



Institut für
Bauforschung
und Lehrstuhl für
Baustoffkunde

RWTHAACHEN
UNIVERSITY

**FORSCHUNG
ENTWICKLUNG
ÜBERWACHUNG
PRÜFUNG
BERATUNG**

www.ibac.rwth-aachen.de

Forschungsbericht

F 7122 und F 7128

Bewertung der Freisetzung von BPA und BPF
aus Kanalsanierungsmitteln auf EP- und VE-
Harzbasis unter Berücksichtigung des Elutions-
mittels





THEMA	Bewertung der Freisetzung von BPA und BPF aus Kanalsanierungsmitteln auf EP- und VE-Harzbasis unter Berücksichtigung des Elutionsmittels
Forschungsbericht-Nr.	F 7122 und F 7128 vom 09.07.2024
Projektbearbeitung	Konstantin Ahrens, M.Sc. Prof. Dr.-Ing. Anya Vollpracht
Auftraggeber/Förderer	Deutsches Institut für Bautechnik (DIBt) Kolonnenstr. 30 B 10829 Berlin
Vertragsdatum / Auftragsbestätigung	18.05.2021 bzw. 24.03.2022
Ihr Aktenzeichen	P 52-5-20.104-2075/21 bzw. P 52-5-20.109-2086/22

Dieser Bericht umfasst 54 Seiten.

Soweit Versuchsmaterial nicht verbraucht ist, wird es nach 4 Wochen vernichtet. Eine längere Aufbewahrung bedarf einer schriftlichen Vereinbarung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Stand der Forschung und Vorarbeiten	2
2.1	Beschreibung der Harzsysteme.....	2
2.2	Umweltwirkungen von Bisphenolen.....	3
2.3	Beschreibung der Einbauverfahren	4
2.4	Vorarbeiten zur Bewertung der Auslaugung organischer Substanzen aus Kanalsanierungsmitteln.....	6
3	Versuchsprogramm	9
3.1	Übersicht.....	9
3.2	Probenherstellung	10
3.3	Versuchsdurchführung	12
3.3.1	DSLTT.....	12
3.3.2	Verwendete Auslaugmedien.....	13
3.3.3	Analytik	14
4	Ergebnisdarstellung und -auswertung	15
4.1	Untersuchungen mit deionisiertem Wasser (F 7122).....	15
4.1.1	Analyseergebnisse der Eluate.....	15
4.1.2	Freisetzung im DSLTT.....	20
4.1.3	Screening auf andere organische Substanzen	22
4.1.4	Untersuchung der hormonellen Wirkung	25
4.2	Untersuchungen mit natürlichen Wässern (F 7128).....	26
4.2.1	Analyseergebnisse der Eluate.....	26
4.2.2	Freisetzung im DSLTT.....	29
4.3	Einstufung der Ergebnisse	31
5	Zusammenfassung und Ausblick	32
6	Literatur	35
	Anhang A – Tabellen.....	37
	Anhang B – Bilder	45

1 Einleitung

Im Abschlussbericht des Umweltbundesamtes „Erstellen eines Leitfadens zur Sanierung von Abwässerkanalisationen“ /Bez19/ wird auf die Sanierungsbedürftigkeit der Abwässerkanalisation in Deutschland und die damit einhergehende Herausforderung für Städte und Kommunen aufmerksam gemacht. Undichte Kanäle sorgen durch Exfiltration für einen erhöhten, unkontrollierten Eintrag von Stoffen in die Umweltmedien Wasser und Boden. Für das Renovieren von alten Kanalrohren wurden Inliner-Verfahren entwickelt, um eine möglichst preiswerte und praktikable Lösung für dieses Problem anbieten zu können. Als Materialien für eine solche grabenlose Rohrleitungssanierung haben sich Epoxidharze bzw. Vinylesterharze bewährt.

Bei der Herstellung dieser Harze wird üblicherweise Bisphenol A (BPA) zur Produktion des Prepolymers, und ggf. auch in der Härterkomponente eingesetzt. Nach einer Neueinstufung durch die REACH-Liste vom 01.03.2018 zählt BPA zu den besonders besorgniserregenden, reproduktionstoxischen Stoffen der Kategorie 1B. Reproduktionstoxische Stoffe der Kategorie 1B dürfen nach MVV TB, Anhang 10, nicht aktiv in Gehalten über 0,3 M.-% angewendet werden, es sei denn, es kann nachgewiesen werden, dass von ihnen im eingebauten Zustand keine potentielle Gefährdung für Boden oder Grundwasser ausgeht. Dieser Nachweis kann dadurch erbracht werden, dass die Stoffe nicht in Kontakt zu Boden und Grundwasser kommen (z. B. durch Verwendung eines Preliners). Für den Nachweis, dass bei Kontakt die freigesetzte Menge keine relevanten Auswirkungen auf das Grundwasser hat, werden ein Prüfverfahren und ein Bewertungskonzept benötigt.

Grundsätzlich kommen verschiedene Prüfverfahren für die Ermittlung des Auslaugverhaltens in Frage. Für Kanalsanierungssysteme wird häufig der Perkulationsversuch nach DIN 19631:2016-07 verwendet, der allerdings für Injektionsstoffe konzipiert wurde und die Einbausituation eines Inliners nur sehr bedingt abbildet. Eine Alternative ist der DSLT nach DIN EN 16637-2:2024-01. Mit beiden Verfahren wurden einzelne Auslaugversuche im Rahmen von Zulassungsverfahren durchgeführt. Dabei wurde zum einen festgestellt, dass die Ergebnisse des Perkulationsversuches nicht mit denen des Standtestes übereinstimmen und somit auch nicht nach den für den Standtest entwickelten Konzepten bewertet werden können. Zum anderen laugten auch Produkte, welchen BPA nicht als Monomer zugesetzt wird, in nachweisbaren Mengen aus. Für diese Produkte werden derzeit keine Elutionsversuche gefordert.

Das Deutsche Institut für Bautechnik (DIBt) hat das Forschungsvorhaben „Bewertung der Freisetzung von Bisphenol A und Bisphenol F aus Kanalsanierungsmitteln auf Epoxid- und Vinylester-Harzbasis“ gefördert, um wie oben dargestellt ein Prüfverfahren und ein Konzept zur Bewertung der Freisetzung von Bisphenol A zu entwickeln. Bisphenol F wurde mit aufgenommen, da es ähnliche Eigenschaften wie BPA aufweist und in der Kunststoffproduktion z. T. als Ersatz für Bisphenol A eingesetzt wird. Das ursprüngliche Versuchsprogramm wurde erweitert, um den Einfluss der chemischen Beschaffenheit des Eluenten zu berücksichtigen. Der DSLT wird mit deionisiertem Wasser durchgeführt, im Grundwasser vorhandene Ionen können jedoch das Auslaugverhalten der Bisphenole beeinflussen. Daher wurden im Rahmen des Projekts „Einfluss des Elutionsmittels auf das Auslaugverhalten von Bisphenol A und Bisphenol F aus Kanalsanierungsmitteln“ drei natürliche Wässer als Elutionsmittel mit aufgenommen.

Dieser Bericht stellt den Stand der Technik sowie die Vorarbeiten zur Bewertung der Auslaugung von organischen Substanzen aus Kanalsanierungsmitteln dar und fasst die Ergebnisse der beiden Forschungsprojekte zusammen.

2 Stand der Forschung und Vorarbeiten

2.1 Beschreibung der Harzsysteme

Epoxidharze können aus unterschiedlichen Rohstoffen hergestellt werden. Üblicherweise wird eine Verbindung mit Hydroxygruppe mit Epichlorhydrin zur Reaktion gebracht. Es entsteht ein Zwischenprodukt aus dem mittels Dehydrohalogenierung das Chlor (und Wasser) entfernt werden. Als Verbindung mit Hydroxygruppe wird häufig Bisphenol A eingesetzt (s. Bild 1, links). Bisphenol A wird synthetisch hergestellt und besteht aus zwei Äquivalenten Phenolen und einem Äquivalent Aceton, daher das „A“ in seiner Bezeichnung.

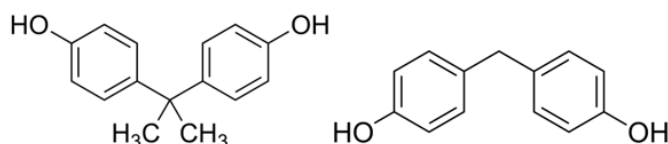


Bild 1: Chemische Strukturformel von Bisphenol A (links) und Bisphenol F (rechts).

Auch andere Bisphenole, wie z. B. Bisphenol F, können verwendet werden. Durch die beiden OH-Gruppen wird an beiden Seiten des Bisphenol-Moleküls ein Epichlorhydrin angeschlossen. Nach der Dehydrohalogenierung erhält man entsprechend Bisphenol A-diglycidylether, kurz Bis-Epoxid (s. Bild 2)

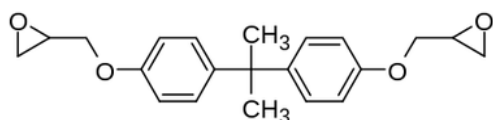


Bild 2: Strukturformel von Bis-Epoxid

Das Bis-Epoxid dient als Monomer (Komponente A) und wird mit einem Härter (Komponente B) versetzt. Der Härter besteht aus Amin-Verbindungen, die in einem definierten Mischungsverhältnis hinzugegeben werden. Es können auch phenolische Verbindungen, z. B. wiederum BPA, verwendet werden.

Zur Herstellung von Vinylesterharzen wird ein Prepolymer mit zwei oder mehr Acrylat- oder Methacrylatgruppen (Vinylgruppen) verwendet. Dieses Prepolymer kann z. B. aus dem oben dargestellten Bis-Epoxid und Acrylsäure hergestellt werden. Das Prepolymer wird in einem Lösemittel, meist Styrol, gelöst. Initiiert wird die Härtung der Harze durch Zugabe einer Peroxid-Verbindung oder durch eine Wärme- oder UV-Härtung. Bei der Kanalsanierung werden hier oftmals Lichtketten eingesetzt /Gie06/. Durch Polymerisation entsteht dann ein duroplastischer Kunststoff.

Zur Herstellung von Epoxidharzen und Vinylesterharzen werden somit erhebliche Mengen BPA verwendet, theoretisch sollte der Stoff jedoch in polymerisierter Form vorliegen und nicht freigesetzt werden. Leider kann in der Praxis jedoch ein gewisser Rest-Monomergehalt nicht ausgeschlossen werden.

2.2 Umweltwirkungen von Bisphenolen

Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) kategorisiert Bisphenol A als endokrinen Disruptor, also einen Stoff mit hormonähnlicher Wirkung. Bspw. wurde bei Fischen durch die Aufnahme von BPA eine Verweiblichung und Mutationen von Gliedmaßen beobachtet (östrogene Wirkung) /UBA10/. Bei männlichen Hirschmäusen zeigten sich nach der Behandlung mit BPA weibliche Verhaltensweisen und eine Meidung von weiblichen Artgenossen /Jaš11/. Dänemark, Kanada und einige Staaten der USA haben bereits 2008 die Verwendung von Bisphenol A in Gegenständen, mit denen Kinder üblicherweise Kontakt haben, wie Babyflaschen, verboten /BfR23a/. Durch die Aufnahme von Lebensmitteln oder den Kontakt zu anderen Quellen wie z. B. Thermopapier, Kosmetik und Spielzeuge, gelangt ebenfalls BPA in den menschlichen Körper. Dies geschieht über den oralen und dermalen Weg. Im April 2023 legte die European Food Safety Authority (EFSA) eine tolerierbare, tägliche Aufnahme von Bisphenol A von 0,2 Nanogramm pro Kilogramm Körpergewicht und Tag fest (*tolerable daily intake, TDI*) /EFS23/. Dieser Wert liegt um das 20 000- fache niedriger als der Wert von 2015. Das Bundesinstitut für Risikobewertung BfR lehnt diese Verschärfung in seiner Stellungnahme /BfR23b/ aufgrund mehrerer wissenschaftlicher und methodischer Unstimmigkeiten ab und gibt einen TDI-Wert von 200 ng/kg Körpergewicht an. Es wird darauf hingewiesen, dass die BPA-Exposition durch eingeführte Regulierungsmaßnahmen in den letzten Jahren ohnehin gesunken ist. Des Weiteren ist es fraglich, ob Untersuchungen an Mäusen, die die Reproduktionstoxizität, die Auswirkung auf das Immunsystem oder auf weitere toxikologische Endpunkte wie die Auswirkungen auf Gehirn und Verhalten von Bisphenol A feststellen sollten, überhaupt und in welchem Maße auf den menschlichen Organismus übertragen werden können und / oder relevant für diesen sind /BfR23b/.

Es gibt somit noch Unstimmigkeiten zum Ausmaß der schädlichen Wirkung von BPA. Grenz- und Richtwerte für BPA unterschiedlicher Regelwerke bzw. Regelwerksentwürfe unterscheiden sich daher erheblich, wie Tabelle 1 zeigt.

Lt. Umweltbundesamt weisen andere Bisphenole eine ähnliche Wirkung wie BPA auf. Der im Oktober 2022 bei der europäischen Chemikalienagentur (ECHA) eingereichte Vorschlag umfasst derzeit die Bisphenole BPA, BPB, BPS, BPF und BPAF sowie deren Salze und sieht vor, die Summe hormonell schädigender Bisphenole in einem Produkt oder in einer Mischung auf den Grenzwert von 10 mg/kg zu limitieren. Wesentlicher als der Gehalt ist jedoch das Freisetzungsverhalten, das unter Berücksichtigung der Einbauweise bewertet werden muss.

Tabelle 1: Übersicht zu Grenz- und Richtwerten für BPA

Regelwerk / Quelle	Wert	Anmerkungen
TrinkwV, /Tri23/	2,5 µg/L	Grenzwert für Trinkwasser
Richtlinien-Vorschlag /Eur18/ (Wasser für den menschlichen Gebrauch)	0,01 µg/L	Empfehlung der WHO; der Wert wurde 2020 nicht in die Richtlinie /Eur20/ übernommen.
Richtlinien-Vorschlag /Eur22/ (Wasserpolitik, Schutz von Grund- und Oberflächenwasser), aktualisiert anhand von /EFS23/	$1,7 \cdot 10^{-4}$ µg/L	Umweltqualitätsnorm (UQN) für Oberflächengewässer (ursprünglicher Wert: $3,4 \cdot 10^{-5}$ µg/L; durch Anpassung des TDI um Faktor 5 höher)
Geringfügigkeitsschwellen für Grundwasser, /LAW16/	–	BPA ist derzeit nicht in der Stoffliste enthalten, die Ableitung berücksichtigt jedoch die UQN der Oberflächengewässerverordnung (OgewV), 2016, und die Stoffliste wäre bei Überarbeitung dieser Verordnung entsprechend anzupassen.

Es bleibt anzumerken, dass die Amine, die oft als Härter eingesetzt werden, nachgewiesenermaßen reproduktionstoxisch sind und bei der bauaufsichtlichen Zulassung mit betrachtet werden müssen. Sie sind jedoch nicht Gegenstand dieses Forschungsberichts.

2.3 Beschreibung der Einbauverfahren

Während der Bearbeitung der hier vorgestellten Projekte gab es einen Informationsaustausch zum Ablauf der Kanalsanierung aus Sicht der Baupraxis mit den Industriepartnern. Die folgenden Erläuterungen beruhen auf diesen Erfahrungsberichten und auf Literaturrecherchen.

Die beteiligten Industriepartner verwenden zwei Verfahren, um die harzgetränkten Inliner in den zu renovierenden Kanal-, Trinkwasser- oder auch Abwasserrohren zu installieren und an deren ursprünglichen, schadhaften Rohrwandungen aushärten zu lassen. Die Einbauweise, die am häufigsten von Firmen und auch den Industriepartnern verwendet wird, ist das sogenannte Inversionsverfahren, bei dem zuerst ein Inversionsrohr am Rohreingang angebracht wird. Dieses Verfahren findet auch am häufigsten bei Abwasserleitungen in Wohnanlagen in Verbindung mit dem Gebrauch von Epoxidharz Verwendung. Nach der Installation des Inversionsrohrs wird ein mit Harz getränkter Filz-Schlauch, welcher auf einer Drehtrommel aufgedreht ist, mit warmer Druckluft in das zu renovierende Abwasserrohr eingeführt (s. Bild 3). Epoxidharze härten ambient aus, jedoch soll die Reaktion durch Wärmezugabe kontrolliert und beschleunigt werden /RSV21/. Die Seite des Filzes, die zuerst innen war, wird mit dem Inversions-Verfahren umgestülpt und befindet sich dann im direkten Kontakt mit dem alten Rohr. Dabei ist darauf zu achten, dass eine hinterwanderungsfreie Anbindung an das alte Rohr stattfindet, da sonst ein Zwischenraum zwischen dem neuen Harzsystem und dem zu renovierenden Rohr entsteht. In diesen kann Wasser gelangen, welches aus undichten Stellen des Altrohrs unkontrolliert austreten kann. Die gewünschte Funktion des neuen Harzsystems wird in diesem Falle nicht erfüllt. Gerade bei der Verwendung einer Preliner- Folie, die vor allem bei

in Grundwasser gelegenen Kanälen Anwendung findet, wird häufiger eine Hinterwanderung beobachtet.

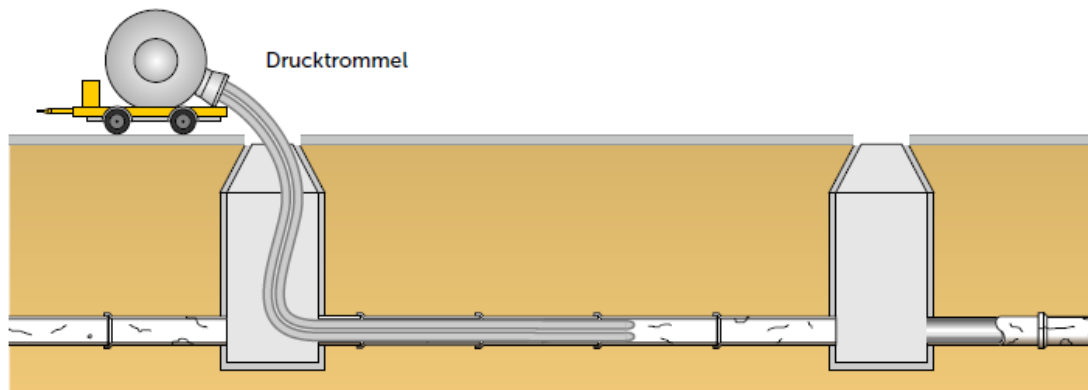


Bild 3: Schematische Darstellung des Inversionsverfahrens für die Kanalsanierung (Bsp. Inversion mittels Druckluft), /RSV21/

Alternativ zum Inversionsverfahren kann ein Gleitschlauch auf den Boden des alten Rohrs eingeführt werden. In diesem Fall wird ein mit dem Harzsystem getränkter Schlauchliner in der Länge, die renoviert werden soll, mit einem Haken eingezogen und mit Druckluft aufgebläht. Mit der sogenannten UV-CIPP – Technik („Cured- In- Place- Pipe“) wird dieser mit ultraviolettem Licht ausgehärtet. Hierfür sind Fotokatalysatoren im Harz erforderlich. Dieses UV- Licht befindet sich rundum angebracht an einer schiebbaren Apparatur, der UV- Lampenkette, die von einem zum anderen Ende des sanierten Rohrabschnitts gefahren wird (s. Bild 4).

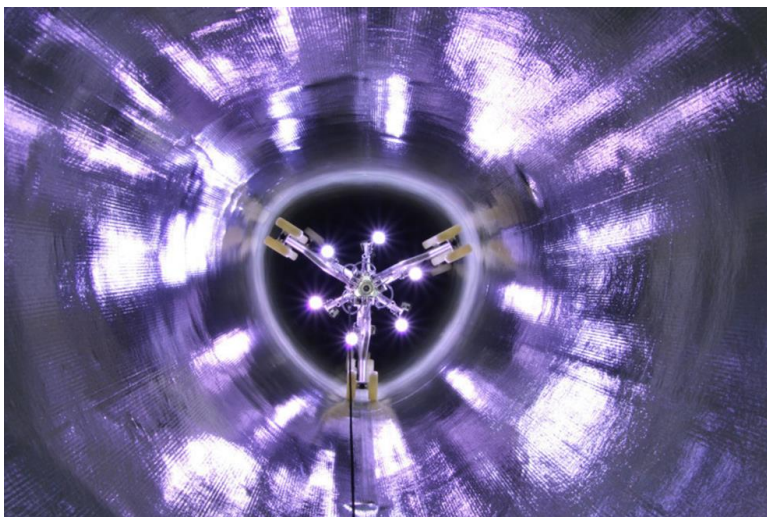


Bild 4: Exemplarische Darstellung der Harzaushärtung mit der UV-CIPP- Methode, /Swi15/

Tabelle 2 zeigt einige Richtwerte zur Verwendung unterschiedlicher Liner.

