

TEXTE

151/2022

Methoden und Kriterien zur Bewertung der Ökotoxizität von Produkten

Abschlussbericht

TEXTE 151/2022

Ressortforschungsplan des Bundesministerium für
Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und
Verbraucherschutz

Forschungskennzahl 3719 37 302 0

FB000838, FB000839

Methoden und Kriterien zur Bewertung der Ökotoxizität von Produkten

Abschlussbericht

von

Dr. Ines Heisterkamp, Dr. Stefan Gartiser,
Martina Kretzschmar
Hydrotox GmbH, Freiburg

Dr. Ute Schoknecht, Dr. Ute Kalbe
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
(BAM), Berlin

Dr. Oliver Happel
TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

Dr. Monika Ratte
ToxRat Solutions GmbH & Co. KG, Alsdorf

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

 [umweltbundesamt.de](https://www.facebook.com/umweltbundesamt.de)

 [umweltbundesamt](https://twitter.com/umweltbundesamt)

Durchführung der Studie:

Hydrotox GmbH
Bötzingen Str. 29
79111 Freiburg

Abschlussdatum:

Januar 2022

Redaktion:

Fachgebiet III 1.4 Stoffbezogene Produktfragen
Outi Ilvonen

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Dezember 2022

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung: Methoden und Kriterien zur Bewertung der Ökotoxizität von Produkten

Die Umweltverträglichkeit von Bauprodukten, die in Kontakt mit Regen- oder Sickerwasser kommen, wurde durch Kombination normierter Elutions- (DSLIT, Perkolationstest) und Ökotoxizitätstests (Algen, Daphnien, Fischeier, Leuchtbakterien) sowie Gentoxizitätstests (Ames, umu) untersucht. Ziel des Projektes war es einerseits, einen Beitrag zur Harmonisierung der Prüfmethoden unter CEN/TC 351 zu leisten und andererseits potentielle Produktgruppen, die sich für die Umweltzeichenvergabe des Blauen Engels eignen würden, zu erkennen. Durch umfangreiche qualitative und quantitative chemische Analysen (u. a. GC-MS- sowie LC-MS-Screening) wurden einige der freigesetzten Stoffe identifiziert und anhand von Literaturdaten ökotoxikologisch charakterisiert. Insgesamt wurden 34 Bauprodukte (Dachbahnen, Lacke, Wood-Plastic-Composites, Pflasterfugenmörtel, Korkgranulate, Schaumglasschotter, Wegedecken, Dichtmassen) untersucht. Hierbei wurden insbesondere bei den Fugenmörteln und Korkgranulaten sehr hohe Ökotoxizitäten (bis LID = 16384 bei den Fugenmörteln und LID = 24578 bei den Korkgranulaten) beobachtet. Algen- und Leuchtbakterientests waren in der Regel deutlich empfindlicher als der Daphnien- und Fischeitest. Die untersuchten Dachbahnen, Lacke, Wood-Plastic-Composites und Schaumglasschotter zeigten hingegen keine oder nur sehr geringe Ökotoxizitäten. Zur Qualitätssicherung und Validierung wurde ein Europäischer Ringversuch gemäß den Vorgaben der DIN ISO 5725 organisiert, durchgeführt und ausgewertet. Hierzu wurde ein Fugenmörtel als flächiges Produkt im DSLIT und als gebrochenes körniges Produkt im Perkolationstests eluiert und die Eluate nachfolgend in den 29 teilnehmenden Laboren hinsichtlich ihrer Ökotoxizität untersucht. Hierbei wurden insgesamt plausible Ergebnisse und gute (<50 %) bis sehr gute (<20 %) Reproduzierbarkeiten erzielt. Es wird empfohlen, für die Produktgruppen Dachbahnen, Kunstrasen und Sportböden sowie Fugenmörtel Vergabekriterien für den Blaue Engel zu entwickeln.

Abstract: Methods and criteria for the evaluation of the ecotoxicity of products

The environmental compatibility of construction products that come into contact with rainwater or seepage water was examined using a combination of standardized elution (DSLIT, percolation test) and ecotoxicity tests (algae, daphnia, fish eggs, luminescent bacteria) and genotoxicity tests (Ames, umu). The aim of the project was, on the one hand, to contribute to the harmonization of the test methods developed under CEN/TC 351 and, on the other hand, to identify potential product groups that would be suitable for the "Blue Angel" ecolabel. Through extensive qualitative and quantitative chemical analyzes (including GC-MS and LC-MS screening), some of the released substances were identified and ecotoxicologically characterized using literature data. A total of 34 construction products (roof sheets, varnishes, wood-plastic composites, pavement grouts, cork granules, foam glass gravel, road surfaces, sealing masses and coatings) were examined. Very high ecotoxicities were particularly observed for the pavement grouts and cork granules (up to LID = 16384 for the pavement grouts and LID = 24578 for the cork granules). Algae and luminescent bacteria tests were significantly more sensitive than the daphnia and fish egg test. On the other hand, the roof sheets, varnishes, wood-plastic composites and foam glass gravel that were examined showed little or no ecotoxicity. For quality assurance and validation, a European round robin test was organised, carried out and evaluated in accordance with DIN ISO 5725. For this purpose, a pavement grout was eluted as a plate-like product in the DSLIT and as a broken granular product in the percolation test and the eluates were then examined by 29 participating laboratories with regard to their ecotoxicity. Overall, plausible results and good (<50%) to very good (<20%) reproducibility were achieved. It is recommended to develop award criteria for the Blue Angel for the product groups roof sheets, artificial turf and sports floors as well as for pavement grouts.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	8
Tabellenverzeichnis	8
Abkürzungsverzeichnis	11
Zusammenfassung.....	13
Summary	19
1 Einführung und Aufgabenstellung.....	25
1.1 Arbeitspaket 1: Produktrecherche und Voruntersuchungen	25
1.2 Arbeitspaket 2: Validierungsuntersuchungen und Ringtests.....	26
1.3 Arbeitspaket 3: Ergänzende Produkttests und Kriterienentwicklung.....	27
2 Methoden.....	28
2.1 Untersuchungsstrategie zur Auswahl der Bauprodukte	28
2.2 Auslaugprüfungen	29
2.2.1 Horizontale dynamische Oberflächenauslaugprüfung (DSLIT)	30
2.2.1.1 Herstellen von Prüfkörpern	30
2.2.1.2 Durchführung DSLIT	33
2.2.1.3 Aufteilen und Konservieren der Proben	34
2.2.2 Horizontale Perkolationprüfung im Aufwärtsstrom (Perkolationstest).....	34
2.2.2.1 Vorbereitung der Prüfproben	34
2.2.2.2 Durchführung des Perkolationprüfung	34
2.2.2.3 Aufteilen und Konservieren der Proben	36
2.3 Chemische Analysen	38
2.3.1 Chemische Basisanalytik	38
2.3.1.1 pH, Leitfähigkeit und Trübung	38
2.3.1.2 TOC, TN	38
2.3.1.3 Anionen.....	39
2.3.1.4 Kationen.....	39
2.3.1.5 Qualitative und quantitative Analysen	41
2.3.2 Identifizierung von Stoffen	42
2.4 Ökotoxizitätstests	45
2.4.1 Algentest DIN EN ISO 8692	46
2.4.2 Daphnientest DIN EN ISO 6341.....	47
2.4.3 Fischeitest DIN EN ISO 15088	47

2.4.4	Leuchtbakterientest DIN EN ISO 11348-2	48
2.4.5	umu-Test ISO 13829.....	48
2.4.6	Ames-Fluktuationstest ISO 11350.....	49
2.5	Auswertung Ringversuch	50
3	Ergebnisse AP 1: Produktrecherche und Voruntersuchungen.....	53
3.1	Ergebnisse Produktauswahl	53
3.2	Ergebnisse Ökotoxizitätstests	54
3.3	Ergebnisse chemische Basisanalytik	58
3.4	Ergebnisse Identifizierung von Stoffen	60
3.4.1	Zusammenfassung der Screening-Ergebnisse zu den MS-Verfahren	82
3.4.2	Zusammenfassung zu den Untersuchungen per LC-DAD	84
4	AP 2: Europäischer Ringversuch	87
4.1	Auswahl der Bauprodukte und Elutionsverfahren.....	87
4.2	Auswahl der Testsysteme und ökotoxikologische Endpunkte.....	87
4.3	Organisation des Ringversuches	88
4.4	Auswertung des Ringversuches	90
4.5	Ergebnisse	91
4.6	Begleitende Analytik zum Ringversuch	94
5	Ergebnisse AP 3: Ergänzende Produkttests.....	97
5.1	Ergebnisse Produktauswahl	97
5.2	Ergebnisse Ökotoxizitätstests	98
5.3	Ergebnisse chemische Basisanalytik	102
5.4	Ergebnisse zu den qualitativen Analysen.....	106
5.5	Ergebnisse Quantitative Analysen	109
5.5.1	Eluate von Fugenmörteln.....	109
5.5.2	Isothiazolinone in Eluaten von Dichtmassen	109
6	Kriterienentwicklung für den Blauen Engel.....	111
6.1	Sachstand Produktbewertung über Elutions- und Ökotoxizitätstests.....	111
6.2	Kriterien für die Integration von ökotoxikologischen Tests in Vergabekriterien.....	113
6.3	Analyse der Ursache von Ökotoxizitäten	114
6.4	Näher betrachtete Produktgruppen	122
6.4.1	Dachbahnen	122
6.4.2	Korkgranulate.....	124
6.4.3	Fugenmörtel.....	125
6.4.4	Dichtmassen und Beschichtungen.....	127

6.5	Empfehlungen für die Weiterentwicklung des Blauen Engels	129
7	Vorstellung der Projektergebnisse und Ausblick.....	131
8	Quellenverzeichnis	132

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Untersuchungsstrategie zur Auswahl von Bauprodukten.....	28
Abbildung 2:	Mit Lacken beschichtete Glasplatten im DSLT	31
Abbildung 3:	Prüfkörper der Dachbahn DF4.....	32
Abbildung 4:	Prüfkörper des Wood-Plastic-Composites WPC1.....	32
Abbildung 5:	Prüfkörper des Wood-Plastic-Composites WPC2.....	32
Abbildung 6:	Prüfkörper des Wood-Plastic-Composites WPC3.....	33
Abbildung 7:	Prüfkörper des Pflasterfugenmörtels MOE1	33
Abbildung 8:	Für den Perkolationstest vorbereitete Säule mit dem Pflasterfugenmörtel MOE137	
Abbildung 9:	Für den Perkolationstest vorbereitete Säule mit den Korkgranulaten	37
Abbildung 10:	Für den Perkolationstest vorbereitete Säule mit den Schaumglasschottern.....	38
Abbildung 11:	Absolute Treffer an organischen Verbindungen in allen untersuchten Proben	83
Abbildung 12:	Relative Verteilung der Treffer auf die beiden MS-Methoden in allen untersuchten Proben	84
Abbildung 13:	Chromatogramme der Dachfolien-Eluate bei 254 nm	85
Abbildung 14:	Chromatogramme der Dachfolie DF7 aus zwei Eluaten zu unterschiedlichen Elutions-Zeitpunkten	85
Abbildung 15:	Chromatogramme von Eluaten der Schaumglasschotter-Proben	86
Abbildung 16:	Chromatogramme von Eluaten der Korkgranulate	86
Abbildung 17:	Zusammenfassung der Ringversuchsergebnisse mit DSLT-Eluaten	91
Abbildung 18:	Zusammenfassung der Ringversuchsergebnisse mit Perc-Eluaten	92

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Randbedingungen bei der Durchführung der Perkolationstests.....	36
Tabelle 2:	Bestimmungsgrenzen für Anionen in der Ionenchromatographie	39
Tabelle 3:	Bestimmungsgrenzen (BG) für die zur Kationenbestimmung eingesetzten Methoden (ICP-OES und ICP-MP)	40
Tabelle 4:	Messparameter für Phenole in Eluaten von Korkgranulaten.....	41
Tabelle 5:	Messparameter für Substanzen in Eluaten von Fugenmörteln	42
Tabelle 6:	Messparameter für Isothiazolinone in Eluaten von Dichtmassen	42
Tabelle 7:	Für das AP 1 ausgewählte Produkte und dazugehörige Auslaugprüfung	54
Tabelle 8:	Ergebnisse Ökotoxizitätstests Dachbahnen	55
Tabelle 9:	Ergebnisse Ökotoxizitätstests Lacke.....	55
Tabelle 10:	Ergebnisse Ökotoxizitätstests Wood-Plastic-Composites (WPC)	56
Tabelle 11:	Ergebnisse Ökotoxizitätstests Fugenmörtel (DSLIT).....	57
Tabelle 12:	Ergebnisse Ökotoxizitätstests Fugenmörtel (Perkolationstest)	57
Tabelle 13:	Ergebnisse Ökotoxizitätstests Korkgranulate	58

Tabelle 14:	Ergebnisse Ökotoxizitätstests Schaumglasschotter	58
Tabelle 15:	Konzentration ausgewählter Phenole in Eluaten der Korkgranulate KG1, KG2 und KG3	60
Tabelle 16:	Ergebnisse zur Probe: Dachfolie DF4 (PIB)	61
Tabelle 17:	Ergebnisse zur Probe: Dachfolie DF6 (EVA)	63
Tabelle 18:	Ergebnisse zur Probe: Dachfolie DF7 (EPDM)	63
Tabelle 19:	Ergebnisse zur Probe: Dachfolie DF7 (EPDM) – Wiederholung mit Eluat nach 30 Tagen	64
Tabelle 20:	Ergebnisse zur Probe: Lack F14 (Klarlack)	65
Tabelle 21:	Ergebnisse zur Probe: Wood-Plastic-Composite WPC1 (Terrassenfliesen).....	67
Tabelle 22:	Ergebnisse zur Probe: Wood-Plastic-Composite WPC2 (Terrassenfliesen, nussbraun).....	69
Tabelle 23:	Ergebnisse zur Probe: Fugenmörtel MOE1 – DSLT-Test.....	71
Tabelle 24:	Ergebnisse zur Probe: Fugenmörtel MOE1 – Säulen-Versuch.....	73
Tabelle 25:	Ergebnisse zur Probe: Korkgranulat KG1.....	75
Tabelle 26:	Ergebnisse zur Probe: Korkgranulat KG2.....	77
Tabelle 27:	Ergebnisse zur Probe: Korkgranulat KG3.....	80
Tabelle 28:	Ergebnisse zur Probe: Schaumglasgranulat SG1	81
Tabelle 29:	Ergebnisse zur Probe: Schaumglasgranulat SG2 + SG3	82
Tabelle 30:	Liste der am Ringversuch teilnehmenden Labore.....	88
Tabelle 31:	Ergebnisse Pflasterfugenmörtel MOE1 Perkolationseilat (Verdünnung 1:20.....	94
Tabelle 32:	Ergebnisse Pflasterfugenmörtel DSLT-Eluat	96
Tabelle 33:	Für das AP 3 ausgewählte Produkte und dazugehörige Auslaugprüfung	97
Tabelle 34:	Ergebnisse Ökotoxizitätstests Wegedecke (Perkolationstest Eluat-Fraktion L/S 2) ..	98
Tabelle 35:	Ergebnisse Ökotoxizitätstests Fugenmörtel (DSLIT Eluate Fraktion 1+2)	99
Tabelle 36:	Ergebnisse Ökotoxizitätstests Dichtmassen 1. Serie (DSLIT Eluate Fraktion 1+2)...	99
Tabelle 37:	Ergebnisse Ökotoxizitätstests Dichtmassen 2. Serie (DSLIT Eluate Fraktion 1+2). ..	100
Tabelle 38:	Einfluss der Lagerung auf die Ökotoxizität von Fugenmörteln (DSLIT Eluate Fraktion 1+2).....	101
Tabelle 39:	Einfluss der Lagerung auf die Ökotoxizität von Fugenmörteln (DSLIT Eluate Fraktion 1+2).....	101
Tabelle 40:	Ergebnisse Kationen aus Fugenmörteln mit unterschiedlichen Bindemitteln in DSLIT-Eluaten.....	105
Tabelle 41:	Ergebnisse Kationen aus Dichtmassen und Beschichtungen mit unterschiedlicher chemischer Basis in DSLIT-Eluaten	106
Tabelle 42:	Konzentration ausgewählter Substanzen in Eluaten der Fugenmörtel MOE1 und MOE7 nach unterschiedlicher Lagerung der Prüfkörper.....	109
Tabelle 43:	Konzentration von Isothiazolinonen in Eluaten von Dichtmassen.....	110
Tabelle 44:	Beispiele für EADs mit Ökotoxizitätskriterien	112
Tabelle 45:	Prüfkriterien für Betonwaren mit rezyklierten Gesteinskörnungen	112
Tabelle 46:	Einstufungs- und Ökotoxizitätsdaten identifizierter Stoffe.....	116
Tabelle 47:	Abschätzung der LID-Mischungstoxizität für Fugenmörtel MOE1	121
Tabelle 48:	Abschätzung der EC50-Mischungstoxizität für Fugenmörtel MOE1	122
Tabelle 49:	Zusammenfassung der Ergebnisse mit Dachbahnen.....	123

Tabelle 50:	Zusammenfassung der Ergebnisse mit Korkgranulaten	125
Tabelle 51:	Zusammenfassung der Ergebnisse mit Fugenmörtel	126
Tabelle 52:	Zusammenfassung der Ergebnisse mit Dichtmassen und Beschichtungen	127

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erläuterung
AP	Arbeitspaket
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BG	Bestimmungsgrenze
BIT	Benzisothiazolinon
CEN	Comité Européen de Normalisation (Europäisches Komitee für Normung)
CEN TC	Technisches Komitee bei CEN
CLP-VO	Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (Classification, Labelling and Packaging)
CMIT	Chlormethylisothiazolinon
DCOIT	Dichlorooctylisothiazolinon
DE-UZ	Umweltzeichen des Deutschen Instituts für Gütesicherung und Kennzeichnung e.V. (RAL)
DIN	Deutsches Institut für Normung
DSL	Dynamic Surface Leaching Test (Dynamische Oberflächenauslaugprüfung)
EAD	European Assessment Document
ECHA	Europäische Chemikalienagentur (European Chemicals Agency)
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Monomer Kautschuk
EVA	Ethylen-Vinyl-Acetat-Terpolymer
FNU	Formazine Nephelometric Units
FPO	Flexible Polyolefine
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie in Kopplung mit Massenspektrometrie
GHS	Globally Harmonised System (in Europa umgesetzt durch die CLP-VO)
ESI	Elektrospray-Ionisation
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)
ICP-OES	Inductively coupled plasma emission spectroscopy (Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)
IS	Interner Standard
LAWA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser - LAWA
LC	Flüssig-Chromatographie
LC-DAD	Flüssig-Chromatographie in Kopplung mit einem Diodenarray-Detektor
LC-QTOF-MS	Liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry
LC-TOF	Liquid chromatography- time-of-flight mass spectrometry
L/S	Liquid/Solid-Verhältnis
MIT	Methylisothiazolinon
MS	Massenspektrometrie
NDIR	Nicht dispersive Infrarotstrahlung

Abkürzung	Erläuterung
NIST	National Institute of Standards and Technology des U.S. Departments of Commerce
OIT	Octylisothiazolinon
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PE	Polyethylen
Perk	Perkolationstest
PET	Polyethylenterephthalat
PIB	Polyisobutylene
PVC	Polyvinylchlorid
RP	Reversed phase
SAK₂₅₄	Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm
SIM	Selected ion monitoring
Stabw	Standardabweichung
TIC	Total Inorganic Carbon (Gesamter anorganischer Kohlenstoff)
TN	Total Nitrogen (Gesamter Stickstoff)
TOC	Total Organic Carbon (Gesamter organischer Kohlenstoff)
TPO	Thermoplastische Polyolefine
TR	Technische Regel
TS	Technische Spezifikation
UBA	Umweltbundesamt, Dessau
W/F	Wasser/Feststoffverhältnis
WPC	Wood-plastic-composite

Zusammenfassung

Für den Bau von Gebäuden und bei der Gestaltung von Außenflächen werden Produkte eingesetzt, die Stoffe mit ökotoxischen Wirkungen freisetzen können, wenn sie mit Regen- oder Sickerwasser in Kontakt kommen. Um die Umweltverträglichkeit von solchen Bauprodukten möglichst einheitlich bewerten zu können, bedarf es vergleichbarer Testergebnisse auf Basis von standardisierten Prüfmethoden. Dieses Forschungsprojekt soll einen Beitrag zur Harmonisierung ökotoxikologischer Prüfmethoden für die Bewertung von Bauprodukten leisten, und somit u.a. die Umsetzung der Lebenszyklusanforderungen im EU-Bauproduktenrecht unterstützen.

Die in einem Vorgängerprojekt erarbeiteten Empfehlungen für eine Testbatterie zur ökotoxikologischen Bewertung der Umweltverträglichkeit von Bauprodukten für die Außenanwendung (Gartiser et al. 2016) wurden mittlerweile weitgehend in den Technischen Report DIN CEN/TR 17105 "Leitfaden für die Anwendung von ökotoxikologischen Untersuchungen auf Bauprodukte" übernommen, die in den letzten Jahren auf europäischer Ebene erarbeitet und veröffentlicht wurde. **Für diese Technischen Report wird nun durch Umwandlung in eine Technische Spezifikation (TS) ein normativer Status angestrebt.** Hierzu sollten die Elutionstests in Kombination mit den ausgewählten Ökotoxizitäts- und Gentoxizitätstests in einem Europäischen Ringversuch validiert werden. Als zweites Aufgabenfeld sollten Vorschläge zur Integration der Methoden in die Vergabekriterien des „Blauen Engels“ erarbeitet werden

Im **AP 1 „Produktrecherche und Voruntersuchungen“** wurden Bauprodukte recherchiert, die für die Validierungstests (AP 2) und Produkttests (AP 3) geeignet sind. Die ausgewählten Produkte sollten während ihrer Verwendung Kontakt zu Regen, Sickerwasser oder Grundwasser haben und als Produkte für die Gebäudehülle (Dach, Fassade, Fundament), für die Gestaltung von Außenflächen (Terrassen, Gehwege, Zäune, Sportplätze) oder auch für die Infrastruktur (Abwasserrohre, Dämmstoffe für Rohrleitungen) bestimmt sein und möglichst großflächig zum Einsatz kommen. Da ökotoxikologische Untersuchungen dazu dienen sollen, umweltgefährliche Eigenschaften von freigesetzten organischen Stoffen bzw. komplexen Gemischen zu erkennen, sollten vorzugsweise organisch basierte Bauprodukte unterschiedlicher Hauptkategorien von Produktmatrices nach CEN/TR 16045 betrachtet werden. In die Auswahl wurden auch Bauprodukte einbezogen, in deren Eluat in einem früheren Projekt (UBA-Texte 67/2018) Stoffe mit umweltgefährlichen Eigenschaften identifiziert wurden, deren Eluate aber noch nicht hinsichtlich ökotoxischer Effekte untersucht waren.

Je nach ihrer Beschaffenheit wurden die Bauprodukte an der BAM nach dem Verfahren zur dynamischen Oberflächenauslaugprüfung (DSLIT, DIN CEN/TS 16637-2) bzw. im Perkolationstest im Aufwärtsstrom (Perk, DIN CEN/TS 16637-3) ausgelaugt. Die Elutionsdauer im DSLIT wurde auf insgesamt 24 h mit einem L/A von 25 L/m² festgelegt, der Perkolationstest wurde bis zur Fraktion L/S = 2 L/kg durchgeführt. Die Eluate wurden mittels chemischer Basisanalytik an der BAM charakterisiert. Weitergehende Analysen zur Identifizierung organischer Substanzen in den Eluat wurden am TZW Karlsruhe durchgeführt. Diese umfassten die Untersuchung der Proben mittels GC-MS- und LS-MS- sowie LC-DAD-Methoden. Die ökotoxikologischen Untersuchungen wurden bei der Hydrotox GmbH durchgeführt und umfassten eine Testbatterie aus Algen-, Daphnien-, Fischei- und Leuchtbakterientest sowie der beiden Gentoxizitätstests umu-Test und Ames-Fluktuationstest.

Insgesamt wurden im AP 1 16 Bauprodukte (Dachbahnen, Lacke, Wood-Plastic-Composite, Pflasterfugenmörtel, Korkgranulat und Schaumglasschotter) untersucht. Von den drei untersuchten Dachbahnen waren die Eluate in allen Biotests unauffällig, im Gegensatz zu den in einem vorangegangenen UBA-Projekt untersuchten Dachbahnen (Burkhardt et al. 2020). Eine mögliche Erklärung könnte in der alternativen Herstellungsweise der in diesem Projekt untersuchten Dachbahnen ohne Mercaptobenzothiazol sein. Bei den vier untersuchten Lacken zeigte lediglich

ein Produkt (Klarlack) Effekte im Algentest. Im Fischei-Test wurden bei demselben Eluat deutliche Effekte bei der Entwicklung der Somiten beobachtet, die bei der Auswertung des Tests jedoch nicht als letale Effekte gewertet werden, da sie schwer zu beurteilen sind. Die drei untersuchten Wood-Plastic-Composites (WPC) und zwei Schaumglasschotter waren bis auf geringe Toxizitäten ebenfalls unauffällig. Der sowohl im DSLT als auch im Perkolationstest eluierte Pflasterfugenmörtel MOE1 zeigte hingegen Toxizitäten in allen ökotoxikologischen Tests. Dabei wurden LID-Werte von bis zu 3072 im Leuchtbakterientest für das DSLT-Eluat und bis zu LID 16384 für das Perk-Eluat beobachtet. Die Eluate waren auch mutagen im umu-Test und das Perk-Eluat zeigte eine Zytotoxizität im Ames-Fluktuationstest. Daher wurde das Produkt MOE1 als geeignetes Produkt für den Ringversuch angesehen und es folgte eine Wiederholungsmessung der Biotests, um die Reproduzierbarkeit dieser Tests zu überprüfen. Dabei zeigte sich eine sehr gute Reproduzierbarkeit trotz der teilweise sehr hohen Toxizitäten der beiden Eluate. Die drei im Perkolationstest eluierten Korkgranulate zeigten extrem hohe Toxizitäten im Algentest mit LID-Werten von ca. 12000 bis 25000. Da die Eluate der Korkgranulate stark gefärbt waren und eine komplexe, schlecht analysierbare Zusammensetzung aufwiesen, wurde diese Produktgruppe nicht für den Ringversuch oder eine vertiefte Bearbeitung ausgewählt.

Durch Untersuchung der Eluate in qualitativen und quantitativen chemischen Analysen (u. a. GC-MS- sowie LC-MS-Screening) wurden einige der freigesetzten Stoffe identifiziert und anhand von Literaturdaten ökotoxikologisch charakterisiert. Die Dachfolien, Wood-Plastic-Composites, Korkgranulate, Schaumglasschotter sowie der im Ringversuch getestete Fugenmörtel MOE1 wurden mittels analytischer Screening-Verfahren hinsichtlich ihrer im DSLT bzw. Perkolationstest eluierbaren organischen Substanzen untersucht. Hierzu wurden Gaschromatographie- (GC-MS) und Flüssigkeitschromatographie-Verfahren (LC-UV, LC-ESI-QTOF) eingesetzt. Die Proben für das GC-MS-Screening wurden nach DIN EN 15768 über Flüssig/Flüssigextraktion vorbereitet, die Proben für das LC-UV- und LC-ESI-QTOF-Screening konnten direkt injiziert werden. Im Falle des GC-Screenings wurde ein a priori Ansatz verfolgt, bei dem die detektierten Signale ausgewertet wurden und mit der NIST-Datenbank verglichen wurden. Es wurden aber keine Stofflisten mit potenziellen Substanzen mit dem Datensatz abgeglichen. Über markierte Interne Standards konnten beim GC-Screening auch semiquantitative Aussagen zu den aufgefundenen Substanzen getroffen werden. Bei der Auswertung der LC-ESI-QTOF-Daten wurden neben der Auswertung von detektierten Signalen (Non-Target-Analytik) auch Abgleiche mit Stofflisten und einer LC-Datenbank durchgeführt (Suspected-Target-Analytik). Im Falle der LC-Screenings können keine semiquantitativen Aussagen getroffen werden. Zu den erhaltenen Substanzvorschlägen aus den GC- und LC-Messungen wurden anhand der CAS-Nummern die Einstufungen in Umweltgefahren (H-Sätze) aus dem Einstufungs- und Kennzeichnungsverzeichnis der ECHA entnommen. In jeder untersuchten Eluat-Probe wurde mindestens eine Substanz gefunden, die einen 400er H-Satz (= umweltgefährdend) aufweist. In Summe wurden so 122 H-Sätze mit 400er Nummern (H400, H410, H411 oder H412) erhalten, die den identifizierten Substanzen zugeordnet werden können. Zur möglichst umfassenden Charakterisierung organischer Verbindungen in Eluaten wird empfohlen, eine Kombination aus GC- und LC-Methoden anzuwenden, da keine Methode allein alle Substanzen erfassen kann und die erhaltene Schnittmenge der ermittelten Substanzen (d. h. sowohl per GC als auch per LC detektiert) relativ gering war.

Im **AP 2** wurde ein **Europäischer Ringtest** gemäß den Vorgaben der DIN ISO 5725 für die biologischen Tests organisiert, durchgeführt und ausgewertet. Hierbei wurden jeweils ein Eluat eines flächigen (im DSLT) und eines körniges Bauproduktes (Perk) untersucht. Die Eluatherstellung erfolgte zentral in einem Labor der BAM. Von dort wurden die Proben an die teilnehmenden europäischen Labore verschickt. Insgesamt nahmen 29 Labore aus 9 europäischen Ländern teil, so dass die anvisierte Mindestteilnehmerzahl von 12 Laboren pro Biotest mit Ausnahme des umu-Tests deutlich überschritten wurde. Die Überprüfung der Daten und die statistische Auswertung aller Versuche erfolgte zentral beim Projektpartner ToxRat Solutions gemäß DIN ISO 5725. Die

vereinheitlichten Ergebnisberichte der Labore wurden gesammelt und die Vollständigkeit sichergestellt. Die Auswertung erfolgte sowohl über den LID (lowest ineffective dilution = G-Wert) also auch über den EC_{50} -Wert. EC_{50} und LID sind umgekehrt proportional, d. h. je kleiner der EC_{50} und je höher der LID, desto größer die Toxizität. In allen Biotests traten für beide Eluate eindeutige Effekte auf. Dabei erwiesen sich die Biotests als unterschiedlich sensitiv und die Eluate als unterschiedlich toxisch. Der Leuchtbakterientest reagierte mit Abstand am empfindlichsten, gefolgt vom Algentest und Daphnientest, der Fischeitest war für beide Eluate am wenigsten sensitiv. Das Toxizitätsniveau war im Leuchtbakterientest, Algentest und Daphnientest absolut gesehen sehr hoch: im Daphnientest wurde die kritische Effektschwelle erst ab einer Verdünnung von 1:70 (Perk) bzw. 1:100 (DSLTL) unterschritten, im Leuchtbakterientest sogar erst ab Verdünnungen von über 1:2000 (DSLTL) bzw. fast 1:13000 (Perk). Die entsprechenden EC_{50} -Werte lagen im einstelligen Volumenprozentbereich oder sogar unterhalb von einem Volumenprozent.

Das Perk-Eluat erwies sich im Leuchtbakterientest um einen Faktor 6, im Fischei-Test um einen Faktor 3,5 und im Algentest um einen Faktor 1,2 bis 2 toxischer als das DSLTL-Eluat. Im Daphnientest war das Perk-Eluat etwas weniger toxisch als das DSLTL-Eluat (etwa Faktor 1,6).

Die Reproduzierbarkeit der ermittelten Toxizitätswerte kann anhand der relativen Vergleichsstandardabweichung (sR%) beurteilt werden. Je kleiner die relative Vergleichsstandardabweichung, desto besser die Reproduzierbarkeit. Die LID-Werte streuten in der Regel stärker als die EC_{50} -Werte, was mit dem diskreten Charakter der LID-Stufen erklärt werden kann. Mit Ausnahme des Algentests lagen die beobachteten relativen Vergleichsstandardabweichungen sowohl für das Toxizitätsmaß EC_{50} als auch für LID in allen Biotests unter 50 %. Dies spricht für eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Testergebnisse aus Bakterien-, Daphnien- und Fischei-test.

Wird die Variabilität der Toxizitätsmaße in den verschiedenen Biotests im Einzelnen beobachtet, so ergibt sich folgendes Bild: Der Leuchtbakterientest zeigte mit einer Variabilität um 15 % (EC_{50}) bzw. 30 % (LID) eine sehr gute bis gute Reproduzierbarkeit. Im Daphnientest lag die Variabilität stets in einer Größenordnung von 40 % bis 50 %. Der Fischeitest zeigte ebenfalls Variabilitäten zwischen 40 % und 50 %, für den EC_{50} des DSLTL-Eluats sogar nur 15 %. Beim Algentest wurde einmal eine Variabilität von 24 % beobachtet (EC_{50} des Perk-Eluats), ansonsten lagen die Variabilitäten zwischen 70 % und 80 %. Die Ursache ist unklar. Denkbar ist, dass der Algentest gegenüber minimalen Schwankungen beim Ansatz der Verdünnungsstufen besonders empfindlich reagiert. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit ist fehlendes exponentielles Wachstum in einigen Tests. Dies kann jedoch nicht überprüft werden, da keine Messungen nach 24 h und 48 h vorliegen. Generell sollte nicht aus dem Blick geraten, dass Prozentwerte bis 80 % zwar eine relativ hohe Ungenauigkeit suggerieren – gemessen in absoluten Zahlen bewegen sich die Schwankungen der Ergebnisse im Algentest jedoch im Bereich von wenigen Volumenprozent.

Die ermittelten Variabilitäten für die Toxizitätsmaße waren in der Regel für beide Eluate ähnlich, d. h. unabhängig vom Toxizitätsniveau. Lediglich beim Fischeitest und beim Algentest traten bei der Variabilität des mittleren EC_{50} -Werts auffällige Unterschiede zwischen DSLTL- und Perk-Eluat auf: (Fischeitest: 15 % vs. 53 %; Algentest: 79 % vs. 24 %). Dies kann mit den zugehörigen Laboreinzelwerten erklärt werden. Im Algentest mit DSLTL-Eluat und im Fischei-Test mit Perk-Eluat gab es auch nach Ausreißerbereinigung noch ausreißerverdächtige Werte („Fastausreißer“), im Test mit dem jeweils anderen Eluat nicht. Die Fastausreißer wurden in der vorliegenden Auswertung nicht ausgeschlossen, um die laborübergreifende Variabilität realistisch abzuschätzen. Generell muss beachtet werden, dass die ermittelten Vergleichsstandardabweichungen die Untergrenze der tatsächlichen Variabilität der geprüften Biotests darstellen, da mit dem vorgegebenen Ringtestdesign (keine Messwiederholungen) nur die laborübergreifende Varianz ermittelt werden konnte, nicht jedoch die Wiederholvarianz.

In einem früheren Ringtest wurde ebenfalls die Eignung der vorliegenden Biotestbatterie zur Ermittlung der Toxizität von Bauprodukten untersucht (Gartiser et al. 2017). Im Unterschied zum aktuellen Ringtest erfolgte die Eluatherstellung jedoch nicht zentral, sondern durch jedes Labor selbst, d. h. die Eluatherstellung stellte eine zusätzliche Variabilitätsquelle dar. Die prozentualen Vergleichsstandardabweichungen für die Toxizitätsmaße EC_{50} und LID waren mit Werten zwischen 73 % und 110 % deutlich höher als im vorliegenden Ringtest. Bei einem der geprüften Bauprodukte lag die Toxizität in einer ähnlichen Größenordnung wie für das DSLT-Eluat im vorliegenden Ringtest und die hohe Variabilität wurde mit unterschiedlicher Effizienz des Elutionsprozesses erklärt: Speziell bei Testgut mit stark toxischer Wirkung können schon geringe Unterschiede bei der Elutionseffizienz große Unterschiede in der Toxizität des Eluats zur Folge haben.

Der vorliegende Ringtest bestätigt und ergänzt diese früheren Befunde:

- (1) Die geprüfte Biotestbatterie erweist sich erneut als geeignet zur Messung der toxischen Wirkung von Eluaten aus Bauprodukten.
- (2) Die eingesetzten Biotests mit Ausnahme des Algentests zeigen im vorliegenden Ringtest mit zentraler Eluatherstellung unabhängig vom Toxizitätsniveau der geprüften Eluate stets gute (< 50 %) bis sehr gute (< 20 %) Reproduzierbarkeiten. Beim Algentest wurde ebenfalls einmal eine sehr gute Variabilität von 24 % beobachtet (EC_{50} Perk), in drei Fällen lag die Variabilität auf einem befriedigenden Niveau zwischen 70 % und 80 %.
- (3) Die im vorliegenden Ringtest mit zentraler Eluatherstellung ermittelten prozentualen Vergleichsstandardabweichungen lassen somit insbesondere für Leuchtbakterien-, Daphnien- und Fischeitest auch im Fall von Wiederholvarianz und variierender Elutionseffizienz als zusätzliche Varianzquellen auf jeden Fall akzeptable Gesamtproduzierbarkeiten der abgeleiteten Toxizitätsmaße erwarten.

Die Ergebnisse des Ringversuchs sind 2021 in einer Fachzeitschrift veröffentlicht worden (Heisterkamp et al. 2021).

Im **AP 3 „Ergänzende Produkttests und Kriterienentwicklung“** wurden Produktgruppen, die sich möglicherweise für die Umweltzeichenvergabe „Blauer Engel“ eignen könnten, untersucht und es wurden Kriterien hinsichtlich der ökotoxikologischen Bewertung vorgeschlagen. Hierzu wurden eine genügend breite Produktpalette und eine Differenzierung dieser Produkte hinsichtlich der Auslaugung von umweltgefährdenden Stoffen und der Anwendung von Ökotoxizitätstests vorausgesetzt. Es wurden insgesamt 7 Fugenmörtel und 10 Dichtmassen im DSLT sowie 1 Wegedecke im Perkolationstest eluiert. Der Fugenmörtel MOE6 war in allen Tests auffällig (bis LID 3072 im Algentest), MOE 2 im Algen- und Leuchtbakterientest (LID 32 bzw. 16). Die Algentestergebnisse von MOE4 zeigten in 4 Tests stark schwankende Ergebnisse, es wurden Ausfällungen beobachtet. Die übrigen Eluate/Tests waren unauffällig. Bei den Dichtmassen zeigte DM1 im Algen- und Leuchtbakterientest deutliche Effekte (LID 64 bzw. 12), DM2 nur im Algentest (LID 48). Die übrigen Eluate waren unauffällig. Die Wegedecke wies eine moderate Toxizität im Algen- und Leuchtbakterientest auf (LID 24 bzw. 16) und war sowohl im umu-Test als auch im Ames-Fluktuationstest gentoxisch.

Abschließend wurde der Einfluss der Lagerung von Fugenmörtel auf die Testergebnisse untersucht. Bei dem im Ringversuch untersuchten MOE1 wurden erhöhte Konzentrationen an TOC, Benzylalkohol, 4-tert-Butylphenol, 1,3-Benzendimethanamin und *N,N*-Dimethyl-1,6-dodecanamin gefunden. Bei diesem Produkt handelte es sich um ein Zwei-Komponenten-Gemisch, das aus zwei Gebinden angemischt wurde. Es wurde die Hypothese aufgestellt, dass eine unterschiedlich lange Aushärtezeit zu Konzentrationsänderungen führen könnte, wenn einige Komponenten sich mehr abbinden oder flüchtige Komponenten ausgasen. Daher wurde der Einfluss der Lagerdauer von MOE1 und MOE7 nach 1, 2 und 4 Wochen Aushärtezeit auf die Zusammensetzung und

die Ökotoxizität im Algen-, Daphnien- und Leuchtbakterientest untersucht. Zusätzlich wurde ein Teil der Prüfkörper von MOE1 und MOE7 nach der Entnahme aus dem Rahmen (nach 1 Tag) in eine Folie gewickelt, um auch den möglichen Einfluss von Luftkontakt auf die Aushärtung zu erfassen. Insgesamt war kein starker Einfluss durch die Lagerdauer oder das Aufbringen einer Folie auf die Ökotoxizität der Eluate zu erkennen. Im Daphnientest wurde für MOE1 sogar eine gewisse Zunahme nach 4 Wochen bestimmt. Die Analyse der o. g. Parameter ergab bei langer Lagerdauer der Prüfkörper von MOE1 einen leichten Rückgang der TOC-Werte, der teilweise durch geringere Konzentrationen an Benzylalkohol erklärbar ist. Auch bei MOE7 wurden geringere Benzylalkohol-Konzentrationen bestimmt, die aber keinen erkennbaren Einfluss auf die TOC-Werte hatten. Bei den übrigen Substanzen wurden kaum Veränderungen beobachtet.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass sich die Kombination von Elutionsversuchen unter definierten Bedingungen mit Ökotoxizitätstests durchaus eignet, um zur Beurteilung von Produktgruppen mit Wasserkontakt im Rahmen der Kriterienentwicklung für den Blauen Engel berücksichtigt zu werden. Diese Kombination wird bereits in den DIBt-Bewertungskriterien zu den Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser (DIBt 2009 – 2012) herangezogen, wobei die Eluate durch verschiedene Verfahren (Schütteltests, Säulentests, Trogverfahren) hergestellt werden, so dass die Ergebnisse nicht direkt auf die mit dem DSLT gewonnenen Eluate übertragbar sind. Die in den DIBt-Bewertungskriterien ausgewählten Ökotoxizitätstests sind identisch zu denen der CEN/TR 17105. Die Ökotoxizität der Eluate soll folgende Werte einhalten: Leuchtbakterientest LID ≤ 8 , Daphnientest LID ≤ 4 , Algentest LID ≤ 4 . Wenn sich anhand der Rezepturprüfung Hinweise auf ein fischtöxisches Potential ergeben, wird zusätzlich der Fischeitest durchgeführt, wobei ein LID ≤ 6 einzuhalten ist. Bei Hinweisen auf potentiell genotoxische Substanzen kann auch der umu-Test bzw. der Ames-Test durchgeführt werden. Hierbei darf kein genotoxisches bzw. mutagenes Potential erkannt werden. Wenn der TOC eines Eluates über 10 mg/L liegt, soll ein Test auf leichte biologische Abbaubarkeit gemäß OECD 301 durchgeführt werden und sich die Probe hierbei als „leicht biologisch abbaubar“ erweisen. Im Leitfaden für die Anwendung von ökotoxikologischen Untersuchungen auf Bauprodukte (DIN CEN/TR 17105) wird auf die Elutionsmethoden nach DIN CEN/TS 16637-2 (DSLt) bzw. DIN CEN/TS 16637-3 (Perkolations-tests) verwiesen, während die ausgewählten aquatischen Ökotoxizitätstests identisch zu denen der DIBt-Bewertungskriterien sind (allerdings basierend auf den jeweiligen ISO-Methoden). Das DSLT-Verfahren wird in Kombination mit Ökotoxizitätstests auch in verschiedenen European Assessment Documents (EAD) zur Bewertung verschiedener Bauproduktgruppen wie z. B. flexible Dachabdichtungsplatten, Kunststoffarmatur aus recycelten Kunststoffabfällen oder Kits für Außenwandputzplatten gefordert. Hierbei wird meist ein Elutionsverhältnis von 25 L/m² bis 80 L/m² angewendet und es werden die Fraktionen nach 6 h und 64 Tagen im Leuchtbakterien-, Algen- und Daphnientest untersucht, ohne allerdings konkrete Kriterien zur Einstufung der Ergebnisse zu definieren.

In Bezug auf den „Blauen Engel“ wurde das Konzept einer Kombination von Elutions- und Ökotoxizitätstests in den Vergabekriterien des „Blauen Engel“ DE-UZ-216 (2021-01) „Betonwaren mit rezyklierten Gesteinskörnungen für Bodenbeläge im Freien“ angewendet, wobei die DIBt-Anforderungen hinsichtlich ökotoxischer Effekte im Leuchtbakterien-, Algen- und Daphnientest übernommen wurde. Die Durchführung von Fischtests ist in der DE-UZ-216 nicht vorgesehen, da Wirbeltierversuche aus Tierschutzgründen grundsätzlich nicht für Einstufungszwecke oder für die Umweltzeichenvergabe neu durchgeführt werden sollen. Ersatzweise könnten hier wie in den DIBt-Bewertungskriterien oder der DIN CEN/TR 17105 der Fischeitest nach DIN EN ISO 15088 oder der Fish Embryo Test (FET) nach OECD 236 als tierversuchsfreie Ersatzmethoden eingesetzt werden. Allerdings liegt die Sensitivität des Fischeitests in Eluaten von Bauprodukten in der Regel deutlich unter denen der anderen Prüforganismen (Gartiser et al. 2017 und vorliegende Studie). In einem weiteren UBA-Projekt wurden Kriterien für ein neues Umweltzeichen für Unterwasserbeschichtungen und andere Bewuchsschutzsysteme erarbeitet,

die ohne biozide Antfoulinganstriche auskommen (Daehne et al. 2021). In den Vergabekriterien wurde ebenfalls eine Kombination des DSLT-Elutionstests mit Ökotoxizitätstests in Anlehnung an DE-UZ 216 vorgeschlagen. Die Jury Umweltzeichen hat im Dezember 2021 dem Entwurf der Vergabekriterien „Unterwasserbeschichtungen und andere Bewuchsschutzsysteme“ zugestimmt, die Vergabekriterien wurden mittlerweile als DE-UZ 221 (Version 1, Januar 2022) veröffentlicht.

Bezüglich der Weiterentwicklung des Blauen Engels werden folgende Empfehlungen gegeben:

Dachbahnen: Obwohl die im Projekt untersuchten Dachbahnen eher unauffällig waren, zeigt der Vergleich mit vorangegangenen Projekten (Gartiser et al. 2017, Burkhardt et al. 2020) deutliche Unterschiede in der Ökotoxizität, so dass diese Produktgruppe als durchaus sehr relevant für eine Umweltzeichenvergabe angesehen werden kann.

Kunstrasen und Sportböden: Bei den im Projekt untersuchten drei Korkgranulaten für den Unterbau von Kunstrasenplätzen erwiesen sich alle drei Eluate als sehr ökotoxisch im Algen-, Daphnien- und Leuchtbakterientest, so dass eine Unterscheidung „besserer“ Produkte nicht möglich erscheint. Allerdings ist die Datenbasis mit drei untersuchten Produkten (KG1, KG2, KG3) noch sehr klein. Um die Ökotoxizität der Korkeluate besser einstufen zu können, müssten die Datenbasis erweitert und weitergehende Tests (Lemnatest, Abbaubarkeitstests) durchgeführt werden. Aus dem Vorgängerprojekt ist bekannt, dass Eluate aus EPDM- und TPES-Granulaten (BAM-G1, BAM-G2) aber auch daraus hergestellte wasserdurchlässige Sportböden (BAM-14 aus EPDM) deutliche Effekte in verschiedenen Ökotoxizitätstests aufweisen. In Schütteltest-Eluaten wurden für BAM-G1 LID-Werte von 4 bis 1536 und für BAM-G2 von 1 bis 64 bestimmt, für DSLT-Eluate von BAM-14 LID-Werte von 3 bis 192 (Gartiser et al. 2017). Für die Produktgruppe der Kunstrasenplätze und Sportböden für den Außenbereich scheint daher eine Kombination von Elutions- und Ökotoxizitätstests für eine vergleichende Betrachtung sinnvoll zu sein. Hierzu fehlen aber noch weitergehende Daten.

Farben und Lacke: Die untersuchten Lacke (F10, F11, F14, F16) zeigten in keinem Testsystem deutliche Ökotoxizitäten. Einzige Ausnahme war die Algentoxizität von F14, die einen LID von 12 erreichte. Eine Erweiterung der Vergabekriterien des DE-UZ 12a (Emissions- und schadstoffarme Lacke), die Lacke und vergleichbare Beschichtungsstoffe mit Lackeigenschaften im Innen- und Außeneinsatz umfasst, erscheint auf dieser Datenbasis nicht zweckmäßig. Gleiches gilt für das EU-Umweltzeichen 2014/312/EU für Innen- und Außenfarben und -lacke.

Allerdings gibt es durchaus spezielle Lacke in Brandschutzbeschichtungen (Heisterkamp et al. 2019) oder Korrosionsschutzmittel auf Basis von Epoxidharzen oder Polyurethan (Vermeirssen et al. 2017, Bell et al. 2020, 2021), in deren Eluaten teilweise deutliche Ökotoxizitäten gefunden wurden.

Fugenmörtel: Bei den Fugenmörteln gibt es beim Anwendungsbereich eine Überlappung zum DE-UZ 216 „Betonwaren mit rezyklierten Gesteinskörnungen für Bodenbeläge im Freien“. Gegebenenfalls bietet sich hier an, für Fugenmörtel hinsichtlich des Auslaugverhaltens analoge Anforderungen zu stellen. Da Fugen üblicherweise deutlich kleinere Flächen einnehmen, ist zu prüfen, ob die Prüfkriterien für die Ökotoxizität angepasst werden müssen.

Summary

Numerous construction products used for the construction of buildings and in the design of outdoor surfaces can release substances with ecotoxic effects when they come into contact with rainwater or seepage water. In order to be able to evaluate the environmental compatibility of such construction products in a harmonized manner, comparable test results based on standardized test methods are required. The research project is intended to contribute to the harmonization of ecotoxicological test methods for the assessment of construction products, and thus support the implementation of life cycle requirements in line with the EU Construction Product Regulation.

In a previous project, recommendations for a test battery for the ecotoxicological assessment of the environmental compatibility of building products for outdoor use has been developed (Gartiser et al. 2016). These recommendations have now been largely implemented in the technical report DIN CEN/TR 17105 "Guidelines for the use of ecotoxicological tests on building products", which has been developed and published at European level in recent years. By converting this technical rule into a technical specification (TS) a higher normative status is now being intended. For this purpose, the elution tests should be validated in combination with the selected ecotoxicity and genotoxicity tests in a European interlaboratory test. As a second task, suggestions for the integration of these methods in award criteria of the "Blue Angel" ecolabel should be developed.

In **WP 1 "Product research and preliminary investigations"**, construction products were researched that are suitable for the validation tests (WP 2) and product tests (WP 3). The selected products should have contact with rain, seepage water or groundwater during their use and should be extensively used for the building envelope (roof, facade, foundation), for the design of external surfaces (terraces, sidewalks, fences, sports fields) or for the infrastructure (wastewater-pipes, insulating materials for pipelines). Since ecotoxicological investigations are intended to identify environmentally hazardous properties of released organic substances or complex mixtures, organic-based construction products of different categories of product matrices according to CEN/TR 16045 should preferably be considered. The preselection also included construction products, for which substances with environmentally hazardous properties were identified in eluates in a preceding project (UBA-Texte 67/2018), but whose eluates had not yet been examined with regard to ecotoxic effects.

