

Zusammenfassung:

Laborvergleichstest zur Normierung der inversen Säulenelution nach Schössner und Validierung der Parameter und Kriterien für die ökotoxikologische Bewertung von Bauprodukten mittels Ammoniumoxidations- und Bodenatmungstest als Bestandteil einer ökotoxikologischen Testbatterie zur Bewertung der Wirkungen von Bauprodukten auf Böden (Bewertung der ökotoxikologischen Auswirkung von Bauprodukten auf Böden III)

Entsprechend den Grundsätzen zur „Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser“ des DIBt sind ökotoxikologische Tests für terrestrische Testsysteme vorzusehen. In zwei aufeinanderfolgenden Forschungsvorhaben wurde die Eignung des Ammoniumoxidationstests (DIN ISO 15685) und Bodenatmungstests (DIN ISO 17155) zur Bewertung der Auswirkung von Bauprodukten (Kanalrohrsanierungsmittel und Bodeninjektionsmittel) auf Böden getestet. Die Ergebnisse dieser Vorhaben haben gezeigt, dass eine von Bauprodukten ausgehende Wirkung auf Bodenorganismen durch die o.g. Testverfahren deutlich aufgezeigt wird.

Ziel dieses weiterführenden Forschungsvorhabens war es, die in den vorhergehenden Vorhaben ebenfalls erarbeiteten Bewertungsmaßstäbe und -kriterien für die Auswirkung von Bauprodukten auf Böden zu validieren.

Es wurden drei Bodeninjektionsmittel, ein Produkt auf Zementleimbasis, ein Polyacrylat und ein Polyurethanharz mittels Säulenelution nach Schössner eluiert. Die gewonnenen Eluate wurden auf einem sandigen Testboden aufgegeben und inkubiert. Die ökotoxikologische Wirkung auf Böden wurde anhand der beiden terrestrischen Testverfahren ermittelt. In einem Versuchsansatz wurde eine Positivkontrolle mitgeführt, bei der dem Boden $2000 \text{ mg Cu kg}^{-1} \text{ TM}$ (als $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$) zugesetzt wurden.

Um Fragen der Alterung der durch die Elution mobilisierten Stoffe in den Böden und der Regeneration der Mikroorganismenpopulationen berücksichtigen zu können, wurden die terrestrischen Tests wie in den Vorgängervorhaben nach 3 Monaten wiederholt.

Parallel dazu wurde der Leuchtbakterienlumineszenztest (DIN EN ISO 11348-2), der Algenwachstumshemmtest (DIN 38412-33) und der Abbautest gemäß OECD 301 E (OECD-Screening-Test) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden mit denen der ersten beiden Vorhaben verglichen und ausgewertet.

Die Ergebnisse der ökotoxikologischen Untersuchungen der Bauprodukteluate ergaben im Leuchtbakterientest keine Toxizität. Im Algentest zeigten nur die Eluate des Polyacrylates eine deutliche Toxizität an. Im Abbautest erwies sich nur der Zementleim als nicht abbaubar. In den terrestrischen Tests zeigte der Versuchsansatz mit Zementleim nur geringe Wirkungen. In den Versuchsansätzen mit den Polyacrylat-Eluaten wurden in den terrestrischen Tests deutliche Wirkungen beobachtet. Im Nitrifikationstest traten Hemmeffekte bis zu 28 % auf. Dagegen wiesen die Bodenatmungskurven Förderungen bis zu 47 % auf, die auf die gute Abbaubarkeit der Polyacrylateluate zurückzuführen waren. Damit wurden die Testergebnisse der ersten beiden Vorhaben bestätigt. Eine Auswertung aller bisher erhaltenen Ergebnisse der Polyacrylateluate ergab eine positive Korrelation des

Summenparameters DOC mit den ermittelten Wirkungen in den eingesetzten terrestrischen und aquatischen Ökotoxizitätstest.

Die beiden terrestrischen Testverfahren erwiesen sich wie im Vorläufervorhaben als äußerst sensitiv. Sie zeigten auch kleine Verschiebungen, wie durch die Zementleim-Eluate oder die Eluate der Abklingphase hervorgerufen, deutlich an.

Die mikrobielle Aktivität des Testbodens der Refesol-Kategorie 01 A erwies sich durch einen ungünstigen Entnahmezeitpunkt im Winter als nicht ausreichend. Abweichend wurde deshalb der Referenzboden LUFA 2.3, der eine ausreichende mikrobielle Aktivität aufwies, in den Tests eingesetzt. In allen Testansätzen der Bodenatmung waren jedoch nach zwölfwöchiger Inkubation am Ende der Messphase deutliche Schimmelpilzbeläge auf der Bodenoberfläche sichtbar, die zu Doppelpeaks in allen Testansätzen (incl. Kontrolle) führten. Die Ergebnisse zeigten jedoch, dass trotz der in allen Ansätzen auftretenden Doppelpeaks eine sehr gute Korrelation mit den Ergebnissen der vorhergehenden Polyacrylatuntersuchungen existiert. Ein Einfluss auf die Qualität der Ergebnisse konnte daher nicht nachgewiesen werden.

