

Hormonaktive Flüssigkunststoffe in Bauabfällen

WIE PROBLEMATISCH IST DIE ENTSORGUNG VON
FLÜSSIGKUNSTSTOFFHALTIGEN BAUABFÄLLEN AUF DEPONIE-
N?

Bern, 23.06.2023

Im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)

Impressum

Auftraggeber: Bundesamt für Umwelt (BAFU), Abt. Abfall und Rohstoffe, CH-3003 Bern
Das BAFU ist ein Amt des Eidg. Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK).

Auftragnehmer:
bafob GmbH
Länggassstrasse 8
3012 Bern
Schweiz

Autor*innen:

- Julian Dilmi, Rimi Bounenni, Daniel Gervasi, Chaim Howald, Stephan Baumann
bafob GmbH
E-Mail: j.dilmi@bafob.ch
- Etienne Vermeirssen
Oekotoxzentrum Eawag-EPFL
E-Mail: etienne.vermeirssen@oekotoxzentrum.ch

Hinweis: Diese Studie/dieser Bericht wurde im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) verfasst. Für den Inhalt ist allein der Auftragnehmer verantwortlich.

Danksagungen

An dieser Stelle bedanken wir uns herzlich bei folgenden Personen, Firmen und Institutionen herzlich, deren Beteiligung von unschätzbarem Wert für die Realisierung dieser Studie waren:

- David Hiltbrunner (BAFU) für die angenehme Kooperation und das Eingleisen des Projekts.
- Oekotoxzentrum Eawag-EPFL für die unkomplizierte Zusammenarbeit und fachliche Unterstützung.
- Judith Hüppi (bafob GmbH) für ihre hervorragende Unterstützung im Bereich Planung und Organisation.
- Martin Schenkel (bafob GmbH) für die administrative Unterstützung und Ratschläge.
- Creabeton AG für das Bereitstellen der Betonplatten.
- Walo Bertschinger AG für das Erstellen der Proben auf der Baustelle.
- Allen Produzenten für das Bereitstellen der Proben.
- Allen Teilnehmern der Umfrage und Interviewpartnern für die Informationen und anregenden Gespräche.

Abstract

Epoxidharze sind Flüssigkunststoffe, die Epoxidgruppen tragen. Viele davon enthalten unterschiedliche Mengen an Bisphenol A (bzw. Bisphenol F), das gemäss Schweizer Chemikalienverordnung als besonders besorgniserregende Substanz gilt. Sie werden in verschiedenen Bereichen angewendet. So auch in der Baubranche, wo sie als Beschichtungen und Klebstoffe im Verbund mit mineralischen Baumaterialien eingesetzt werden. Der jährliche Verbrauch in diesem Bereich in der Schweiz wird auf bis zu 290t geschätzt. Das Hauptziel dieser Vorstudie war es zu ermitteln, ob auf Baustellen verwendete Epoxidharze, wenn sie schliesslich aus dem Rückbau auf Deponien vom Typ B entsorgt werden, unter den dort vorherrschenden Bedingungen Bisphenol A freisetzen und ob das Eluat eine erhöhte Ökotoxizität aufweist.

Dazu wurden anhand einer Marktrecherche vier Epoxidharz-Produkte bestimmt, die in unterschiedlichen Bereichen der Schweizer Baubranche Anwendung finden. Die Epoxidharze wurden bei der Probenerstellung auf kleinen Betonplatten aufgetragen, zwei Monate lang ausgehärtet und dann zerkleinert. Anschliessend wurden die Proben unter simulierten Deponiebedingungen 25 Tage lang unter Bewegung ausgewaschen. Neben der Bisphenol A-Konzentration wurden auch die Konzentrationen der verwandten Stoffe Bisphenol F und Bisphenol-A-diglycidylether (BADGE), der Basiskomponente Bisphenol A-basierter Epoxidharze, sowie dessen Hydrolyseprodukte im Eluat mittels ESI-LC-MS/MS gemessen. Die Ökotoxizität wurde in Anlehnung an ein Testschema, das 2011 vom Deutschen Institut für Bautechnik entwickelt wurde, anhand einer Reihe von Biotests untersucht.