Depending on their nature, the construction products were eluted at BAM according to the dynamic surface leaching test method (DSLTL, CEN/TS 16637-2) or in the upward flow percolation test (Perk, CEN/TS 16637-3). The elution time in the DSLTL was set at a total of 24 h with an L/A of 25 L/m², the percolation test was carried out up to the fraction L/S = 2 L/kg. The eluates were characterized using basic chemical analysis at BAM. Further analyses were carried out at the TZW Karlsruhe for identifying organic substances in the eluates, including GC-MS and LS-MS as well as LC-DAD methods. The ecotoxicological investigations were carried out at Hydrotex GmbH and included a test battery consisting of algae, daphnia, fish egg and luminous bacteria tests as well as the two genotoxicity tests: the umu test and the Ames-fluctuation test.

A total of 16 construction products (roof sheets, varnishes, wood-plastic composites, pavement grouts, cork granules and foam glass gravel) were examined in WP 1. The eluates from the three roof sheets examined were unremarkable in all biotests, in contrast to the roofing membranes examined in a previous UBA project (Burkhardt et al. 2020). A possible explanation could be the alternative manufacturing method of the roofing membranes investigated in this project without mercaptobenzothiazole. Of the four varnishes, only one product (clear paint) showed substantial effects in the algae test. In the fish egg test, effects on the development of the somites were observed with the same eluate, but these are not considered lethal effects when evaluating the test,

as they are difficult to assess. The three examined wood-plastic-composites (WPC) and two foam glass gravels showed no or only minor ecotoxic effects. In contrast, the pavement grout MOE1, which was eluted in both the DSLT and the percolation test, was ecotoxic in all tests. LID values of up to 3072 in the luminescent bacteria test were observed for the DSLT eluate and up to LID 16384 for the percolation eluate. The eluates were also mutagenic in the umu test and the percolation eluate showed cytotoxicity in the Ames-fluctuation test. Therefore, the product MOE1 was regarded as a suitable for the round robin test and the biotests were repeated to check the reproducibility of these tests. This showed very good reproducibility despite the sometimes very high toxicity of the two eluates. The three cork granules eluted in the percolation test showed extremely high toxicity in the algae test with LID values of approx. 12,000 to 25,000. Since the eluates from the cork granules were strongly coloured and had a complex composition that was difficult to analyse, this product group was not included in the round robin test or an in-depth study.

By subjecting the eluates to qualitative and quantitative chemical analysis (including GC-MS and LC-MS screening), some of the released substances were identified and ecotoxicologically characterized based on literature data. For this purpose, the roof sheets, wood-plastic composites, cork granules, foam glass gravel and the pavement grout MOE1, tested in the round robin test, were examined using analytical screening methods with regard to their elutable organic substances in the DSTL or percolation test. Gas chromatography (GC-MS) and liquid chromatography methods (LC-UV, LC-ESI-QTOF) were used for this purpose. The samples for the GC-MS screening were prepared according to DIN EN 15768 via liquid/liquid extraction. The samples for the LC-UV and LC-ESI-QTOF screening could be injected directly. In the case of GC screening, an a priori approach was followed in which the detected signals were evaluated and compared with the NIST database. However, no substance lists with potential substances were compared with the data set. Using marked internal standards, semi-quantitative conclusions about the substances identified could also be made during GC screening. When evaluating the LC-ESI-QTOF data, in addition to evaluating detected signals (non-target analysis), comparisons were made with lists of substances and an LC database (suspected-target analysis). In the case of LC screenings, no semi-quantitative assessments can be made. For the suggestions regarding substance identities received from the GC and LC measurements, the classifications into environmental hazards (H-phrases) were taken from the ECHA Classification and Labelling Inventory using the CAS numbers. At least one substance with an H-phrase of the H400 series (= hazardous to the environment) was found in every eluate sample examined. In total, 122 H-phrases of the 400s series (H400, H410, H411 or H412) were obtained, which could be assigned to the identified substances. In order to characterize organic compounds in eluates as comprehensively as possible, it is recommended to use a combination of GC and LC methods, since no single method can cover all substances and the intersection of the substances determined (i.e., both by GC and detected by LC) was relatively low.

In **WP 2**, a **European round robin test** was organised, carried out and evaluated for the biological tests in accordance with the specifications of DIN ISO 5725. The plate-like construction product was eluted in the DSLT, the granular product in the percolation test, respectively. The eluates were produced centrally in a BAM laboratory. From there, the samples were sent to the participating European laboratories. A total of 29 laboratories from 9 European countries participated. Thus, the target minimum number of 12 laboratories per biotest, was clearly exceeded, with the exception of the umu test. The verification of the data and the statistical evaluation of all tests was carried out centrally by the project partner ToxRat Solutions in accordance with DIN ISO 5725. The standardized reports from the laboratories were collected and subjected to a completeness check. The evaluation was carried out using both the LID (lowest ineffective dilution = G value) and the EC₅₀ value. EC₅₀ and LID are inversely proportional, that means the smaller the EC₅₀ and the higher the LID, the greater the toxicity. Obvious effects occurred for both eluates in

all bioassays. The bioassays proved to have different sensitivities and the eluates to have different levels of toxicity. The luminescent bacteria test was by far the most sensitive, followed by the algae test and daphnia test, the fish egg test was the least sensitive for both eluates. The ecotoxicity level in the luminescent bacteria test, algae test and daphnia test was very high in absolute terms: in the daphnia test a dilution of 1:70 (Perk) or 1:100 (DSLTL) was needed to fall below the critical effect threshold. For the luminous bacteria test even LIDs above 1:2000 (DSLTL) or almost 1:13000 (Perk) were observed. The corresponding EC_{50} values were in the single-digit volume percent range or even below one volume percent.

The Perk eluate proved to be 6 times more toxic in the fluorescent bacteria test, 3.5 times in the fish egg test and 1.2 to 2 times more toxic in the algae test than the DSLTL eluate. In the Daphnia test, the Perk eluate was slightly less toxic than the DSLTL eluate (about a factor of 1.6).

The reproducibility of the toxicity values observed can be assessed using the relative comparison standard deviation (sR%). The smaller the relative comparison standard deviation, the better is the reproducibility. The LID values usually varied more than the EC_{50} values, which can be explained by the discrete character of the LID levels. With the exception of the algae test, the observed relative reproducibility standard deviations were below 50% for both the toxicity levels EC_{50} and for LID in all bioassays. This corresponds to a very good reproducibility of the test results from bacteria, daphnia and fish egg tests.

If the variability of the toxicity levels is observed individually in the various bioassays, the following picture emerges: The luminescent bacteria test showed very good to good reproducibility with a variability of 15% (EC_{50}) or 30% (LID). In the daphnia test, the variability was always in the order of 40% to 50%. The fish egg test also showed variabilities between 40% and 50%. For the EC_{50} of the DSLTL eluate even 15% were obtained. In the algae test, a variability of 24% was observed for the EC_{50} of the percolation eluate, the other variabilities were between 70% and 80%. The reason for this is unclear. It is conceivable that the algae test reacts particularly sensitive to minimal fluctuations when preparing the dilution levels. Another possible explanation might be the lack of exponential growth in some tests. However, this cannot be checked since no measurements are available after 24 hours and 48 hours. In general, it should be considered, that percentage values of up to 80% suggest a relatively high level of inaccuracy. However, in absolute numbers the fluctuations in the results in the algae test are in the range of a few volume percent.

The determined variabilities for the toxicity levels were generally similar for both eluates regardless of the toxicity level. Only for the fish egg test and the algae test noticeable differences in the variability of the mean EC_{50} values between DSLTL and percolation eluate were observed: (fish egg test: 15% vs. 53%; algae test: 79% vs. 24%). This can be explained with the associated individual laboratory values. In the algae test with the DSLTL eluates and in the fish egg test with the percolation eluates were still values that were suspected to be outliers ("almost outliers"), even after the correction for outliers, but not in the test with the other eluate. The almost outliers were not excluded in the present analysis in order to realistically estimate the inter-laboratory variability. In general, it must be noted that the comparison standard deviations calculated represent the lower limit of the actual variability of the bioassays, since with the round robin test design (no measurement repetitions) only the inter-laboratory variance could be determined, but not the repeatability.

In an earlier round robin test, the suitability of the present biotest battery for determining the ecotoxicity of construction products was also examined (Gartiser et al. 2017). In contrast to the current round robin test, however, the eluate was not produced centrally, but by each laboratory itself. Thus, the eluate preparation represented an additional source of variability. The percentage comparison standard deviations for the ecotoxicity levels EC_{50} and LID, with values between

73% and 110%, were significantly higher than in the present round robin test. The ecotoxicity of one of the construction products tested was in a similar order of magnitude to that of the DSLT eluate from the present round robin test, and the high variability was explained by the differing efficiency of the elution process: Especially for test materials with high ecotoxic effects, even small differences in the elution efficiency result in large differences in the toxicity of the eluates.

The present round robin test confirms and supplements these earlier findings:

(1) The biotest battery again proves to be suitable for measuring the toxic effect of eluates from building products.

(2) The biotests used, with the exception of the algae test, always show good (< 50%) to very good (< 20%) reproducibility in the present round robin test with central eluate production, regardless of the toxicity level of the tested eluate. In the algae test, a very good variability of 24% was observed for the EC₅₀ of the percolation eluates, in the remaining three cases the variability was at a satisfactory level between 70% and 80%.

(3) The percentage comparison standard deviations determined in the present round robin test with central eluate production led to the conclusion, that an acceptable overall reproducibility of the derived toxicity levels, especially for luminescent bacteria, daphnia and fish egg tests can be expected, even if the repeatability and varying elution efficiency are considered as additional sources of variance.

The results of the round robin test have been published by Heisterkamp et al. (2021).

In **WP 3 "Supplementary product tests and development of criteria"**, product groups that may be suitable for the award of the "Blue Angel" eco-label were examined and award criteria with regard to the ecotoxicological assessment were proposed. For this, a sufficiently wide range of products and a differentiation of these products with regard to the leaching of environmentally hazardous substances and the use of ecotoxicity tests was presupposed. A total of 7 pavement grouts and 10 sealing masses and coatings were eluted in the DSLT and one road surface in the percolation test. The pavement grout MOE6 was remarkably toxic in all tests (up to LID 3072 in the algae test), MOE2 in the algae and luminescent bacteria test (LID 32 or 16). The algae test results from MOE4 showed strongly fluctuating results in 4 repeated tests while precipitation was observed. The other eluates/tests for grouts were unremarkable. The sealing mass DM1 showed clear effects in the algae and luminescent bacteria test (LID 64 and 12), DM2 only in the algae test (LID 48). The other eluates from sealing masses and coatings were unremarkable. The road surface showed moderate toxicity in the algae and luminescent bacteria test (LID 24 and 16, respectively) and was genotoxic in both the umu test and the Ames fluctuation test.

Finally, the influence of the storage time of two pavement grouts on the test results was examined. Increased concentrations of TOC, benzyl alcohol, 4-tert-butylphenol, 1,3-benzenedimethanamine and *N,N*-dimethyl-1,6-dodecanamine were found in the MOE1 examined in the round robin test. This product was a two-component mixture that was mixed from two containers. It was hypothesized that different curing times could lead to concentration changes as some components harden more or volatile components are lost. Therefore, the influence of the storage period of MOE1 and MOE7 was examined after 1-, 2- and 4-weeks curing time with respect to the composition and the ecotoxicity in the algae, daphnia and luminous bacteria test. In addition, some of the test specimens from MOE1 and MOE7 were wrapped in foil after removal from the frame (after 1 day) in order to also record the possible influence of air contact on curing. Overall, no strong influence of the storage period or the application of a foil on the ecotoxicity of the eluate could be identified. In the daphnia test, certain increase was even determined for MOE1 after 4 weeks. The analysis of the above parameter showed a slight decrease in the TOC values when the test specimens of MOE1 were stored for a long time, which can be partly explained by lower

concentrations of benzyl alcohol. Lower benzyl alcohol concentrations were also determined for MOE7, but they had no noticeable influence on the TOC values. For the other substances little changes were observed.

Overall, the results show that the combination of elution tests under defined conditions with ecotoxicity tests is definitely suitable for evaluating product groups that come into contact with water and are suitable to be included in the development of award criteria for the Blue Angel. This combination is already used in the DIBt assessment criteria for the effects of construction products on soil and groundwater (DIBt 2009 - 2012). Here, the eluates are produced using various methods (batch tests, column tests, trough methods), so that the results cannot be directly transferred to the eluates obtained with the DSLT. The ecotoxicity tests selected in the DIBt assessment criteria are identical to those of CEN/TR 17105. The ecotoxicity of the eluate should comply with the following values: luminous bacteria test LID ≤ 8 , daphnia test LID ≤ 4 , algae test LID ≤ 4 . If from the analysis of the composition a fish-toxic potential is expected, the fish egg test is also carried out, whereby an LID ≤ 6 must be obtained. If there are indications of potentially genotoxic substances, the umu test or the Ames test can also be carried out. No genotoxic or mutagenic potential is acceptable. If the TOC in the eluate exceeds 10 mg/L, a ready biodegradability test according to OECD 301 should be carried out and the sample should prove to be "readily biodegradable". The guidelines for the use of ecotoxicological tests on construction products (DIN CEN/TR 17105) refer to the elution methods according to CEN/TS 16637-2 (DSLIT) and CEN/TS 16637-3 (percolation tests), while the selected aquatic ecotoxicity tests are identical to those of the DIBt assessment criteria (but based on the respective ISO methods). The DSLT method in combination with ecotoxicity tests is also used in various European Assessment Documents (EADs) for evaluating different construction product groups such as e.g. flexible roof sealing panels, plastic fittings made from recycled plastic waste or kits for exterior wall plaster panels. In most cases, an elution ratio of 25 L/m² to 80 L/m² is used and the fractions are examined after 6 hours and 64 days in the luminescent bacteria, algae and daphnia test, but without defining precise criteria for the evaluation of the results.

With regard to the "Blue Angel", the concept of a combination of elution and ecotoxicity tests was applied in the award criteria of the "Blue Angel" DE-UZ-216 (2021-01) "Concrete products with recycled aggregates for outdoor floor coverings", whereby the DIBt requirements regarding ecotoxic effects in the luminescent bacteria, algae and daphnia test were adopted. DE-UZ-216 does not provide for the implementation of fish tests for animal welfare reasons, because vertebrate tests should not be carried out again for classification purposes or for the awarding of the eco-label. Alternatively, as in the DIBt assessment criteria or DIN CEN/TR 17105, the fish egg test according to DIN EN ISO 15088 or the Fish Embryo Test (FET) according to OECD 236 could be used as substitute methods that are not considered as animal tests. However, the sensitivity of the fish egg test in eluates from construction products usually is well below that of the other test organisms (Gartiser et al. 2017 and the present study). In another UBA project, criteria for a new eco-label for underwater coatings and other anti-fouling systems that do not require biocidal anti-fouling coatings were developed (Daehne et al. 2021). A combination of the DSLT elution test with ecotoxicity tests based on DE-UZ 216 was also proposed in the award criteria. In December 2021, the environmental label jury approved the draft of the award criteria "Underwater coatings and other anti-fouling systems". Meanwhile the award criteria have been published as DE-UZ 221 (version 1, January 2022).

The following recommendations are made with regard to the further development of the Blue Angel:

Roof sheets: Although the roof sheets examined in the project were rather inconspicuous, the comparison with previous projects (Gartiser et al. 2017, Burkhardt et al. 2020) shows clear differences in ecotoxicity, so that this product group can be regarded as very relevant for an ecolabel award.

Artificial turf and sports surfaces: All three eluates from the three cork granules examined in the project for the substructure of artificial turf proved to be very ecotoxic in the algae, daphnia and luminescent bacteria test, so that it does not seem possible to identify "better" products. However, the database with three products examined (KG1, KG2, KG3) is still very small. For a better evaluation of the ecotoxicity of the cork eluates, the database should be expanded and further tests (lemna test, degradability tests) should be performed. It is known from the previous project that eluates from EPDM and TPES granules (BAM-G1, BAM-G2) as well as water-permeable sports floors made from them (BAM-14 from EPDM have significant effects in various ecotoxicity tests. In eluates, derived from the one stage batch test, LID values from 4 to 1536 were determined for BAM-G1 and from 1 to 64 for BAM-G2, and for DSLT eluates from BAM-14 LID from 3 to 192 (Gartiser et al. 2017). For the product group of artificial turf and outdoor sports surfaces, a combination of elution and ecotoxicity tests seems to make sense for a comparative analysis. However, there is still a lack of further data.

Paints and varnishes: The varnishes examined (F10, F11, F14, F16) did not show significant ecotoxicity in any test system with the exception of the algae toxicity of F14 for which an LID of 12 was observed. An expansion of the award criteria of DE-UZ 12a (low-emission and low-emission paints), which includes paints and comparable coating materials with paint properties for indoor and outdoor use, does not appear appropriate on the basis of this data. The same applies to the EU Ecolabel 2014/312/EU for interior and exterior paints and varnishes.

However, there are definitely special paints in fire protection coatings (Heisterkamp et al. 2019) or anti-corrosion coatings based on epoxy resins or polyurethane (Vermeirssen et al. 2017, Bell et al. 2020, 2021), where remarkable ecotoxicities were observed in some eluates.

Pavement grouts: In the use area of pavement grouts there is an overlap with DE-UZ 216 "Concrete products with recycled aggregates for outdoor floor coverings". It could make sense to establish analogous requirements for pavement grouts with regard to the leaching behaviour. Since pavement grouts usually are applied in significantly smaller areas, it must be checked whether the test criteria for ecotoxicity need to be adjusted.

1 Einführung und Aufgabenstellung

Für den Bau von Gebäuden und bei der Gestaltung von Außenflächen werden Produkte eingesetzt, die Stoffe mit ökotoxischen Wirkungen freisetzen können, wenn sie mit Regen- oder Sickerwasser in Kontakt kommen. Diese Bauprodukte decken ein sehr großes Anwendungsspektrum ab und enthalten oftmals viele organische Hilfsstoffe mit potentiell umweltgefährlichen Eigenschaften. Für viele dieser Stoffe fehlen spezifische Analysemethoden oder Umweltqualitätsstandards. Die Freisetzung gefährlicher Stoffe aus Bauprodukten wird üblicherweise mittels normierter Auslaugprüfungen in Verbindung mit substanzspezifischen Nachweisen vorgenommen. Durch die Kombination der Auslaugprüfungen mit Ökotoxizitätstests wird die summarische Wirkung aller ausgelaugten Stoffe auch ohne analytischen Aufwand erfasst. Um die Umweltverträglichkeit von Bauprodukten mit Wasserkontakt möglichst einheitlich bewerten zu können, bedarf es vergleichbarer Testergebnisse auf Basis von standardisierten Prüfmethoden. Dieses Forschungsprojekt soll einen Beitrag zur Harmonisierung ökotoxikologischer Prüfmethoden für Bauprodukte leisten. Die Ergebnisse können in die Normungsarbeit unter der EU-Verordnung Nr. 305/2011 im CEN/TC 351 „Bauprodukte – Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen“ einfließen.

Die in einem Vorgängerprojekt erarbeiteten Empfehlungen für eine Testbatterie zur ökotoxikologischen Bewertung der Umweltverträglichkeit von Bauprodukten für die Außenanwendung (Gartiser et al. 2016) wurden mittlerweile weitgehend in die Technische Bericht DIN CEN/TR 17105 "Leitfaden für die Anwendung von ökotoxikologischen Untersuchungen auf Bauprodukte" übernommen, die in den letzten Jahren auf europäischer Ebene erarbeitet und veröffentlicht wurde. Für diesen Technische Bericht wird nun durch Umwandlung in eine Technische Spezifikation (TS) ein normativer Status angestrebt. Hierzu waren die bereits validierten Elutionstests in Kombination mit den ausgewählten, ebenfalls bereits validierten Ökotoxizitäts- und Gentoxizitätstests in einem Europäischen Ringversuch zu validieren. Die Kombination der validierten Auslaugprüfungen mit validierten Ökotoxizitätstests war Gegenstand des Forschungsprojektes.

Als zweites Aufgabenfeld sollten in diesem Forschungsvorhaben Vorschläge zur Integration der Methoden in die Vergabekriterien des „Blauen Engels“ erarbeitet werden. Hierzu wurden Produkte in der Testbatterie untersucht, die die bisherige Produktpalette des „Blauen Engels“ ergänzen könnten.

Das Forschungsprojekt ist in drei Arbeitspakete unterteilt, die im Folgenden kurz beschrieben werden.

1.1 Arbeitspaket 1: Produktrecherche und Voruntersuchungen

Im AP 1 wurden Bauprodukte recherchiert, die für die Validierungstests (AP 2) und Produkttests (AP 3) geeignet sind. Die ausgewählten Produkte sollten während ihrer Verwendung Kontakt zu Regen, Sickerwasser oder Grundwasser haben und als Produkte für die Gebäudehülle (Dach, Fassade, Fundament), für die Gestaltung von Außenflächen (Terrassen, Gehwege, Zäune, Sportplätze) oder auch für die Infrastruktur (Abwasserrohre, Dämmstoffe für Rohrleitungen) bestimmt sein und möglichst großflächig zum Einsatz kommen.

Da ökotoxikologische Untersuchungen dazu dienen sollen, umweltgefährliche Eigenschaften von freigesetzten organischen Stoffen bzw. komplexen Gemischen zu erkennen, sollten vorzugsweise organisch basierte Bauprodukte unterschiedlicher Hauptkategorien von Produktmatrices nach CEN/TR 16045 „Bauprodukte - Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen - Gehalt an

geregelten gefährlichen Stoffen - Auswahl von analytischen Verfahren“ betrachtet werden.¹ Bauprodukte aus anorganischen Materialien, z. B. Produkte auf der Basis von Siliziumdioxid oder Metalle, sollten nur dann einbezogen werden, wenn organische Bestandteile enthalten sind (z. B. Beschichtungen, Bindemittel). Die ausgewählten Bauprodukte sollen auf dem Markt relevant sein.

In die Auswahl wurden auch Bauprodukte einbezogen, in deren Eluaten in einem früheren Projekt (UBA-Text 67/2018) Stoffe mit umweltgefährlichen Eigenschaften identifiziert wurden, deren Eluate aber noch nicht hinsichtlich ökotoxischer Effekte untersucht waren. Produktgruppen, zu denen bereits erste Untersuchungen zur Identifizierung von organischen Stoffen in Eluaten und Ergebnisse aus ökotoxikologischen Untersuchungen vorlagen (UBA-Text 74/2016), wurden ebenfalls berücksichtigt.

Für die ökotoxikologischen und chemischen Untersuchungen im Arbeitspaket 1 waren 10 Produkte auszuwählen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen waren Grundlage für die Planung des Ringversuchs im Arbeitspaket 2.

Je nach ihrer Beschaffenheit wurden die Bauprodukte an der BAM nach dem Verfahren zur dynamischen Oberflächenauslaugprüfung (DSLIT, DIN CEN/TS 16637-2) bzw. im Perkolationstest im Aufwärtsstrom (DIN CEN/TS 16637-3) ausgelaugt. Während Auslaugprozesse in beiden Verfahren normalerweise über einen längeren Zeitraum etappenweise beobachtet werden, wurde zur Gewinnung von Eluaten für ökotoxikologische Tests der DSLIT in der Regel nur für insgesamt 24 h mit einem L/A von 25 L/m² durchgeführt und der Perkolationstest bis zur Fraktion L/S = 2 L/kg. Für jedes Verfahren wurde jeweils eine einzelne Probe hergestellt, mit der die ökotoxikologischen Tests durchgeführt wurden. Dieses Vorgehen wurde gewählt, da ökotoxikologische Tests zwar anzeigen können, ob ökotoxische Substanzen in den Eluaten vorhanden sind, aber keine quantitativen Betrachtungen erlauben, die zur Beschreibung von Auslaugprozessen bzw. als Grundlage für Modellierungen zur Bestimmung von Grundwasserkonzentrationen dienen können. Dabei wird davon ausgegangen, dass in der Mehrzahl der Fälle auslaugbare Substanzen bereits in der Anfangsphase von Auslaugprozessen zu beobachten sind. Durch eine kürzere Testdauer können unerwünschte chemische und mikrobiologische Änderungen in den Eluaten, die die Ökotoxizität beeinflussen, vermieden werden.

Die erhaltenen Proben wurden mittels chemischer Basisanalytik an der BAM charakterisiert. Weitergehende Analysen zur Identifizierung organischer Substanzen in den Eluaten wurden am TZW Karlsruhe durchgeführt. Diese umfassten die Untersuchung der Proben mittels GC-MS-, LS-MS- und LC-DAD-Methoden. Die ökotoxikologischen Untersuchungen wurden bei der Hydrotox GmbH durchgeführt und umfassten eine Testbatterie aus Algen-, Daphnien-, Fischei- und Leuchtbakterientest sowie der beiden Gentoxizitätstests umu-Test und Ames-Fluktuationstest.

1.2 Arbeitspaket 2: Validierungsuntersuchungen und Ringtests

Zur Qualitätssicherung und Validierung des CEN/TS 17105 wurde ein Ringversuch gemäß den Vorgaben der DIN ISO 5725 für die biologischen Tests organisiert, durchgeführt und ausgewertet. Hierbei wurden jeweils ein Eluat eines flächigen und eines körniges Bauproduktes untersucht. Die Eluatherstellung des flächigen Produktes erfolgte mittels DSLIT, die des körnigen Produktes mittels Perkolationstest zentral in einem Labor (BAM). Von dort wurden die Proben an die teilnehmenden europäischen Labore verschickt. Zu Sicherstellung der statistischen Auswert-

¹ CEN/TR 16045(2013-12): Bauprodukte - Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen - Gehalt an geregelten gefährlichen Stoffen - Auswahl von analytischen Verfahren.

barkeit wurde eine Mindestteilnehmerzahl von 12 Laboren pro Biotest angestrebt. Die Ergebnisse wurden so aufbereitet, dass sie als Ergänzung in die CEN/TS 17105 aufgenommen werden können.

1.3 Arbeitspaket 3: Ergänzende Produkttests und Kriterienentwicklung

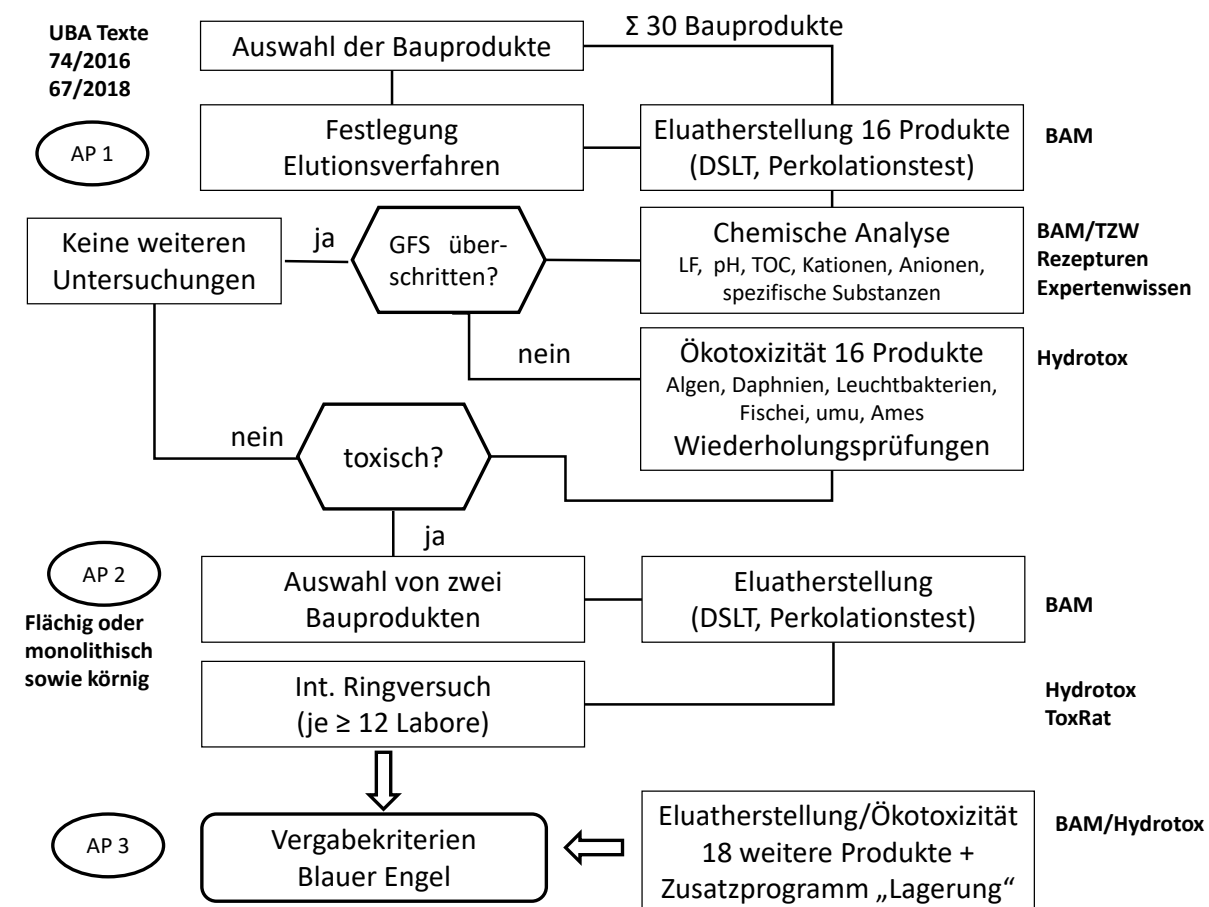
Auf Grundlage der Ergebnisse des Arbeitspakets 1 sollten für drei Produktgruppen, die gegebenenfalls für den „Blauen Engel“ geeignet sind, weitere ökotoxikologische Tests durchgeführt werden. Die Produktgruppen wurden in Abstimmung mit dem Umweltbundesamt ausgewählt. Voraussetzungen hierfür waren eine genügend breite Produktpalette und die begründete Erwartung, dass eine Differenzierung dieser Produkte hinsichtlich der Auslaugung von umweltgefährdenden Stoffen und der Anwendung von Ökotoxizitätstests nach CEN/TS 17105 möglich ist. Von den ausgewählten Produktgruppen sollten jeweils etwa zehn Produkte unterschiedlicher Hersteller getestet werden. Die ausgewählten Produkte sollen grundsätzlich geeignet sein, mit dem „Blauen Engel“ ausgezeichnet zu werden, d. h. sie sollen die allgemeinen Kriterien erfüllen (z. B. kein PVC oder kein höherer Ressourcenverbrauch im Vergleich zu Alternativprodukten). Als Ergebnis sollten für eine bis drei Produktgruppen Kriterienvorschläge entstehen, die das UBA den Herstellern und anderen Stakeholdern präsentieren kann.

2 Methoden

2.1 Untersuchungsstrategie zur Auswahl der Bauprodukte

Mit der nachfolgend beschriebenen Teststrategie wurden geeignete Produkte für die Durchführung des Ringversuches sowie für die Erarbeitung von Vergabekriterien des „Blauen Engels“ identifiziert, wobei der Aufwand für die Analytik und die Biotestdurchführung möglichst minimiert wurde (vgl. Abbildung 1).

Abbildung 1: Untersuchungsstrategie zur Auswahl von Bauprodukten



Quelle: Eigene Darstellung, Hydrotox GmbH

AP 1 wurden aus einer Auswahl von 30 Bauprodukten insgesamt 16 Produkte untersucht, von denen dann zwei Produkte für den Ringversuch (AP 2) ausgewählt wurden. In AP 3 wurden dann ergänzende Produktprüfungen mit dem Ziel der Identifikation von geeigneten Produktgruppen für das Umweltzeichen "Blauer Engel" untersucht.

Im AP 1 wurden zunächst etwa 30 Bauprodukte ausgewählt und die vorliegenden Daten zum anorganischen und organischen Screening (UBA-Texte 74/2016 bzw. 67/2018, weitere Literaturdaten und Herstellerangaben zu Bauprodukten, die bisher nicht untersucht wurden) gesichtet. Mindestens 10 der auffallenden Produkte, die bislang nicht in den Biotests untersucht wurden, sollten im AP 1 eluiert und in den Biotests untersucht werden. Hierbei wurden flächige oder monolithische Produkte im „dynamic surface leaching test“ (DSLIT, „dynamische Oberflächenauflaugprüfung“ nach DIN CEN/TS 16637-2), körnige Produkte mittels Perkulationsprüfung im Auf-

wärtsstrom (DIN CEN/TS 16637-3) eluiert. Um geeignete Prüfkörper für den Ringversuch auszuwählen, wurden dann deutlich mehr Bauprodukte untersucht, da zunächst geringe Ökotoxizitäten bestimmt wurden.

Die gewonnenen Eluate wurden in einer chemischen Basisanalytik (anorganische Parameter und gesamter organischer Kohlenstoff (TOC) untersucht. Lediglich 10 der im analytischen Screening auffallenden Proben sollten einer umfangreicheren Analytik und vollen Ökotoxizitätsprüfungen unterzogen werden, um die Konzentrations-Wirkungsbeziehungen beschreiben zu können. Ziel war es, aus den getesteten Produkten jeweils ein geeignetes flächiges bzw. monolithisches und ein körniges Bauprodukt für die Durchführung des Ringtests zu identifizieren. Hierbei war eine unabhängige Wiederholung der Ökotoxizitäts- und Gentoxizitätstests einzuplanen, um die laborinterne Variabilität der Biotests einzuschätzen.

Zu jeder Elutionsserie wurde jeweils eine Kontrollprobe mitgeführt, die aus dem gleichen Versuchsaufbau ohne Bauprodukt gewonnen wurde. Hierdurch sollen mögliche Artefakte durch Kontamination des Verdünnungswassers², der Gerätschaften oder der Probenahmegefäße sicher ausgeschlossen bzw. erkannt werden. Die Kontrollproben sollten jeweils in Screeningtests mit einer Verdünnungsstufe (G2)³ untersucht werden.

Während der Aufwand für die Durchführung der Elutionsverfahren und der Ökotoxizitätstests gut eingeschätzt werden kann, gilt dies für die chemische Analytik nicht, da unmöglich alle regulierten Einzelstoffe, für die Geringfügigkeitsschwellen existieren, routinemäßig bestimmt werden können. Daher war anhand der vorliegenden Informationen für das jeweilige Bauprodukt eine Auswahl zusammen mit dem UBA vorzunehmen. Als Richtschnur wurde angenommen, dass die Kosten für die Analytik deutlich unter denen der Ökotoxtests liegen sollten, da es ein Ziel der Analytik ist, unnötige Ökotoxizitätstests mit Eluaten zu vermeiden, die bereits festgelegte LAWA-Geringfügigkeitsschwellen (LAWA 2016) überschreiten.

Es wurden sowohl Target- als auch Non-Target-Analysen durchgeführt. Während für die GC-MS-Screenings umfangreiche Bibliotheken zur Identifizierung der Inhaltsstoffe vorliegen, ist dies für die LC-MS-Analytik in dieser Form nicht der Fall.

Im AP 2 erfolgte dann die Organisation und Durchführung eines Europäischen Ringversuches. Im AP 3 wurden weitere 18 Bauprodukte aus Produktgruppen, für die möglicherweise Vergabekriterien für den „Blauen Engel“ entwickelt werden könnten, getestet, und es wurde ein Zusatzversuch zum Einfluss der Lagerdauer bzw. Abbindezeit von Fugenmörteln auf die Ökotoxizität durchgeführt. In diesem Bericht sind die wichtigsten Ergebnisse zu allen APs enthalten. Ein digitaler Dokumentationsband mit weiteren Detailergebnissen ist auf Anfrage verfügbar.⁴

2.2 Auslaugprüfungen

Gemäß den Forderungen des Entwurfs zur CEN/TS 17459 wurden monolithische, platten- oder folienartige flächige Bauprodukte nach dem Verfahren zur dynamischen Oberflächenauslaugprüfung (DIN CEN/TS 16637-2, seit 2021 prEN 16637-2) und körnige Produkte mittels Perkolationssprüfung im Aufwärtsstrom (DIN CEN/TS 16637-3, seit 2021 prEN 16637-3) eluiert.

Die dynamische Oberflächenauslaugprüfung (DSLIT) dient der Bestimmung der Freisetzung von anorganischen und nicht flüchtigen organischen Stoffen je Flächeneinheit aus monolithischen, platten- oder folienartigen Produkten in Abhängigkeit von der Dauer des Wasserkontakts.

² Verdünnungswasser: Mit Nährsalzen versetztes Wasser, das belüftet und der Untersuchungsprobe zugegeben wird, um eine Serie definierter Verdünnungen herzustellen.

³ Verdünnungsstufe G oder G-Wert: Ganzzahlige Kehrwert des Volumenanteils an Untersuchungsprobe im Testansatz. G2 bedeutet somit eine Verdünnung des Eluats bzw. des Blindwertes mit Verdünnungswasser im Verhältnis 1 zu 2 (50 % Verdünnung).

⁴Anfrage bei den Autoren über info@hydrotox.de oder beim Umweltbundesamt über III1.4@uba.de.

Testparameter wie Abmessungen der Prüfstücke, Wasserqualität, Wasservolumen je Flächeneinheit, Zeit und Temperatur sind festgelegt. So müssen monolithische Prüfstücke Mindestabmessungen von 40 mm in alle Richtungen aufweisen und bei platten- oder blattartigen Produkten mindestens 100 cm² dem Auslaugmittel (üblicherweise entionisiertes Wasser) ausgesetzt sein. Ein vollständiger DSLT dauert 64 Tage. In diesem Zeitraum wird das Wasser nach einem vorgegebenen Zeitplan siebenmal zugegeben bzw. ausgetauscht.

Die Perkulationsprüfung im Aufwärtsstrom ist eine Säulen-Auslaugprüfung, bei der die Freisetzung von anorganischen und nichtflüchtigen organischen Stoffen aus körnigen Bauprodukten in Abhängigkeit vom Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis (L/S-Verhältnis) ermittelt wird. Als Testparameter werden maximale Korngröße und Anteil der Korngrößenfraktion <4 mm, Säulendimensionen, Wasserqualität, lineare Fließgeschwindigkeit und Temperaturbereich festgelegt. Nach einer Phase zur Gleichgewichtseinstellung, in der das Material mit dem Eluenten (üblicherweise entionisiertes Wasser) gesättigt wird, beginnt die Versuchsphase, in der die Säule im Aufwärtsstrom durchströmt wird. Der Aufwärtsstrom dient dazu, Luft während der Wassersättigung des Materials auszutreiben und präferenzielle Fließwege während des Versuches zu vermeiden. Die für jeden Einzelversuch erreichte Durchflussrate wird ermittelt. Eluate werden in Etappen (Fraktionen) für insgesamt 7 festgelegte L/S-Werte gesammelt.

Die Eluate aus beiden Verfahren werden anhand von physikalischen, chemischen und ökotoxikologischen Verfahren charakterisiert.

Beide Verfahren dienen dazu, das Auslaugverhalten von Substanzen zu beschreiben, haben aber nicht zum Ziel, spezifische Verwendungsbedingungen nachzubilden. Für die Anwendung von Ergebnissen auf spezifische Bedingungen können Modelle genutzt werden.

Eine Besonderheit in diesem Vorhaben war der untersuchte Pflasterfugenmörtel, der auch für den Ringversuch im AP 2 ausgewählt wurde. Hier sind zwei Szenarien zu berücksichtigen: von der Oberfläche ablaufendes Wasser und versickerndes Wasser. Deshalb wurde dieses Produkt sowohl im DSLT als auch im Perkulationstest ausgelaut.

Sämtliche Auslaugprüfungen in diesem Vorhaben wurden an der BAM durchgeführt.

2.2.1 Horizontale dynamische Oberflächenauslaugprüfung (DSLST)

2.2.1.1 Herstellen von Prüfkörpern

Aus den Dachbahnen wurden Prüfkörper á 26,3 cm · 19 cm zugeschnitten. Die Lacke wurden auf die angeraute Fläche von sandgestrahlten Glasplatten (26,5 cm · 19 cm) aufgetragen. Auftragsmenge je Fläche und Mindesttrocknungsdauer entsprachen den Herstellerangaben in den Technischen Merkblättern. Nach dem Trocknen unter Raumluftbedingungen wurden die Prüfkörper für 7 Tage bei 21,5 °C ± 1,0 °C und 60 % ± 5 % rel. Feuchte konditioniert.

Die verschiedenen Wood-Plastik-Composite-Produkte wurden so zugeschnitten, dass unter Berücksichtigung der für Wasser zugänglichen Hohlräume eine exponierte Fläche von ca. 1000 cm² erreicht wurde. In den Testansätzen wurden für WPC1 zwei Prüfkörper á 26,5 cm · 7,1 cm · 1,1 cm, für WPC2 ein Prüfkörper á 20 cm · 14,5 cm · 2 cm und für WPC3 ein Prüfkörper á 15 cm · 14,5 cm · 2,2 cm verwendet.

Der Pflasterfugenmörtel MOE1 bestand aus zwei Komponenten, einer Mineralstoffkomponente und einem flüssigen Bindemittel. Beide Komponenten wurden nach den Angaben im Technischen Merkblatt des Herstellers gemischt und in vorbereitete Formen (25 cm · 14 cm · 0,7 cm Innenmaße) gegossen. Damit der Mörtel nicht an der Form anhaftet, wurde diese zuvor mit PE-Frischhaltefolie ausgekleidet. Nachdem die Prüfkörper nach vier Tagen unter Raumluftbedingungen ausgehärtet waren, wurden sie aus den Formen entnommen und anschließend für 8

Tage bei $21,5\text{ °C} \pm 1,0\text{ °C}$, $60\% \pm 5\%$ rel. Feuchte konditioniert. Mit diesen Prüfkörpern wurde der erste DSLT (Voruntersuchungen im Arbeitspaket 1) durchgeführt. Für den DSLT zum Ringversuch (Arbeitspaket 2) wurden vier weitere Prüfkörper in der gleichen Weise hergestellt, aber nach dem Aushärten für 38 Tage konditioniert.

Die übrigen Fugenmörtel (MOE2 bis 8) wurden nach Vorgaben des Herstellers angemischt bzw. direkt verarbeitet. Die Mörtelmassen wurden wie oben beschrieben in Formen gegossen, ausgehärtet und für 7 bis 11 Tage konditioniert. Für einen zusätzlichen Versuch, in dem der Einfluss der Lagerdauer auf ausgewählte Substanzen in den Eluatn und Effekte in den Ökotoxizitätstests untersucht werden sollte, wurden je 1 Prüfkörper der Produkte MOE1 und MOE7 für 7 d, 14 d und 28 d konditioniert. Jeweils ein weiterer Prüfkörper wurde einen Tag nach dem Ausgießen in PE-Folie gewickelt und unter den gleichen Bedingungen wie die übrigen Prüfkörper für 28 d konditioniert.

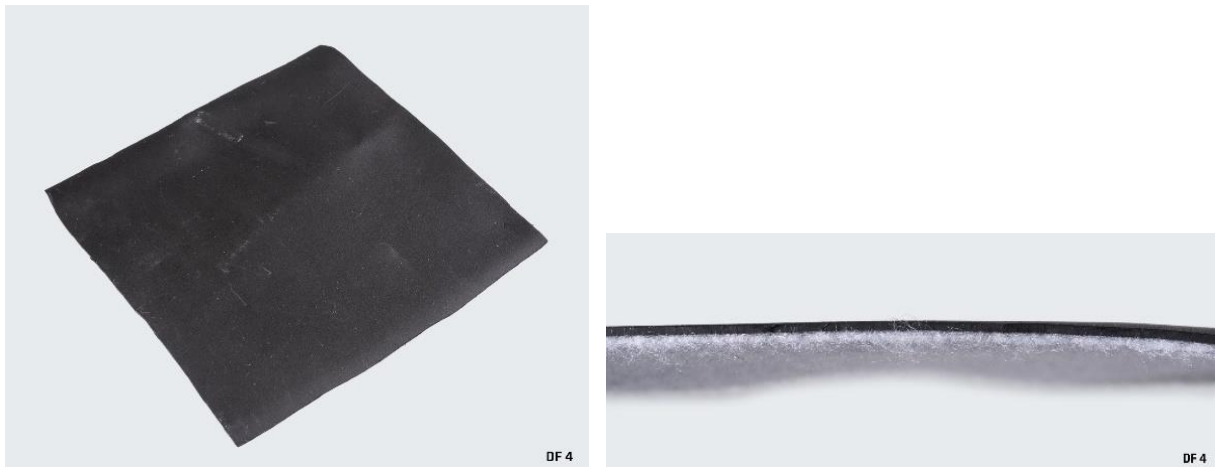
Die Dichtmassen und Beschichtungsstoffe DM1 bis DM10 wurden nach Herstellerangaben auf die angeraute Fläche von sandgestrahlten Glasplatten ($26,5\text{ cm} \cdot 19\text{ cm}$) aufgetragen, zuerst für 1 bis 2 Tage unter Laborbedingungen getrocknet und dann unter den oben genannten Bedingungen für mindestens 4 Wochen konditioniert.

Abbildung 2: Mit Lacken beschichtete Glasplatten im DSLT



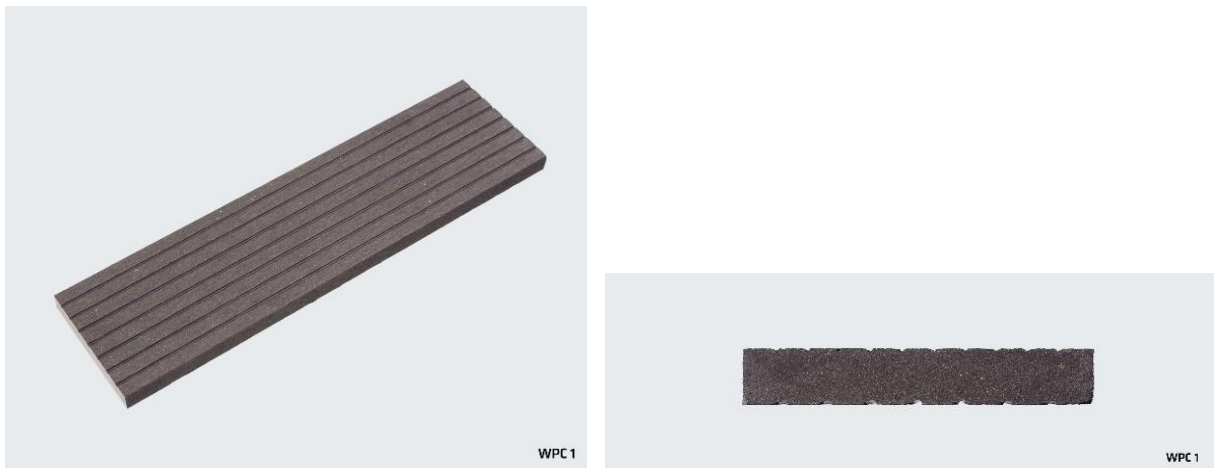
Foto: BAM

Abbildung 3: Prüfkörper der Dachbahn DF4



Gesamtansicht (links) und Querschnitt mit Vlies auf der Unterseite (rechts), Foto: BAM

Abbildung 4: Prüfkörper des Wood-Plastic-Composites WPC1



Gesamtansicht (links) und Querschnitt (rechts), Foto: BAM

Abbildung 5: Prüfkörper des Wood-Plastic-Composites WPC2



Gesamtansicht (links) und Querschnitt (rechts), Foto: BAM

Abbildung 6: Prüfkörper des Wood-Plastic-Composites WPC3



Gesamtansicht (links) und Querschnitt (rechts), Foto: BAM

Abbildung 7: Prüfkörper des Pflasterfugenmörtels MOE1



Gesamtansicht (links) und Querschnitt (rechts), Foto: BAM

Von den Prüfkörpern mit Lacken bzw. vom Pflasterfugenmörtel sollten möglichst vollständig getrocknete, ausgehärtete bzw. abgebundene Proben in der Auslaugprüfung untersucht werden, um eine möglichst gute Reproduzierbarkeit zu erreichen. Anhaltspunkte dafür gaben technische Merkblätter der Hersteller, z. B. als Angaben zum möglichen Betreten bzw. Überstreichen.

2.2.1.2 Durchführung DSLT

Die Versuchsansätze für den DSLT wurden nach DIN CEN/TS 16637-2 gestaltet. Für die Versuche wurden Vollglasbecken (28 cm · 20 cm · 13 cm, Innenmaße) verwendet. Einseitig mit Lacken, Beschichtungen oder Dichtmassen beaufschlagte Glasplatten wurden mit der beschichteten Seite nach oben auf den Boden der Glasbecken gelegt.

Die übrigen Prüfkörper wurden auf Glasträger aufgelegt, um Wasserkontakt von allen Seiten zu ermöglichen. Die Dachbahn DF4, die nicht durchgehend aus einem Material bestand, sondern an der Unterseite mit einem Vlies beschichtet war, wurde an den Rändern so aufgefaltet und an den Ecken fixiert, dass die Unterseite innen lag. Dieser Probekörper wurde auf der Wasseroberfläche im Glasbecken so positioniert, dass nur die jetzt außenliegende Oberseite Wasserkontakt hatte. Für die Untersuchungen in den Arbeitspaketen 1 und 3 wurde für jedes Produkt jeweils ein Glasbecken mit einem Prüfkörper bestückt. Bei WPC1 waren wegen der geringeren Dimensionen zwei Prüfkörper erforderlich. Um ausreichend Probenvolumen für den Ringversuch zu erhalten,

wurden im Arbeitspaket 2 vier Prüfkörper in je einem Glasbecken ausgelaugt. Zu jeder Versuchsserie gab es einen Testansatz als Blindversuch (Glasbecken ohne Prüfkörper). Die Prüfkörper wurden mit Milli-Q® Wasser (VE-Wasser aus dem BAM-Versorgungsnetz, das zusätzlich mit einer Ultra Clear UV-Anlage der Fa. Siemens aufbereitet wurde bzw. ab März 2021 Trinkwasser, das mit einer MilliQ-Anlage von Merck aufbereitet wurde) bei $21,5\text{ °C} \pm 1,0\text{ °C}$ ausgelaugt. Für jeden Auslaugschritt wurde so viel Wasser aufgefüllt, dass das Verhältnis aus Wasservolumen und Prüfkörperoberfläche 25 L/m^2 betrug. Um Wasserverluste während der Versuche zu vermeiden, waren die Testgefäße abgedeckt. Nach 6 h wurde das gesamte Wasservolumen ausgetauscht. In diesem Vorhaben wurde der Test nach weiteren 18 h beendet, obwohl in der DIN CEN/TS 16637-2 weitere 6 Auslaugetappen in einem Zeitraum von insgesamt 64 Tagen vorgesehen sind. Diese Abweichung ist auch in der prCEN/TS 17459 für die Prüfung der Ökotoxizität vorgesehen. Die Eluate der ersten und zweiten Auslaugetappe wurden vereinigt und als Mischprobe untersucht. Für die Dachbahn DF7 wurde ein kompletter DSLT durchgeführt, um ökotoxikologische Versuche und chemische Analysen auch für das Eluat der letzten Auslaugphase (Eluat 8 aus dem Zeitraum von 36 bis 64 Tagen) durchführen zu können. Da entsprechende Daten für eine andere EPDM-Dachbahn vorlagen, sollte so ein Vergleich dieser beiden Produkte ermöglicht werden.

