
Herausgeber W.J. Bartz u. J. Wolff, 84.1-8.4.

P. Studt, W. Kerner u. T. Win  
Mikrobieller Abbau wichtiger Bestandteile wassermischbarer  
Kühlschmierstoffe  
6. Internationales Kolloquium 12.-14. Januar 1988  
Industrieschmierstoffe - Eigenschaften, Anwendungen, Entsorgung  
Herausgeber W.J. Bartz, 21.3-1 - 21.3-8

P. Studt, W. Kerner u. T. Win  
Mikrobieller Abbau wichtiger Bestandteile wassergemischter  
Kühlschmierstoffe  
Tribologie u. Schmierungstechnik 35, (1988) 312-314

P. Studt, W. Kerner u. T. Win  
Deterioration of important compounds in waterbased metalworking  
lubricants by microorganisms  
Proceedings 5<sup>th</sup> International Congress On Tribology, EUROTRIB,  
Helsinki 1989  
Herausgeber K. Holmberg u. I. Nieminen  
Volume 1, 382-387

Verordnung über die Abbaubarkeit anionischer und nichtionischer  
grenzflächenaktiver Stoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln,  
vom 30. Januar 1977, Bundesgesetzblatt 1977, Teil 1

## 6. Dank

Verfasser dankt Frau Gabriele Wagner für die Durchführung mikrobiologischer Untersuchungen, Herrn Walter Peroncini und Herrn Heiko Rose für Analysen und Synthesen, dem BMFT für die finanzielle Förderung der Arbeit.

**Tabelle 1: Analysenschema für wassermischbare Kühlschmierstoffe**

Trennung hydrophober/hydrophiler Anteil durch Flüssig-Flüssig-Verteilung zwischen n-Hexan und Methanol (90%ig).

Trennung des hydrophilen Anteils in Kationen, Anionen und nichtionogene Komponenten mittels Ionenaustauschern.

Elementaranalyse des Konzentrats und der Fraktionen.

Potentiometrische Bestimmung der Basen.

Auftrennung in die Einzelkomponenten - gegebenenfalls nach Derivatisierung - mittels HPLC.

IR- und NMR-Spektroskopie der getrennten Verbindungen.

Trennung mittels GC, gegebenenfalls nach Derivatisierung. Identifizierung der Einzelkomponenten durch Massenspektroskopie (GC-MS) und Retentionsindices.

**Tabelle 2 : Kühlschmierstoffkonzentrat A (emulgierbar), Zusammensetzung**

Bestandteile	Gew. %
Mineralöl	60.0
Linolsäure	4.3
Ölsäure	2.1
Palmitinsäure	0.4
Stearinsäure	0.3
Eicosansäure	0.2
Erucasäure	0.1
Abietinsäureabkömmlinge	1.4
Ungesättigte und gesättigte Fettsäuremonoethanolamide	2.5
Ungesättigte und gesättigte Fettsäurediethanolamide	1.5
Dodecylbenzolsulfonsäure	8.4
Diethylenglycol-mono-n-butylether	1.0
Polyethylenglycol-mono-n-butylether	3.0
Tetradecanol	2.7
Monoethanolamin	2.0
Diethanolamin	2.4
Triethanolamin	0.8
Na +	2.1
Borsäure	0.8
Benzoessäure	Rest
Wasser	

**Tabelle 3 : Kühlschmierstoffkonzentrat B (emulgierbar), Zusammensetzung**

Bestandteile	Gew. %
Mineralöl	23.0
Linolsäure	0.7
Ölsäure	0.5
Gesättigte und ungesättigte Fettsäuren (>18)	0.5
Abietinsäure und Dehydroabietinsäure	1.0
Isononansäure	2.0
Oleylalkoholpolyglycoether	2.5
Oleylalkohol	2.6
1-Hexadecanol	0.3
1, 10-Decandiol	1.5
Dipropylenglycol	2.5
Monoethanolamin	17.2
Diethanolamin	0.5
Triethanolamin	3.7
Borsäure	Rest
Wasser	



Tabelle 4 : KÜhlschmierstoffkonzentrat C  
(emulgierbar), Zusammensetzung

Bestandteile	Gew. %
Mineralöl	42.5
Linolsäure	2.6
Ölsäure	2.5
Isocapronsäure	0.7
Eicosensäure	0.5
Behensäure	0.4
Stearinsäure	0.4
Palmitinsäure	0.2
Arachinsäure	0.2
Linolensäure	0.2
Alkylethercarbonsäuren	0.6
Ölsäuremonoethanolamid	1.5
Ölsäurediethanolamid	0.4
Oleylalkohol	0.4
Eicosanol	0.3
Hexadecanol	0.2
Ethylenglycololeylether	0.3
Ethylenglycolhexadecylether	0.2
Diethylenglycolhexadecylether	0.4
Diethylenglycololeylether	0.4
Triethylenglycolhexadecylether	0.5
Triethylenglycololeylether	0.4
Diethylenglycol-mono-n-butylether	8.5
Monoethanolamin	1.4
Diethanolamin	14.2
Na +	0.2
K +	1.2
Borsäure	2.5
o-Phenylphenol	0.2
Wasser	Rest

Tabelle 5 : KÜhlschmierstoffkonzentrat D  
(emulgierbar), Zusammensetzung

Bestandteile	Gew. %
Mineralöl	57.0
Ölsäure	3.0
Linolsäure	2.1
Stearinsäure	0.3
Palmitinsäure	0.2
Heneicosensäure	0.2
Arachinsäure	0.1
Abietinsäureabkömmlinge	4.4
Palmitinsäuremonoethanolamid	2.1
Ölsäuremonoethanolamid	
Ölsäurediethanolamid	
Stearinsäurediethanolamid	
Fettsäurediethanolamide (C6-C8)	0.8
Fettalkoholethoxylate	2.3
Diethylenglycol-mono-n-butylether	4.4
Monoethanolamin	1.3
Diethanolamin	9.6
Triethanolamin	0.6
N, N'-Dimethylethylendiamin	0.1
Na +	0.3
K +	0.1
2,6-Di-tert.-butylphenol	0.2
Wasser	Rest

Tabelle 6 : Kühlschmierstoffkonzentrat E  
(emulgierbar), Zusammensetzung

Bestandteile	Gew. %
Mineralöl	58.0
Chlorparaffin (50% Cl)	12.0
Linolsäure	3.3
Ölsäure	2.0
Eicosadiensäure	0.9
Eicosatriensäure	0.8
Eicosensäure	0.4
Eicosansäure	0.4
Stearinsäure	0.3
Palmitinsäure	0.1
Abietinsäureabkömmlinge	3.5
Ölsäuresarcosid	0.1
Alkylethercarbonsäuren	0.1
Monoethanolamin	0.1
Diethanolamin	0.4
Triethanolamin	0.1
Na+	0.6
o-Phenylphenol	1.3
Ethylendiamintetraessigsäure	0.1
Wasser	Rest

Tabelle 7 : Kühlschmierstoffkonzentrat F  
(emulgierbar), Zusammensetzung

Bestandteile	Gew. %
Mineralöl	43.8
Ölsäure	4.7
Linolsäure	2.6
Palmitinsäure	0.7
Palmitelaidinsäure	0.6
Abietinsäureabkömmlinge	2.3
Ölsäuremonoethanolamid	2.5
Palmitinsäuremonoethanolamid	0.6
Ölsäurediethanolamid	0.1
Alkylethercarbonsäuren	0.9
Diethylenglycol-mono-n-butylether	3.4
Polyethylenglycol (2-8 Ethoxygruppen)	3.2
Monoethanolamin	5.0
Diethanolamin	5.0
Na+	0.1
Borsäure	7.0
Wasser	Rest

Tabelle 8 : Kühlschmierstoffkonzentrat G  
(emulgierbar), Zusammensetzung

Bestandteile	Gew. %
Mineralöl	41.0
Linolsäure	5.0
Ölsäure	4.9
Palmitinsäure	0.8
Stearinsäure	0.4
Palmitelaidinsäure	0.2
Eicosensäure	0.2
Arachinsäure	0.1
Wristinsäure	0.1
Dodecensäure	0.1
Abietinsäureabkömmlinge	2.0
Fettsäurediethanolamid (Hauptanteil: Ölsäurediethanolamid)	9.4
Polyethylenglycol-mono-n-butylether (3-6 Ethoxygruppen)	3.0
Diethylen-mono-n-butylether	2.9
Butoxyethanol	0.7
Monoethanolamin	0.7
Diethanolamin	17.0
Triethanolamin	2.2
Na+	0.3
K+	1.1
Borsäure	3.4
Benzoessäure	0.2
12-Hydroxystearinsäure	0.2
Ethylendiamintetraessigsäure	0.2
Wasser	Rest

Tabelle 9 : Kühlschmierstoffkonzentrat H  
(emulgierbar), Zusammensetzung

Bestandteile	Gew. %
Mineralöl1	43.8
Ölsäure	0.9
Linolsäure	0.7
Palmitinsäure	0.7
Linolensäure	0.14
Stearinsäure	0.1
Ölsäurediethanolamid	5.4
Alkylethercarbonsäuren (Alkyl = C12)	0.2
Hexadecanol	2.3
Triethylenglycol-mono-n-butylether	1.0
Diethanolamin	20.0
Na+	6.4
Borsäure	6.6
Wasser	Rest

Tabelle 10 : Kühlschmierstoffkonzentrat I  
(emulgierbar), Zusammensetzung

Bestandteile	Gew. %
Mineralöl1	22.0
Erucasäure	2.6
Ölsäure	2.4
cis-11-Eicosensäure	0.9
Myristinsäure	0.7
Palmitinsäure	
Palmitelaidinsäure	0.6
Stearinsäure	0.3
Isononansäure	1.5
Ölsäuresarcosid	2.9
Diethylenglycol-mono-n-butylether	7.5
1, 10-Decandiol	0.2
1, 14-Tetradecandiol	
Monoethanolamin	0.2
Diethanolamin	13.0
Triethanolamin	7.4
Borsäure	5.4
4-Methyl-2, 6-di-tert.-butylphenol	0.4
Imidazolderivat	0.5
Siliconöl	Spuren
Wasser	Rest



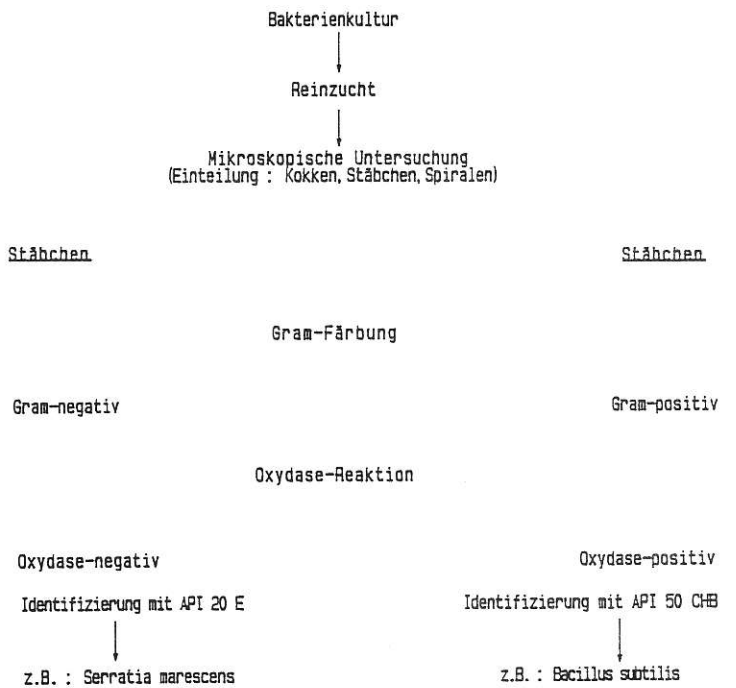
Tabelle 16 : Zeitliche Entwicklung der Keimzahl pro Milliliter in einer leicht abbaubaren Emulsion

(1 Gew.-% Ölsäure in Nährsalzlösung ISO-A mit Diethanolamin auf pH 9.2 eingestellt).