Tabelle 2: Einbauverfahren der Kanalsanierungsmittel und deren Anwendungsbereich, /RSV21/

	Nadelfilzliner	Glasfaserverstärkter Nadelfilz	Glasfaserliner
DN-Bereich* in mm	DN 100-DN 2200	DN 100-DN 1600	DN 150-DN 2000
Kompositdicke* in mm	3 bis 50	3 bis 40	3 bis 30
Harztyp**	EP, UP, VE	EP, UP, VE	UP, VE
Einbauverfahren	Inversion, Kombination Einzug / Inversion		Einzug, (Inversion)
Härtungsverfahren	Warmhärtung (Wasser / Dampf) Umgebungstemperaturhärtung (bei kleinen DN)		UV-Härtung Kombinationshärtung
Bogengängigkeit (radienabhängig)*	$\leq 45^\circ$ (größere Bögen bei Radien $\geq 5 D$ mit Einschränkung möglich)		$\leq 15^\circ$

*Bei den genannten Werten handelt es sich um mögliche Anwendungsbereiche basierend auf Herstellerangaben.

**EP - Epoxidharz, UP – ungesättigtes Polyesterharz, VE- Vinylesterharz

Als Faustformel gilt: Umso größer das zu sanierende Altrohr, desto seltener findet die Einführung des Schlauchliners mit Inversion statt. Ab einem Nenndurchmesser von DN 800 ist das Einziehen eines Gleitschlauchs der Regelfall. Dieses ist begründet mit besseren mechanischen Eigenschaften des neu entstehenden Kanalabschnittes bei Einhaltung der Topfzeit, sowie einer besseren Qualitätsüberwachung, da der Liner bereits im Werk hergestellt und mit dem entsprechenden Harzsystem getränkt werden kann.

Literaturergebnisse zur Auslaugung von Bisphenolen aus Linersystemen sind nur sporadisch vorhanden. In /Int11/ wird erst bei Temperaturen ab 70 Grad Celsius von einer erheblichen Bisphenol A-Belastung mit bis zu 30 $\mu\text{g/l}$ des Wassers durch „Relining“ berichtet. Auch in /Raj16/ wird eine erhöhte BPA-Konzentration in Eluaten bei steigenden Temperaturen dargestellt. Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurde nur das Auslaugverhalten des Endprodukts, also des ausgehärteten Harzsystems bei 20 °C untersucht. Im Betrieb des Liners könnten sowohl niedrigere Temperaturen, z. B. 10 °C Grundwassertemperatur, als auch höhere Temperaturen, z. B. bei wärmeren Abwässern, auftreten. Dieser Effekt wird nicht betrachtet.

2.4 Vorarbeiten zur Bewertung der Auslaugung organischer Substanzen aus Kanalsanierungsmitteln

Zur Einstufung der in Auslaugversuchen ermittelten Freisetzungen wird das im Forschungsvorhaben F 7039 „Bewertung der Umweltverträglichkeit von Abdichtungs- und Injektionsstoffen“, /Bra11/, entwickelte Bewertungskonzept für Kanalsanierungen in Betracht gezogen. Das DIBt bewertet bei dieser Bauweise lediglich die Außenseite des Rohres, nicht einen möglichen Eintrag in die Umwelt durch das Wasser im Kanal (z. B. bei der Sanierung eines Regenwasserkanals). Der Kontakt zwischen Grundwasser und Harz beschränkt sich auf die schadhaften

Stellen des Kanals, daher ist die Kontaktfläche sehr klein. In F 7039 wurde ein 100 m langer Kanalabschnitt mit dem Durchmesser von 1,2 m als Modellgebiet definiert. Der Kanal besteht aus Segmenten mit einer Länge von 4 m, die durch 5 mm dicke Fugen verbunden sind (s. Bild 5). Als Schadstellen wurden die Fugen definiert; es wurde also davon ausgegangen, dass das Fugenmaterial vollständig fehlt.

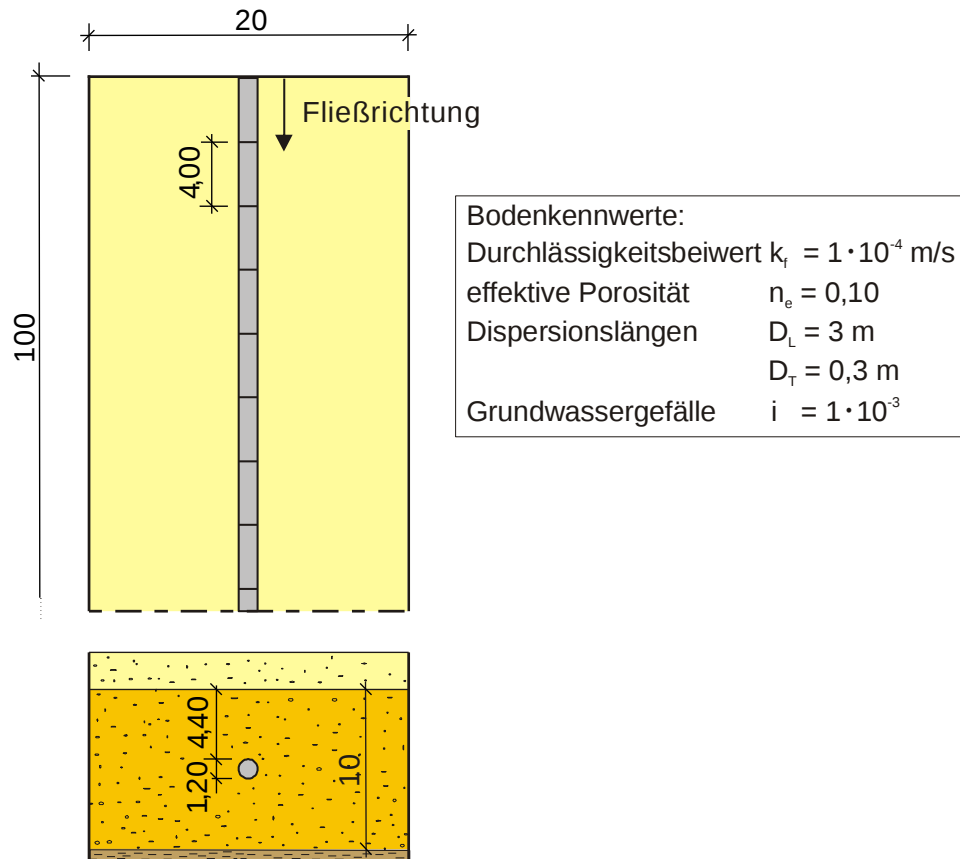


Bild 5: Aufsicht (Ausschnitt) und Schnitt des Modellgebiets, Maße in m, /Bra11/

Für dieses Modell wurde eine Übertragungsfunktion ermittelt, die beschreibt, welche Freisetzung im Langzeitstandtest welcher Konzentration im Grundwasser am Ort der Beurteilung entspricht. Der Ort der Beurteilung ist die letzte Fuge und es erfolgt eine Mittelung der Grundwasserkonzentrationen über 2 m Abstand vom Rohr und einen Zeitraum von 6 Monaten.

In der Modellierung wurden eine Reihe von Vereinfachungen getroffen, so wurde beispielsweise davon ausgegangen, dass die freigesetzten Stoffe im wassergesättigten Boden weder sorbiert, noch abgebaut werden. In dieser Hinsicht überschätzt das Modell für viele Verbindungen die real auftretenden Konzentrationen. Ein Vorteil dieser Herangehensweise ist, dass die berechnete Grundwasserkonzentration unabhängig von den Eigenschaften der ausgelaugten Substanz ist und für alle Verbindungen die gleiche Korrelation ermittelt wird. Allerdings wurde im Modell auch eine Annahme getroffen, die zu einer deutlichen Unterschätzung der Konzentrationen führt: Die aus den Versuchsergebnissen ermittelte Auslaugrate wurde mit der effektiven Porosität des Bodens $n_e = 0,1$ multipliziert, da angenommen wurde, dass die Freisetzung im wassergesättigten Boden geringer sei als in Wasser. Diese Annahme wurde in der Zwischenzeit widerlegt. Wenn der Faktor n_e entfällt, ergeben sich 10-fach höhere Konzen-

trationen im Grundwasser. Neben dieser Aktualisierung muss die Übertragungsfunktion auch auf die neue Versuchsmethodik angepasst werden, da 2011 noch der deutsche Langzeitstandtest über eine Laufzeit von 56 d durchgeführt wurde und nicht der DSLT mit 64 d Versuchslaufzeit. Die aktualisierte Übertragungsfunktion ist in Bild 6 dargestellt.

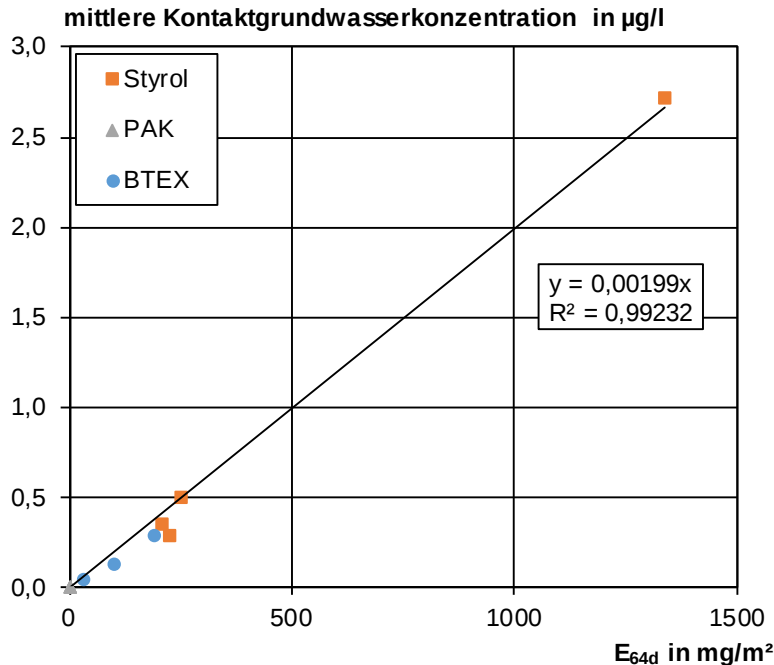


Bild 6: Aktualisierung des in /Vol11/ entwickelten Bewertungskonzepts: Neuer funktionaler Zusammenhang zwischen berechneter, mittlerer Kontaktgrundwasserkonzentration und der Freisetzung im DSLT

Da die mittlere Kontaktgrundwasserkonzentration maximal die Geringfügigkeitsschwelle erreichen soll, ergibt sich für die zulässige Freisetzung im Versuch die folgende Gleichung:

$$\text{zul } E_{64d} = \text{GFS} / 0,00199 = 502 \cdot \text{GFS} \quad (1)$$

zul E_{64d} : zulässige Gesamtfreisetzung nach 64 d im DSLT in mg/m²

GFS : Geringfügigkeitsschwelle in µg/l

Wie in Abschnitt 2.2 dargelegt, gibt es derzeit keine Geringfügigkeitsschwelle für Bisphenol A. Es wird daher hier zur Einordnung der Ergebnisse auf zwei andere Werte zurückgegriffen: 0,01 µg/L (WHO) und $1,7 \cdot 10^{-4}$ µg/L (UQN) (vgl. Tabelle 1). Es ergeben sich folgende zulässige Freisetzen:

$$\text{zul } E_{64d(\text{WHO})} = 5,02 \text{ mg/m}^2 \quad \text{bzw.} \quad \text{zul } E_{64d(\text{UQN})} = 0,085 \text{ mg/m}^2$$

Anhand dieser Grenzwerte kann eine erste Bewertung erfolgen, um zu klären, ob die Bisphenole wie bisher in Kanalsanierungsmittel genutzt werden dürfen oder ob es strengerer Regelungen bedarf.

3 Versuchsprogramm

3.1 Übersicht

Die Auslaugung erfolgte ausschließlich entsprechend der DIN EN 16637-2:2024-01 im Dynamic Surface Leaching Test (DSL^T). Für die Untersuchungen im Projekt F 7122 wurden vier Materialien unterschiedlicher Hersteller ausgewählt. Es wurden jeweils zwei Epoxidharze und zwei Vinylesterharze verwendet. Ein Epoxidharz (R1) enthält, lt. Herstellerangaben, BPA als Monomer, das zweite (R2) nicht. Bei den Vinylesterharzen wurden von den Herstellern keine Angaben zu BPA gemacht. Dies begründeten sowohl die Industriepartner als auch die Lieferfirmen der Harzkomponenten damit, dass ein tatsächlicher Monomergehalt nicht bestimmbar sei. Das Vinylester-Harz R3 ist, lt. Herstellerangaben, ein styrolfreies Harz, während R4 styrolhaltig ist. Die vier Harze wurden mit deionisiertem Wasser eluiert.

Ein wesentlicher Variationsparameter war die Vorlagerungsdauer der Proben, bzw. das Probenalter bei Elutionsbeginn. An zwei Harzen (R1 und R3) wurden folgende Probenalter betrachtet: 1 d, 7 d und 28 d. Erwartungsgemäß waren die Freisetzungen bei 1 d Probenalter am höchsten. Aus logistischen Gründen wurde jedoch für die anderen Harze ein Probenalter von 7 d gewählt. Probenherstellung und Elution werden vermutlich auch im Zulassungsverfahren häufig an unterschiedlichen Orten stattfinden, daher erscheint ein Probenalter von einem Tag in der Routineprüfung schwer realisierbar.

Zusätzlich wurde an sechzehn Eluat^{en} ein Screening auf organische Substanzen im Eluat durchgeführt, um eine Aussage über weitere Freisetzungen aus den Prüfkörpern treffen zu können. Zur Einordnung der einzuhaltenden Konzentrationen wurde weiterhin die östrogene Wirkung der Inhaltsstoffe an den Eluat^{en} des letzten Elutionsschritts (64 d) als Mischeluat im ER α CALUX-Test (s. Abschnitt 3.3.3) untersucht.

Im Projekt F 7128 wurde der Einfluss des Eluenten anhand eines Harzes untersucht. Es sollte festgestellt werden, ob deionisiertes Wasser als Elutionsmittel andere Freisetzungen hervorruft als natürliche Wässer, wie Grundwässer oder auch Leitungswasser. Einige Hersteller hatten bemängelt, dass deionisiertes Wasser zu aggressiv sei und daher die Prüfung im Standard-DSL^T nicht realitätsnah wäre. Die Untersuchungen erfolgten am Beispiel des Epoxidharzes R1, wobei eine neue Charge des Harzes verwendet wurde. Ausgelaugt wurde jeweils mit einem von insgesamt zwei Grundwässern, bzw. einem Leitungswasser. Die Auslaugmedien werden in Abschnitt 3.3.2 beschrieben.

Die Versuchsdurchführung erfolgte jeweils in Dreifachbestimmung, zur Reduktion der Analysekosten wurde die Target-Analytik auf BPA und BPF jedoch z. T. an den vereinigten Eluat^{en} durchgeführt. Die Eluate mit Prüfal^{ter} von 7 Tagen wurden zur Ermittlung der Streubreite und der Reproduzierbarkeit des Versuches jeweils einzeln analysiert. Eine Übersicht über die durchgeführten Versuche ist in Tabelle 3 gegeben.

Tabelle 3: Prüfmatrix

Eluent	Prüf- alter	R1 (Epoxidharz mit ak- tiver Monomerzu- gabe)	R2 (Epoxidharz ohne aktive Mo- nomerzugabe)	R3 (Vinylesterharz, BPA-Gehalt nicht bekannt)	R4 (Vinylesterharz, BPA-Gehalt nicht bekannt)
	d				
DW	1		-		-
	7				
	28		-		-
Grund- wasser 1	7		-	-	-
Grund- wasser 2			-	-	-
Leitungs- wasser			-	-	-



: Analyse der Bisphenole im Mischeluat



: Analyse der Bisphenole in den Einzeleluaten

-: nicht untersucht

Ursprünglich waren auch Versuche mit Preliner-Folie vorgesehen, aufgrund von erheblichem Mehraufwand bei der Versuchsdurchführung wurde jedoch in Absprache mit dem DIBt auf diese Versuche verzichtet.

3.2 Probenherstellung

Ursprünglich war geplant, die Auslaugung in Petrischalen mit 120 mm Durchmesser durchzuführen. Die Schalen sollten plan mit dem Prüfmaterial gefüllt und das Material darin entsprechend der Vorgaben für das jeweilige Material ausgehärtet werden.

Diese Vorgehensweise war für die Epoxidharze nicht geeignet, da bei der Aushärtung oder auch im Versuch eine Volumenzunahme der Harze durch Temperaturdehnung bzw. Quellen auftrat, die ein Brechen der Petrischalen zur Folge hatte.

Die Probekörperherstellung wurde daher umgestellt. Bewährt haben sich Gussformen aus Silikon, die als Schalung für die Herstellung der „Hockeypuck“- ähnlichen Harzproben mit einem Durchmesser von elf Zentimetern und einer Dicke von fünf Millimetern, fungierten (s. Bild 7).

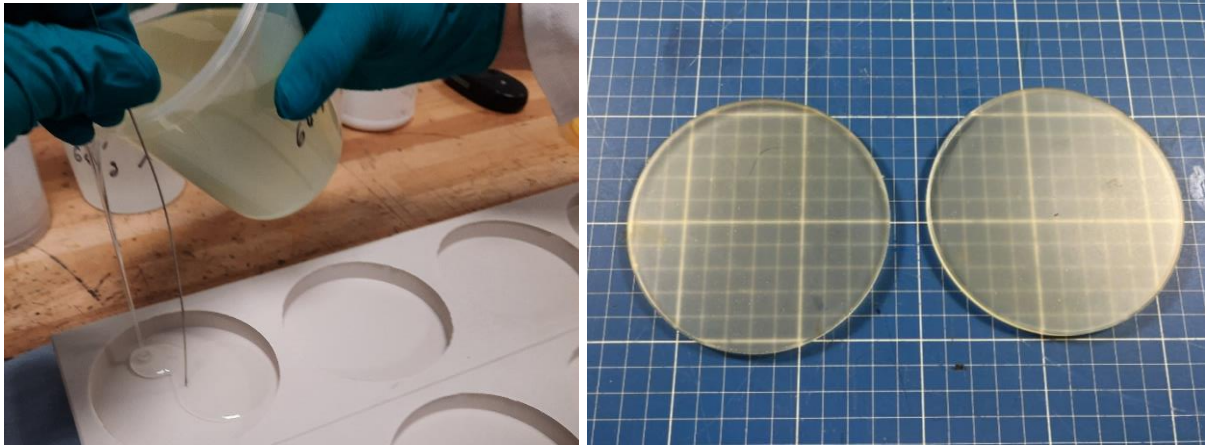


Bild 7: Silikonformen zur Herstellung der Harzproben (links) und ausgehärtete Epoxidharzproben (rechts)

Die Herstellung erfolgte bei den Industriepartnern. Die Proben wurden entsprechend der Herstellerangaben ausgehärtet und waren nach vier Stunden ausschaltbar.

Die Vinylesterharzsysteme konnten in Petrischalen hergestellt werden, im Gegensatz zum ursprünglich geplanten Vorgehen wurden die Harzpucks jedoch nach der Aushärtung aus den Schalen entnommen, um ein Brechen oder eine Hinterwanderung während des Auslaugversuchs zu vermeiden. Eine Beispielprobe ist in Bild 8 dargestellt.



Bild 8: Vinylesterharz-Probe nach Herstellung in einer Petrischale

Bei einem Vinylesterharz (R3) erfolgte die Probenherstellung in zwei Lagen, wobei auf eine zunächst mit UV-Licht gehärtete Lage eine zweite Schicht Vinylesterharz gegeben und wiederum ausgehärtet wurde. Dieses Vorgehen wurde gewählt, da sich beim Versuch, dieses Harzsystem in den zuvor erwähnten Silikonleisten in nur einem Durchgang auszuhärten, ein Schmierfilm auf der unteren Seite bildete und das Vinylesterharz nicht richtig aushärtete. Bei

der zweilagigen Herstellung ist es teilweise zu Lufteinschlüssen gekommen (s. Bild 9). Dies kann eine Fehlerquelle bei den Untersuchungen im DSLT darstellen.

