

Zusammenfassung

Im Rahmen der Ermittlung und umwelthygienischen Bewertung der biologischen Prüfung von Bauprodukten (hier: Schleierinjektionen von Polyacrylatsystemen) wurde in der Vergangenheit bei einigen Produkten eine hohe Algengiftigkeit ($G_A \gg 8$) gemäß der DIN 38412-33 „Bestimmung der nicht giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Grünalgen (Scenedesmus-Chlorophyll-Fluoreszenztest) über Verdünnungsstufen“ nachgewiesen.

Aufgrund der hohen Algentoxizität im Eluat des Säulentests ergeben sich für diese Produkte häufig Schwierigkeiten hinsichtlich der Beurteilung, ob die Zulassungsanforderungen des Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBt), Berlin, für Bauprodukte, die erst nachträglich im Boden und Grundwasser aushärten, eingehalten werden. Die chemische Zusammensetzung dieser Bauprodukte und die in den wässrigen Eluaten von Säulenelutionsversuchen bisher nachgewiesenen gelösten Inhaltsstoffen geben zum Teil keine eindeutigen Hinweise, auf welche Stoffe die ermittelte Algentoxizität zurückzuführen ist.

Es galt daher zu klären, ob für die hohen Algentoxizitäten ggf. andere Ursachen vorliegen und ob für den Algentest gemäß DIN 38412-33 Grenzen hinsichtlich seiner Anwendbarkeit bei der ökotoxikologischen Beurteilung von Polyacrylaten bestehen.

Für das Forschungsvorhaben „Untersuchungen zur Verifizierung der Eignung des Algentests nach DIN 38412-33 für wässrige Eluate bei der Prüfung von Schleierinjektionen“ wurden Eluate von zwei Schleierinjektionsprodukten (1. Formulierung und 2. Formulierung) im Hygiene-Institut des Ruhrgebiets, Institut für Umwelthygiene und Toxikologie, Gelsenkirchen, untersucht. Die Eluate wurden mit Hilfe von jeweils vier inversen Säulenversuchen gewonnen.

Die im Wasser gelösten Inhaltstoffe des Maximums des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs (TOC-Maximum) von den Polyacrylatsystemen der 1. Formulierung und der 2. Formulierung wiesen nach den Säulenelutionsversuchen eine erhöhte Algengiftigkeit auf (G_A -Wert = 768). Die Abbautests ergaben, dass die gelösten organischen Verbindungen des TOC-Maximums unter den gewählten Versuchsbedingungen relativ schnell abbaubar waren.

Nach den Abbautests zeigten beide Prüfwässer keine offenkundigen Anzeichen von Toxizität bei Algen auf (G_A -Wert = 1).

Die ermittelten Toxizitätswerte für die Leuchtbakterien lagen für die Mischfraktionen des TOC-Maximums bei G_L -Werten von „4“ (1. Formulierung) und „1“ (2. Formulierung).

Die Fraktionen des TOC-Maximums wiesen unter den gewählten Versuchsbedingungen für beide Formulierungen keine Daphnientoxizität auf (G_D -Wert = 1).

Tiefgefrorene Eluate der 1. Formulierung und der 2. Formulierung wurden im Hinblick auf die Bestimmung der Zusammensetzung der gelösten organischen Verbindungen durch die Materialprüfungsanstalt der Universität Stuttgart (MPA Stuttgart), Stuttgart, untersucht.

Nach dem Auftauen der wässrigen Eluate konnten in den Proben des TOC-Maximums beider Produkte und in einer weiteren Probe des Trübungsmaximums weißliche und farblose Ausfällungen und Ausflockungen nachgewiesen werden. IR-spektrometrische Untersuchungen dieser Ausfällungen zeigten eine deutliche Übereinstimmung mit Natrium- oder Kalium-Polyacrylaten.

In den Eluaten des TOC-Maximums beider Produkte konnten mit Hilfe der NMR-Spektroskopie hauptsächlich gelöste Acrylsäure (Salz), Ethylenglykol, weitere nicht in einzelnen identifizierbare Verbindungen bzw. gelöste Aminverbindungen und Formiat analysiert werden.