Dauer (Tage)	Pilze/ml	Bakterien 'DBC plus'/ml		
		Typ A	Typ H-1	Typ R-5
1	22.000	1.000.000	12.000	11.000.000
3	3.000	41.000.000	26.000.000	208.000.000
6	1.150	n. u.*	21.000.000	95.000.000
7	700	150.000.000	72.000.000	300.000.000
9	150	500.000.000	950.000.000	n. u.*
11	300	500.000.000	360.000.000	n. u.*
14	200	12.000.000	90.000.000	50.000.000
17	100	100.000.000	212.000.000	n. u.*
18	250	n. u.*	250.000.000	48.000.000
21	200	296.000.000	100.000.000	n. u.*
24	n. u.*	5.500.000	90.000.000	4.780.000
26	n. u.*	3.000.000	70.000.000	5.600.000

\* n. u. = nicht untersucht

Tabelle 17 : Schema zur Identifizierung von Bakterien mit 2 Beispielen



Die Angabe Wasser in den Bildern 1 bis 9 bedeutet wässrige Nährsalzlösung [SD-A]

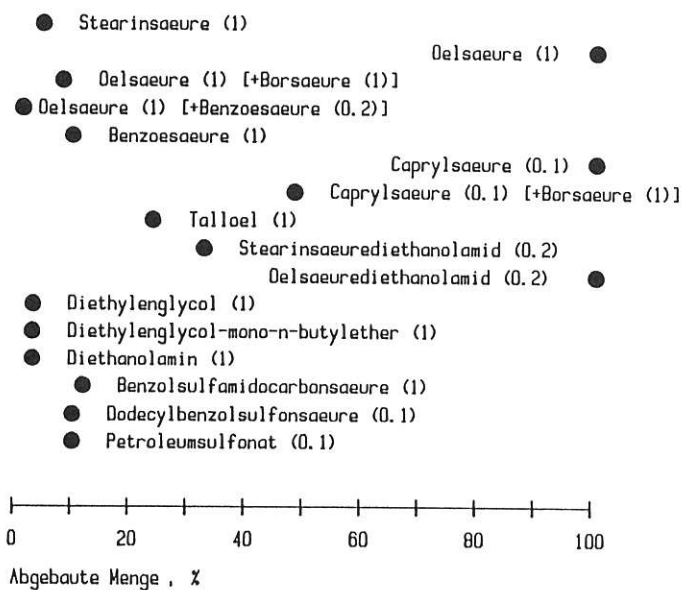


Bild 1: Abbau von einzelnen Verbindungen in Wasser (pH 9.2) durch Pilze nach 20 Tagen. Angaben in ( ), Ausgangskonzentration der Komponenten, Gew.%.  
-----

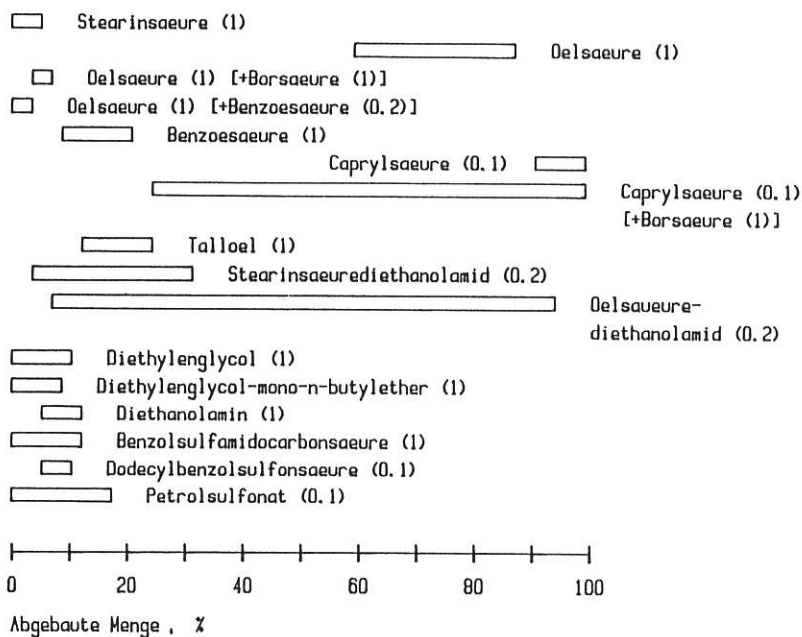


Bild 2: Abbau von einzelnen Verbindungen in Wasser (pH 9.2) durch Bakterien nach 20 Tagen. Angaben in ( ), Ausgangskonzentration der Komponenten, Gew.%.  
-----

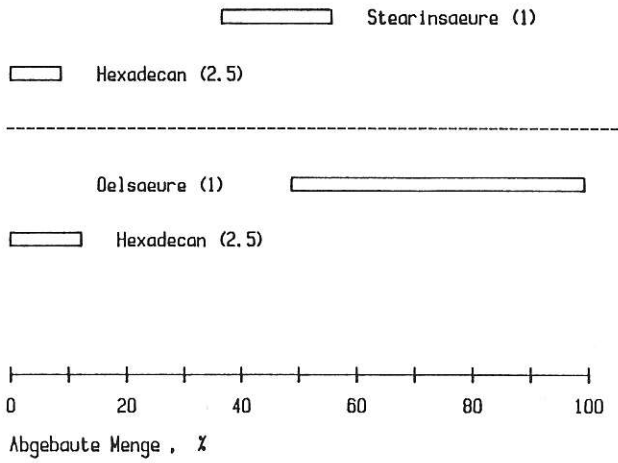


Bild 3 : Abbau von Substanzgemischen in Wasser (pH 9.2) durch Bakterien nach 20 Tagen. Angaben in ( ), Ausgangskonzentration der Komponenten, Gew.%.

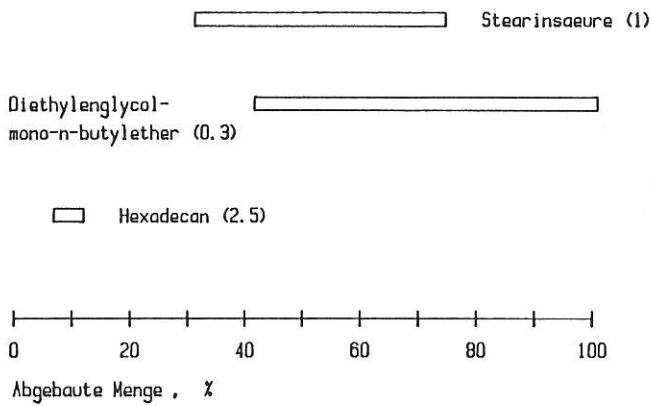


Bild 4 : Abbau eines Substanzgemisches in Wasser (pH 9.2) durch Bakterien nach 20 Tagen. Angaben in ( ), Ausgangskonzentration der Komponenten, Gew.%.

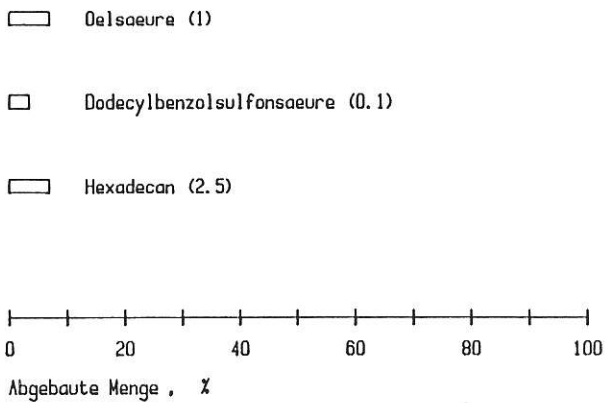


Bild 5 : Abbau eines Substanzgemisches in Wasser (pH 9.2) durch Bakterien nach 20 Tagen. Angaben in ( ), Ausgangskonzentration der Komponenten, Gew.%.

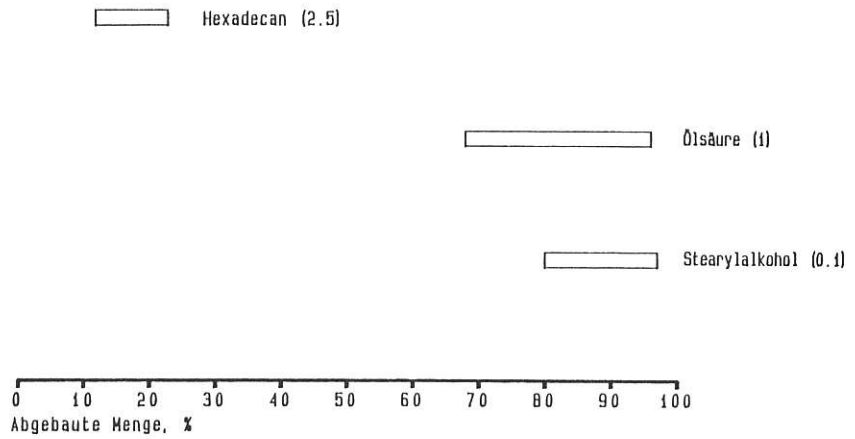


Bild 6 : Abbau eines Substanzgemisches in Wasser (pH 9.2) durch Bakterien nach 20 Tagen. Angaben in ( ), Ausgangskonzentration der Komponenten, Gew. %.

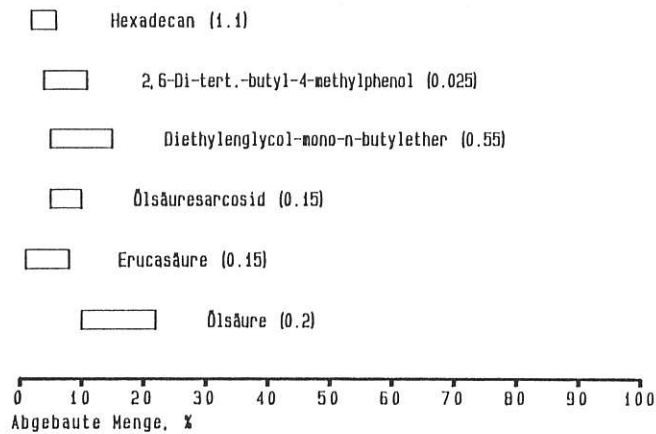


Bild 7 : Abbau eines Substanzgemisches in Wasser (pH 9.2) durch Bakterien nach 20 Tagen. Angaben in ( ), Ausgangskonzentration der Komponenten, Gew. %.

Weitere Bestandteile des Gemisches: Diethanolamin (0.65), Triethanolamin (0.37), Borsäure (0.3).

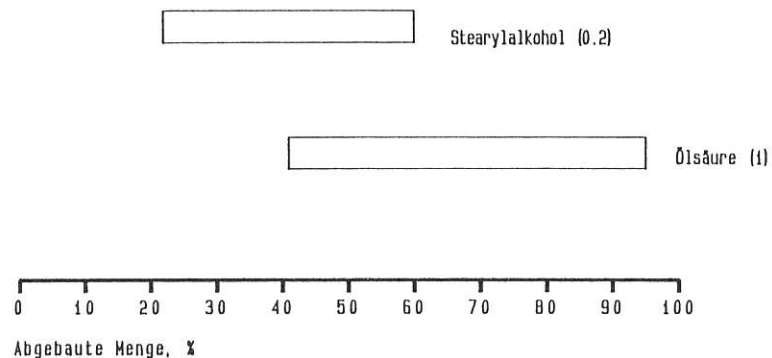
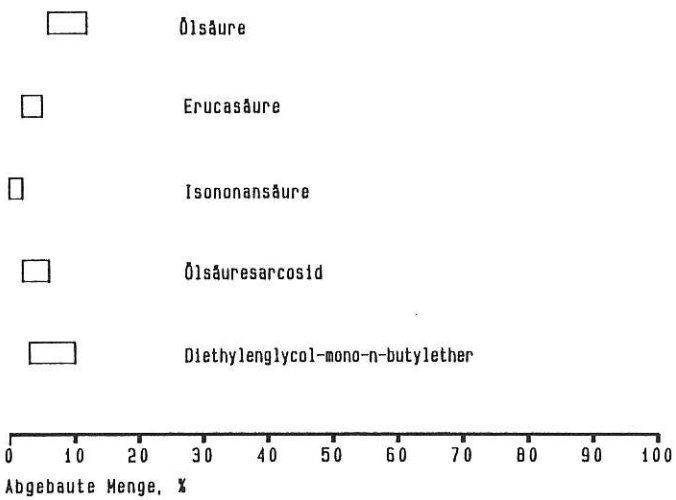


Bild 8 : Abbau eines Substanzgemisches in Wasser (pH 9.2) nach 20 Tagen. Angaben in ( ), Ausgangskonzentration der Komponenten, Gew. %.

Beimpfung mit infizierten, gespaltenen Emulsionen aus der Fabrikation





-----  
 Bild 9 : Abbau von Bestandteilen des Kühlschmierstoffs I  
 (5 % in Wasser) durch Bakterien in 20 Tagen.

(Zusammensetzung des Kühlschmierstoffkonzentrats I in Tabelle 10).

## Anhang (Veröffentlichungen)

P. Studt, W. Kerner und T. Win  
Mikrobieller Abbau wichtiger Bestandteile wasser-  
gemischter Kühlschmierstoffe  
Tribologie und Schmierungstechnik 35, (1988) 312-314

P. Studt, W. Kerner und T. Win  
DETERIORATION OF IMPORTANT COMPOUNDS IN  
WATERBASED METALWORKING LUBRICANTS BY  
MICROORGANISMS  
PROCEEDINGS 5th INTERNATIONAL CONGRESS ON  
TRIBOLOGY EUROTRIB 89 HELSINKI  
Herausgeber: K. Holmberg und I. Nieminen  
Volume 1 / 382-387

# Mikrobieller Abbau wichtiger Bestandteile wassergemischter Kühlschmierstoffe

P. Stedt, W. Kerner und T. Win,  
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin

Wassergemischte Kühlschmierstoffe werden durch Mikroorganismen angegriffen. Der Verbrauch wichtiger Kühlschmierstoffbestandteile und die Stoffwechselprodukte der Mikroorganismen bewirken Emulsionsspaltung, Entwicklung übler Gerüche, Rostbildung, Verfärbungen. Pathogene Keime können sich vermehren. Das vorzeitige Unbrauchbarwerden der Kühlschmierstoffe ist verbunden mit einem erhöhten Anfall von Emulsionen, die entsorgt werden müssen. Durch Auswahl geeigneter Grundsubstanzen müssen gegenüber mikrobieller Zerstörung widerstandsfähigere Emulsionen entwickelt werden. Der Einsatz von Konservierungsmitteln, Bakteriziden und Fungiziden hat erhebliche Nachteile [1, 2], da diese Verbindungen teilweise toxisch sind.