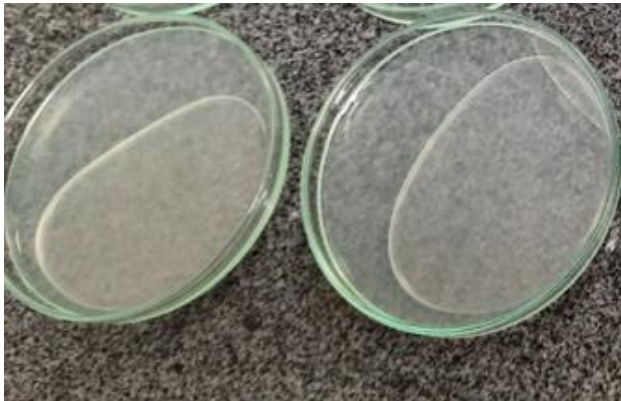


Bild 9: Zweilagig hergestellte Vinylesterharz-Probe (R3) mit Lufteinschlüssen zwischen den Schichten bei der Herstellung in Petrischalen

3.3 Versuchsdurchführung

3.3.1 DSLT

Nach der Aushärtung und Vorlagerung wurden jeweils drei Prüfkörper mit einem Durchmesser von 11 cm, einer Dicke von 5 mm und einer daraus resultierenden Oberfläche von 207 cm² auf einer Edelstahlhalterung platziert und vorsichtig in einen mit dem Auslaugmedium gefüllten Glaszylinder eingetaucht. Das Wasservolumen beträgt 1,244 L; somit ergibt sich ein Verhältnis zwischen Wasservolumen und zu eluierender Oberfläche von 20 L/m². Der Versuchsaufbau ist in Bild 10 schematisch dargestellt.

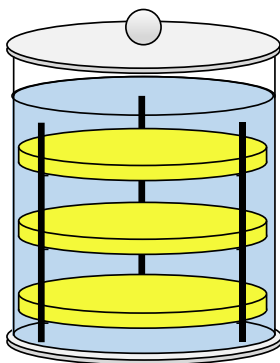


Bild 10: Schematischer Aufbau des DSLT

Das Glasgefäß wird luftdicht verschlossen und während der Auslaugung abgedeckt, um damit die Dunkelheit in einem Kanalrohr zu simulieren und einen Fotoabbau zu vermeiden. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Entsprechend DIN EN 16637-2:2024-01 wurden die Entnahmezeitpunkte der Eluate wie folgt festgelegt: 0,25, 1, 2,25, 4, 9, 16, 36 und 64 Tage. Es wurde jeweils ein Blindversuch mit durchgeführt.

3.3.2 Verwendete Auslaugmedien

Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben wurde der größte Teil der Versuche mit zweifach deionisiertem Wasser durchgeführt. Für die zweite Stufe wurde das Gerät *Milli-Q EQ 7008* (Ultrapure and Pure Water Purification System) der Firma Merck verwendet. Für die Auslaugversuche im Rahmen von F 7128 wurden drei natürliche Wässer ausgewählt. Dies waren zum einen Aachener Leitungswasser und zum anderen zwei Grundwässer. Grundwasser 1 stammt aus Brandenburg (Schenkenhorst) und Grundwasser 2 aus Nordrhein-Westfalen (Reichswald).

In Tabelle 4 sind einige charakteristische Eigenschaften der verschiedenen Elutionsmittel gegenübergestellt, die unmittelbar nach der Entnahme ermittelt wurden. Die Härtegrade wurden mit der komplexometrischen Titration nach DIN 38406-3 bestimmt. Das Ergebnis ist angegeben in Grad deutscher Härte (°dH). Die Gesamthärte gibt Auskunft über die im Wasser enthaltenen Calcium- und Magnesiumionen ($1\text{ °dH} = 0,178\text{ mmol/L Calcium} = 7,14\text{ mg/l Calcium}$ bzw. $1\text{ °dH} = 0,178\text{ mmol/l Magnesium} = 4,33\text{ mg/l Magnesium}$). Darüber hinaus wurde mit der Optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (*ICP-OES 1500* von Agilent) der Gehalt einiger Elemente nach DIN EN 11885 bestimmt. Kalibriert wurde mit Standards für folgende Elemente: Silber, Aluminium, Arsen, Bor, Barium, Beryllium, Bismut, Calcium, Cadmium, Cobalt, Chrom, Kupfer, Eisen, Kalium, Lithium, Magnesium, Mangan, Molybdän, Natrium, Nickel, Blei, Schwefel, Antimon, Selen, Silizium, Zinn, Strontium, Thorium, Titan, Thallium, Vanadium und Zink. In Tabelle 4 sind nur Messergebnisse für Elemente aufgeführt, die mindestens einmal eine Konzentration über der Bestimmungsgrenze aufwiesen.

Tabelle 4: Charakterisierung der eingesetzten Auslaugmedien unmittelbar nach Entnahme – Ergebnisse der ICP-OES sowie der Wasserhärte

Parameter / Kennwert		Einheit	Deioni- siertes Wasser	Grund wasser 1	Grund wasser 2	Leitungs wasser
Calcium		mg/L	< 0,01	115	100	20,5
Magnesium			< 0,01	16,6	11,4	6,91
Natrium			< 0,01	42,6	13,4	11,9
Kalium			< 0,01	3,69	1,25	1,35
Schwefel	elementar		< 0,2	76,5	40,5	11,0
	umgerechnet auf SO ₄ ²⁻		< 0,6	229	121	32,9
Silizium			< 0,01	3,14	4,36	1,41
Barium		µg/L	< 1	17,1	41,1	6,57
Bor			< 1	49,1	10,6	3,73
Kupfer			< 1	< 1	< 1	3,30
Strontium			< 1	181	194	26
Zink			< 1	15,0	< 1	48,3
Wasser- härte	nach DIN 38406-3	°dH	0	16,0	12,7	3,2
	berechnet mit ICP- OES-Werten		0	19,9	16,6	4,5

Die errechneten deutschen Härtegrade mit den Härtebildner Calcium und Magnesium stehen gut im Einklang mit den Ergebnissen aus der komplexometrischen Titration. Beide Grundwässer sind damit nach der Klassifizierung nach dem deutschen Härtegrad als hart (14 – 21,3 °dH) einzustufen. Das Aachener Leitungswasser ist als weich (< 7,3 °dH) einzustufen.

Die drei Auslaugmedien Grundwasser 1, Grundwasser 2 und Leitungswasser wurden für die DSLTs portionsweise eingefroren und jeweils rechtzeitig vor ihrer Verwendung wieder aufgetaut. Nach dem Auftauen wurde insbesondere bei den Grundwässern eine Trübung beobachtet. Diese Trübung konnte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) auf eine Calcit-Ausfällung zurückgeführt werden (s. Bild B1 im Anhang). Das Grundwasser 2 enthält Spuren anderer Minerale, die jedoch nicht näher betrachtet wurden. Da die Trübung den Auslaugversuch stört, wurden die natürlichen Wässer vor ihrem Einsatz als Elutionsmittel filtriert.

3.3.3 Analytik

An den Eluat wurden folgende Parameter bestimmt:

- pH- Wert und elektrische Leitfähigkeit (nach DIN EN ISO 10523 bzw. DIN EN 27888),
- DOC (nach DIN EN 1484 1997-08)
- Konzentrationen an Bisphenol A und F mittels GC- MS (nach EN ISO 18857-2).
- GC-MS-Screening (nach DIN 3599:2022-02) auf weitere organische Substanzen an jeweils dem ersten Eluat (6 h) und dem siebten Eluat (36 d) als Mischeluat
- Screening auf östrogene Wirkung mittels ER α CALUX den Eluat des letzten Elutionsschritts (64 d) als Mischeluat

Der pH- Wert, die elektrische Leitfähigkeit und der gelöste organische Kohlenstoff wurden unmittelbar nach Eluatentnahme am Institut für Baustoffforschung der RWTH Aachen University (ibac) ermittelt. Hierfür wurden die Eluate mit einem 0,45 μ m PES-Spritzenvorsatzfilter filtriert. Die Analyse der organischen Verbindungen erfolgte beim Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen University (ISA). Im Rahmen dieses Forschungsprojektes wurden das Hauptaugenmerk auf die Monomere Bisphenol A (CAS-Nummer 80-05-7) und Bisphenol F (CAS- Nummern 620-92-8) gelegt. Die CAS- Nummern wurden im Vorfeld vom DIBt festgelegt. Für die Messungen mit der Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung, kurz GC/MS, wurde der Gaschromatograph *TRACE 1300 Series* sowie das gekoppelte Massenspektrometer *Q Exactive GC Orbitrap* des Herstellers Thermo Scientific eingesetzt. Die Trennsäule war eine *RESTEK Rxi-XLB GC-Kapillarsäule* (60 m, 0.25 mm ID, 0.25 μ m). Der Säulenfluss betrug konstant 2,4 ml/min. Der Ofen wurde mit einem vorprogrammierten Ablauf innerhalb von drei Minuten bis 40°C, dann mit 20°C/min bis 280°C und zuletzt in einer Zeitspanne von zehn Minuten bis 320°C erwärmt. Auch für den Massenspektrometer wurden Parameter voreingestellt. Der „Fullscan“ wurde bei Massen- zu Ladungsverhältnissen „m/z“ von 100-450 Dalton und einer Auflösung von 60.000 aufgenommen. Der Injektor *Thermo PTV* ermöglichte eine Injektion von vier Mikrolitern, was als „Large-Volume-Injektion“ (LVI) eingestuft wird. Für eine optimale Empfindlichkeit der Messung wurden 100 ml einer zu messenden Probe durch Festphasenextraktion (SPE) und deren Elution auf ein Volumen von einem

Millimeter angereichert. Für die Festphasenextraktion wurde eine SPE-Säule der Marke Macherey-Nagel verwendet (*CHROMABOND HR-P*, 50–100 µm, 3 mL/500 mg).

Die Hersteller der Harze, die die ausführenden Firmen der Kanalsanierungsbranche mit den Harzsystemen ausstatten, sind sich durchaus bewusst, welche Umwelt- und Gesundheitsrisiken bestimmte Verbindungen haben und weichen teilweise auf andere Monomere für die Herstellung Ihrer Produkte aus. Die Rezepturen ihrer Harzmischungen bleiben dabei geheim. Die Palette an möglichen schädlichen Bestandteilen in einer Harzmischung für eine Kanalsanierung kann also durchaus breit gefächert sein. Daher wurde das GC/MS-Screening mit der oben beschriebenen Versuchseinrichtung durchgeführt, um weitere organische Substanzen zu identifizieren. Im Rahmen dieses Projektes wurde eine halbquantitative Analyse nach DIN 3599:2022-02 durchgeführt.

Die in Abschnitt 2.2 beschriebene östrogene Wirkung der Monomere Bisphenol A und F in den Eluaten wurde mittels ER α CALUX- Test untersucht. Das Screening mit dieser Methode hat sich als die sensitivste und ergiebigste Analytik erwiesen [Geh18]. Die Funktionsweise des ER α CALUX beruht auf einem Reporterogen, welches das Enzym Luciferase kodiert. Im Versuch wird dieses zusammen mit dem Östrogenrezeptorgen aktiviert, sobald eine östrogenaktive Substanz an den Rezeptor bindet. Die Luciferase setzt daraufhin Luciferin um, welches in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt wird. Bei der Rückkehr in den Ursprungszustand wird Licht emittiert, welches gemessen werden kann. Die Emission von Licht korreliert mit der Substanzmenge, die an dem Rezeptor des Enzyms Luciferase gebunden ist. Die Bestimmung erfolgte mit 17 β Estradioläquivalenten pro Liter (kurz EEQ). Estradiol ist das wirksamste natürlichste Östrogen und wird auch oft einfach mit E₂ abgekürzt. Estradiol hat die chemische Summenformel C₁₈H₂₄O₂, die CAS-Nummer lautet 50-28-2. Nach einer entsprechenden Kalibrierung des Gerätes mit einer Verdünnungsreihe fand die Messung jeweils an den letzten Eluaten (64 d) als Mischeluat statt. Der Versuch wurde durch die Firma BioDetection Systems b.v. (Amsterdam) durchgeführt.

4 Ergebnisdarstellung und -auswertung

4.1 Untersuchungen mit deionisiertem Wasser (F 7122)

4.1.1 Analyseergebnisse der Eluate

Die Ergebnisse der Eluatanalysen im Standard-DSLIT sind im Anhang in Tabelle A1 bis Tabelle A8 angegeben. Die ermittelten Blindwerte sind in Tabelle A9 zusammengestellt. Bei den Blindversuchen wurde das Elutionsgefäß inkl. der Metallhalterung befüllt. Bisphenol A wurde bei allen Versuchen bereits im Blindwert gefunden. Die Konzentrationen lagen bei 0,006 bis 0,11 µg/L. Bisphenol F wurde im Blindwert meist nicht gefunden, vereinzelt traten aber quantifizierbare Konzentrationen von maximal 0,005 µg/L auf. Der DOC lag in der Regel unter der Bestimmungsgrenze von 1 mg/L, nur in einem Eluat lag die Konzentration bei 1,7 mg/L.

Bild 11 zeigt die pH-Werte in den untersuchten Eluaten. Die vier untersuchten Harze laugen auf sehr unterschiedliche Weise aus. Das Epoxidharz R1 beeinflusst den pH-Wert des deionisierten Wassers nicht signifikant, während das Epoxidharz R2 den pH-Wert insbesondere zu Elutionsbeginn erheblich ins Basische verschiebt (s. Bild 11, oben). Bei den Vinylesterharzen reagiert R3 sauer; dieser Effekt verstärkt sich je früher die Auslaugung beginnt. R4 dagegen erhöht den pH-Wert, allerdings erst bei den längeren Elutionsschritten (s. Bild 11, unten).

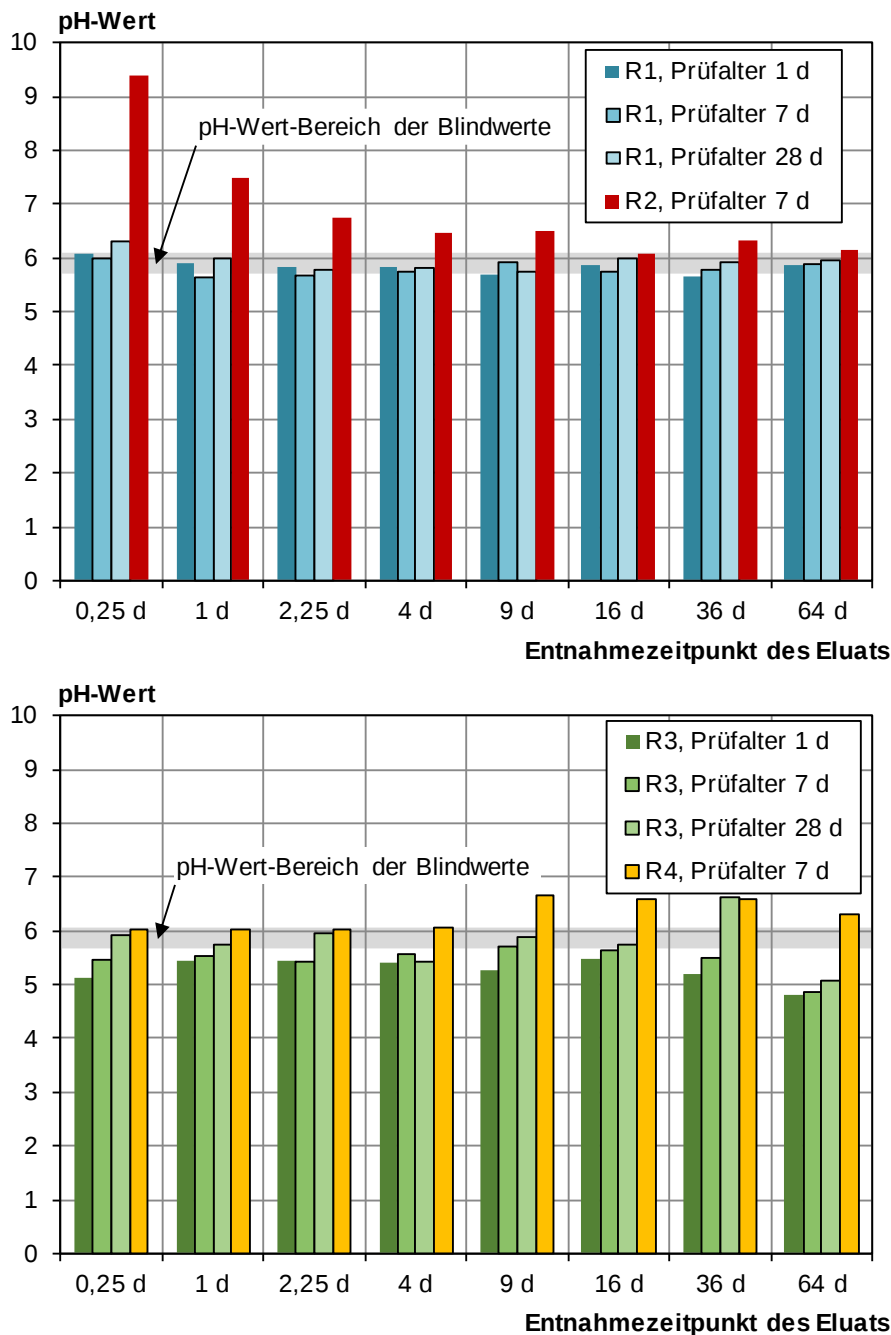


Bild 11: Zusammenstellung der pH-Werte in allen DSLT mit deionisiertem Wasser im Vergleich zum Blindwert – oben: Epoxidharze, unten: Vinylesterharze

Auch bei den elektrischen Leitfähigkeiten wird deutlich, dass das Harz R1 nur gering auslaugt, während die Harze mit pH-Wert-Verschiebung die Leitfähigkeit erhöhen (s. Bild 12). Je nach

Charakter der ausgelaugten Substanzen kann auch der DOC Einfluss auf die Leitfähigkeit haben. Das Harz R2 zeigt einen ausgeprägten wash-off-Effekt, der sich im pH-Wert, in der elektrischen Leitfähigkeit und im DOC (s. Bild 13) niederschlägt.