Obwohl in den Eluaten kein Bisphenol A nachgewiesen werden konnte, zeigten die Biotests, dass alle Proben in unterschiedlichen Massen Ökotoxizität aufweisen. Vor allem die Proben eines der Produkte überschritt die Anforderungen des DIBt-Testschemas in mehreren Tests um ein bis zu 50-faches. Die nachgewiesene Ökotoxizität ist teilweise auf das gemessene BADGE-Hydrolyseprodukt zurückzuführen. Es ist aber davon auszugehen, dass weitere ausgewaschene Substanzen zur Toxizität der Proben beitragen. Um diese zu eruieren, sind weitere Untersuchungen nötig.

Insgesamt sind diese Resultate Anlass zur Besorgnis, was die Entsorgung von epoxidharzhaltigen Bauabfällen auf Deponien vom Typ B anbelangt, und unterstreichen den Bedarf weiterer Untersuchungen solcher Produkte und deren Umweltwirkung. Um schädlichen Umwelteinwirkungen vorzubeugen, sollten epoxidharzhaltige Baumaterialien im Rückbau separat entfernt und thermisch entsorgt werden.

Inhalt

Abstract.....	2
Einleitung.....	4
Ziele.....	5
Marktrecherche.....	5
Vorgehen.....	5
Resultate/Diskussion.....	5
Wand- und Bodenbeschichtungen.....	5
Flachdach- und Fugenabdichtungen.....	6
Ingenieur- und Tiefbauabdichtungen.....	6
Unterlagsböden (Estriche).....	6
Fliesen.....	6
Auswahl der Produkte.....	6
Auswaschung und Analyse.....	7
Vorgehen.....	7
Definition Deponiebedingungen.....	7
Probenerstellung und -aufbereitung.....	8
Chemische Analyse.....	10
Biotests.....	10
Leuchtbakterientest.....	11
Chronischer Reproduktionstest mit Wasserflöhen.....	12
Kombinierter Algentest mit <i>Raphidocelus subcapitata</i>	12
umuC-Test.....	13
ER α -CALUX-Test.....	13
Resultate/Diskussion.....	13
Chemische Analyse.....	13
Leuchtbakterientest.....	16
Chronischer Reproduktionstest mit Wasserflöhen.....	18
Algentests.....	18
umuC-Test.....	20
Er α -CALUX-Test.....	20
Zusammenfassung.....	23
Schlussfolgerungen.....	24
Literatur.....	25
Anhang.....	30
Anhang 1: Bilddokumentation Probenahme/-erstellung.....	30
Anhang 2: Inhaltstoffe gemäss Sicherheitsdatenblatt.....	34
Anhang 3: Prüfzeugnis Betonplatten der Creabeton AG.....	37

Einleitung

Flüssigkunststoffe sind ein- oder mehrkomponentige, organische Materialien, die flüssig aufgetragen werden und auf der Anwendungsoberfläche erhärten. Zu den am häufigsten verwendeten Flüssigkunststoffen zählen unter anderem Polymethylmethacrylate (PMMA), Polyurethane (PUR) und Epoxidharze.

Aufgrund ihrer Anpassungsfähigkeit werden Flüssigkunststoffe in vielen unterschiedlichen Bereichen und in grossen Mengen - unter anderem im Hochbau - in Verbindung mit mineralischen Materialien verwendet. Der im Rück- und Umbau entstehende mineralische Abfall (darunter auch mit Flüssigkunststoffen behandelte Baustoffe) wird, sofern er nicht recycelt wird, auf Deponien vom Typ B entsorgt, wo er diversen Einflüssen (z.B., Regen, Sickerwasser, andere Baustoffe) ausgesetzt ist. Da in den letzten Jahren vermehrt Flüssigkunststoffe verbaut wurden, ist damit zu rechnen, dass in Zukunft immer grössere Mengen auf diesem Weg entsorgt werden sollen. Diverse Fachverbände erwähnen zwar, dass man Flüssigkunststoffe vor dem Rückbau abtrennen könne, dies scheint aber eher wünschenswert als Praxis zu sein (VBK, 2000).