Nach Durchführung des Abbautests waren in den Eluaten des TOC-Maximums mit Ausnahme des Formiats keine weiteren Verbindungen quantitativ nachweisbar. Spuren von aliphatischen Kohlenwasserstoffen konnten zwar qualitativ ermittelt werden, der Gehalt dieser Verbindungen war aber nicht quantifizierbar.

Das Eluat des Trübungsmaximums wies gelöste Acrylsäure (Salz), Ethylenglykol, organische Aminverbindungen und Formiat auf.

Ein Vergleich der analytisch ermittelten TOC-Gehalte der Eluate mit Ausflockungen mit den TOC- bzw. DOC-Werten, die sich aus den Ergebnissen der NMR-Untersuchungen ermitteln ließen, wies keine gute Korrelation auf.

Der Einfluss der Trübung auf das Algenwachstum wurde mit wässrigen Lösungen unbehandelter, pyrogener Kieselsäure untersucht. Die Untersuchungen zeigten, dass mit zunehmender Trübung die Biomasseproduktion deutlich abnahm. Dieser Effekt konnte durch eine erhöhte Zugabe an Nährmedium verringert werden.

Zur Klärung der Frage, ob ggf. die Polyacrylate oder deren gelöste Inhaltsstoffe das Nährstoffangebot der Algen beeinflusst, wurden Algentests mit unterschiedlichen Nährstoffangeboten (Nährsalze, Eisen-Komplex, und Spurenelementen) durchgeführt. Die Prüfungen zeigten, dass durch Zugabe an Nährmedium eine Verringerung der Algentoxizität bei Eluaten des TOC-Maximums der Formulierungen Nr. 1 und Nr.2 nachweisbar waren. Es ist davon auszugehen, dass durch die Erhöhung des Nährstoffangebots neben einer „normalen“ Förderung der Wachstumsrate der Teil an Nährstoffen, der durch eine Komplexbildung das Algenwachstum hemmt, ausgeglichen wird und den Algen für das Wachstum zur Verfügung steht.

Das Verfahren DIN 38412-33 „Bestimmung der nicht giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Grünalgen (Scenedesmus-Chlorophyll-Fluoreszenztest) über Verdünnungsstufen“ ist nach den Ergebnissen dieser Untersuchungen nur bedingt für die Überprüfung der Algengiftigkeit von wässrigen Eluaten bei Schleierinjektionen geeignet. Das Verfahren ist nur dann aussagekräftig, wenn die Prüflösungen einen relativ geringen Anteil an Trübungen und Ausfällungen aufweisen.

Lichtmikroskopische Aufnahmen zeigten Ausflockungen in einer aufgetauten Eluatprobe, die zuvor bei -18°C eingefroren war. Diese Aufnahmen verdeutlichten schleierförmige Ausflockungen, die ein „normales“ Algenwachstum hemmen können.

Insgesamt wird die Frage der Inhaltsstoffe von wässrigen Eluaten der Säulenextraktion von Bodeninjektionsmitteln auf Acrylatbasis von einer Reihe von Parametern wesentlich beeinflusst. Für eine weitergehende Identifizierung der Inhaltsstoffe der Eluate der hier eingesetzten Produkte ist daher der Einsatz anderer Analysenverfahren wie z.B. der Flüssigchromatographie/Massenspektrometrie (LC/MS) erforderlich, auf die im Rahmen dieses Vorhabens nicht zurückgegriffen werden konnte. In keinem Fall ist Tieffrieren von Eluatproben als Konservierungsmethode geeignet.

Es wird vorgeschlagen, dass die Prüfwässer vor ihrer Untersuchung durch geeignete Verfahren von Trübstoffen und Ausfällungen getrennt werden. Ist dies nicht möglich bzw. nicht gewünscht, so sollten alternative Verfahren, wie z.B. der Wasserlinsentest, verwendet werden. Die Eignung dieser Tests für Schleierinjektionen muss jedoch überprüft werden.

Weiterhin wird vorgeschlagen, die Eluate der Schleierinjektionen auf Acrylatbasis stets kurzfristig nach dem Säuleneluatversuch zu untersuchen und zunächst nur bei Raumtemperatur ($> 15^{\circ}\text{C}$) dunkel zu lagern. Ist es trotzdem erforderlich, dass das wässrige Probenmaterial eingefroren werden muss, so sollte die Probe unter Rühren bzw. Schwenken und ggf. unter Sauerstoffzutritt aufgetaut werden.