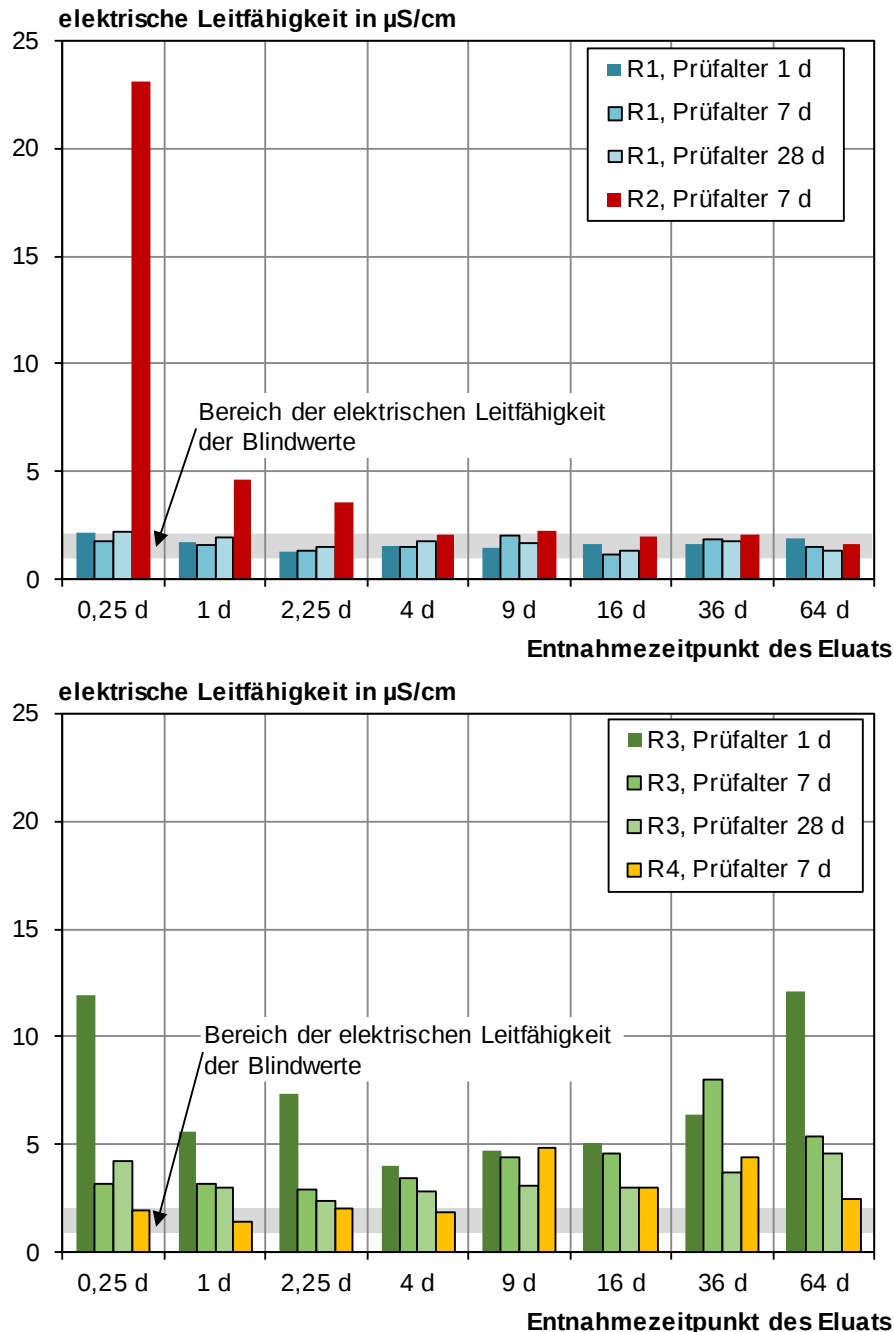


Bild 12: Zusammenstellung der elektrischen Leitfähigkeiten in allen DSLT mit deionisiertem Wasser im Vergleich zum Blindwert – oben: Epoxidharze, unten: Vinylesterharze

Die Auslaugung von DOC war bei dem Harz R1 nicht quantifizierbar und auch bei R4 traten nur wenige Messwerte über der Bestimmungsgrenze auf. Bild 13 zeigt daher nur die Konzentrationen der Harze R2 und R3. Die Konzentrationen sind hier relativ hoch und können nicht durch die identifizierten Substanzen erklärt werden.

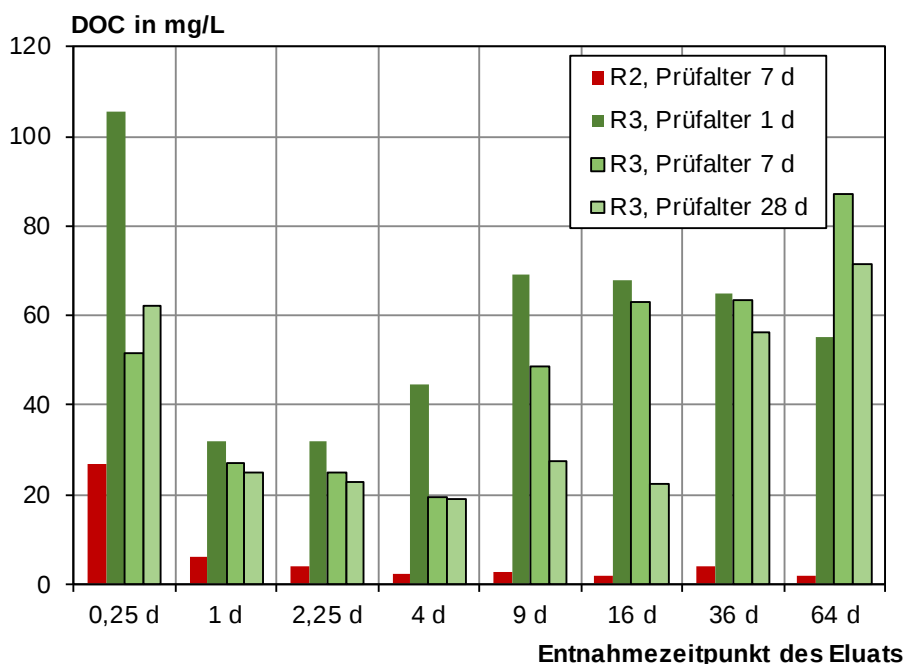


Bild 13: Zusammenstellung der DOC-Konzentrationen in den Eluaten der Harze R2 und R3

Die Bisphenol A-Konzentrationen zeigt Bild 14. Bei diesem Parameter sind die Konzentrationen z. T. nur wenig höher als die Blindwerte, diese können daher insbesondere bei R2 und R4 das Ergebnis verfälschen. Eine Blindwertkorrektur wird entsprechend den Regelungen des DIBt ausgeschlossen. Die Konzentrationen zeigen im Verlauf der Auslaugung keine systematischen Trends, insbesondere kann keine typische Treppenfunktion, wie sie bei diffusionskontrollierter Auslaugung auftritt, festgestellt werden.

Bisphenol F wurde aus dem Harz R1 nicht in quantifizierbaren Konzentrationen ausgelaugt, daher zeigt Bild 15 nur die übrigen drei Harzsysteme. Auch hier kann keine diffusionskontrollierte Freisetzung bescheinigt werden.

Das Harz R3 zeigt fast durchgehend die höchsten BPA- und BPF-Konzentrationen. Bei der Bewertung ist zu beachten, dass hier die Proben in zwei Lagen hergestellt wurden (vgl. Abschnitt 3.2). Die Lufteinschlüsse zwischen den Lagen haben sich im Versuch teilweise mit Wasser gefüllt, sodass die benetzte Oberfläche höher war. Dies hat wahrscheinlich zu erhöhten Konzentrationen geführt.

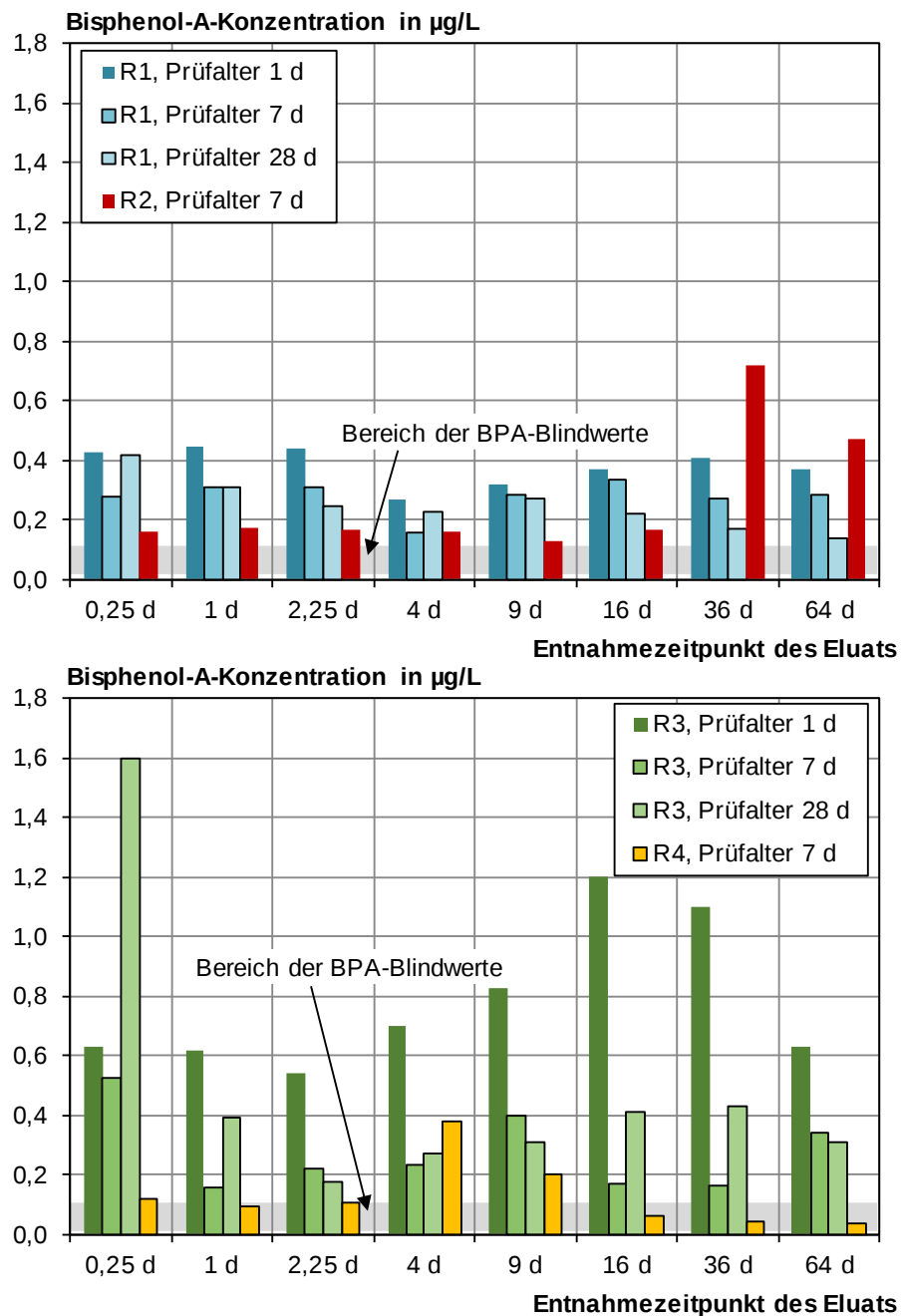


Bild 14: Zusammenstellung der BPA-Konzentrationen in allen DSLT mit deionisiertem Wasser im Vergleich zum Blindwert – oben: Epoxidharze, unten: Vinylesterharze

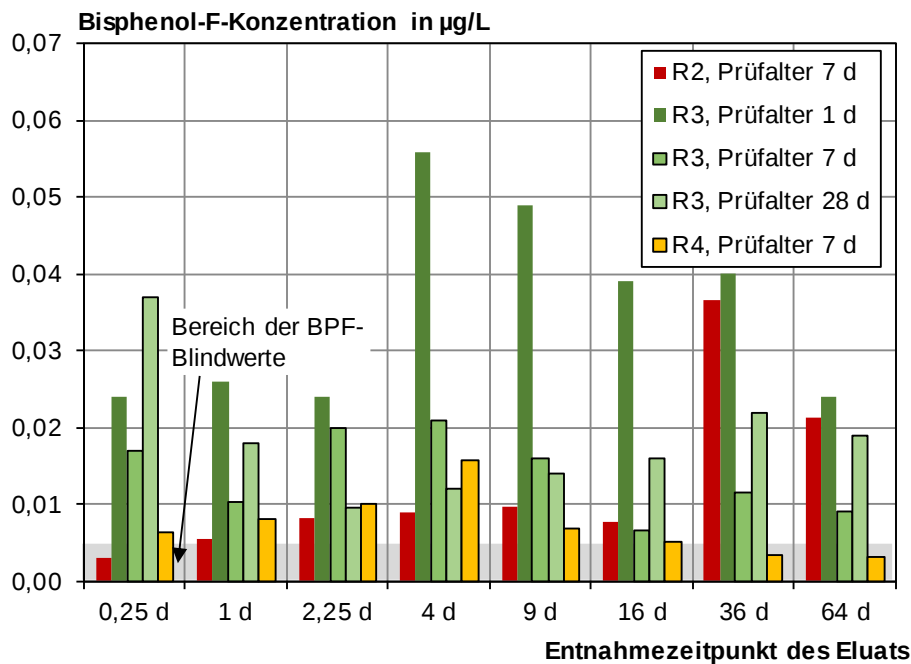


Bild 15: Zusammenstellung der quantifizierbaren BPF-Konzentrationen in den DSLT mit deionisiertem Wasser im Vergleich zum Blindwert

4.1.2 Freisetzung im DSLT

Für die stofflichen Parameter wurde die kumulative Freisetzung gemäß Gleichung (1) berechnet.

$$E_n = \sum_{i=1}^n E_i = \sum_{i=1}^n c_i \cdot \frac{V}{O} \quad (1)$$

E_n : kumulative Freisetzung am Ende von Intervall n in mg/m²

E_i : Freisetzung während des Auslaugintervalls i in mg/m²

c_i : Konzentration im Eluat i in mg/l

V/O : Verhältnis des Eluenten-Volumens zur Oberfläche des Prüfkörpers, $V/O = 20 \text{ l/m}^2$

Anmerkung: Die erhöhte Oberfläche der R3-Proben konnte nicht erfasst und daher auch nicht berücksichtigt werden. Die berechneten Freisetzung sind daher wahrscheinlich zu hoch.

Bild 16 zeigt die mittleren DOC-Freisetzung der Harze mit quantifizierbaren DOC-Konzentrationen in den Eluaten im Vergleich. Die Streubreiten der Ergebnisse sind im Anhang in Bild B2 dargestellt. Insbesondere das Harz R3 setzt erhebliche Mengen an DOC frei. Das Probenalter zu Versuchsbeginn hat Einfluss auf die Freisetzung, je früher die Elution beginnt, desto höher die Freisetzung. Bei 7 d Prüfmater vermindert sich die Freisetzung um 18 % verglichen mit dem Prüfmater im Probenalter von 1 d.

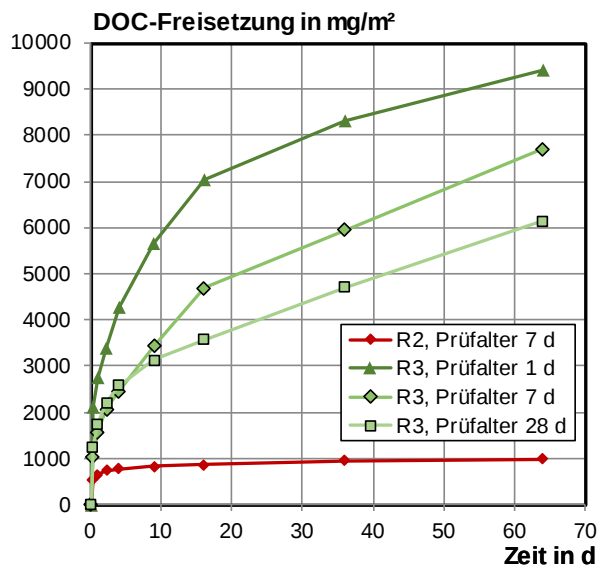


Bild 16: DOC-Freisetzung der Harze R2 und R3

Die mittleren Freisetzungen der Bisphenole sind in Bild 17 und Bild 18 vergleichend dargestellt. Für die Versuche mit Prüffilter 7 d, bei denen die Eluate einzeln untersucht wurden, zeigen Bild B3 und Bild B4 die Streubreiten der Freisetzungen. Die Reproduzierbarkeit ist hier deutlich besser als beim DOC.

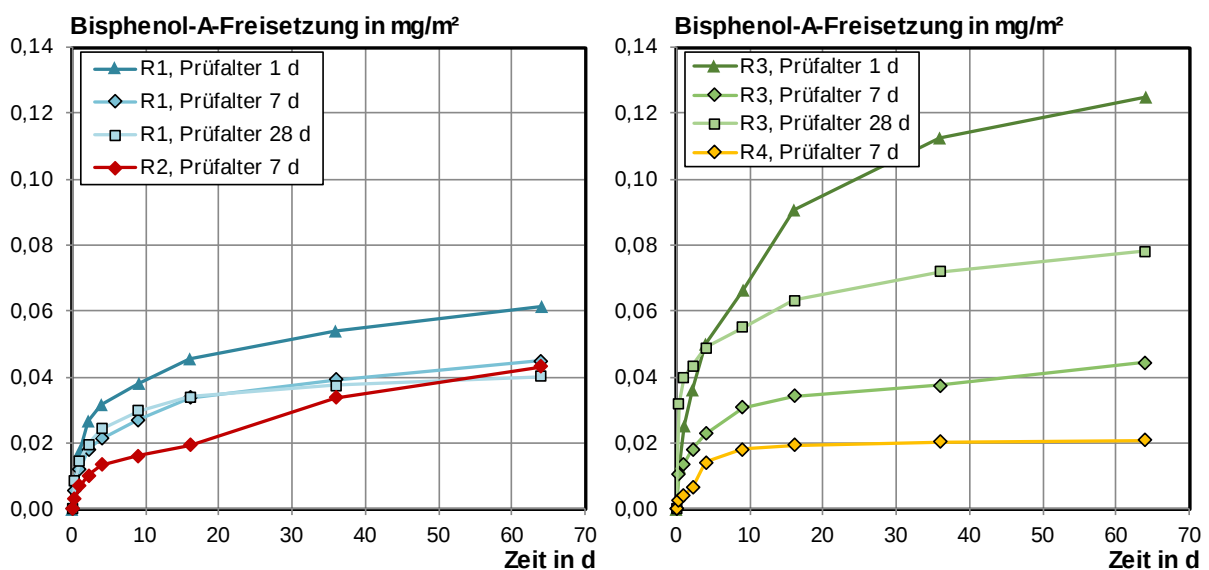


Bild 17: Freisetzung von Bisphenol A

Die Freisetzungsverläufe von BPA und BPF ähneln sich, wobei die Freisetzung von BPA erheblich höher ist (um Faktor 18 bis 26 nach 64 d). Vermutlich enthält kommerziell erhältliches BPA eine gewisse Verunreinigung mit BPF, eine aktive Zugabe von BPF scheint bei den hier untersuchten Produkten nicht erfolgt zu sein.

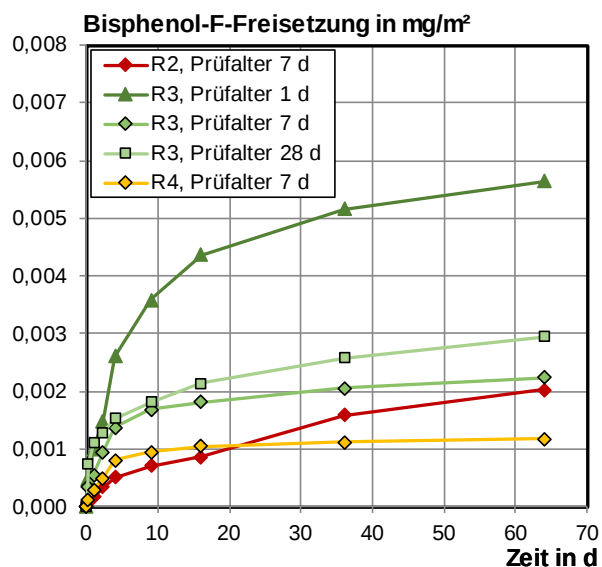


Bild 18: Freisetzung von Bisphenol F der Harze R2 bis R4 mit quantifizierbaren Eluatkonzentrationen

4.1.3 Screening auf andere organische Substanzen

Beim GC-MS-Screening wurden die in Tabelle 5 gelisteten Substanzen identifiziert. Die jeweils ermittelten Konzentrationen sind im Anhang in Tabelle A10 angegeben.