Bestimmte Flüssigkunststoffe enthalten Substanzen, die bekanntermassen hormonaktive Eigenschaften aufweisen und somit schädlich für Gesundheit und Umwelt sein können. Ein Beispiel dafür ist Bisphenol A (BPA) (und zu einem geringeren Masse Bisphenol F (BPF)), das Bestandteil vieler Epoxidharze ist und gemäss Chemikalienverordnung als besonders besorgniserregende Substanz gilt (Anhang 3 ChemV).

Ein Grossteil der Epoxidharze wurde in den 1930er-Jahre entwickelt und ist seit den 40er-Jahren auf dem Markt. Seither werden sie aufgrund ihrer leichten Anwendung und Flexibilität immer häufiger und in verschiedenen Bereichen verwendet. So findet man sie, zum Beispiel, in Unterlagsböden, in Beschichtungen (z.B. Stahlbau, Konservenbüchsen, Wasserleitungen und fugenlose Beschichtungen im Hochbau), in Abdichtungen und vermehrt auch in Fliesenkleber.

Zweikomponenten-Epoxidharze, welche die kommerziell am weitest verbreiteten Harze ihrer Art sind, werden in einem spezifischen (stöchiometrischen) Mischverhältnis aus Harz und Härter angemischt, um zu einem duroplastischen Kunststoff zu reagieren. Das Harz besteht dabei aus einem Vorpolymer, das die Polymerisation erleichtern soll. Bei einem grossen Teil der Epoxidharze ist dieses Vorpolymer Bisphenol-A-diglycidylether (BADGE), das aus einer Reaktion von BPA mit Epichlorhydrin hergestellt wird. Restmengen von BPA, die bei der Synthese von BADGE nicht mit Epichlorhydrin reagieren, befinden sich in Form von freiem BPA eingeschlossen in der Harzmatrix. Je stabiler die Mischung der Harz-Härter-Komponenten und je dichter die Matrix, umso höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass das freie BPA in der Matrix eingeschlossen bleibt und sich nur schwer auswaschen lässt. Allerdings konnten erhöhte Mengen an ausgewaschenem BPA festgestellt werden, wenn die Polymerisation von Epoxidharzen unvollständig ablief (Amiridou and Voutsas, 2011).

Bis vor wenigen Jahren fand man BPA neben Epoxidharzen in diversen Kunststoffen, Medizinprodukten, Zahnversiegelungen, Babyspielzeugen, Küchenwaren, Thermopapierrollen und Innenbeschichtungen von Nahrungsmittelbehälter. Bereits 2011 wurde die Verwendung von BPA in der Herstellung von Babyflaschen in der EU verboten (in der Schweiz seit 2017). Allerdings wurde BPA von der Europäischen Chemikalienagentur erst im Juli 2016 als toxisch eingestuft und basierend auf dieser Klassifizierung im Januar 2017 als «besonders besorgniserregende Substanz» (SVHC) gemäss der REACH-Verordnung identifiziert. Im Juni 2017 wurde es aufgrund seiner Eigenschaft als endokriner Disruptor für den Menschen erneut als SVHC identifiziert und wiederum im Jahr 2018 aufgrund seiner Wirkung als endokriner Disruptor für die Umwelt.

Es muss festgehalten werden, dass, während in den letzten Jahren für Bereiche wie Lebensmittelbehälter, Spielzeug, Babyflaschen und Thermopapiere Migrationsgrenzwerte und gar Verbote für Bisphenol A ausgesprochen wurden, für Baustoffe bisher keine Grenzwerte für hormonaktive Substanzen wie BPA bestehen.

In einer Studie, in der Korrosionsschutzbeschichtungen aus dem Stahlbau in der Schweiz untersucht wurde, wurde im Eluat eine bedenklich hohe Ökotoxizität festgestellt (Burkhardt, 2015). Diese liess sich teilweise mit erhöhten BPA-Konzentrationen erklären, deutete aber darauf hin, dass sich auch andere hormonaktive Substanzen gelöst hatten. Es besteht also das Risiko, dass sich hormonaktive Substanzen aus Epoxidharzen lösen und in die Umwelt geraten.