2.2.1.3 Aufteilen und Konservieren der Proben

Die Mischproben aus den ersten beiden Eluaten sowie das Eluat des achten Auslaugschritts mit der Dachbahn DF7 wurden in Aliquote für die ökotoxikologischen Untersuchungen bei der Hydrotox GmbH und die chemischen Analysen am TZW Karlsruhe sowie an der BAM aufgeteilt. Die Aliquote für ökotoxikologische Untersuchungen wurden in 50-ml-Falcon-Röhrchen (Polypropylen) bzw. 100-ml- und 200-ml-Flaschen aus Polyethylenterephthalat abgefüllt. Die Proben für das TZW Karlsruhe wurden in bereitgestellte pyrolysierte Glasflaschen abgefüllt. Die Proben zum Versand sowie Rückstellproben wurden sofort eingefroren und bei -20 °C gelagert. Unmittelbar nach der Probenahme wurden der pH-Wert und die Leitfähigkeit der Eluate bestimmt. Die Proben zur Kationenanalyse wurden mit konzentrierter Schwefelsäure auf einen pH-Wert < 2 angesäuert. Die Aliquote zur Bestimmung von TOC und TN sowie zur Anionen- und Kationenanalyse wurden bei 4 °C gelagert.

2.2.2 Horizontale Perkulationsprüfung im Aufwärtsstrom (Perkolationstest)

2.2.2.1 Vorbereitung der Prüfproben

Die in die Säulen eingebrachten Teilprobenmengen waren in jedem Fall repräsentativ für die Gesamtproben. Zur Durchführung der Säulenversuche nach DIN CEN/TS 16637-3 sind Kornfraktionen über $22,4\text{ mm}$ so zu zerkleinern, dass mindestens 45 % der zu untersuchenden Körnung $< 4\text{ mm}$ ist. Diese Bedingung war bei den untersuchten Materialien mit Ausnahme der Korkgranulate erfüllt. Eine Korngrößenreduzierung der Korkgranulate war nicht durchführbar und sinnvoll (Zustand der vorgesehenen Verwendung). Der Fugenmörtel MOE1 wurde entsprechend den Angaben im technischen Merkblatt des Herstellers gemischt, auf einer Folie flach ausgegossen und nach dem Aushärten mit einem Backenbrecher auf 1 cm bzw. kleiner gebrochen. Blindversuche wurden für beide Säulenversuchsverfahren mitgeführt und die Werte für die relevanten Analyten kontrolliert, jedoch nicht in Abzug gebracht.

2.2.2.2 Durchführung des Perkulationsprüfung

Die Säulenperkulationsversuche im Aufstromverfahren wurden nach DIN CEN/TS 16637-3 in zwei automatisierten Säulenversuchsversuchsständen (ASPA, ecoTech GmbH Bonn und Eigenbau der BAM) durchgeführt. Es wurden je nach Materialverfügbarkeit, Größtkorn und gewünschtem Eluatvolumen Glassäulen mit $5,86\text{ cm}$, $6,5\text{ cm}$ oder 10 cm Säuleninnendurchmesser

und 26 cm bis 40 cm Füllhöhe eingesetzt. Wenn das gewünschte Eluatvolumen aus einer Säule für die nachfolgende Analytik nicht ausreichend war, wurden Parallelversuche durchgeführt und die erhaltenen Eluate vereint. Bei den Säulen mit 10 cm Durchmesser war hinsichtlich des Eluatvolumens jeweils eine Säule ausreichend. Diese wurden daher auch bevorzugt eingesetzt. Als Elutionsmittel ist nach DIN CEN/TS 16637-3 deionisiertes Wasser mit einer maximalen Leitfähigkeit von 0,5 mS/m (=5 µS/cm), entsprechend Qualität 3 nach DIN ISO 3696 (1991-06) einzusetzen. Alle Elutionsversuche in diesem Vorhaben wurden mit Milli-Q® Wasser (Lf < 0,056 µS/cm) durchgeführt und die Anforderungen waren damit erfüllt.

Die Berechnung der Fließgeschwindigkeit des Eluenten für die Sättigungs- und Versuchsphase erfolgte nach DIN CEN/TS 16637-3 unter Berücksichtigung der festgelegten linearen Abstandsgeschwindigkeit von 30 cm/d und des Säulendurchmessers. Damit ist die Fließgeschwindigkeit nur vom Säulendurchmesser abhängig und betrug 1,63 ml/min für alle Säulen mit einem Innendurchmesser von 10 cm (das entspricht 98 ml/h). Die Sättigungsgeschwindigkeit (Flussrate zum Aufsättigen der Säule vor dem eigentlichen Versuchsstart) wurde jeweils so berechnet, dass innerhalb von 4 Stunden die Aufsättigung abgeschlossen war. Nach der Aufsättigung wurde einheitlich eine Flussunterbrechung für 12 Stunden zur Gleichgewichtseinstellung eingelegt. In Robustheitsuntersuchungen hatte sich gezeigt, dass die Dauer der Flussunterbrechung, die nach DIN CEN/TS 16637-3 zwischen 12 und 72 Stunden betragen kann, in diesem Bereich keinen großen Einfluss hat. [Hjelmar etv al. 2013]. Im Verlauf der Perkolation wurden nach Erreichen der in der DIN CEN/TS 16637-3 definierten Wasser/Feststoff-Verhältnisse (W/F) die Eluatfraktionen entnommen und für die ökotoxikologischen Untersuchungen die Fraktionen bis zum W/F von 2 L/kg zusammengeführt. Teilweise wurden auch das Eluat in einer Fraktion bis zum W/F von 2 L/kg gesammelt (SGS und MOE). Das Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 L/kg ist in Deutschland für die in der Mantelverordnung festgelegten Grenzwerte bewertungsrelevant. Eine Zentrifugation der Eluate war in den meisten Fällen nicht notwendig, lediglich bei einer Trübung > 100 FNU ist diese gemäß DIN CEN/TS 16637-3 gefordert.

Die Dauer der Versuche ist abhängig von der Trockenmasse der zu untersuchenden Probe und der Flussrate im Versuch. Bis zu einem W/F von 2 L/kg waren das in den Säulen mit einem Durchmesser von 10 cm für den Schaumglasschotter etwa 5 Stunden, für Korkgranulate etwa 4 Stunden und für den Fugenmörtel 26 Stunden. Bei einem vollständigen Perkulationsversuch zur grundlegenden Charakterisierung bis 10 L/kg wäre die Dauer entsprechend jeweils 5x länger. Bei einem kleineren Durchmesser der Säule wird die erforderliche Fließgeschwindigkeit niedriger, aber die Versuchsdauer bleibt gleich.

Nach der deutschen Säulenversuchsnorm DIN 19528 wird im Unterschied zur DIN CEN/TS 16637-3 die Kontaktzeit mit 5 h konstant gehalten und nicht die lineare Abstandsgeschwindigkeit. Das hat den Vorteil, dass Säulen mit unterschiedlichen Dimensionen und Befüllungen besser vergleichbar sind. Dafür sind die Flussraten für jeden Versuch unterschiedlich. Berechnet man die Kontaktzeiten für die hier durchgeführten Versuche nach der Berechnungsgrundlage aus DIN 19528 (siehe nachfolgende Formel), ergeben sich unterschiedliche Kontaktzeiten für die einzelnen Materialien und damit eine Unsicherheit hinsichtlich der Vergleichbarkeit der Versuche von verschiedenen Materialien (siehe Tabelle 1)

$$\text{Kontaktzeit [h]} = \frac{\text{Füllvolumen [cm}^3\text{]} \cdot \text{Porenanteil [-]}}{\text{Flussrate [ml/min]} \cdot 60}$$

mit

$$\text{Porenanteil [-]} = \frac{1 - \text{Trockendichte [g/cm}^3\text{]}}{\text{Korndichte [g/cm}^3\text{]}}$$

Tabelle 1: Randbedingungen bei der Durchführung der Perkolationstests

Parameter	SGS1	SGS2+3	KG1	KG2	KG3	MOE1
Trockenmasse [g]	475	500	378	448	382	2440
Säuleninnendurchmesser [cm]	10	10	10	10	10	10
Füllhöhe [cm]	30	30	42	42	42	30
Flussrate Aufsättigung [ml/min]	8,04	8,28	10,59	10,01	10,57	5,62
Dauer Aufsättigung [h]	4	4	4	4	4	4
Flussunterbrechung [h]	12	12	12	12	12	12
Flussrate Versuch [ml/min]	1,63	1,63	1,63	1,63	1,63	1,63
Dauer Versuch bis W/F 2 l/kg [h]	4,9	5,2	3,9	4,6	3,9	25,9
Korndichte Probenmaterial [g/cm ³]*	1,12	1,36	0,5	0,5	0,5	2,42
Trockendichte der Säulenfüllung [g/cm ³]	0,20	0,21	0,11	0,14	0,12	1,04
Feuchte Probenmaterial [%]	0,16	0,16	7,82	7,33	8,51	0,85
Kontaktzeit [h]	31,3	32,3	41,3	30,0	41,1	21,9

* auch Reindichte

2.2.2.3 Aufteilen und Konservieren der Proben

Nach Volumenbestimmung der Eluate wurden diese wie unter 2.2.1.3 beschrieben in verschiedene Aliquote aufgeteilt. Die Begleitparameter Leitfähigkeit, pH-Wert, Trübung, DOC (gemessen als TOC) wurden jeweils sofort gemessen. Das Aliquot für die Kationenbestimmung wurde mit konzentrierter Salpetersäure angesäuert und bei 4 °C bis zu Messung gelagert. Das Aliquot für die Analyse der Anionen wurde nicht weiter vorbehandelt und gekühlt bei 4 °C bis zur zeitnahen Messung gelagert.

Abbildung 8: Für den Perkolationstest vorbereitete Säule mit dem Pflasterfugenmörtel MOE1



Foto: BAM

Abbildung 9: Für den Perkolationstest vorbereitete Säule mit den Korkgranulaten



Von links nach rechts: KG3, KG2, KG1, Foto: BAM

Abbildung 10: Für den Perkolationstest vorbereitete Säule mit den Schaumglasschottern



Links: Gemisch aus SGS2 und SGS3, rechts: SGS1, Foto: BAM

2.3 Chemische Analysen

2.3.1 Chemische Basisanalytik

Zur grundsätzlichen Charakterisierung der Eluate wurden der pH-Wert, die Leitfähigkeit und bei den Perkolationstests auch die Trübung bestimmt. Es war zu klären, inwieweit organische Substanzen auslaugbar sind. Dazu wurde gelöster organischer Kohlenstoff als Summenparameter (TOC) und für Proben, bei denen vermutet wurde, dass Amine freigesetzt werden, auch der Gesamtgehalt an Stickstoff (TN) bestimmt. Anorganische Parameter (Kationen und Anionen) wurden bestimmt, um festzustellen, ob ökotoxikologische Effekte auf anorganischen Komponenten beruhen können. So sollten für den Ringversuch Produkte ausgeschlossen werden, die nicht der Zielstellung des Normentwurfs entsprechen.

2.3.1.1 pH, Leitfähigkeit und Trübung

Für alle Eluate wurden pH-Werte und die elektrischen Leitfähigkeiten bestimmt. Der pH-Wert wurde mit einer SenTix41- bzw. SenTix81-pH-Elektrode bestimmt. Die pH-Elektroden wurden vor Verwendung über eine Zweipunktkalibrierung (pH = 4,01 und pH = 7,00) mit Certipur Pufferlösungen (Merck, Darmstadt) kalibriert. Die Leitfähigkeit wurde mit einer TetraCon® 96- bzw. TetraCon® 325-Elektrode (alle WTW, Weilheim) nach DIN EN 2788 bzw. nach DIN EN ISO 10523 bestimmt. Die Leitfähigkeitselektroden wurde vor der Verwendung mit Leitfähigkeitsstandards (147 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 1410 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und 12,8 mS/cm) Certipur von Merck überprüft. Zur Trübungsmessung nach DIN EN ISO 7027 wurde ein 2100AN IS Trübungsmessgerät (Hach, Düsseldorf) verwendet. Die Kalibrierung erfolgte mit StablCal Standards der Fa. Hach.

2.3.1.2 TOC, TN

Die TOC-Konzentration in den Eluaten wurde mit einem TOC-VCPh Analyzer (NDIR-Detektor, Fa. Shimadzu, Berlin) mit Hilfe der Differenzmethode mit externer Kalibrierung nach DIN EN 1484 bestimmt. Dazu wird die Konzentration von anorganischem Kohlenstoff (TIC) von der Kon-

zentration des Gesamtkohlenstoffs (TC) nach der Formel $TOC = TC - TIC$ subtrahiert. Die Bestimmungsgrenze des Verfahrens liegt bei 0,1 mg/L. Die TN-Konzentration in den Eluaten wurde mit einem an den TOC-VCPH Analyzer angeschlossenen TNM-1-Modul (Chemolumineszenz-Detektor, Fa. Shimadzu, Berlin) nach DIN EN 1484 bestimmt. Die Bestimmungsgrenze des Verfahrens liegt bei 0,05 mg/L.

2.3.1.3 Anionen

Die Konzentration der Anionen in den Eluaten wurde an einem 883 Basic C plus (Metrohm) mit einer Trennsäule Metrosep A Supp 5 (250 mm · 4 mm) mittels Ionenchromatographie nach DIN EN ISO 10304 bestimmt. Zur isokratischen Trennung wurde ein Eluent aus Carbonat/Bicarbonat in wässriger Lösung (8 mmol/1 mmol) eingesetzt. Die Bestimmungsgrenzen für die gemessenen Anionen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Bestimmungsgrenzen für Anionen in der Ionenchromatographie

Anion	Bestimmungsgrenze im AP 1 in mg/L	Bestimmungsgrenze im AP 2 in mg/L	Bestimmungsgrenze im AP 3 in mg/L
F ⁻	0,014	0,013	0,267
Cl ⁻	0,544	0,008	0,095
Br ⁻	0,010	0,017	0,076
NO ₂ ⁻	0,015	0,016	0,105
NO ₃ ⁻	0,114	0,078	0,271
PO ₄ ³⁻	0,032	0,032	0,266
SO ₄ ²⁻	0,811	0,280	0,187

2.3.1.4 Kationen

Die Konzentration von Kationen in den Eluaten wurde mittels ICP-OES an einer iCAP 7000 ICP-OES (inductively coupled plasma coupled to optical emission spectrometry) nach DIN EN ISO 11885 mit externer Kalibrierung bestimmt. Kationen, bei denen die Bestimmungsgrenze der ICP-OES oberhalb der LAWA GfS-Werte lag, und Proben mit sehr geringen Gehalten wurden mit ICP-MS (ICAP Q, ausgerüstet mit einem Fastventil von Thermo Scientific) nach DIN EN ISO 17294-2 analysiert.

Argon (5.0, Linde, Berlin) wurde als Trägergas (0,5 L/min), Hilfsgas (1,5 L/min) und Plasmagas (15 L/min) für beide Geräte verwendet. Sowohl für die ICP-OES- als auch die ICP-MS-Methode wurde eine externe Kalibrierung mit Mischstandards durchgeführt. ¹¹⁵In wurde als interner Standard für die ICP-MS-Messung verwendet. Sowohl ⁶⁸Zn als auch ¹¹⁵In wurden an der ICP-MS im KED-Modus mit Argon (5.0) als Zellgas bestimmt. Bestimmungsgrenzen der jeweils angewandten Methoden sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3: Bestimmungsgrenzen (BG) für die zur Kationenbestimmung eingesetzten Methoden (ICP-OES und ICP-MS)

Kation	BG ICP-OES im AP 1 in µg/L	BG ICP-OES im AP 2 in µg/L	BG ICP-OES im AP 3 in µg/L	BG ICP-MS im AP 1 und AP 2 in µg/L	BG ICP-MS im AP 3 in µg/L
As				0,03	1,50
Ba	2,0	0,5	0,36		0,05
Cd	2,5	0,8		0,026	
Cr	3,5	1,7	0,77	0,031	
Cu				0,77	2,54
Hg				0,05	0,34
Mn	2,4	0,3	0,30		0,05
Mo	2,0	0,8	0,49	0,12	
Ni				0,15	
Pb				0,050	
Sb				0,034	7,7
Sn	4,1	1,0	1,0		0,020
Sr	2,3	0,5	0,3		
V	1,4	1,6	1,4		
Zn				0,022	
Co	2,5	2,7		0,019	
Al	474	12	34		
Ca	80	31	67		
Fe	62	70	86		
K	77	155	167		
Mg	95	24	51		
Na	171	4050	4120		0,46
B	93	14	11		
P	19	67	13		
S	23	16	13		0,014
Se				0,18	1,50
Si	250	50	4930		0,05
Ti	8400	3992	2458		
Tl				0,022	

2.3.1.5 Qualitative und quantitative Analysen

In Eluaten aus den Perkulationsversuchen mit Korkgranulaten wurden ausgewählte Phenole, die in Screeningversuchen angezeigt und als Referenzsubstanz verfügbar waren, von der BAM quantifiziert. Dazu wurden die Eluate im Verhältnis 1-zu-2 mit Wasser verdünnt, über 0,2 µm Filter aus regenerierter Cellulose in Messvials überführt und mittels LC-DAD analysiert. Die Auftrennung erfolgte an einer Poroshell 120 EC-C18-Säule (100 mm · 4,6 mm, 2,7 µm) mit Vorsäule durch einen Gradienten aus Acetonitril und Wasser (Acetonitril: 5 % für 1 min, dann innerhalb von 4 min erhöhen auf 10 %, innerhalb von 4 min erhöhen auf 30 %, innerhalb von 2 min erhöhen auf 50 %, für 1 min halten, innerhalb von 3 min wieder auf 5 % senken) mit einer Flussrate von 0,75 mL/min bei 40 °C. Die Quantifizierung erfolgte mittels externer Kalibrierung am Diodenarraydetektor (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: Messparameter für Phenole in Eluaten von Korkgranulaten

Substanz	CAS	Wellenlänge in nm	Retentionszeit in min	Kalibrierbereich in mg/L
Gallussäure	149-91-7	280	3,11	0,2 bis 20
Esculetin	305-01-1	340	8,33	0,2 bis 20
Ellagsäure	476-66-4	256	9,67	0,2 bis 20
Coniferylaldehyd	458-36-6	340	10,97	0,2 bis 20

In Eluaten von Fugenmörteln wurden Benzylalkohol, 4-tert-Butylphenol, 1,3-Benzoldimethanamin, Dimethyldodecylamin und 2-Ethylhexansäure quantifiziert. Teilproben der Eluate wurden mittels Flüssig-flüssig-Extraktion zuerst im sauren und anschließend im basischen Bereich extrahiert. Dazu wurden 100 mL Eluat in einen 250 mL-Scheidetrichter überführt und mit 1 mL HCl ($c = 1$ mol/L) auf einen pH-Wert von 2 eingestellt. Anschließend wurde zweimal mit je 30 mL Dichlormethan für 3 min extrahiert. Die Dichlormethanextrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet, in einen 100 mL-Spitzkolben überführt und vereinigt. Für die Extraktion im basischen Bereich wurden die sauer extrahierten Proben mit 4 mL NaOH ($c = 1$ mol/L) auf einen pH-Wert von 10 eingestellt. Anschließend wurden die Proben wieder zweimal mit je 30 mL Dichlormethan für 3 min extrahiert und die Extrakte wie oben beschrieben getrocknet und vereinigt. Die Extrakte wurden am Rotationsverdampfer bis auf ca. 1 mL reduziert und in 2 mL Messvials überführt.

Die Quantifizierung erfolgte durch GC-MS-Analyse an einem Agilent 6890N GC-System mit einem Agilent 7683B automatischen Probengeber und einem Agilent 5973 Quadrupol Massenspektrometer. Die Extrakte wurden an einer HP-5MS-Säule (30 m · 0,25 mm ID, 0,25 µm) mit Helium als Trägergas getrennt (Flussrate 1,0 mL/min). Dazu wurde 1 µL Probe bei 280 °C im Pulsed-Splitless-Mode injiziert. Nach einer Startzeit von 2 min bei 60 °C wurde der Ofen mit 30 °C/min auf 120 °C und dann mit 5 °C/min auf 320 °C hochgeheizt und diese Temperatur für 5 min gehalten. Massenfragmente wurden durch elektrische Ionisierung bei 70 eV erzeugt. Die Quantifizierung erfolgte mittels externer Kalibrierung im SIM-Modus (siehe Tabelle 5).

Nach der oben beschriebenen Methode wurden Eluate von Fugenmörteln, Dichtmassen und Beschichtungsstoffen aufgearbeitet und mittels GC-MS qualitativ analysiert. Dazu wurde das Massenspektrometer im SCAN-Modus (Massenbereich m/z 30 bis m/z 650) betrieben. Die Massenspektren wurden mit Hilfe der Spektrenbibliotheken NIST 14 und RTL Pest 2 zugeordnet. Ausgewählte Massenspektren der Eluate von Fugenmörteln und Dichtmassen wurden zusätzlich mittels der Spektrenbibliothek NIST 17 ausgewertet (Carsten Jaeger, BAM 1.8).

Tabelle 5: Messparameter für Substanzen in Eluaten von Fugenmörteln

Substanz	CAS-Nummer	Massensignal in m/z	Retentionszeit in min	Kalibrierbereich in mg/L
Benzylalkohol	100-51-6	108	5,13	1 bis 20
2-Ethylhexansäure	149-57-5	88	5,89	1 bis 20
4-tert-Butylphenol	98-54-4	135	8,14	1 bis 20
1,3-Benzoldimethanamin	1477-55-0	106	9,45	1 bis 20
Dimethyldodecylamin	112-18-5	58	11,75	1 bis 20

Zur Analyse von Isothiazolinonen in Eluaten von Dichtmassen wurden ca. 1,2 mL Eluat über einen 0,2 µm-Cellulose-Filter direkt in die Messvials filtriert und mittels LC-DAD (Agilent Infinity 1290) quantifiziert. Die Auftrennung erfolgte an einer Poroshell 120 EC-C18-Säule (100 mm · 4,6 mm, 2,7 µm) mit Vorsäule durch einen Gradienten aus Acetonitril und Wasser (Acetonitril: 10 % für 1 min, dann innerhalb von 4 min erhöhen auf 90 %, für 1 min halten, innerhalb von 0,2 min wieder auf 10 % senken und für 1,8 min halten) mit einer Flussrate von 0,75 mL/min bei 40 °C. Die Quantifizierung erfolgte mittels externer Kalibrierung am Diodenarraydetektor (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6: Messparameter für Isothiazolinone in Eluaten von Dichtmassen

Substanz	CAS-Nummer	Wellenlänge in nm	Retentionszeit in min	Kalibrierbereich in mg/L
Methylisothiazolinon (MIT)	2682-20-4	280	1,90	0,02 - 10
Chlormethylisothiazolinon (CMIT)	26172-55-4	280	3,56	0,02 - 10
Benzylisothiazolinon (BIT)	220-120-9	320	3,80	0,02 - 10
Octylisothiazolinon (OIT)	26530-20-1	280	5,80	0,02 - 10
Dichlorooctylisothiazolinon (DCOIT)	64359-81-5	280	7,35	0,02 - 10

2.3.2 Identifizierung von Stoffen

Im Rahmen des Projekts wurden die Eluate mit drei analytischen Screening-Techniken durch das TZW untersucht, die hier kurz dargestellt werden sollen:

- **GC-MS-Screening** in Anlehnung an die DIN EN 15768 zur Identifizierung GC-erfassbarer Verbindungen. Über die Nutzung von mehreren Internen Standards werden über die Methode auch semiquantitative Aussagen zu den Gehalten der detektierten Verbindungen möglich. Über dieses Verfahren werden Bestimmungsgrenzen von 1 µg/L erreicht. In den Ergebnistabellen wurden aber auch teilweise orientierende Werte unterhalb von 1 µg/L angegeben. Diese können als qualitativer Hinweis auf das Vorhandensein der Substanz gewertet werden.

Beim GC-MS-Screening wird im Projekt ein *a priori*-Ansatz verfolgt, d. h. die erhaltenen Chromatogramme werden ohne die Nutzung spezieller Stofflisten (d. h. Vorwissen zu spezifischen Verbindungen in den Produkten) ausgewertet. Primäres Auswahlkriterium ist das Vorhandensein ausreichend deutlicher Signale. Bekannte systembedingte Signale in der GC-Screening-Methode wurden nicht in die Ergebnistabelle aufgenommen. Bei der späteren Datenauswertung und Zusammenführung mit den LC-TOF-Daten wurde ein Abgleich mit den im Projekt genutzten Stofflisten durchgeführt sowie wurden die Signale der jeweiligen Blank-Proben (Intensitätsunterschied < 10) ausgeschlossen.

- **LC-QTOF-Messungen** (hochauflösende Massenspektrometrie): Eine Liste an potenziellen organischen Spurenstoffen wurde zur Auswertung der erhaltenen QTOF-Daten herangezogen (Suspected-Target-Analytik). Da diese Liste aus dem GC-Bereich stammte, passen die Einträge mit der LC-Technik nur zu einem gewissen Anteil. Während über eine GC-Analytik eher die flüchtigen Verbindungen erfasst werden, sind es bei der LC-Analytik die polaren und teilweise ionischen Verbindungen. Es gibt aber auch Anteile, die über beide Methoden detektiert werden können. Und Stoffe in dieser Schnittmenge können über die Suspected-Target-Analytik per LC-QTOF erfasst werden. Der Umstand verschiedener Schnittmengen wurde bei der Zusammenfügung und Auswertung der Messdaten berücksichtigt und in der Ergebnisdarstellung kenntlich gemacht. Zusätzlich wurde aber auch ein *a priori*-Ansatz wie in der GC verfolgt, wobei nur Signale weiter ausgewertet wurden, welche weder systembedingte oder experimentell bedingte (Blank-Proben) Hintergrundsignale waren. Bei beiden Ansätzen wurden die gemessenen MS/MS-Spektren zur verbesserten Identifizierung mit einer Spektren-Datenbank für LC-QTOF-Systeme abgeglichen. Bei LC-QTOF-Messungen liegen im Vergleich zu GC-MS-Methoden wesentlich mehr Freiheitsgrade in den Messbedingungen und Einflüsse der Geräte vor. Aus diesem Grund ist die Identifizierung unbekannter Verbindungen über eine Datenbank derzeit noch nicht so leicht möglich. Weiterhin sind auch die Signalintensitäten stark von den Geräteeinstellungen abhängig, weshalb derzeit keine semiquantitativen Aussagen getroffen werden können.
- **LC-DAD-Analysen** wurden ergänzend durchgeführt, wobei hier nur qualitative Aussagen möglich waren. Die erhaltenen UV-Spuren der Chromatogramme ermöglichen durch Vergleich der Proben untereinander das Feststellen von Trends. Über die Methode werden vornehmlich aromatische Verbindungen oder Verbindungen mit Doppelbindungen erfasst, da diese im UV-Bereich eine Absorption zeigen. Für quantitative Aussagen müssten die dominierenden Signale bekannt sein und es müssten entsprechende Referenzsubstanzen für den Vergleich eingesetzt werden. Dies stand für das „Screening“ der Eluate aber nicht im Fokus.

Methoden und Ergebnisdarstellung:

- **GC-MS-Screening**
Bei der GC-MS-Screening-Methode handelt es sich um ein seit Jahren etabliertes Verfahren, das in der Routine-Analytik eingesetzt wird. Als Ergebnis des Abgleichs mit der NIST-Datenbank und der Verrechnung mit den Internen Standards wurde eine Ergebnistabelle generiert, in der der Name und die CAS-Nummer der vorgeschlagenen Substanz aufgeführt sind. Die Reihenfolge der Nennung ist nach der Retentionszeit geordnet. Für die semiquantitativen Aussagen wurde in der Tabelle der jeweils dafür verwendete Interne Standard genannt.

Im Anhang C werden die Ergebnistabellen in der typischen Darstellung mit allen relevanten Daten wiedergegeben.

► LC-QTOF

Die verwendete LC-QTOF-Messmethode basierte auf einer möglichst generischen Datengenerierung. Im ersten Schritt wurden 100 µL Probe injiziert (Direkt-Injektion) und die in der Probe enthaltenden Substanzen mittels Reverse-Phase-Chromatographie (Fa. Agilent) aufgetrennt. Anschließend erfolgte die Kopplung zum hochauflösenden Massenspektrometer (QTOF, AB Sciex) nach Elektrospray-Ionisation (ESI). Die Ionisierung konnte dabei auf zwei Arten erfolgen, welches zu unterschiedlichen messbaren Ionen führt. Im positiven Messmodus wurden hauptsächlich H^+ -Addukte der molaren Masse der Substanzen detektiert ($[M+H]^+$) und im negativen Messmodus waren es die H^+ -Abspaltung ($[M-H]^-$). Die Ionen wurden der Masse von 100 Da bis 1200 Da nach aufgetrennt und detektiert („Full-Scan“-Experiment). Durch die Hochauflösung konnte dabei zwischen Substanzen unterschieden werden, deren Massenunterschied größer als 5 ppm ist. Das Messergebnis des „Full-Scan“-Experiments war ein Totalionenstrom-Chromatogramm (TIC), welches sich aus der Überlagerung aller gemessenen Signale des gewählten Massenbereiches zu dem jeweiligen Zeitpunkt zusammensetzte. Für die weitere Analyse war es notwendig, einzelne Massenspuren aus den TIC zu isolieren. Für die Suche nach ausgewählten, erwarteten Substanzen (Suspected-Target-Analytik der projektinternen Liste „Dachfolie & Lacke“) wurden die einzelnen Massenspuren anhand der aus der Summenformel generierten exakten Massen mit einer Fehlertoleranz von 5 ppm extrahiert. Bei dem *a priori*-Ansatz erfolgte die Extraktion der einzelnen Massenspuren generisch. Chromatographische Signale innerhalb dieser Massenspuren wurden automatisch als positiver Treffer selektiert.

Zusätzlich wurden die signalintensivsten Ionen zu einem Zeitpunkt isoliert, fragmentiert und über das TOF analysiert (informationsabhängige „Product-Ion“-Experimente). Die so resultierenden MS/MS-Spektren enthielten Strukturinformationen zu den Ionen, welche ein höheres Identifizierungslevel oder eine Unterscheidung von Strukturisomeren durch den Vergleich mit einer Referenzdatenbank (LC_{NIST}, AB SCIEX) ermöglichen können. Für den *a priori*-Ansatz wurden nur Ionen mit einer positiven Übereinstimmung mit einer Substanz aus der Datenbank bezüglich der exakten Masse (maximalen Abweichung von 5 ppm) und des Fragmentierungsmusters weiterhin als positive Treffer betrachtet.

Diese positiven Treffer beider Ansätze wurden anschließend manuell auf Peakform, Signal-zu-Rauschen von mindestens 6 und eine Signalintensität 10-fach größer als das Signal der jeweiligen Blindwert-Probe überprüft.

Zusammenfassend sind hier die Bedingungen für einen positiven Treffer aufgeführt:

1. Masse: Abweichung der gemessenen Masse von der theoretischen exakten Masse < 5 ppm (berechnet aus der Summenformel)
2. Intensität: Signal-zu-Rauschen (S/N) > 10
& Signal (Probe/Blindwert-Probe) < 10
3. Chromatographische Peakform
4. MS/MS-Spektren-Datenbankabgleich: gemessenes MS/MS-Spektrum & Referenzspektrum vorhanden & Score > 70

► LC-DAD

Bei der Ergebnisdarstellung der LC-DAD-Analysen wurde typischerweise die Chromatogrammspur bei einer Wellenlänge von 228 nm verwendet. Je kürzer die Wellenlänge gewählt wird, desto höher sind in der Regel die Empfindlichkeiten der organischen Verbindungen. Parallel dazu steigt aber auch der Untergrund des Chromatogramms an. Je höher die

Wellenlänge gewählt wird, desto spezifischer wird in der Regel die Analytik. Die gewählten 228 nm waren ein guter Kompromiss aus beiden Forderungen. In einigen Fällen wurde auch die Wellenlänge bei 254 nm gezeigt, der über die SAK₂₅₄-Bestimmung eine besondere Aufmerksamkeit zukommt. Die Skalierung der Achsen wurde so angepasst, dass eine qualitative Aussage zum Vorhandensein von organischen Verbindungen getroffen werden konnte. Über die Skalierung und das injizierte Probenvolumen wird gut deutlich, in welcher Spannweite sich die Absorptionen bewegen (vgl. die Chromatogramme von Glasschotter vs. Korkgranulat).

Zum Umgang mit Blindwerten:

- Bei den **GC-MS-Screenings** wurden auch Reinstwasser-Proben und Eluat-Blindwerte (d. h. Proben, die den Prozess der Eluatherstellung ohne Prüfkörper durchlaufen haben) untersucht. Signifikante Signale in diesen Proben wurden dann von den Proben der Prüfkörper-Eluate abgezogen bzw. sie wurden nicht beachtet. Beim Screening wurde zudem auch ein Laborblindwert mitgeführt. In den meisten Proben wurde keine signifikante Kontamination aus dem Elutionsprozess im Vergleich mit dem Laborblindwert festgestellt. Ausnahme waren die Blindwert-Proben zum Klarlack (F14) und den Terrassenfliesen (WPC1 und WPC2).
- Für die **LC-TOF-Untersuchungen** wurden wie für das GC-MS-Screening Reinstwasser-Proben und Eluat-Blindwerte analysiert. Es wurden nur Signale in den Proben als potentielle positive Treffer betrachtet, welche 10-fach größer sind als im Reinstwasser oder im jeweiligen Eluat-Blindwert.
- Für den qualitativen Vergleich bei der **LC-DAD-Methode** wurde als Blindwert eine Reinstwasser-Probe verwendet. Diese Detektorspur wird bei den jeweiligen Wellenlängen mit in der Abbildung dargestellt.

2.4 Ökotoxizitätstests

In den Ökotoxizitätstests wurde das vereinigte DSLT-Eluat aus Fraktion 1 (6 h) und Fraktion 2 (weitere 18 h) untersucht. Die Gesamtelutionsdauer entsprach somit 24 h. Für die Dachbahn DF7 wurde zusätzlich die Eluatfraktion 8 (von Tag 36 bis Tag 64) getestet. Die Elutionsdauer entsprach in dieser Etappe 28 Tagen, wobei die Probe schon in den Fraktionen 1-7 Kontakt mit Wasser hatte.

Die Probenübergabe der gefrorenen Proben von der BAM an Hydrotox fand zeitnah nach Eluatherstellung statt, so dass alle ökotoxikologischen Untersuchungen innerhalb von zwei Monaten nach Eluatherstellung durchgeführt werden konnten. Die Proben wurden jeweils frisch für jeden Test aufgetaut und die Leitfähigkeit und der pH-Wert in jedem Probenaliquot bestimmt.

Die Auswahl der Testsysteme erfolgte in Abstimmung mit dem Umweltbundesamt in Anlehnung an die Technische Regel DIN CEN/TR 17105 deren Umwandlung in eine Technische Spezifikation geplant ist. Als Basis-Tests werden (wie bereits im vorangegangenen Bauprodukteprojekt, vgl. Gartiser et al. 2017) der Algentest (EN ISO 8692)), der Daphnientest (EN ISO 6341) und der Leuchtbakterientest (EN ISO 11348 Teil 1-3) eingesetzt. Hinzu kommen der Fischeitest (EN ISO 15088) sowie (zur Bestimmung der Gentoxizität bzw. Mutagenität) der umu-Test nach ISO 13829 bzw. der Ames-Fluktuationstest nach ISO 11350. Die Methoden sind weitgehend identisch mit den Anforderungen an bauliche Anlagen bezüglich der Auswirkungen auf Boden und

Gewässer (ABuG) des Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBt) (DIBt 2009-2019, Ehrnsperger 2005).

Die Auswertung der Ökotoxizitätstests erfolgte einheitlich nach dem üblichen Verdünnungsstufenkonzept („lowest ineffective dilution“ = LID).⁵ Das bedeutet, es wird der kleinste Verdünnungsfaktor angegeben, ab dem kein signifikanter Effekt mehr erkennbar ist. D.h. je höher der ermittelte LID ist, desto toxischer ist das Eluat. Das Verdünnungsstufenkonzept hat sich bei Umweltproben mit unbekannter Zusammensetzung als gängiges Vorgehen etabliert und wird in Deutschland u.a. routinemäßig zur Bewertung von Abwasserproben herangezogen. Bei Betrachtung der LID ist zu beachten, dass unverdünnte Eluate, die ja mit Reinstwasser angesetzt werden, nicht untersucht werden können, da die Testorganismen mit Nährsalzen versetztes Wasser zum Überleben benötigen. Daher ist der Verdünnungsfaktor auch bei unbedenklichen Eluaten immer ≥ 2 .

Die begleitenden pH-, Sauerstoff- und Leitfähigkeitsmessungen in den Ökotoxizitätstests erfolgten mit dem Gerät Multi 9430 der Fa WTW, Weilheim mit den Messsonden SenTix 950, FDO 925 und TetraCon 925.

2.4.1 Algentest DIN EN ISO 8692

Der Algentest wurde nach ISO 8692 (2012) Annex A mit der Süßwasseralge *Pseudokirchneriella subcapitata* (neue Bezeichnung: *Raphidocelis subcapitata*) durchgeführt, die vom Pflanzenphysiologischen Institut der Universität Göttingen bezogen wurde (SAG 61.81). Die Algen werden als Suspensionskultur in Holm-Hansen-Medium (HH-Medium) kultiviert und wöchentlich in frisches Medium überimpft, um sie im exponentiellen Wachstum zu halten. Halbjährlich findet eine Qualitätsüberprüfung der verwendeten Algen mit der Referenzsubstanz Kaliumdichromat statt. Innerhalb des Versuchszeitraums wurden für *Pseudokirchneriella subcapitata* EC_{50} Werte von 0,70 mg/L bis 0,88 mg/L (bezogen auf die Wachstumsrate) ermittelt.

Jeweils 3 bis 4 Tage vor Beginn der Tests erfolgte das Ansetzen einer Vorkultur in ISO 8692 Testmedium (entspricht Medium nach OECD 201) unter Testbedingungen. Aus der sich im exponentiellen Wachstum befindlichen Vorkultur wurde durch Verdünnung mit Testmedium eine Inokulumsuspension von $5 \cdot 10^4$ Algen/mL bis $10 \cdot 10^4$ Algen/mL hergestellt. Diese wurde den verdünnten Proben bzw. den Kontrollansätzen zugegeben, so dass eine Algendichte von $0,5 \cdot 10^4$ Algen/mL bis $1 \cdot 10^4$ Algen/mL zu Versuchsbeginn vorlag. Die Inkubation der Ansätze erfolgte in Mikrotiterplatten (Greiner 24-Well-Microplate) über 72 h bei $23 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$ unter ständigem Schütteln auf einem Orbitalschüttler bei einer kontinuierlichen Beleuchtung von $60 \text{ } \mu\text{E m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bis $120 \text{ } \mu\text{E m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Leitfähigkeiten und pH-Werte der Eluatproben wurden bestimmt. Die pH-Werte der Proben wurden – falls diese außerhalb von pH 6,0 bis pH 9,0 lagen – mit HCl oder NaOH auf $7,0 \pm 0,2$ eingestellt (vgl. DIN EN ISO 5667-16). In der Praxis erwies sich das Einstellen des pH aufgrund der geringen Pufferkapazität der Eluate als schwierig. Es sei darauf hingewiesen, dass die Verdünnungswässer für Daphnien, Fischeier und Algen bereits einen pH von 7,8 bis 8,2 aufweisen. Wenn ein Eluat aufgrund erhöhter Ökotoxizitäten in höheren Verdünnungsstufen als $G=8$ nachgetestet werden musste, wurde davon ausgegangen, dass der pH Einfluss auf das Testergebnis vernachlässigbar ist. Sofern Partikel in den Proben vorhanden waren, wurden diese durch absetzen lassen entfernt.

⁵ Vgl. ISO 5667-16, Annex A: „In toxicity testing of waste water by means of defined dilutions (D), the lowest ineffective dilution (LID) expresses the most concentrated test batch at which no inhibition, or only effects not exceeding the test specific variability, had been observed. D is expressed as the reciprocal value of the volume fraction of waste water in the test batch. Example: 1/4 waste water (volume fraction of 25 %) is dilution level $D = 4$.“

Die Bestimmung der Algenbiomasse erfolgte über die Messung der Chlorophyllfluoreszenz mittels eines Fluoreszenz Mikrotiterplatten Readers (Tecan infinite F200, Tecan Group Ltd. Männedorf, Schweiz) nach 0 h und 72 h. Die Chlorophyllfluoreszenz wurde mittels eines Korrelationsfaktors in Zellzahlen umgerechnet. Der Korrelationsfaktor ergibt sich durch Vergleich der Algenzahl-Messungen in einem Coulter Counter Z2 (Fa. Beckman Coulter, Krefeld) mit der Fluoreszenzintensität. Als Positivkontrolle wurde gemäß AQS-Merkblatt Kaliumdichromat (0,5 mg/L) in jeder Versuchsserie mit getestet.

Auf Basis der Zellzahlen wurden die Wachstumsraten und die jeweiligen Hemmungen im Vergleich zur Kontrolle berechnet. Als Ergebnis wurde der Verdünnungsfaktor LID_A ermittelt, ab dem innerhalb der Inkubationszeit die Wachstumsrate um weniger als 5 % gehemmt wird. Hinweis: In deutschen Normen wird dieser Wert auch als G_A bezeichnet.⁶

2.4.2 Daphnientest DIN EN ISO 6341

Mit dem Daphnientest nach DIN EN ISO 6341 (2013) wurde die akute toxische Wirkung der Eluate auf *Daphnia magna* STRAUS (Crustacea) bestimmt. Die Daphnien wurden aus der Zucht des Umweltbundesamtes in Berlin-Marienfelde bezogen und werden seit Oktober 2012 im Labor der Hydrotox bei $20\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ und einem Tag-Nacht-Rhythmus von 16:8 Stunden in Elendt-M4-Medium gehalten. Die zu den Blattfußkrebse (*Branchiopoda*) gehörenden Daphnien zeichnen sich durch parthenogenetische Vermehrung aus, d. h. dass sich weibliche Tiere ohne Befruchtung über Generationen hin fortpflanzen können. Die Sensitivität der verwendeten Daphnien wird regelmäßig mit der Referenzsubstanz Kaliumdichromat überprüft. Im Versuchszeitraum wurde ein EC_{50} von 0,86 mg/L bestimmt, was innerhalb der Vorgaben der EN ISO bzw. des AQS-Merkblattes liegt.⁷

Leitfähigkeiten, pH-Werte und Sauerstoffgehalte der Eluatproben wurden bestimmt. Die pH-Werte der Proben wurden – falls diese außerhalb von pH 6,0 bis pH 9,0 lagen – mit HCl oder NaOH auf $7,0 \pm 0,2$ eingestellt. Sofern Partikel in den Proben vorhanden waren, wurden diese durch absetzen lassen entfernt.

Je Verdünnungsstufe wurden 5 Daphnien mit einem Alter von 2 h bis 24 h in 2 Bechergläsern eingesetzt (Summe 10 Daphnien je Verdünnungsstufe). Die Auswertung erfolgte nach 24 h und 48 h.⁸

Als Ergebnis wurde der Verdünnungsfaktor LID_D ermittelt, ab dem innerhalb von 24 h bzw. 48 h keine akute Toxizität auf die Daphnien festgestellt wird. Der LID_D -Wert entspricht dem Verdünnungsfaktor, bei dem 90 % der Daphnien ihre Schwimmfähigkeit behalten. Hinweis: In deutschen Normen wird dieser Wert auch als G_D bezeichnet.

2.4.3 Fischeitest DIN EN ISO 15088

Im Fischeitest wird die Ontogenese von Embryonen des Zebraärbeling (*Danio rerio* Hamilton Buchanan), ein Karpfenfisch (Cyprinidae), über 48 h von der befruchteten Eizelle bis zur Larve

⁶ In der nach Abwasserverordnung noch gültigen DIN 38412-33 wird die Hemmung auf Abnahme der Fluoreszenz nach 72 h gegenüber der Kontrolle bezogen und ein G_A -Wert bestimmt, ab dem diese Hemmung < 20% beträgt. Der Unterschied zur ISO Norm, bei der ein Grenzwert von 5% bezogen auf die Wachstumsrate gilt, ist im Wesentlichen mathematisch bedingt. Die Daten lassen sich ineinander umrechnen, es können sich aber leicht abweichende oder variierende LID_A bzw. G_A -Werte ergeben.

⁷ LAWA AQS Merkblätter für Wasser, Abwasser- und Schlammuntersuchung. <https://www.lawa.de/Publikationen-363-AQS-Merkblaetter.html>

⁸ Anhang F der ISO beschreibt eine LID-Screeningversion mit 2*5 Daphnien. Die ISO sieht eine Auswertung entweder nach 24 h oder nach 48 h vor.

kurz vor dem Schlüpfen zur Bewertung der toxischen Wirkung von Umweltproben herangezogen. Definierte Störungen der Embryonalentwicklung sind dabei als Letalitätskriterium festgelegt. Die Begutachtung erfolgt unter dem Inversmikroskop.

Die befruchteten Fischeier wurden aus der eigenen Fischhaltung gewonnen und zwischen dem 4-Zellstadium und 32-Zellstadium verwendet. In 24-Well-Zellkulturplatten werden 10 befruchtete Eier je Verdünnungsstufe sowie der Negativkontrolle und Positivkontrolle (3,4-Dichloranilin) eingesetzt. Auf jeder Platte werden zudem vier interne Negativkontrollen mitgeführt. Nach 48 h wird die Embryonalentwicklung unter dem Inversmikroskop bei 25- bis 40-facher Vergrößerung überprüft und hinsichtlich der folgenden Endpunkte bewertet: a) Ei ist nicht entwickelt/koaguliert, b) Embryo hat keinen Herzschlag, c) Embryo weist keine Schwanzablösung vom Dottersack auf und d) Embryo weist keine Somitenbildung (embryonale Anlage der Wirbel) auf. Da das letzte Kriterium nur mit einiger Erfahrung sicher zu erkennen ist, wird die Somitenbildung nur in der Durchführung gemäß der (zurückgezogenen) DIN 38 415-6 (2003), nicht aber in der Durchführung nach ISO 15088 für die Bewertung toxischer Effekte herangezogen. In vorliegender Untersuchung wurde die Somitenbildung getrennt erfasst und dokumentiert.

Diejenige Verdünnungsstufe, in der höchstens 10 % der exponierten Embryonen absterben, wird als LID_{Egg} bezeichnet. Hinweis: In deutschen Normen auch als G_{Ei} angegeben.

Als Positivkontrolle wurde gemäß den Vorgaben der AQS 3,4-Dichloranilin (3,7 mg/L) in jedem Versuch mit getestet. Der pH-Wert der Eluate wurde, falls erforderlich, mit HCl oder NaOH auf $7,0 \pm 0,2$ eingestellt.

2.4.4 Leuchtbakterientest DIN EN ISO 11348-2

Bestimmt wurde die Toxizität der Eluate auf die marinen Bakterien der Gattung *Aliivibrio fischeri* (bis 2007 gültiger Name *Vibrio fischeri* wird weiterhin in der Praxis verwendet), die ein natürliches Leuchten (Biolumineszenz) zeigen, das eng mit der Stoffwechselaktivität gekoppelt ist. Eine Abnahme der Leuchtintensität nach einer Expositionszeit von 30 min stellt ein Maß für die toxische Wirkung auf die Bakterien dar. Die Testdurchführung erfolgte mit dem System LUMIS-tox der Fa. Hach-Lange, Düsseldorf. Die flüssiggetrockneten Bakterien vom Stamm *Vibrio fischeri* NRRL-B-11177 wurden ebenfalls von der Fa. Hach Lange bezogen (LCK 482). Als Positivkontrolle wurde gemäß den Vorgaben der AQS Kaliumdichromat (4 mg/L) in jeder Versuchsserie mit getestet.

Leitfähigkeiten, pH-Werte und Sauerstoffgehalte der Eluatproben wurden bestimmt. Der pH-Wert der Proben wurde – falls dieser außerhalb von pH 6,0 bis pH 8,5 lag – mit HCl oder NaOH auf $7,0 \pm 0,2$ eingestellt. Sofern Partikel in den Proben vorhanden waren, wurden diese durch absetzen lassen entfernt. Entsprechend der Norm wurden die Eluate mit Kochsalz bis zu einer 2%-igen Lösung (entsprechend einer Leitfähigkeit von 34-35 mS/cm) aufgesalzen.

Als Testergebnis wird die kleinste Verdünnungsstufe LID_{lb} , bei der die Lichtemission um weniger als 20 % gehemmt wird, angegeben. Hinweis: Im deutschen Normen wird dieser Wert auch als G_L bezeichnet.

2.4.5 umu-Test ISO 13829

Der umu-Test ist ein Gentoxizitätstest mit dem gentechnisch veränderten Bakterium *Salmonella typhimurium* TA 1535/pSK 1002. Die Bakterien werden mit verschiedenen Verdünnungen der Eluate inkubiert. Hierbei induzieren Gentoxine das sogenannte umuC-Gen, das zum SOS-Reparatursystem der Zelle gehört, welches einer Schädigung der bakteriellen Erbsubstanz entgegenwirkt. Durch die Kopplung des umuC-Gens mit dem lacZ-Gen für die β -Galaktosidase kann indirekt die Aktivierung des umuC-Gens durch Farbstoffbildung mit o-Nitrophenyl-Galactopyranosid (ONPG) bei 414 nm nachgewiesen werden.