Die in den Vorgängervorhaben bereits vorgeschlagenen Bewertungsmaßstäbe werden durch die aktuellen Ergebnisse grundlegend gestützt. Im Bodenatmungstest hat sich der Parameter „kumulative CO₂- Bildung (C_R)“ als sehr zuverlässiger Bewertungsparameter herausgestellt, ebenso wie der Parameter: NO₂ - N – Bildung der potentiellen Nitrifikation.

Die Grenze von 25% Abweichung zur Kontrolle (Hemmung/Förderung) als Bewertungskriterium zur Abschätzung von nicht tolerierbaren Auswirkungen von Bauprodukteluaten auf das terrestrische Milieu wird, dem Vorsorgeprinzip entsprechend, weiterhin empfohlen.

Die Bewertungsmaßstäbe und –kriterien sind im Folgenden aufgeführt:

1. potentiellen Nitrifikation - Parameter: NO₂ - N - Bildung

Bewertung: Abweichungen zur Kontrolle sind nicht tolerierbar, wenn die Hemmung der potenziellen Nitrifikation nach 100-tägiger Inkubationszeit mehr als 25 % beträgt. Förderungen der Nitrifikation um mehr als 25 % können im Einzelfall berücksichtigt werden. In Zweifelsfällen ist der Test bei Förderungen zu wiederholen.

Zur Vereinfachung der komplexen Bewertung des Bodenatmungstests aus baurechtlicher Sicht und auf Grundlage der erhaltenen Ergebnisse wird als alleiniger zu bewertender Parameter die „kumulative CO₂- Bildung (C_R)“ vorgeschlagen. Verschiebungen in den bisher mit aufgeführten Bewertungsparametern *Zeitdauer von der Substratzugabe bis zum Peakmaximum* und *Dauer der Lag-Phase* spiegeln sich im Parameter „kumulative CO₂- Bildung“ wieder und werden so mit erfasst.

2. Bodenatmung - Parameter: kumulativen CO₂- Bildung (C_R)

Bewertung: Abweichungen zur Kontrolle sind nicht tolerierbar, wenn die Hemmung der kumulativen CO₂-Bildung nach 100-tägiger Inkubationszeit mehr als 25 % beträgt. Förderungen um mehr als 25 % werden nur dann negativ bewertet, wenn die zugegebene

Kohlenstoffmenge die Förderungen nicht erklärt, das heißt, die geförderte Atmung nicht eindeutig auf Nährstoffeffekte zurückzuführen ist. Förderungen die 25% übersteigen, sollten in Verbindung mit den Ergebnissen des biologischen Abbaus betrachtet werden. Bei unklaren, nicht einzuordnenden stimulierenden Effekten kann eine Wiederholung der Tests erforderlich sein.

Die Tests sind nach 7-tägiger und 100-tägiger Inkubationszeit durchzuführen. Zur Bewertung sind nur die Ergebnisse nach 100-tägiger Inkubationszeit heranzuziehen.

Es wird empfohlen, beide Bodentests in die Testbatterie aufzunehmen. Während der Atmungstest Auskunft über die generelle Wirkung auf die biologische Aktivität der Bodenmikroflora gibt, liefert der Nitrifikationstest Informationen über die Wirkung auf eine äußerst wichtige und sehr empfindliche Spezialistengruppe.

Für die Gesamtbewertung ökotoxikologischer Auswirkungen ist es wichtig beide Bodentest neben den aquatischen Tests und dem Abbaustest in die Grundsätze zur "Bewertung der Auswirkung von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser" aufzunehmen.

Bei der Elution von Bauprodukten kommt es i. d. R. hauptsächlich am ersten Untersuchungstag zu einem Austrag an Inhaltsstoffen der meist am zweiten Tag wieder das Ausgangsniveau des Blindwertes erreicht. Wenn also die allgemeinen Parameter und der TOC/DOC einen typischen Verlauf über die Elutionszeit besitzen, d.h. kurze Zeit nach Elutionsbeginn ansteigen und relativ schnell bis auf das Niveau des umströmenden Elutionswassers fallen, ist es ausreichend, die terrestrischen Tests mit den Eluaten aus der Maximalphase durchzuführen.