## 1. Einführung

Wassermischbare Kühlschmierstoffe werden analysiert, um einen Überblick über die Zusammensetzung zur Zeit eingesetzter Produkte zu gewinnen. Der aerobe mikrobielle Abbau repräsentativer Vertreter in wassermischbaren Kühlschmierstoffen enthaltener Stoffgruppen durch Bakterien und Pilze wird untersucht. Die Verbindungen werden in Wasser gelöst bzw. emulgiert in Konzentrationen, die denen von gebrauchsfertigen wassergemischten Kühlschmierstoffen entsprechen, und mit Diethanolamin auf pH 9,2 eingestellt. Die Beimpfung erfolgt mit Mischungen von Bakterien bzw. Pilzen aus zahlreichen Arten. Die Infektion wassergemischter Kühlschmierstoffe im Betrieb dürfte ebenfalls durch eine Vielzahl von Bakterien- und Pilzarten erfolgen. Eingesetzt werden Trockenbakterien DBC der Firma HWT-Wassertechnische Anlagen GmbH, selektierte Mikroorganismen hoher Abbauleistung sowie eine aus Einheitserde hergestellte, an Mikroorganismen reiche Suspension (Tab. 2). Für die Beimpfung mit Pilzen wird eine Mischung aus 10 definierten Arten (Tab. 3) verwendet. Der Einsatz stets der gleichen Trockenbakterien bzw. einer definierten Pilzmischung gewährleistet eine reproduzierbare Beimpfung, wie sie für eine vergleichende Bewertung der mikrobiellen Resistenz der untersuchten Komponenten erforderlich ist. Die angegebenen Werte für die abgebauten Substanzmengen werden nach einer Einwirkungszeit der Mikroorganismen von 20 Tagen gemessen, dieser Einwirkungszeitraum gestattet eine ausreichende Differenzierung der untersuchten Verbindungen nach Abbauresistenz. Die Konzentrationen der Lösungen bzw. Emulsionen werden mit Kapillar-Gaschromatographie und

Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie ermittelt. Die Substanzen werden selektiv als Individuen erfaßt, nicht durch gruppenanalytische Verfahren.

## 2. Experimentelle Durchführung

### 2.1 Analyse wassermischbarer Kühlschmierstoffe

Die Konzentrate wassermischbarer Kühlschmierstoffe werden durch Flüssig-Flüssig-Verteilung zwischen Hexan und Methanol (90%ig) in einen hydrophoben und einen hydrophilen Anteil getrennt. Eine Auftrennung des hydrophilen Anteils in Anionen, Kationen und nichtionogene Komponenten erfolgt mittels Ionenaustauschern. Die Identifizierung der Einzelkomponenten wird sowohl durch Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie und Charakterisierung der getrennten Fraktionen mit IR- und NMR-Spektroskopie als auch durch Kapillar-Gaschromatographie – gegebenenfalls nach Derivatisierung – und Analyse aufgrund der Retentionsindices und durch Massenspektroskopie (GC-MS) erreicht (Tab. 1).

Die Bestimmung der Konzentrationen der Einzelkomponenten in Lösungen bzw. Emulsionen, die der Einwirkung von Pilzen und Bakterien ausgesetzt waren, erfolgt mit Gaschromatographie und/oder Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie, gegebenenfalls nach Derivatisierung. Die Substanzen werden hierbei selektiv als Individuen erfaßt.

### 2.2 Mikrobieller Abbau von Kühlschmierstoffkomponenten (Versuchsbedingungen)

Die mikrobielle Resistenz reiner, definierter Substanzen wird untersucht. Die Verbindungen werden in einer Nährsalzlösung ISO-A (2,0 g NaNO<sub>3</sub>, 0,7 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0,5 g KCl, 0,5 g MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, 0,3 g K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und 0,01 g FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O pro Liter dest. Wasser) gelöst bzw. emulgiert und mit Diethanolamin

auf pH 9,2 eingestellt. Fünfzig Milliliter dieser Lösungen bzw. Emulsionen werden in einen 100-ml-Erlenmeyerkolben gegeben, mit einem Milliliter einer wäßrigen Suspension von Pilzen bzw. Bakterien versetzt, die Kolben mit einem Wattebausch verschlossen und bei Zimmertemperatur (23 °C) geschüttelt.

Die Beimpfung mit Pilzen erfolgt mit einem Gemisch von zehn Arten (Tab. 2). Von jeder Art wird eine Kultur von einem Malz-Schrägagar-Röhrchen mit sterilem Wasser abgeschwemmt und durch Glaswolle filtriert. Ein Milliliter der erhaltenen Suspension enthält 10<sup>6</sup> bis 10<sup>7</sup> Sporen der zehn Arten.

Für die Beimpfung mit Mikroorganismen des Erdbodens (Bakterien und Pilze) wird 1 g Einheitserde Typ P in 100 ml dest. Wasser suspendiert und durch Glaswolle filtriert. Ein Milliliter dieser Suspension enthält 10<sup>6</sup> bis 10<sup>7</sup> Keime. Von den Trockenbakterien werden 0,1 g in 10 ml dest. Wasser gegeben und die Suspension drei Stunden kräftig gerührt, ein Milliliter enthält 10<sup>6</sup> bis 10<sup>7</sup> Keime. Es werden jeweils mindestens zwei Parallelversuche durchgeführt.

Für die Abbauprobe werden mit zwei Ausnahmen Substanzen definierter Struktur und hoher Reinheit einge-

Tabelle 1: Analysenschema für wassermischbare Kühlschmierstoffe

- ▶ Trennung hydrophober/hydrophiler Anteil durch Flüssig-Flüssig-Verteilung zwischen n-Hexan und Methanol (90%ig)
- ▶ Trennung des hydrophilen Anteils in Kationen, Anionen und nichtionogene Komponenten mittels Ionenaustauschern
- ▶ Elementaranalyse
- ▶ Potentiometrische Bestimmung der Basen
- ▶ Auftrennung in die Einzelkomponenten – gegebenenfalls nach Derivatisierung – mittels HPLC
- ▶ IR- und NMR-Spektroskopie der getrennten Verbindungen
- ▶ Trennung mittels GC, gegebenenfalls nach Derivatisierung. Identifizierung der Einzelkomponenten durch Massenspektroskopie (GC-MS) und Retentionsindices

Tabelle 2: Erde und Bakterien für Beimpfung

- ▶ Einheitserde Typ P entsprechend DIN 11540-80T
- ▶ Trockenbakterien DBC plus Typ A
- ▶ Trockenbakterien DBC plus Typ H-1
- ▶ Trockenbakterien DBC plus Typ R-5

Tabelle 3: Pilzmischung für Beimpfung

- ▶ *Aspergillus niger*
- ▶ *Trichoderma viride*
- ▶ *Chaetomium globosum*
- ▶ *Penicillium funiculosum*
- ▶ *Paecilomyces varioti*
- ▶ *Penicillium notatum*
- ▶ *Penicillium cyano-fulvum*
- ▶ *Epicoccum purpurascens*
- ▶ *Ulocladium atrum*
- ▶ *Scopulariopsis brevicaulis*

Vortrag beim 6. Internationalen Kolloquium „Industrieschmierstoffe – Eigenschaften Anwendung, Entsorgung“, Technische Akademie Esslingen, 12.–14. Januar 1988

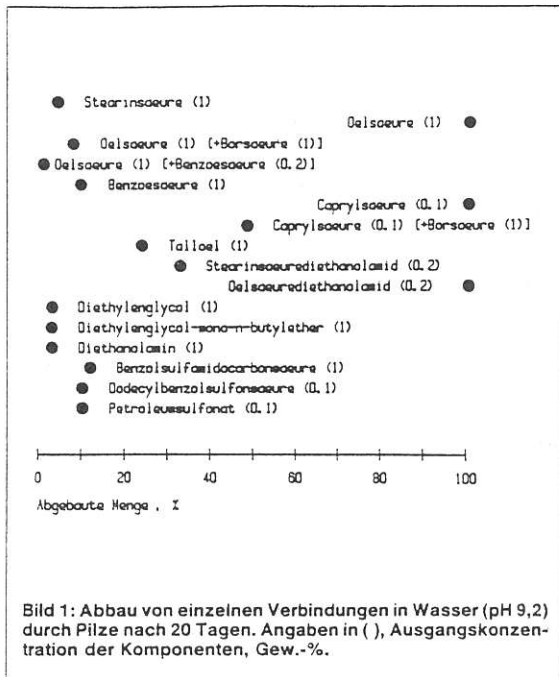


Bild 1: Abbau von einzelnen Verbindungen in Wasser (pH 9,2) durch Pilze nach 20 Tagen. Angaben in ( ), Ausgangskonzentration der Komponenten, Gew.-%.

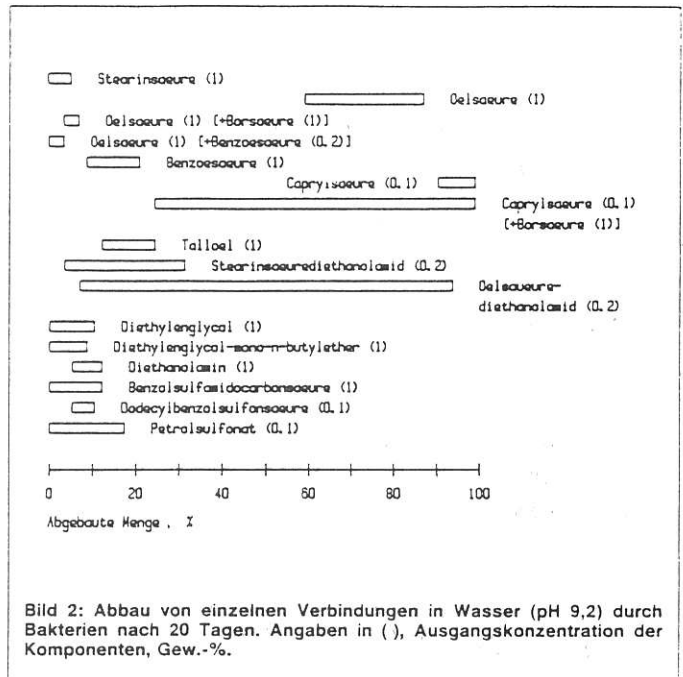


Bild 2: Abbau von einzelnen Verbindungen in Wasser (pH 9,2) durch Bakterien nach 20 Tagen. Angaben in ( ), Ausgangskonzentration der Komponenten, Gew.-%.

setzt. Die Dodecylbenzolsulfonsäure ist vom Keryl-Typ. Das Petrolsulfonat (Na-Salz) ist ein technisches Produkt mit einem Gehalt von aromatisch gebundenem Kohlenstoff von 11%. Daneben werden auch Kühlschmierstoffe des Handels untersucht.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Zusammensetzung wassermischbarer Kühlschmierstoffe

Gemische gesättigter und ungesättigter Fettsäuren als Salze von Mono-, Di- und Triethanolamin wie auch Fettsäureethanolamide und Alkoholpolyglycolether sind wichtige Emulgatoren für mineralöhlhaltige wassermischbare Kühlschmierstoffe (Tab. 4 und 5). Mineralölfreie wasserlösliche Kühlschmierstoffe enthalten keine Emulgatoren. Die Hauptbestandteile der untersuchten wasserlöslichen Konzentrate (vier Produkte des Marktes) sind Diethylenglycol, Borsäure, eine Benzolsulfonamidocarbonsäure, Mono-, Di- und Triethanolamin (Tab. 6).

#### 3.2 Abbau von Inhaltsstoffen wassermischbarer Kühlschmierstoffe durch Mikroorganismen

Der aerobe mikrobielle Abbau repräsentativer Vertreter in wassermischbaren Kühlschmierstoffen enthaltener Stoffgruppen durch Bakterien (Tab. 2) und Pilze (Abb. 3) wird untersucht. Die Ausgangskonzentrationen der Verbindungen in Wasser sind so gewählt, daß sie denen von gebrauchsfertigen wassergemischten Kühlschmierstoffen in etwa entsprechen. Alle Lösungen bzw. Emulsionen werden mit Diethanolamin

auf pH 9,2 eingestellt, so daß alle Säuren als Salze vorliegen. Die in den Bildern angegebene Abnahme der Konzentration der Komponenten wird nach zwanzig Tagen Einwirkungszeit der Mikroorganismen gemessen, ein für die Differenzierung der Substanzen nach Abbauresistenz ausreichender Zeitraum, wie Untersuchungen über den Einfluß der Länge der Einwirkungszeit zeigen.

Tabelle 4: Komponenten eines emulgierbaren Kühlschmierstoffs

Mineralöl
Ungesättigte Fettsäuren (Emulgatoren, Reibwertminderer), Ölsäure, Erucasäure, Isononansäure u. a.
Ölsäurearkosid (Rostschutz, Emulgator)
Borsäure
Diethylenglycol-mono-n-butylether (Lösungsvermittler)
1,14-Tetradecandiol, 1,10-Decandiol
Di- und Triethanolamin (Salzbildner)
4-Methyl-2,6-di-t-butylphenol (Antioxidans)
Imidazolderivat
Silikonöl

Tabelle 5: Komponenten eines emulgierbaren Kühlschmierstoffs

Mineralöl
Ungesättigte Fettsäuren (Emulgatoren, Reibwertminderer), Ölsäure, Linolsäure, Isononansäure u. a.
Tallharzsäuren
Abietinsäure, Dehydroabietinsäure
Borsäure
Oleylalkohol, Cetylalkohol
Dipropylenglycol, 1,10-Decandiol (Lösungsvermittler)
Ethoxilierter Oleylalkohol (Ionogenes Tensid)
Monoethanolamin, Diethanolamin (Salzbildner)

Die in Bild 1 für den Abbau von Einzelkomponenten in Wasser durch Pilze wiedergegebenen Ergebnisse zeigen, daß die ungesättigte Ölsäure und Ölsäurediethanolamid vollständig abgebaut werden. Das gleiche gilt für Caprylsäure mit relativ kurzer Kette (C<sub>8</sub>), die als Diethanolaminsalz eine echte Lösung in Wasser bildet, während die langkettige (C<sub>18</sub>) Stearinsäure, die eine Emulsion in Wasser bildet, stabil ist. Ein Zusatz von Borsäure und Benzoosäure retardierte den mikrobiellen Abbau von Ölsäure und Caprylsäure.

Die untersuchte Dodecylbenzolsulfonsäure ist vom Keryl-Typ. Sulfonsäuren dieser Struktur werden aufgrund von Abbauprüfungen bei sehr viel geringeren Konzentrationen als biologisch „weich“ eingestuft [3]. Sie wird zu 10% abgebaut. Ein ähnliches Verhalten zeigt Petrolsulfonat. Stabil sind Diethylenglycol, Diethylenglycol-mono-n-butylether und Diethanolamin.