Die Auswertung erfolgt über die Bestimmung der Induktionsrate (IR), die der Zunahme der Extinktion bei 414 nm gegenüber der Negativkontrolle entspricht. Bei der Berechnung der Induktionsrate wird der Wachstumsfaktor, der über die optische Dichte bei 595 nm bestimmt wird, berücksichtigt.

Leitfähigkeiten und pH-Werte der Eluatproben wurden bestimmt. Die pH-Werte der Proben wurden auf $7,0 \pm 0,2$ eingestellt. Sofern Partikel in den Proben vorhanden waren, wurden diese durch absetzen lassen entfernt.

Die Durchführung erfolgte in Mikrotiterplatten (Greiner 96 Well Microplate PS F-bottom), die photometrische Auswertung in einem Mikrotiterplattenphotometer (Tecan infinite F200, Tecan Group Ltd. Männedorf, Schweiz). Zur metabolischen Aktivierung wird Rattenleberhomogenat (S9) der Firma Moltox verwendet. Als Positivkontrollen wurden 4-Nitroquinolinoxid ($0,5 \mu\text{g/mL}$, – S9) bzw. 2-Aminoanthracen ($2 \mu\text{g/mL}$, + S9) eingesetzt.

Eine Hemmung des Bakterienwachstums drückt sich in einem gegenüber der Kontrolle verminderten Wachstumsfaktor (WF) aus. Bei Wachstumsfaktoren unter 0,5 (50 % Wachstumshemmung) werden die Ergebnisse nicht gewertet.

Als Ergebnis gilt der kleinste Wert der Verdünnungsstufe, bei der eine Induktionsrate $< 1,5$ gemessen wird. Werden bei Zusatz von S9 unterschiedliche Induktionsraten gemessen, so ist der höhere der beiden Werte maßgebend (LID_{EU}).

2.4.6 Ames-Fluktuationstest ISO 11350

Das Prinzip zur Bestimmung der gentoxischen Wirkung beruht beim Ames-Test auf der Induktion von Rückmutationen bei Bakterien-Mutanten durch in der Probe vorhandene Substanzen. Die *Salmonella typhimurium*-Stämme sind nicht in der Lage, in histidinfreiem Nährmedium zu wachsen. Unter Einwirkung gentoxischer Substanzen kann es zu Mutationen kommen, die die Bakterien wieder dazu befähigen, die Aminosäure Histidin herzustellen. Die mutierten Bakterien können sich dann wieder in histidinfreiem Medium vermehren. Im Gegensatz zum konventionellen Ames-Test wird der Ames-Fluktuationstest in Flüssigmedien in Mikrotiterplatten durchgeführt. Das Wachstum der Bakterien wird durch einen Farbumschlag von violett zu gelb detektiert und stellt gleichzeitig eine Quantifizierung der Rückmutationen (Revertanten) dar.

Der Ames-Fluktuationstest wurde mit dem kompletten Testkit von Xenometrics (Allschwil, Schweiz) und dem ausführlichen „Instruction for Use“ (Version 5.01_S) ISO 11350 konform durchgeführt. Die Proben wurden mit den Teststämmen TA 98 und TA 100 ohne und mit metabolischer Aktivierung (Aroclor 1254-induziertes S9) untersucht. In der Regel wurden Limittests mit der höchstmöglichen Konzentration (unverdünntes Eluat) durchgeführt. Aufgrund der Zugabe von Bakteriensuspension und Medium entspricht diese einem Verdünnungsfaktor von 1,35. Im Einklang mit der ISO wird diese Verdünnungsstufe als „D=1“ bezeichnet.

Leitfähigkeiten und pH-Werte der Eluatproben wurden bestimmt. Die pH-Werte der Proben wurden auf $7,0 \pm 0,2$ eingestellt. Vor Testzugabe erfolgte eine Sterilfiltration der Proben mit einem Spritzenvorsatzfilter (Whatman CA-S $0,2 \mu\text{m}$).

Jede Verdünnungsstufe wurde mit 3 Replikaten durchgeführt. Die Positivkontrollen wurden mit 2-Nitrofluoren ($2 \mu\text{g/mL}$ final) und 4-Nitroquinolin-*N*-oxid ($0,1 \mu\text{g/mL}$ final) und bei metabolischer Aktivierung mit 2-Aminoanthracen ($5 \mu\text{g/mL}$ final) angesetzt.

Nach $48 \text{ h} \pm 3 \text{ h}$ Inkubation erfolgte die Auswertung über die durchschnittliche Anzahl an Revertanten von den 3 Replikaten der Ansätze. Die Ermittlung der Baseline resultiert aus der durchschnittlichen Anzahl an Revertanten in der Kontrolle plus deren Standardabweichung. Hieraus erfolgt die Berechnung der Induktion (Fold increase over baseline) in den Testansätzen.

Generell wird erst bei einer Induktion $> 2,0$ und/oder einer klaren Dosis-Wirkungsbeziehung die Probe als mutagen eingestuft. Für einen Mittelwertvergleich wird zusätzlich der Student's t-Test (einseitig, unabhängig) herangezogen. Zytotoxische Effekte können zu einer Reduktion der Bakterienzahl und damit der Revertanten führen. Die Norm beschreibt allerdings kein eindeutiges Kriterium für zytotoxische Effekte. Die Zytotoxizität kann nur für TA98 mit einer Dichtemessung vor und nach der Inkubation bestimmt werden (in diesem Projekt nicht durchgeführt).

2.5 Auswertung Ringversuch

Im Ringversuch wurden ein DSLT-Eluat und ein Perkolationstest-Eluat von den teilnehmenden Laboren untersucht. Die Eluate wurden jeweils zentral von der BAM hergestellt. Die jeweiligen Blindwerte wurden deshalb nicht von jedem Labor individuell gemessen, sondern ebenfalls zentral durch den Auftragnehmer Hydrotex.

Die teilnehmenden Labore untersuchten die beiden Eluate mittels vorgegebener Verdünnungsreihen in fünf Biotests (Alge, Daphnie, Leuchtbakterien, Fischei, umu-Test). Die Versuchsbedingungen wurden in Protokollblättern dokumentiert und die gemessenen Rohdaten wurden in vorgegebene Dateneingabevorlagen eingetragen. Alle Dokumente wurden zentral gesammelt und zwecks statistischer Auswertung an den Projektpartner ToxRat Solutions weitergegeben.

Die statistische Analyse der Ringtestdaten und die Auswertung der Resultate des Ringversuchs erfolgten in Anlehnung an ISO 5725-2, wobei wegen der speziellen Eigenschaften von Biotests bestimmte Modifikationen erforderlich waren. Die Auswertung erfolgte sowohl über die LID (lowest ineffective dilution = G-Wert) also auch über den EC_{50} Wert. Im Folgenden wird die Vorgehensweise genauer erläutert.

Prüfung der Datengrundlage für die Auswertungen

- ▶ Prüfung der Blindwerte
- ▶ Plausibilitätsprüfung Rohdaten (Tipp- / Übertragungsfehler, Einheiten, Vollständigkeit, überflüssige Daten etc.).
- ▶ Prüfung, ob Einhaltung der Versuchsbedingungen gemäß Richtlinie / SOP anhand der Versuchsprotokolle. Falls nein: Ausschluss des Datensatzes aus den weiteren Auswertungen.
- ▶ Prüfung der Rohdaten auf Ausreißer

Auf dieser Basis erfolgt die Festlegung der endgültigen Datengrundlage für die weiteren Auswertungen.

Validitätsprüfung

Erfüllung des jeweiligen biotestspezifischen und in den Richtlinien vorgegebenen Validitätskriteriums? Falls nein: keine Berücksichtigung der Ergebnisse für weitere Auswertungen.

Statistische Auswertungen der einzelnen Biotests

- ▶ Bestimmung der LID Werte (= G-Werte)
- ▶ Berechnung von EC₅₀ und 95 %-Vertrauensbereichen mithilfe geeigneter linearer oder nicht-linearer Regressionsverfahren (Statistiksoftware ToxRat Professional).

Ringteststatistik in Anlehnung an DIN ISO 5725-2

Ziel:

- ▶ Ermittlung der Reproduzierbarkeit der ermittelten LID-Werte und EC₅₀-Werte in Abhängigkeit von Eluat und Biotest.
- ▶ Ermittlung der Sensitivität der verwendeten Biotests gegenüber den geprüften Eluaten

Vorgehensweise:

Pro Eluat und Biotest: Berechnung von (geometrischen) Mittelwerten für EC₅₀ mit Streuungsmaßen- und Warngrenzen (95 %- und 99 %-Vorhersagebereich) sowie Darstellung anhand von Warning-Charts; Identifizierung von Ergebnissen, die außerhalb dieses Bereichs liegen (Ausreißer). Festlegung der Datenbasis für die weiteren Auswertungen.

Wegen der speziellen Eigenschaften von Biotests in der Ökotoxikologie sind bestimmte Modifikationen erforderlich: Nach DIN ISO 5725-2 wird die Genauigkeit einer Methode anhand von Richtigkeit und Präzision beurteilt. Die Richtigkeit gibt an, wie gut der Gesamtmittelwert aller Laborergebnisse mit einem Referenzwert übereinstimmt. Da die „wahre“ Toxizität der im Ringtest untersuchten Eluate aus Bauprodukten nicht bekannt ist, kann die Richtigkeit der Ergebnisse nicht ermittelt werden. Die Präzision gibt an, wie stark die Versuchsergebnisse streuen. Dabei wird unterschieden zwischen der laborinternen Streuung s_r (Wiederholbarkeit, repeatability) und der laborübergreifenden Streuung s_L . Die jeweiligen Varianzen addieren sich zur Vergleichsvarianz gemäß $s_R^2 = s_L^2 + s_r^2$.

Hieraus lässt sich die Vergleichs-Standardabweichung s_R (Reproduzierbarkeit, Reproducibility) durch Wurzelziehen ermitteln.

Da die am Ringtest teilnehmenden Labore jeden Biotest nur je einmal durchgeführt haben, ist die laborinterne Wiederholstandardabweichung nicht bekannt. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde deshalb durch die laborübergreifende Streuung s_L angenähert. Diese Vereinfachung war gerechtfertigt, da die zugrundeliegenden Toxizitätsmaße (G-Werte und EC₅₀-Werte) ihrerseits jeweils auf einer Messreihe mit mehreren Konzentrationen und Replikaten beruhen, d. h. sie integrieren bereits über mehrere Variabilitätsquellen.

Laborbezogene Auswertung (Berechnung von z-scores)

Z-scores stellen ein standardisiertes Maß für den Grad der Abweichung eines individuellen Messwerts von einem normalverteilten Sollwert dar. Sie werden berechnet als $z\text{-score} = (\text{Messwert} - \text{Sollwert}) / \text{Soll-Standardabweichung}$. Als Sollwert wird der Gesamtmittelwert aller Labore μ und als Sollstandardabweichung die Standardabweichung aller Labore σ eingesetzt.

Auf diese Weise wird für jedes Labor biotestspezifisch ermittelt, inwieweit sein Messergebnis von denen der übrigen Labore abweicht. Die Betrachtung der laborspezifischen z-scores in verschiedene Biotests erlauben Rückschlüsse, ob etwaige Abweichungen Zufallscharakter haben oder möglicherweise systematisch bedingt sind.

Weitere Details zur Ringversuchsstatistik und der Auswertung sind in der Publikation von Heisterkamp *et al.* (2021) dargestellt.

3 Ergebnisse AP 1: Produktrecherche und Voruntersuchungen

3.1 Ergebnisse Produktauswahl

Von den bereits in früheren Projekten (UBA-Texte 74/2016 und UBA-Texte 67/2018) untersuchten Produktgruppen wurden Dachbahnen, Lacke, Wood-Plastic-Composites und Schaumglasschotter für die Voruntersuchungen in Betracht gezogen. Aus Schaumglasschotter ist zwar keine Freisetzung organischer Stoffe zu erwarten, seitens des UBA bestand aber Interesse, die ökotoxische Wirkung des komplexen Gemisches diverser anorganischer Komponenten zu prüfen. Zuvor nicht untersuchte Produktgruppen waren Korkgranulate, die zum Verfüllen von Kunstrasenflächen zum Einsatz kommen, und ein Pflasterfugenmörtel, dessen Untersuchung das UBA angeregt hat.

Zuordnung zu Produktmatrizes	
Nach CEN/TR 16045 fallen die meisten Bauprodukte und -materialien in eine oder mehrere der folgenden Hauptkategorien von Produktmatrizes:	
Produkte auf Siliziumdioxidbasis	Schaumglasprodukte, Fugenmörtel (z.T. AP3)
Bituminöse Produkte	Bitumendichtmasse (AP3)
Erzeugnisse auf Holzbasis	Wood-Plastic-Composites, Korkgranulate
Kunststoffe und Kautschuk	Dachbahnen, Wood-Plastic-Composites
Dichtstoffe und Klebstoffe	Dichtmassen (AP3)
Farben und Beschichtungen	Lacke
* einschließlich kalkhaltiger und steinartiger Materialien	

Einige der im UBA-Text 67/2018 untersuchten Dachbahnen wurden bereits in einem anderen Projekt untersucht (Burkhardt *et al.* 2020). Die übrigen drei noch interessierenden Dachbahnen, in deren Eluat Stoffe mit umweltgefährlichen Eigenschaften identifiziert wurden, wurden in diesem Vorhaben getestet. Von den im UBA-Text 67/2018 gelisteten Lacken wurden 4 Produkte ausgewählt, die unterschiedliche Bindemittel enthielten, und die in den früheren Versuchen ebenfalls Stoffe mit umweltgefährlichen Eigenschaften freigesetzt hatten. Von einem dieser Produkte war inzwischen nur noch ein Nachfolgeprodukt erhältlich. Für die übrigen Produktgruppen wurden auf dem Markt verfügbare Beispielpunkte beschafft. Die Produkte sind mit einer Kurzbeschreibung und dem anzuwendenden Auslaugverfahren in Tabelle 7 gelistet.

Insgesamt wurden 19 Produkte in dieser Projektphase untersucht (ursprünglich vorgesehen waren 10 Produkte im AP 1). Das war erforderlich, weil ein Teil der Produkte – insbesondere die ausgewählten Dachbahnen, Lacke und Wood-Plastic-Composites – in den ökotoxikologischen Versuchen kaum Effekte gezeigt haben. Für den geplanten Ringversuch waren diese Produkte nur bedingt geeignet.

Tabelle 7: Für das AP 1 ausgewählte Produkte und dazugehörige Auslaugprüfung

Produkt	Code	Beschreibung	Auslaugprüfung
Dachbahnen	DF4	Polyisobutylene	DSLT
	DF6	Ethylen-Vinylacetat-Terpolymer	DSLT
	DF7	EPDM (Herstellung ohne Mercaptobenzothiazol)	DSLT
Lacke	F10	Schwimmbadfarbe (Chlorkautschuk)	DSLT
	F11	Buntlack für Außen (Polyurethandispersion)	DSLT
	F14	Klarlack und Grundierung (Acrylatdispersion)	DSLT
	F16	Weißlack (Acrylatdispersion mit Polyurethandispersion und Alkydharzemulsion)	DSLT
Wood-Plastic-Composite	WPC1	60 % Holz, 35 % HDPE, 5 % Zuschlagstoffe	DSLT
	WPC2	75 % Holzfasern, Polyethylen, Additive, Farbstoffe	DSLT
	WPC3	60 % Naturfasern, 30 % Polyethylen, 10 % Additive	DSLT
Pflasterfugenmörtel	MOE1	2-Komponenten-Fugenmörtel, epoxidharzbasiert	DSLT und Perkolationstest
Korkgranulate	KG1	ohne Recyclat-Anteil	Perkolationstest
	KG2	ohne Recyclat-Anteil	Perkolationstest
	KG3	ohne Recyclat-Anteil	Perkolationstest
Schaumglasschotter	SG1	Produkt mit DIBt-Zulassung	Perkolationstest
	SG2/SG3	Unterschiedliche Korngrößen gemischt	Perkolationstest

3.2 Ergebnisse Ökotoxizitätstests

Die Ergebnisse der Ökotoxizitätstests zu den verschiedenen Produktgruppen sind in nachfolgenden Tabellen zusammengefasst. In rot markiert sind jeweils Tests, die Effekte zeigten. Es wurde jeweils ab der Verdünnungsstufe G2 (1:1-Verdünnung des Eluates mit Testmedium) getestet, da davon ausgegangen wurde, dass die Organismen im unverdünnten Eluat (deionisiertes Wasser) nicht lebensfähig sind. Im Anhang A des Anlagenbandes sind die Einzelergebnisse dokumentiert.

Von den drei untersuchten **Dachbahnen** waren die Eluate in allen Biotests unauffällig (Tabelle 8). Für das EPDM Produkt DF7 wurde zusätzlich zum Eluat 1+2 die Eluatfraktion 8 (von Tag 36 bis 64) getestet, um einen vollständigen Datensatz im Vergleich zum EPDM Produkt DF5, der bereits im Auftrag des UBA getestet wurde, zu erhalten (Burkhardt *et al.* 2020). Da weder Effekte im Eluat 1+2 noch im Eluat 8 der DF7 Dachbahn beobachtet werden konnten, die Dachbahn DF5 hingegen in beiden Fraktionen deutliche Effekte zeigte (LID 12 – 128), führt die alternative Herstellungsweise ohne Mercaptobenzothiazol offensichtlich zu einem umweltverträglicheren Produkt.

Bei den **Lacken** zeigte lediglich das Produkt F14 (Klarlack) Effekte im Algentest (Tabelle 9). Im Fischei-Test wurden deutliche Effekte bei der Entwicklung der Somiten beobachtet. In der Verdünnung 1:3 treten noch bei 90 % der Fischeier Verkrümmungen der Wirbelsäule auf. Dieser Effekt zählt allerdings nicht zu den Auswertekriterien des Tests und somit gilt LID = ≤ 2 .

Die untersuchten **Wood-Plastic-Composites (WPC)** sind bis auf geringe Toxizitäten von LID 6 bei den Produkten WPC1 und WPC2 im Algentest ebenfalls unauffällig (Tabelle 10).

Tabelle 8: Ergebnisse Ökotoxizitätstests Dachbahnen

Angegeben werden Leitfähigkeit (LF) und pH der Eluatproben sowie die ermittelte „lowest ineffective dilution“ (LID)

Produkt	DSL Eluat- fraktion	LF in $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	Alge LIDA	Daphnie LIDD 48 h	Fischei LIDEi	Leucht- bakterien LIDlb	Umu LIDEU	Ames
DF4 (PIB)	1+2	9,9 – 28,1	6,3 – 7,1	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1
DF6 (EVA)	1+2	5,7 – 21,5	6,7 – 7,0	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1
DF7 (EPDM)	1+2	2,8 – 22,6	6,2 – 7,0	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1
DF7 (EPDM)	8	1,4 – 32,2	5,7 – 8,2	3	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1
Blind- wert	1+2	1,3 – 6,2	5,5 – 6,3	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1

Tabelle 9: Ergebnisse Ökotoxizitätstests Lacke

Angegeben werden Leitfähigkeit (LF) und pH der Eluatproben sowie die ermittelte „lowest ineffective dilution“ (LID)

Produkt	DSL Eluat- fraktion	LF in $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	Alge LIDA	Daphnie LIDb 48 h	Fischei LIDei	Leucht- Bakt. LIDlb	Umu LIDEU	Ames
F10 (Schwimm- badfarbe)	1+2	3,0 – 19,8	6,0 – 7,8	2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1
F11 (Buntlack)	1+2	11,6 – 36,0	6,2 – 7,0	2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1
F14 (Klarlack)	1+2	5,3 – 33,2	6,1 – 7,0	12	≤ 2	$\leq 2^*$	≤ 2	$\leq 1,5$	1
F16 (Weißlack)	1+2	6,3 – 10,2	6,1 – 6,8	2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1
Blindwert	1+2	2,9 – 29,3	6,0 – 6,8	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1

*Deutliche Effekte auf die Entwicklung der Somiten (Wirbelsäule) zu erkennen, die allerdings nicht zu den Auswertekriterien zählen. In der Verdünnungsstufe G2 liegt die Häufigkeit von Wirbelsäulenverkrümmungen bei 100%, in der Verdünnungsstufe G3 treten noch bei 90% der Fischeier abnormale Effekte auf.

Tabelle 10: Ergebnisse Ökotoxizitätstests Wood-Plastic-Composites (WPC)

Angegeben werden Leitfähigkeit (LF) und pH der Eluatproben sowie die ermittelte „lowest ineffective dilution“ (LID)

Produkt	DSL Eluat- fraktion	LF in $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	Alge LID _A	Daphnie LID _D 48 h	Fischei LID _{Ei}	Leucht- Bakt. LID _{lb}	Umu LID _{EU}	Ames
WPC1 (Terrassen- fliesen)	1+2	39,7 - 44,5	6,0 - 7,2	6	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1
WPC2 (Terrassen- diele, nuss- braun)	1+2	6,9 - 7,9	5,9 - 6,9	6	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1
WPC3 (Terrassen- diele anth- razit)	1+2	24,9 – 26,3	6,2 - 7,7	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1
Blindwert	1+2	1,2 - 3,4	5,5 - 7,1	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1

Der sowohl im DSLT als auch im Perkolationstest eluierte **Pflasterfugenmörtel MOE1** zeigte hingegen Toxizitäten in allen ökotoxikologischen Tests (Tabelle 11 und Tabelle 12). Dabei wurden LID Werte von bis zu 3072 im Leuchtbakterientest für das DSLT Eluat und bis zu LID 16384 für das Perkolationstest Eluat beobachtet. Die Eluate waren auch mutagen im umu-Test und das Perkolationstest Eluat zeigte eine Zytotox im Ames Fluktuationstest. Das Perkolationstest Eluat zeigte im Vergleich zum DSLT Eluat in allen Tests höhere Effekte. Ein Vergleich der Ergebnisse für die beiden Elutionsverfahren ist nicht direkt möglich, da für verschiedene Volumina des Eluenten in einem Fall der Bezug zur Oberfläche und im anderen Fall zur Masse erfolgt. Vermutlich spielt aber die größere Oberfläche durch die Zerkleinerung des Fugenmörtels für die Anwendung im Perkolationstest und der Transport freigesetzter Stoffe mit der Perkolation des Eluenten dabei eine Rolle. Im Gegensatz dazu nimmt beim DSLT das Material Wasser auf. Die enthaltenen Stoffe müssen dann im feuchten Material zur Oberfläche diffundieren und werden nicht im Wasserstrom transportiert. Unterschiedliches Auslaugen von Stoffen im DSLT bzw. Perkolationstest kann zur Folge haben, dass Bauprodukte, für die im Hinblick auf die ursprünglich vorgesehene Verwendung der DSLT auszuwählen ist, bei einer sekundären Verwendung in granularer Form auch ein Perkolationstest erforderlich wird.

Da das Produkt MOE1 in allen Tests deutliche Effekte zeigte, wurde es als Kandidat für den Ringversuch bewertet und es folgte eine Wiederholungsmessung der Biotests, um die Reproduzierbarkeit dieser zu überprüfen. Dabei zeigte sich eine sehr gute Reproduzierbarkeit trotz der teilweise sehr hohen Toxizitäten der beiden Eluate. Die Ergebnisse der Wiederholungstests sind in Tabelle 11 und Tabelle 12 in Klammern angegeben. Dabei ist zu beachten, dass im ersten Testdurchgang häufig Verdünnungsreihen mit Testung jeder zweiten Verdünnung untersucht wurde, damit der Toxizitätsbereich schneller gefunden werden konnte. Die Wiederholungstests wurden alle mit durchgehender Verdünnungsreihe angesetzt, so dass die LID exakt bestimmt werden konnte. Die Abweichung der LID beträgt bei fast allen Test nur eine Verdünnungsstufe, die häufig durch das Auslassen von Verdünnungsstufen im ersten Test verursacht wurde.

Tabelle 11: Ergebnisse Ökotoxizitätstests Fugenmörtel (DSL)

Angegeben werden Leitfähigkeit (LF) und pH der Eluatproben sowie die ermittelte „lowest ineffective dilution“ (LID).

Produkt	DSL Eluat- fraktion	LF in $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	Alge LID _A	Daphnie LID _D 48 h	Fischei LID _{Ei}	Leucht- Bakt. LID _{lb}	Umu LID _{EU}	Ames
MOE1 (Fugen- mörtel)	1+2	174 – 257	9,2 - 9,4	384 (1536)	96 (64)	12 (8)	3072 (2048)	3 (3)	1
Blindwert	1+2	1,4 – 5,0	5,4 - 7,6	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1

Die in Klammern angegebenen Werte wurden in den Wiederholungsprüfungen bestimmt.

Tabelle 12: Ergebnisse Ökotoxizitätstests Fugenmörtel (Perkolationstest)

Angegeben werden Leitfähigkeit (LF) und pH der Eluatproben sowie die ermittelte „lowest ineffective dilution“ (LID).

Produkt	Perkola- tionstest	LF in $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	Alge LID _A	Daphnie LID _D 48 h	Fischei LID _{Ei}	Leucht- Bakt. LID _{lb}	Umu LID _{EU}	Ames
MOE1 (Fugen- mörtel)	L/S 2	637 – 817	9,5 – 9,7	3072 (3072)	512 (256)	32 (24)	16384 (12288)	6 (6)	1
Blindwert	L/S 2	4,8 – 13,6	5,4 – 7,6	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1

Die in Klammern angegebenen Werte wurden in den Wiederholungsprüfungen bestimmt. Im Amestest evt. Zytotoxizität.

Besonders auffällig sind außerdem die extrem hohen Toxizitäten der drei **Korkgranulate** im Algentest mit LID Werten von 12288 bis 24576 (Tabelle 13). Aus Literaturdaten ist zu entnehmen, dass Kork verschiedene Phenole enthält, die wahrscheinlich für die hohe Toxizität der Eluate verantwortlich sind. Einige Phenole wurden in den Eluaten quantifiziert (siehe Kapitel 3.3). Unterschiede in den analysierten Mengen dieser untersuchten Phenole bewirken keine Unterschiede in den beobachteten Toxizitäten.

Da sich die Korkgranulate aufgrund der starken Färbung der Eluate sowie komplexen, schlecht analysierbaren Zusammensetzung (siehe Analytikteil) weder für eine Ringversuchsprobe noch für die Auslobung mit dem „Blauen Engel“ gut eignen, soll die Produktgruppe der Korkgranulate im Rahmen dieses Forschungsvorhabens nicht weiter untersucht werden. Korkgranulate werden zum Verfüllen von Kunstrasenplätze angeboten, um die für Kunststoffmaterialien beschriebene Freisetzung von Mikroplastik zu vermeiden. Es besteht der Wunsch, einen „Blauen Engel“ für Kunstrasenplätze ohne Mikroplastik zu etablieren. Hierzu hat die Jury Umweltzeichen im Dezember 2021 einen Prüfauftrag vergeben.

Die untersuchten Schaumglasschotter zeigten nur geringfügige Toxizitäten im Algen- sowie im Fischei-Test (Tabelle 14). Aufgrund des sehr niedrigen Gehalts an organischen Substanzen sind die Effekte vermutlich auf anorganische Komponenten zurückzuführen. Die Produktgruppe wird für die weiteren Untersuchungen im AP 3 für den „Blauen Engel“ nicht weiter berücksichtigt. Falls Schaumglasprodukte für Anwendungen mit dem „Blauen Engel“ in Erwägung gezogen werden, sollten weitere Produkte unterschiedlicher Herkunft auf die Freisetzung von umweltschädlichen Substanzen untersucht werden.

Tabelle 13: Ergebnisse Ökotoxizitätstests Korkgranulate

Angegeben werden Leitfähigkeit (LF) und pH der Eluatproben sowie die ermittelte „lowest ineffective dilution“ (LID)

Produkt	Perkolationstest	LF in $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	Alge LID _A	Daphnie LID _D 48 h	Fischei LID _{Ei}	Leucht-Bakt. LID _{lb}	Umu LID _{EU}	Ames
KG1	L/S 2	573 - 599	4,2 - 4,6	12288	24	≤ 2	24	6	1*
KG2	L/S 2	568 - 620	4,4 - 5,0	24576	16	3	24	$\leq 1,5$	2
KG3	L/S 2	411 - 437	4,3 - 4,8	12288	24	≤ 2	24	$\leq 1,5$	1*
Blindwert	L/S 2	4,8 - 13,6	5,4 - 7,6	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1

* Die Induktion in der Verdünnungsstufen G1 war in zwei Tests etwas erhöht. Die zweifache Basislinie (Basislinie = Mittelwert Kontrollen + Standardabweichung) wurde nicht überschritten, daher erfolgt keine Einstufung als mutagen.

Tabelle 14: Ergebnisse Ökotoxizitätstests Schaumglasschotter

Angegeben werden Leitfähigkeit (LF) und pH der Eluatproben sowie die ermittelte „lowest ineffective dilution“ (LID)

Produkt	Perkolationstest	LF $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	Alge LID _A	Daphnie LID _D 48 h	Fischei LID _{Ei}	Leucht-Bakt. LID _{lb}	Umu LID _{EU}	Ames
SG1	L/S 2	105,8 – 121,3	9,5 – 9,9	4	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1
SG2 + SG3	L/S 2	365 – 375	9,9 – 10,1	3	≤ 2	3	≤ 2	$\leq 1,5$	1
Blindwert	L/S 2	4,8 – 13,6	5,4 – 7,6	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1

Es handelt sich um denselben Blindwert wie der für MOE1 (vgl. Tabelle 12). Die Versuche wurden parallel durchgeführt.

3.3 Ergebnisse chemische Basisanalytik

Die vollständigen Ergebnisse der chemischen Basisanalytik sind tabellarisch in einem nicht veröffentlichten Dokumentationsband dargestellt, während an dieser Stelle nur eine zusammenfassende Darstellung mit Hinweis auf auffallende Ergebnisse erfolgt. Dabei werden alle gemessenen Parameter ohne Wertung hinsichtlich umweltschädlicher Effekte berücksichtigt.

Die **TOC**-Werte sind am geringsten im DSLT mit den Dachbahnen (unter 1 mg/L). Für DSLT-Eluate der Lacke und Wood-Plastic-Composites sind die Werte etwas höher (zwischen 5 mg/L und 23 mg/L). Für das Eluat des Perkolationstests mit Schaumglasschotter liegen die TOC-Werte ebenfalls bei ca. 5 mg/L. Deutlich höher sind die Werte für den Pflasterfugenmörtel (ca. 430 mg/L im DSLT und ca. 1300 mg/L im Perkolationstest) und für die Korkgranulate (ca. 850 mg/L bis 2200 mg/L). **TN**-Werte wurden nur für ausgewählte Produkte bestimmt. Es wurden insbesondere aus dem Pflasterfugenmörtel stickstoffhaltige Verbindungen ausgelaugt, in geringerem Maße auch aus einem der Korkgranulate.

Die **pH-Werte** der Eluate liegen bei den Dachbahnen, Lacken und Wood-Plastic-Composites zwischen pH 6 und pH 8, während sie beim Pflasterfugenmörtel und Schaumglasschotter auf ca. pH 9 ansteigen und bei den Korkgranulaten auf Werte zwischen pH 4,6 und 4,9 abfallen.

Bei den Eluaten des Pflasterfugenmörtels und der Korkgranulate wurden vergleichsweise hohe **Leitfähigkeits- und Trübungswerte** bestimmt.

Fluorid wurde aus dem Pflasterfugenmörtel (ca. 0,9 mg/L im DSLT; 0,1 mg/L im Perkolations-test), aus den Korkgranulaten (ca. 0,2 mg/L bis 2,0 mg/L) und aus den Schaumglasschottern (ca. 1 mg/L) ausgelaugt. **Chloridgehalte** zwischen 1 mg/L und 26 mg/L wurden bei den Eluaten aus zwei Wood-Plastic-Composites, dem Pflasterfugenmörtel und einem Schaumglasschotter be-stimmt. Aus dem Pflasterfugenmörtel und den Korkgranulaten wurde **Bromid** ausgelaugt (0,6 mg/L bis ca. 2 mg/L). Vergleichsweise hohe **Phosphatwerte** (34 mg/L bis 50 mg/L) wurden bei den Korkgranulaten gemessen. Die **Sulfatwerte** liegen bei einigen Produkten (einer Dach-bahn, zwei Lacken, einem Wood-Plastic-Composite, dem Pflasterfugenmörtel, den Korkgranula-ten und dem Schaumglasschotter) zwischen 1 mg/L und 6,5 mg/L, bei den übrigen Produkten darunter.

Bei den Dachbahnen sind die Werte für die als Kationen nachgewiesenen Elemente unauffällig, bis auf etwas erhöhte Werte für **Zink** (ca. 30 µg/L bis 90 µg/L) und **Calcium** (0,5 mg/L bis 1,8 mg/L).

Bei zwei Lacken wurden vergleichsweise hohe Werte für **Natrium** (1 mg/L bis 2 mg/L) und **Schwefel** (ca. 1 mg/L) gemessen. Bei den beiden anderen Lacken waren die Werte für **Kupfer** etwas erhöht (ca. 2 µg/L) und bei drei Lacken lagen die Werte für **Zink** zwischen 8 µg/L und 22 µg/L.

Bei einem Wood-Plastic-Composite wurden **Kupfer** (110 µg/L) und **Zink** (40 µg/L) ausgelaugt. Ansonsten wurden in den Eluaten – unterschiedlich auf die drei untersuchten Produkte verteilt – **Kalium** (ca. 2 mg/L bis 4 mg/L), **Calcium** (ca. 2,5 mg/L), **Natrium** (ca. 1 mg/L bis 2 mg/L), **Schwefel** (ca. 0,2 mg/L bis 0,5 mg/L), **Magnesium** (ca. 0,1 mg/L bis 0,4 mg/L), **Phosphor** (ca. 20 µg/L bis 80 µg/L), **Silizium** (ca. 40 µg/L bis 50 µg/L) **Strontium** (ca. 7 µg/L) und **Mangan** (ca. 3 µg/L bis 7 µg/L) gefunden.

Für den Pflasterfugenmörtel wurden sowohl beim DSLT als auch beim Perkolations-test eine Reihe von Kationen in den Eluaten nachgewiesen: **Schwefel** (35,9 mg/L im DSLT bzw. 91,8 mg/L im Perkolations-test), **Natrium** (6,3 mg/L bzw. 19,2 mg/L), **Calcium** (2,2 mg/L bzw. 5,1 mg/L), **Magnesium** (1,2 mg/L bzw. 2,2 mg/L), **Kalium** (0,6 mg/L bzw. 3,1 mg/L), **Silizium** (812 µg/L bzw. 46 µg/L), **Zink** (105 µg/L bzw. 236 µg/L), **Strontium** (47 µg/L bzw. 104 µg/L), **Kupfer** (7,9 µg/L bzw. 39 µg/L), **Blei** (3,9 µg/L bzw. 6,7 µg/L), **Mangan** (3,2 µg/L bzw. 41 µg/L) und **Arsen** (0,15 µg/L bzw. 0,78 µg/L). **Bor** (1,7 mg/L), **Aluminium** (1,5 mg/L), **Molybdän** (4,8 µg/L), **Cobalt** (2,5 µg/L) und **Vanadium** (2,8 µg/L) wurden nur im Eluat aus dem Perkolations-test gefunden, während **Selen** (1,9 µg/L) etwas oberhalb der Bestimmungsgrenze nur im DSLT nachgewiesen wurde. Im allgemeinen Trend sind die gemessenen Konzentrationen in den Elua-ten vom Perkolations-test höher als in Eluaten vom DSLT.

Auch in den Eluaten der Korkgranulate wurden viele Elemente detektiert, wobei die Resultate zwischen den drei Produkten variierten. Folgende Kationen wurden in den Eluaten nachgewie-sen: **Kalium** (133 mg/L bis 193 mg/L), **Calcium** (11,1 mg/L bis 22,6 mg/L), **Natrium** (13,2 mg/L bis 18,4 mg/L), **Phosphor** (14,2 mg/L bis 17,6 mg/L), **Magnesium** (2,5 mg/L bis 4,9 mg/L), **Schwefel** (2,3 mg/L bis 2,7 mg/L), **Silizium** (1,2 mg/L bis 1,5 mg/L), **Barium** (1,0 mg/L bis 1,4 mg/L), **Aluminium** (0,49 mg/L bis 0,96 mg/L), **Mangan** (0,32 mg/L bis 0,93 mg/L), **Eisen** (0,18 mg/L bis 0,72 mg/L), **Bor** (0,58 mg/L bis 0,71 mg/L), **Strontium** (53 µg/L bis 110 µg/L), **Zink** (39 µg/L bis 78 µg/L), **Kupfer** (34 µg/L bis 60 µg/L), **Vanadium** (1,8 µg/L bis 3,8 µg/L), **Blei** (1,7 µg/L bis 3,8 µg/L), **Arsen** (0,7 µg/L bis 1,3 µg/L) und **Thallium** (0,3 µg/L bis 1,1 µg/L).

Für Kork sind verschiedene Phenole als wasserlösliche, extrahierbare Stoffe beschrieben, die an-tibakterielle und insektizide Effekte haben können und den Pflanzen als natürliche Abwehrstoffe dienen (Aroso *et al.* 2017). Teilweise wurden diese auch bei der qualitativen Analyse der Eluate

gefunden (siehe Kapitel 3.4). Deshalb wurden ausgewählte Phenole in den Eluaten der Perkulationsversuche quantifiziert. Die Phenolgehalte unterschieden sich für die drei untersuchten Produkte (siehe Tabelle 6).

Tabelle 15: Konzentration ausgewählter Phenole in Eluaten der Korkgranulate KG1, KG2 und KG3

Substanz	CAS-Nummer	KG 1 in mg/L	KG 2 in mg/L	KG 3 in mg/L
Gallussäure	149-91-7	9,9	6,1	1,0
Esculetin	305-01-1	0,48	0,42	n.b.
Ellagsäure	476-66-4	11,0	21,0	2,4
Coniferylaldehyd	458-36-6	n.b.	n.b.	n.b.

In den Eluaten der beiden Schaumglasschotter wurden folgende Elemente nachgewiesen: **Natrium** (16 mg/L bzw. 60 mg/L), **Silizium** (11 mg/L bzw. 25 mg/L), **Calcium** (2,2 mg/L bzw. 2,6 mg/L), **Kalium** (0,6 mg/L bzw. 1,8 mg/L), **Schwefel** (0,6 mg/L bzw. 1,8 mg/L), **Bor** (0,6 mg/L bzw. 0,7 mg/L), **Magnesium** (0,5 mg/L bzw. 0,6 mg/L), **Arsen** (178 µg/L bzw. 186 µg/L), **Antimon** (31 µg/L bzw. 36 µg/L), **Phosphor** (22 µg/L bzw. 55 µg/L), **Molybdän** (3,3 µg/L bzw. 14 µg/L), **Strontium** (3,3 µg/L bzw. 4,1 µg/L), **Cadmium** (2,5 µg/L bzw. 3,3 µg/L), **Selen** (1,8 µg/L bzw. 4,5 µg/L), **Blei** (1,2 µg/L bzw. 1,7 µg/L).

3.4 Ergebnisse Identifizierung von Stoffen

Insgesamt wurden folgende Proben auf organische Substanzen hin untersucht:

- DF4 – Dachfolie
- DF6 – Dachfolie
- DF7 – Dachfolie
- DF7 – Dachfolie (zusätzliches Eluat 8)
- F14 – Klarlack
- WPC1 – Terrassenfliesen
- WPC2 – Terrassenfliesen
- MOE1 – Fugenmörtel (DSLIT)
- MOE1 – Fugenmörtel (Perkolationstest)
- KG1 – Korkgranulate
- KG2 – Korkgranulate
- KG3 – Korkgranulate

- SGS1 – Schaumglasgranulat
- SGS2 + SGS3 – Schaumglasschotter

Das Screening mit den drei Methoden (GC-MS-Screening, LC-QTOF und LC-DAD) wurde für alle Proben durchgeführt. Die Ergebnisse wurden nach dem beim Projekttreffen vom 03.04.20 abgestimmten Vorschlag in Form einer vereinfachten Ergebnis-Tabelle dargestellt. Dabei sollten die detektierten Substanzen (GC- sowie LC-Ergebnisse) nach ihrer molaren Masse als primäres Ordnungskriterium sortiert und in einer Tabelle kombiniert werden. Die molare Masse wurde gewählt, weil diese bei einem positiven Treffer für beide Verfahren identisch ist, dagegen unterscheiden sich auf Grund der Ionisierungsverfahren die Ionen der GC („In-source“-Fragmente) und der LC (Verlust bzw. Addukt eines Protons, aber ansonsten intaktes Molekül) sehr deutlich. Die komplexen Tabellen zu den analytischen Spezifika sind im Dokumentationsband dargestellt. In den nachfolgenden Tabellen werden die in den verschiedenen Produktgruppen identifizierten Substanzen und ihre gefahrstoffrechtliche Einstufung (soweit vorhanden) dargestellt.

Teilweise sind die Substanzen von vorneherein auf Grund ihrer physiko-chemischen Eigenschaften nicht mit der LC-Analytik erfassbar. Dennoch zeigte die Suspected-Target-Analytik einige positive Treffer, welche durch das *a priori*-GC-Screening bestätigt wurden. Die beiden Datenbanken basieren auf einer NIST-Liste, welche bei der GC in einer standardisierten Referenzdatenbank umgesetzt ist, welche geräte-, hersteller- und methodenunabhängig ist und somit die Abgleichergebnisse eine hohe Sicherheit bei der Identifizierung haben. Dagegen gibt es eine solche Standardisierung bei der LC nicht, und somit ist jedes Fragmentierungsmuster beeinflusst durch die Methodeneinstellungen und auch gerätespezifisch. Dadurch ist ein Abgleichergebnis der LC-Analytik mit einer höheren Unsicherheit behaftet.

In den drei letzten Spalten der Tabellen werden die H-Sätze zu Umwelt- und Gesundheitsgefahren, die Aufnahme unter REACH und die dort angegebene Produktionsmenge gelistet.⁹ Die Beschaffung dieser Informationen hat die BAM übernommen. Insbesondere über die H-Sätze kann beim Auftreten von positiven Effekten in den Tox-Tests ein Link zwischen der chemischen Analytik und der Wirkung hergestellt werden. In Bezug auf eine Quantifizierung von Verbindungen in solchen Proben über eine Target-Analytik können Einträge mit H-Sätzen priorisiert werden.

Auf den folgenden Seiten werden für alle untersuchten Proben in Tabelle 16 bis Tabelle 29 die kombinierten Ergebnisse gezeigt. Eine Einordnung der Ergebnisse folgt dann im Anschluss an die Tabellen.

Tabelle 16: Ergebnisse zur Probe: Dachfolie DF4 (PIB)

#	Substanzname	CAS	H-Sätze	REACH	Produktion in t/a
1	Octanoic acid	124-07-2	H314, H412	ja	10000 - 100000
2	2,3-dihydro-N-methyl-1H-Inden-2-amine	24445-44-1		nein	
3	2-(Benzyloxy)propanal	53346-05-7		nein	
4	p-Toluenesulfonic acid	104-15-4	H314	ja	10000 - 100000
5	2,4-Bis(1,1-dimethylethyl)-phenol	96-76-4	H315, H318,	ja	100 - 1000

⁹ https://de.wikipedia.org/wiki/H- und_P-S%C3%A4tze (letzter Zugriff 07.03.2022)

#	Substanzname	CAS	H-Sätze	REACH	Produktion in t/a
			H410, H411		
6	4-(1,1,3,3-Tertamethylbutyl)phenol	140-66-9	H315, H318, H410	ja	10000 - 100000
7	2,6-Di-tert-butyl-4-hydroxymethyl-phenol	88-26-6	H315, H319, H335, H412	ja	0 – 10
8	3,5-Di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldehyde	1620-98-0		nein	
9	3,5-Di-tert-butylbenzoic acid	16225-26-6		nein	
10	Butyl isobutyl glutarate	-			
11	Diisobutyl glutarate	71195-64-7		nein	
12	3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenone	14035-33-7	H412	nein	
13	Tetrapropylene glycol (PPG-4)	-			
14	p-Anisil	1226-42-2		nein	
15	7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro[4.5]deca-6,9-diene-2,8-dione	82304-66-3		nein	
16	Dibutyl phthalate	84-74-2	H360, H400, H410	ja	1000 - 10000
17	Diisobutylphthalat	84-69-5	H360, H410	ja	0 – 10
18	Bis(phenoxyethoxy)methane	13879-32-8		nein	
19	Metilox	6386-38-5	H411	ja	10 – 100
20	13-Hydroxyoctadecadienoic acid	10219-69-9		nein	
21	Coronaric acid	16833-56-0		nein	
22	Decylbenzenesulfonic acid	140-60-3		nein	
23	Ricinoleic acid	141-22-0		nein	
24	2,4-Ditert-butylphenyl 5-hydroxypentanoate	166273-38-7		nein	
25	Octaethylene glycol (PEG-8)	488-69-7		nein	
26	Nonaethylene glycol (PEG-9)	5117-19-1		nein	
27	Decaethylene glycol (PEG-10)	5579-66-8		nein	
28	Undecaethylene glycol (PEG-11)	6809-70-7		nein	
29	Dodecaethylene glycol (PEG-12)	6790-09-6		nein	

Tabelle 17: Ergebnisse zur Probe: Dachfolie DF6 (EVA)

#	Substanzname	CAS	H-Sätze	REACH	Produktion in t/a
1	Acetophenon	98-86-2		ja	10000 - 100000
2	Ethyl-1-hexanol	104-76-7		ja	100000 - 1000 000
3	Benzothiazol	95-16-9		ja	10 - 100
4	Terpineol	98-55-5		ja	100 - 1000
5	Oxononanal	-			
6	Propylheptanol	10042-59-8	H412	ja	10000+
7	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	128-37-0	H410	ja	10000 - 100000
8	2-Hydroxychalcone	42224-53-3		nein	
9	Decylbenzenesulfonic acid	140-60-3		nein	
10	Ricinoleic acid	141-22-0		nein	
11	2,4-Ditert-butylphenyl 5-hydroxypentanoate	166273-38-7		nein	

Tabelle 18: Ergebnisse zur Probe: Dachfolie DF7 (EPDM)

#	Substanzname	CAS	H-Sätze	REACH	Produktion in t/a
1	Ethyl-1-hexanol	104-76-7		ja	100000 - 1000 000
2	Tert-Butylphenol (Stellungsisomer unklar)	-			
3	Cyclododecanon	830-13-7	H411	ja	10 – 100
4	Di-tert-Butylphenol (Stellungsisomer unklar)	-			
5	D_6-tert-Butyl-4-methylcoumarin	17874-32-7		nein	
6	4-tert-Octyl-o-cresol	2219-84-3	H413	nein	
7	Butylated hydroxytoluene	128-37-0	H410	ja	10000 - 100000
8	Farnesal	19317-11-4		nein	
9	Hexapropylene glycol (PPG-6)	74388-92-4		nein	
10	Heptapropylene glycol (PPG-7)	14362-16-4		nein	

Tabelle 19: Ergebnisse zur Probe: Dachfolie DF7 (EPDM) – Wiederholung mit Eluat nach 30 Tagen

#	Substanzname	CAS	H-Sätze	REACH	Produktion in t/a
1	2-tert-Butylphenol	88-18-6	H411	ja	100 - 1 000
2	4-Tert-Butylphenol	98-54-4	H410	ja	10000 - 100000
3	Phenylglyoxylic acid	611-73-4		nein	
4	4-tert-Butyl-2-Methylphenol	98-27-1		nein	
5	Cyclododecanone	830-13-7	H411	ja	10 – 100
6	Di-tert-Butylphenol	-			
7	6-tert-Butyl-4-methylcoumarin	17874-32-7		nein	
8	2,3-Cyclododecenopyridin	6571-43-3		nein	
9	Butylated hydroxytoluene	128-37-0	H410	ja	10000 - 100000
10	2-Methyl-4-tert-octylphenol	2219-84-3	H413	nein	
11	Farnesal	19317-11-4		nein	
12	4-tert-Octyl-o-cresol	2219-84-3		nein	
13	2,6-Di-tert-butyl-4-hydroxymethylphenol	88-26-6	H315, H319, H335, H412	ja	0 – 10
14	7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro[4.5]deca-6,9-dien-2,8-dion	82304-66-3		nein	
15	3,5-Di-tert-Butyl-4-hydroxyphenylpropansäure	20170-32-5		nein	
16	Lauric acid diethanolamide	120-40-1	H411	ja	> 100
17	Pentapropylene glycol (PPG-5)	21482-12-2		nein	
18	Hexapropylene glycol (PPG-6)	74388-92-4		nein	
19	Heptapropylene glycol (PPG-7)	14362-16-4		nein	
20	Octapropylene glycol (PPG-8)	25322-69-4			
21	Nonapropylene glycol (PPG-9)	25322-69-4		ja	10000 - 100000

Tabelle 20: Ergebnisse zur Probe: Lack F14 (Klarlack)

#	Substanzname	CAS	H-Sätze	REACH	Produktion in t/a
1	Benzoessäure	65-85-0	H315,H318 , H372	ja	100000 - 1000000
2	2,2-Dimethyl-4-pentenoic acid	16386-93-9		nein	
3	2-Phenoxyethanol	122-99-6	H302, H319	ja	10000 - 100000
4	Octansäure	124-07-2	H314, H412	ja	10000 - 100000
5	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol	144-19-4	H319	ja	100 - 1 000
6	Benzylisothiazolinon/ Benzisothiazolinon	2634-33-5	H302, H315, H318, H317, H400, H411	ja	100 - 1000
7	Tetraethylenglycol (PEG-4)	112-60-7		ja	100 - 1000
8	Dodeca-2(E),4(E)-dienoic acid	24738-48-5		nein	
9	Octylmethacrylat	2157-01-9	H314, H319, H335	ja	10 - 100
10	2-Ethylhexylmethacrylat	688-84-6	H315, H319, H335, H412	ja	1000 - 10000
11	N-Butyl-4-chlorbenzamid	1455-99-8		nein	
12	3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpenty-lisobutytrat	77-68-9		nein	
13	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol 1-isobutyrate	25265-77-4		ja	10000 - 100000
14	3-Ethyl-5-methylphenyl trifluoracetate	-			
15	3,5-Di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldehyd	37942-07-7	H315, H319, H335	ja	Intermediate Use Only
16	Tri(propylene glycol) butyl ether (PPG-3 butyl ether)	55934-93-5		ja	1000+
17	p-Anisil	1226-42-2		nein	
18	Dibutylphthalat	84-74-2	H360, H400, H410	ja	1000 - 10000
19	Diisobutylphthalat	84-69-5	H360, H410	ja	0 – 10