Tabelle 5: Identifizierte Substanzen in Eluaten von Kanalsanierungslinern, F 7122

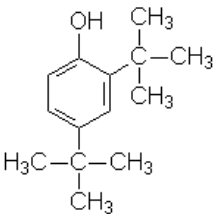
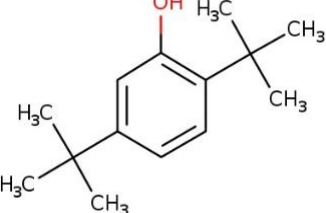
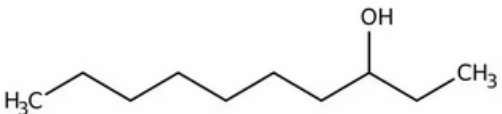
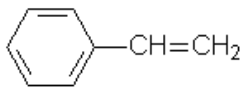
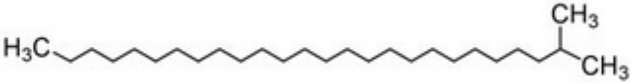
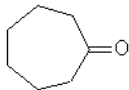
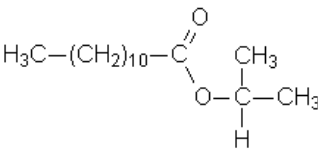
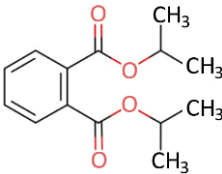
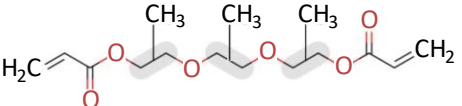
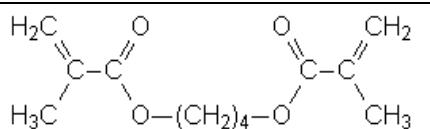
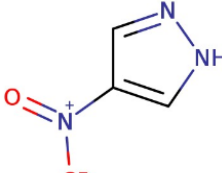
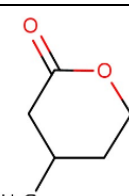
Verbindung	CAS Nr.	Stoffgruppe	Strukturformel
2,4-Di-tert-butylphenol	96-76-4	Phenole	
2,5-Di-tert-butylphenol	5875-45-6	Phenole	
3-Decanol	1565-81-7	aliphatischer Alkohol	
Phenylethen (Styrol)	100-42-5	aromatischer KW	

Tabelle 5: Fortsetzung

Verbindung	CAS Nr.	Stoffgruppe	Strukturformel
2-Methylhexacosane	1561-02-0	aliphatischer KW	
Cycloheptanon	502-42-1	Keton	
1-methylethyl-dodecanoat (Isopropyllaurat)	10233-13-3	Fettsäureester	
1-2Bis(1-methylethyl) Benzenedicarboxylate (Diisopropylphthalat)	605-45-8	Phthalate	
2-(1-methyl-1,2-ethanediyl)bis[oxy (methyl-2,1-ethanediyl)] propenoat	42978-66-5	Phthalate	
1,4-Betandioldimethacrylat	2082-81-7	Acrylat	
4-Nitro-1H-Pyrazol	2075-46-9	Pyrazole	
4-Methyltetrahydro-2H-Pyran-2-on	1121-84-2	Pyrane	

Der Bereich der ermittelten Konzentrationen und erste Hinweise zur Toxizität der jeweiligen Substanzen sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Die in der halbquantitativen Analyse ermittelten Konzentrationen sind nur als Anhaltswerte zu verstehen. Für eine aussagekräftige Quantifizierung werden jeweils Kalibrierstandards benötigt. Eine verlässliche Gefährdungsbeurteilung ist auf dieser Basis nicht möglich, es können jedoch Hinweise zum weiteren

Forschungsbedarf abgeleitet werden. Auf Basis des Screenings erscheint eine Quantifizierung der Phenolverbindungen empfehlenswert. Auch Nitropyrazol kann relevant sein.

Tabelle 6: Informationen zu den identifizierten Substanzen

Verbindung	Konzentrationsbereich der halbquantitativen Analysen	Harz	Ausgewählte Informationen aus der GESTIS Stoffdatenbank bzw. der ECHA Informationsseite
2,4-Di-tert-butylphenol	20-340 µg/L	R1	- akute oder chronische Gesundheitsgefahren - stark wassergefährdend
2,5-Di-tert-butylphenol	270-305 µg/L	R2	bisher keine Einstufungen, ggf. karzinogen, mutagen und/oder reproduktionstoxisch
3-Decanol	1,4-3,2 µg/L	R3	bisher keine Einstufungen, ggf. karzinogen, mutagen und/oder reproduktionstoxisch
Phenylethen (Styrol)	13 µg/L	R4	- Risiko reproduktionstoxischer Wirkung vermutet - deutlich wassergefährdend
2-Methylhexacosane	78-111 µg/L	R1	bisher keine Einstufungen
Cycloheptanon	0,29 µg/L	R3	- akute oder chronische Gesundheitsgefahren - keine Einstufung zur wassergefährdenden Wirkung
1-methylethyl-dodecanoat (Isopropylaurat)	46-53 µg/L	R1, R2	- geringe akute Toxizität - allgemein wassergefährdend
1-2Bis(1-methylethyl) Benzenedicarboxylate (Diisopropylphthalat)	17 µg/L	R2	bisher keine Einstufungen, ggf. karzinogen, mutagen und/oder reproduktionstoxisch
2-(1-methyl-1,2-ethanediyl)bis[oxy(methyl-2,1-ethanediyl)] propenoat	0,29 µg/L	R3	- akute oder chronische Gesundheitsgefahren - deutlich wassergefährdend
1,4-Betandioldimethacrylat	1,3 µg/L	R3	- geringe systemische Toxizität - schwach wassergefährdend
4-Nitro-1H-Pyrazol	0,8-53 µg/L	R3	- akut toxisch - keine Einstufung zur wassergefährdenden Wirkung
4-Methyltetrahydro-2H-Pyran-2-on	26 µg/L	R4	bisher keine Einstufungen

4.1.4 Untersuchung der hormonellen Wirkung

Wie in Abschnitt 3.3.3 beschrieben, erfolgte die Untersuchung der hormonellen Wirkung mit dem ER α -CALUX-Test. Es wurde jeweils das letzte Eluat (64 d) als Mischeluat untersucht; Tabelle 7 enthält die Ergebnisse. Die jeweils erreichte Bestimmungsgrenze ergab sich aus der Menge der verwendeten Probe. Umso mehr Eluat vorhanden war, desto niedriger die Bestimmungsgrenze. Die übersandte Menge an Eluat war unterschiedlich, daher konnte z. B. bei R1, Prüfalter 7d, ein genauerer Wert ermittelt werden als bei den anderen Prüfaltern. Die Eluatmenge betrug immer mindestens 200 Milliliter.

Tabelle 7: Ergebnisse des ER α -CALUX-Tests am letzten Eluat der DSLT mit deionisiertem Wasser

Harz-system	Prüfalter	Blindwert	Prüfwert
	d	ng 17 β Estradiol/L	ng 17 β Estradiol/L
R1	1	< 0,071	< 0,18
	7	< 0,071	0,089
	28	< 0,071	< 0,12
R2	7	< 0,026	< 0,042
R3	1	< 0,056	< 0,053
	7	< 0,056	< 0,050
	28	< 0,056	< 0,047
R4	7	< 0,049	0,47

Alle Ergebnisse liegen im positiven Bereich, das bedeutet, dass keine toten Zellen im Eluat gefunden wurden und dass das Ergebnis im kalibrierten Bereich mit der ersten Zytotoxizitätsfreien Verdünnung liegt. Um das Gefährdungspotenzial für Organismen festlegen zu können, wurden so genannte „Effect based Trigger“-Werte eingeführt /Für22/. Nach Oost van der et al. /vdO17/ fängt ein Gefährdungspotenzial ab einem Wert von 0,5 ng E₂ eq./l für den menschlichen Organismus an. Das „Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances“ (NORMAN) legte 2021 einen ER α -Calux -Wert von 0,1 bis 0,28 ng E₂ eq./L fest, bei dem es zu schädlichen Störungen im Hormonhaushalt kommen soll. Das Umweltbundesamt beschränkte sich bei der Aufnahme dieser hormonell wirksame Substanz in die sogenannte „Watch-List“ auf einen Schwellenwert von 0,400 ng E₂ eq./L (nach dem Vorschlag der EU-Kommission).

Vergleicht man nun die Ergebnisse der ersten Rezeptur mit den erwähnten „Effect-based Trigger“- Zahlen der unterschiedlichen Veröffentlichungen, so wird die Grenze von 0,4 ng E₂ eq./L des Umweltbundesamtes in einem Fall überschritten, ginge man nach der vorgeschlagenen Grenze von 0,28 ng E₂ eq./L von Oost van der et al. 2017, lägen die gemessene Werte ebenfalls im erlaubten Bereich. Für eine Beurteilung mit 0,1 ng E₂ eq./L wäre die Analyse bei zwei Eluaten etwas zu ungenau.

Demnach kann lediglich bei dem Harz R4 eine problematische Wirkung attestiert werden. Die Bisphenol-Konzentrationen waren bei diesem Eluat gering, verglichen mit den anderen

Eluaten. Die Wirkung ist daher wahrscheinlich auf andere Substanzen, ggf. in Kombination mit Bisphenolen zurückzuführen. Auch eine Analysefehler oder Kontamination kann nicht ausgeschlossen werden.

4.2 Untersuchungen mit natürlichen Wässern (F 7128)

4.2.1 Analyseergebnisse der Eluate

Die Ergebnisse der Eluatanalysen im modifizierten DSLT mit den natürlichen Wässern sind im Anhang in Tabelle A11 bis Tabelle A13 angegeben. Im letzten Elutionsschritt wurden zusätzlich die Chlorid- und Sulfatkonzentrationen mittels Ionenchromatographie gemessen. Die ermittelten Blindwerte der unterschiedlichen Wässer sind in Tabelle A14 zusammengestellt. Bei diesen Blindversuchen wurden z. T. ebenfalls zusätzlich die Chlorid- und Sulfatkonzentrationen bestimmt. Bisphenol A wurde in den natürlichen Wässern in ähnlicher Konzentration wie bei deionisiertem Wasser in den Blindversuchen gefunden. Bisphenol F wurde in Konzentrationen von maximal 0,002 µg/L gemessen. Der DOC lag bei 2 bis 3 mg/L.

Bild 19 zeigt die pH-Werte der Eluate im Vergleich zum Blindwert. Die Versuchsergebnisse mit deionisiertem Wasser sind mit dargestellt, es ist jedoch zu beachten, dass eine andere Charge des Harzes geprüft wurde. Im Gegensatz zum deionisierten Wasser trat beim Leitungswasser und bei GW 2 eine leichte Verschiebung des pH-Werts ins Alkalische auf, insgesamt ist der Einfluss des Harzes R1 auf den pH-Wert jedoch gering.

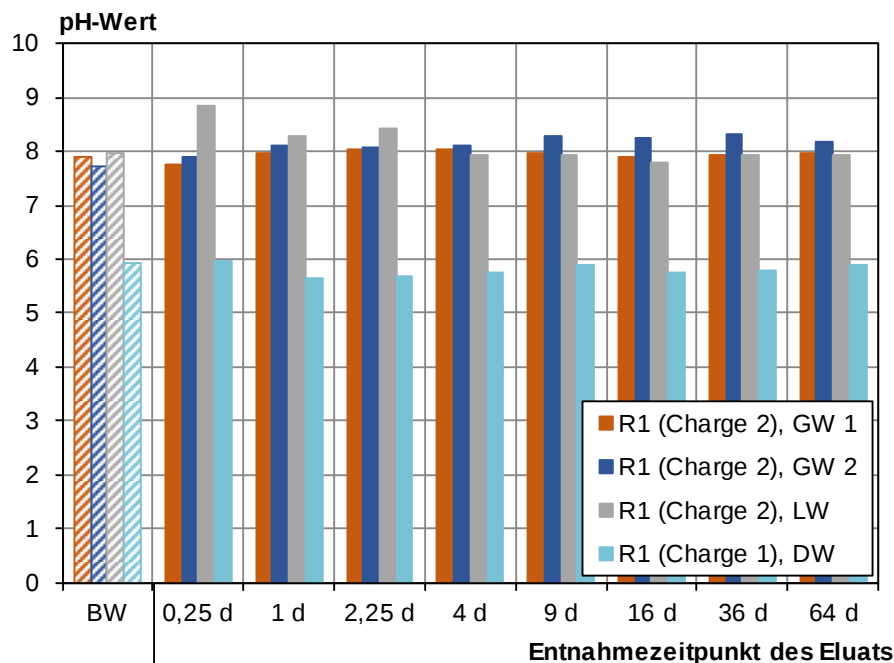


Bild 19: Zusammenstellung der pH-Werte in den Eluaten der DSLT mit natürlichen Wässern im Vergleich zum mittleren Blindwert (BW) und dem Versuch mit deionisiertem Wasser

Die Leitfähigkeit der natürlichen Wässer ist sehr viel höher als die des deionisierten Wassers, daher zeigt Bild 20 nur die natürlichen Wässer. Nach einem anfänglichen Anstieg waren die

Leitfähigkeiten und auch die DOC-Konzentrationen (s. Bild 21) in den letzten Eluaten häufig niedriger als der Blindwert. Offenbar werden in den Wässern enthaltene Substanzen an den Probekörpern adsorbiert.

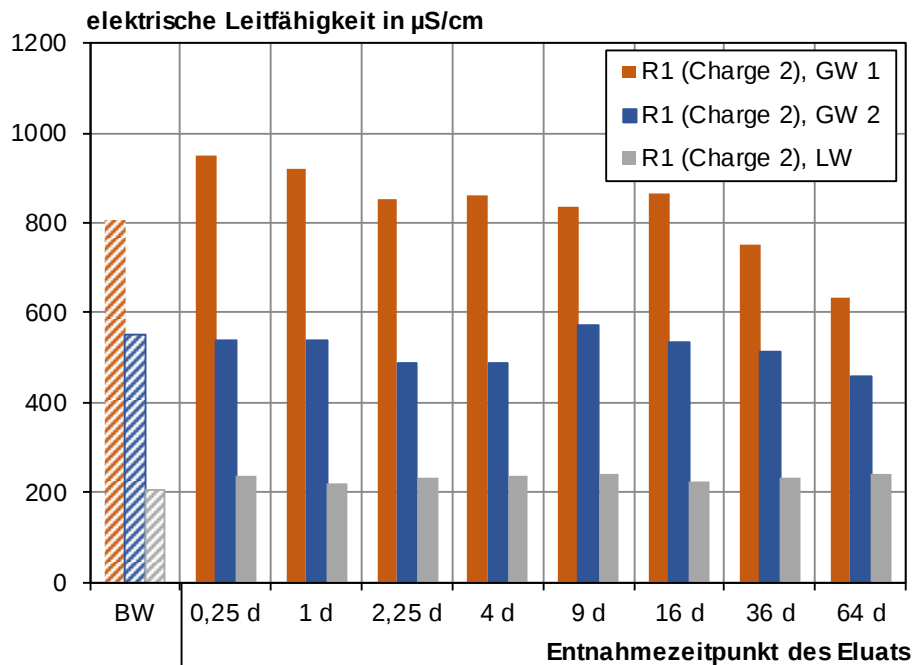


Bild 20: Zusammenstellung der elektrischen Leitfähigkeiten in den DSLT mit natürlichen Wässern im Vergleich zum mittleren Blindwert (BW)

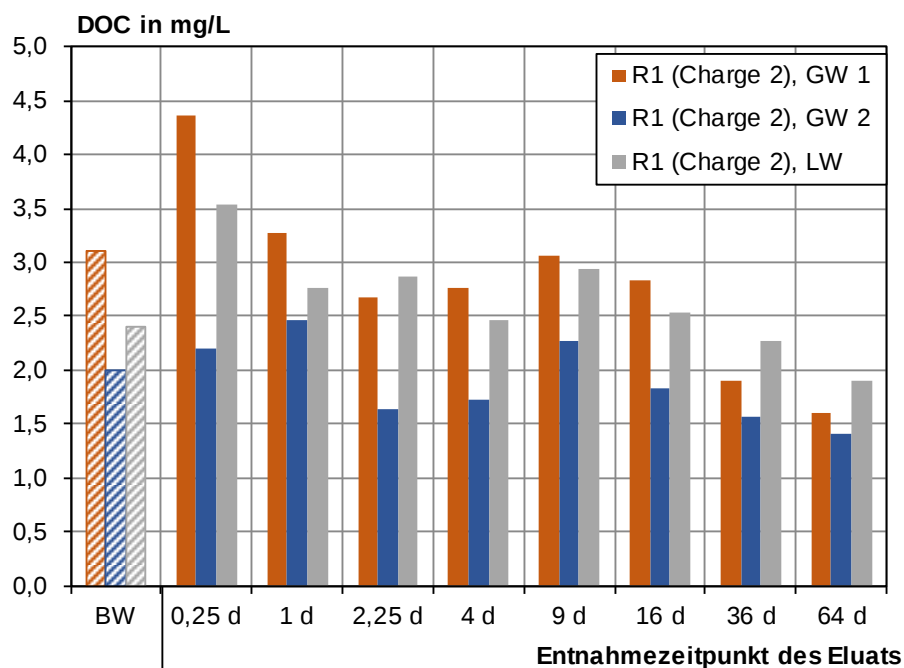


Bild 21: Zusammenstellung der DOC-Konzentrationen in den Eluaten der DSLT mit natürlichen Wässern im Vergleich zum mittleren Blindwert (BW)

Bei Bisphenol A dagegen stiegen die Konzentrationen im Vergleich zur Auslaugung in deionisiertem Wasser erheblich an (s. Bild 22). Die Annahme, dass die Prüfung mit deionisiertem Wasser zu streng sei, bestätigt sich somit nicht, vielmehr wird in realen Wässern eine wesentlich höhere Auslaugung beobachtet. Wie in Abschnitt 4.1.1 ist auch hier die Auslaugung völlig unsystematisch. Es kann keine Diffusionskontrolle festgestellt werden. Diese Beobachtungen gelten auch für Bisphenol F, die Konzentrationen sind hier jedoch deutlich geringer.

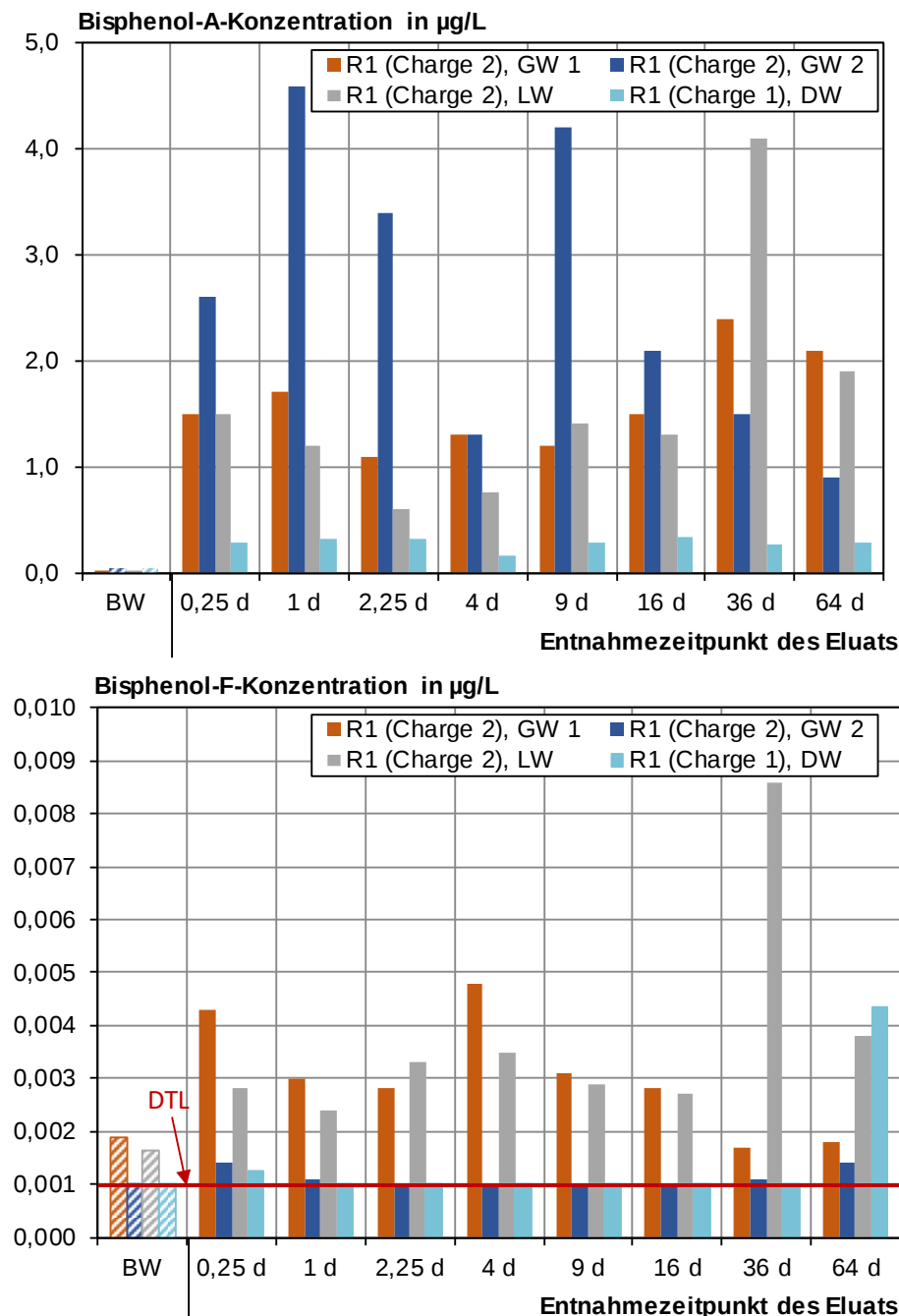


Bild 22: Zusammenstellung der BPA- und BPF-Konzentrationen in den Eluaten der DSLT mit natürlichen Wässern im Vergleich zum mittleren Blindwert (BW) und dem Versuch mit deionisiertem Wasser

4.2.2 Freisetzung im DSLT

Analog zu Abschnitt 4.1.2 wurde die kumulative Freisetzung gemäß Gleichung (1) berechnet. DOC wurde aufgrund der Adsorptionseffekte nicht betrachtet. Die mittleren Freisetzung der Bisphenole sind in Bild 23 vergleichend dargestellt. Auch hier wurden nur die Versuche mit quantifizierbaren Konzentrationen aufgenommen.