Ein weiteres Ziel dieses Forschungsvorhabens war es, die inverse Säulenelution nach Schössner in einem Laborvergleichstest zu überprüfen und die Grundlage für eine Normierung des Elutionsverfahrens zu schaffen. Dabei stand die Absicherung des in den Grundsätzen des DIBt genannten Elutionsverfahrens nach Schössner, als Testmethode zur Bestimmung des Freisetzungsverhaltens von Bauprodukten, im Vordergrund.

Die Durchführung der Vergleichsuntersuchung zur Normierung der inversen Säulenelution erfolgte mit 3 Laboren. Es wurden zwei Bauprodukte (Polyacrylat, Zementleim) in jeweils 3 Parallelen mit dem Elutionsmittel Trinkwasser eluiert. Das Eluat wurde über 3 Tage in 16 Fraktionen pro Säule aufgefangen. Als Parameter wurden TOC, pH-Wert, Leitfähigkeit, Trübe (FNU) und Temperatur sowie Farbe, Geruch und Neigung zur Schaumbildung bestimmt. Zusätzlich wurden in den Eluaten des Bauprodukts Zementleim die Schwermetalle Cd, Cr, Cu, Ni, Pb und Zn sowie As analysiert.

Grundlage der Vergleichsuntersuchung war die modifizierte Arbeitsanweisung „Elution von Bauprodukten – Perkulationsverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von Bodeninjektionsmitteln“ auf Basis der Qualitätsmanagement-Arbeitsanweisung „Säulenversuch mit umgekehrter Fließrichtung“ (Stand 2003) des Hygieneinstituts Gelsenkirchen. Als qualitätssichernde Maßnahme zur Unterstützung der Bewertung der Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung wurde eine Referenzlösungen mit den relevanten Inhaltsstoffen zeitgleich mit den Bauprodukten versendet.

Die Auswertung der VU erfolgte auf Grundlage der klassischen Statistik nach DIN 38402-42 - Ringversuch zur Verfahrensvalidierung. Die Ergebnisse wurden dabei zu Zwecken der Anonymisierung codiert.

Aus den Ergebnissen der erhaltenen 16 Fraktionen wurde, auf Basis des TOC (Leitparameter) die 3 Fraktionen mit dem höchsten Anteil an TOC und die Fraktionen, die den 90%-Anteil an TOC beinhalten, ausgewählt und rechnerisch vereinigt. Die Parameter dieser so gebildeten "Maximalphasen" wurden, neben dem gesamt eluierten TOC und Chrom, miteinander verglichen. Des Weiteren wurden die Ergebnisse der Untersuchung der Referenzlösung berücksichtigt.

Die Auswertung des Laborvergleichstest ergab für die ermittelten Vergleichsvariationskoeffizienten akzeptable Reproduzierbarkeiten für die untersuchten Parameter sowohl für Polyacrylatinjektion als auch für den Einbau des Zementleims. Betrachtet man die Parameter TOC, pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit, besitzt die inverse Säulenelution nach Schössner eine gute Reproduzierbarkeit, die Vergleichsvariationskoeffizienten sind für Polyacrylat und Zementleim $\leq 25\%$. Die Trübe besitzt auf Grund des niedrigen Messwertebereichs die höchsten Vergleichsvariationskoeffizienten. Die Parameter Geruch, Farbe und Neigung zur Schaumbildung konnten nur eingeschränkt ausgewertet werden. Als Mittelwert wurden die Einstufungen herangezogen, die bei den einzelnen Werten überwogen. Die abgegebenen Einstufungen für diese Parameter besaßen überwiegend gute Übereinstimmungen.

Beim Vergleich der unterschiedlich gebildeten Maximalphasen, erzielt die Maximalphase der 3-höchsten-TOC-Fraktionen die beste Vergleichbarkeit zwischen den Laboren bei den Parametern elektrische Leitfähigkeit und TOC. Die gebildete 90%-TOC Maximalphase besitzt die größten Vergleichsvariationskoeffizienten und damit eine geringere, aber immer noch gute, Reproduzierbarkeit.

Der Parameter Chrom weist neben der Trübung den größten Vergleichsvariationskoeffizienten mit bis zu 58% auf.

Die Ergebnisse der Referenzlösung zeigen insgesamt einen geringen Einfluss der Bestimmungsverfahren auf die erhaltenen Vergleichsvariationskoeffizienten.

Als wichtige Einflussfaktoren auf die Vergleichbarkeit des Verfahrens konnten die Form der gebildeten Probekörper und die unterschiedlichen Leitfähigkeiten der Elutionsmittel (Trinkwasser) identifiziert werden.

Um verschiedene Wasserqualitäten als Einflussfaktoren auf die Vergleichbarkeit der inversen Säulenelution auszuschließen, sollten Untersuchungen zur Verwendung von destilliertem Wasser oder destilliertem Wasser mit erhöhter Ionenstärke als Elutionsmittel erfolgen.