Dennoch ist noch in vielen Bereichen unklar, ob und in welchen Mengen solche Substanzen (speziell auch unter Umweltbedingungen) freigesetzt werden. Auch in der Entsorgung von mineralischen Bauabfällen, wo man vermehrt Flüssigkunststoffe im Bauschutt findet, gibt es bisher keine Untersuchungen zur Freisetzung von hormonaktiven Substanzen. In dieser Vorstudie soll dieser Bereich untersucht werden.

Ziele

Das Hauptziel dieser Vorstudie ist es zu ermitteln, ob auf Baustellen verwendete Epoxidharze, die schliesslich aus dem Rückbau auf Deponien vom Typ B entsorgt werden, unter den dort vorherrschenden Bedingungen Bisphenol A freisetzen und ob das Eluat eine erhöhte Ökotoxizität aufweist.

Marktrecherche

Vorgehen

Die Marktrecherche wurde durchgeführt, um Materialflüsse und Anwendungsmengen von Flüssigkunststoffen einzuschätzen. Ausserdem wurden aufgrund der Recherche vier gebräuchliche, BPA/(BPF)-haltige Produkte ermittelt, welche dann getestet wurden. Dazu wurden diverse Gespräche mit Fachleuten aus den unterschiedlichen Baubranchen geführt, in denen Flüssigkunststoffe grossflächig angewendet werden. Zudem wurden Daten anhand einer Online-Umfrage gesammelt. Die Rückmeldungen von Seiten der Produzenten waren sehr zurückhaltend, zumal im Fachverband beschlossen wurde keine Zahlen zu veröffentlichen. Daher stützt sich die Recherche hauptsächlich auf Angaben aus der Baubranche. Die unten angegebenen Zahlen beruhen auf den Angaben aus der Umfrage und den Gesprächen.

Resultate/Diskussion

Gemäss unseren Recherchen findet sich im Bereich Abdichtungen der grösste Anwendungsbereich für Flüssigkunststoffe im Bauwesen. Dazu zählen Wand- und Bodenbeschichtungen, Flachdach- und Fugenabdichtungen sowie Ingenieur- und Tiefbauabdichtungen. Ausserdem finden sie Anwendung als Bindemittel ins Unterlagsboden (Estrich) und als Kleber oder Verputz in Bereichen wie Fliesen verlegen/verfugen.

Wand- und Bodenbeschichtungen

Im Bereich Wand- und Bodenbeschichtungen machen Flüssigkunststoffe, neben mineralischen und bituminösen Materialien, ca. 40-50% der Beschichtungen aus. Vor allem im Industriebereich und in Parkhäusern werden Flüssigkunststoffe grossflächig verwendet, aber auch im Wohnbereich gewinnen entsprechende Lösungen zunehmend an Popularität. Die beiden Kunststoffarten, die in diesem Bereich vorwiegend verwendet werden, sind Epoxidharze und 1-Komponenten-Polyurethanharze (1K-PU). Epoxidharze machen dabei 60-70% und PU 25-30% der Kunststoffwand- und Bodenbeschichtungen aus. Anhand der

Angaben der Vertreter der Branche schätzen wir die jährlich verbaute Menge an Flüssigkunststoffen in diesem Bereich auf 200-300t, davon 120-210t Epoxidharze.

Flachdach- und Fugenabdichtungen

Im Bereich Fugenabdichtungen finden Flüssigkunststoffe neben bituminösen Materialien breite Anwendung. Benötigt werden hier hauptsächlich Materialien mit elastischen Eigenschaften, weshalb PMMA 70-80% der Kunststoffe in diesem Bereich ausmachen. 1K-PU und 2K-PU machen je 5-10% und Epoxidharze 5-15% aus. Dabei wird Epoxidharz hier oft als Kleber in Kombination mit einer Abdichtungsfolie aus Kunststoff verwendet. Anhand der Angaben der Vertreter der Branche schätzen wir die jährlich verbaute Menge an Flüssigkunststoffen in diesem Bereich auf 100-200t davon 5-30t Epoxidharze.