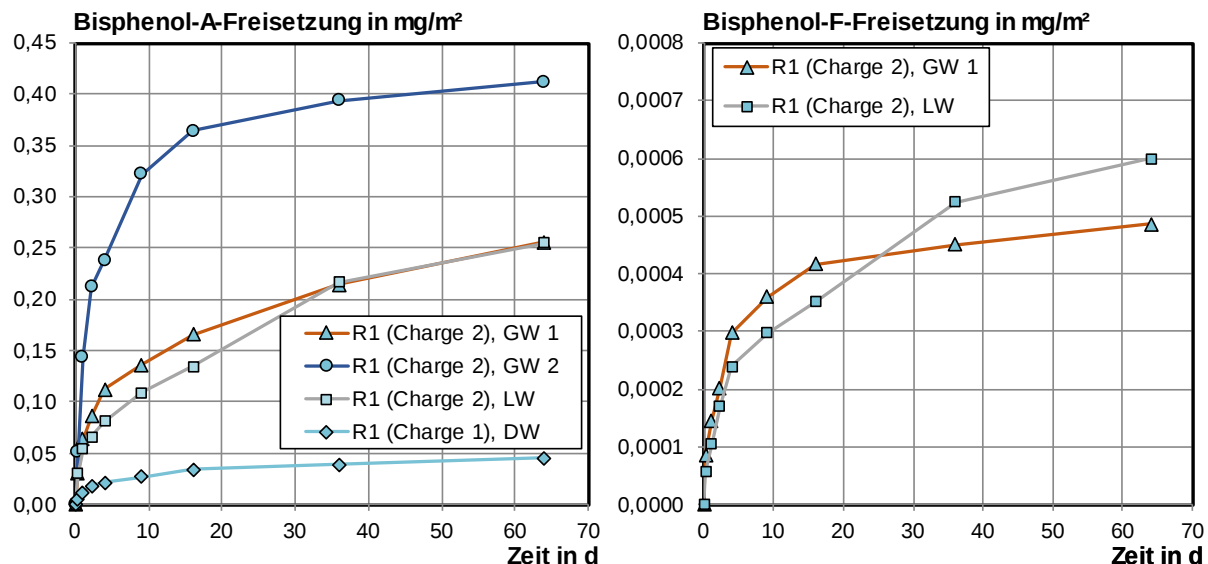


Bild 23: Freisetzung der Bisphenole-A (links) und -F (rechts)

Die Freisetzung von Bisphenol A erhöht sich um Faktor 5,7 bzw. 9,2, wenn natürliche Wässer anstelle von deionisiertem Wasser verwendet werden. Der Anstieg der Bisphenol F-Freisetzung kann nicht genau quantifiziert werden, da die Konzentrationen bei deionisiertem Wasser meist nicht messbar waren. Er liegt jedoch bei einem Faktor > 2 für GW 2 und LW.

Aufgrund der großen Unterschiede im Auslaugverhalten sollte eine Übertragungsfunktion für natürliche Wässer ermittelt werden, um von der Freisetzung im Standard-DSLST mit deionisiertem Wasser auf die Freisetzung in Grundwasser umzurechnen. Hierfür ist es wichtig, die Prozesse, die zu einer erhöhten Freisetzung führen, zu verstehen. Bei den hier durchgeführten Versuchen haben GW 1 und LW trotz sehr unterschiedlicher Wasserhärte (vgl. 3.3.2, Tabelle 4) zu derselben BPA-Freisetzung und, unter Berücksichtigung der Versuchsstreuungen, zu einer sehr ähnlichen BPF-Freisetzung geführt. Die Wasserhärte scheint daher nicht der wesentliche Faktor zu sein.

Grundsätzlich kann eine höhere BPA-Freisetzung durch modifizierte Erscheinungsformen dieses endokrinen Disruptors erklärt werden, die nach entsprechender Probenvorbereitung in der Phasenextraktion (SPE) als „klassisches“ BPA nachgewiesen werden. Im Eluenten enthaltene Sulfat- und Chloridionen können die Bildung von sulfonierten und chlorierten Modifikationen des Bisphenols-A fördern, die in die wässrige Phase übergehen. Auch glucurondierte Bisphenol A-Komplexe sind chemisch gesehen vorstellbar (s. Bild 24), /Vin13/.

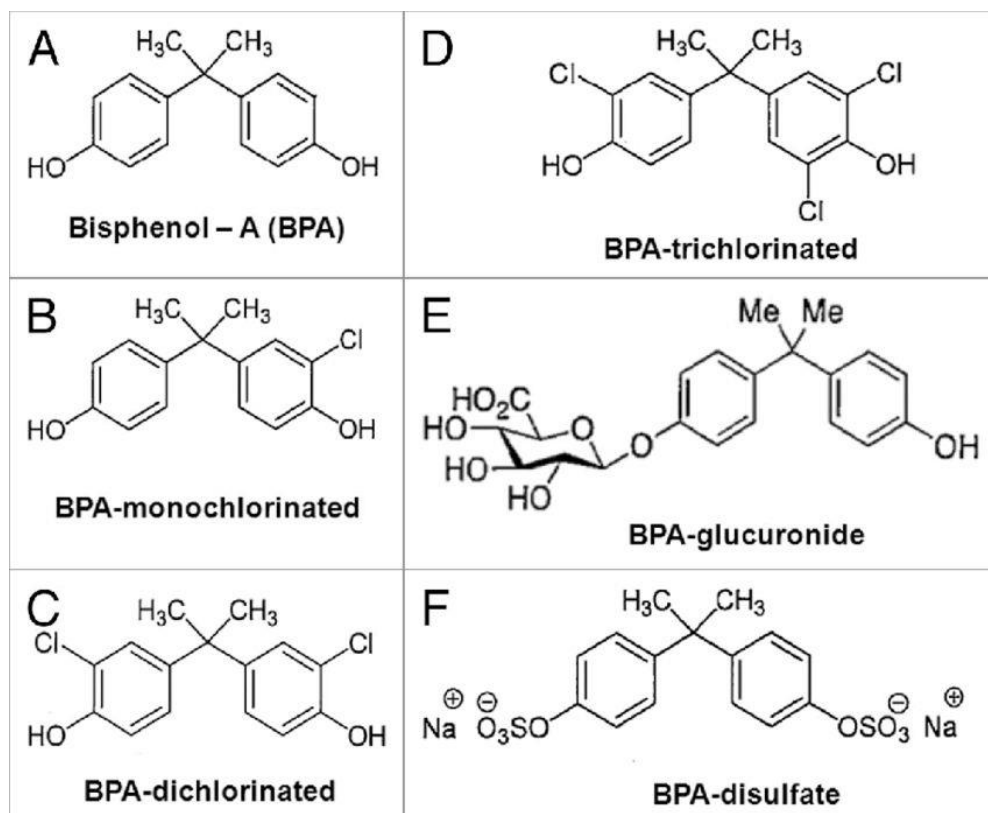


Bild 24: Modifikationen des endokrinen Disruptors Bisphenol A, /Vin13/

Zum besseren Vergleich fasst Tabelle 8 noch einmal die ermittelten Chlorid- und Sulfatkonzentrationen der natürlichen Wässer zusammen.

Tabelle 8: Gegenüberstellung der Chlorid- und Sulfatgehalte in den Blindwerten und im letzten Eluat (64 d, Mischeluat)

Elutionsmedium	Parameter	Blindwert	Eluatkonzentration (64 d)
		mg/L	mg/L
GW 1	Chlorid	80,9	58,2
	Sulfat	208	177
GW 2	Chlorid	37,3	33,8
	Sulfat	85,1	97,1
LW	Chlorid	10,7	19,7
	Sulfat	20,4	30,8

Die beobachteten Effekte lassen sich durch die Modifikation von BPA mit diesen Anionen nicht lückenlos erklären, da die höchsten Chlorid- und Sulfatgehalte bei GW 1 vorlagen, dieses Wasser hat jedoch nicht die höchsten BPA-Freisetzung gezeigt. Es besteht daher weiterer Forschungsbedarf.

4.3 Einstufung der Ergebnisse

Für eine erste Bewertung der ermittelten Bisphenol A-Freisetzungen sind in die kumulativen Gesamtfreisetzungen E_{64d} in Tabelle 9 zusammengefasst. Diese Gesamtfreisetzungen können mit den in Abschnitt 2.4 beschriebenen Vorschlägen für zulässige Freisetzungen verglichen werden. Es ist jedoch anzumerken, dass keine Diffusionskontrolle und meist auch keine Verarmung festgestellt wurde. Der DSLT ist mit seinen Wechselzeiten auf ein diffusionskontrolliertes Auslaugverhalten ausgelegt. Wenn kein solches Auslaugverhalten vorliegt, kann ein anderes Auslaugregime, z. B. mit täglichen oder wöchentlichen Wechseln, zu völlig anderen Freisetzungen führen. Auch im realen Anwendungsfall werden dann andere Freisetzungen auftreten. Die Bewertung ist daher nicht realitätsnah, sondern eine Konvention. Sie erlaubt allerdings einen Vergleich der Harze untereinander.

Folgende zulässige BPA-Freisetzungen wurden in Abschnitt 2.4 vorgeschlagen:

zul $E_{64d(WHO)} = 5,02 \text{ mg/m}^2$ bzw. zul $E_{64d(UQN)} = 0,085 \text{ mg/m}^2$

Der erste zulässige Wert wird von allen Harzen eingehalten, beim zweiten treten Überschreitungen auf, wenn reale Wässer zur Auslaugung verwendet werden. Das Harz R3 überschreitet bei der Prüfung im Probenalter von 1 d diesen Grenzwert bereits mit deionisiertem Wasser. Ursache hierfür könnte allerdings die fehlerhafte Probekörperherstellung sein.

Tabelle 9: Zusammenstellung der Gesamtfreisetzungen – Überschreitungen des Vorschlags zul $E_{64d(UQN)} = 0,085 \text{ mg/m}^2$ sind fettgedruckt

Elutionsmedium	Parameter	Kumulative Freisetzung E_{64d}							
		R1			R2, 7d	R3*			R4, 7d
		1 d	7 d	28 d		1 d	7 d	28 d	
		mg/m ²			mg/m ²	mg/m ²			mg/m ²
DW	DOC	< 160	< 160	< 160	983	9426	7700	6140	< 175
	BPA	0,061	0,045	0,040	0,043	0,125	0,044	0,078	0,021
	BPF	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	0,0020	0,0056	0,0022	0,0030	0,0012
GW 1	BPA	–	0,256	–					
	BPF	–	0,0005	–					
GW 2	BPA	–	0,412	–					
	BPF	–	< 0,0002	–					
LW	BPA	–	0,255	–					
	BPF	–	0,0006	–					

* Erhöhte Freisetzungen können durch die 2-lagige Probekörperherstellung entstanden sein, bei der Wasser in den Probekörper eingedrungen ist und die ausgelaugte Oberfläche vergrößert war.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Zur Herstellung von Epoxid- und Vinylesterharze wird üblicherweise Bisphenol A (BPA) zur Produktion des Prepolymers, und ggf. auch in der Härterkomponente eingesetzt. BPA ist seit 2018 als besonders besorgniserregender, reproduktionstoxischer Stoffe eingestuft. Diese Stoffe dürfen nach MVV TB, Anhang 10, nicht aktiv in Gehalten über 0,3 M.-% angewendet werden, es sei denn, die Unschädlichkeit im eingebauten Zustand wird nachgewiesen. Für den Nachweis, dass bei Kontakt die freigesetzte Menge keine relevanten Auswirkungen auf das Grundwasser hat, werden ein Prüfverfahren und ein Bewertungskonzept benötigt. In dieser Forschungsarbeit wurde der DSLT nach DIN EN 16637-2:2024-01 als Auslaugversuch gewählt und die Details der Versuchsdurchführung optimiert. Bisphenol F (BPF) wurde mit untersucht, da es als Substitut für BPA eingesetzt werden kann und ähnliche Wirkungen wie BPA zeigt.

Als Probekörper für den DSLT können Harzscheiben verwendet werden, die entsprechend den Herstellerangaben mittels Wärme oder UV-Licht ausgehärtet werden. Es wurden hier runde Scheiben mit einer Dicke von 5 mm und einem Durchmesser von 110 mm verwendet. Die Probekörper sollten in einem Arbeitsgang hergestellt werden, da eine zweilagige Herstellung zu Lufteinschlüssen führen kann, die sich im Versuch mit Wasser füllen können, wodurch die Auslaugung unspezifisch erhöht wird. Es ist darauf zu achten, dass die Scheiben gleichmäßig durchgehärtet werden, ggf. könnten dünnere Scheiben verwendet werden.

Ein wichtiger Parameter ist das Probenalter, bei dem die Auslaugung beginnt. Es wurden hier drei Varianten untersucht: 1 d, 7 d, und 28 d. Erwartungsgemäß werden bei jungem Probenalter höhere Freisetzungsergebnisse ermittelt, aus logistischen Gründen wird dennoch ein Probenalter von 7 d empfohlen, da Probenherstellung und Elution im Zulassungsverfahren i. d. R. an unterschiedlichen Orten stattfinden werden und daher ein Probenalter von einem Tag in der Routineprüfung schwer realisierbar sein wird. Die Auslaugung im DSLT erfolgte mit einem Verhältnis der Probenoberfläche zu 20 L/m². Es wurden jeweils drei Scheiben in einem Glasgefäß eluiert.

Ein weiterer Einflussparameter ist die Zusammensetzung des Eluenten. Im DSLT nach DIN EN 16637-2:2024-01 wird deionisiertes Wasser verwendet. Inwieweit diese Ergebnisse auf natürliche Wässer übertragbar sind, wurde anhand von zwei Grundwässern und einem Leitungswasser überprüft. Die drei Wässer unterschieden sich erheblich in Bezug auf die Wasserhärte und die Chlorid- und Sulfatgehalte. Mit allen drei Wässern wurden deutlich höhere BPA-Freisetzungsergebnisse ermittelt als mit deionisiertem Wasser. Auf Basis der vorliegenden Daten kann noch kein Umrechnungsfaktor vorgeschlagen werden, da die Erhöhung zwischen Faktor 5,7 bzw. 9,2 variierte und bisher keine lückenlose wissenschaftliche Begründung für die Unterschiede vorliegt. Es ist zu vermuten, dass die erhöhte Freisetzung durch modifizierte Erscheinungsformen von BPA entsteht. Im Eluenten enthaltene Sulfat- und Chloridionen können die Bildung von sulfonierten und chlorierten Modifikationen des Bisphenols-A fördern, die in die wässrige Phase übergehen und nach entsprechender Probenvorbereitung in der Phasenextraktion (SPE) als „klassisches“ BPA nachgewiesen werden. Allerdings war keine

Korrelation der Chlorid- und Sulfatkonzentrationen mit den BPA-Freisetzen festzustellen. An dieser Stelle besteht noch Forschungsbedarf.

Insgesamt wurden in den hier vorgestellten Forschungsarbeiten elf DSLT an vier Harzsystemen (zwei Epoxidharze und zwei Vinylesterharze) durchgeführt, wobei drei Harze nur mit deionisiertem Wasser ausgelaugt wurden und ein System zusätzlich mit den oben genannten natürlichen Wässern.

Zur Bewertung der Ergebnisse wurde ein Konzept aus dem Jahr 2011 aktualisiert, mit dem anhand der Geringfügigkeitsschwelle eine zulässige Freisetzung im DSLT ermittelt werden kann (s. Abschnitt 2.4). Aktuell gibt es keine Geringfügigkeitsschwelle für Bisphenol A, daher wurden geeignete Konzentrationen in unterschiedlichen Quellen recherchiert (s. Abschnitt 2.2). Von der WHO wurde 2018 ein Wert von $0,01 \mu\text{g/L}$ vorgeschlagen. Ein wesentlich strengerer Wert von $1,7 \cdot 10^{-4} \mu\text{g/L}$ ergibt sich aus aktuellen Berechnungen der EFSA (European Food Safety Authority). Mit dem aktualisierten Konzept für Kanalsanierungsmittel ergeben sich aus diesen Konzentrationen zwei mögliche BPA-Grenzwerte für den DSLT:

$$\text{zul } E_{64d(\text{WHO})} = 5,02 \text{ mg/m}^2 \quad \text{bzw.} \quad \text{zul } E_{64d(\text{UQN})} = 0,085 \text{ mg/m}^2$$

Der erste zulässige Wert wurde von allen Harzen eingehalten, der zweite wurde um Faktor 3 bis 5 überschritten, wenn reale Wässer zur Auslaugung verwendet wurden.

Bzgl. der Grenzwerte ist anzumerken, dass das Bewertungskonzept eine abklingende Freisetzung voraussetzt, wie sie bei diffusionskontrollierten Auslaugprozessen auftritt. In den hier durchgeführten Versuchen konnte keine Diffusionskontrolle und meist auch keine Verarmung festgestellt werden. Der DSLT ist mit seinen Wechselzeiten auf ein diffusionskontrolliertes Auslaugverhalten ausgelegt. Wenn kein solches Auslaugverhalten vorliegt, kann ein anderes Auslaugregime, z. B. mit täglichen oder wöchentlichen Wechseln, zu völlig anderen Freisetzungen führen. Auch im realen Anwendungsfall werden dann andere Freisetzungen auftreten. Die Bewertung ist daher nicht realitätsnah, sondern eine Konvention.

Neben den untersuchten Bisphenolen wurden erhebliche Mengen an anderer Organik als DOC in den Eluaten gefunden. An ausgewählten Eluaten wurde ein GC-MS Screening durchgeführt, um weitere, möglicherweise toxikologisch relevante Substanzen zu identifizieren. Hierbei fielen die Butylphenole 2,4- bzw. 2,5-Di-tert-butylphenol auf, die in Folgeprojekten genauer analysiert werden sollten. Bei einem Produkt wurde 4-Nitro-1H-Pyrazol gefunden, das toxikologisch relevant sein könnte. Einige Inhaltsstoffe sind mit der GC-MS voraussichtlich nicht zu erfassen, daher ist für zukünftige Forschungsarbeiten eine Analyse mittels LC-MS empfehlenswert.

Neben den stofflichen Analysen wurde hormonelle Wirkung mittels ER α -CALUX-Test jeweils am letzten Eluat der DSLT mit deionisiertem Wasser überprüft. Alle Ergebnisse lagen im positiven Bereich, d. h. es wurden keine toten Zellen im Eluat gefunden. Die hormonelle Wirkung wird in diesem Test in 17 β Estradioläquivalenten pro Liter (EEQ) angegeben. Estradiol ist das wirksamste natürlichste Östrogen und dient als Vergleichssubstanz. Das Umweltbundesamt gibt einen Schwellenwert von 0,400 EEQ an, dieser Wert wurde lediglich bei einem Vinylesterharz überschritten. Die Bisphenol-Konzentrationen waren bei diesem Eluat gering,

verglichen mit den anderen Eluaten. Die Wirkung ist daher wahrscheinlich auf andere Substanzen, ggf. in Kombination mit Bisphenolen zurückzuführen. Auch ein Analysefehler oder Kontamination kann nicht ausgeschlossen werden. Aufgrund der erhöhten Freisetzung in natürlichen Wässern sollte die hormonelle Wirkung in Folgeprojekten nochmals an entsprechenden Eluaten überprüft werden. Sinnvoll und ergänzend für zukünftige Forschungsvorhaben wäre auch eine Untersuchung und Einordnung der gemessenen Substanzen hinsichtlich ihres PMT- (Persistent, mobile and toxic) sowie vPvB- Status (Very persistent and very bioaccumulative), vor allem für Trinkwässer. Hierzu können bereits vorhandene Datenbanken der ECHA (European Chemical Agency) zum Abgleich verwendet oder auch durch den vorhandenen Ergänzungsbedarf komplettiert werden.