#	Substanzname	CAS	H-Sätze	REACH	Produktion in t/a
20	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentadienol diisobutyrate	6846-50-0	H361, H412	ja	1000 - 10000
21	4,8,12,16-Tetraoxaeicosan-1-ol	-			
22	Heptaethylglycol	5617-32-3		nein	
23	Tri(3-chloropropyl) phosphate	1067-98-7		nein	
24	Octaethylglycol	5117-19-1		nein	
25	D-Fructose 1,6-bisphosphate	488-69-7		nein	
26	Hexapropylene glycol (PPG-6)	25322-69-4		ja	1000 - 100000
27	Octaethylene glycol (PEG-8)	25322-68-3		ja	100 - 1000
28	Nonaethylene glycol (PEG-9)	3386-18-3		nein	
29	Dioctyl sulfosuccinate	577-11-7	H315, H318	ja	10000+
30	Hexapropylene glycol monobutyl ether (PPG-6 butyl ether)	-			
31	Heptapropylene glycol (PPG-7)	25322-69-4		ja	10000 - 100000
32	Decaethylene glycol (PEG-10)	5579-66-8		nein	
33	Heptapropylene glycol monobutyl ether (PPG-7 butyl ether)	-			
34	Octapropylene glycol (PPG-8)	25322-69-4		ja	10000 - 100000
35	Octapropylene glycol monobutyl ether (PPG-8 butyl ether)	-			
36	Nonapropylene glycol (PPG-9)	25322-69-4		ja	10000 - 100000
37	Decapropylene glycol (PPG-10)	25322-69-4		ja	10000 - 100000
38	Undecapropylene glycol (PPG-11)	25322-69-4		ja	10000 - 100000
39	Dodecapropylene glycol (PPG-12)	25322-69-4		ja	10000 - 100000

Tabelle 21: Ergebnisse zur Probe: Wood-Plastic-Composite WPC1 (Terrassenfliesen)

#	Substanzname	CAS	H-Sätze	REACH	Produktion in t/a
1	Pyrrolaldehyd	1003-29-8		nein	
2	Acetylpyrrol	1072-83-9		nein	
3	Caprolactam	105-60-2		ja	1000000 - 10000000
4	Hexansäure	142-62-1			
5	Hydroxybenzaldehyd	90-02-8	H411	ja	10 - 100 t
6	Benzoessäure	65-85-0	H315,H318 , H372	ja	100000 - 1000000
7	Hydroxybenzaldehyd	123-08-0		ja	10 – 100
8	4-Methoxyphenol	150-76-5		ja	100 - 10000
9	Ethylhexansäure	149-57-5		ja	10000 - 100000
10	Phenyl-2-propensäure	621-82-9		nein	
11	2-(4-Methylphenyl)-2-propanol	1197-01-9		nein	
12	2-Methoxy-4-vinylphenol	7786-61-0		nein	
13	4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd	121-33-5		ja	1000 - 10000
14	Dimethoxyphenol	91-10-1		ja	Intermediate Use Only
15	N,N-Dibutylformamid	761-65-9	H412	ja	10 - 100
16	Pentandisäuredimethylester	1119-40-0		ja	1 000+
17	Acetylacetophenon	1009-61-6		nein	
18	2-Methoxy-4-allylphenol	97-53-0		ja	1000 - 1000
19	2-Methoxy-4-propylphenol	2785-87-7		ja	10 – 100
20	3-Methoxy-4-hydroxyacetophenon	498-02-2		nein	
21	2,6-Dimethoxy-p-benzochinon	530-55-2		nein	
22	Dimethoxyhydrochinon	15233-65-5		nein	
23	Dekansäure	334-48-5	H412	ja	10000 - 100000
24	Hexandisäuredimethylester	627-93-0		ja	1000 - 10000
25	1-[4-(1-hydroxy-1-methylethyl)phenyl]-ethanon	54549-72-3		nein	
26	(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propen-1-on	2983-65-5		nein	
27	3-Methoxy-4-hydroxycinnamaldehyd	458-36-6		nein	
28	4-Hydroxy-3-methoxyphenylpropan-2-on	2503-46-0		nein	

#	Substanzname	CAS	H-Sätze	REACH	Produktion in t/a
29	3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd	134-96-3		ja	Intermediate Use Only
30	Trimethoxyphenol	642-71-7		nein	
31	Dodeca-2(E),4(E)-dienoic acid	24738-48-5		nein	
32	3,5-Dimethoxy-4-hydroxyacetophenon	2478-38-8		nein	
33	Dodekansäure	143-07-7		ja	10000 - 100000
34	Isophorone diisocyanate	4098-71-9	H411	ja	10000 - 100000
35	Diethyl phthalate	84-66-2		ja	1000 - 10000
36	Bisphenol A	80-05-7	H411	ja	100000 - 1000 000
37	3,5-Di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldehyd	37942-07-7	H315, H319, H335	ja	Intermediate Use Only
38	2,6-Di-tert-butyl-4-hydroxymethylphenol	88-26-6	H315, H319, H335, H412	ja	0 – 10
39	Methyl 2-cyano-3-(2,3-dihydro-2-methyl-1H-indol-1-yl)acrylat	22560-84-5		nein	
40	Pentandisäurebutylisobutylester/Butyl isobutyl glutarate	-			
41	Hexadekansäure	57-10-3		ja	10000 - 100000
42	Dibutyl phthalate	84-74-2	H360, H400, H410	ja	1000 - 10000
43	Diisobutylphthalat	84-69-5	H360, H410	ja	0 – 10
44	Oktadekansäure	57-11-4		ja	10000 - 100000
45	Terephthalic acid di(2-chloroethyl) ester	1026-93-3		nein	
46	Pentapropylene glycol (PPG-5)	21482-12-2		nein	
47	Hexapropylene glycol (PPG-6)	74388-92-4		nein	
48	Heptapropylene glycol (PPG-7)	14362-16-4		nein	
49	Octapropylene glycol (PPG-8)	25322-69-4		ja	10000 - 100000
50	Nonapropylene glycol (PPG-9)	25322-69-4		ja	10000 - 100000
51	Decapropylene glycol (PPG-10)	25322-69-4		ja	1000 - 100000
52	Undecapropylene glycol (PPG-11)	25322-69-4		ja	10000 - 100000
53	Dodecapropylene glycol (PPG-12)	25322-69-4		ja	10000 - 100000

Tabelle 22: Ergebnisse zur Probe: Wood-Plastic-Composite WPC2 (Terrassenfliesen, nussbraun)

#	Substanzname	CAS	H-Sätze	REACH	Produktion in t/a
1	Hexanal	66-25-1		ja	100 - 1 000
2	Caprolactam	105-60-2		ja	1000000 - 10000000
3	Dihydrobenzofuran	496-16-2		ja	Intermediate Use Only
4	Benzoessäure	65-85-0	H315, H318, H372	ja	100000 - 100000
5	Hydroxybenzaldehyd	123-08-0		ja	10 - 100
6	4-Methoxyphenol	150-76-5		ja	100 - 10000
7	2-Octenal	2548-87-0		nein	
8	1-Methoxy-2-propyl acetat	108-65-6		ja	10000 - 100000
9	Phenoxyethanol	122-99-6	H302, H319	ja	10000 - 100000
10	Ethylhexansäure	149-57-5		ja	10000 - 100000
11	2-Methyl-5-hydroxybenzofuran	6769-56-8		nein	
12	2-Methoxy-4-vinylphenol	7786-61-0		nein	
13	4-Hydroxy-2-methylacetophenone	875-59-2		nein	
14	2-(4-Methylphenyl)-2-propanol	1197-01-9		nein	
15	2-Pinen-4-on	80-57-9		nein	
16	3-Phenoxy-1-Propanol	6180-61-6		nein	
17	4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd	121-33-5		ja	1000 - 10000
18	Terpinol	98-55-5		ja	100 - 1000
19	Butoxyethoxyethanol	112-34-5		ja	1000 - 100000
20	Acetylacetophenon	1009-61-6		nein	
21	2-(Benzyloxy)propanal	53346-05-7		nein	
22	2-Methoxy-4-propylphenol	2785-87-7		ja	10 – 100
23	3-Methoxy-4-hydroxyacetophenon	498-02-2		nein	
24	Hydroxycarvotanacetone	7712-46-1		nein	
25	Decalacton	706-14-9		ja	100 - 1000
26	4-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-1-methyl-cyclohexanol	80-53-5		ja	Intermediate Use Only
27	Dekansäure	334-48-5	H412	ja	10000 - 100000

#	Substanzname	CAS	H-Sätze	REACH	Produktion in t/a
28	Oxononansäure	2553-17-5		nein	
29	1-[4-(1-hydroxy-1-methylethyl)phenyl]-ethanon	54549-72-3		nein	
30	(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propen-1-on	2983-65-5		nein	
31	3-Methoxy-4-hydroxycinnamaldehyd	458-36-6		nein	
32	4-Hydroxy-3-methoxy-benzenprop- anol	2305-13-7		nein	
33	3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd	134-96-3		ja	Intermediate Use Only
34	2,4'-Dihydroxy-3'-methoxyaceto- phenon	18256-48-9		nein	
35	3-Hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxy- phenyl)-1-propanon	2196-18-1		nein	
36	Butoxyethoxyethylacetat	124-17-4		ja	10000 - 100000
37	Hexansäureanhydrid	2051-49-2		ja	Intermediate Use Only
38	Glycerintriacetat	102-76-1		ja	10000 - 100000
39	Diethyl phthalate	84-66-2		ja	1000 - 10000
40	Diisopropyl adipat	6938-94-9		ja	100 - 1000
41	2,6-Di-tert-butyl-4-hydroxymethyl- phenol	88-26-6	H315, H319, H335, H412	ja	0 - 10
42	7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro[4.5]deca- 6,9-diene-2,8-dione	82304-66-3		nein	
43	Dibutyl phthalate	84-74-2	H360, H400, H410	ja	1000 - 10000
44	Diisobutylphthalat	84-69-5	H360, H410	ja	0 - 10
45	Bis(phenoxyethoxy)methane	13879-32-8		nein	

Tabelle 23: Ergebnisse zur Probe: Fugenmörtel MOE1 – DSLT-Test

#	Substanzname	CAS	H-Sätze	REACH	Produktion in t/a
1	Benzaldehyd	100-52-7	H302	ja	10000 - 100000
2	Benzylalkohol	100-51-6	H302, H332	ja	10000 - 100000
3	Methylphenol	95-48-7	H412, H301, H311, H314	ja	10000 - 100000
4	2-Phenylacetamide	103-81-1	H302, H319	nein	
5	3-Propionylperazine	1570-48-5	H302, H312, H332, H315, H319, H335	nein	
6	Propylphenol	644-35-9	H302, H312, H315, H319, H332, H335	nein	
7	Octansäure	124-07-2	H412, H314	ja	10000 - 100000
8	o-Propylanisol	13629-73-7		nein	
9	4-tert-Butylphenol	98-54-4	H410, H315, H318, H361f	ja	10000 - 100000
10	N,N-Dibutylformamid	761-65-9	H412	ja	10 – 100
11	2-Phenylbutyric acid	90-27-7	H302	ja	
12	3-Phenylbutyric acid	4593-90-2		nein	
13	2-(Benzyloxy)propanal	53346-05-7		nein	
14	2-Mercaptobenzothiazole	149-30-4	H410, H317	ja	1000 - 10000
15	Benzylphosphonic acid	6881-57-8		nein	
16	p-Toluenesulfonic acid	104-15-4		ja	100 - 1000
17	2-(Benzylmethylamino)ethanol N-oxide	15831-63-7	H302	nein	
18	Tripropylene glycol (PPG-3)	-			
19	Tetraethylene glycol (PEG-4)	112-60-7		ja	100 - 1000

#	Substanzname	CAS	H-Sätze	REACH	Produktion in t/a
20	3,4-Dihydroxymandelic acid	775-01-9		nein	
21	Sebacic acid	111-20-6		ja	10000 - 100000
22	Laurylguanidine	112-65-2		nein	
23	7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro[4.5]deca- 6,9-diene-2,8-dione	82304-66-3		nein	
24	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	6846-50-0	H412, H361	ja	1000 - 10000
25	Benzyldodecyldimethylammonium ca- tion	7281-04-1	Biozidbe- standteil	Nein	
26	Pentapropylene glycol (PPG-5)	21482-12-2		nein	
27	Prostaglandin A1 methyl ester	26771-94-8		nein	
28	2-Ethylhexyl maleate	142-16-5	H410, H373	ja	1000 - 10000
29	Bis(2-ethylhexyl)-(2E)-2-butendioat	141-02-6	H411	ja	1000 - 1000
30	Decamethylcyclopentasiloxane	541-02-6		ja	10000 - 100000
31	Decapropylene glycol (PPG-10)	25322-69-4		ja	10000 - 100000

Tabelle 24: Ergebnisse zur Probe: Fugenmörtel MOE1 – Säulen-Versuch

#	Substanzname	CAS	H-Sätze	REACH	Produktion in t/a
1	Benzaldehyd	100-52-7	H302	ja	10000 - 100000
2	Benzylalkohol	100-51-6	H302, H332	ja	10000 - 100000
3	Methylphenol	95-48-7	H412, H301, H311, H314	ja	10000 - 100000
4	2-Butoxyethanol	111-76-2	H302, H312, H332, H315, H319	ja	100000 - 1000 000
5	4-tert-Butylphenol	98-54-4	H410, H315, H318, H361f	ja	10000 - 100000
6	N,N-Dibutylformamid	761-65-9	H412	ja	10 – 100
7	2-(Benzyloxy)propanal	53346-05-7	H410, H411, H315, H318	nein	
8	2-Phenylbutyric acid	90-27-7	H302	ja	Intermediate Use Only
9	3-Phenylbutyric acid	4593-90-2		nein	
10	Glycidyl-2-methylphenylether	2210-79-9	H411, H341, H315, H317	ja	1000+
11	2-Mercaptobenzothiazole	149-30-4	H410, H317	ja	1000 - 10000
12	Benzylphosphonic acid	6881-57-8		nein	
13	p-Toluenesulfonic acid	104-15-4		ja	100 - 1000
14	2-(Benzylmethylamino)ethanol N-oxide	15831-63-7		nein	
15	3-(Octylamino)propionitril	29504-89-0		nein	
16	Tripropylene glycol (PPG-3)	-			
17	Tetraethylene glycol (PEG-4)	112-60-7		ja	100 - 1000
18	Sebacic acid	111-20-6		ja	10000 - 100000

#	Substanzname	CAS	H-Sätze	REACH	Produktion in t/a
19	N,N-Dimethyl-n-dodecylamin	112-18-5	H410, H302, H314	ja	100 - 1000
20	Laurylguanidine	112-65-2		nein	
21	3-Ethyl-5-methylphenyl trifluoracetate	-			
22	4-Amino-7-diethylamino-chromen-2-one	107995-76-6		nein	
23	Tetrapropylene glycol (PPG-4)	-			
24	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol diisobutyrate	6846-50-0	H412, H361	ja	1000 - 10000
25	Benzylododecyldimethylammonium cation	7281-04-1	Biozidbestandteil	nein	
26	Clomipramine	303-49-1	H410, H302, H336, H370	ja	Intermediate Use Only
27	2-Ethylhexyl maleate	142-16-5	H410, H373	ja	1000 - 10000
28	Bis(2-ethylhexyl)-(2E)-2-butendioat	141-02-6	H411	ja	1000 - 10000
29	Hexapropylene glycol (PPG-6)	74388-92-4		nein	
30	Heptapropylene glycol (PPG-7)	14362-16-4		nein	
31	Octapropylene glycol (PPG-8)	25322-69-4		ja	10000 - 100000
32	Nonapropylene glycol (PPG-9)	2172326-56-4		nein	
33	Decapropylene glycol (PPG-10)	25322-69-4		ja	10000 - 100000

Tabelle 25: Ergebnisse zur Probe: Korkgranulat KG1

#	Substanzname	CAS	H-Sätze	REACH	Produktion in t/a
1	Methylphenol	95-48-7	H412, H301, H311, H314	ja	10000 - 100000
2	5-Methyl-3-methylenedihydro-2(3H)-furanon	62873-16-9		nein	
3	4-Methyl-2,3-dihydropyran-6-on	2381-87-5		nein	
4	Methylisothiazolinon	2682-20-4	H410, H301, H311, H314, H317, H330	Biozid	
5	1,2,3-Benzenetriol	87-66-1	H412, H302, H312, H332, H341	ja	10 - 100
6	Anisaldehyde	123-11-5	H412	ja	1000 - 10000
7	Protocatechuic aldehyde	139-85-5		nein	
8	2-Methoxy-4-vinylphenol	7786-61-0		nein	
9	4-Hydroxy-2-methylacetophenone	875-59-2		nein	
10	Bornanon	464-49-3	H315, H319, H335	ja	100 - 1000
11	4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd	121-33-5		ja	1000 - 10000
12	Protocatechuic acid	99-50-3		nein	
13	2-(Benzyloxy)propanal	53346-05-7		nein	
14	Bornanedion	4230-32-4		nein	
15	Hydroxy-3-methoxyacetophenon	498-02-2		nein	
16	6-Pentyl-5,6-dihydro-2H-pyran-2-on	54814-64-1	H315, H317, H319	nein	
17	Gallic acid	149-91-7	H315, H319, H335	ja	10 - 100
18	7-Methoxycoumarin	531-59-9	H315, H319, H335	nein	
19	Esculetin	305-01-1		nein	

#	Substanzname	CAS	H-Sätze	REACH	Produktion in t/a
20	3,4-Dihydro-8-hydroxy-3-methyl-(1H)- 2-benzopyran-1-on	1200-93-7	H315, H319, H335	nein	
21	4-Hydroxy-2-methoxycinnamaldehyd	127321-19-1		nein	
22	Caffeic acid	331-39-5	H315, H319, H335, H351	nein	
23	4-Hydroxy-3-methoxybenzenesäure	306-08-1		nein	
24	3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd	134-96-3		ja	Intermediate Use Only
25	Azelaic acid	123-99-9	H315, H319	ja	1000 - 10000
26	Ethyl ferulate	4046-02-0		nein	
27	Isoscopoletin	776-86-3		nein	
28	Scopoletin	92-61-5		nein	
29	Isofraxidin	486-21-5		nein	
30	Fraxinol	486-28-2	H302	nein	
31	6,7-Dihydroycoumarin-4-acetic acid	88404-14-2		nein	
32	3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyaceto- phenone	14035-33-7	H315, H319, H335	nein	
33	p-Anisil	1226-42-2		nein	
34	Nandrolone	434-22-0	H351	ja	Intermediate Use Only
35	Pinolenic acid	16833-54-8		nein	
36	Catechin	18829-70-4		nein	
37	Epicatechin	490-46-0		nein	
38	9-Oxo-10E,12Z,15Z-octadecatrienoic acid	125559-74-2		nein	
39	Metilox	6386-38-5	H411	ja	10 - 100
40	9-Oxo-10E,12Z-octadecadienoic acid	54232-59-6		nein	
41	12(13)-Epoxy-9Z-octadecenoic acid	6799-85-5		nein	
42	Oleic acid methyl ester	112-62-9	H410, H304, H315, H336	nein	
43	Ellagic acid	476-66-4	H302	nein	

#	Substanzname	CAS	H-Sätze	REACH	Produktion in t/a
44	9-Oxo-11-(3-pentyl-2-oxiranyl)-10E-undecenoic acid	478931-82-7		nein	
45	Desogestrel	54024-22-5	H410	nein	
46	9,10-Dihydroxy-12Z-octadecenoic acid	263399-34-4		nein	
47	12,13-Dihydroxy-9Z-octadecenoic acid	263399-35-5		nein	
48	Hydroxyprostanazol	-			
49	Arachidonic acid ethyl ester	1808-26-0		nein	
50	2-Ethylhexyl undecyl sulfite	-			
51	Propofol Glucuronide	114991-26-3		nein	
52	Hexapropylene glycol (PPG-6)	74388-92-4		nein	
53	Diisooctyl phthalate	27554-26-3		nein	
54	Heptapropylene glycol (PPG-7)	14362-16-4		nein	
55	Quercetin 7-rhamnoside	22007-72-3		nein	
56	Octapropylene glycol (PPG-8)	25322-69-4		ja	10000 - 10000
57	Nonapropylene glycol (PPG-9)	25322-69-4		nein	
58	Procyanidin B2	29106-49-8		nein	

Tabelle 26: Ergebnisse zur Probe: Korkgranulat KG2

#	Substanzname	CAS	H-Sätze	REACH	Produktion in t/a
1	Benzylalkohol	100-51-6	H302, H332	ja	10000 - 100000
2	Methylphenol	95-48-7	H412, H301, H311, H314	ja	10000 - 100000
3	5-Methyl-3-methylenedihydro-2(3H)-furanon	62873-16-9		nein	
4	4-Methyl-2,3-dihydropyran-6-on	2381-87-5		nein	
5	Methoxyphenol	90-05-1	H315, H319, H302	ja	1000 - 10000
6	1,2,3-Benzenetriol	87-66-1	H412, H302, H332, H341	ja	10 – 100
7	Anisaldehyde	123-11-5	H412	ja	1000 - 10000

#	Substanzname	CAS	H-Sätze	REACH	Produktion in t/a
8	2-Phenoxyethanol	122-99-6	H302, H319	ja	10000 - 100000
9	Bornanon	464-49-3	H315, H319, H335	ja	100 - 1000
10	4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd	121-33-5		ja	100 - 10000
11	Protocatechuic acid	99-50-3		nein	
12	2-(Benzyloxy)propanal	53346-05-7		nein	
13	Bornanedion	4230-32-4		nein	
14	Hydroxy-3-methoxyacetophenon	498-02-2		nein	
15	6-Pentyl-5,6-dihydro-2H-pyran-2-on	54814-64-1	H315, H317, H319	nein	
16	Gallic acid	149-91-7	H315, H319, H335	ja	10 - 100
17	7-Methoxycoumarin	531-59-9	H315, H319, H335	nein	
18	3,4-Dihydro-8-hydroxy-3-methyl-(1H)- 2-benzopyran-1-on	1200-93-7	H315, H319, H335	nein	
19	4-Hydroxy-2-methoxycinnamaldehyd	127321-19-1		nein	
20	Caffeic acid	331-39-5	H315, H319, H335, H351	nein	
21	4-Hydroxy-3-methoxybenzenesäure	306-08-1		nein	
22	3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd	134-96-3		ja	Intermediate Use Only
23	Azelaic acid	123-99-9	H315, H319	ja	1000 - 10000
24	6,7-Dihydroxycoumarin-4-acetic acid	88404-14-2		nein	
25	Isoscopoletin	776-86-3		nein	
26	Ethyl ferulate	4046-02-0		nein	
27	Fraxidin	525-21-3		nein	
28	Isofraxidin	486-21-5		nein	
29	Fraxinol	486-28-2	H302	nein	

#	Substanzname	CAS	H-Sätze	REACH	Produktion in t/a
30	3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyaceto- phenone	14035-33-7	H315, H319, H335	nein	
31	p-Anisil	1226-42-2		nein	
32	Nandrolone	434-22-0	H351	ja	Intermediate Use Only
33	Catechin	154-23-4	H315, H319, H335	nein	
34	9-Oxo-10E,12Z,15Z-octadecatrienoic acid	125559-74-2		nein	
35	Metilox	6386-38-5	H411	ja	10 - 100
36	9-Oxo-10E,12Z-octadecadienoic acid	54232-59-6		nein	
37	9(10)-Epoxy-12Z-octadecenoic acid	16833-56-0		nein	
38	Ellagic acid	476-66-4	H302	nein	
39	9-Oxo-11-(3-pentyl-2-oxiranyl)-10E-un- decenoic acid	478931-82-7		nein	
40	Desogestrel	54024-22-5	H410	nein	
41	9,10-Dihydroxy-12Z-octadecenoic acid	263399-34-4		nein	
42	12,13-Dihydroxy-9Z-octadecenoic acid	263399-35-5		nein	
43	Hydroxyprostanazol	-			
44	Arachidonic acid ethyl ester	1808-26-0		nein	
45	2-Ethylhexyl undecyl sulfite	-			
46	Hexapropylene glycol (PPG-6)	74388-92-4		nein	
47	Diisooctyl phthalate	27554-26-3		nein	
48	Dioctyl phthalate	117-84-0	H413	nein	
49	Heptapropylene glycol (PPG-7)	14362-16-4		nein	
50	Quercetin 7-rhamnoside	22007-72-3		nein	
51	Octapropylene glycol (PPG-8)	25322-69-4		ja	10000 - 100000
52	Nonapropylene glycol (PPG-9)	2172326-56- 4		nein	
53	Procyanidin B2	29106-49-8		nein	

Tabelle 27: Ergebnisse zur Probe: Korkgranulat KG3

#	Substanzname	CAS	H-Sätze	REACH	Produktion in t/a
1	5-Methyl-3-methylenedihydro-2(3H)-furanon	62873-16-9		nein	
2	Methoxyphenol	90-05-1	H315, H319, H302	ja	1000 - 10000
3	Anisaldehyde	123-11-5	H412	ja	1000 - 10000
4	2-Phenoxyethanol	122-99-6	H302, H3019	ja	10000 - 100000
5	Bornanediol	4230-32-4		nein	
6	Esculetin	305-01-1		nein	
7	Cyclododecanone	830-13-7	H411	ja	10 – 100
8	6,7-Dihydroxycoumarin-4-acetic acid	88404-14-2		nein	
9	Isoscapoletin	776-86-3		nein	
10	Scopoletin	92-61-5		nein	
11	Ethyl ferulate	4046-02-0		nein	
12	Isofraxidin	486-21-5		nein	
13	Fraxinol	486-28-2	H302	nein	
14	Dibutylphthalat	84-74-2	H400, H410, H360	ja	1000 - 10000
15	Diisobutylphthalat	84-69-5	H410, H360	ja	0 – 10
16	Ellagic acid	476-66-4	H302	nein	
17	Hexapropylene glycol (PPG-6)	74388-92-4		nein	
18	Diisooctyl phthalate	27554-26-3		nein	
19	Heptapropylene glycol (PPG-7)	14362-16-4		nein	
20	Octapropylene glycol (PPG-8)	25322-69-4		ja	10000 - 100000
21	Nonapropylene glycol (PPG-9)	25322-69-4		nein	
22	Decapropylene glycol (PPG-10)	25322-69-4		nein	

Tabelle 28: Ergebnisse zur Probe: Schaumglasgranulat SG1

#	Substanzname	CAS	H-Sätze	REACH	Produktion in t/a
1	Nonansäure	112-05-0	H412, H315, H319	ja	1000 - 10000
2	1-(2-Butoxyethoxy)ethanol	54446-78-5		nein	
3	Butyldiglycol (PEG-2 Butyl Ether)	112-34-5		ja	10000 - 100000
4	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol 1-isobutyrate	25265-77-4		ja	10000 - 100000
5	Diethyl phthalate	84-66-2		ja	1000 - 10000
6	Butyl isobutyl glutarate	-			
7	Diisobutyl glutarat	71195-64-7		nein	
8	Tridecanedioic acid	505-52-2	H412, H319	ja	1000 - 10000
9	Pentapropylene glycol (PPG-5)	21482-12-2		nein	
10	2-Ethylhexyl maleate	142-16-5	H410, H373	ja	1000 - 10000
11	Bis(2-ethylhexyl)-(2E)-2-butendioat	141-02-6	H411	ja	1000 - 10000
12	Hexapropylene glycol (PPG-6)	74388-92-4		nein	
13	Heptapropylene glycol (PPG-7)	14362-16-4		nein	
14	Octapropylene glycol (PPG-8)	25322-69-4		ja	10000 - 100000
15	Nonapropylene glycol (PPG-9)	25322-69-4		nein	
16	Decapropylene glycol (PPG-10)	25322-69-4		ja	10000 - 100000
17	Undecapropylene glycol (PPG-11)	25322-69-4		ja	10000 - 100000
18	Dodecapropylene glycol (PPG-12)	25322-69-4		ja	10000 - 100000

Tabelle 29: Ergebnisse zur Probe: Schaumglasgranulat SG2 + SG3

#	Substanzname	CAS	H-Sätze	REACH	Produktion in t/a
1	Nonansäure	112-05-0	H412, H315, H319	ja	1000 - 10000
2	Diethyl phthalate	84-66-2		ja	1000 - 10000
3	Butyl isobutyl glutarate	-			
4	Diisobutyl glutarate	71195-64-7		nein	
5	Tridecanedioic acid	505-52-2	H412, H319	ja	1000 - 10000
6	Hexapropylene glycol (PPG-6)	74388-92-4		nein	
7	Heptapropylene glycol (PPG-7)	14362-16-4		nein	
8	Octapropylene glycol (PPG-8)	25322-69-4		ja	10000 - 100000
9	Nonapropylene glycol (PPG-9)	25322-69-4		nein	
10	Decapropylene glycol (PPG-10)	25322-69-4		ja	10000 - 100000
11	Undecapropylene glycol (PPG-11)	25322-69-4		ja	10000 - 100000
12	Dodecapropylene glycol (PPG-12)	25322-69-4		ja	10000 - 100000

3.4.1 Zusammenfassung der Screening-Ergebnisse zu den MS-Verfahren

Die Durchführung der Analysen hat für die unterschiedlichen Eluate in fast allen Fällen gut funktioniert. Durch Nutzen der gleichen Messgeräte und durch die Auswertung über die gleichen Mitarbeiter sollte eine ausreichende Vergleichbarkeit zwischen den Proben bestehen. Dies ist ein wichtiger Punkt, da die Probentypen an sich stark variieren (von Schaumglasschotter bis hin zu Korkgranulat).

Wichtige Randbedingungen, die entscheidend für den Umfang der aufgefundenen Substanzen mittels der beiden Screening-Methoden sind, sollen hier nochmals genannt werden:

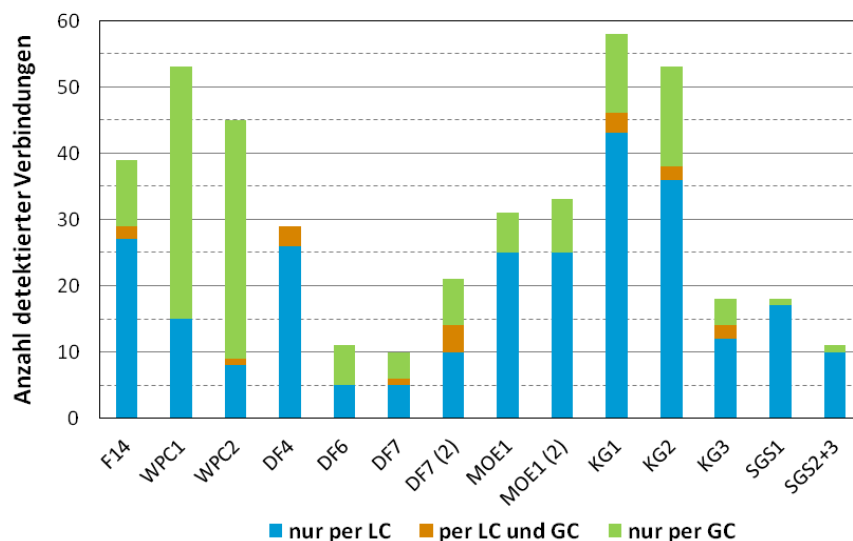
- Das GC-MS-Screening wurde mit einem *a priori*-Ansatz verfolgt: Die höchsten Signale im Chromatogramm wurden ausgewählt und dann mit der NIST-Datenbank abgeglichen. Zur Auswertung wurde nicht auf eine Stoffliste zurückgegriffen.
- Bei der LC-MS-Methode wurde hingegen zunächst mit den gewonnen Datensätzen ein Abgleich mit zwei Stofflisten durchgeführt (Dachfolien und Lacke). Dieser Ansatz wird typischerweise als Suspected-Target-Analytik bezeichnet. Es ist hier anzumerken, dass diese Stofflisten aus dem Bereich der GC-Analytik stammen und somit nur bedingt mit der LC-Technik kompatibel sind. Daher wurde als weitere Identifizierungsstrategie der Proben ein *a priori*-Ansatz (Non-Target-Analytik) mit Hilfe der LC_{NIST}-Datenbank herangezogen. In ihr sind Fragmentspektren von den Substanzen der Suspected-Target-Analytik aber auch viele weitere LC-relevantere Substanzen enthalten, über die in vielen Fällen eine Bestätigung der über die exakte Summenformel ermittelten Verbindung (Suspected-Target-Analytik) durchgeführt werden konnte, aber auch weitere Substanzvorschläge gefunden wurden. Wie bei

der GC werden auch bei dem LC-*a priori*-Ansatz nur signalintensivere Signale betrachtet. Bei der Suspected-Target-Analytik wird die Intensität als Priorisierungskriterium nicht verwendet, daher kann es auch positive Treffer mit sehr niedrigen Intensitäten aber ohne vorhandenen MS/MS-Spektrum geben.

Probleme bei der Analytik sind bei den Eluaten der Korkgranulate aufgetreten. Bei der GC-Analyse kam es zu Schwierigkeiten nach der Flüssig-Flüssig-Extraktion, da die Extrakte sehr zähflüssig waren und verdünnt werden mussten. Trotz des sehr niedrigen Injektionsvolumens (4-fach verdünntes Extrakt) wurden sehr hohe und sich überlagernde Signale gemessen. Erneute GC-MS-Messungen mit einem stärkeren Verdünnungsfaktor (200-fach) führten auch nicht zum gewünschten Erfolg, da in diesen Messungen nur noch wenige Signale auftraten. Ein dritter Durchgang mit einem mittleren Verdünnungsfaktor von 50-fach brachte teilweise unplausible Ergebnisse. Eventuell könnte in diesem Fall das Alter des Extrakts sich hier negativ auf das Ergebnis ausgewirkt haben. Eine genaue Analyse dieser hochkomplexen Proben hätte einen sehr großen Aufwand bedeutet, der im Rahmen dieses Projektes nicht abgedeckt werden konnte. Auch andere Eluat-Proben wurden verdünnt analysiert, weil z. B. beim LC-QTOF der TIC zu hoch für die Analyse war.

Werden zu allen untersuchten Proben die Summen der Treffer miteinander verglichen, so können deutliche Unterschiede in ihrer Anzahl festgestellt werden (Abbildung 11). Die Anzahl der gefundenen Substanzen bewegt sich im Bereich zwischen 10 und 60. Es ist darauf hinzuweisen, dass sich unter anderen Ausgangsbedingungen (z. B. andere Stofflisten) auch signifikante Änderung im Ergebnis ergeben hätten. Da aber für die Proben ein vergleichbares Vorgehen angewandt wurde (Methode, Geräte, Mitarbeiter), können dennoch Trends abgelesen werden.

Abbildung 11: Absolute Treffer an organischen Verbindungen in allen untersuchten Proben



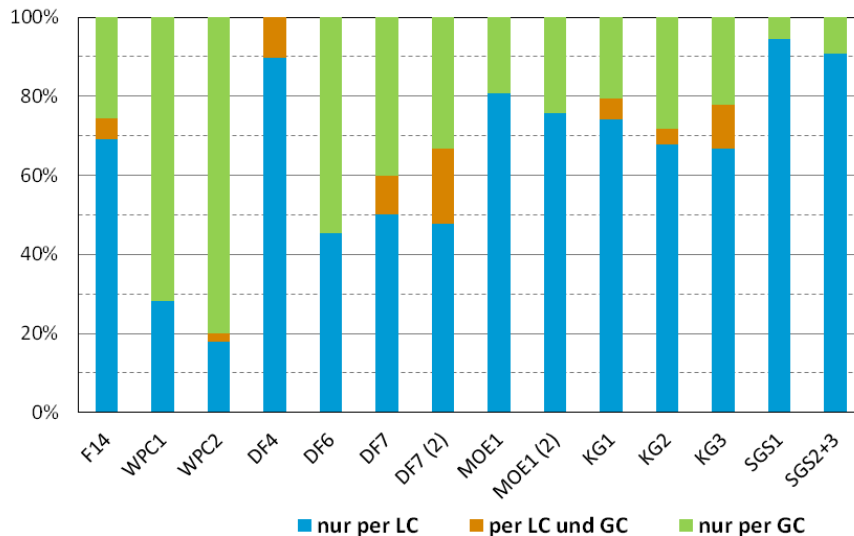
Quelle: Eigene Darstellung, TZW

Werden die gleichen Daten mit einer normierten y-Achse aufgetragen, zeigt sich deutlich ein Übergewicht der Treffer mittels LC-Analytik (Abbildung 12). Ausnahmen sind die Proben WPC1, WPC2 und knapp bei 50 % DF6, bei denen über das GC-Screening eindeutig mehr Treffer gefunden wurden.

Substanzen, die über beide Techniken gefunden wurden, sind in oranger Farbe dargestellt. Ihr Anteil an der Gesamt-Trefferanzahl liegt um 5 % und ist somit nicht zu groß. Dieses Ergebnis unterstreicht, dass über die beiden Techniken (LC und GC) und Herangehensweisen (Non-Target-

und Suspected-Target-Ansätze) sich ergänzende Informationen gewinnen lassen. Es wird hier klar, dass die Kombination beider Methoden das messbare Spektrum deutlich erweitert und dass keine der beiden Methoden alleine zu einem vergleichbaren Ziel führen würde.

Abbildung 12: Relative Verteilung der Treffer auf die beiden MS-Methoden in allen untersuchten Proben



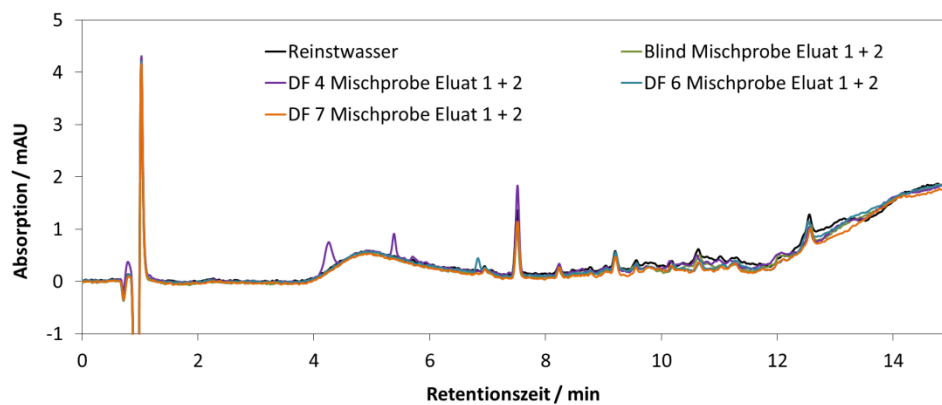
Quelle: Eigene Darstellung, TZW

3.4.2 Zusammenfassung zu den Untersuchungen per LC-DAD

Die LC-DAD-Analysen wurden parallel zu den MS-Messungen durchgeführt, da über sie auf einfache Weise grundlegende Unterschiede zwischen den Eluaten festgestellt werden können. Die Messungen enthalten auf keinen Fall den Informationsgehalt, wie er über eine massenspektrometrische Detektion erhalten werden kann. Wenn mit den UV-Chromatogrammen mehr als nur ein erster qualitativer Eindruck angefangen werden soll, ist die Nutzung von Vergleichsstandards nötig. Da dies in den Bereich der Target-Analytik geht und nur für wenige Substanzen durchgeführt werden kann, wurde dies im Projekt nicht verfolgt.

Trotz der Einschränkung dieser Technik lassen sich mit ihr in den Eluaten schnell Unterschiede oder Trends ausfindig machen. Beispielsweise kann über eine Überlagerung der Chromatogramme zu den Dachfolien und der Reinstwasserprobe gut gesehen werden, dass in Bezug auf die LC-DAD-Methode die Eluate recht unauffällig sind (Abbildung 13). Signifikante Signale sind bei DF4 im Bereich einer Retentionszeit von 4 min bis 6 min zu finden. Für die Probe DF6 tritt bei ca. 7 min ein spezifisches Signal auf.

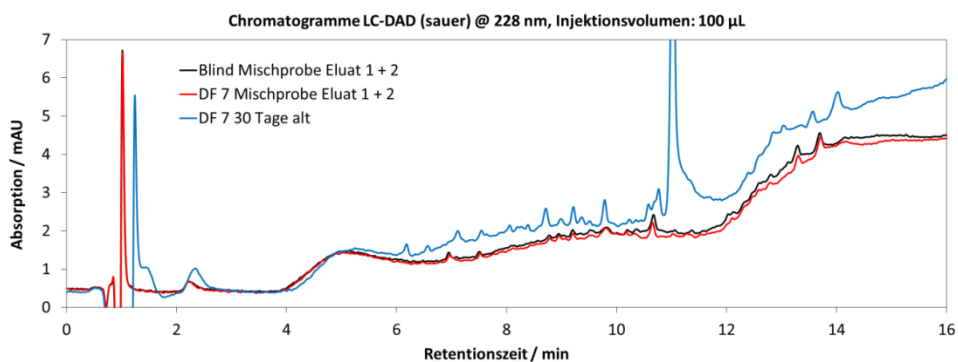
Abbildung 13: Chromatogramme der Dachfolien-Eluate bei 254 nm



Quelle: Eigene Darstellung, TZW

Ein anderes Anwendungsfeld der LC-DAD-Methode kann die Verfolgung des Elutionsprozesses über die verschiedenen Eluatproben sein. Im Rahmen des Projekts wurde nur die Mischung aus Eluat 1 und 2 untersucht. Einzige Ausnahme war die Dachfolie DF7, bei der auch noch ein späteres Eluat analytisch untersucht wurde (Abbildung 14).

Abbildung 14: Chromatogramme der Dachfolie DF7 aus zwei Eluaten zu unterschiedlichen Elutions-Zeitpunkten



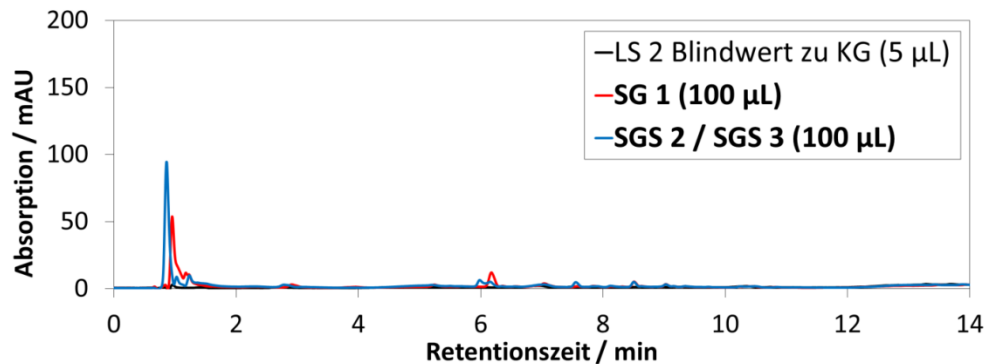
Quelle: Eigene Darstellung, TZW

Hier zeigte sich im späteren Eluat ein deutliches Signal bei ca. 11 Minuten. Aus der Messung kann zu diesem Signal noch das Absorptionsspektrum ermittelt werden. Jedoch ist hieraus eine Identifizierung praktisch unmöglich. Zur Aufklärung dieser Verbindung müsste die gleiche Chromatographie an ein Massenspektrometer gekoppelt werden (z. B. ESI-TOF). Dann könnte spezifisch bei der betreffenden Retentionszeit nach der Masse gesucht werden. Aus der potenziellen Summenformel und den erhaltenen Fragmentationen können dann Substanzvorschläge abgeleitet werden. Eine letzte Bestätigung würde über einen Referenzstandard erfolgen, bei dem zur gleichen Retentionszeit die gleichen Massen und Fragmentspektren auftreten müssen.

Wird die Elution und Beprobung über alle acht Stufen nach der Norm durchgeführt, würde die Analyse mittels GC- oder LC-Screening einen erheblichen Kosten- und Zeitaufwand bedeuten. Hier kann die LC-DAD zielführend eingesetzt werden und über sie z. B. leicht Trends im Auftreten von Signalen über die acht Elutionsstufen aufgedeckt werden. Es muss aber einschränkend betont werden, dass bei dieser Herangehensweise nur Verbindungen verfolgt werden können, die auch eine UV-Absorption aufweisen. Letztlich kann die Technik als Ergänzung zu einer DOC-Summenbestimmung der Kohlenstoffverbindungen in den Eluaten angesehen werden.

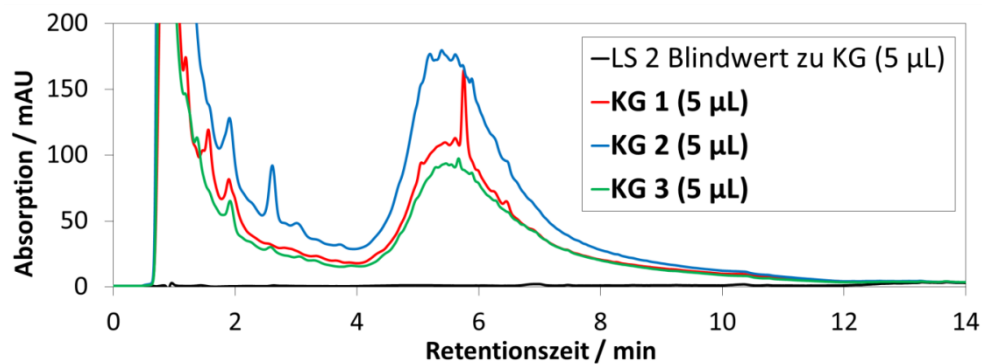
In den letzten beiden Chromatogrammen soll nochmals gezeigt werden, mit welcher Spannweite der Ergebnisse bei den LC-DAD-Methoden gerechnet werden muss. In Abbildung 15 wurden große Volumen (100 µL) des Eluats aus den Schaumglasschotterproben injiziert. Die gefundenen Signalhöhen übersteigen kaum 10 mAU. Im Gegensatz dazu wurden von den Eluaten der Korkgranulate nur 5 µL injiziert. Dennoch werden hier Signale mit einer hohen Intensität im Bereich um 150 mAU gefunden. Der „breite Berg“ im Bereich zwischen 4 min und 8 min stellt eine Vielzahl an nicht-aufgelösten Einzelverbindungen dar und ist als Hüllkurve zu interpretieren.

Abbildung 15: Chromatogramme von Eluaten der Schaumglasschotter-Proben



Quelle: Eigene Darstellung, TZW

Abbildung 16: Chromatogramme von Eluaten der Korkgranulate



Quelle: Eigene Darstellung, TZW

4 AP 2: Europäischer Ringversuch

4.1 Auswahl der Bauprodukte und Elutionsverfahren

Die Auswahl der Produkte für den Ringtest erfolgte anhand der Ergebnisse aus AP 1. Es wurde je ein Produkt für den DSLT und den Perkolationstest benötigt, die als Elutionsverfahren im Ringversuch gemäß CEN/TR 17105 für monolithische/flächige bzw. körnige Produkte angewendet werden sollten.

Auf Basis der AP 1-Daten war der Fugenmörtel MOE1 der geeignetste Kandidat, sowohl als Produkt für den DSLT als auch zerkleinert für den Perkolationstest, da die Eluate in allen Tests eindeutige Effekte zeigten. Dass ein Produkt für beide Elutionsverfahren verwendet wird, ermöglicht auf der einen Seite eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus diesen beiden Methoden, auf der anderen Seite könnte dies auch kritisiert werden, da im Normalfall erwartet wird, dass ein Produkt entweder als monolithisch/flächig einzustufen ist, und somit im DSLT eluiert wird, oder als körnig einzustufen ist, und dann im Perkolationstest eluiert wird. Beim Fugenmörtel handelt es sich um ein Produkt, das nicht eindeutig zugeordnet und somit als „Sonderfall“ in beide Gruppen eingestuft werden kann. Bei diesem Produkt kann unter Anwendungsbedingungen Wasser sowohl oberflächlich über die Fugen laufen, diese aber auch durchsickern, da das Produkt wasserdurchlässig ist. Es ist außerdem zu betonen, dass bei dem Ringversuch nicht die Simulation der Anwendung im Vordergrund stand.

Die Reproduzierbarkeit der Biotests der MOE1-Eluate aus AP 1 war ebenfalls gut, so dass das Produkt auch in diesem Punkt als geeignet erschien.

Sowohl das Perkolationstest-Eluat als auch das DSLT-Eluat wurden zentral durch die BAM hergestellt und als gefrorene Proben Mitte September 2020 an die am Ringversuch teilnehmenden Labore verschickt. Die zentrale Herstellung der Eluate ermöglichte auch Laboratorien die Teilnahme, die nicht über die erforderlichen Einrichtungen zur Elution von Prüfkörpern, insbesondere auch von Säulenversuchsanlagen verfügen. Außerdem sollte der Einfluss von verschiedenen Bedingungen beim Herstellen von Eluat als möglicher Faktor für die Variabilität der Ergebnisse in den Ökotoxizitätstests ausgeschlossen werden.¹⁰ Für das Herstellen der Eluate wurden die unter 2.2 beschriebenen Methoden eingesetzt.

4.2 Auswahl der Testsysteme und ökotoxikologische Endpunkte

Die zu verwendenden biologischen Tests ergaben sich aus dem Entwurf der technischen Spezifikation. Es wurden lediglich Biotests in den Ringversuch aufgenommen, die positive Effekte zeigten. Da die MOE1-Eluate in allen ökotoxikologischen Tests Effekte zeigten, umfasste der Ringversuch die Testsysteme Algen-, Daphnien-, Fischeier- und Leuchtbakterientest. Im Vorgängerprojekt wurde in keinem Eluat eine Gentoxizität beobachtet, so dass der umu-Test zunächst nicht in das Untersuchungsprogramm aufgenommen wurde. Die MOE1-Eluate zeigten jedoch mutagene Effekte im umu-Test, so dass dieser nun doch mit in die Testbatterie für den Ringversuch aufgenommen wurde. Allerdings führen wenige Labore den umu-Test in der Routine durch, so dass die Teilnehmerzahl recht gering und eine statistische Auswertung nur eingeschränkt möglich war, da die erforderliche Mindestteilnehmerzahl nicht erreicht wurde. Alle Tests wurden nach den aktuellen ISO-Normen durchgeführt.

¹⁰ Hinweis: Eine Validierung der Prüfmethode wird auch für die chemische Analytik von Bauprodukt-Eluat gefordert (vgl. u.a. García-Ruiz et al. 2020 a, 2020b).