Das Abbauverhalten der untersuchten Verbindungen bei Einwirkung von Bakterien (Bild 2) zeigt eine ähnliche Tendenz wie bei der Einwirkung von Pilzen. Die Abbauleistung der eingesetzten Trockenbakterien ist unterschiedlich, die Schwankungsbreite ist in Bild 2 wiedergegeben.

Stearinsäure ist als einzelne Komponente ohne Beimischung anderer Substanzen stabil gegenüber dem Angriff von Mikroorganismen (Bild 1 und 2). Die gebildete Emulsion ist gelartig. Im Gemisch mit einem Kohlenwasserstoff, Hexadecan, wird Stearinsäure dagegen abgebaut (Bild 3). Dieses Verhalten ist möglicherweise auf die feinere Vertei-

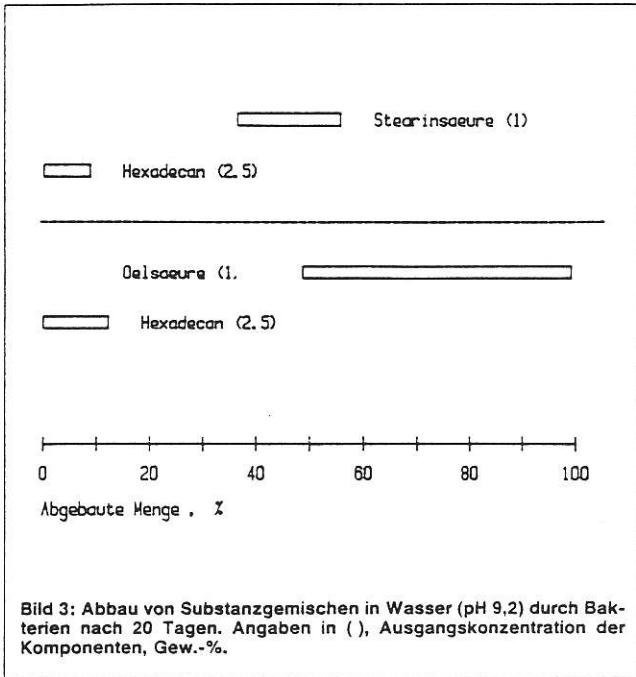


Bild 3: Abbau von Substanzgemischen in Wasser (pH 9,2) durch Bakterien nach 20 Tagen. Angaben in ( ), Ausgangskonzentration der Komponenten, Gew.-%.

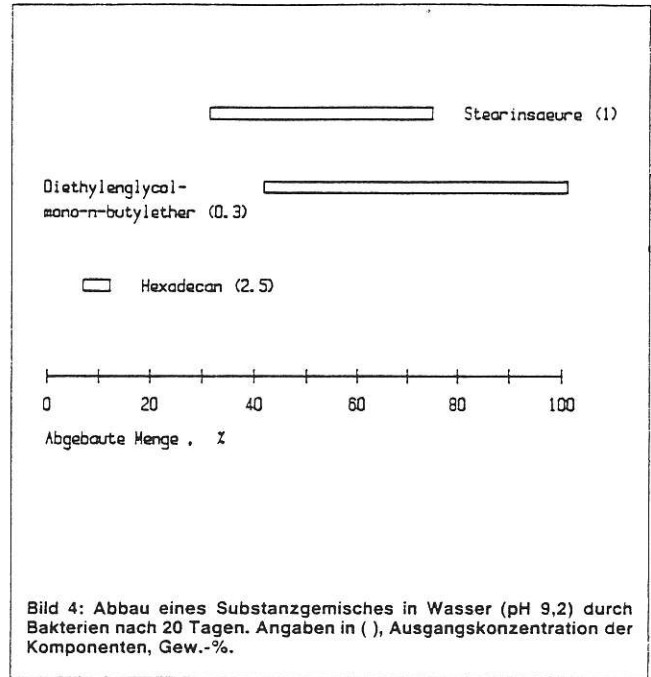


Bild 4: Abbau eines Substanzgemisches in Wasser (pH 9,2) durch Bakterien nach 20 Tagen. Angaben in ( ), Ausgangskonzentration der Komponenten, Gew.-%.

lung der von dem Gemisch gebildeten Emulsion zurückzuführen.

Diethylenglycol-mono-n-butylether, stabil als einzeln gelöste Komponente, wird im Gemisch mit Hexadecan und Stearinsäure durch Bakterien abgebaut (Bild 4). Dodecylbenzolsulfonsäure im Gemisch mit Hexadecan und Ölsäure retardierte den bakteriellen Abbau der Ölsäure (Bild 5).

Zwei untersuchte wasserlösliche Kühlschmierstoffe des Handels zeigten als 5%ige Lösungen in Wasser zwanzig Tage nach der Beimpfung durch Bakterien keinen Abbau der Inhaltsstoffe. Dies dürfte auf ihren Gehalt an Benzoesäure und Borsäurederivaten zurückzuführen sein, die als Bakterizide wirken.

Die Komponenten eines wassermischbaren Kühlschmierstoffes (5% in Wasser) wurden im Zeitraum von 20 Tagen durch Bakterien relativ wenig abgebaut (Tab. 7).

#### 4. Zusammenfassung

Wassermischbare Kühlschmierstoffe werden analysiert, um eine Übersicht über die Zusammensetzung zur Zeit eingesetzter Produkte zu gewinnen. Der

schmierstoffen enthaltener Stoffgruppen durch Bakterien und Pilze unter aeroben Bedingungen wird untersucht. Emulsionen bzw. Lösungen der Komponenten in Wasser (pH 9,2) werden reproduzierbar mit Bakterien- bzw. Pilzgemischen beimpft und die zeitliche Abnahme der Konzentration der Verbindungen gemessen. Die Ausgangskonzentrationen entsprechen denen gebrauchsfertiger wassergemischter Kühlschmierstoffe.

Fettsäuren und Fettsäurealkanolamide, wichtige Tenside in mineralölhaltigen wassermischbaren Kühlschmierstoffen, werden relativ schnell abgebaut, dagegen sind die Bestandteile von wasserlöslichen Kühlschmierstoffen, die kein Mineralöl enthalten und echte Lösungen in Wasser bilden, relativ stabil gegen mikrobiellen Angriff.

Tabelle 6: In wasserlöslichen Kühlschmierstoffen identifizierte Verbindungen

- ▶ Diethylenglycol, Polyethylenglycol 200
- ▶ Borsäure, Benzoesäure, 2-Ethyl-hexansäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Isononansäure, Caprylsäure
- ▶ N-Methyl-N-[6-hexancarbonsäure-(1)]-benzolsulfonamid
- ▶ Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin
- ▶ o-Phenylphenol, 6-Methyl-1H-benzotriazol (1,2,3)

Tabelle 7: Abbau von Komponenten eines Kühlschmierstoffes (5% in Wasser) durch Bakterien in 20 Tagen

Mineralöl	
Ölsäure	3-10%
Erucasäure	2-6%
Isononansäure	0-2%
andere Carbonsäuren	
Ölsäuresarcosid	2-5%
Borsäure	
Diethylenglycol-mono-n-butylether	6-12%
1,10-Decandiol	
1,14-Tetradecandiol	
Diethanolamin	
Triethanolamin	
Imidazolderivat	
Silikonöl	
4-Methyl-2,6-di-t-butylphenol	

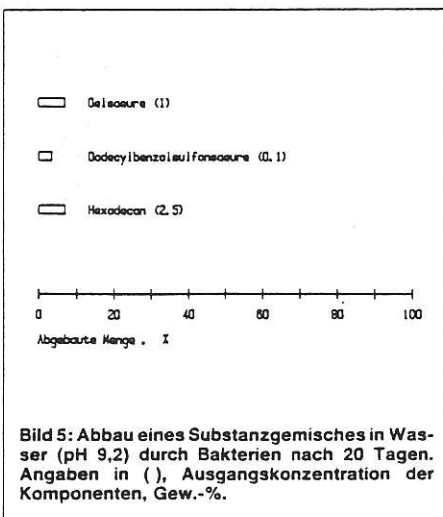


Bild 5: Abbau eines Substanzgemisches in Wasser (pH 9,2) durch Bakterien nach 20 Tagen. Angaben in ( ), Ausgangskonzentration der Komponenten, Gew.-%.

#### Literatur

- [1] Hernandez, P. M., Larsen, I. C., und R. Petersen: The various factors involved in developing a microbial-resistant aqueous cutting fluid, Lubrication Engineering 41 (1985), S. 425-429
- [2] Shennan, J. L.: Selection and evaluation of biocides for aqueous metal-working fluids Tribology international 16 (1983), S. 317 bis 330
- [3] Verordnung über die Abbaubarkeit anionischer und nichtionischer grenzflächenaktiver Stoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln, vom 30. Januar 1977. Bundesgesetzblatt 1977, Teil 1

PROCEEDINGS 5th INTERNATIONAL  
CONGRESS ON TRIBOLOGY  
EUROTRIB 89

HELSINKI

Volume 1

DETERIORATION OF IMPORTANT COMPOUNDS IN WATER-  
BASED METALWORKING LUBRICANTS BY MICROORGANISMS

P. Studt\*, W. Kerner\* and T. Win\*

Aqueous metalworking fluids are analyzed to obtain a general view of the present-day composition of these lubricants. The aerobic microbial deterioration of compounds representative of water-based metalworking lubricants by bacteria and fungi is investigated. Aqueous (pH 9.2) emulsions respectively solutions of these compounds are reproducibly inoculated with bacteria and fungi and the decrease of concentration of the individual ingredients with time is measured. The starting concentrations of the solutions correspond with the concentrations of the ready for use water-based metalworking lubricants.

1 INTRODUCTION

Microbial contamination of cutting fluids can cause a dramatic reduction in effective life due to emulsion break down and lead to production problems such as corrosion and blocked filters. The extensive use of biocides must be looked on as a shortterm solution to the problem of soluble oil spoilage. In the longer term the answer is to reformulate soluble oil emulsions using ingredients with greater intrinsic resistance to biodegradation. This calls for more information concerning the microbial resistance of compounds suitable for production of aqueous metal-working fluids.

2 EXPERIMENTAL PROCEDURE AND RESULTS

2.1 Composition of Cutting Fluids

Concentrates of commercial aqueous metalworking fluids are analyzed to obtain a general view of the present-day compo-

\* Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)  
Berlin, Germany

sition of these lubricants. Tables 1, 2 and 3 present examples.

Mineral oil

Unsaturated fatty acids (Oleic acid, Erucic acid and others)

Isononanoic acid

Boric acid

Oleoyl sarcosine

Diethylene glycol monobutyl ether, 1,4-Tetradecanediol, 1,10-Decanediol

Diethanolamine, Triethanolamine

2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol

Imidazol derivative, Silicone oil

**Table 1: Ingredients of one water soluble oil based cutting fluid (Emulsion forming)**

Mineral oil

Unsaturated fatty acids (Oleic acid, Linoleic acid and others)

Isononanoic acid, Abietic acid, Dehydroabietic acid

Boric acid

Oleyl alcohol, 1-Hexadecanol, Dipropylene glycol

Oleyl alcohol ethylene oxide condensate

Monoethanolamine, Diethanolamine

**Table 2: Ingredients of one water soluble oil based cutting fluid (Emulsion forming)**

Diethylene glycol, Polyethylene glycol 200

Boric acid, Benzoic acid, 2-Ethylhexanoic acid,  
Oleic acid, Palmitic acid, Isononanoic acid,  
Caprylic acid

N-Methyl-N-(6-hexanoic acid)-benzenesulfonamide

o-Phenylphenol, 6-Methylbenzotriazole

**Table 3: Ingredients of water soluble cutting fluids  
(Forming clear solutions)**

## 2.2 Microbial Deterioration of Ingredients of Cutting Fluids

The aerobic microbial deterioration both of pure compounds representative of water-based metalworking lubricants and of commercial ready for use lubricants by bacteria and fungi is investigated. Emulsions respectively solutions of these compounds in aqueous nutrient salts solution according to ISO-A adjusted to pH 9.2 by addition of diethanolamine are reproducibly inoculated with bacteria and fungi. The same freeze dried bacteria (Table 4) and a selected mixture of fungi (Table 5) are always used for inoculation. This is to ensure reproducibility which is indispensable for comparison of microbial resistance of compounds. The starting concentrations of the solutions correspond with concentrations of the ready for use water-based metalworking lubricants. The decrease of concentration of the individual compounds is measured by gas chromatography and liquid chromatography twenty days after inoculation.

Standard soil Type P according to DIN 11540-80T

Freeze dried bacteria cultures DBC plus Type A  
Freeze dried bacteria cultures DBC plus Type H-1  
Freeze dried bacteria cultures DBC plus Type R-5

**Table 4: Soil and bacteria used for inoculation**



Aspergillus niger  
 Trichoderma viride  
 Chaetomium globosum  
 Penicillium funiculosum  
 Paecilomyces varioti  
 Penicillium notatum  
 Penicillium cyano-fulvum  
 Epicoccum pupurascens  
 Ulocladium atrum  
 Scopulariopsis brevicaulis

Table 5: Mixture of fungi used for inoculation

Figures 1, 2 and 3 and Table 6 present results of bio-degradation experiments. Degradation by bacteria and fungi gives similar rating of compound stability (Fig. 1 a. 2). Fatty acids and fatty acid diethanolamides are unstable compounds. Benzoic acid and boric acid act as biocides.

Table 6 presents results of biodeterioration experiments for one commercial aqueous metalworking lubricant containing mineral oil.

With three commercial ready for use metalworking lubricants which do not contain mineral oil and form true solutions no biodeterioration of the ingredients was observed twenty days after inoculation.