In der Praxis werden die Liner häufig mit Preliner-Folie eingesetzt. Für diese Produkte werden derzeit vom DIBt keine Elutionsversuche gefordert, da davon ausgegangen wird, dass die Folie Monomere und anderen Substanzen zurückhält. Dies wurde jedoch bisher nicht nachgewiesen. Auch in diesem Projekt konnte das Auslaugverhalten von Linersystemen mit einer Preliner-Folie nicht untersucht werden. Der genaue Versuchsaufbau und die Durchführung dieser Versuche sollte daher Gegenstand eines Folgeprojekts sein.

6 Literatur

- /Bez19/ Bezela, W.; Wehr, L.; Zech, H. (2019): Erstellen eines Leitfadens zur Sanierung von Abwasserkanalisationen – Abschlussbericht. Dessau-Roßlau, Hrsg. Umweltbundesamt, Texte 100/2019. ISSN 1862-4804
- /BfR23a/ Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) (2023): Bisphenol A in Alltagsprodukten: Antworten auf häufig gestellte Fragen. Aktualisierte FAQ des vom 21.04.23
- /BfR23b/ Bundesinstitut für Risikobewertung (2023): Bisphenol A: BfR schlägt gesundheitsbasierten Richtwert vor, für eine vollständige Risikobewertung werden aktuelle Expositionsdaten benötigt. Stellungnahme Nr. 018/2023 des BfR vom 19.04.23; DOI: 10.17590/20230419-111937-0
- /Bra11/ Brameshuber, W.; Vollpracht, A. (2011): Bewertung der Umweltverträglichkeit von Abdichtungs- und Injektionsstoffen. Aachen: Institut für Bauforschung, RWTH Aachen University, - Forschungsbericht Nr. F 7039. Fraunhofer IRB Verlag (Bauforschung T 3256), ISBN 978-3-8167-8507-1
- /EFS23/ European Food Safety Authority (EFSA) (2023): Re-evaluation of the risks to public health related to the presence of bisphenol A (BPA) in foodstuffs. Efsa Journal 21(4): 6857; DOI: 10.2903/j.efsa.2023.6857
- /Eur18/ Europäisches Parlament und Rat (2018): Vorschlag für eine RICHTLINIE DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Neufassung), Drucksache 32/18
- /Eur20/ Europäisches Parlament und Rat (2020): RICHTLINIE (EU) 2020/2184 vom 16. Dezember 2020 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Neufassung). Amtsblatt der Europäischen Union, L 435
- /Eur22/ Europäisches Parlament und Rat (2022): Vorschlag für eine RICHTLINIE DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik, der Richtlinie 2006/118/EG zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung und Verschlechterung und der Richtlinie 2008/105/EG über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik, Drucksache 14/23
- /Für22/ Fürhacker, M.; Schaar, H.; Kreuzinger, N.; Lenz, K. (2022): Biologische Wirkttests – Grundlagen und erste Ergebnisse in der aquatischen Umwelt für Österreich. In: Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft, Nr.7-8, S. 323-333. DOI: 10.1007/s00506-022-00871-8
- /Geh18/ Gehrmann, L.; Bielak, H.; Behr, M.; Itzel, F.; Lyko, S.; Simon, A.; Kunze, G.; Dopp, E.; Wagner, M.; Tuerk, J. (2018): (Anti-) estrogenic and (anti-) androgenic effects in wastewater during advanced treatment: comparison of three in vitro bioassays. Environmental Science and Pollution Research 25, S. 4094- 4104. DOI: 10.1007/s11356-016-7165-4
- /Gie06/ Gieler, R.P. (2006): Kunststoffe für den Bautenschutz und die Betoninstandsetzung, Birkhäuser Verlag Basel- Boston- Berlin, eISBN: 3-7643-7372-5.
- /Int11/ International Chemical Secretariat (2011): Bisphenol A in relining of water pipes, P.O. Box 7005, SE-402 31 Göteborg, Sweden.

- /Jaš11/ Jašarević, E.; Sieli, P. T.; Twellman, E. E.; Welsh, T. H.; Schachtman, T. R.; Roberts, R. M.; Geary, D. C.; Rosenfeld, C. S. (2011): Disruption of adult expression of sexually selected traits by developmental exposure to bisphenol A. In: Proceedings of the National Academy of Sciences. Band 108, Nummer 28, S. 11715–11720; DOI:10.1073/pnas.1107958108
- /LAW16/ Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) (2016): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellen für das Grundwasser - aktualisierte und überarbeitete Fassung 2016. Stuttgart Jan. 2017 (verfügbar unter www.lawa.de)
- /Raj16/ Rajasärkkä, J.; Pernica, M.; Kuta, J.; Lasnak, J.; Simek, Z.; Blaha, L. (2016): Drinking water contaminants from epoxy resin-coated pipes: A field study, Water research 103, S. 133-140. DOI: 10.1016/j.watres.2016.07.027
- /RSV21/ Rohrleitungssanierungsverband (RSV) (2021): RSV- Merkblatt 1.1 - Renovierung von Abwasserkanälen und -leitungen mit vor Ort härtendem Schlauchlining. Hamburg, Nov. 2021, (verfügbar unter www.RSV-EV.de)
- /Swi15/ Swietelsky-Faber GmbH Kanalsanierung (2015): UV-Lichthärtung im Großprofil. THIS (Tiefbau Hochbau Ingenieurbau Straßenbau) 02/2015, Bauverlag BV GmbH, Gütersloh (verfügbar unter https://www.this-magazin.de/artikel/tis_UV-Lichthaertung_im_Grossprofil-2298114.html)
- /Tri23/ Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV). Bundesgesetzblatt Jahrgang 2023 Teil I Nr. 159, ausgegeben zu Bonn am 23. Juni 2023
- /UBA10/ Umweltbundesamt (Hrsg.) (2010): Bisphenol A- Massenschmikalie mit unerwünschten Nebenwirkungen. Dessau-Roßlau, Pressestelle UBA.
- /vdO17/ van der Oost, R.; Sileno, G.; Suárez-Muñoz, M.; Nguyen, M.T.; Besselink, H.; Brouwer, A. (2017): SIMONI (smart integrated monitoring) as a novel bioanalytical strategy for water quality assessment: Part I – model design and effect-based trigger values. In: Environmental Toxicology and Chemistry 36 (9), S. 2385–2399.DOI: 10.1002/etc.3836
- /Vin13/ Vinas, R.; Goldblum, R.M.; Watson, C.S. (2013): Rapid estrogenic signaling activities of the modified (chlorinated, sulfonated, and glucuronidated) endocrine disruptor bisphenol A, Endocrine Disruptors 1(1). DOI: 10.4161/endo.25411

Anhang A – Tabellen

Tabelle A1: Analyseergebnisse der Eluate aus dem DSLT an der Harzprobe R1 mit einer Vorlagerung bis zum Probenalter von 1 d

Parameter	Einheit	Probe	Messwerte bei der Entnahme nach							
			0,25 d	1 d	2,25 d	4 d	9 d	16 d	36 d	64 d
pH	-	A	6,10	6,11	5,92	5,85	5,70	5,73	5,66	5,80
		B	6,07	5,94	5,85	5,92	5,70	6,02	5,66	5,78
		C	6,10	5,70	5,76	5,74	5,70	5,87	5,68	5,99
Leitfähigkeit	µS/cm	A	2,8	1,9	1,4	1,7	1,3	1,2	1,5	1,8
		B	1,8	1,9	1,2	1,6	1,3	2,2	1,4	1,9
		C	1,8	1,5	1,3	1,3	1,8	1,6	1,9	2,1
DOC	mg/L	A	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
		B	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
		C	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Bisphenol A	µg/L	Mischprobe	0,43	0,45	0,44	0,27	0,32	0,37	0,41	0,37
Bisphenol F		Mischprobe	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

Tabelle A2: Analyseergebnisse der Eluate aus dem DSLT an der Harzprobe R1 mit einer Vorlagerung bis zum Probenalter von 7 d

Parameter	Einheit	Probe	Messwerte bei der Entnahme nach							
			0,25 d	1 d	2,25 d	4 d	9 d	16 d	36 d	64 d
pH	-	A	6,03	5,66	5,69	5,65	6,28	5,70	5,81	5,97
		B	6,03	5,71	5,66	5,80	5,74	5,78	5,71	5,91
		C	5,89	5,56	5,72	5,83	5,70	5,78	5,86	5,80
Leitfähigkeit	µS/cm	A	1,6	1,5	1,2	1,4	3,0	1,0	2,3	1,7
		B	1,8	1,3	1,3	1,4	1,5	1,4	1,7	1,6
		C	1,9	1,9	1,3	1,7	1,5	1,1	1,6	1,3
DOC	mg/l	A	< 1	< 1	< 1	< 1	1	< 1	< 1	< 1
		B	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
		C	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Bisphenol A	µg/L	A	0,27	0,34	0,29	0,18	0,30	0,51	0,27	0,35
		B	0,064	0,28	0,24	0,17	0,23	0,27	0,25	0,23
		C	0,51	0,32	0,41	0,13	0,32	0,23	0,29	0,28
Bisphenol F		A	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,0044
		B	0,0018	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,0047
		C	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,0039

Tabelle A3: Analyseergebnisse der Eluate aus dem DSLT an der Harzprobe R1 mit einer Vorlagerung bis zum Probenalter von 28 d

Parameter	Einheit	Probe	Messwerte bei der Entnahme nach							
			0,25 d	1 d	2,25 d	4 d	9 d	16 d	36 d	64 d
pH	-	A	6,21	5,99	5,73	5,84	5,59	6,05	5,92	5,90
		B	6,18	5,99	5,81	5,79	5,86	6,00	5,88	5,94
		C	6,54	6,00	5,83	5,80	5,81	5,92	5,98	5,99
Leitfähigkeit	µS/cm	A	2,2	2,8	1,3	1,7	1,4	1,4	1,3	1,3
		B	1,8	1,4	1,5	1,8	1,9	1,2	1,7	1,3
		C	2,5	1,6	1,6	1,7	1,6	1,2	2,2	1,3
DOC	mg/L	A	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
		B	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
		C	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Bisphenol A	µg/L	Mischprobe	0,42	0,31	0,25	0,23	0,27	0,22	0,17	0,14
Bisphenol F		Mischprobe	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,0037	< 0,001	< 0,001

Tabelle A4: Analyseergebnisse der Eluate aus dem DSLT an der Harzprobe R2 mit einer Vorlagerung bis zum Probenalter von 7 d

Parameter	Einheit	Probe	Messwerte bei der Entnahme nach							
			0,25 d	1 d	2,25 d	4 d	9 d	16 d	36 d	64 d
pH	-	A	9,41	7,53	6,65	6,52	6,44	6,00	6,25	6,14
		B	9,39	7,97	7,14	6,70	6,77	6,18	6,56	6,20
		C	9,35	6,94	6,50	6,20	6,31	6,02	6,22	6,10
Leitfähigkeit	µS/cm	A	23,4	4,3	3,5	2,1	1,9	1,8	1,9	1,6
		B	25,5	6,5	4,8	2,6	3,2	2,7	2,2	1,7
		C	20,5	3,2	2,3	1,5	1,6	1,5	1,9	1,6
DOC	mg/l	A	27	5,9	4,2	2,2	2,4	1,8	5,8	1,9
		B	30	7,8	5,4	3,3	3,7	2,2	3,1	2,0
		C	23	4,3	2,6	1,4	1,8	1,5	2,4	1,8
Bisphenol A	µg/L	A	0,18	0,19	0,17	0,17	0,15	0,18	0,83	0,51
		B	0,15	0,16	0,17	0,15	0,099	0,19	0,62	0,43
		C	0,16	0,18	0,16	0,17	0,14	0,13	0,71	0,47
Bisphenol F		A	0,0034	0,0056	0,0089	0,0097	0,0100	0,0082	0,044	0,023
		B	0,0025	0,0045	0,0072	0,0081	0,0059	0,0060	0,030	0,020
		C	0,0031	0,0063	0,0085	0,0088	0,0130	0,0089	0,036	0,021

Tabelle A5: Analyseergebnisse der Eluate aus dem DSLT an der Harzprobe R3 mit einer Vorlagerung bis zum Probenalter von 1 d

Parameter	Einheit	Probe	Messwerte bei der Entnahme nach							
			0,25 d	1 d	2,25 d	4 d	9 d	16 d	36 d	64 d
pH	-	A	4,91	5,64	5,74	5,70	5,46	5,73	5,33	5,38
		B	5,54	5,07	5,10	5,09	5,05	4,92	4,95	4,84
		C	4,94	5,58	5,51	5,39	5,29	5,78	5,32	4,18
Leitfähigkeit	µS/cm	A	5,3	5,5	7,2	4,2	3,4	4,7	3,4	4,8
		B	9,2	3,8	3,3	2,9	3,7	7,4	5,0	9,2
		C	21,3	7,5	11,5	4,8	6,9	3,1	10,8	22,4
DOC	mg/L	A	150	18	33	34	50	34	55	49
		B	70	55	38	55	67	130	65	42
		C	97	23	25	45	90	40	75	74
Bisphenol A	µg/L	Mischprobe	0,63	0,62	0,54	0,70	0,83	1,20	1,10	0,63
Bisphenol F		Mischprobe	0,024	0,026	0,024	0,056	0,049	0,039	0,040	0,024

Tabelle A6: Analyseergebnisse der Eluate aus dem DSLT an der Harzprobe R3 mit einer Vorlagerung bis zum Probenalter von 7 d

Parameter	Einheit	Probe	Messwerte bei der Entnahme nach							
			0,25 d	1 d	2,25 d	4 d	9 d	16 d	36 d	64 d
pH	-	A	5,64	5,56	5,52	5,86	5,83	6,03	5,54	5,36
		B	5,42	5,62	5,32	5,50	5,45	5,72	6,30	4,80
		C	5,29	5,43	5,40	5,35	5,88	5,16	4,62	4,47
Leitfähigkeit	µS/cm	A	2,7	1,7	2,3	5,2	3,2	5,7	2,0	4,7
		B	2,3	5,1	3,7	2,5	5,2	1,7	12,7	4,6
		C	4,6	2,8	2,7	2,7	4,8	6,5	9,4	6,8
DOC	mg/l	A	23	11	11	17	33	33	32	37
		B	41	25	43	27	77	26	86	84
		C	91	45	21	14	36	130	72	140
Bisphenol A	µg/L	A	0,44	0,11	0,24	0,24	0,37	0,19	0,17	0,37
		B	0,58	0,18	0,21	0,23	0,430	0,17	0,15	0,32
		C	0,56	0,18	0,21	0,24	0,39	0,16	0,17	0,33
Bisphenol F		A	0,017	0,007	0,018	0,022	0,019	0,0083	0,0084	0,011
		B	0,015	0,011	0,022	0,019	0,014	0,0070	0,016	0,0075
		C	0,019	0,013	0,020	0,022	0,015	0,0044	0,010	0,0089

Tabelle A7: Analyseergebnisse der Eluate aus dem DSLT an der Harzprobe R3 mit einer Vorlagerung bis zum Probenalter von 28 d

Parameter	Einheit	Probe	Messwerte bei der Entnahme nach							
			0,25 d	1 d	2,25 d	4 d	9 d	16 d	36 d	64 d
pH	-	A	6,12	6,07	6,19	5,79	6,45	5,80	8,89	5,01
		B	5,83	5,52	5,79	5,49	5,85	6,10	5,70	5,47
		C	5,86	5,63	5,89	5,00	5,35	5,37	5,27	4,78
Leitfähigkeit	µS/cm	A	4,3	2,1	1,7	1,6	3,5	2,3	3,3	4,9
		B	6,7	5,1	3,8	4,2	3,2	4,2	2,1	2,4
		C	1,7	1,7	1,5	2,6	2,4	2,6	5,7	6,4
DOC	mg/L	A	66	38	15	15	23	27	51	78
		B	100	25	41	24	30	12	28	27
		C	21	12	13	18	29	28	90	110
Bisphenol A	µg/L	Mischprobe	1,60	0,39	0,18	0,27	0,31	0,41	0,43	0,31
Bisphenol F		Mischprobe	0,037	0,018	0,0096	0,012	0,014	0,016	0,022	0,019

Tabelle A8: Analyseergebnisse der Eluate aus dem DSLT an der Harzprobe R4 mit einer Vorlagerung bis zum Probenalter von 7 d

Parameter	Einheit	Probe	Messwerte bei der Entnahme nach							
			0,25 d	1 d	2,25 d	4 d	9 d	16 d	36 d	64 d
pH	-	A	5,95	5,88	6,09	6,16	6,66	6,67	6,69	6,38
		B	5,94	6,00	5,84	5,93	6,69	6,66	6,78	6,38
		C	6,19	6,22	6,17	6,13	6,67	6,41	6,34	6,14
Leitfähigkeit	µS/cm	A	2,2	1,5	2,1	1,9	3,8	3,1	4,9	3,1
		B	1,7	1,5	1,9	1,5	3,6	3,1	5,3	2,6
		C	1,9	1,4	2,0	2,1	7,3	2,7	3,0	1,7
DOC	mg/l	A	< 1	< 1	< 1	1,8	1,1	1,3	< 1	< 1
		B	< 1	< 1	< 1	1,5	< 1	1,1	< 1	< 1
		C	< 1	< 1	< 1	1,1	1,2	1,2	< 1	< 1
Bisphenol A	µg/L	A	0,120	0,095	0,120	0,360	0,210	0,059	0,047	0,035
		B	0,140	0,087	0,100	0,400	0,210	0,068	0,049	0,034
		C	0,100	0,100	0,100	0,380	0,180	0,065	0,038	0,035
Bisphenol F		A	0,0058	0,0085	0,0110	0,0170	0,0072	0,0056	0,0034	0,0029
		B	0,0073	0,0100	0,0083	0,0150	0,0064	0,0048	0,0034	0,0034
		C	0,0061	0,0059	0,0110	0,0150	0,0073	0,0049	0,0036	0,0031

Tabelle A9: Zusammenstellung der Blindwerte im DSLT mit deionisiertem Wasser

Versuch	Probe	pH-Wert	el. Leitfähigkeit	DOC	Bisphenol A	Bisphenol F
		-	µS/cm	mg/L	µg/L	
R1, 1 d	a	5,88	1,89	< 1	0,110	0,0029
R1, 7d	a	5,97	1,17	< 1	0,028	< 0,001
	b	5,96	1,79	1,7	0,029	0,0027
R1, 28d	a	5,99	0,95	< 1	0,055	< 0,001
	b	5,94	1,84	< 1	0,062	< 0,001
R2, 7d	a	5,74	1,44	< 1	0,032	< 0,001
	b	5,88	0,97	< 1	0,053	< 0,001
R3, 1 d	a	5,79	1,21	< 1	0,017	< 0,001
	b	6,11	1,09	< 1	0,020	< 0,001
R3, 7 d	a	5,82	0,92	< 1	0,021	0,0042
	b	5,83	1,21	< 1	0,014	0,0025
R3, 28 d	a	5,84	0,89	< 1	0,040	0,0051
	b	6,09	1,90	< 1	0,017	0,0038
R4, 7d	a	5,95	1,29	< 1	0,006	< 0,001
	b	5,99	2,18	< 1	0,011	< 0,001

- nicht bestimmt

Tabelle A10: Halbquantitative Analyse (GC-MS-Screening)

Harz- sys- tem	Prüfalter	Eluat- Nr.	Identifizierte Substanz	Ergebnis der halbquantitativ tativen Analyse
	d	-	-	µg/L
R1	1	1	2,4-Di-tert-butylphenol	316
			2-Methylhexacosane	111
		7	2,4-Di-tert-butylphenol	20
			2-Methylhexacosane	78
	7	1	2,4-Di-tert-butylphenol	340
			1-methylethyl-dodecanoat	46
		7	2,4-Di-tert-butylphenol	340
			1-methylethyl-dodecanoat	47
	28	1	2,4-Di-tert-butylphenol	340
			1-methylethyl-dodecanoat	47
		7	2,4-Di-tert-butylphenol	340
			1-methylethyl-dodecanoat	47
R2	7	1	2,5-Di-tert-butylphenol	354
			1-methylethyl-dodecanoat	53
		7	2,5-Di-tert-butylphenol	267
			Diisopropylphthalat	17
R3	1	1	4-Nitro-1H-Pyrazol	53
			3-Decanol	1,8
		7	4-Nitro-1H-Pyrazol	18
			3-Decanol	3,2
	7	1	4-Nitro-1H-Pyrazol	0,79
			Cycloheptanon	0,29
		7	4-Nitro-1H-Pyrazol	1,6
			2-(1-methyl-1,2-ethanediyl)bis[oxy (methyl-2,1-ethanediyl)] propenoat	0,29
	28	1	4-Nitro-1H-Pyrazol	29
			3-Decanol	1,4
		7	4-Nitro-1H-Pyrazol	12
			1,4-Betandioldi-methacrylat	1,3
R4	7	1	Styrol	13
			4-Methyltetrahydro-2H-Pyran-2-on	26
		7	Styrol	13
			Carbonsäure, Diethylester	5,7