Die ebenfalls zentral hergestellten Verfahrensblindproben der beiden Elutionsverfahren wurden nur bei Hydrotox in allen Testsystemen untersucht, um mögliche Artefakte über die Randbedingungen und Gerätschaften zu erfassen und falsch positive Ergebnisse auszuschließen.

Um die Wiederholvarianz (repeatability) zur Berechnung der Reproduzierbarkeit nach DIN ISO 5725 zu bestimmen, müsste jedes Labor jeden Biotest mindestens zweimal durchführen (mit derselben Substanz und möglichst zeitnah). Nach Absprache mit dem UBA wurde auf diese Doppelbestimmung verzichtet, um genügend Labore für den Ringversuch gewinnen zu können, da der Aufwand sonst beträchtlich gewesen wäre und sich womöglich die Gesamtteilnehmerzahl sehr reduziert hätte. Vereinfacht muss daher die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nur auf der Basis der laborübergreifenden Streuung s_L angenähert werden. Um die G-Werte und EC_{50} Werte möglichst präzise bestimmen zu können, wurden pro Biotest sechs bis neun Verdünnungsstufen von den teilnehmenden Laboren getestet.

Als Toxizitätsmaße wurden Lowest-Ineffective-Dilution (LID) Werte und EC_{50} Werte bestimmt. Dabei gelten für die LID-Wert Bestimmung folgende Effektschwellenwerte: Daphnientest; 10 %; Leuchtbakterientest: 20 %; Algentest: 5 %; Fischtest: 10 %. ¹¹

4.3 Organisation des Ringversuches

Die Ankündigung des Europäischen Ringversuches zur ökotoxikologischen Bewertung von Bauprodukten wurde an ca. 180 Labore im europäischen Wirtschaftsraum geschickt. Dabei wurden insbesondere akkreditierte bzw. zertifizierte Labore angeworben, die bereits beim vorangegangenen Ringversuch mit Bauprodukten oder am Abfallringversuch teilgenommen hatten. Weitere Adressen wurden den Verzeichnissen der GLP-Prüfeinrichtungen sowie der Sachverständigenstellen nach Fachmodul Wasser entnommen.

Es meldeten sich erfreulicher Weise insgesamt 32 Labore aus 9 europäischen Ländern an (Tabelle 30). Die anvisierte Mindestteilnehmerzahl von 12 Laboren pro Biotest wurde damit für Alge (19), Daphnie (27), Fischei (19) und Leuchtbakterien Test (26) deutlich überschritten. Nur für den umu-Test konnten wie erwartet nicht so viele Labore gefunden werden (8).

Tabelle 30: Liste der am Ringversuch teilnehmenden Labore

Labor	Land	Alge	Daphnie	Fischei	Leuchtb.	umu
AKS - Aqua-Kommunal-Service GmbH - Labor	D				1	
Analysen Service GmbH Privates Institut für Umweltanalytik	D		1	1		
Analytisches Labor der SGL mbH	D				1	
aQuaTox-Solutions	CH			1		
Arcadis Schweiz AG - Ökotoxikologie Labor	CH		1		1	
BASF SE	D			1		
Bayerisches Landesamt für Umwelt (LUB), Ref. 73	D	1	1	1	1	1
BioChem agrar GmbH	D	1	1	1		
Bioplan GmbH	D		1	1	1	

¹¹ Die Effektschwellen entsprechen den Toxizitäten bzw. Hemmwirkungen, die auch in den Kontrollansätzen ohne Testgut auftreten können und als nicht statistisch signifikant gelten. Die Effektschwellen sind in den jeweiligen ISO-Normen festgelegt.

Labor	Land	Alge	Daphnie	Fischei	Leuchtbt.	umu
Bundesanstalt für Gewässerkunde	D	1	1		1	1
CARSO - LSEHL ECOTOX LABORATORY	F	1	1	1	1	1
Chemisches Untersuchungsamt Emden GmbH	D			1	1	
ECT Oekotoxikologie GmbH	D	1	1	1	1	
Eurofins Biolab S.r.l.	I	1	1		1	
Gobio GmbH	D	1	1	1	1	1
Hydrotox GmbH	D	1	1	1	1	1
Hygiene-Institut des Ruhrgebiets, Institut für Umwelthygiene und Toxikologie	D	1	1	1	1	
IDUS - Biologisch Analytisches Umweltlabor GmbH	D	1	1	1	1	
INERIS	F	1	1	1	1	
ISSeP - Laboratory of Ecotoxicology	B	1	1		1	
Laboratory of Aquatic Ecotoxicology, Institute of Botany, Nature Research Centre (NRC)	LT	1	1		1	
Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW	D	1	1	1	1	1
Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg, Referat 23	D	1	1		1	1
Lenzing Aktiengesellschaft - Prüfstelle UAL	AT	1	1		1	
Microbiotests Inc.	B	1	1			
Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz, Aufgabenbereich 33 Labor/Ökotoxikologie	D		1	1	1	1
SGS Institut Fresenius GmbH - Labor Ecotox	D		1	1	1	
SOLUVAL Santiago	CH		1		1	
T. G. Masaryk Water Research Institute	CZ	1	1		1	
Umweltanalytisches Laboratorium (ISA RWTH Aachen)	D		1		1	
University of Aveiro	P	1	1	1		
WESSLING GmbH	D		1	1	1	
Gesamtanzahl:						
32	9	19	27	19	26	8

Das Vorgehen des Ringversuches wurde in einem Prüfplan sowie in detaillierten Testprotokollen, die den teilnehmenden Laboren online zur Verfügung gestellt wurden, genau beschrieben.

Die Eluate wurden Ende August 2020 zentral bei der BAM hergestellt. Hydrotox erhielt die zu untersuchenden Proben vor dem Versand an die anderen teilnehmenden Labore, um den in den Testprotokollen angegebenen Verdünnungsstufen-Bereich zu überprüfen. Dabei stellte sich heraus, dass es größere Abweichung im Vergleich zu den Vortests aus AP 1 in den Algentests sowie für das Perkolationstest-Eluat im Daphnientest gab. Der Prüfplan und die Testprotokolle wurden an die bei Hydrotox bestimmten Toxizitätsbereiche angepasst.

Zudem wurden die Blindwertproben beider Elutionstests von Hydrotox untersucht. Im Daphnientest, Leuchtbakterientest, Fischei-Test und umu-Test ergaben sich in Verdünnungsstufe G2 keine Auffälligkeiten für die Blanks. Im Algentest hingegen traten in Verdünnungsstufe G2 der Blankproben deutliche toxische Effekte auf (70 % in der G2). Daraufhin wurden die Blanks in den für die Algentests vorgesehenen Verdünnungsbereichen erneut untersucht, d. h. im Verdünnungsbereich G64-G1024 (für Perkolationseluat), bzw. G48 bis G768 (für DSLT-Eluat). In diesen Tests waren die Blanks unauffällig, d. h. es ergaben sich keine Hinweise auf Blankeffekte, so dass der Ringversuch wie geplant durchgeführt wurde.

Für die Abweichung der Eluate im Algentest sowie den auffälligen Blindwertproben im Algentest wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, die im Abschnitt 5.2 diskutiert werden.

Die Daten zur chemischen Basisanalytik der Ringversuchsproben sind im Dokumentationsband in den Tabellen B.1.1, B.1.2 und B.1.6 aufgeführt. Für die Ringversuche wurde der Pflasterfugenmörtel MOE1 aus einem zweiten, frisch geöffneten Gebinde entnommen. In den DSLT-Eluaten waren die Werte für TOC, TN und Leitfähigkeit im Ringversuch etwas niedriger als im ersten Versuch, während der pH-Wert der Eluate für beide Versuche ähnlich war. Die Anionenkonzentrationen waren ebenfalls etwas geringer als im ersten Versuch. Die Kationenkonzentrationen lagen im Ringversuch mit Ausnahme von Zink und Blei, für die die hohen Werte aus dem ersten Versuch nicht bestätigt wurden, in ähnlicher Größenordnung wie im ersten Versuch. Im Perkolationversuch waren die Werte für TOC, TN, pH und die Leitfähigkeit etwas höher als im ersten Versuch. Die Fluorid-, Bromid- und Phosphat-Konzentrationen lagen im zweiten Versuch etwas niedriger, die übrigen Anionenkonzentrationen etwas höher als im ersten Versuch. Im Perkolat aus dem Ringversuch waren die Konzentrationen für zahlreiche Elemente etwas höher als im ersten Versuch. Das betrifft vor allem Arsen, Kupfer, Zink und Phosphor, während die Konzentration von Bor im Perkolat des ersten Versuchs höher war.

4.4 Auswertung des Ringversuches

Die Auswertung aller Versuche erfolgte zentral beim Projektpartner ToxRat Solutions. Die Sammlung und statistische Auswertung der Daten erfolgte nach dem Stand der Technik gemäß DIN ISO 5725. Zudem wurde für jedes teilnehmende Labor eine gesonderte Auswertung der Daten als Grundlage für die Erstellung eines Teilnahmezertifikats durchgeführt.

Die vereinheitlichten Ergebnisberichte der Labore wurden gesammelt und die Vollständigkeit sichergestellt. Die Auswertung erfolgte sowohl über den LID (lowest ineffective dilution bzw. geringste nicht wirksame Verdünnung = G-Wert) also auch über den EC₅₀ Wert.

Hierzu wurden den teilnehmenden Laboren vorab einheitliche Excel-Sheets zur Verfügung gestellt, in die die Rohdaten einzutragen waren. Die statistische Auswertung der Ergebnisse erfolgte über das ToxRat-Programm, mit dem u. a. bereits die Daten des EU-Ringtests mit Abfallproben sowie die des vorangegangenen Ringversuches ausgewertet wurden. Das ToxRat-Programm berechnet die Anpassungsfunktionen der Konzentration/Wirkungs-Beziehung mit den EC10-, EC20- und EC50-Werten einschließlich des Vertrauensbereiches.

Die statistische Analyse der Ringtestdaten und die Auswertung der Resultate des Ringversuchs erfolgten nach ISO 5725-2 und ISO 5725-5 (2002). Die Vorgehensweise wird genauer in 2.5 sowie in der Publikation (Heisterkamp *et al.* 2021) erläutert.

4.5 Ergebnisse

Die detaillierten Ergebnisse wurden bereits publiziert (Heisterkamp *et al.* 2021), so dass hier nur die Zusammenfassung wiedergegeben wird (vgl. Abbildungen 17 und 18).

Abbildung 17: Zusammenfassung der Ringversuchsergebnisse mit DSLT-Eluaten

	DSLTL Eluate							
	EC50				LID			
Test	Algae Growth Inhibition Test	Acute Daphnia Test	Acute Fish Egg Test	Bacteria Lumines. Test	Algae Growth Inhibition Test	Acute Daphnia Test	Acute Fish Egg Test	Bacteria Lumines. Test
tests performed (number of labs)	17	25	16	23	17	25	16	23
tests considered	14	23	16	22	14	23	16	22
invalid tests	0	0	0	1	0	0	0	1
LID or EC50 n.d.	4	0	1	0	0	0	0	1
outlier	0	0	0	1	1	1	0	0
number of tests for statistics	10	23	15	20	13	22	16	20
min. / max.	0.31-4.07	0.60-3.59	22.18-37.35	0.15-0.26	48-512	48-192	3-12	1536-409
geometric mean	1.16	1.48	28.54	0.19	166	107	5.6	2196
95% CI	0.71-1.91	1.22-1.79	26.30-30.97	0.18-0.21	107-260	89-127	4.6-6.8	1897-254
95% PI	0.30-4.52	0.63-3.50	21.37-38.12	0.14-0.27	39-703	49-235	2.8-11.3	1189-405
Reproducibility sR%	78.5	46.1	14.9	16.4	84.7	41.9	37.1	32.1

n.d.= not determined; CI = confidence interval; PI= prediction interval

Quelle: Eigene Darstellung, ToxRat Solutions GmbH

Abbildung 18: Zusammenfassung der Ringversuchsergebnisse mit Perc-Eluaten

	PERC Eluate							
	EC50				LID			
Test	Algae Growth Inhibition Test	Acute Daphnia Test	Acute Fish Egg Test	Bacteria Lumines. Test	Algae Growth Inhibition Test	Acute Daphnia Test	Acute Fish Egg Test	Bacteria Lumines. Test
tests performed (number of labs)	17	25	16	23	17	25	16	23
tests considered	14	23	16	22	14	23	16	22
invalid tests	0	0	1	2	0	0	1	2
LID or EC50 n.d.	3	0	0	0	1	0	1	0
outlier	1	1	0	1	0	0	0	0
number of tests for statistics	10	22	15	19	13	23	14	20
min. / max.	0.68-1.46	1.31-4.80	2.63-24.55	0.027-0.043	96-1024	24-192	8-32	8192-24576
geometric mean	0.99	2.54	8.17	0.034	323	71	19.4	12973
95% CI	0.84-1.17	2.16-2.98	6.21-10.76	0.032-0.037	222-469	57-87	14.9-25.3	11298-14897
95% PI	0.62-1.58	1.25-5.16	3.09-21.62	0.026-0.045	96-1086	27-182	8.0-47.4	7270-23149
Reproducibility sR%	24.0	37.4	52.9	14.2	68.4	51.2	48.0	30.2

n.d.= not determined; CI = confidence interval; PI= prediction interval

Quelle: Eigene Darstellung, ToxRat Solutions GmbH

Aufgrund der umfangreichen Datengrundlage von 10 bis 13 (Algentest) bzw. 14 bis 23 (übrige Biotests) Laborergebnissen pro Messvariable sind die ermittelten Kenngrößen uneingeschränkt aussagekräftig. EC₅₀ und LID sind umgekehrt proportional, d. h. je kleiner der EC₅₀ und je höher der LID, desto größer die Toxizität. In allen Biotests traten für beide Eluate eindeutige Effekte auf. Eine toxische Wirkung des untersuchten Testguts konnte somit von allen Biotests detektiert werden. Dabei erwiesen sich die Biotests als unterschiedlich sensitiv und die Eluate als unterschiedlich toxisch. Der Leuchtbakterientest reagierte mit Abstand am empfindlichsten, gefolgt vom Algentest und Daphnientest, der Fischeitest war für beide Eluate am wenigsten sensitiv.

Sensitivität Leuchtbakterientest >> Algentest > Daphnientest >> Fischeitest

Das Toxizitätsniveau war im Bakterientest, Algentest und Daphnientest absolut gesehen sehr hoch: im Daphnientest wurde die kritische Effektschwelle erst ab einer Verdünnung von 1:70 (Perk) bzw. 1:100 (DSLIT) unterschritten, im Leuchtbakterientest sogar erst ab Verdünnungen von über 1:2000 (DSLIT) bzw. fast 1:13000 (Perkolation). Die entsprechenden EC₅₀-Werte lagen im einstelligen Volumenprozentbereich oder sogar unterhalb von einem Volumenprozent.

Das Perkulations-Eluat erwies sich im Bakterientest um einen Faktor 6, im Fischei-Test um einen Faktor 3,5 und im Algentest um einen Faktor 1,2 bis 2 toxischer als das DSLIT Eluat. Im Daphnientest war das Perkulations-Eluat etwas weniger toxisch als das DSLIT-Eluat (etwa Faktor 1,6).

Die Reproduzierbarkeit der ermittelten Toxizitätswerte kann anhand der relativen Vergleichsstandardabweichung (sR%) beurteilt werden. Je kleiner die relative Vergleichsstandardabweichung, desto besser die Reproduzierbarkeit. Die LID-Werte streuten in der Regel stärker als die EC₅₀-Werte, was mit dem diskreten Charakter der LID-Stufen erklärt werden kann. Mit Aus-

nahme des Algentests lagen die beobachteten relativen Vergleichsstandardabweichungen sowohl für das Toxizitätsmaß EC_{50} als auch für LID in allen Biotests unter 50 %. Dies spricht für eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Testergebnisse aus Leuchtbakterien-, Daphnien- und Fischei-Test.

Wird die Variabilität der Toxizitätsmaße in den verschiedenen Biotests im Einzelnen beobachtet, so ergibt sich folgendes Bild: Der Bakterienlumineszenztest zeigte mit einer Variabilität um 15 % (EC_{50}) bzw. 30 % (LID) eine sehr gute bis gute Reproduzierbarkeit. Im Daphnientest lag die Variabilität stets in einer Größenordnung von 40 % bis 50 %. Der Fischei-Test zeigte ebenfalls Variabilitäten zwischen 40 % und 50 %, für den EC_{50} des DSLT-Eluats sogar nur 15 %. Beim Algentest wurde einmal eine Variabilität von 24 % beobachtet (EC_{50} Perk), ansonsten lagen die Variabilitäten zwischen 70 % und 80 %. Die Ursache ist unklar. Denkbar ist, dass der Algentest gegenüber minimalen Schwankungen beim Ansatz der Verdünnungsstufen besonders empfindlich reagiert. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit ist fehlendes exponentielles Wachstum in einigen Tests. Dies kann jedoch nicht überprüft werden, da keine Messungen nach 24 h und 48 h vorliegen. Generell sollte nicht aus dem Blick geraten, dass Prozentwerte bis 80 % zwar eine relativ hohe Ungenauigkeit suggerieren – gemessen in absoluten Zahlen bewegen sich die Schwankungen der Ergebnisse im Algentest jedoch im Bereich von wenigen Volumenprozent.

Die ermittelten Variabilitäten für die Toxizitätsmaße waren in der Regel für beide Eluate ähnlich, d. h. unabhängig vom Toxizitätsniveau. Lediglich beim Fischei-Test und beim Algentest traten bei der Variabilität des mittleren EC_{50} -Werts auffällige Unterschiede zwischen DSLT- und Perk-Eluat auf: (Fischei-Test: 14,9 % vs. 52,9 %; Algentest: 78,5 % vs. 24,0 %). Dies kann mit den zugehörigen Laboreinzelwerten erklärt werden. Im Algentest mit DSLT-Eluat und im Fischei-Test mit Perk-Eluat gab es auch nach Ausreißerbereinigung noch ausreißerverdächtige Werte („Fastausreißer“), im Test mit dem jeweils anderen Eluat nicht. Die Fastausreißer wurden in der vorliegenden Auswertung nicht ausgeschlossen, um die laborübergreifende Variabilität realistisch abzuschätzen.

Generell muss beachtet werden, dass die ermittelten Vergleichsstandardabweichungen die Untergrenze der tatsächlichen Variabilität der geprüften Biotests darstellen, da mit dem vorgegebenen Ringtestdesign (keine Messwiederholungen) nur die laborübergreifende Varianz ermittelt werden konnte, nicht jedoch die Wiederholvarianz.

In einem früheren Ringtest wurde ebenfalls die Eignung der vorliegenden Biotestbatterie zur Ermittlung der Toxizität von Bauprodukten untersucht (Gartiser *et al.* 2017). Im Unterschied zum aktuellen Ringtest erfolgte die Eluatherstellung jedoch nicht zentral, sondern durch jedes Labor selbst, d. h. die Eluatherstellung stellte eine zusätzliche Variabilitätsquelle dar. Die prozentualen Vergleichsstandardabweichungen für die Toxizitätsmaße EC_{50} und LID waren mit Werten zwischen 73 % und 110 % deutlich höher als im vorliegenden Ringtest. Bei einem der geprüften Bauprodukte lag die Toxizität in einer ähnlichen Größenordnung wie für das DSLT-Eluat im vorliegenden Ringtest und die hohe Variabilität wurde mit unterschiedlicher Effizienz des Elutionsprozesses erklärt: speziell bei Testgut mit stark toxischer Wirkung können schon geringe Unterschiede bei der Elutionseffizienz große Unterschiede in der Toxizität des Eluats zur Folge haben.

Der vorliegende Ringtest bestätigt und ergänzt diese früheren Befunde:

- ▶ Die geprüfte Biotestbatterie erweist sich erneut als geeignet zur Messung der toxischen Wirkung von Eluaten aus Bauprodukten.
- ▶ Die eingesetzten Biotests mit Ausnahme des Algentests zeigen im vorliegenden Ringtest mit zentraler Eluatherstellung unabhängig vom Toxizitätsniveau der geprüften Eluate stets gute

(< 50 %) bis sehr gute (< 20 %) Reproduzierbarkeiten. Beim Algentest wurde ebenfalls einmal eine sehr gute Variabilität von 24 % beobachtet (EC₅₀ Perk), in drei Fällen lag die Variabilität auf einem akzeptablen Niveau zwischen 70 % und 80 %.

- Die im vorliegenden Ringtest mit zentraler Eluatherstellung ermittelten prozentualen Vergleichsstandardabweichungen lassen somit insbesondere für Leuchtbakterien-, Daphnien- und Fischei-Test auch im Fall von Wiederholvarianz und variierender Elutionseffizienz als zusätzliche Varianzquellen auf jeden Fall akzeptable Gesamtproduzierbarkeiten der abgeleiteten Toxizitätsmaße erwarten.

4.6 Begleitende Analytik zum Ringversuch

Um die Frage zu klären, ob sich die im Ringversuch ermittelten höheren Ökotoxizitäten im Perkolationseluat im Vergleich zum DSLT-Eluat auf bestimmte Inhaltsstoffe zurückführen lassen, wurden umfangreiche LC-TOF-Analysen durchgeführt.

Tabelle 31: Ergebnisse Pflasterfugenmörtel MOE1 Perkolationseluat (Verdünnung 1:20)

#	Substanzname	CAS	H-Sätze	REACH	Produktion in t/a
1	2-(2-Hydroxypropoxy)-1-propanol	106-62-7		nein	
2	Dipropylenglycol	25265-71-8		ja	100000 - 1000000
3	2-Phenylacetamide	103-81-1	H302, H319	nein	
4	3-Propionylperazine	1570-48-5		nein	
5	2-Phenoxyethanol	122-99-6	H302, H319	ja	10000-100000
6	Isophorone	78-59-1	H312, H319, H335, H351, H302	ja	100 - 1000
7	Octansäure	124-07-2	H412, H314	ja	10000 - 100000
8	2-Methoxy-4-vinylphenol	7786-61-0		nein	
9	4-Hydroxy-2-methylacetophenone	875-59-2		nein	
10	Benzylisothiazolinon	2634-33-5	H400, H411, H302, H315, H318, H317	ja	100 - 1000
11	N,N-Dibutylformamid	761-65-9	H412	ja	10 - 100
12	Isobutyric acid anhydride	97-72-3	H311, H331, H314	ja	100 - 1000
13	1-(2-Butoxyethoxy)ethanol	54446-78-5		nein	
14	Butyldiglycol (PEG-2 Butyl Ether)	112-34-5		ja	10000 - 100000
15	2-Phenylbutyric acid	90-27-7	H302	ja	Intermediate Use Only

#	Substanzname	CAS	H-Sätze	REACH	Produktion in t/a
16	3-Phenylbutyric acid	4593-90-2		nein	
17	2-(Benzyloxy)propanal	53346-05-7		nein	
18	2-Mercaptobenzothiazole	149-30-4	H410, H317	ja	1000 - 10000
19	p-Toluenesulfonic acid	104-15-4		ja	100 - 1000
20	2-(2-Butoxyethoxy)acetic acid	82941-26-2		nein	
21	Dimethyl-benzenesulfonic acid	88-61-9		nein	
22	Decyl formate	5451-52-5		nein	
23	Tripropylene glycol (PPG-3)	24800-44-0		ja	1000 - 100000
24	Tetraethylene glycol (PEG-4)	112-60-7		ja	100 - 1000
25	3,4-Dihydroxymandelic acid	775-01-9		nein	
26	Sebacic acid	111-20-6		ja	10000 - 100000
27	1-Benzyl-3-methylpiperidin-4-one	34737-89-8		nein	
28	2-(2-(2-Methoxypropoxy)propoxy)-1-propanol				
29	Diphenylmethylphosphine oxide	2129-89-7		nein	
30	Diethyl phthalate	84-66-2		ja	1000 - 10000
31	Laurylguanidine	112-65-2		nein	
32	Dodecanedioic acid	693-23-2	H319	ja	10000 - 10000
33	3-Ethyl-5-methylphenyl trifluoracetate				
34	Tetrapropylene glycol (PPG-4)	24800-25-7		nein	
35	7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro[4.5]deca-6,9-diene-2,8-dione	82304-66-3		nein	
36	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	6846-50-0	H412, H361	ja	1000 - 10000
37	Bis(phenoxyethoxy)methane	13879-32-8		nein	
38	Benzyl dodecyldimethylammonium cation	7281-04-1	Biozidbestandteil	nein	
39	1-(1-Pentyl-1H-indol-3-yl)-2-phenyl-ethanone				

Tabelle 32: Ergebnisse Pflasterfugenmörtel DSLT-Eluat

#	Substanzname	CAS	H-Sätze	REACH	Produktion in t/a
1	2-Phenylacetamide	103-81-1	H302, H319	nein	
2	3-Propionylperazine	1570-48-5	H302, H312, H332, H315, H319, H335	nein	
3	Octansäure	124-07-2	H412, H314	ja	10000 - 100000
4	N,N-Dibutylformamid	761-65-9	H412	ja	10 - 100
5	2-Phenylbutyric acid	90-27-7	H302	ja	
6	3-Phenylbutyric acid	4593-90-2		nein	
7	2-(Benzyloxy)propanal	53346-05-7		nein	
8	2-Mercaptobenzothiazole	149-30-4	H410, H317	ja	1000 - 10000
9	p-Toluenesulfonic acid	104-15-4		ja	100 - 1000
10	Tripropylene glycol (PPG-3)	24800-44-0		ja	10000 - 100000
11	Tetraethylene glycol (PEG-4)	112-60-7		ja	100 - 1000
12	Sebacic acid	111-20-6		ja	10000 - 100000
13	Tetrapropylene glycol (PPG-4)	24800-25-7		nein	
14	Octapropylene glycol (PPG-8)	25322-69-4		ja	10000 - 100000

Zusammenfassend zeigte sich, dass die Elution des Perkolationstests zumindest für die Pflasterfugenmörtel deutlich effektiver ist als die Elution im DSLT. Die Perkolationseluate waren sowohl in den Ökotoxizitätstests, als auch in der Basisanalytik (TOC, Leitfähigkeit) sowie in der substanzspezifischen Analytik deutlich auffallender als die DSLT-Eluate. Bei der substanzspezifischen Analytik wurden mittels LC-UV höhere Signale und im LC-MS eine höhere Anzahl an identifizierten Einzelstoffen im Perkolationseluat im Vergleich zum DSLT-Eluat gefunden.

5 Ergebnisse AP 3: Ergänzende Produkttests

5.1 Ergebnisse Produktauswahl

Für das Arbeitspaket 3 wurden eine wassergebundene Wegedecke, weitere Fugenmörtel mit unterschiedlichen Bindemitteltypen und Beschichtungs- bzw. Dichtstoffe – ebenfalls auf unterschiedlicher chemischer Basis – ausgewählt. Zwei Latex-basierte Produkte wurden in das Programm aufgenommen, obwohl diese nicht für den Außenbereich vorgesehen sind, um auch Daten zu derartigen Produkten zu generieren. Es wurde angestrebt, Produkte mit unterschiedlicher chemischer Basis zu vergleichen und möglicherweise typische Emissionen bzw. ökotoxische Wirkungen festzustellen.

Tabelle 33: Für das AP 3 ausgewählte Produkte und dazugehörige Auslaugprüfung

Produkt	Code	Beschreibung	Auslaugprüfung
Wegedecke	WEG	Wassergebundenes Produkt, aus 2 Komponenten anzumischen	Perkolationstest
Fugenmörtel	MOE2	Fertigprodukt auf Polybutadienbasis	DSLST
Fugenmörtel	MOE3	Modifizierter Zement zum Anmischen in Wasser	DSLST
Fugenmörtel	MOE4	Modifizierter Zement zum Anmischen in Wasser	DSLST
Fugenmörtel	MOE5	Produkt auf Polyurethanbasis zum Anmischen mit Sand	DSLST
Fugenmörtel	MOE6	2-Komponenten-Fugenmörtel, epoxidharz-basiert, zum Anmischen mit Sand	DSLST
Fugenmörtel	MOE7	Fertigprodukt auf Polybutadienbasis	DSLST
Fugenmörtel	MOE8	Produkt auf Polyurethanbasis zum Anmischen mit Sand	DSLST
Dichtmassen und Beschichtungen	DM1	Latex-Dichtmasse zur Duschabdichtung	DSLST
Dichtmassen und Beschichtungen	DM2	Latex-Dichtmasse zur Verbundabdichtung unter Fliesen- und Plattenbelägen	DSLST
Dichtmassen und Beschichtungen	DM3	2-Komponenten-Versiegelung, polyurethan-basiert	DSLST
Dichtmassen und Beschichtungen	DM4	Dicht- und Klebstoff auf Hybrid-Polymer-Basis	DSLST
Dichtmassen und Beschichtungen	DM5	Bitumendichtmasse für Leckstellen in Dächern	DSLST
	DM6	Flüssigkunststoff zum Beschichten	DSLST

Produkt	Code	Beschreibung	Auslaugprüfung
Dichtmassen und Beschichtungen	DM7	Silikon-Dichtstoff, neutralvernetzend, Alkoxysystem	DSLT
Dichtmassen und Beschichtungen	DM8	Silikon-Dichtstoff, sauervernetzend, Acetoxysystem	DSLT
Dichtmassen und Beschichtungen	DM9	Silikon-Dichtstoff auf Acetatbasis	DSLT
Dichtmassen und Beschichtungen	DM10	Silanmodifiziertes Polymer zum Ausbessern und Abdichten von Dächern und Dachrinnen	DSLT

5.2 Ergebnisse Ökotoxizitätstests

Die im AP 3 untersuchten Eluate wurden in mehreren Serien hergestellt und getestet, wobei zu jeder Serie Blindwerte mitgeführt wurden. Ergänzende substanzspezifische chemische Analysen waren für das AP 3 zunächst nicht geplant, wurden dann jedoch durch die BAM für einige Eluate doch realisiert.

Tabelle 34: Ergebnisse Ökotoxizitätstests Wegedecke (Perkolationstest Eluat-Fraktion L/S 2)

Angegeben werden Leitfähigkeit (LF) und pH der Eluatproben sowie die ermittelte „lowest ineffective dilution“ (LID)

Produkt	LF in $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	Alge LID _A	Daphnie LID _D 48 h	Fischei LID _{Ei}	Leuchtbakt. LID _{lb}	Umu LID _{EU}	Ames
Wege- decke	834 – 873	6,9	24	≤ 2	≤ 2	16	3	16
Blind- wert	1,4	5,1 - 6,4	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1

Deutliche Effekte im Algen- und Leuchtbakterientests sowie in beiden Gentoxizitätstests (umu-Test und Amestest)

Tabelle 35: Ergebnisse Ökotoxizitätstests Fugenmörtel (DSLIT Eluate Fraktion 1+2)

Angegeben werden Leitfähigkeit (LF) und pH der Eluatproben sowie die ermittelte „lowest ineffective dilution“ (LID)

Produkt	LF in $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	Alge LID _A	Daphnie LID _D 48 h	Fischei LID _{Ei}	Leuchtbakt. LID _{lb}	Umu LID _{EU}	Ames
MOE2	57,2 – 64,2	3,5 – 3,7	32	≤ 2	≤ 2	16	$\leq 1,5$	1
MOE3	2180 – 2390	12,1 – 12,6	3	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	≥ 2
MOE4	1002 – 1197	11,8 – 12,4	Inkonsistent	4	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	2
MOE5	2,2 – 15,1	5,0 – 6,9	4	3	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1
MOE6	81,0 – 103,8	9,5 – 10,0	3072	192	16	96	≤ 6	1
MOE7	46,8 – 50,7	3,7 – 3,9	Nicht getestet	3	≤ 2	24	$\leq 1,5$	1
MOE8	6,0 – 45,9	6,2 – 7,0	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1
Blindwert	1,2 – 4,6	5,2 – 6,7	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1

Im Algentests wurden in der 1. Untersuchungsreihe (Eluate vom 13.7.2020) sowohl in der Blindwertprobe als auch in allen Eluaten deutliche Effekte beobachtet (LID > 6). Die Algentests der 1. Reihe wurden daher nicht gewertet. Die Algentests wurden nochmals in einer 2. unabhängigen Serie mit erneut hergestellten Eluaten (vom 6.4.2021) untersucht. Berichtet werden die Ergebnisse der 2. Serie. MOE6 war in allen Tests auffällig, MOE 2 im Algen- und Leuchtbakterientest. Die Algentestergebnisse von MOE4 zeigten in 4 Tests stark schwankende Ergebnisse, es wurden Ausfällungen beobachtet. Die Algentoxizität von MOE7 wurde nur vom Eluat der 1. Serie untersucht, die aufgrund der Toxizität in der Blindwertprobe nicht gewertet wurde. MOE7 wurde in der 2. Serie nicht eluiert. Der umu-Test von MOE6 war in den Verdünnungsstufen 1,5 und 3 zytotoxisch.

Tabelle 36: Ergebnisse Ökotoxizitätstests Dichtmassen 1. Serie (DSLIT Eluate Fraktion 1+2)

Angegeben werden Leitfähigkeit (LF) und pH der Eluatproben sowie die ermittelte „lowest ineffective dilution“ (LID)

Produkt	LF in $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	Alge LID _A	Daphnie LID _D 48 h	Fischei LID _{Ei}	Leuchtbakt. LID _{lb}	Umu LID _{EU}	Ames
DM1	143-156	8,6-9,1	64	≤ 2	≤ 2	12	$\leq 1,5$	1
DM2	169-187	8,2-8,8	48	≤ 2	≤ 2	3	$\leq 1,5$	1
DM3	1,7-2,7	5,5-7,7	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1
DM4	3,9-5,5	6,3-6,5	4	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1
DM5	99,3-103	7,5-8,6	≤ 2 -6	≤ 2	≤ 2	4	$\leq 1,5$	1
Blindwert	1,5-15,0	6,2-8,0	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1

In der Blindwertprobe wurde in der 1. Untersuchungsreihe erhöhte Effekte im Algentest (LID = 6) bestimmt, die Eluate wurden daher verworfen und neu hergestellt. DM1 zeigte im Algen- und Leuchtbakterientest deutliche Effekte, DM2 nur im Algentest. DM5 zeigte im Algentest eine starke Eigenfluoreszenz, angegeben sind die Ergebnisse mit und ohne Berücksichtigung der Eigenfluoreszenz.

Tabelle 37: Ergebnisse Ökotoxizitätstests Dichtmassen 2. Serie (DSLIT Eluate Fraktion 1+2)

Angegeben werden Leitfähigkeit (LF) und pH der Eluatproben sowie die ermittelte „lowest ineffective dilution“ (LID)

Produkt	LF in $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	Alge LID _A	Daphnie LID _D 48 h	Fischei LID _{Ei}	Leuchtbakt. LID _{lb}	Umu LID _{EU}	Ames
DM6	1,5-19,7	5,6-7,3	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1
DM7	1,8-25,7	5,9-6,5	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1
DM8	1,8-20,1	5,6-7,1	12	3	3	12	$\leq 1,5$	1
DM9	1,7-25,4	5,6-7,3	≤ 2	6	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1
DM10	9,0-31,8	6,5-7,1	128	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1
Blind- wert	1,3-24,0	5,6-7,4	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	$\leq 1,5$	1

Wiederum wurden in allen Eluaten und der Blindwertprobe deutliche Algentoxizitäten (LID > 6) bestimmt. Die Algentests wurden daher nochmals mit frischen Eluaten untersucht. DM8 war im Algen- und Leuchtbakterientest, DM9 im Daphnientest, DM10 im Algentest auffallend.

Bei der untersuchten Wegedecke waren die Algen- und Leuchtbakterientoxizität etwas erhöht. Besonders auffallend waren jedoch die gentoxischen Effekte im umu- und Ames-Fluktuations-test.

Die untersuchten Fugenmörtel zeigten teils eine geringe Ökotoxizität (MOE3, MOE4, MOE5, MOE8) auf, während andere (neben dem im AP 1 und 2 untersuchten MOE1 auch MOE6) erhebliche Ökotoxizitäten (bis LID = 3962 im Algentest) aufwiesen. MOE3 und MOE4 waren im Ames-Fluktuations-test, nicht jedoch im umu-Test gentoxisch.

Die untersuchten Dichtmassen wiesen überwiegend geringe bis moderate Ökotoxizitäten auf. Einige Proben waren lediglich im Algentest auffallend (bis LID = 64 für DM1).

Wie bereits besprochen, wurden in den Ringversuchs- und AP 1-Eluatproben des Fugenmörtels MOE1 erhöhte Konzentrationen an TOC, Benzylalkohol, 4-tert-Butylphenol, 1,3-Benzendimethanamin und *N,N*-Dimethyl-1,6-dodecanamin gefunden. Bei diesem Produkt handelte es sich um ein Zwei-Komponenten-Gemisch, das aus zwei Gebinden angemischt wurde und für die Eluatherstellung in AP 1 und dem Ringversuch unterschiedlich lange gelagert wurde. Diese unterschiedlich langen Aushärtezeiten können eventuell zu unterschiedlichen Konzentrationen der Substanzen führen, da einige Komponenten sich mehr abbinden oder flüchtige Komponenten ausgasen. Bei den DSLIT-Eluaten war die Lagerdauer viel länger in AP 1 als für den Ringversuch, beim Perkolations-test war es umgekehrt. Bei längerer Lagerdauer wurden geringere TOC-Werte sowie geringere Konzentration von Benzylalkohol im Eluat bestimmt. Daher wurde in einem Zusatzprogramm der Einfluss der Lagerdauer der beiden Fugenmörtel MOE1 und MOE7 nach 1, 2 und 4 Wochen Aushärtezeit auf die Zusammensetzung der Eluate und die Ökotoxizität im Algen-, Daphnien- und Leuchtbakterientest untersucht. Zusätzlich wurde ein Teil der Prüfkörper von MOE1 und MOE7 nach der Entnahme aus dem Rahmen (nach 1 Tag) in Folie gewickelt, um auch den möglichen Einfluss von Luftkontakt auf die Aushärtung zu erfassen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 38 und Tabelle 39 dargestellt.

Tabelle 38: Einfluss der Lagerung auf die Ökotoxizität von Fugenmörteln (DSLIT Eluate Fraktion 1+2)

Angegeben werden Leitfähigkeit (LF) und pH der Eluatproben sowie die ermittelte „lowest ineffective dilution“ (LID)

Produkt	Lagerung in Tage	LF in $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	Alge LID _A	Daphnie LID _D 48 h	Leuchtbakt. LID _b
MOE1	7	239-247	9,2-9,4	384	64	1536
MOE1	14	262-290	9,3-9,4	384	64	2048
MOE7	7	65,9-69,2	3,7	8	≤ 2	24
MOE7	14	32,8-33,6	4,2-4,4	8	≤ 2	24
Blindwert		1,4-2,0	5,6-6,7	≤ 2	≤ 2	≤ 2

Tabelle 39: Einfluss der Lagerung auf die Ökotoxizität von Fugenmörteln (DSLIT Eluate Fraktion 1+2)

Angegeben werden Leitfähigkeit (LF) und pH der Eluatproben sowie die ermittelte „lowest ineffective dilution“ (LID)

Produkt	Lagerung in Tage	LF in $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	Alge LID _A	Daphnie LID _D 48 h	Leuchtbakt. LID _b
MOE1	28	228	9,2	384	192	2048
MOE1 + Folie	28	258-260	9,3	384	128	2048
MOE7	28	38,0-38,5	3,9-4,0	12	≤ 2	24
MOE7 + Folie	28	38,3-61,9	3,6-3,9	8	≤ 2	24
Blind-wert		1,6-8,4	5,4-6,9	≤ 2	≤ 2	≤ 2

Insgesamt war kein starker Einfluss durch die Lagerdauer oder das Aufbringen einer Folie auf die Ökotoxizität der Eluate zu erkennen. Im Daphnientest wurde für MOE1 sogar eine gewisse Zunahme nach 4 Wochen bestimmt.

Hinsichtlich der in manchen Testserien auffallenden Befunde in den mitgeführten Blindwerteluat ohne Prüfkörper wurden weitergehende Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse werden im Folgenden zusammengefasst, aber nicht im Einzelnen dokumentiert. Zunächst wurde festgestellt, dass die Ergebnisse mit den Blindwerteluat reproduzierbar waren. Eine Querkontamination bei der Durchführung des Algentests wurde durch parallele Testung auffallender und nicht auffallender Blindwerteluate ohne weitere Proben ausgeschlossen. Bei den Analysen der Blindwerte und des verwendeten Testwassers konnten keine Substanzen detektiert werden, die die Algentoxizität erklären könnten. Es wurde lediglich im Testwasser ein kleines Benzylalkohol-Signal gefunden, das aber auch durch Verschleppung bei der Analyse hervorgerufen sein könnte. Eine Verschleppung beim DSLIT-Eluat konnte nicht vollkommen ausgeschlossen werden, da das Equipment zuvor für die Eluatherstellung der Probe MOE1 verwendet wurde. Das ist jedoch sehr unwahrscheinlich, da alle Gefäße vorher frisch gespült wurden. Da die Glasgeräte alle mit Aceton gespült wurden, um Verschleppungen zu vermeiden, stellte sich zudem die Frage, ob Aceton-Rückstände die Algentoxizität erklären können. Hierzu wurde ein mit Aceton gespültes Elutionsgefäß nach dem Abdampfen des Lösungsmittels mit Wasser gespült. In diesem Wasser konnte jedoch keine Algentoxizität festgestellt werden.

Die BAM hat einen eigenen Tiefbrunnen mit Wasseraufbereitung. Die älteren Eluate (bis Mitte Februar 2021) stammten von diesem Wasser. Die Anlage zur Wasseraufbereitung bei der BAM wurde als Kontaminationsquelle ausgeschlossen. Das von dieser Anlage erzeugte Reinstwasser wird allerdings in dem betroffenen Gebäude nicht im Kreislauf geführt, was in den Sommermonaten, als die Eluate für den Ringversuch hergestellt wurden, zu längeren Verweilzeiten des Wassers in der Zuleitung bei relativ hohen Temperaturen geführt haben könnte, da in der Feriengzeit möglicherweise weniger Wasser entnommen wird. Eine Kontamination nach der Lieferung der Proben bei Hydrotox erscheint ebenfalls sehr unwahrscheinlich, da hier bei anderen unabhängigen Algentests keine Auffälligkeiten aufgetreten sind und somit das Algentestmedium oder Equipment als Kontaminationsquelle ausgeschlossen werden konnten. Die für dieses Projekt im selben Zeitraum hergestellte Blindwertprobe aus dem AP 3 (Tests mit verschiedenen Fugenmörteln) zeigte zudem dieselbe Toxizität mit ca. 80 % in der G2 wie die Ringversuchs-Blindwerte.

In den weiteren Serien wurde ab Mitte Februar 2021 Berliner Trinkwasser, das mit einer dezentralen Reinstwasseranlage aufbereitet wird, aus einem anderen Gebäude verwendet. Im direkt abgefüllten Reinstwasser (ohne Kontakt zu Elutionsgefäßen) wurde keine Algentoxizität bestimmt. Daraufhin wurde das Reinstwasser auch in die aus verschiedenen Materialien bestehenden Probengefäße für den Versand und die Lagerung (PP, PET) abgefüllt und die Algentoxizität bestimmt. Auch hier ergaben sich keine Auffälligkeiten.

Letztlich konnte die Ursache der sporadisch auftretenden erhöhten Algentoxizitäten in den Blindwerteluaten nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Zusammenfassend wurde in den Serien bis Mitte Februar 2021 mit Reinstwasser aus dem eigenen Tiefbrunnen sporadisch (aber nicht immer) eine Algentoxizität bestimmt. Positiv ist zu vermerken, dass die Ökotoxtests reproduzierbar und sensitiv genug sind, um Effekte von Substanzen zu erfassen, die analytisch nicht oder nur sehr schwer zu detektieren sind. Dies unterstreicht, dass es sinnvoll ist, Blindwertkontrollen über das gesamte Verfahren mitzuführen.

5.3 Ergebnisse chemische Basisanalytik

Die vollständigen Ergebnisse der chemischen Basisanalytik sind tabellarisch im Dokumentationsband (B.1) dargestellt. An dieser Stelle erfolgt nur eine zusammenfassende Darstellung mit Hinweis auf auffallende Ergebnisse. Ohne Wertung hinsichtlich umweltschädlicher Effekte werden alle gemessenen Parameter berücksichtigt.

Die **TOC**-Werte lagen relativ hoch für die L/S2-Probe der Wegedecke im Perkulationsversuch (273 mg/L) und die DSLT-Eluate aus dem Epoxidharz-basierten Fugenmörtel MOE6 (556 mg/L bzw. 355 mg/L in zwei unabhängigen Versuchen). Das ist eine ähnliche Größenordnung wie für das zuvor untersuchte MOE1 (266 mg/L bis 427 mg/L in insgesamt 6 Versuchen). Geringere TOC-Werte wiesen die DSLT-Eluate der beiden Produkte auf Polybutadien-Basis auf (MOE2 und MOE7 zwischen 36 mg/L und 73 mg/L). Die niedrigsten Werte wurden für die polyurethanbasierten Produkte (MOE5 und MOE6) beobachtet (0,6 mg/L bis 4,5 mg/L). Die beiden modifizierten Zementprodukte unterschieden sich hinsichtlich der Freisetzung organischer Kohlenstoffverbindungen. Für das Produkt MOE3 wurden mit 59 mg/L bzw. 105 mg/L in zwei unabhängigen Versuchen deutlich höhere Werte gemessen als für das Produkt MOE4 (1,5 mg/L bzw. 5,5 mg/L). Bei den Fugenmörteln korrelieren die hohen TOC-Werte mit den beobachteten Toxizitäten mit Ausnahme des modifizierten Zements MOE3, aus dem zwar relativ viel organischer Kohlenstoff ausgelaugt wurde, für dessen Eluate aber lediglich eine sehr geringe Algentoxizität beobachtet wurde.

Bei den Dichtmassen und Beschichtungen wurden die höchsten Werte für die latexbasierten Produkte DM1 und DM2 beobachtet (36 mg/L bis 43 mg/L). Für eine bitumenhaltige Beschichtung (DM5) lagen die TOC-Konzentrationen der DSLT-Eluate bei ca. 25 mg/L bis 30 mg/L, für die übrigen Produkte bei < 1 mg/L bis 14 mg/L. Stickstoffverbindungen (**TN** als Messparameter) wurden nur aus einem Teil der Produkte ausgelaugt. Die höchsten Werte wurden für epoxidharzbasierte Fugenmörtel (MOE1: 64 mg/L bis 77 mg/L; MOE6: 36 mg/L bzw. 30 mg/L) bestimmt. Für das Perkolat der Wegedecke betrug der TN-Wert ca. 6 mg/L, für die Eluate der Dichtmassen und Beschichtungen lagen die Werte bei maximal 5 mg/L und teilweise unterhalb der Nachweisgrenze.

Für das Perkolat der Wegedecke betrug der **pH-Wert** etwa pH 7. Größere Unterschiede wurden für die Fugenmörtel beobachtet. Erwartungsgemäß lagen die pH-Werte der Eluate aus den zementbasierten Produkten zwischen pH 11 und pH 12. Für die Eluate aus den epoxidharzbasierten Produkten lagen die Werte oberhalb von pH 9, für die polyurethanbasierten Produkte zwischen pH 7 und pH 9, und für die polybutadienbasierten Produkte etwa bei pH 4. Die pH-Werte der Eluate aus den Dichtmassen lagen zwischen pH 6 bis pH 8,5.

Beim Perkolat der Wegedecke wurden vergleichsweise hohe **Leitfähigkeits- und Trübungswerte** bestimmt. Besonders hoch war, wie zu erwarten, die Leitfähigkeit der Eluate aus den zementbasierten Fugenmörteln. Bei den Dichtmassen und Beschichtungen war die Leitfähigkeit der Eluate von den Latex-Produkten höher als für die übrigen Produkte.

Bei DSLT-Wiederholungsversuchen mit unterschiedlich lange gelagerten Prüfkörpern von MOE1 und MOE7 waren die Werte für TOC, TN, pH und Leitfähigkeit jeweils ähnlich, auch wenn die Prüfkörper während der Lagerung in PE-Folie gewickelt waren.

Als Anionen wurden im Perkulationsversuch mit dem Material für eine wassergebundene Wegedecke vorwiegend **Sulfat** und etwas geringere Mengen **Chlorid** ausgelaugt. In einem Wiederholungsversuch mit etwa 3 Monate gealtertem Material waren diese Werte etwas geringer. Im Arbeitspaket 3 wurde das Material für Prüfkörper von MOE1 und MOE7 aus jeweils neuen Gebinden entnommen. In den DSLT mit MOE1 waren die Anionenkonzentrationen in den Eluaten insbesondere für **Sulfat** deutlich (bis ca. 60 mg/L im Vergleich zu 2 mg/L) und für **Phosphat** etwas höher als in den früheren Versuchen. Für **Nitrit** und **Bromid** lagen die Werte für Prüfkörper aus dem dritten Gebinde etwas niedriger als im ersten Versuch. Für **Chlorid** waren die Konzentrationen in den Eluaten aller Versuchsserien ähnlich. Auch für den polybutadienbasierten Fugenmörtel MOE7 wurde der DSLT mehrfach durchgeführt. Die Anionenkonzentrationen in den Eluaten waren insgesamt geringer als bei MOE1. Die beobachteten Schwankungen bei Wiederholungsversuchen traten nicht systematisch auf und könnten ein Hinweis darauf sein, dass Prüfkörper aus verschiedenen Gebinden nicht sehr homogen sind. Ein Trend für unterschiedlich lange gelagerte Prüfkörper bzw. Prüfkörper, die während der Lagerung in PE-Folie gewickelt waren, ist sowohl bei MOE1 als auch bei MOE7 nicht erkennbar. Beim Vergleich der Fugenmörtel mit unterschiedlichen Bindemitteln fällt auf, dass vor allem **Sulfat** und **Chlorid** aus den epoxidharzbasierten Produkten und modifiziertem Zement ausgelaugt wurden. Insgesamt waren die Anionenkonzentrationen in den Eluaten für alle Produkte sehr niedrig bzw. unterhalb der Nachweisgrenze. Aus den Latex-Dichtmassen wurden vergleichsweise hohe Mengen an **Sulfat** (ca. 20 mg/L bis 30 mg/L) ausgelaugt. Aus einer dieser Dichtmassen wurde **Bromid** freigesetzt (ca. 10 mg/L). Aus der Bitumen-Dichtmasse wurde vergleichsweise viel **Chlorid** ausgelaugt (ca. 8 mg/L). Für die übrigen Produkte waren die gemessenen Anionenkonzentrationen in den Eluaten eher gering bzw. unterhalb der Nachweisgrenze.