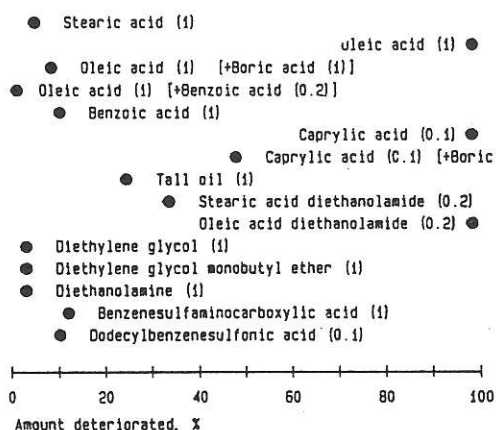


Figure 1: Deterioration of single compounds in water (pH 9.2) by fungi 20 days after inoculation. Data given in parenthesis are starting concentrations (mass abundance)

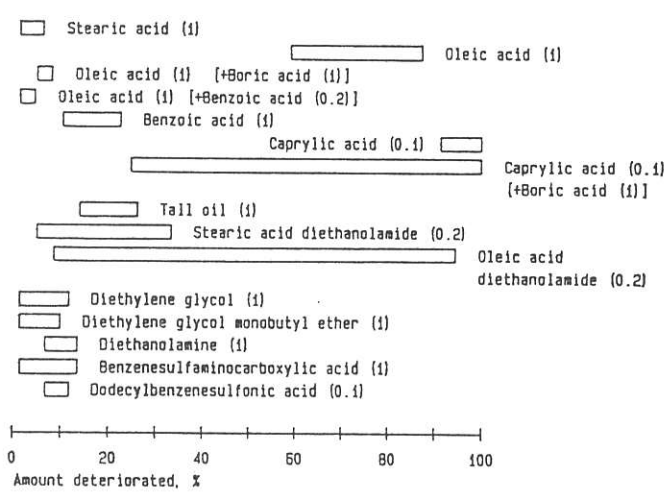


Figure 2: Deterioration of single compounds in water (pH 9.2) by bacteria 20 days after inoculation. Data given in parenthesis are starting concentrations (mass abundance)

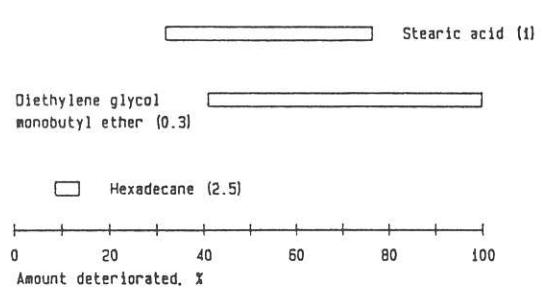


Figure 3: Deterioration of a mixture of three compounds in water (pH 9.2) by bacteria 20 days after inoculation. Data given in parenthesis are starting concentrations (mass abundance)

Mineral oil	
Oleic acid	3 - 10 %
Erucic acid	2 - 6 %
Isononanoic acid	0 - 2 %
Other carboxylic acids	
Oleoyl sarcosine	2 - 5 %
Boric acid	
Diethylene glycol monobutyl ether	6 - 12 %
1,10-Decanediol, 1,14-Tetradecanediol	
Diethanolamine, Triethanolamine	
2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol	
Imidazol derivative, Silicone oil	

**Table 6: Deterioration of ingredients of one soluble cutting fluid (Emulsion, 5 % in water) by bacteria within 20 days**

### 3 CONCLUSIONS

Fatty acids and fatty acid alkanolamides which are important tensides in aqueous metalworking lubricants containing mineral oil are destroyed comparatively fast by microorganisms. Metalworking fluids which do not contain mineral oil and form true solutions are comparatively stable.

### REFERENCES

STUDT, P., KERNER, W. and WIN, T. "Mikrobieller Abbau wichtiger Bestandteile wassergemischer Kühlschmierstoffe", Tribologie + Schmierungstechnik 35 (1988) 6, 312-314

## Bisher erschienene Forschungsberichte der BAM

Nr. 1/1968

**Forschung und Entwicklung in der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM)**  
Rechenschaftsbericht für den Bundesminister für Bildung und Wissenschaft

Nr. 2/1970 (vergriffen)

**Zum Problem des Feuchtigkeitschutzes von Dehnungsmeßstreifen und Halbleitergebern**  
von Dr.-Ing. Götz Andreae

Nr. 3/1970 (vergriffen)

**Über das mechanische Verhalten von Aluminium-Stahl-Freileitungsseilen als Beispiel für Verbundbauteile**  
von Dr.-Ing. Josef Ziebs

Nr. 4/1970 (vergriffen)

**Formbeständigkeit von Holz gegenüber Feuchtigkeit — Grundlagen und Vergütungsverfahren**  
von Dr. rer. nat. Arno Burmester

Nr. 5/1971

**Die Bedeutung der Netzstellenart und der Netzwerkdichtende für die Beschreibung der elastischen Eigenschaften und des Abbaus von elastomeren Netzwerken**  
von Dr. rer. nat. Norbert Steiner

Nr. 6/1971

**Zur Problematik der Prüfung und Beurteilung des Luftschallschutzes von Bauelementen bei unterschiedlichen Einbaubedingungen**  
von Prof. Dr.-Ing. Paul Schneider

Nr. 7/1971

**Chromatographie und chemische Konstitution — Untersuchungen über den Einfluß der Struktur organischer Verbindungen auf das Verhalten bei der Dünnschicht-Chromatographie**  
von Dr.-Ing. Hans-Joachim Petrowitz

Nr. 8/1971

**Zum Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Baustählen bei Wechselbeanspruchung**  
von Dr.-Ing. Helmut Veith

Nr. 9/1971

**Untersuchung über die sichernde Wirkung poröser Massen in Acetylenflaschen**  
von Dr.-Ing. Karl-Heinz Möller

Nr. 10/1972

**Untersuchungen über die Korngrößenbestimmung mit Ultraschall zur Entwicklung einer für die Praxis geeigneten zerstörungsfreien Meßmethode**  
von Dr.-Ing. Dietmar Aurich und Prof. Dr. phil. Erich Martin

Nr. 11/1972

**Beitrag zur Kenntnis der Schnittflächenbildung und Schnittgütereigenschaften beim Brennschneiden**  
von Dr.-Ing. Hans-Joachim Krause

Nr. 12/1972

**Über Veränderungen von Nylon-6-Fasern beim Texturieren**  
von Dir. u. Prof. Dr. rer. nat. Hubert Feuerberg

Nr. 13/1972

**Festkörpergleitreibung und Verschleiß von Eisen, Kobalt, Kupfer, Silber, Magnesium und Aluminium in einem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch zwischen 760 und  $2 \cdot 10^{-7}$  Torr**  
von Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig (Berichter), Prof. Dr.-Ing. Kurt Kirschke, Dr.-Ing. Wolfgang-Werner Maennig und Dipl.-Phys. Harald Tischer

Nr. 14/1972

**Untersuchungen zur Amplitudenabhängigkeit der Ultraschalldämpfung in Metallen bei 20 kHz**  
von Eberhard Fischer

Nr. 15/1972

**Studie und Probleme der chemischen Edelmetall-Analyse**  
von Dir. u. Prof. Dr.-Ing. Heinz Pohl

Nr. 16/1972

**Über Ausführung und Aussagefähigkeit des Normbrandversuches nach DIN 4102, Blatt 2, im Hinblick auf die Nachbildung natürlicher Schadensfeuer**  
von Dr.-Ing. Erwin Knublauch

Nr. 17/1972

**Aktivierungsanalyse mit schnellen Neutronen, Photonen und geladenen Teilchen**  
von Dr.-Ing. Peter Reimers

Nr. 18/1973

**Das Sprödbruchverhalten des Baustahles R St 37-2 N in geschweißten Konstruktionen, dargestellt mit Hilfe der Methode des Temperaturvergleiches**  
von Dr.-Ing. Werner Struck

Nr. 19/1973

**Die Bestimmung von Grenzflächentemperaturen bei tribologischen Vorgängen**  
Literaturrecherche von Dipl.-Phys. K. Kaffanke und Dr.-Ing. H. Czichos

Nr. 20/1973

**Brandrisiko elektrischer Leitungen und Installationen in Wänden**  
von Dipl.-Ing. R. Rudolphi

Nr. 21/1973

**Die kontinuumsmechanische Erfassung des zeitlichen Ablaufs der elastisch-plastischen Dehnungen bei der Zerrüttung**  
Literaturrecherche von Dipl.-Phys. D. Klaffke und Dr.-Ing. W. Maennig

Nr. 22/1973

**Untersuchungen für ein Prüfverfahren zur Bemessung der Brandschutzbekleidung von Stahlstützen**  
von Dipl.-Ing. R. Rudolphi und Dr.-Ing. E. Knublauch

Nr. 23/1973

**Reichs- und preußische Landesanstalten in Berlin Ihre Entstehung und Entwicklung als außeruniversitäre Forschungsanstalten und Beratungsorgane der politischen Instanzen**  
von Prof. Dr. rer. nat. habil. Walter Ruske

Nr. 24/1973

**Das Brandverhalten von Holzstützen unter Druckbeanspruchung**  
von Dipl.-Ing. J. Stanke, Ing. grad. E. Klement und Dipl.-Ing. R. Rudolphi

Nr. 25/1973

**Über das Brandgeschehen vor der Fassade eines brennenden Gebäudes unter besonderer Berücksichtigung der Feuerbeanspruchung von Außenstützen**  
von Dr.-Ing. E. Knublauch

Nr. 26/1974

**Der Elektronen-Linearbeschleuniger der BAM — Eigenschaften und erste Anwendungen —**  
von Dipl.-Ing. P. Jost, Dr.-Ing. P. Reimers und Dr.-Ing. P. Weise

Nr. 27/1974

**Untersuchungen zum Schallfeld von Winkelprüfköpfen für die Materialprüfung mit Ultraschall**  
von Dr.-Ing. Hermann Wüstenberg

Nr. 28/1974

**Zum Ablauf von Gasexplosionen in mit Rohrleitungen verbundenen Behältern**  
von Prof. Dr. rer. nat. Hans-Jürgen Heinrich

Nr. 29/1974

**Theorie der dissipativen Luftschalldämmung bei einem idealisotropen porösen Material mit starrem Skelett für senkrechten, schrägen und allseitigen Schalleinfall**  
von Prof. Dr.-Ing. P. Schneider

Nr. 30/1974 (vergriffen)

**The Application of Systems Thinking and Systems Analysis to Tribology**  
von Dr. Horst Czichos und Dr. Geert Salomon

Nr. 31/1975

**Untersuchungen zur Klärung des Verhaltens thermoplastischer Kunststoffe bei Wechseldehnungsbeanspruchung**  
von Dr.-Ing. Gerhard Fuhrmann

Nr. 32/1975

**Ein thermo-elektrisches Netzwerkverfahren zur Berechnung stationärer Temperatur- und Wärmestromverteilungen mit Anwendungsbeispielen**  
von Dipl.-Ing. Reinald Rudolphi und Dr.-Ing. Bernhard Böttcher

Nr. 33/1975

**Die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von Baustoffen mit Hilfe eines nichtstationären Meßverfahrens**  
von Dipl.-Ing. Armin Wagner, Dipl.-Phys. Gerhard Kieper und Dipl.-Ing. Reinald Rudolphi

Nr. 34/1976 (vergriffen)

**Untersuchungen zur Vergütung von Holzwerkstoffen**  
von Dipl.-Forsting. Dr. rer. sylv. Hans-Joachim Deppe

Nr. 35/1976

**Der Widerstand von Platten, die als Beplankungsmaterial leichter Wände verwendet werden, gegenüber dem Aufprall harter Körper — Vorschlag für ein Prüfverfahren —**  
von Dipl.-Ing. Ernst Limberger

Nr. 36/1976 (vergriffen)

**Wärme- und Feuchtigkeitsleitung in Beton unter Einwirkung eines Temperaturgefälles**  
von Dipl.-Ing. Jürgen Hundt

Nr. 37/1976

**Die stoßartige Beanspruchung leichter, nichttragender Bauteile durch einen mit der Schulter gegenprallenden Menschen — Vorschlag für ein Prüfverfahren —**  
von Dr.-Ing. Werner Struck

Nr. 38/1976

**Verschleißuntersuchungen an gas-, bad- und ionisiertem Stahl 42 CrMo 4**  
von Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig

Nr. 39/1976

**Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften**

**von Flüssigkeiten (mit nicht-Newtonschem Fließverhalten) insbesondere bei höherer Scherbeanspruchung**  
von Prof. Dr.-Ing. K. Kirschke und Dipl.-Phys. G. Kempf

Nr. 40/1976

**Zum Untergrundabzug bei energiedispersiven Spektren nach verschiedenen Verfahren**  
von Dr. rer. nat. H. Hantsche

Nr. 41/1976

**Optische Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten**  
von Dr. rer. nat. Bernhard Böttcher

Nr. 42/1976

**Ermittlung der Mindestzündenergie brennbarer Gase in Mischung mit Luft**  
von Dr.-Ing. Siegmund Dietlen

Nr. 43/1976

**Das Sprödbruchverhalten geschweißter Bauteile aus Stahl mit zäh-sprödem Übergang im Bruchverhalten, dargestellt mit Hilfe der Methode des Temperaturvergleiches**  
von Dr.-Ing. Werner Struck

Nr. 44/1976

**Berechnung von räumlichen, linear elastischen Systemen, die aus finiten Stab- und Balkenelementen zusammengesetzt sind, unter Verwendung des Programms „Stab-Werk“**  
von Dipl.-Ing. W. Mathees

Nr. 45/1976

**Untersuchung des Elektrodenverhaltens im Vakuum aufgedampfter Metallschichten**  
von Dr.-Ing. W. Paatsch

Nr. 46/1977 (vergriffen)

**Versuchsergebnisse zur Festigkeit und Verformung von Beton bei mehraxialer Druckbeanspruchung**  
**Results of Test Concerning Strength and Strain of Concrete Subjected to Multiaxial Compressive Stresses**  
von Dipl.-Ing. Gerald Schickert und Dipl.-Ing. Helmut Winkler