Tabelle A11: Analyseergebnisse der Eluate aus dem DSLT mit Grundwasser 1 an der Harzprobe R1 (Probenalter von 7 d)

Parameter	Einheit	Probe	Messwerte bei der Entnahme nach							
			0,25 d	1 d	2,25 d	4 d	9 d	16 d	36 d	64 d*
pH	-	A	7,78	7,94	8,05	8,00	7,97	7,98	7,96	7,96
		B	7,71	7,93	8,06	8,00	8,01	7,95	7,91	7,98
		C	7,80	8,08	8,07	8,09	7,94	7,73	7,97	7,93
Leitfähigkeit	µS/cm	A	983	952	890	904	846	848	678	629
		B	918	933	840	851	836	848	796	637
		C	948	873	824	836	826	901	785	635
DOC	mg/L	A	4,5	3,2	2,8	3,2	3,7	2,9	1,9	1,7
		B	4,5	3,2	2,6	2,5	2,9	3,0	2,0	1,5
		C	4,1	3,4	2,6	2,6	2,6	2,6	1,8	1,6
Bisphenol A	µg/L	Mischprobe	1,5	1,7	1,1	1,3	1,2	1,5	2,4	2,1
Bisphenol F		Mischprobe	0,0043	0,003	0,0028	0,0048	0,0031	0,0028	0,0017	0,0018

* Bei diesem Elutionsschritt wurde zusätzlich die Chlorid- und Sulfatkonzentration im Mischeluat mittels Ionenchromatographie bestimmt: $[\text{Cl}^-] = 58,2 \text{ mg/L}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 177 \text{ mg/L}$

Tabelle A12: Analyseergebnisse der Eluate aus dem DSLT mit Grundwasser 2 an der Harzprobe R1 (Probenalter von 7 d)

Parameter	Einheit	Probe	Messwerte bei der Entnahme nach							
			0,25 d	1 d	2,25 d	4 d	9 d	16 d	36 d	64 d*
pH	-	A	7,83	8,05	8,01	8,11	8,27	8,23	8,32	8,28
		B	7,93	8,13	8,07	8,09	8,27	8,20	8,29	8,14
		C	7,90	8,19	8,13	8,17	8,30	8,30	8,33	8,15
Leitfähigkeit	µS/cm	A	567	530	467	525	582	517	527	442
		B	535	533	488	471	560	574	519	456
		C	512	549	505	465	579	510	489	473
DOC	mg/L	A	1,9	1,9	1,8	1,7	2	2	1,6	1,4
		B	1,8	2	1,6	1,6	2,4	1,7	1,6	1,4
		C	2,9	3,5	1,5	1,9	2,4	1,8	1,5	1,4
Bisphenol A	µg/L	Mischprobe	2,6	4,6	3,4	1,3	4,2	2,1	1,5	0,89
Bisphenol F		Mischprobe	0,0014	0,0011	0,001	0,001	0,001	0,001	0,0011	0,0014

* Bei diesem Elutionsschritt wurde zusätzlich die Chlorid- und Sulfatkonzentration im Mischeluat mittels Ionenchromatographie bestimmt: $[\text{Cl}^-] = 33,8 \text{ mg/L}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 97,1 \text{ mg/L}$

Tabelle A13: Analyseergebnisse der Eluate aus dem DSLT mit Aachener Leitungswasser an der Harzprobe R1 (Probenalter von 7 d)

Parameter	Einheit	Probe	Messwerte bei der Entnahme nach							
			0,25 d	1 d	2,25 d	4 d	9 d	16 d	36 d	64 d*
pH	-	A	9,18	8,04	8,63	7,89	7,90	7,78	7,86	7,92
		B	9,05	8,20	8,67	7,93	7,86	7,75	8,00	7,94
		C	8,29	8,61	7,96	8,01	8,01	7,83	7,95	7,93
Leitfähigkeit	µS/cm	A	233	255	241	231	249	249	233	234
		B	235	226	234	219	239	198	238	241
		C	238	174	227	256	238	223	231	247
DOC	mg/L	A	3,6	2,9	3	2,7	2,5	2,8	2	1,8
		B	3,2	2,9	2,9	2,3	3,8	2,3	2,4	1,9
		C	3,8	2,5	2,7	2,4	2,5	2,5	2,4	2
Bisphenol A	µg/L	Mischprobe	1,5	1,2	0,59	0,75	1,4	1,3	4,1	1,9
Bisphenol F		Mischprobe	0,0028	0,0024	0,0033	0,0035	0,0029	0,0027	0,0086	0,0038

* Bei diesem Elutionsschritt wurde zusätzlich die Chlorid- und Sulfatkonzentration im Mischeluat mittels Ionenchromatographie bestimmt: $[Cl^-] = 19,7 \text{ mg/L}$, $[SO_4^{2-}] = 30,8 \text{ mg/L}$

Tabelle A14: Zusammenstellung der Blindwerte im DSLT mit natürlichen Wässern

Versuch	Probe	pH-Wert	el. Leitfähigkeit	Chlorid	Sulfat	DOC	Bisphenol A	Bisphenol F
		-	µS/cm	mg/L		mg/L	µg/L	
R1, GW 1	a	7,88	819	–	–	3,6	0,001	0,0023
	b	7,90	796	80,9	208	2,6	0,011	0,0015
R1, GW 2	a	7,39	580	37,3	85,1	1,4	0,054	< 0,001
	b	8,04	520	–	–	2,6	0,034	< 0,001
R1, LW	a	8,12	212	–	–	2,4	0,010	0,0022
	b	7,81	195	10,7	20,4	2,6	0,017	0,0011

GW: Grundwasser, LW: Leitungswasser (Aachen)

- nicht bestimmt

Anhang B – Bilder

Impulse

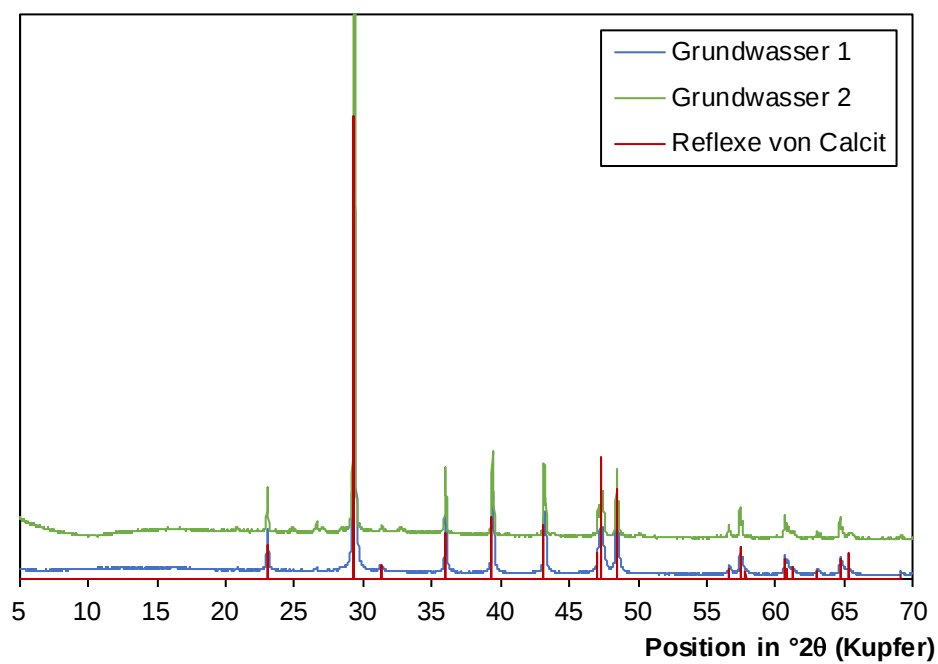


Bild B1: XRD-Analyse der beim Auftauen ausgefallenen Partikel in den Grundwässern

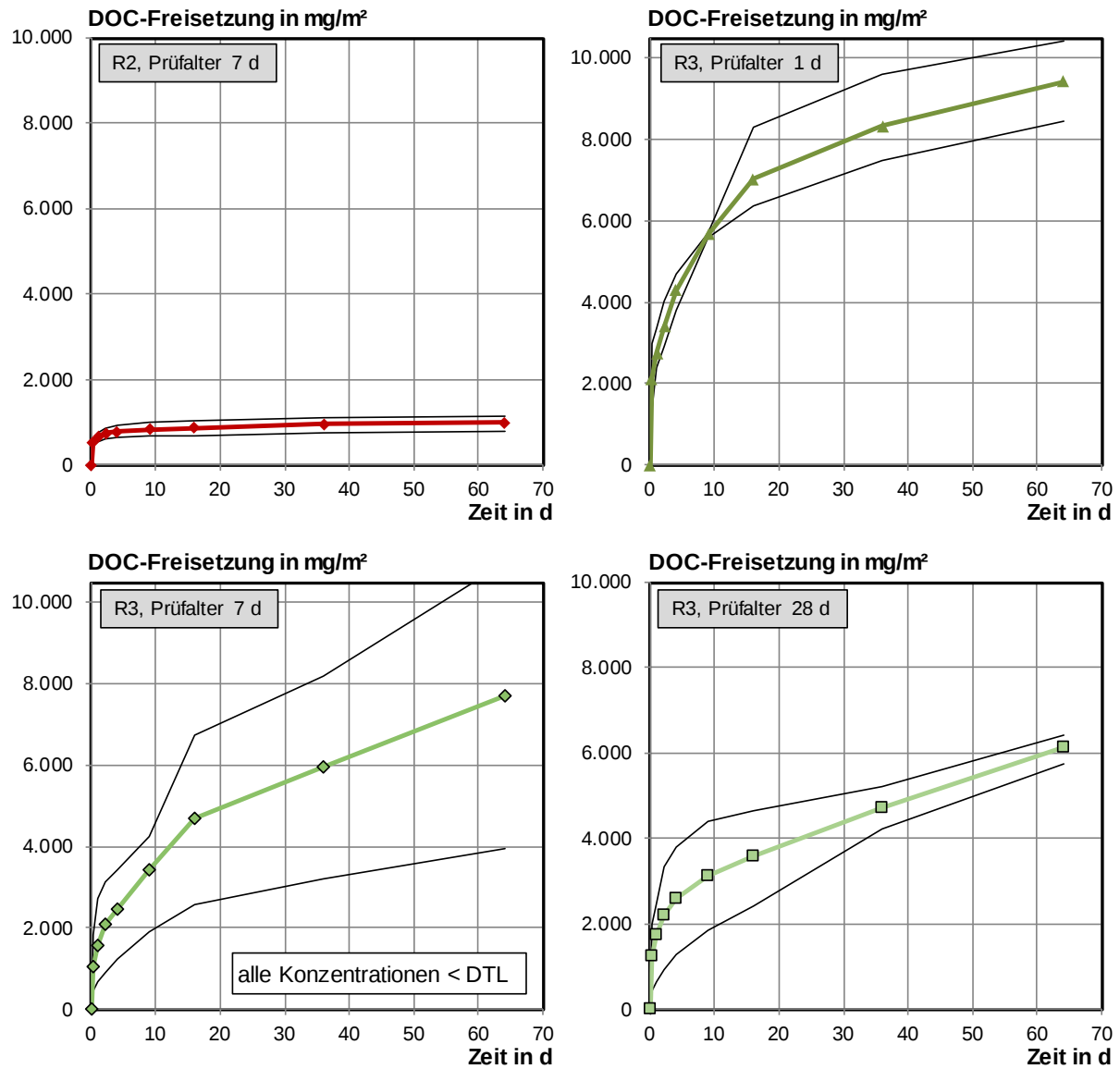


Bild B2: Freisetzung von DOC der Harze mit quantifizierbaren Eluatkonzentrationen im DSLT mit deionisiertem Wasser – Streubreiten der Dreifachbestimmungen

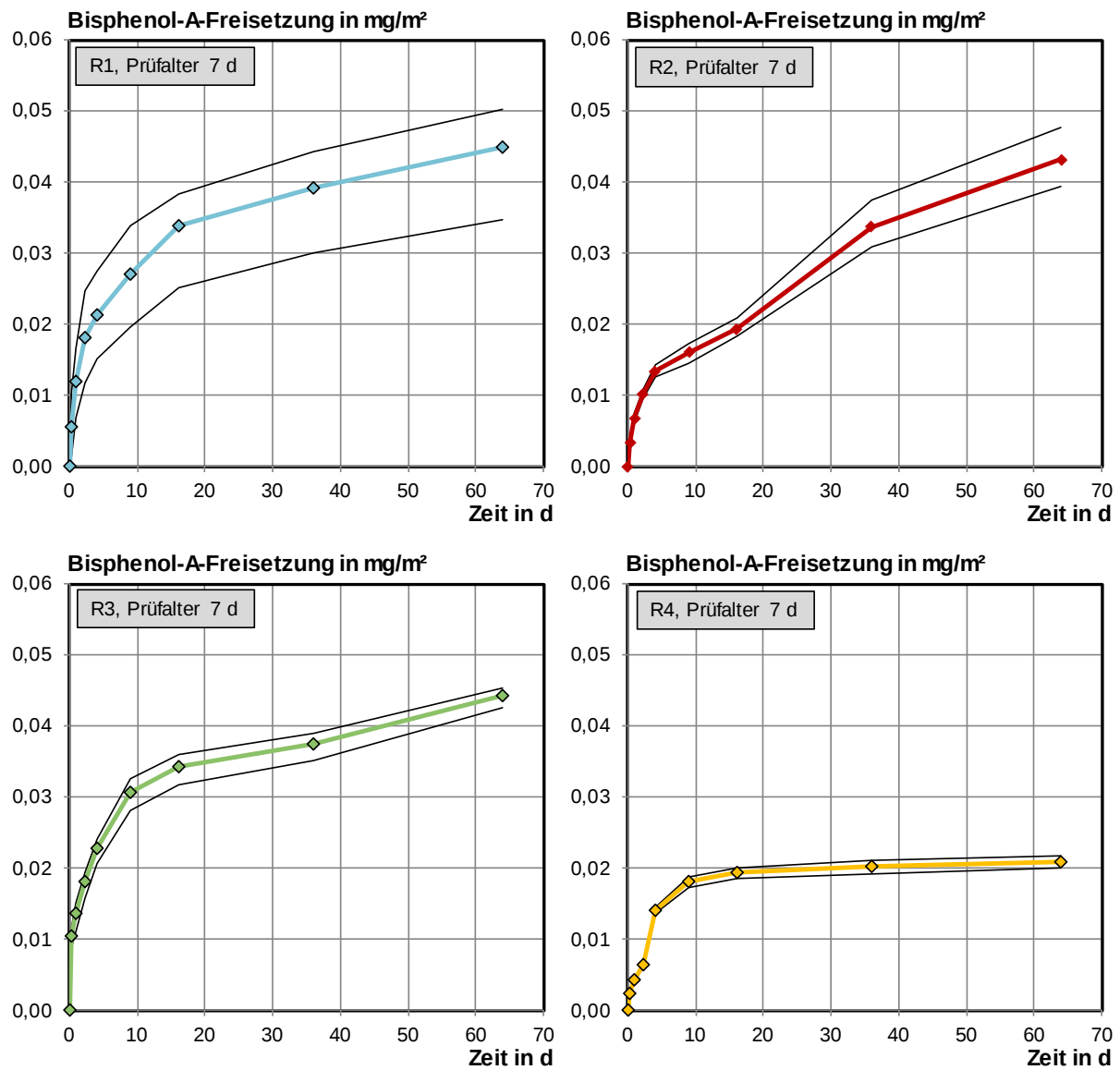


Bild B3: Freisetzung von Bisphenol A im DSLT mit deionisiertem Wasser – Streubreiten der Dreifachbestimmungen

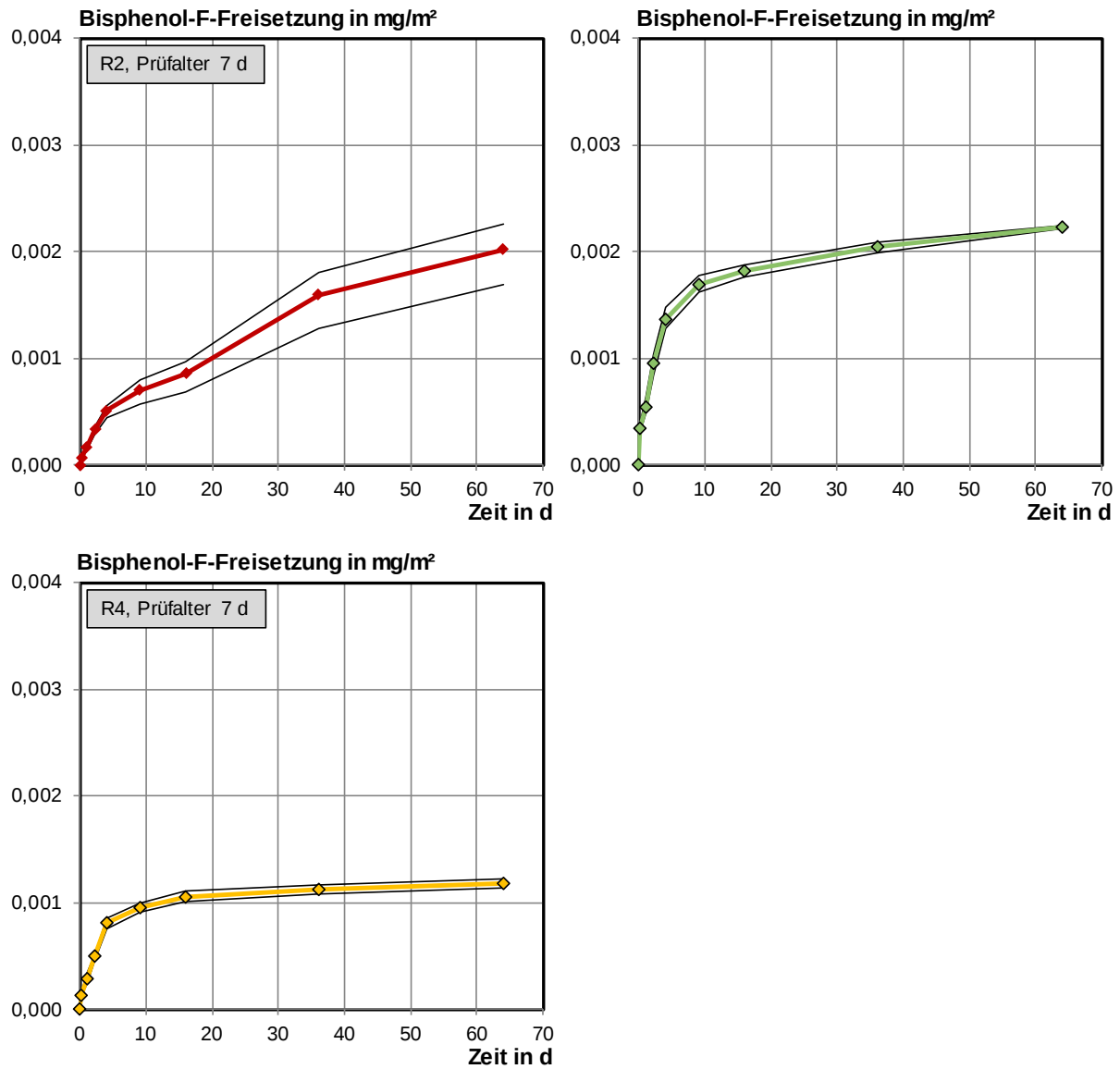


Bild B4: Freisetzung von Bisphenol-F im DSLT mit deionisiertem Wasser für die Harze mit quantifizierbaren Eluatkonzentrationen – Streubreiten der Dreifachbestimmungen