Aus dem Material für eine wassergebundene Wegedecke wurden im Perkolationsversuch eine Vielzahl von Kationen ausgelaugt. Die Konzentrationswerte fallen in der angegebenen Reihenfolge ab: Ca > K > Mg > Na > S > Si > Mn > Sr > As > Fe > P > Zn > Ba > Ni > Al > B > Cu > V > Sb > Co > Cd > Mo > Se > Pb > Tl. Auffallend hoch sind die Konzentrationen für **Arsen** (400 µg/L), **Zink** (140 µg/L), **Nickel** (92 µg/L), **Kupfer** (27 µg/L), **Vanadium** (15 µg/L), **Antimon** (9 µg/L), **Cobalt** (8 µg/L) und **Cadmium** (6 µg/L). In einem orientierenden Wiederholungsversuch mit etwa 3 Monate gealtertem Material wurden für zahlreiche Elemente geringere Werte festgestellt, darunter auch für Arsen (340 µg/L) und Zink (38 µg/L). Für Kupfer (77 µg/L) wurden etwas höhere Konzentrationen bestimmt. Die Mischung für die wassergebundene Wegedecke wird aus zwei Komponenten erzeugt, einem Gemisch aus Stein, Kies und Sand sowie einem Stabilisator. Es wurde in diesem Vorhaben nicht im Detail untersucht, ist aber zu vermuten, dass die große Anzahl auslaugbarer Elemente auf das Stein-Kies-Sand-Gemisch zurückzuführen ist. Als Konsequenz ist zu vermuten, dass die für diese Produktcharge erhobenen Daten für Rohstoffe unterschiedlicher regionaler Herkünfte stark schwanken können. Um die Herkunft anorganischer Substanzen in den Eluaten zu ermitteln, sollten bei Produkten aus mehreren Komponenten die einzelnen Bestandteile in orientierenden Auslaugversuchen getrennt untersucht werden.

Diese Annahme kann auch die Fugenmörtel betreffen, für die eine Komponente hauptsächlich oder ausschließlich aus Sand besteht. Lediglich Cobalt und Mangan aus den polybutadienbasierten Produkten (MOE2 und MOE7) könnten aus der Bindemittelkomponente stammen, sofern sie in Salzen der 2-Ethylhexansäure als Sikkativ zur Quervernetzung von Polybutadien eingesetzt wurden. In Tabelle 41 ist dargestellt, welche Kationen aus den Fugenmörteln mit unterschiedlichen Bindemitteln ausgelaugt werden. Bei den insgesamt 6 DSLT-Wiederholungen mit dem Pflasterfugenmörtel MOE1 in den Arbeitspaketen 2 und 3 wurden für die meisten Elemente ähnlich bleibende Konzentrationen in den Eluaten beobachtet. Der hohe Wert für Zink im ersten DSLT wurde auch in der Versuchsserie mit Prüfkörpern aus dem dritten Gebinde nicht bestätigt, die Werte für Molybdän sind bei den Prüfkörpern aus dem dritten Gebinde etwas höher als für die ersten beiden Gebinde, während der Wert für Blei für die Prüfkörper aus dem zweiten Gebinde am niedrigsten ist. Wie bei den Anionen ist auch bei den ausgelaugten Kationen sowohl für MOE1 als auch für MOE7 kein Trend für unterschiedlich lange gelagerte Prüfkörper bzw. während der Lagerung in PE-Folie gewickelte Prüfkörper erkennbar. Mit den übrigen Fugenmörteln wurden jeweils zwei Versuche durchgeführt. Dabei fiel auf, dass es für einige Elemente große Konzentrationsunterschiede in den beiden Eluaten gab: Mn und Zn bei MOE2, Pb bei MOE2 und MOE5, Ni bei MOE3 und MOE5, Sb bei MOE5 sowie Ca und S bei MOE8, Sn bei MOE4 und MOE8. Die Ursachen für diese Unterschiede sind nicht geklärt.

Tabelle 40: Ergebnisse Kationen aus Fugenmörteln mit unterschiedlichen Bindemitteln in DSLT-Eluaten

Erläuterungen: fett: Elemente, für die von der LAWA GfS-Werte festgelegt sind; rot: Elemente für die GfS-Werte in den Eluaten überschritten werden; blau: LAWA GfS-Wert ist nicht in allen Proben überschritten; () nicht in allen Proben nachgewiesen

Bindemittel	Produkt	In Eluaten nachgewiesene Kationen mit abnehmenden Konzentrationen im Eluat
Epoxidharz	MOE1	S > Na > Ca > Mg ≈ K ≈ Si > (Zn) > Sr > P > Cu ≈ Mo > Mn > Pb > Ba > Ni > (Se) > Co > (Sb) ≈ As
	MOE6	Na > S > Ca > K > Si > Sn > P ≈ Ba ≈ Cu > (Ni) > Zn > Sr > As > Pb > Mg
Polybutadien	MOE2	Co > Ca > K > Mn > Si > Zn > Pb > S > Cu > Ba > Sr > As
	MOE7	Na > Mn > Ca > Al > P ≈ S > Cu > Ba ≈ Ni ≈ Zn > Pb > Co > Sr > Sb
Modifizierter Zement	MOE3	Ca > K > Na > Si > S > Ba > Sr > Ni > Sn > Zn > Cu > Al ≈ Sb ≈ Co ≈ Pb
	MOE4	K > Ca > Al > Na > S > Si > Sr > Ba > Mo > Sn > Cr > Zn > Ni > Cu > Sb > Hg > Co
Polyurethan	MOE5	Sn > Ca > S > (Ni) > Cu > Zn > Ba > (Pb) > Sb
	MOE8	Na > Ca >> S > Sn > Cu > Ni > (Sr) > Zn > Ba

Die untersuchten Dichtmassen und Beschichtungen unterscheiden sich deutlich hinsichtlich der ausgelaugten Kationen (siehe Tabelle 42). Relativ viele Kationen wurden aus den Latex-Dichtmassen und der Bitumenbeschichtung ausgelaugt. Es ist zu bemerken, dass – anders als die übrigen Dichtmassen und Beschichtungen – die Latexdichtmassen zwischen Materialschichten eingebracht werden und normalerweise nicht direkt in Kontakt mit ablaufendem Wasser stehen. Aus den silikonbasierten Produkten wurden ähnliche Kationen ausgelaugt, auch wenn diese unterschiedliche Vernetzer enthielten. Bei Wiederholungsversuchen mit den Produkten DM1 bis DM10 waren die Konzentrationen der einzelnen Kationen meist ähnlich. Auffallend ist, dass die relativ hohen Werte für Kupfer aus DM2 und Schwefel aus DM4 im zweiten Versuch nicht bestätigt wurden, während die Konzentrationen für Nickel aus DM3 und Zinn aus DM5 im zweiten Versuch deutlich höher waren als im ersten Versuch. Für DM6 wurde ein erhöhter Kupferwert nur im zweiten Versuch beobachtet. Für DM7 wurde nur im ersten Versuch Schwefel und nur im zweiten Versuch Kobalt festgestellt. Ein erhöhter Nickelwert wurde aus DM10 nur im ersten Versuch nachgewiesen.

Tabelle 41: Ergebnisse Kationen aus Dichtmassen und Beschichtungen mit unterschiedlicher chemischer Basis in DSLT-Eluaten

Erläuterungen: fett: Elemente, für die LAWA GfS-Werte festgelegt sind; rot: Elemente für die GfS-Werte in den Eluaten überschritten werden; blau: LAWA GfS-Wert ist nicht in allen Proben überschritten

Basis	Produkt	In Eluaten nachgewiesene Kationen mit abnehmenden Konzentrationen im Eluat
Latex	DM1	Na > S > Ca ≈ K > S >> Mg >> Sn > Sr ≈ Ni > Sb > Cu ≈ Ba > As > Mo > Pb > Hg > Cd
Latex	DM2	Na > S > Ca > K > P > Mg > Cu > Zn ≈ Mn > Pb > As > Ba > Sn > Ni > Sb ≈ Co ≈ Sr > Cd > Mo > Hg
Polyurethan	DM3	Ni > S > Zn > Cu > Sn > Ba > Sb > Hg
Hybrid-Polymer	DM4	S > Ca > Cu > Sn > Ba > Sr > Cd > Co
Bitumen	DM5	K > Na > Ca ≈ S >> Zn ≈ P > Sn > Ni > Ba > Mn > Cu > Pb > Sr > Mo > Co > Sb > As > Cd > Hg
Flüssigkunststoff	DM6	Ba > Co > Sb
Silikon, neutralvernetzend	DM7	Cu > Ba > Sb
Silikon, sauervernetzend	DM8	S > Cu ≈ Ba > Sb
Silikon, Acetatbasis	DM9	Cu > Ba > Sb
Acrylat-Copolymer	DM10	Ca >> Ni > Ba > Sn > Sb > Co

5.4 Ergebnisse zu den qualitativen Analysen

Bei der Untersuchung der Dichlormethanextrakte von Eluaten aus Fugenmörteln mittels GC-MS-Screening wurden deutliche Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Bindemitteltypen beobachtet. Bei dem epoxidharzbasierten Produkt MOE1 wurden Benzylalkohol, 4-tert-Butylphenol (H410), 1,3-Benzoldimethanamin (H412) und 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiamin als Rezepturbestandteile gefunden. Die Amine werden zur Vernetzung der aus Bisphenol A und Epichlorhydrin erzeugten Polymerketten eingesetzt. Außerdem wurden Benzaldehyd, Butyldiglycol, Methylphenol (H412), 3-(p-tolyloxy)-1,2-propandiol und mit *N,N*-Dimethyl-1-dodecanamin (H410) und *N,N*-Dimethyl-1-tetradecanamin (H410) zwei weitere Amine identifiziert. Die in Klammern angegebenen H-Sätze weisen darauf hin, dass in diesem Eluat ein Gemisch verschiedener Stoffe mit umweltgefährlichen Eigenschaften vorlag. Bei dem zweiten Epoxidharz-basierten Produkt MOE6 wurden ebenfalls Benzylalkohol und 1,3-Benzoldimethanamin (H412) sowie Isophorondiamin (H412) als mögliche Rezepturbestandteile gefunden. Vermutlich wird bei diesem Produkt Isophorondiamin zur Vernetzung verwendet. Benzaldehyd wurde ebenfalls gefunden, außerdem 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexan (H412), Nonyl-cyclopropan und [(Dodecyloxy)methyl]-oxiran. Auch hier lag im Eluat ein Gemisch aus Stoffen mit umweltgefährlichen Eigenschaften vor. In den Eluaten der Produkte auf Polybutadien-Basis wurden Benzylalkohol und 2-Ethylhexansäure als mögliche Rezepturbestandteile gefunden. Als weitere Substanzen wurden in den Eluaten von MOE2 Methyl-propyl-cyclohexan, 1-(2-Methoxy-1-methylenethoxy)-2-propanol, 5-(1-Hydroxyhexyl)-tetrahydrofuran-2-on und Dodecansäure-1-methylethylester und in den Eluaten von MOE7 9-Oxo-Nonansäuremethylester, 4-Dodecanol und ebenfalls Dodecan-

säure-1-methylethylester gefunden. Diese Stoffe sind nicht als umweltgefährdend gekennzeichnet. Bei den Produkten, die organisch modifizierte Zementmörtel bzw. Polyurethan enthielten, wurde lediglich Benzylalkohol identifiziert. Ein Teil der als umweltgefährlich eingestuften Verbindungen wurde in den Eluaten der Produkte MOE1 und MOE7 quantifiziert (siehe Kapitel 5.5.1).

Im Perkolat aus dem Säulenversuch mit der wassergebundenen Wegedecke WEG1 wurden Methylphenol und Phenyllessigsäure mit hoher Übereinstimmung zu den Spektren der NIST 14 Bibliothek (95 bzw. 93 %) identifiziert.

Aus Eluaten der Dichtmassen und Beschichtungen wurden eine Reihe von Substanzen anhand von Massenspektren vorläufig identifiziert, von denen einige als umweltgefährdend gekennzeichnet sind (siehe Anhang B, Tabelle B.2.2). Charakteristisch für bestimmte Produkte sind dabei die aus den Silikondichtmassen DM7 (neutralvernetzend, Alkoxysystem) und DM9 (Acetatbasis) ausgelaugten Siloxane wie Octamethylcyclotetrasiloxan (H413), Dodecamethylcyclohexasiloxan und Decamethylcyclopentasiloxan. In Eluaten des Silikondichtstoffs DM8 (sauervernetzend, Acetoxysystem) wurden keine Siloxane beobachtet. Die übrigen vorläufig identifizierten Substanzen sind eher nicht produkttypisch. In zahlreichen Produkten (DM1 bis DM6) wurden langkettige, z. T. auch verzweigte, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe beobachtet. In den Eluaten von DM1 wurden die Biozide Benzisothiazolinon (H400, H411) und Methylisothiazolinon (H410) und in Eluaten von DM8 das Biozid Octylisothiazolinon (H400, H411) nachgewiesen (siehe auch Kapitel 5.5.2 und Tabelle 44). Außerdem wurden verschiedene Lösungsmittel gefunden: Glycolether (DM2), Diisopropyladipat (DM1 und DM5), Benzylalkohol (DM4), Ethylhexanal (DM3), 1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen, H411) (DM6) und Diisopropylphthalen (H410) (DM9). In einigen Eluaten trat der Weichmacher Dimethylphthalat (DM1, DM4, DM5 und DM7) auf. Das Eluat von DM1 enthielt das Tensid 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol (TMDD, H412) (DM1). Im Eluat von DM10 wurde der Polymerstabilisator Metilox (H411) angezeigt. Allerdings konnte nur ein Teil der Signale anhand der Massenspektren identifiziert werden. Teilweise konnte auch sehr deutlichen Signalen kein Substanzvorschlag zugeordnet werden.

Bei Auslaugversuchen mit einer polyurethanbasierten Korrosionsschutzfarbe fanden Luft et al. (2017) mittels LC-QTOF-MS diverse Substanzen in Wasserproben, von denen 30 vorläufig identifiziert wurden. Viele der Substanzen waren folgenden Stoffklassen zuzuordnen: Diisocyanate, Oligoethylen-Derivate, p-Toluensulfonsäure und Derivate. Etwa 20 Substanzen konnten nicht identifiziert werden. Mit zunehmender Härtungszeit der Farbe zwischen 0 und 14 Tagen nahmen sowohl die Anzahl als auch die Menge der freigesetzten Substanzen ab. Ein interessanter methodischer Ansatz zur Identifizierung bakterientoxischer Verbindungen ist die Kombination von Stofftrennungen mittels Dünnschichtchromatographie und einem Leuchtbakterientest.

In diesem Vorhaben wurden drei polyurethanhaltige Produkte untersucht: die Fugenmörtel MOE5 und MOE8 sowie die 2-Komponenten-Versiegelung DM3. In den ökotoxikologischen Versuchen waren die Eluate eher unauffällig. Lediglich die Eluate von MOE5 zeigen Wirkungen im Algentest (LID_A: 4) und im Daphnientest (LID_D 48 h: 3) (siehe Kapitel 5.2). Auch die Gehalte an organischem Kohlenstoff (TOC) und Stickstoffverbindungen (TN) waren gering im Vergleich zu weiteren untersuchten Produkten (siehe Kapitel 5.3). Mittels GC-MS wurden in den Eluaten lediglich Benzylalkohol (MOE5 und MOE8) und 2-Ethylhexanal (DM3) vorläufig identifiziert.

Unterschiede zu den Beobachtungen von Luft et al. können methodisch bedingt sein. Bei der Flüssig-flüssig-Extraktion zur Probenvorbereitung von GC-MS-Analysen werden nur die Substanzen erfasst, die sich in der organischen Phase anreichern, während bei der von Luft et al. durchgeführten Zentrifugation der Eluate geringere Verluste zu erwarten sind. Außerdem erfasst die GC-Methode nur Substanzen, die sich verdampfen lassen. Die niedrigen TOC- und TN-Werte, geringen ökotoxischen Effekte und die Beobachtungen aus den GC-MS-Analysen passen allerdings zueinander. In diesem Vorhaben wurde angestrebt, dass die untersuchten Produkte gut ausgehärtet sind. Das kann ein Grund dafür sein, dass in den Eluaten relativ wenige organische Substanzen nachweisbar waren. Möglicherweise bedingen die besonderen Anforderungen an die Stabilität und Haftung auf Untergründen, die an Korrosionsschutzfarben zu stellen sind, den Zusatz von weiteren Substanzen.

5.5 Ergebnisse Quantitative Analysen

5.5.1 Eluate von Fugenmörteln

In den Eluaten der Fugenmörtel MOE1 und MOE7 wurden ausgewählte Substanzen quantifiziert, die zuvor qualitativ nachgewiesen wurden und teilweise mit H-Sätzen für Umweltgefahren gekennzeichnet sind (siehe Tabelle 43). Dabei sollte beobachtet werden, ob sich unterschiedliche Lagerdauer bzw. -bedingungen auf die ausgelaugten Mengen dieser Substanzen auswirken. Für Benzylalkohol gibt es einen abnehmenden Trend der Konzentrationen in den Eluaten mit steigender Lagerdauer der Prüfkörper. Für alle übrigen untersuchten Substanzen ist kein Trend erkennbar.

Tabelle 42: Konzentration ausgewählter Substanzen in Eluaten der Fugenmörtel MOE1 und MOE7 nach unterschiedlicher Lagerung der Prüfkörper

Die mit * gekennzeichneten Versuche stammen aus einer zusammenhängenden Serie, die übrigen Versuche wurden unabhängig davon zu früheren Zeitpunkten durchgeführt.

Produkt Code	Lagerdauer in d	Folie	Benzylalkohol in mg/L	4-tert-Butylphenol in mg/L	1,3-Benzoldimethanamin in mg/L	Dimethyldodecylamin in mg/L	2-Ethylhexansäure in mg/L
MOE1	12	ohne	10,1	7,8	49,8	0,4	
MOE1	42	ohne	2,6	7,4	36,0	0,4	
MOE1	7*	ohne	15,2	3,0	27,4	0,11	
MOE1	14*	ohne	10,7	7,7	22,2	0,32	
MOE1	28*	ohne	2,9	4,4	17,4	0,19	
MOE1	28*	mit	3,8	7,4	18,2	0,28	
MOE7	7	ohne	n.b.				4,2
MOE7	7*	ohne	7,74				7,0
MOE7	14*	ohne	0,06				4,5
MOE7	28*	ohne	0,05				2,7
MOE7	28*	mit	0,05				4,2

5.5.2 Isothiazolinone in Eluaten von Dichtmassen

Für einige Dichtmassen ist in den Sicherheitsdatenblättern deklariert, dass sie Isothiazolinone als Konservierungstoffe enthalten (DM1: MIT und BIT; DM2: CMIT, MIT und BIT; DM8: DCOIT und OIT; DM9: DCOIT). Die Eluate der Produkte DM1 bis DM10 wurden deshalb auf verschiedene Isothiazolinone untersucht (siehe Tabelle 44). Die Analysenergebnisse entsprechen den zu erwartenden Substanzen. Obwohl CMIT und DCOIT für einige Produkte deklariert sind, wurden diese Verbindungen in den Eluaten nicht beobachtet. Möglicherweise werden diese Verbindungen in so geringen Mengen ausgelaugt, dass sie mit dem verwendeten Analysenverfahren nicht erfassbar waren.

Tabelle 43: Konzentration von Isothiazolinonen in Eluaten von Dichtmassen

Analysenergebnisse für die Isothiazolinone, die laut Rezepturangabe in den Produkten enthalten sind, sind fett geschrieben

Substanz	CAS-Nummer	Blindwert in mg/L	DM1 in mg/L	DM2 in mg/L	DM8 in mg/L	DM9 in mg/L
MIT	2682-20-4	< 0,02	0,43	0,16	< 0,02	< 0,02
CMIT	26172-55-4	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
BIT	220-120-9	< 0,02	1,82	0,46	< 0,02	< 0,02
OIT	26530-20-1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,45	< 0,02
DCOIT	64359-81-5	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02

6 Kriterienentwicklung für den Blauen Engel

6.1 Sachstand Produktbewertung über Elutions- und Ökotoxizitätstests

Die Kombination von Elutionsversuchen unter definierten Bedingungen mit Ökotoxizitätstests wurde bereits in zahlreichen Projekten realisiert:

In den DIBt Bewertungskriterien zu den Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser (DIBt 2009- 2012) werden die Eluate durch verschiedene Verfahren (Schütteltests, Säulentests, Trogverfahren) hergestellt, so dass die Ergebnisse nicht direkt auf die mit dem DSLT gewonnenen Eluate übertragbar sind. Beispielsweise werden körnige Produkte beim einstufigen Schütteltest nach DIN EN 12457-1, der ursprünglich für Abfallproben beschrieben wurde, über 24 h bei einem Wasser/Feststoffverhältnis von 2 L/kg eluiert, wobei der Wasserkontakt weitaus intensiver ist als beim DSLT. Vergleichbare Tests mit einem Wasser/Feststoffverhältnis von 10 L/kg nach DIN EN 12457-2 sind ebenfalls weit verbreitet. Die in den DIBt-Bewertungskriterien ausgewählten Ökotoxizitätstests sind identisch zu denen der CEN/TR 17105. Die Ökotoxizität der Eluate soll folgende Werte einhalten: Leuchtbakterientest LID $\leq$ 8, Daphnientest LID $\leq$ 4, Algentest LID $\leq$ 4. Wenn sich anhand der Rezepturprüfung Hinweise auf ein fischtoxisches Potential ergeben, wird zusätzlich der Fischeitest durchgeführt, wobei ein LID $\leq$ 6 einzuhalten ist. Bei Hinweisen auf potentiell genotoxische Substanzen kann auch der umu-Test (ISO 13829) bzw. der Ames-Test (DIN 38415-4) durchgeführt werden. Hierbei darf kein genotoxisches bzw. mutagenes Potential erkannt werden. Wenn der TOC eines Eluates über 10 mg/L liegt, soll ein Test auf leichte biologische Abbaubarkeit gemäß OECD 301 durchgeführt werden und sich die Probe hierbei als „leicht biologisch abbaubar“ erweisen.

Im Leitfaden für die Anwendung von ökotoxikologischen Untersuchungen auf Bauprodukte (DIN CEN/TR 17105: 2018-02) wird auf die Elutionsmethoden nach DIN CEN/TS 16637-2 (DSLTL) bzw. DIN CEN/TS 16637-3 (Perkolationstests) verwiesen, während die ausgewählten aquatischen Ökotoxizitätstests identisch zu denen der DIBt-Bewertungskriterien sind (allerdings basierend auf den jeweiligen ISO-Methoden). Das Auswahlverfahren wird in der DIN CEN/TS 16637-1 (seit 2021 prEN 16637-1) beschrieben, die auf die Schütteltests als „indirekte Verfahren“ ebenfalls Bezug nimmt. Das Konzept einer Kombination von Elutionstests (DSLTL + Schütteltests) mit Ökotoxizitätstests wurde auch in dem vorangegangenen Projekt zur Bewertung von Bauprodukten (Gartiser et al. 2016) erfolgreich eingesetzt.

Das DSLTL-Verfahren wird in Kombination mit Ökotoxizitätstests auch in verschiedenen European Assessment Documents (EAD) zur Bewertung verschiedener Bauproduktgruppen wie z. B. flexible Dachabdichtungsplatten, Kunststoffarmatur aus recycelten Kunststoffabfällen oder Kits für Außenwandputzplatten gefordert.¹² Hierbei wird meist ein Elutionsverhältnis von 25 L/m² bis 80 L/m² angewendet und es werden die Fraktionen nach 6 h und 64 Tagen im Leuchtbakterien-, Algen- und Daphnientest untersucht, ohne allerdings konkrete Kriterien zur Einstufung der Ergebnisse zu definieren (vgl. Tabelle 44). Zudem wird für Eluate mit einem TOC > 10 mg/L auch die Durchführung von Abbautests nach OECD 301 A, OECD 301 B oder OECD 301 E gefordert.

¹² https://ec.europa.eu/growth/sectors/construction/construction-products-regulation-cpr/european-assessment-documents-and-european-technical-assessments_de (letzter Zugriff 03.03.2022)

Tabelle 44: Beispiele für EADs mit Ökotoxizitätskriterien

AD-Nummer	EAD	DIN CEN/TS 16637-2 L/S-Verhältnis in L/m ²
030351-00-0402 (02/2019)	Systems of mechanically fastened flexible roof waterproofing sheets	25 ± 5
040427-00-0404 (07/2018)	Kits for external thermal insulation composite system (ETICS) with mortar as thermal insulation product and renderings or discontinuous claddings as exterior skin	80 ± 10
090119-00-0404 (07/2018)	Kits for external wall cladding of mineral boards with renderings applied in situ	80 ± 10
090120-00-0404 (07/2018)	Kits for non-load bearing mineral board external wall systems	80 ± 10
180022-00-0704 (05/2018)	Prefabricated plastic fitting made from recycled waste plastics and designed for drainage of land and civil engineering	80 ± 10
220089-00-0401 (03/2019)	Self-Supporting translucent roof kits with covering made of plastic sheets	20- 25
090062-00-0404 (07/2018)	Kits for external wall claddings mechanically fixed	80 ± 10

In Bezug auf den „Blauen Engel“ wurde das Konzept einer Kombination von Elutions- und Ökotoxizitätstests in den Vergabekriterien des „Blauen Engel“ DE-UZ-216 (2021-01) „Betonwaren mit rezyklierten Gesteinskörnungen für Bodenbeläge im Freien“ angewendet (vgl. Tabelle 45).

Tabelle 45: Prüfkriterien für Betonwaren mit rezyklierten Gesteinskörnungen

Prüfspezies	Prüfnorm	Endpunkt	Kriterium LID
Leuchtbakterien (<i>Vibrio fischeri</i>)	EN ISO 11348 Teil 1 bis 3	Leuchten	G _L ≤ 8
Algen (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> oder <i>Desmodesmus subspicatus</i>)	EN ISO 8692	Wachstum	G _A ≤ 4
Krustentiere (<i>Daphnia magna</i>)	EN ISO 6341	Mobilität	G _D ≤ 4
Umu-Test	ISO 13829	erbgutveränderndes Potenzial	G _{EU} ≤ 1,5

Die Durchführung von Fischtests ist in der DE-UZ-216 nicht vorgesehen, da Wirbeltierversuche aus Tierschutzgründen grundsätzlich nicht für Einstufungszwecke oder für die Umweltzeichenvergabe neu durchgeführt werden sollen. Ersatzweise könnten hier wie in den DIBt-Bewertungskriterien oder der DIN CEN/TR 17105 der Fischeitest nach DIN EN ISO 15088 oder der Fish Embryo Test (FET) nach OECD 236 als tierversuchsfreie Ersatzmethoden eingesetzt werden. Allerdings liegt die Sensitivität des Fischeitests in Eluaten von Bauprodukten in der Regel deutlich unter denen der anderen Prüforganismen (Gartiser et al. 2017 und die vorliegende Studie).

Die mittlerweile zurückgezogenen Vergabekriterien des DE-UZ 115 „Lösemittelarme Dachanstriche und Bitumenkleber“ (Ausgabe April 2011) sahen ebenfalls Auslaugtests in Kombination mit Ökotoxizitätsprüfungen vor. Das Elutionsverfahren bestand darin, jeweils zwei Platten pro Produkt mit synthetischem Verdünnungswasser bei 20 °C bei mittlerer Rührerdrehzahl für 24 h in einem Chromatographie-Trog zu eluieren. Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen lag bei ca. 1 : 8 (8 mL/cm²). Damit weicht das Verfahren stark von anderen genormten Verfahren ab. Die Ökotoxizität der Eluate musste den Vorgaben des DIBt-Merkblattes zur Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser entsprechen.

In einem weiteren UBA-Projekt wurden Kriterien für ein neues Umweltzeichen für Unterwasserbeschichtungen und andere Bewuchsschutzsysteme erarbeitet, die ohne biozide Antifoulinganstriche auskommen (Daehne et al. 2021). In den Vergabekriterien wird ebenfalls eine Kombination des DSLT Elutionstests mit Ökotoxizitätstests in Anlehnung an DE-UZ 216 vorgeschlagen. Die Jury Umweltzeichen hat in Ihrer Sitzung vom 07.12.2021 dem Entwurf der Vergabekriterien „Unterwasserbeschichtungen und andere Bewuchsschutzsysteme“ zugestimmt. Die Vergabekriterien (Stand Januar 2022) wurden als DE-UZ 221 veröffentlicht.

In einer systematischen Recherche vorhandener Umweltzeichen (Blauer Engel, EU-Umweltzeichen, Nordic Swan, Österreichisches Umweltzeichen) wurden keine weiteren Produktgruppen gefunden, für die eine Kombination von Elutions- und Ökotoxizitätstests gefordert wird.

6.2 Kriterien für die Integration von ökotoxikologischen Tests in Vergabekriterien

Umweltzeichen dienen der freiwilligen Kennzeichnung umweltverträglicher Produkte und Dienstleistungen, um den nachhaltigen Konsum zu fördern. Die Entwicklung von Kriterien und die Auswahl der Produktkategorien wird gemäß der Norm ISO 14024 (Umweltkennzeichnung und -deklaration – Umweltkennzeichnung Typ I - Grundsätze und Verfahren) auf Grundlage einer wissenschaftlich-technischen unabhängigen Beurteilung vorgenommen. Im Rahmen des Projektes konnte nur der Aspekt der Freisetzung (Auslaugung) und die ökotoxikologische Charakterisierung der Eluate betrachtet werden. Damit wird nur ein Teil der noch zu definierenden Vergabekriterien abgedeckt.

Grundsätzlich wird die Berücksichtigung von Elutions- und Ökotoxizitätstests in Vergabekriterien für Produktgruppen als geeignet angesehen,

- die zumindest zeitweise einer Bewitterung ausgesetzt sind oder Wasserkontakt haben.
- aus denen komplexe Gemische organischer Verbindungen ausgelaugt werden, die sich nur unvollständig oder nur durch sehr hohen Aufwand chemisch-analytisch charakterisieren lassen.

- ▶ die eine hohe Verbreitung haben und überwiegend durch private Verbraucher angewendet bzw. genutzt werden oder die auch für die öffentliche Beschaffung relevant sind.
- ▶ bei denen sich durch die Testung deutliche Unterschiede im Auslaugverhalten und der Ökotoxizität feststellen lassen, so dass sich besser zu bewertende Produkte von übrigen marktgängigen Produkten unterscheiden lassen.

Der letzte Aspekt resultiert aus dem Ziel des Umweltzeichens „Blauer Engel“ die besten 20-30% der auf dem Markt verfügbaren Produkte auszuzeichnen. Wenn alle Produkte einer Produktgruppe als „gleich gut“ einzustufen sind und sich in der Bewertung keine gravierenden Unterschiede ergeben, fehlt die angestrebte Lenkungswirkung und die Vergabe eines Umweltzeichens ist nicht zielführend. Aus dieser Aufstellung ergibt sich z. B., dass das Auslaugverhalten anorganischer Produkte wie mineralischer Putze oder Metalle eher über chemische Analysen zu bewerten ist. Die anorganischen Bestandteile von Eluaten sind mit vergleichsweise einfachen Analysenverfahren bestimmbar und deren mögliche umweltgefährdende Wirkungen sind anhand von Grenzwerten ableitbar. Auch für den Fall, dass sich die Ökotoxizität einzelnen Wirkstoffen, wie z. B. bestimmten Topfkonserverungsmitteln zuordnen lässt, empfiehlt es sich eher, diese über Rezepturkriterien und / oder stoffspezifische Analysen zu erfassen. Der zusätzliche Wert von Ökotoxizitätstests, die ausgelaugte gefährliche Stoffe anhand deren summarischer Wirkung erfassen, erstreckt sich insbesondere auf komplexe organische Produkte mit weitgehend unbekannten Inhaltsstoffen.

6.3 Analyse der Ursache von Ökotoxizitäten

Sowohl die Ökotoxtests als auch die analytischen Untersuchungen haben gezeigt, dass für die Umwelt bedenkliche Stoffe nicht nur aus synthetischen Bauprodukten, sondern durchaus auch aus Naturmaterialien ausgelaugt werden können. Deshalb sollten sowohl chemische oder künstliche Produkte als auch Materialien aus natürlichen Quellen nach denselben Maßstäben untersucht werden.

Um die Ergebnisse der ökotoxikologischen Untersuchungen mit denen der qualitativen und quantitativen chemischen Analytik zu verknüpfen, wurden zunächst die GHS-Einstufungen der identifizierten Stoffe hinsichtlich Umweltgefahren (akut: H400, chronisch H410, H411, H412) in der ECHA-Chemikaliendatenbank recherchiert.¹³ Die Ergebnisse sind in den Tabellen 16 bis 29 wiedergegeben und decken die im Arbeitspaket 1 untersuchten Produkte ab. Daraufhin wurden die Ökotoxizitätsdaten hinsichtlich Fisch-, Daphnien- und Algentoxizität für alle Stoffe, die in H400, H410 und H411 eingestuft sind, aus der ECHA-Datenbank herausgelesen.

Die Grundüberlegung hierbei war, dass insbesondere von H400- bzw. H410-Stoffen, die in einem Ökotoxizitätstest einen LC_{50} bzw. $EC_{50} < 1$ mg/L aufweisen, auch Effekte in den hohen Verdünnungsstufen erklären könnten, insbesondere, wenn die Substanzen hohe M-Faktoren aufweisen (Der M-Faktor gewichtet die akute toxische Wirkung von hochtoxischen Bestandteilen: Bei einem M-Faktor von 10 liegt der $EC_{50} < 0,1$ mg/L, bei einem M-Faktor von 100 bei 0,01 mg/L etc.). Bei einer Einstufung in H411 liegt der EC_{50} immerhin noch bei 1 bis 10 mg/L. Zusätzlich wurden auch die Einstufungen bzw. Ökotoxizitäten der im Analytik-Teil des Arbeitspaketes 3 berücksichtigten Einzelstoffe zusammengetragen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 46 wiedergegeben

¹³ <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals>

und werden in den nachfolgenden Abschnitten zu den näher betrachteten Produktgruppen diskutiert. Bakterientoxizitätsdaten werden unter REACH nicht systematisch erfasst, so dass die lückenhaften Ergebnisse zur Leuchtbakterientoxizität nicht recherchiert wurden. Unter REACH werden bevorzugt Daten des Belebtschlammatmungshemmtests (OECD 209) gefordert, der eher unempfindlich ist und dessen Ergebnisse sich nicht auf die Leuchtbakterien übertragen lassen. Es sei darauf hingewiesen, dass zahlreiche Einstufungen nicht harmonisiert (verbindlich) sind, sondern von den registrierenden Firmen notifiziert sind. Zudem werden oftmals verschiedene Ökotoxizitätstests aufgeführt, die nicht alle systematisch ausgewertet wurden. Für eine detailliertere Auswertung ist daher die ECHA-Datenbank direkt zu konsultieren und auch zu berücksichtigen, dass die Eigentumsrechte der Daten bei den jeweiligen registrierenden Firmen liegen können.

Tabelle 46: Einstufungs- und Ökotoxizitätsdaten identifizierter Stoffe

Substanz	CAS	H-Sätze	Fische	Krebstiere (Daphnia)	Algen	Produktgruppen
Chinasäure = 1,3,4,5-tetrahydroxycyclohexanecarboxylic acid	77-95-2		LC50 >100 mg/L (read across Shikimisäure)	LC50 = 116 mg/L (read across Shikimisäure)	LC50 >100 mg/L (read across Shikimisäure)	KG
Bisphenol A	80-05-7	H411	<i>Pimephales promelas</i> LC50 (96 h) = 4,6 mg/L	EC50 (48 h) = 10,2 mg/L	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> EC50 (96 h) = 3,1 mg/L, EC10 (72 h) = 1,36 mg/L	WPC
Diisobutylphthalat	84-69-5	H410	Fathead minnows LC50 (96 h) = 0,90 mg/L	<i>Nitocra spinipes</i> LC50 (96 h) = 3,0 mg/L	<i>Desmodesmus subspicatus</i> EC50 (72 h) 1,7 mg/L, NOEC (72 h) = 0,35 mg/L	DF + F+WPC
Dibutyl phthalate	84-74-2	H400, H410	bluegill sunfish LC50 (96 h) = 0,48mg/L	EC50 (48 h) = 3,4 mg/L	<i>Desmodesmus subspicatus</i> EC50 (72 h) = 1,2 mg/L	DF + F+WPC
2-tert-Butylphenol	88-18-6	H400, H411	<i>Oryzias latipes</i> LC50 (96 h) = 6 mg/L	LC50 (48 h) 3,2 mg/L	<i>Scendesmus subspicatus</i> EC50 (72 h) = 6,4 mg/L, EC10 (72 h) = 2,0 mg/L	DF
Hydroxybenzaldehyd = Salicylaldehyde	90-02-8	H411	keine Daten	EC50 (48 h) = 2,6 mg/L	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> EC50 72 h) = 4,76 mg/L, NOEC (72 h) = 0.55 mg/L	WPC
1,3-Benzothiazol	95-16-9		<i>Oryzias latipes</i> LC50 (96 h) = 39 mg/L	EC50 (48 h) = 19 mg/L	<i>Desmodesmus subspicatus</i> EC50 (72 h) = 48,7 mg/l, NOEC (72 h) = 5,1 mg/L	DF
2,4-di-tert-butylphenol = 2,4-Bis(1,1.dimethylethyl)-phenol	96-76-4	H410	fathead minnow LC50 (96 h) = 1,4 mg/L	EC50 (48 h) = 0,5 mg/L, EC0 (48 h) = 0,2 mg/L	<i>Desmodesmus subspicatus</i> EC50 (72 h) = 0,37 mg/L, NOEC (72 h) = 0,073 mg/L	DF
4-tert-butylphenol	98-54-4	H410	rainbow trout LD50 (96 h) = 5.1 mg/L	EC50 (48 h) = 3,9 mg/L	<i>Selenastrum capricornutum</i> EC50 (72 h) = 14 mg/L, EC10 or NOEC (72 h) = 0,32 mg/L	DF+MOE

Substanz	CAS	H-Sätze	Fische	Krebstiere (Daphnia)	Algen	Produktgruppen
Benzylalkohol	100-51-6		<i>Lepomis macrochirus</i> LC50 (96 h) = 10 mg/L	EC50 (48 h) = 360 mg/L	<i>Pseudokirchnerella subcapitata</i> EC50 (72 h) = 770 mg/L, NOEC (72 h) = 310 mg/L	MOE
N,N-Dimethyl-n-dodecylamin	112-18-5	H410	<i>Danio rerio</i> und <i>Oncorhynchus mykiss</i> LC50 (96 h) = 1,13 mg/L und 0,26 mg/L	EC50 (48 h) = 0,93 mg/L - 0,056 mg/L	verschiedene Spezies EC50 (72 h) = 0,016 mg/L, EC10 or NOEC (72 h) = 0,0026 mg/L	MOE
2-(2-butoxyethoxy)ethanol = Butylglycol	112-34-5		<i>Leopomis macrochirus</i> LC50 (96 h) = 1300mg/L	EC50 (48 h) > 1000 mg/L	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> EC50 (72 h) = 1101 mg/L	DF
Oleic acid methyl ester = Methyloleat	112-62-9	H410	keine Daten	keine Daten	keine Daten	KG
Lauric acid diethanolamide = N,N-bis(2-hydroxyethyl)dodecanamide	120-40-1	H411	<i>Oncorhynchus mykiss</i> LC50 (96 h) = 2,4 mg/L	EC50 (48 h) = 3,2 mg/L	<i>Selenastrum subspicatus</i> EC (72 h) = 3.9 mg/L, NOEC (72 h) = 0,3 mg/L	DF
2,4,7,9-tetramethyldec-5-yne-4,7-diol = TMDD	126-86-3	H412	<i>Cyprinus carpio</i> LC50 (96 h) = 42 mg/L, LC0 (96 h) = 32 mg/L	EC50 (48 h) = 91 mg/L	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> EC50 (72h) = 82 mg/L, EC10 (72 h) = 15 mg/L	
2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol = 2,6-di-tert-butyl-p-cresol	128-37-0	H410	<i>Oryzias latipes</i> LC50 (96 h) = 1,1 mg/L	EC50 (48 h) = 0,48 mg/L, NOEC (48 h) = 0,15 mg/L	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> EC50 (72 h) > 0,24 mg/L, NOEC (72 h) = 0,24 mg/L	DF
4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol	140-66-9	H410	<i>Leusiscus idus</i> LC50 (96 h) = 0,26 mg/L	<i>Gammarus pulex</i> LC50 (96 h) = 0,0133 mg/L	<i>Pseudokirchneriella subcaptitata</i> EC50 (96 h) = 1,9 mg/L	DF
Bis(2-ethylhexyl)-(2E)-2-butendioat = Bis(2-ethylhexyl) fumarate	141-02-6	H411	keine Daten	EC50 (48 h) > 100 mg/L	QSAR-Schätzung EC50 > 1,19 mg/L, NOEC ≥ 1,19 mg/L	MOE+SGS
2-Ethylhexylmaleat = Bis(2-ethylhexyl) maleate	142-16-5	H410	Zebra fish LC50 (96 h) >100 mg/L	EC50 (48 h) = 59,5 mg/L	verschiedene Spezies EC50 (72 h) >100 mg/L nominal bzw. 0,62 mg/L gemessen, NOEC (72 h) = 3,7 mg/L	MOE+SGS

Substanz	CAS	H-Sätze	Fische	Krebstiere (Daphnia)	Algen	Produktgruppen
					(nominal) bzw. 0,052 mg/L (gemessen)	
Benzothiazole-2-thiol = 2-Mercapto-benzothiazol	149-30-4	H410	rainbow trout LC50 (96 h) = 0,73 mg/L.	EC50 (48 h) = 29,8 mg/L	<i>Selenastrum capricornutum</i> EC50 (72 h) = 0,5mg/L, NOEC (72 h) = 0,066 mg/L	MOE
2-Ethylhexansäure = 2-ethylhexanoic acid	149-57-5		<i>Oncorhynchus mykiss</i> EC50 (96 h) = 180 mg/L	EC50 (48 h) = 85,4 mg/L	<i>Desmodesmus subspicatus</i> EC50 (72 h) = 485,1 mg/L, EC10 or NOEC = 231,2 mg/L	MOE
Gallussäure = 3,4,5-trihydroxybenzoic acid	149-91-7		Danio rerio LC50 96 h > 100 mg/L	EC50 (48h) = 19,1 mg/L	<i>Selenastrum capricornutum</i> EC50(72h) = 2,19 mg/L, NOEC (72 h) = >1-1,5 mg/L	KG
Esculetin = 6,7-dihydroxy-2-benzopyrone	305-01-1		keine Daten	keine Daten	keine Daten	KG
Coniferylaldehyd = 4'-hydroxy-3'-methoxycinnamaldehyde	458-36-6		keine Daten	keine Daten	keine Daten	KG
Ellagsäure	476-66-4		keine Daten	keine Daten	keine Daten	KG
Cyclododecanon	830-13-7	H411	Leuciscus idus LC50 (48 h) = 10,8 mg/L	EC50 (48 h) = 2,5 mg/L	<i>Desmodesmus subspicatus</i> EC50 (72 h) 7,77 mg/L	DF
1,3-Benzoldimethanamin = m-phenylenebis(methylamine)	1477-55-0	H412	Rainbow trout LC50 (96 h) > 100 mg/L	EC50 (48 h) = 16 mg/L	<i>Desmodesmus subspicatus</i> EC50 (72h) = 12 mg/L, NOEC (72 h) = 6.25 mg/L	MOE
Glycidyl-2-methylphenylether	2210-79-9	H411	<i>Oncorhynchus mykiss</i> LC50 (96 h) = 2,8 - 5,1 mg/L	EC50 (48 h) = 3,3	keine Daten	MOE

Substanz	CAS	H-Sätze	Fische	Krebstiere (Daphnia)	Algen	Produktgruppen
1,2-benzisothiazol-3(2H)-one	2634-33-5	H400, H411	<i>Oncorhynchus mykiss</i> LC50 (96 h) = 2,18 mg/L	EC50 (48 h) = 2,94 mg/L	<i>Selenastrum capricornutum</i> EC50 (72 h) = 0,15 mg/L, NOEC (72 h) = 0,055 mg/L	F
Methylisothiazolinon	2682-20-4	H400, H410	<i>Oncorhynchus mykiss</i> LC50 (96 h) = 4,77 mg/L	EC50 (48 h) = 0,934 mg/L	<i>Selenastrum capricornutum</i> EC50 (72 h) = 0,103 mg/L, NOEC (72 h) = 0,05 mg/L	KG
Isophorone diisocyanate	4098-71-9	H411	<i>Danio rerio</i> LC50 (96 h) > 72 mg/L	EC50 (96 h) = 4,0 mg/L	<i>Desmodesmus subspicatus</i> EC50 (72 h) > 70 mg/L, NOEC (72 h) = 4,4 mg/L	WPC
Methyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate = Metilox	6386-38-5	H411	Zebra-fish LC50 (96 h) = 5,6 mg/L	EC50 (24 h) = > 100 mg/L	<i>Scenedesmus subspicatus</i> EC50 (72 h) = 2,3 mg/L	KG + DF
Benzyl dodecyl dimethyl ammonium cation = Benzyl dodecyl dimethyl ammonium bromide	7281-04-1	H400	keine Daten	keine Daten	keine Daten	MOE
2-Octyl-2H-isothiazol-3-on OIT	26530-20-1	H400, H410	EC50 = 0,122 mg/L (QSAR)	EC50 = 0,181 mg/L (QSAR)	EC50 = 0,15 mg/L, NOEC = 0,068 mg/L (QSAR)	DM
Desogestrel	54024-22-5	H410	<i>Lepomis macrochirus</i> LC50 (96 h) > 1,3 mg/L	EC50 (48 h) = 3,9 mg/L	<i>Selenastrum capricornutum</i> EC50 (8 d) > 4,5 mg/L, NOEC (8 d) = 4,5 mg/L	KG

DF= Dachbahnen, DM=Dichtmassen, F=Lacke, KG= Korngranulat, MOE= Fugenmörtel, SGS=Schaumglasschotter, WPC= Wood-Plastic-Composites

Die Daten für Krebstiere beziehen sich auf *Daphnia magna*, falls nicht anders angegeben.

Einige der identifizierten Stoffe weisen sehr hohe Ökotoxizitäten im µg/L-Bereich auf. Dennoch ist eine Übertragung der Ergebnisse und damit die Ursachenfindung höherer Ökotoxizitäten aus folgenden Gründen nur sehr eingeschränkt möglich:

- ▶ Die qualitative Analyse der identifizierten Stoffe lässt keine Aussage zu deren Konzentration zu. Nur wenige Substanzen konnten im Rahmen des Projekts quantitativ untersucht werden.
- ▶ Im GC-MS-Screening und LC-QTOF- bzw. LC-DAD-Screening werden unterschiedliche Stoffe erfasst. Trotz des sehr hohen Aufwandes für das parallel durchgeführte Screening bestehen Stofflücken wegen der Selektivität der Anreicherungs- und Analysemethoden, die nicht identifiziert werden können.
- ▶ Ein großer Anteil der in den Tabellen 16 bis 29 identifizierten Stoffe ist nicht von REACH erfasst und somit liegen auch keine Einstufungen bzw. Ökotoxizitätsdaten vor.

In Übersichtsartikeln befassen sich Gunaalan et al. (2020) und Bridson et al. (2021) mit Strategien zur Untersuchung von auslaugbaren Substanzen aus Plastik. Abgesehen davon, dass es – insbesondere auch wegen der enthaltenen Additive wie z. B. UV-Stabilisatoren, Flammschutzmittel und Farbstoffe – Überschneidungen bei Plastikprodukten und Bauprodukten hinsichtlich der Materialzusammensetzung gibt, sind auch viele der grundsätzlichen Überlegungen zur Untersuchung von Plastikartikeln auf Bauprodukte übertragbar. Wie für Bauprodukte, besteht auch für Plastik die große Herausforderung, biologische Effekte von komplexen Stoffgemischen in Gewässern zu erkennen und diese Effekte bestimmten Substanzen zuzuordnen. Als eine wichtige Voraussetzung für derartige Untersuchungen werden einheitliche Leachingverfahren betrachtet, um die Ergebnisse verschiedener Untersuchungen vergleichen zu können. Um die Zusammensetzung komplexer Gemische zu beschreiben, können derzeit verschiedene Analysentechniken eingesetzt werden: chromatographische Verfahren in Kopplung mit Massenspektrometrie und Kernspinresonanz (LC-NMR), Infrarotspektrometrie und Raman-Spektrometrie zur Analyse organischer Substanzen und Atomabsorptionsspektrometrie, ICP-MS, ICP-AES, ICP-OES und Röntgenfluoreszenzspektrometrie zur Analyse anorganischer Substanzen. In den Übersichtsartikeln nicht genannt, aber zum Beispiel in diesem Vorhaben angewandt, ist Ionenchromatographie. Problematisch ist, dass die Zusammensetzung der Materialien oft nicht oder nur teilweise bekannt ist. Als eine Möglichkeit, ausgelaugte Substanzen bestimmten Produkten zuzuordnen, wird die Analyse von Extrakten aus den Feststoffen beschrieben. Bei Plastikartikeln ist es erforderlich, auch sogenannte NIAS (non-intentionally added substances) zu erfassen. Das kann sicherlich auch für Bauprodukte zutreffen.

Bridson et al. (2021) weisen darauf hin, dass es wegen der unterschiedlichen Spezifität der einzelnen Verfahren angebracht ist, unterschiedliche Analysenverfahren zu kombinieren. Das entspricht den Beobachtungen in diesem Vorhaben. Eine anstehende Aufgabe ist die Implementierung und Standardisierung von Non-Target-Analysenverfahren einschließlich der Vorgehensweise zur Datenfilterung und -interpretation.

Für die umweltbezogene Beurteilung der Auslaugung ist es wichtig, das weitere Schicksal der freigesetzten Substanzen zu kennen und die biologische Abbaubarkeit zu berücksichtigen. Sowohl das DIBt (2009), als auch die DIN CEN/TR 17105 sehen Abbautests vor, wenn der TOC eines Eluates über 10 mg/L liegt.