Nr. 47/1977

**Bautechnische Einflüsse auf die Tragfähigkeit von Kunststoffdübeln für Fassadenbekleidungen**  
von Dr.-Ing. Arno Plank

Nr. 48/1977

**Setzung von Fundamenten infolge dynamischer Last, angewendet auf die Fundamente einer geplanten Schnellbahn**  
von Dr.-Ing. U. Holzlöhner

Nr. 49/1977

**Untersuchungen zur Anwendung von Mikrowellen in der zerstörungsfreien Prüfung**  
von Dr.-Ing. Günther Wittig

Nr. 50/1978 (vergriffen)

**Zur Meßtechnik für die Sicherheitsbeurteilung und -überwachung von Spannbeton-Reaktordruckbehältern**  
von Prof. Dipl.-Phys. Norbert Czaika, Dipl.-Phys. Norbert Mayer, Dipl.-Ing. Claus Amberg, Dipl.-Ing. Götz Magiera, Dr.-Ing. Götz Andreae und Dipl.-Ing. Winfried Markowski

Nr. 51/1978

**Auswirkung von chemischen und physikalisch-technologischen Einflußfaktoren auf das Beständigkeitsverhalten von Oberflächenbeschichtungen auf der Basis von Reaktionsbeschichtungsstoffen**  
von Dr. rer. nat. J. Sickfeld

Nr. 52/1978

**Zum Einfluß der Gleitgeschwindigkeit auf das tribologische Verhalten von Werkstoffen hoher Härte bei reiner Festkörperreibung**  
von Dr.-Ing. Aleksandar Tomov

Nr. 53/1978

**Bemessung und Optimierung beheizbarer Straßen- und Brückenbeläge**  
von Rolf Günter Rohrmann und Reinald Rudolphi

Nr. 54/1978

**Magnetisches Verhalten dünner Eisenschichten bei mechanischer Wechselbeanspruchung**  
von Dr.-Ing. Harro Sander

Nr. 55/1978

**Beobachtung und Orientierungsbestimmung der Oberflächenkristallite polykristalliner 99,999 %-Al-Proben bei Biegewechselbeanspruchung**  
von Dr.-Ing. Dieter Klaffke

Nr. 56/1979

**Stabilität von Sandwichbauteilen**  
von Dipl.-Ing. W. Brünner und Prof. Dr.-Ing. C. Langlie

Nr. 57/1979

**Untersuchungen an Prüfmitteln für die Magnetpulverprüfung**  
**Investigations on Inspection-Media for Magnetic-Particle-Testing**  
von Dipl.-Ing. Meinhard Stadthaus

- Nr. 58/1979  
**Ermittlung des Bauteilwiderstandes aus Versuchsergebnissen bei vereinbartem Sicherheitsniveau**  
von Dr.-Ing. Werner Struck
- Nr. 59/1979  
**Ermittlung der Verformungen biegebeanspruchter Stahlbetonbalken mit der Methode der Finiten Elemente unter besonderer Berücksichtigung des Verbundes zwischen Beton und Stahl**  
von Dr.-Ing. Günther Plauk
- Nr. 60/1979  
**Untersuchungen zur Erfassung der Kaltformbarkeit von Feinblechen beim Strecken**  
von Dr.-Ing. H. Spreckelmeyer, Dr.-Ing. R. Helms und Dr.-Ing. J. Ziebs
- Nr. 61/1979  
**Beschreibung von Problemen der höheren Farbmetrik mit Hilfe des Gegenfarbensystems**  
von Dr. Klaus Richter
- Nr. 62/1979  
**Geomagnetobiologisch bedingter Zusammenhang zwischen der Fraßaktivität von Termiten und der Zahl der Sterbefälle**  
von Dir. u. Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Gerisch und Prof. Dr. habil. Dr. h. c. Günther Becker
- Nr. 63/1979  
**Untersuchungen an Stopfbuchsen von Ventilen und Schiebern für Gase**  
von Dipl.-Ing. E. Behrend und Dipl.-Ing. J. Ludwig
- Nr. 64/1980  
**Ermittlung der Schwingungserregung beim Betrieb schienengebundener Fahrzeuge in Tunneln sowie Untersuchung des Einflusses einzelner Parameter auf die Ausbreitung von Erschütterungen im Tunnel und dessen Umgebung**  
von Dr.-Ing. Werner Rücker
- Nr. 65/1980  
**Untersuchungen über den Einfluß des Spannungszustandes auf bruchmechanische Kennwerte**  
von Dr.-Ing. Peter Schmidt, Dr.-Ing. Dietmar Aurich, Dr.-Ing. Rolf Helms, Dr.-Ing. Helmut Veith und Dr.-Ing. Josef Ziebs
- Nr. 66/1980  
**Auswirkung von Druckentlastungsvorgängen auf die Umgebung**  
von Dr. rer. nat. Martin Hattwig
- Nr. 67/1980  
**Beitrag zur dynamischen Analyse von vorgespannten und vorbelasteten Feder-Masse-Systemen mit veränderlicher Gliederung unter stoßartiger Beanspruchung**  
von Dr.-Ing. Wolfgang Matthees
- Nr. 68/1980  
**Oberflächenmeßverfahren unter besonderer Berücksichtigung der Stereomeßtechnik. Entwicklung eines vollzentrischen Präzisions-Goniometers**  
von Dr. rer. nat. Dieter Petersohn
- Nr. 69/1980  
**Untersuchungen zur Integrität des Liners von Reaktorsicherheitskapseln (Containments) in Stahlbeton- und Spannbetonbauweise**  
von Dr.-Ing. Frank Buchhardt und Dipl.-Ing. Peter Brandl
- Nr. 70/1980 (vergriffen)  
**Schwellenwerte beim Betondruckversuch**  
von Dr.-Ing. Gerald Schickert
- Nr. 71/1980  
**Untersuchungen über durch den Boden gekoppelte dynamische Wechselwirkungen benachbarter Kernkraftwerksbauten großer Masse unter seismischen Einwirkungen**  
von Dr.-Ing. Wolfgang Matthees und Dipl.-Ing. Götz Magiera
- Nr. 72/1980  
**Übertragbarkeit der Ergebnisse von Brandprüfungen am Beispiel von Stahl- und Holzstützen**  
von Dr.-Ing. Reinald Rudolphi
- Nr. 73/1980  
**Vergleichende Untersuchungen zum Tragverhalten von Klemmkupplungen für Stahlrohrgerüste nach bestehenden deutschen Prüfvorschriften und geplanten europäischen bzw. internationalen Prüfnormen**  
von Dipl.-Ing. Peter Wegener
- Nr. 74/1980  
**ALGOL-Computerprogramm zur Berechnung zweidimensionaler instationärer Temperaturverteilungen mit Anwendungen aus dem Brand- und Wärmeschutz**  
von Dr.-Ing. Reinald Rudolphi und Dipl.-Inform. Renate Müller
- Nr. 75/1980  
**Beitrag zur Kenntnis des zeitlichen und örtlichen Druckverlaufs bei der plötzlichen Entlastung unter Druck stehender Behälter und Behälterkombinationen**  
von Dir. u. Prof. Dr. Hans-Jürgen Heinrich
- Nr. 76/1980  
**Deformationsverhalten von Rein- und Reinstaluminium sowie Cu 99,9 und St 37 bei Biegewechselbeanspruchung im Rasterelektronenmikroskop**  
von Dr.-Ing. Dieter Klaffke und Prof. Dr.-Ing. Wolfgang-Werner Maennig
- Nr. 77/1981  
**Untersuchung des Verhaltens von Lagerzementen**  
von Dipl.-Ing. Michael Gierloff und Dr.-Ing. Matthias Maultzsch
- Nr. 78/1981  
**Dynamische Wechselwirkung eines Schienen-Schwellensystems mit dem Untergrund**  
von Dr.-Ing. Werner Rücker
- Nr. 79/1981  
**Ein Beitrag zur Untersuchung der wasserstoffbeeinflussten Kalttrüßneigung höherfester niedriglegierter Feinkornbaustähle mit dem Implantversuch**  
von Dr.-Ing. Volker Neumann
- Nr. 80/1981  
**Ursachen des Teileinsturzes der Kongreßhalle in Berlin-Tiergarten**  
von Dr.-Ing. Arno Plank, Dr.-Ing. Werner Struck und Dr.-Ing. Manfred Tzschätzsch
- Nr. 81/1981  
**Graphisch-rechnerisches Verfahren zum Erfassen der Zündhäufigkeit zündbarer Stoffe; Anwendung auf Datenmaterial aus dem Bereich der Statistik**  
von Dipl.-Ing. Jürgen Schmidt
- Nr. 82/1982  
**Zur werkstoffmechanischen Beurteilung des Kerbschlagbiegeversuches**  
**Assessment of the mechanical behaviour of materials in the notched bar impact test**  
von Rolf Helms, Hans-Joachim Kühn und Siegmur Ledworuski
- Nr. 83/1982  
**Tribologisches Verhalten von thermoplastischen Kunststoffen — Kontaktdeformation, Reibung und Verschleiß, Oberflächenuntersuchungen —**  
von Prof. Dr.-Ing. Horst Czichos und Dr.-Ing. Paul Feinle
- Nr. 84/1982  
**Übertragbarkeit der Ergebnisse von Brandprüfungen im Kleinprüfstand (Vergleichsversuche)**  
von Dipl.-Inform. Renate Müller und Dr.-Ing. Reinald Rudolphi
- Nr. 85/1982  
**Technische Materialforschung und -prüfung — Entwicklungstendenzen und Rahmenvorschläge für ein EG-Programm „Basic Technological Research“ —**  
**Materials Research and Testing — Development Trends and Outline Proposals for a Community Programme „Basic Technological Research“ —**  
von Prof. Dr. Horst Czichos
- Nr. 86/1982  
**Zur quantitativen Kennzeichnung des Verwitterungsverhaltens von Naturwerksteinen anhand ihrer Gefügemerkmale**  
von Dr.-Ing. Konrad Niesel und Dr. rer. nat. Peter Schimmelwitz
- Nr. 87/1982  
**Einfluß baupraktischer Umgebungsbedingungen auf das Korrosionsverhalten von Spannstählen vor dem Injizieren**  
von Dr.-Ing. Bernd Isecke und Dr.-Ing. Wolfgang Stichel
- Nr. 88/1982  
**Untersuchungen zur Ausbreitung von Longitudinalwellen an Oberflächen bei der Materialprüfung mit Ultraschall**  
von Dr.-Ing. Anton Erhard
- Nr. 89/1982  
**Untersuchungen zur Zerfallsfähigkeit von Distickstoffoxid**  
von Dr. rer. nat. Dietrich Conrad und Dr.-Ing. Siegmund Dietlen
- Nr. 90/1982  
**Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen**  
**Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members**  
von Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Ernst Limberger und Dipl.-Ing. Jürgen Herter
- Nr. 91/1982  
**Dreidimensionale Analyse von unbewehrtem Beton mit nichtlinear-elastischem Materialgesetz**  
von Dr.-Ing. Michael Weber
- Nr. 92/1982  
**Ausbreitung von Erschütterungen durch den Boden**  
von Dipl.-Ing. Lutz Auersch
- Nr. 93/1982  
**Unterdrückung stick-slip-induzierter Kurvengeräusche schienengebundener Fahrzeuge durch eine physikalisch-chemische Oberflächenbehandlung der Schienen**  
von Dr. rer. nat. Peter Studt
- Nr. 94/1982  
**Untersuchungen der Störschwingungen beim Kerbschlagbiegeversuch und deren Abschwächungen**  
von Dr.-Ing. Xian-Quan Dong
- Nr. 95/1982  
**Über die Fokussierung des Schallfeldes von Ultraschall-Prüfköpfen mit Fresnelschen Zonenplatten**  
von Dr.-Ing. Manfred Römer
- Nr. 96/1982  
**Verbundverhalten zwischen Beton und geripptem Betonstahl sowie sein Einfluß auf inelastische Verformungen biegebeanspruchter Stahlbetonbalken**  
von Dr.-Ing. Heinz Eifler
- Nr. 97/1982  
**Typische Bruchflächenausbildung thermoplastischer Kunststoffe nach wechselnder mechanischer Beanspruchung**  
von Dipl.-Ing. Gerhard Fuhrmann und Prof. Dr. rer. nat. Wolfram Schwarz
- Nr. 98/1982  
**Bestimmung des elastischen Verhaltens von Maschinenwaren — Stretch- und Erholungsvermögen —**  
von Dr. rer. nat. Edmund Schnabel
- Nr. 99/1982  
**Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen**  
**Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members**  
von Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Ernst Limberger und Dipl.-Ing. Jürgen Herter
- Nr. 100/1982  
**Untersuchungen zur Prüfung von Beton auf Frostwiderstand**  
von Günter Klamrowski und Paul Neustupny
- Nr. 101/1982  
**Röntgen- und Gammastrahlen Computer-Tomographie**  
von Dr.-Ing. Peter Reimers, Dr. rer. nat. Jürgen Goebbels, Dr.-Ing. Heinrich Heidt, Dr.-Ing. Hans-Peter Weise und Dipl.-Phys. Kay Wilding
- Nr. 102/1982  
**Weiterentwicklung des hydraulischen Kompensationsverfahrens zur Druckspannungsmessung in Beton**  
von Dr.-Ing. Götz Magiera
- Nr. 103/1982  
**Radiographie mit Elektronen aus Metallverstärkerfolien**  
von Dr.-Ing. Dierk Schnitger
- Nr. 104/1982  
**Beeinflussung von Betoneigenschaften durch Zusatz von Kunststoffdispersionen**  
von Dr.-Ing. Michael Gierloff
- Nr. 105/1982  
**Beitrag zum Bremsverhalten energieumwandelnder Aufsetzpuffer in Aufzugsanlagen**  
von Dr.-Ing. Bernd Schulz-Forberg
- Nr. 106/1982  
**Setzung von Fundamenten infolge dynamischer Last**  
von Dr.-Ing. Jan Lehnert
- Nr. 107/1982  
**Korrosion von Stahlradiatoren**  
von Dr.-Ing. Wolfgang Stichel und Jörg Ehreke
- Nr. 108/1982  
**Durch Bodenerschütterungen angeregte Gebäudeschwingungen — Ergebnisse von Modellrechnungen**  
von Dipl.-Ing. Lutz Auersch
- Nr. 109/1982  
**Zur Wirkung der Schrumpfbehinderung auf den Schweißspannungszustand und das Sprödbruchverhalten von unterputvergeschweißten Blechen aus St E 460 N**  
von Dr.-Ing. Mohamed Omar
- Nr. 110/1982  
**Wasserstoff als Energieträger**  
von Dr. Hermann Walde (Mitglied des Kuratoriums der BAM i. R.) und Dr. Bernhard Kropp
- Nr. 111/1982  
**Über den Einfluß der Initiierung auf die detonative Umsetzung von Anhydrid-Sprengstoffen unter Berücksichtigung sicherheitstechnischer Gesichtspunkte**  
von Dr.-Ing. Kurt Ziegler
- Nr. 112/1982  
**Zeitstandverhalten und strukturelle Veränderungen von vielfach wiederverarbeiteten Polyethylenen**  
von Dr.-Ing. Wolfgang Lützwow
- Nr. 113/1982  
**Untersuchungen zum Frequenzeinfluß auf die Schwingungskorrosion von Offshore-Konstruktionen**  
von Rolf Helms, Horst Henke, Gerhard Oelrich (BAM, Berlin) und Tetsuya Saito (NIRIM, Japan)

- Nr. 114/ISBN 3-88314-419-3/1985  
**Neue Verfahren für die Prüfung von Reaktorkomponenten mittels Röntgen- und Gammastrahlen**  
von Dipl.-Ing. Peter Rose, Dipl.-Ing. Peter Raabe, Dipl.-Ing. Werner Daum und Andreas Szameit
- Nr. 115/ISBN 3-88314-420-7/1985  
**Farbempfindungsmerkmal Elementaruntun und Buntheitsabstände als Funktion von Farbart und Leuchtdichte von In- und Umfeld**  
von Privatdozent Dr. Klaus Richter
- Nr. 116/ISBN 3-88314-460-6/1985  
**Theoretische Ermittlung des Wärmedurchgangskoeffizienten von Fensterkonstruktionen unter besonderer Berücksichtigung der Rahmenproblematik**  
von Dr. rer. nat. Franz-Josef Kasper, Dipl.-Inform. Renate Müller, Dr.-Ing. Reinald Rudolphi und Dr.-Ing. Armin Wagner
- Nr. 117/ISBN 3-88314-468-1/1985  
**Materials Technologies and Techno-Economic Development**  
**A study for the German Foundation for International Development (Deutsche Stiftung für Internationale Entwicklung)**  
von Prof. Dr. H. Czichos in cooperation with Dr. G. Sievers, Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT), Bonn
- Nr. 118/ISBN 3-88314-469-X/1985  
**Brand- und Explosionsgefahren explosionsgefährlicher Stoffe bei Herstellung und Lagerung**  
**Modellversuche mit pyrotechnischen Sätzen und Gegenständen**  
von Dr. rer. nat. Hartwig Treumann, Dipl.-Ing. Hilmar Andre, Dr. rer. nat. Eduard Blossfeld, Dr. rer. nat. Norbert Pfeil und Ing. grad. Matthias-Michael Zindler
- Nr. 119/ISBN 3-88314-472-X/1985  
**Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen**  
**Versuche an Stahlbetonplatten, Teil I**  
**Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members**  
**Tests on Reinforced Concrete Slabs, Part I**  
von Dipl.-Ing. Jürgen Herter, Dr.-Ing. Klaus Brandes und Dipl.-Ing. Ernst Limberger
- Nr. 120/ISBN 3-88314-514-9/1986  
**Zerstörungsfreie Korngrößenbestimmung an austenitischen Feinblechen mit Hilfe der Ultraschallrückstreuung**  
von Dr.-Ing. Andreas Hecht
- Nr. 121/ISBN 3-88 314-530-0/1986  
**Versagenskriterien von Stahlgleitpaarungen unter Mischreibungsbedingungen: Einflüsse von Stahlsammensetzung und Wärmebehandlung**  
von Dr.-Ing. Paul Feinle und Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig
- Nr. 122/ISBN 3-88 314-521-1/1986  
**Entsorgung kerntechnischer Anlagen**  
von J. Mischke  
Sonderkolloquium der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) am 10. 12. 1985 mit Beiträgen von B. Schulz-Forberg, K. E. Wieser und B. Droste
- Nr. 123/ISBN 3-88 314-531-9/1986  
**Physikalisch-chemische Analyse sowie toxische Beurteilung der beim thermischen Zerfall organischemischer Baustoffe entstehenden Brandgase**  
von Dr. rer. nat. Detlef Rennoch
- Nr. 124/ISBN 3-88 314-538-6/1986  
**Zur Anwendung des Impuls-Wirbelstromverfahrens in der zerstörungsfreien Materialprüfung**  
von Dr.-Ing. Hans-Martin Thomas
- Nr. 125/ISBN 3-88 314-540-8/1986 (vergriffen)  
**Untersuchungen zur Wirksamkeit der Brandschutzisolierung von Flüssiggas-Lagertanks**  
von Dr.-Ing. Bernhard Droste und Dipl.-Ing. Ulrich Probst
- Nr. 126/ISBN 3-88 314-547-5/1986  
**Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen in Schwimmhallen**  
von Dr.-Ing. Wolfgang Stichel
- Nr. 127/ISBN 3-88 314-564-5/1986 (vergriffen)  
**Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen**  
**Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members**  
**Versuche an Stahlbetonbalken, Teil I**  
**Tests on Reinforced Concrete Beams, Part I**  
von / by Dipl.-Ing. Ernst Limberger, Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Jürgen Herter und Dipl.-Ing. Klaus Berner
- Nr. 128/ISBN 3-88 314-568-8/1986 (vergriffen)  
**Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen**  
**Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members**  
**Versuche an Stahlbetonbalken, Teil II**  
**Tests on Reinforced Concrete Beams, Part II**  
von / by Dipl.-Ing. Ernst Limberger, Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Jürgen Herter und Dipl.-Ing. Klaus Berner
- Nr. 129/ISBN 3-88 314-569-6/1986 (vergriffen)  
**Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen**  
**Kinetic Load Bearing Capacity of Reinforced Concrete Members under Impact Load**  
**Zugversuche an Betonstahl mit erhöhter Dehngeschwindigkeit**  
**Reinforcing Steel Tension Tests with high strain rates**  
von / by Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Ernst Limberger, Dipl.-Ing. Jürgen Herter und Dipl.-Ing. Klaus Berner
- Nr. 130/ISBN 3-88 314-570-X/1986  
**Einfache Abschätzung der Durchbiegung und der Energieaufnahme von Trägern aus duktilem Material bei Belastung durch eine Einzelkraft**  
von Dr.-Ing. Werner Struck
- Nr. 131/ISBN 3-88 314-585-8/1986  
**Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen**  
**Kinetic Load Bearing Capacity of Reinforced Concrete Members under Impact Load**  
**Versuche an Stahlbetonplatten, Teil II**  
**Tests on Reinforced Concrete Slabs, Part II**  
von / by Dipl.-Ing. Ernst Limberger, Dr.-Ing. Klaus Brandes und Dipl.-Ing. Jürgen Herter
- Nr. 132/ISBN 3-88 314-595-5/1987  
**Ermittlung der Ursachen von Schäden an bituminösen Dachabdichtungen unter besonderer Berücksichtigung klimatischer Beanspruchungen**  
von Dipl.-Ing. Christian Herold und Dipl.-Ing. Frank-Ulrich Vogdt
- Nr. 133/ISBN 3-88 314-609-9/1987 (vergriffen)  
**Technisch-physikalische Grundlagen zum tribologischen Verhalten keramischer Werkstoffe**  
von Dipl.-Ing. Mathias Woydt und Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig
- Nr. 134/ISBN 3-88 314-615-3/1987  
**Über den Kernstrahlungseinfluß auf Dehnungsmeßstreifen**  
von Dr. Götz Andreae und Gottfried Niessen
- Nr. 135/ISBN 3-88 314-618-8/1987  
**Untersuchungen über das Verhalten von Tankcontainern für unter Druck verflüssigte Gase bei Fallbeanspruchungen**  
von Dipl.-Ing. Jörg Ludwig, Dipl.-Ing. Wolf-Dietrich Mischke und Dipl.-Ing. Armin Ulrich
- Nr. 136/ISBN 3-88314-636-6/1987  
**Untersuchung zur Beurteilung von Brettschichtverleimungen für den Holzbau**  
von Prof. Dr. rer. silv. Hans-Joachim Deppe und Klaus Schmidt
- Nr. 137/ISBN 3-88314-637-4/1987  
**Analyse und Weiterentwicklung bruchmechanischer Versagenskonzepte auf der Grundlage von Forschungsergebnissen auf dem Gebiet der Komponentensicherheit**  
Projektleiter: Dr. Dietmar Aurich
- Nr. 138/ISBN 3-88314-635-8/1987  
**Zur geowissenschaftlichen Einordnung des Gebietes der Bundesrepublik Deutschland und einer sicheren Auslegung technischer Systeme gegen den Lastfall Erdbeben.**  
von Dipl.-Geol. Michael Dogunke und Dr.-Ing. Frank Buchhardt
- Nr. 139/ISBN 3-88314-658-7/1987  
**Numerische Untersuchung zum Verhalten des Hochtemperaturwerkstoffes Nimonic PE 16 unter monotoner und zyklischer Belastung bei Verwendung verschiedener plastischer und viskoplastischer Materialmodelle.**  
von Dipl.-Ing. Jürgen Olschewski und Sven-Peter Scholz
- Nr. 140/ISBN 3-88314-643-9/1987  
**Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen**  
**Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members**  
von / by Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Ernst Limberger und Dipl.-Ing. Jürgen Herter
- Nr. 141/ISBN 3-88314-694-3/1987  
**Zum Einfluß des Sicherheits- und Auslegungserdbebens auf die Bemessung von Kernkraftwerken**  
von Dr.-Ing. Frank Buchhardt, Dr.-Ing. Wolfgang Matthees, Dr.-Ing. Götz Magiera und Dr.-Ing. Friedrich Mathiak
- Nr. 142/ISBN 3-88314-695-1/1987  
**Sicherheitstechnische Kenndaten und Gefahrzahlen binärer Mischungen aus oxidierenden und verbrennlichen Substanzen**  
von Dr. rer. nat. Hartwig Treumann, Ing. Günter Krüger, Dr. rer. nat. Norbert Pfeil und Dr. rer. nat. Sigrid von Zahn-Ullmann
- Nr. 143/ISBN 3-88314-701-X/1987  
**Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen**  
**Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members**  
**Experimentelle und numerische Untersuchungen**
- zum Trag- und Verformungsverhalten von Stahlbetonbauteilen bei Stoßbelastung  
**Experimental and numerical Investigations concerning Load Bearing Behaviour of Reinforced Concrete Members under Impact Load**  
von/by Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Ernst Limberger, Dipl.-Ing. Jürgen Herter
- Nr. 144/ISBN 3-88314-702-8/1987  
**Nichtlineare dynamische Berechnungen zum Penetrationsverhalten des AVR-Reaktorgebäudes**  
von Dr.-Ing. Frank Buchhardt, Dr.-Ing. Götz Magiera, Dr.-Ing. Wolfgang Matthees, Dr.-Ing. Michael Weber, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)  
Dr.-Ing. Jürgen Altes,  
Kernforschungsanlage Jülich GmbH (KFA)
- Nr. 145/ISBN 3-88314-711-7/1987  
**Untersuchung selbstähnlicher Systeme zur Bestimmung von Materialeigenschaften von Reibungsböden**  
von Dr.-Ing. Ulrich Holzlöhrer
- Nr. 146/ISBN 3-88314-714-1/1987  
**Untersuchungen zur Wirksamkeit von Wasserberieselungseinrichtungen als Brandschutzmaßnahme für Flüssiggas-Lagertanks**  
von Dipl.-Ing. Wolfgang Schön und Dipl.-Ing. Michael Mallon
- Nr. 147/ISBN 3-88314-720-6/1987  
**Lösung dynamischer Biege- und Torsionsprobleme von Stabsystemen aus dünnwandigen elastischen Stäben mit offenem Querschnitt mittels frequenzabhängiger Ansatzfunktionen**  
von Dipl.-Ing. Hans-Dieter Kleinschrodt
- Nr. 148/ISBN 3-88314-774-5/1988  
**Theoretische Untersuchung von Variationsprinzipien für elastoplastisches Materialverhalten sowie Entwicklung und numerische Erprobung von Finite-Element-Verfahren für den ebenen Spannungszustand**  
von Dipl.-Ing. Wilfried Müller
- Nr. 149/ISBN 3-88314-775-3/1988  
**Bestimmung baugruddynamischer Kenngrößen aus der Untersuchung von Bodenproben**  
von Dr.-Ing. Ulrich Holzlöhrer
- Nr. 150/ISBN 3-88314-776-1/1988  
**VG3D Zeichenprogramm für die Vektorgraphische Darstellung dreidimensionaler Strukturen**  
von Dr.-Ing. Michael Weber
- Nr. 151/ISBN 3-88314-785-0/1988  
**Wechselwirkung starrer und flexibler Strukturen mit dem Baugrund insbesondere bei Anregung durch Bodenerschütterungen**  
von Dipl.-Ing. Lutz Auersch-Saworski
- Nr. 152/ISBN 3-88314-796-6/1988  
**Untersuchung des baulichen Zustandes und der Tragfähigkeit vorgespannter Riegel von Verkehrszeichenbrücken der Berliner Stadtautobahn**  
von Dr.-Ing. Günther Plauk, Dipl.-Ing. Günter Kretschmann, Dipl.-Ing. Rolf-G. Rohrmann
- Nr. 153/ISBN 3-88314-797-4/1988  
**Magnetisches Verhalten von Eisenproben bei mechanischer Wechselbeanspruchung**  
von Dr.-Ing. Harro Sander, Professor Dr.-Ing. Wolfgang-Werner Maennig
- Nr. 154/ISBN 3-88314-822-9/1988  
**Druckgesinterte Stähle als zertifiziertes Referenzmaterial für die Spektrometrie**  
von Dr. rer. nat. Konrad Breitkreutz, Dr. rer. nat. Rüdiger Uttech, Dr.-Ing. Kurt Haeddecke
- Nr. 155/ISBN 3-88314-825-3/1988  
**Zur Entstehung und Ausbreitung von Schienenverkehrserschütterungen: Theoretische Untersuchungen und Messung am Hochgeschwindigkeitszug Intercity Experimental**  
von Dr.-Ing. Lutz Auersch
- Nr. 156/ISBN 3-88314-887-3/1989  
**Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von Faserzementen**  
von Dr.-Ing. Günter Klamrowski, Dipl.-Ing. Paul Neustupny, Prof. Dr. habil. Hans-Joachim Deppe, Ing. Klaus Schmidt und Dr.-Ing. Jürgen Hundt
- Nr. 157/ISBN 3-88314-888-1/1989  
**Versuche zum Verhalten von Stahlbetonbalken mit Übergreifungsstößen der Zugbewehrung unter stoßartiger Belastung**  
von Dipl.-Ing. Ernst Limberger und Dr.-Ing. Klaus Brandes
- Nr. 158/ISBN 3-88314-889-X/1989  
**Physikalisch-chemische Grundlagen der Feststoffschmierung — Literaturübersicht —**  
von Dr.-Ing. Rolf Wäsche und Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig
- Nr. 159/ISBN 3-88314-890-3/1989  
**Berechnung des Wärmedurchlaßwiderstandes und der Temperaturverteilung im Querschnitt von Hausschornsteinen nach DIN 18160 Teil 6**