Die Identifikation der Bestandteile von komplexen Stoffgemischen in Eluaten aus Auslaugversuchen ist gegenwärtig eine große Herausforderung an die analytische Chemie. So haben Zimmermann et al. (2021) in Proben aus Auslaugversuchen mit Plastikprodukten teilweise bis zu mehreren tausend Signalen festgestellt, von denen im Durchschnitt etwa 8 % vorläufig einer Struktur zugeordnet werden konnten. In verschiedenen Toxizitätstests z. B. mit Leuchtbakterien, zu oxidativem Stress und endokrinen Wirkungen wurden Effekte beobachtet. Capolugo et al. (2020) untersuchten Eluate von Kunststoffen und Autoreifen hinsichtlich der enthaltenen Substanzen und auf toxische Wirkungen gegenüber Frischwasser- und marinen Algen sowie Muscheln. Neben Metallen wurden auch einige organische Substanzen mit möglichen toxischen Wirkungen identifiziert und quantifiziert.

Es ist festzustellen, dass gebräuchliche Spektrenbibliotheken nur für einen Teil der aus Bauprodukten ausgelaugten Substanzen Massenspektren enthalten.

Anhand der in der ECHA Datenbank dokumentierten Ökotoxizitätsdaten im Algen-, Daphnien- und Fischtest lässt sich die über quantitative substanzspezifische Analysen erklärbare Ökotoxizität anhand der Regeln zur Mischungstoxizität abschätzen (Coors und Frische 2011). Hierbei wird insbesondere das Modell der Konzentrationsadditivität (concentration addition, CA) für Gemische von Stoffen mit ähnlichen Wirkungsmechanismen angewandt, das in 80% der Fälle gute Vorhersagen der Mischungstoxizität erlaubt. Ein anderes Modell geht von der unabhängigen Wirkung (independent action, IA) der Substanzen aus. Weitere Ansätze greifen das „toxic units“ Konzept auf und berechnen das Mischungsrisiko anhand der aufsummierten „Risikoquotienten“ der Einzelstoffe (Langer und Junghans 2017). Werden beispielsweise die in Tabelle 42 dokumentierten Konzentrationen an Einzelstoffen in Fugenmörteln mit den recherchierten Ökotoxizitätsdaten von Tabelle 46 verglichen, wird deutlich, dass ein großer Teil der im Algentest bestimmten hohen LID-Werte sich durch die gemessenen Konzentrationen erklären lässt (vgl. Tabelle 47).

Tabelle 47: Abschätzung der LID-Mischungstoxizität für Fugenmörtel MOE1

Substanz	Algentest NOEC [mg/L]	Konzentration [mg/L]	Erklärbarer LID = Konzentration/NOEC
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>n</i> -dodecylamin	0,0026	0,3	115,4
4- <i>tert</i> -butylphenol	0,32	7,8	24,4
Benzyl alcohol	310	10	0,03
1,3-Benzenedimethanamin	6,3	49,8	8
Summe	-	67,9	147,7

Zum Vergleich: Der Mittelwert im Ringversuch wurde zu $LID_A=166$ bestimmt.

Es sei darauf hingewiesen, dass die Verwendung von NOEC-Daten (und damit auch LID) eher nicht für das Konzept der Mischungstoxizität empfohlen wird. Die Mischungstoxizität wird besser anhand eindeutiger Effekte, insbesondere über die EC50-Werte, abgeschätzt (vgl. Tabelle 46).

Tabelle 48: Abschätzung der EC50-Mischungstoxizität für Fugenmörtel MOE1

Substanz	Algentest EC50 [mg/L]	Konzentration [mg/L]	Pi	Pi/EC50
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>n</i> -dodecylamin	0,016	0,3	0,004	0,276
4-tert-butylphenol	13	7,8	0,115	0,008
Benzyl alcohol	770	10	0,147	0,0002
1,3-Benzenedimethanamin	12	49,8	0,733	0,061
Summe	-	67,9	-	0,35

Pi = relativer Anteil der i-ten Substanz in der Mischung. Die als Mischungstoxizität berechnete EC50 [Vol. %] entspricht dem Kehrwert der aufsummierten Pi/EC50-Werte = $1/0,35 = 2,89$ Vol %. Zum Vergleich: Der Mittelwert im Ringversuch für die Algen lag bei 1,16 Vol %.

Insgesamt ergeben sich aus den Abschätzungen zur Mischungstoxizität plausible Ergebnisse, die zeigen, dass sich ein Großteil der Algentoxizität über die Konzentrationen der vier analysierten Substanzen erklären lässt und *N,N*-Dimethyl-*n*-dodecylamin hierbei die mit Abstand wichtigste Komponente ist. Dennoch sind die Ergebnisse vorsichtig zu bewerten, da die Konzentrationen zahlreicher weiterer Substanzen (vgl. Tabelle 46) nicht bekannt sind. Die berechnete Mischungstoxizität ist ein vielversprechender Ansatz, um die Ursache der in den Eluaten gemessenen Ökotoxizitäten einzugrenzen und die Ökotoxizitätstests mit der chemischen Analytik zu verknüpfen.

6.4 Näher betrachtete Produktgruppen

Zu den näher betrachteten Produktgruppen wurden im Rahmen des Projektes mehrere Produkteluatate untersucht, wobei sich teilweise auffallende Ergebnisse ergaben. Die Daten wurden um die in dem Vorgängerprojekt (Gartiser et al. 2017) untersuchten Produkte sowie mit weiteren publizierten Daten ergänzt.

6.4.1 Dachbahnen

Die untersuchten Dachbahnen dienen insbesondere der Abdichtung von Flachdächern (bewachsen, nicht bewachsen), kommen in Rollen in den Handel und werden auf dem Dach verbunden (verschweißt, verklebt).

Tabelle 49: Zusammenfassung der Ergebnisse mit Dachbahnen

Produkt	Material	Eluat	Max. LID	Inhaltsstoffe	Quelle
DF4	PIB	DSLIT 1+2	≤ 2	Butyldiglycol, Butylhydroxytoluol	Diese Studie Bandow et al. 2018
DF6	EVA	DSLIT 1+2	≤ 2	Butyldiglycol, Butylhydroxytoluol, Metilox Diisodecylphthalat	Diese Studie Bandow et al. 2018
DF7	EPDM (EPDM (Herstellung ohne Mercaptobenzothiazol))	DSLIT 1+2	≤ 2	2-tert-Butylphenol, Cyclododecanon, 4-tert-Octylphenol, 2-Methyl-4-tert-octylphenol	Diese Studie Bandow et al. 2018
DF7	EPDM (EPDM (Herstellung ohne Mercaptobenzothiazol))	DSLIT 8	≤ 2	2-tert-Butylphenol, Cyclododecanon, 4-tert-Octylphenol, 2-Methyl-4-tert-octylphenol	Diese Studie Bandow et al. 2018
HSR-2	EPDM-Dichtungsbahn	DSLIT 1+2	128 L	Wurzelfest ohne Schutzmittel Vulkanisationsbeschleuniger Zinkverbindung	Gartiser et al. 2017
HSR-6	PVC-Dichtungsbahn	DSLIT 1+2	≤ 2	Hoher Weichmacheranteil	Gartiser et al. 2017
HSR-7	Elastomerbitumen-Dichtungsbahn	DSLIT 1+2	≤ 2	Oberseite mit Talkum-Sand bestreut, basierend auf Bitumen, mineralischem Füllmaterial und Polymeren	Gartiser et al. 2017
DF-1	PVC	DSLIT 1+2	≤ 2	Phthalat-Weichmacher, 2,4-Di-tert-butylphenol, Diisodecylphthalat (DIDP)	Burkhardt et al. 2020
DF-1	PVC	DSLIT 8	≤ 2	Diisononylphthalat (DINP), Phthalat-Weichmacher	Burkhardt et al. 2020
DF-2	FPO	DSLIT 1+2	24 A	1,1,1-Trimethylolpropan, 2,4-Di-tert-butylphenol	Burkhardt et al. 2020
DF-2	FPO	DSLIT 8	192 A	1,1,1-Trimethylolpropan	Burkhardt et al. 2020
DF-5	EPDM	DSLIT 1+2	128 A, L	Hexamethyldiamin, Zinkoxid, Benzothiazol-2-thiol, Butylhydroxytoluol, Metilox, Benzothiazol-Derivate	Burkhardt et al. 2020
DF-5	EPDM	DSLIT 8	96 L	Anilin, 1,3-Benzothiazol	Burkhardt et al. 2020

EPDM: Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer; EVA: Ethylen-Vinyl-Acetat-Terpolymer; FPO: Flexibles Polyolefin; PIB: Polyisobutylene; TPO: Thermoplastischen Polyolefinen.

DSLIT 1+2: Fraktion 1+2, entspricht 24 h Elutionsdauer; DSLIT 8: Fraktion 8, entspricht 28 d Elutionsdauer

Max. LID A (im Algentest), Max. LID L (im Leuchtbakterientest)

Obwohl PVC den höchsten Anteil an Weichmachern (30 % bis 40 % Phthalsäureester) enthält, werden offensichtlich keine ökotoxikologisch problematischen Stoffe ausgelaugt. Allerdings können diese Weichmacher wegen ihres Dampfdrucks in die Umgebungsluft gelangen (Burkhardt et al. 2020). Zudem werden beispielsweise Phthalate aufgrund ihrer endokrinen und reproduktionstoxischen Wirkung und weniger aufgrund ihrer akuten aquatischen Ökotoxizität kritisch bewertet. Für den „Blauen Engel“ wird PVC als chlororganisches Polymer in der Regel nicht akzeptiert. Dies zeigt, dass sich die Produktbewertung nicht allein auf die ökotoxikologische Charakterisierung der Eluate stützen sollte. Zusätzlich sind Rezepturkriterien (Ausschluss bestimmter kritischer Inhaltsstoffe) zu definieren. Bei FPO wurden die organischen Substanzen 1,1,1-Trime-thylolpropan, Methyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionat (Metilox) sowie drei Elemente (Zn, Ba, Mg) gefunden. Hierbei wurden nur im Algentest höhere Toxizitäten (LID 24 und 192) bestimmt. In den EPDM-Eluaten wurde Benzothiazol (0,4 mg/L) und Zink (1,8 mg/L entsprechend 36 mg/m²) gefunden (Burkhardt. et al. 2020). Benzothiazol wird u.a. in der Gummiindustrie als Vulkanisationsbeschleuniger eingesetzt.

Zwei Substanzen (2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol und 2,4-di-tert-butylphenol) weisen sehr hohe Algentoxizitäten mit EC₅₀ < 1 mg/L auf.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Gartiser et al. (2017) und Burkhardt et al. (2020) wurde in vorliegender Studie hingegen keine Ökotoxizität in den Eluaten von einer nach einem alternativen Verfahren hergestellten EPDM-Dachbahn bestimmt. In Dachbahnen wird teilweise ein Ester des Herbizids Mecoprop als Durchwurzelungshemmer eingesetzt, das in eine regulatorische Lücke fällt, da es in dieser Anwendung bisher weder als Pflanzenschutzmittel überwacht wird, noch einer der definierten Biozidanwendungen zuzurechnen ist (u. a. Burkhardt et al. 2008).

De Buyck et al. (2021) verwendeten den DLST-Auslaugungstest (DIN CEN/TS16637-2), um die Freisetzung von Schadstoffen aus sechzehn Dachmaterialien (EPDM, PVC, TPO, EVA, PU und Bitumenmembran) zu identifizieren. Die Zinkkonzentration von EPDM-Materialien erreichte bis zu 2,5 mg/L. Im Eluat bituminöser Materialien, aber auch im Sickerwasser von EPDM, wurden mehrere PAK nachgewiesen. Phenanthren wurde im Eluat von Kunststoffen und flüssig anwendbaren PU-Dachmaterialien nachgewiesen. Im letztgenannten wurden auch hohe Konzentrationen an Naphthalin gefunden. Phthalate wurden im Sickerwasser von PVC (DEHP und DIDP) und EPDM (DEHP) detektiert. Die Autoren kamen zu dem Schluss, dass EPDM-Materialien die größten Auswirkungen auf die aquatische Umwelt haben, hauptsächlich aufgrund einer hohen Zink-Auswaschung. Die Bedeutung von PAK wird auch durch die Verordnung (EU) 2021/1199 zur Änderung der REACH-Verordnung deutlich, die die Gehalte der 8 gelisteten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Granulaten oder Mulchen zur Verwendung als Füllmaterial auf Kunstrasenplätzen oder Spielplätzen auf insgesamt 20 mg/kg beschränkt. Die Regelung gilt ab dem 10.08.2022. Auch wenn keine ergänzenden Informationen zum Gehalt der acht PAK in Kork, thermoplastischen Elastomeren (TPE) oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) eingereicht wurden, gilt der PAK-Grenzwert für sämtliche Arten von Füllmaterialien für synthetische Untergründe. In vorliegenden Eluaten wurden mit der Screening-Analytik keine PAK in den Eluaten nachgewiesen. Allerdings wurde hierbei nicht das spezifische Nachweisverfahren für PAK angewendet, das vermutlich eine geringere Nachweisgrenze hat.

6.4.2 Korkgranulate

Die untersuchten Korkgranulate werden als Füllmaterial im Unterbau von Kunstrasenplätzen verwendet und werden dabei als ökologische und nachwachsende Alternative zu Füllmaterialien auf Basis von SBR, EPDM oder TPE gesehen (Bertling et al. 2021).

Tabelle 50: Zusammenfassung der Ergebnisse mit Korkgranulaten

Produkt	Material	Eluat	Max. LID	Inhaltsstoffe	Quelle
KG1	Ohne Recyclat-Anteil	Perk	12288 A	Gallussäure, Esculetin, Ellagsäure	Diese Studie
KG2	Ohne Recyclat-Anteil	Perk	24576 A	Gallussäure, Esculetin, Ellagsäure	Diese Studie
KG3	Ohne Recyclat-Anteil	Perk	12288 A	Gallussäure, Esculetin, Ellagsäure	Diese Studie

Max. LID A (im Algentest)

Überraschenderweise wurden in allen drei Perkolationseluaten mit Korkgranulaten extrem hohe Algtoxizitäten bestimmt. Kork besteht überwiegend aus dem Biopolymer Suberin. Ligninen und Polysacchariden, enthält aber auch rd. 15 % an extrahierbaren Bestandteilen, darunter zahlreichen Phenolen (Santos et al. 2013). Unter den analytisch nachgewiesenen Phenolen in den Eluaten (vgl. Tabelle 15) ist die Gallussäure, die gemäß dem vorliegenden ECHA-Registrierungsdossier eine hohe Algtoxizität aufweist (EC_{50} (72h) = 2,19 mg/L, EC_{10} (72 h) 1-1,5 mg/L, *Selenastrum capricornutum*). Die im unverdünnten Eluat gemessenen Konzentrationen von bis zu 9,9 mg/L liegen zwar um Faktor 10 über dem EC_{10} , können die beobachtete Algtoxizität aber nicht annähernd erklären. Zu den anderen Phenolen liegen keine Registrierungsdossiers vor. Es ist aber allgemein bekannt, dass von durch Pflanzen ausgeschiedenen Phenole wie die Ellagsäure, die in Konzentrationen bis zu 21 mg/L vorlag, oder die Gallussäure oder Tanninsäure deutliche Algtoxizitäten ausgehen (Planas et al. 1981). Nakai et al. (2001) untersuchten die Effekte verschiedener Pflanzenphenole gegenüber der Blaualgenart *Microcystis aeruginosa*, die allerdings den Cyanobakterien zuzurechnen ist, und fanden zahlreiche Verbindungen mit einem $EC_{50} < 1$ mg/L. Gerstenstroh (Barley extract) wird daher auch gezielt als Algizid in Teichen und Seen eingesetzt (Pillinger et al. 1994). Da in den Eluaten der Korkgranulate sehr hohe TOC-Werte bis 2180 mg/L bestimmt wurden, wird deutlich, dass bisher nur ein geringer Anteil davon chemisch-analytisch erfasst wurde. Wenn sich hinter dem TOC phenolische Substanzen mit einer ähnlichen Ökotoxizität wie die Gallussäure verbergen würden, könnten Verdünnungsstufen bis ca. LID = 2000 hierüber erklärt werden. Damit ist aber immer noch 90% der Ökotoxizität unbekannten Stoffe zuzuordnen. In gefärbten Eluaten kann die Lichtabsorption und damit die Photosynthese reduziert sein, so dass sich biologische Hemmwirkungen aufgrund toxischer Wirkungen mit physikalischen Effekten überlagern. In der Chemikalienbewertung wird daher dem Lemnatest (Blättchen bzw. Fronds an Wasseroberfläche) gegenüber Algentests (in Suspension) der Vorzug gegeben.

Existierende Umweltlabel, wie das DE-UZ 120 „Elastische Fußbodenbeläge“, das DE-UZ 176 „Emissionsarme Bodenbeläge, Paneele und Türen aus Holz und Holzwerkstoffen für Innenräume“ oder das EU-Umweltlabel 2017/176 „Bodenbeläge auf Holz-, Kork- und Bambusbasis“ beziehen zwar Korkböden mit ein, beziehen sich aber ausschließlich auf den Innenbereich und legen den Fokus auf Emissionen in die Innenraumluft.

6.4.3 Fugenmörtel

Bei den untersuchten Fugenmörteln handelt es sich um solche, die mit organischen Bindemitteln angemischt werden, um Fugen zwischen verlegten Platten auszufüllen. Diese Produkte sind insbesondere anwenderfreundlich, da sie vor Ort in der erforderlichen Menge anzumischen und

leicht zu verarbeiten sind. Zum Teil wird damit geworben, dass durch die Fugen kein Unkraut wächst. Zusätzlich zu den Fugenmörteln mit organischen Bindemitteln wurden zwei zementgebundene Produkte untersucht, weil diese mit organischen Bestandteilen modifiziert wurden, die möglicherweise ausgelaugt werden können. So haben Märkl et al. (2017) in Eluaten von mikrofeinem Zement Spuren von Triisobutylphosphat nachgewiesen, das in Fließmitteln enthalten ist. Allerdings haben sie größere phytotoxische Effekte für Zement ohne Fließmittel beobachtet.

Tabelle 51: Zusammenfassung der Ergebnisse mit Fugenmörtel

Produkt	Material	Eluat	Max. LID	Inhaltsstoffe	Quelle
MOE1	2-Komponenten, epoxidharzbasiert mit Mineralstoffen	DSLIT 1+2	3072 L	Benzylalkohol, 4-tert-Butylphenol 1,3-Benzoldimethanamin Dimethyldodecylamin 2-Mercaptobenzothiazol 2-Ethylhexylmaleat	Diese Studie
MOE1	2-Komponenten, epoxidharzbasiert mit Mineralstoffen	Perk	16384 L		
MOE2	Fertigprodukt auf Polybutadienbasis	DSLIT 1+2	32 A		Diese Studie
MOE3	Modifizierter Zement	DSLIT 1+2	3 A		Diese Studie
MOE4	Modifizierter Zement	DSLIT 1+2	3 D		Diese Studie
MOE5	Produkt auf PU-Basis zum Anmischen mit Sand	DSLIT 1+2	4 A		Diese Studie
MOE6	2-Komponenten, epoxidharzbasiert zum Anmischen mit Sand	DSLIT 1+2	3072 A		Diese Studie
MOE7	Fertigprodukt auf Polybutadienbasis	DSLIT 1+2	24 L	Benzylalkohol, 2-Ethyl-hexansäure	Diese Studie
MOE8	Produkt auf PU-Basis zum Anmischen mit Sand	DSLIT 1+2	≤ 2		Diese Studie

DSLIT 1+2: Fraktion 1+2, entspricht 24 h Elutionsdauer; Perk: Perkolationstest

Max. LID A (im Algentest), Max. LID D (im Daphnientest), Max. LID L (im Leuchtbakterientest)

Auffallend ist insbesondere die hohe Ökotoxizität der beiden epoxidharzbasierten 2-Komponenten-Fugenmörtel (MOE1 und MOE6). Hierbei handelt es sich um Bisphenol A vernetzte Epichlorohydrinharze, die mit einem Härter auf Basis verschiedener Diamine bzw. Polyamine versetzt sind. Demgegenüber sind Fugenmörtel aus modifiziertem Zement, Polyurethan oder Polybutadien weniger auffallend.

Mercaptobenzothiazol wird u. a. als Vulkanisationsbeschleuniger in der Gummiindustrie oder als Stabilisator eingesetzt und hat eine fungizide Wirkung.¹⁴

Unter den identifizierten Stoffen sticht Dodecyldimethylamin aufgrund der sehr hohen Algentoxizität heraus. Die gemessenen Konzentrationen von 320 µg/L (Tabelle 42) können Effekte bis

¹⁴ <https://de.wikipedia.org/wiki/2-Mercaptobenzothiazol> (Zugang 03.12.2021)

ca. Verdünnungsstufe 96 erklären (EC_{10} ca. 3 µg/L), aber eher nicht bis 384 wie bei MOE1 bestimmt. Da aber auch Benzylalkohol (mittlere Toxizität) sowie 4-tert-Butylphenol und 1,3-Benzendimethanamin in höheren Konzentrationen nachgewiesen wurden (Tabelle 42) und weitere algentoxische Substanzen (insbesondere 2-Mercaptobenzothiazol) identifiziert wurden, kann die Toxizität von MOE1 vermutlich schon als Mischungstoxizität erklärt werden.

6.4.4 Dichtmassen und Beschichtungen

Die untersuchten Dichtmassen und Beschichtungen kommen als Flüssigprodukte oder Pasten in den Handel und härten in-situ aus. Einsatzbereiche sind die allgemeine Bauwerksabdichtung im Innen- und Außenbereich und die Dachabdichtung, wobei es eine Überlappung mit der Produktgruppe der Dachbahnen gibt.

Tabelle 52: Zusammenfassung der Ergebnisse mit Dichtmassen und Beschichtungen

Pro- dukt	Material	Eluat	Max. LID	Inhaltsstoffe	Quelle
DM1	Latex-Dichtmasse Duschabdichtung	DSL T 1+2	64 A	MIT, BIT	Diese Studie
DM2	Latex-Dichtmasse Verbundabdichtung unter Fliesen- und Plattenbelägen	DSL T 1+2	48 A	MIT, BIT	Diese Studie
DM3	2-Komponenten- Versiegelung, PU-basiert	DSL T 1+2	≤ 2		Diese Studie
DM4	Dicht- und Kleb- stoff, Hybrid- Polymer-Basis	DSL T 1+2	4 A		Diese Studie
DM5	Bitumendichtmasse, Leckstellen in Dächern	DSL T 1+2	≤ 2-6 A		Diese Studie
DM6	Flüssigkunststoff zum Beschichten	DSL T 1+2	≤ 2		Diese Studie
DM7	Silikon-Dichtstoff, neutralvernetzend, Alkoxysystem	DSL T 1+2	≤ 2		Diese Studie
DM8	Silikon-Dichtstoff, sauervernetzend, Acetoxysystem	DSL T 1+2	12 A/L	OIT	Diese Studie
DM9	Silikon-Dichtstoff auf Acetatbasis	DSL T 1+2	≤ 2	Alle Isothiazolinone < BG	Diese Studie
DM10	Silanmodifiziertes Polymer, Abdichten Dächer, Dachrinnen	DSL T 1+2	128 A		Diese Studie
BAM-2	Acryl-Dichtstoff	DSL T 1+2	4 A		Gartiser et al. 2017

Pro- dukt	Material	Eluat	Max. LID	Inhaltsstoffe	Quelle
BAM-4	Acrylharz-Dichtstoff	DSL 1+2	24 A		Gartiser et al. 2017
BAM 13	Dichtmasse	DSL 1+2	8 A		Gartiser et al. 2017
BAM-22	Bitumendickschicht	DSL 1+2	1536 L		Gartiser et al. 2017
HSR-3	FKS, reaktives 2K-System auf Basis PMMA + Härter	DSL 1+2	512 A		Gartiser et al. 2017

FKS: Flüssigkunststoff; PMMA: urethanmodifiziertes Methylmethacrylatharz

DSL 1+2: Fraktion 1+2, entspricht 24 h Elutionsdauer; DSL 8: Fraktion 8, entspricht 28 d Elutionsdauer

Max. LID A (im Algentest), Max. LID L (im Leuchtbakterientest).

MIT: Methylisothiazolinon, BIT: Benzisothiazolinon, OIT: 2-Octyl-2H-isothiazol-3-on

Die Dichtmassen auf Basis von Latex und (reaktiven) Acrylharzen zeigten im Algentest eine deutliche Ökotoxizität. Bei den aus Bitumen bestehenden Dichtmassen gab es ein auffallendes und ein unauffälliges Produkt. Dichtmassen auf Basis von Silikonen, PU oder Flüssigkunststoff waren hingegen wenig ökotoxisch.

Die maximalen Konzentrationen an Isothiazolinonen lagen für MIT bei 0,43 mg/L, für BIT bei 1,82 und für OIT bei 0,45 mg/L (die Konzentrationen an CMIT und DCOIT lagen unter den Bestimmungsgrenzen). Aus den im ECHA-Registrierungsdossier hinterlegten Daten zu Isothiazolinonen ergibt sich, dass Algen die empfindlichste Organismengruppe darstellen (NOEC ca. 0,05 mg/L). Damit kann eine Ökotoxizität bis ca. LID 32 über die Konzentration der Konservierungsmittel erklärt werden.

Da die Dichtmassen verschiedenste Anwendungsbereiche (von Silikonen im Sanitärbereich bis zur Dachabdichtung im Außenbereich) abdecken, wäre zu überlegen, ob alle Bereiche in einem Umweltzeichen erfasst werden sollen. Für den Sanitärbereich existieren das DE-UZ 123 „Emissionsarme Dichtstoffe für den Innenraum“ sowie das RAL Gütezeichen GZ 711 „Fugendichtungskomponenten und -Systeme“. Das Gütezeichen umfasst Fugendichtungsbänder, -folien, -leisten, und -schäume sowie auch Fugendichtstoffe. Letztere umfassen unter der Bezeichnung RAL-GZ 711- 6 Hybrid-Dichtstoffe aus 1-komponentigen, weichelastischen Hybrid-Polymeren. Überprüft werden im Wesentlichen bauphysikalische Parameter. Die Anforderungen an Hygiene, Gesundheit und Umweltschutz beschränken sich auf die Einhaltung der chemikalienrechtlichen Anforderungen (CLP, REACH). Zudem sollen die Produkte frei von Isocyanaten und Lösemitteln, emissionsarm und geruchsarm und damit für die Anwendung in Innenräumen geeignet sein. Die Emissionsfreiheit ist nach dem Standard EC1 Plus nachzuweisen. Unter der Bezeichnung RAL-GZ 711-7 bzw. -8 werden ähnliche Anforderungen für Acrylat-sowie Neutrale Silikon-Dichtstoffe beschrieben.

6.5 Empfehlungen für die Weiterentwicklung des Blauen Engels

Dachbahnen

Obwohl die im Projekt untersuchten Dachbahnen eher unauffällig waren, zeigt der Vergleich mit vorangegangenen Untersuchungen (Gartiser et al. 2017, Burkhardt et al. 2020) deutliche Unterschiede in der Ökotoxizität, so dass diese Produktgruppe als durchaus sehr relevant für eine Umweltzeichenvergabe angesehen werden kann. Dem wurde durch den Entwurf eines Blauer Engel Umweltzeichens für „Dach- und Dichtungsbahnen“ Rechnung getragen, der noch in im Jahr 2022 der Jury Umweltzeichen vorgelegt werden soll.

Kunstrasen und Sportböden

Bei den im Projekt untersuchten drei Korkgranulaten für den Unterbau von Kunstrasenplätzen erwiesen sich alle drei Eluate als sehr ökotoxisch im Algen-, Daphnien- und Leuchtbakterientest, so dass eine Unterscheidung „besserer“ Produkte nicht möglich erscheint. Allerdings ist die Datenbasis mit drei untersuchten Produkten (KG1, KG2, KG3) noch sehr klein. Um die Ökotoxizität der Korkeluate besser einstufen zu können, müsste die Datenbasis erweitert und weitergehende Tests (Lemnatest, Abbaubarkeitstests) durchgeführt werden. Aus dem Vorgängerprojekt ist bekannt, dass Eluate aus EPDM- und TPES-Granulaten (BAM-G1, BAM-G2) aber auch daraus hergestellte wasserdurchlässige Sportböden (BAM-14 aus PDME mit PU-Binder) deutliche Effekte in verschiedenen Ökotoxizitätstests aufweisen:

- Schütteltest-Eluate: BAM-G1: LID = 4-1536, BAM-G2: LID = 1-64
- DSLT-Eluate von BAM-14: LID = 3-192 (Gartiser et al. 2017).

Für die Produktgruppe der Kunstrasenplätze und Sportböden für den Außenbereich erscheint daher eine Kombination von Elutions- und Ökotoxizitätstests für eine vergleichende Betrachtung sinnvoll zu sein. Hierzu fehlen aber noch weitergehende Daten.

Farben und Lacke

Die untersuchten Lacke (F10, F11, F14, F16) zeigten in keinem Testsystem deutliche Ökotoxizitäten. Eine Erweiterung der Vergabekriterien des DE-UZ 12 a (Emissions- und schadstoffarme Lacke), die Lacke und vergleichbare Beschichtungsstoffe mit Lackeigenschaften im Innen- und Außeneinsatz umfasst, erscheint auf dieser Datenbasis nicht zweckmäßig. Gleiches gilt für das EU-Umweltzeichen 2014/312/EU für Innen- und Außenfarben und -lacke.

Allerdings gibt es durchaus spezielle Lacke in Brandschutzbeschichtungen (Heisterkamp et al. 2019) oder Korrosionsschutzmittel auf Basis von Epoxidharzen oder Polyurethan (Vermeirssen et al. 2017, Bell et al. 2020, 2021), in deren Eluaten teilweise deutliche Ökotoxizitäten gefunden wurden.

Fugenmörtel

Bei den Fugenmörteln gibt es beim Anwendungsbereich eine Überlappung zum DE-UZ 216 „Betonwaren mit rezyklierten Gesteinskörnungen für Bodenbeläge im Freien“. Gegebenenfalls bietet sich hier an, für Fugenmörtel hinsichtlich des Auslaugverhaltens analoge Anforderungen zu stellen. Da Fugen üblicherweise deutlich kleinere Flächen einnehmen, ist zu prüfen ob die Prüfkriterien für die Ökotoxizität angepasst werden müssen.

Dichtmassen

Die untersuchten Dichtmassen und Coatings (DM1 bis DM10) zeigten mit wenigen Ausnahmen keine oder eine geringe Ökotoxizität ($LID \leq 4$). Allerdings waren 4 Produkte (DM1, DM2, DM8 und DM10) insbesondere im Algentest (bis LID 128) und teilweise auch im Leuchtbakterientest (bis LID =12) auffallend. Als Ursache stehend insbesondere Konservierungsmittel wie z.B. Isothiazolinone im Verdacht. Das DE-UZ 123 „Emissionsarme Dichtstoffe für den Innenraum“ verweist im Anhang A auf eine Positivliste der zulässigen Topfkonservierungsmittel, darunter auch verschiedene Isothiazolinone. Da die Substanzen bekannt und die zugehörigen Nachweisverfahren etabliert sind, bietet sich an, diesen stoffspezifischen Ansatz beizubehalten. Allerdings fehlt eine genaue Abschätzung, ob die aquatische Ökotoxizität der Eluate mit dieser Stoffgruppe hinreichend erklärt wird.

7 Vorstellung der Projektergebnisse und Ausblick

Mit der zeitnahen Publikation der Ringversuchsergebnisse (Heisterkamp *et al.* 2021) wurde ein wichtiger Meilenstein erreicht. Bei der weiteren Diskussion im Technical Committee CEN/TC 351 um die Technical Specification (TS) kann nun auf die Ringversuchsergebnisse verwiesen werden.

Am 21. März 2022 fand das Abschlusskolloquium zu dem Projekt online statt, an dem insgesamt 66 Expertinnen und Experten aus 11 Ländern teilnahmen (am Ringversuch beteiligte Labore, Forschungsinstitute, Behörden und Industrie). Es wurden folgende Punkte diskutiert:

- ▶ Die Sensitivität der Testorganismen war sehr unterschiedlich. Könnte es sinnvoll sein, nur die empfindlichste Organismengruppe zu testen, um Kosten zu sparen? Dies wird nicht empfohlen, da in der Bewertung der Ökotoxizität üblicherweise eine Testbatterie von Organismen, die verschiedene trophische Ebenen repräsentieren, eingesetzt wird und da sich das Ökotoxizitätsprofil von einer Produktgruppe zur anderen verschieben kann.
- ▶ Es wurde darauf hingewiesen, dass der DSLT zwar für plattenförmige Bauprodukte geeignet ist, aber das daraus wiederaufbereitete Material entsprechend der sekundären Nutzung zusätzlich noch im Perkolationstest untersucht werden sollte.
- ▶ Eine Übertragung der Ökotoxizität in Eluaten, die nach verschiedenen Methoden gewonnen wurden ist nur sehr eingeschränkt möglich. Die Ergebnisse sind immer im Zusammenhang mit den Elutionstests zu interpretieren.

Die Untersuchung der Ökotoxizität in Eluaten von Bauprodukten wird als Instrument zum Nachweis der Freisetzung gefährlicher Stoffe gesehen und erfasst die summarische Wirkung aller eluierbarer Substanzen. Hierdurch kann eine Priorisierung der Eluate vorgenommen werden, die einer detaillierten chemischen Analytik unterzogen werden sollten. Dadurch lassen sich im Endeffekt auch Analysekosten einsparen. Der biologische Ansatz steht somit nicht in Konkurrenz zum chemisch-analytischen Ansatz. Vielmehr ergänzen sich beide in idealer Weise. Der zeitliche Aufwand für die Durchführung der minimalen Testbatterie (Algen, Daphnie und Leuchtbakterien) beträgt ca. 1 bis 1,5 Tage je Eluat, sofern aufgrund sehr hoher Ökotoxizitäten keine Testwiederholungen erforderlich sind. Für die optionalen Tests (Fischartest, umu-Test) wird ein weiterer Tag benötigt. Zum zeitlichen Aufwand von Screening-Methoden gehören die Probenvorbereitung, Messung und Datenauswertung. Besonders der Umfang der Datenauswertung kann von Probe zu Probe stark schwanken. Im Mittel muss für beide Methoden von einem Zeitaufwand von je $\frac{3}{4}$ bis 1 Tag ausgegangen werden. Somit ist der Aufwand für den biologischen und den chemisch-analytischen Ansatz in etwa vergleichbar.

8 Quellenverzeichnis

- Aroso, I.M.; Araújo, A.R.; Pires, R.A.; Reis, R.L. (2017): Cork - Current technological developments and future perspectives for this natural, renewable, and sustainable material. *Sustainable Chemistry and Engineering* 5, 11130-11146
- Bandow, N.; Jürgens, F.; Schoknecht, U. (2018): Berechnete Bauteile und Bauprodukte: Entwicklung von Vergabekriterien für den Blauen Engel mit Hilfe von Auslaugtests. UBA-Texte 67/2018, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau
- Bandow, N.; Gartiser, S.; Ilvonen, O.; Schoknecht, U. (2018): Evaluation of the impact of construction products on the environment by leaching of possibly hazardous substances. *Environ. Sci. Eur.* 30:14 (open access)
- Bell, A.M.; Baier, R.; Kocher, B.; Reifferscheid, G.; Buchinger, S.; Ternes, T. (2020): Ecotoxicological characterization of emissions from steel coatings in contact with water. *Water Research* 173, 115525
- Bell, A.M.; Keltsch, N.; Schweyen, P.; Reifferscheid, G.; Ternes, T.; Buchinger, S. (2021): UV aged epoxy coatings - Ecotoxicological effects and released compounds. *Water Research X* 12, 100105
- Bertling, J.; Dresen, B.; Bertling, R.; Aryan, V.; Weber, T. (2021): Kunstrasenplätze – Systemanalyse unter Berücksichtigung von Mikroplastik- und Treibhausgasemissionen, Recycling, Standorten und Standards, Kosten sowie Spielermeinungen. Studie Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT publica.fraunhofer.de, <https://doi.org/10.24406/umsicht-n-640390>
- BMUB (2021), Verordnung zur Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung, zur Neufassung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung und zur Änderung der Deponieverordnung und der Gewerbeabfallverordnung vom 09.07.2022, Bundesgesetzblatt Jg. 2021, Teil I, Nr. 43, S. 2598-2752, ausgegeben am 16.07.2021, Bonn
- Bridson, J.H.; Gaugler E.C.; Smith, D.A.; Northcott, G.L.; Gaw, S. (2021): Leaching and extraction of additives from plastic pollution to inform environmental risk: A multidisciplinary review of analytical approaches. *Journal of Hazardous Materials* 414, 125571
- Burkhardt, M.; Zuleeg, S.; Eugster, J.; Singer, H.; Lück, A.; Hean, S.; Haag, R.; Schmid, P.; Kohler, M.; Boller, M. (2008): Mecoprop in Bitumenbahnen - Auswaschung von Mecoprop aus Bitumenbahnen und Vorkommen im Regenabwasser. Forschungsbericht, Bundesamt für Umwelt, S. 28.
- Burkhardt, M.; Rohr, M.; Heisterkamp, I.; Gartiser, S. (2020): Niederschlagswasser von Kunststoffdachbahnen – Auslaugung von Stoffen und deren Ökotoxizität für aquatische Organismen. *Korrespondenz Wasserwirtschaft* 13/8, 418-424
- Capolupo, M.; Sørensen, L. Jayasena, K.D.R.; Booth, A.M. (2020): Chemical composition and ecotoxicity of plastic and car tire rubber leachates to aquatic organisms. *Water Research* 169, 115270
- CEN/TR 16045 (2013-12): Bauprodukte – Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen – Gehalt an geregelten gefährlichen Stoffen – Auswahl von analytischen Verfahren; Deutsche Fassung CEN/TR 16045:2010
- CEN/TS 17459 (2020-01) [draft]: Bauprodukte – Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen – Bestimmung der Ökotoxizität von Eluaten aus Bauprodukten (FprCEN/TS 17459:2019)
- Coors, A., Frische, T. (2011): Predicting the aquatic toxicity of commercial pesticides mixtures. *Environmental Science Europe* 23, 22
- Daehne, B.; Wallis, J.; Gartiser, S.; Hafner, C.; Watermann, B. (2021): Vergabekriterien für die Zertifizierung von Antifouling-Systemen mit dem Blauen Engel. Draft Abschlussbericht ReFoPlan-Vorhaben FKZ 3719654150
- De Buyck, P.-J.; Matviichuk, O.; Dumoulin, A.; Rousseau, D. P. L.; Stijn W.H. Van Hulle, S. W. H. (2021): Roof runoff contamination: establishing material-pollutant relationships and material benchmarking based on laboratory leaching tests. *Chemosphere* 283, 31112

DE-UZ 120 Blauer Engel – Das Umweltzeichen – Elastische Fußbodenbeläge (2011). <https://www.blauer-engel.de/de>

DE-UZ 176 Blauer Engel – Das Umweltzeichen – Emissionsarme Bodenbeläge, Paneele und Türen aus Holz und Holzwerkstoffen für Innenräume (2013). <https://www.blauer-engel.de/de>

DE-UZ 216 Blauer Engel – Das Umweltzeichen – Betonwaren mit rezyklierten Gesteinskörnungen für Bodenbeläge im Freien (2021). <https://www.blauer-engel.de/de>

DE-UZ 221 Blauer Engel – Das Umweltzeichen – Unterwasserbeschichtungen und andere Bewuchsschutzsysteme (2022). <https://www.blauer-engel.de/de>

DIBt (2009): DIBt Grundsätze zur Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser. Deutsches Institut für Bautechnik, Berlin 2011 (Teil I Mai 2009, Teil II September 2011, Teil II Mai 2009)

DIBt (2019) Veröffentlichung der Muster-Verwaltungsvorschrift Technische Baubestimmungen (Anhang 10: Anforderungen an bauliche Anlagen bezüglich der Auswirkungen auf Boden und Gewässer (ABuG)), aktuelle Fassung verfügbar unter <https://www.dibt.de/de/wir-bieten/technische-baubestimmungen>

DIN CEN/TR 17105 (2018-02); DIN SPEC 18904:(2018-02) Bauprodukte - Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen - Leitfaden für die Anwendung von ökotoxikologischen Untersuchungen auf Bauprodukte. Deutsche Fassung CEN/TR 17105:2017

DIN CEN/TS 16637-1 (2018-12): Bauprodukte - Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen - Teil 1: Leitfaden für die Festlegung von Auslaugprüfungen und zusätzlichen Prüfschritten; Deutsche Fassung CEN/TS 16637-1:2018, entspricht Entwurf DIN EN 16637-1 (2021-03): Bauprodukte - Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen - Teil 1: Leitfaden für die Festlegung von Auslaugprüfungen und zusätzlichen Prüfschritten; Deutsche und Englische Fassung prEN 16637-1:2021

DIN CEN/TS 16637-2 (2014-11): Bauprodukte – Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen – Teil 2. Horizontale dynamische Oberflächenauslaugprüfung; Deutsche Fassung CEN/TS 16637-2:2014, entspricht Entwurf DIN EN 16637-2 (2021-03): Bauprodukte - Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen - Teil 2: Horizontale dynamische Oberflächenauslaugprüfung; Deutsche und Englische Fassung prEN 16637-2:2021

DIN CEN/TS 16637-3 (2016-12): Bauprodukte – Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen – Teil 3: Horizontale Perkulationsprüfung im Aufwärtsstrom; Deutsche Fassung CEN/TS 16637-3:2016, entspricht Entwurf DIN EN 16637-3 (2021-03): Bauprodukte - Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen - Teil 3: Horizontale Perkulationsprüfung im Aufwärtsstrom; Deutsche und Englische Fassung prEN 16637-3:2021

DIN EN 1484 (2019-04): Wasseranalytik - Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)

DIN ISO 5725-2 (2002-12): Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen - Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-2:1994)

DIN ISO 5725-5 (2002-11): Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen - Teil 5: Alternative Methoden für die Ermittlung der Präzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-5:1998)

DIN EN ISO 5667-16 (2019-03): Wasserbeschaffenheit - Probenahme - Teil 16: Anleitung zur Probenahme und Durchführung biologischer Testverfahren (ISO 5667-16:2017); Deutsche Fassung EN ISO 5667-16:2017

DIN EN ISO 6341 (2013-01): Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Hemmung der Beweglichkeit von *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) - Akuter Toxizitäts-Test (ISO 6341:2012); Deutsche Fassung EN ISO 6341:2012

- DIN EN ISO 8692 (2012-06): Wasserbeschaffenheit - Süßwasseralgen-Wachstumshemmtest mit einzelligen Grünalgen (ISO 8692:2012); Deutsche Fassung EN ISO 8692:2012
- DIN EN ISO 10304-1 (2009-07): Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie - Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat
- DIN EN ISO 10523 (2012-04): Wasserbeschaffenheit - Bestimmung des pH-Werts
- DIN EN 15768 (2015-05): Einfluss von Materialien auf Wasser für den menschlichen Gebrauch - Identifizierung mittels GC-MS von durch Wasser auslaugbaren organischen Substanzen; Deutsche Fassung EN 15768:2015
- DIN EN ISO 11348-2 (2009-05): Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Hemmwirkung von Wasserproben auf die Lichtemission von *Vibrio fischeri* (Leucht bakterientest) - Teil 2: Verfahren mit flüssig getrockneten Bakterien (ISO 11348-2:2007); Deutsche Fassung EN ISO 11348-2:2008
- DIN EN ISO 15088 (2009-06): Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der akuten Toxizität von Abwasser auf Zebrafisch-Eier (*Danio rerio*) (ISO 15088:2007); Deutsche Fassung EN ISO 15088:2008
- DIN 19528 (2009-01): Elution von Feststoffen - Perkulationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen
- DIN EN 27888 (1993-11): Wasserbeschaffenheit; Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit
- Ehrnsperger, R.; Misch, W. (2005): Gesundheits- und Umweltkriterien bei der Umsetzung der EG-Bauprodukten-Richtlinie (BPR). UBA-Texte 06/2005, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau
- Gartiser, S.; Heisterkamp, I.; Schoknecht, U.; Burkhardt, M.; Ratte, M. (2016): Empfehlungen für eine Testbatterie zur ökotoxikologischen Bewertung der Umweltverträglichkeit von Bauprodukten. UBA-Texte 74/2016, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau
- Gartiser, S.; Heisterkamp, I.; Schoknecht, U.; Burkhardt, M.; Ratte, M.; Ilvonen, O. (2017): Recommendation for a test battery for the ecotoxicological evaluation of the environmental safety of construction products. Chemosphere 171, 580-587
- Gartiser, S.; Heisterkamp, I.; Schoknecht, U.; Burkhardt, M.; Ratte, M.; Ilvonen, I.; Brauer, F.; Brückmann, J.; Dabrunz, A.; Egeler, P.; Eisl, A.-M.; Feiler, U.; Fritz, I.; König, S.; Lebertz, H.; Pandard, P.; Pötschke, G.; Scheerbaum, D.; Schreiber, F.; Soldán, P.; Weiß, R.; Weltens, R. (2017): Results from a round robin test for the ecotoxicological evaluation of construction products using tow leaching tests and an aquatic test battery. Chemosphere 175:138-146
- Gunaalaan, K.; Fabbri, E.; Capolupo, M. (2020): The hidden threat of plastic leachates: A critical review on their impacts on aquatic organisms. Water Research 184, 116179
- Heisterkamp, I.; Gartiser, S.; Kalbe, U.; Bandow, N.; Gloßmann, A. (2019): Assessment of leachates from reactive fire-retardant coatings by chemical analysis and ecotoxicity testing. Chemosphere 226, 85-93
- Heisterkamp, I.; Ratte, M.; Schoknecht, U.; Gartiser, S.; Kalbe, U. (2021): Ecotoxicological evaluation of construction products – Inter-laboratory test with DSLT and percolation test eluates in an aquatic biotest battery. Environmental Sciences Europe 33: 75 (open access)
- Hjelmar, O., Hyks, J., Wahlström, M., Laine-Ylijoki, J., van Zomeren, A., Comans, R., Kalbe, U., Schoknecht, U., Krüger, O., Grathwohl, P., Wendel, T., Abdelghafour, M., Mehu, J., Schiopu, N. und Lupsea, M. (2013): Robustness validation of TS-2 and TS-3 developed by CEN/TC351/WG1 to assess release from products to soil, surface water and groundwater, Final report <https://www.nen.nl/web/file?uuid=e56cca92-7959-4885-bc3b-d803f5692e7a&owner=37da2561-2ebf-4eef-87d6-f5a4c1760a25>
- ISO 11350 (2012-05): Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Gentoxizität von Wasser und Abwasser - Verfahren mittels Salmonella/Microsomen-Fluktuationstest (Ames-Fluktuationstest)

ISO 13829 (:2000-03): Wasserbeschaffenheit - Bestimmung des erbgutverändernden Potentials in Wasser und Abwasser mittels umu-Test

Langer, M., Junghans, M. (2017): Hohe ökotoxikologische Risiken in Bächen. AQUA & GAS No 4, S. 58-68

LAWA (2016): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser - Aktualisierte und überarbeitete Fassung 2016, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser https://www.lawa.de/documents/geringfuegigkeits_bericht_seite_001-028_1552302313.pdf

Luft, A.; Bröder, K.; Kunkel, U.; Schulz, M.; Dietrich, C.; Baier, R.; Heininger, P.; Ternes, T.A. (2017): Nontarget Analysis via LC-QTOF-MS to Assess the Release of Organic Substances from Polyurethane Coating. Environmental Science and Technology 51, 9979-9988

Märkl, V.; Pflugmacher, S.; Stephan, D.A. (2017): Leaching of PCE-based superplasticiser from microfine cement: a chemical and ecotoxicological point of view. Water, Air, and Soil Pollution 228, 217

Nakai, S.; Inoue, Y.; Hosomi, M. (2001): Algal growth inhibition effects and inducement modes by plant-producing phenols. Water Research, 35(7), 1855–1859

OECD 209 (2010-07): Activated Sludge, Respiration Inhibition Test (Carbon and Ammonium Oxidation)

OECD 236 (2013-07): Fish Embryo Acute Toxicity (FET) Test.

Pillinger, J. M.; Cooper, J. A.; Ridge, I. (1994): Role of phenolic compounds in the antialgal activity of barley straw. Journal of Chemical Ecology, 20(7), 1557–1569.

Planas, D.; Sarhan, F.; Dube, L.; Godmaire, H.; Cadieux, C. (1981): Ecological significance of phenolic compounds of *Myriophyllum spicatum*. Internationale Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie: Verhandlungen Volume 21, 1981 - Issue 3 XI. Ecology of Aquatic Organisms. 2. Algae and other Plants

García-Ruiz, S., Linsinger, T., Cordeiro, F., Conneely, P., Emteborg, H., Held, A. (2020a): Interlaboratory comparison to evaluate the precision of test methods for the assessment of the release of inorganic substances from construction products. Horizontal dynamic surface leaching test CEN/TS 16637-2, horizontal up-flow percolation test CEN/TS 16637-3, analysis of inorganic substances in eluates CEN/TS 17195 and analysis of aqua regia digests CEN/TS 17201. Technical report of the Joint Research Centre (JRC), European Commission https://www.nen.nl/media/Overig/WG_1_5_Round_robin_validation_inorganic_substances.pdf

García-Ruiz, S., Linsinger, T., Conneely, P., Emteborg, H., Held, A. (2020b): Precision of test methods to assess the release of organic substances from construction products. Horizontal dynamic surface leaching test CEN/TS 16637-2, horizontal up-flow percolation test CEN/TS 16637-3, content of organic substances CEN/TS 17331 and analysis of organic substances in eluates CEN/TS 17332. Technical report of the Joint Research Centre (JRC), European Commission https://www.nen.nl/media/wysiwyg/WG_1_5_Round_robin_validation_organic_substances.pdf

Santos, S. A. O.; Villaverde, J. J.; Sousa, A. F.; Coelho, J. F. J.; Neto, C. P.; Silvestre, A. J. D. (2013): Phenolic composition and antioxidant activity of industrial cork by-products. Industrial Crops and Products 47, 262– 269

Vermeirssen, E. L. M.; Dietschweiler, C.; Werner, I.; Burkhardt, M. (2017): Corrosion protection products as a source of bisphenol A and toxicity to the aquatic environment. Water Research 123, 586–593

Zimmermann, L.; Bartosova, Z.; Braun, K.; Oehlmann, J.; Völker, C.; Wagner, M (2021): Plastic products leach chemicals that induce *in vitro* toxicity under realistic use conditions. Environmental Science and Technology 55, 11814-11823