von Dipl.-Inform. Renate Müller und Dr.-Ing. Reinald Rudolphi

Nr. 160/ISBN 3-88314-917-9/1989

**Entwicklung eines Makroelementes durch Kondensation am Beispiel der Lastfälle Flugzeugabsturz und Erdbeben bei Boden-Bauwerk-Wechselwirkung mit biegeweichen Fundamenten**

von Dr.-Ing. Wolfgang Matthees

Nr. 161/ISBN 3-88314-920-9/1989

**Untersuchung zur Ermittlung der Biegefestigkeit von Flachglas für bauliche Anlagen**

von Dipl.-Ing. Günter Mellmann, Dr.-Ing. Matthias Maultzsch

Nr. 162/ISBN 3-88314-921-7/1989

**Untersuchungen zur Tragfähigkeit großer Glasscheiben**

von Dipl.-Ing. Wolfgang Brünner

Nr. 163/ISBN 3-88314-922-5/1989

**Biegefestigkeit und Tragfähigkeit von Scheiben aus Flachglas für bauliche Anlagen**

von Dipl.-Ing. Wolfgang Brünner, Dipl.-Ing. Günter Mellmann, Dr.-Ing. Werner Struck

Nr. 164/ISBN 3-88314-934-9/1989

**Zur Schwingfestigkeit großer geschweißter Stahlträger**

Rolf Helms, Bernd Jaenicke, Hartmut Wolter, Claus-Peter Bork

Nr. 165/ISBN 3-88314-935-7/1989

**Untersuchung zur Erarbeitung von Kennwerten bei Einrichtungsmaterialien (Holzwerkstoffen, Möbeln und Textilien) hinsichtlich der Formaldehyd-Emission.**

**Teil B: Textilien**

von Dipl.-Chem. Petra Göbel, Dr.-Ing. Lothar Meckel, Dr. rer. nat. Wolfgang Schiller

Nr. 166/ISBN 3-88314-936-5/1989

**Modelle für Stereologische Analysen**

von Dr. rer. nat. Konrad Breitzkreutz

Nr. 167/ISBN 3-88314-937-3/1989

**Erschütterungsausbreitung im elastischen Halbraum bei transienten Belastungsvorgängen**

von Dipl.-Ing. Alkiviadis Mitakidis, Dr.-Ing. Werner Rucker

Nr. 168/ISBN 3-88314-958-6/1990

**Numerische Untersuchung geometriebedingter Wärmebrücken (Winkel und Ecken) unter Einsatz hochauflösender Farbgraphik bei Berücksichtigung der Tauwasserproblematik und des Mindestluftwechsels**

von Dr. rer. nat. Franz-Josef Kasper, Dr.-Ing. Renate Müller, Dr.-Ing. Reinald Rudolphi

Nr. 169/ISBN 3-88314-959-4/1990

**Integration der Untergrunddynamik in das Programmsystem MEDYNA, dargestellt am Beispiel des Intercity Experimental (ICE)**

von Dipl.-Ing. Christian Kohl, Dr.-Ing. Werner Rucker

Nr. 170/ISBN 3-88314-960-8/1990

**Untersuchung der mikrobiologischen Schädigung wassergemischter Kühlschmierstoffe mit dem Ziel der Verbesserung der Arbeitshygiene, der Minderung der Geruchsbelastung und der Menge zu entsorgender Emulsionen**

von Dr. rer. nat. Peter Studt, Dr. agr. Waltraut Kerner, Dr. Tin Win







## Aufgaben der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung ist als Bundesoberbehörde im Geschäftsbereich des Bundesministers für Wirtschaft das technisch-wissenschaftliche Staatsinstitut der Bundesrepublik Deutschland für Werkstoffwissenschaften, Materialprüfung und Chemische Sicherheitstechnik. Dieser Komplex stellt in allen Industrieländern einen technologischen Schlüsselbereich dar, da Materialien als Konstruktions- und Funktionswerkstoffe die Grundlage der gesamten Technik bilden. Die Materialforschung, die zuverlässige, normgerechte und neutrale Prüfung sowie die sicherheitstechnische Beurteilung von Werkstoffen, Bauteilen und Konstruktionen sind wesentliche Voraussetzungen für eine leistungs- und wettbewerbsfähige Wirtschaft im Hinblick auf die Anforderungen an Qualität und Zuverlässigkeit technischer Produkte, Umweltschutzfordernisse und die Notwendigkeit der sparsamen Verwendung von Rohstoffen und Energie.

Die Ursprünge der BAM reichen bis in das Jahr 1870 zurück, in dem durch Erlaß des damaligen Preußischen Ministeriums für Handel, Gewerbe und öffentliche Arbeiten die Gründung einer Mechanisch-Technischen Versuchsanstalt bei der Gewerbeakademie beschlossen wurde. 1895 erfolgte die Angliederung der im Jahre 1875 eingerichteten Prüfungsstation für Baumaterialien als neue Abteilung der Versuchsanstalt. Im Jahre 1904 kam es darüber hinaus zur Zusammenlegung mit der 1877 errichteten Chemisch-Technischen Versuchsanstalt zum Königlichen Materialprüfungsamt. Dessen erster Direktor, Adolf Martens (1850 — 1914), trat u. a. als Entdecker des nach ihm benannten Martensit-Gefüges von Stahl und als Mitbegründer sowie Vorsitzender (1896 — 1913) des „Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik“ hervor. Das Königliche Materialprüfungsamt, das im Jahre 1907 eine selbständige Behörde geworden war, wurde nach dem Ersten Weltkrieg dem Preußischen Ministerium für Wissenschaft, Kunst und Volksbildung unterstellt. Es bestand als Staatliches Materialprüfungsamt (MPA) — bei ständiger Erweiterung seiner Aufgabenbereiche und Angliederung anderer Institutionen, wie z. B. der Reichs-Röntgenstelle — bis 1945.

Nach dem Zweiten Weltkrieg wurde dem MPA die im Jahre 1889 errichtete Chemisch-Technische Reichsanstalt (CTR) angeschlossen. Diese vereinigten Institutionen erhielten im Jahre 1954 den Status einer Bundesanstalt im Geschäftsbereich des Bundesministers für Wirtschaft, die seit 1956 den Namen „Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM)“ trägt und ab 1. 1. 1987 „Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)“ heißt.

Die Aufgaben der BAM wurden durch einen Erlaß des Bundesministers für Wirtschaft vom 1. September 1964 letztmalig festgelegt. Danach hat die Bundesanstalt die Aufgabe, Werkstoff- und Materialforschung entsprechend ihrer Zweckbestimmung zu betreiben und die Materialprüfung sowie die Chemische Sicherheitstechnik stetig weiter zu entwickeln. Die Ergebnisse ihrer und fremder wissenschaftlicher Arbeiten hat die Bundesanstalt zu sammeln, zu ordnen und der Allgemeinheit zugänglich und nutzbar zu machen. Für das Land Berlin hat die Bundesanstalt die Aufgaben eines staatlichen Materialprüfungsamtes. Auf Antrag steht die BAM Industriefirmen, Wirtschaftsverbänden, Verbrauchereinrichtungen sowie privaten Antragstellern zur Verfügung. Außerdem berät sie Bundesministerien und unterstützt Verwaltungsbehörden sowie Gerichte. Mit Institutionen ähnlicher Zielsetzung des In- und Auslandes, insbesondere den nationalen Schwesterinstituten, arbeitet die BAM eng zusammen. Daneben ist sie in die technische Zusammenarbeit mit verschiedenen Entwicklungsländern eingebunden. Die Mitarbeiter der Bundesanstalt wirken in zahlrei-

chen Fachgremien, gesetzgebenden Körperschaften und normensetzenden Institutionen an der Aufstellung von technischen Regeln und Sicherheitsbestimmungen mit und vertreten die Bundesrepublik Deutschland in internationalen und supranationalen Einrichtungen.

Aufgrund des Gesetzes über explosionsgefährliche Stoffe, des Gesetzes über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße, des Waffengesetzes sowie einer Reihe weiterer gesetzlicher Regelungen und Verordnungen hat die Bundesanstalt den Status einer Bundesoberbehörde. Damit erhalten die in diesem Zusammenhang erteilten Zulassungen, Richtlinien und Auflagen bundesweit gesetzlichen Charakter. Im Rahmen der genannten Gesetze obliegen der BAM u. a. die Prüfung von Stoffen und Konstruktionen für die Zulassung explosionsgefährlicher Stoffe und Sprengzubehör, die Zulassung der Bauart von Verpackungen und die Genehmigung der Beförderung von gefährlichen Gütern ohne Schutzbehälter. Ferner läßt die Bundesanstalt Raketenmunition und Geschosse mit pyrotechnischer Wirkung im zivilen Bereich zu und prüft die Vielzahl weiterer Produkte und Gegenstände im öffentlichen Interesse.

Mit nahezu 1.200 Mitarbeitern, darunter etwa 300 Wissenschaftlern unterschiedlicher naturwissenschaftlicher und technischer Fachrichtungen, befaßt sich die BAM in mehr als 100 Laboratorien damit, die chemischen, physikalischen und technologischen Eigenschaften von Werkstoffen zu bestimmen und Zusammenhänge zwischen Stoffkennwerten und Materialverhalten beim praktischen Einsatz aufzuklären. Dadurch werden Rohstoffe und Werte erhalten, Schäden vermindert und Unfälle verhütet. Das Arbeitsgebiet schließt alle technischen Materialien ein: Metalle, anorganische nichtmetallische Stoffe, insbesondere Baustoffe und keramische Werkstoffe, organische Stoffe wie Kautschuk, Kunststoffe, Textilien, Leder, Papier, Holz, aber auch Verbundwerkstoffe, technische Fluide und Gase sowie feste, flüssige und gasförmige explosionsfähige Stoffe. Für die Untersuchung von Materialien unter den verschiedensten Beanspruchungen, z. B. mechanischer, thermischer, tribologischer, chemischer, korrosiver oder biologischer Art, werden unterschiedlichste Meß-, Prüf- und Analysentechniken einschließlich zerstörungsfreier Prüfverfahren und Computertechniken eingesetzt. Durch Forschung und Entwicklung, Prüfung und Untersuchung sowie Beratung und Information dient die BAM dem Ziel, die Leistungsfähigkeit der Wirtschaft zu fördern, die technisch-wissenschaftlichen Erkenntnisse zu erweitern sowie die Lebensbedingungen zu sichern und zu verbessern.

Die Arbeitsergebnisse der BAM werden — soweit sie nicht vertraulicher Natur sind — in eigenen Publikationsreihen veröffentlicht:

- den „BAM - ZULASSUNGEN, die jährlich mit 4 Ausgaben erscheinen und in denen die amtlichen Zulassungen der BAM veröffentlicht werden;
- dem Jahresbericht, der die Arbeitsschwerpunkte und die wichtigsten Erträge des jeweils voraufgegangenen Jahres ausführlich dokumentiert;
- den Forschungsberichten, die in unregelmäßiger Folge die Resultate wichtiger BAM-Forschungsvorhaben präsentieren.

Für weitere Information steht gerne BAM — 7.1 „Information und Öffentlichkeitsarbeit“, Tel.: 030 / 8104 7100, zur Verfügung.

**Bundesanstalt  
für Materialforschung  
und -prüfung (BAM)**

**Federal Institute  
for Materials  
Research and Testing**

**Institut Fédéral pour la  
Recherche et l'Essai des  
Materiaux**

Unter den Eichen 87  
D-1000 Berlin 45

Telefon (030) 8104-1  
Telex 183 261 bamb d  
Telegramme BAM BERLIN

Telefax (030) 8 112 029  
Teletex 2627-308 372=bamb

- ***Berichte***
- ***Gutachten***
- ***Zulassungen***
- ***Zertifikate***
- ***Tagungspapiere***
- ***Prüfungszeugnisse***
- ***Prüfstellenanerkennungen***