Ingenieur- und Tiefbauabdichtungen

Auch bei den Ingenieur- und Hochbauabdichtungen finden Flüssigkunststoffe, neben bituminösen Materialien, Anwendung und (ähnlich) wie bei Flachdach- und Fugenabdichtungen, sind elastische Eigenschaften in den meisten Bereichen erforderlich. Deshalb macht auch hier PMMA mit 60-80% den grössten Teil der verbauten Kunststoffe aus, während PU ca.10-20% und Epoxidharze 5-10% ausmachen. Anhand der Angaben der Vertreter der Branche, schätzen wir die jährlich verbaute Menge an Flüssigkunststoffen in diesem Bereich auf 200-300t, davon 10-30t Epoxidharze.

Unterlagsböden (Estriche)

Grundsätzlich sind Flüssigkunststoffe auch als Bindemittel zur Erstellung von Unterlagsböden geeignet. Allerdings finden sie in diesem Bereich fast ausschliesslich für spezielle Lösungen, z.B. Industrieböden, Anwendung, da sie preislich bisher nicht mit mineralischen Baustoffen wie Zement konkurrieren können. Aufgrund der kürzeren Aushärtezeiten finden sie aber zunehmend auch im Wohnungsbau Anwendung. Die Zahlen sind im Anwendungsbereich «Wand- und Bodenbeschichtungen» miteingerechnet.

Fliesen

Auch in diesem Bereich finden Flüssigkunststoffe Verwendung. Es gibt Produkte, die sich sowohl zum Verlegen als auch zum Verfugen von Keramikbelägen eignen. Allerdings dominieren mineralische Baustoffe auch hier aufgrund ihres geringeren Preises. Anhand der Angaben der Vertreter der Branche schätzen wir die jährlich verbaute Menge an Flüssigkunststoffen in diesem Bereich auf 50-100t davon 10-20t Epoxidharze. Aufgrund ihrer Beständigkeit gegenüber Reinigungsmittel, kann man von einer steigenden Tendenz ausgehen.

Auswahl der Produkte

Die Produktpalette an Epoxidharzen auf dem Schweizer Markt präsentierte sich äusserst vielfältig. Es scheint für jede Anwendung und jedes Bedürfnis ein entsprechendes Produkt zu geben. Gleichzeitig sind die Produkte jeweils vielseitig anwendbar. Dadurch war es nicht möglich, einzelne Produkte auszumachen, die auf dem Markt eine klare Vorreiterrolle einnehmen. Deshalb fiel die Wahl auf vier Produkte aufgrund folgender Kriterien:

- Das Produkt enthält BPA bzw. BADGE und/oder BPF
- Der Hersteller ist in der Schweiz vertreten und hat einen relevanten Marktanteil
- Die Produkte sollen in unterschiedlichen Anwendungsbereichen verwendet werden, wobei zwei im Bereich Wand- und Bodenbeläge angewendet werden, da dies der Bereich mit den grössten Verbrauchsmengen ist.
- Verfügbarkeit (und Bereitschaft zur Zusammenarbeit) beim Produzenten
- Verfügbarkeit (und Bereitschaft zur Zusammenarbeit) bei Baufirmen

Produkt	Produktverwendung	Chemische Bezeichnung	Konzentration (% w/w)
P	Epoxidharzbeschichtung, hauptsächlich Boden- und Wandbeschichtungen	Bis-[4-(2,3-epoxipropoxy)phenyl]propan	$\geq 25 - < 30$
		Bisphenol-F-Epichlorhydrinharz (mit durchschnittlichem MG ≤ 700)	$\geq 2,5 - < 10$
D	Epoxidharz-System, u.a. zum Verfugen und Verlegen von Keramikbelägen	Bisphenol-A-(epichlorhydrin) (mit durchschnittlichem MG ≤ 700)	$\geq 10 - < 20$
B	Epoxidbauharz	Bisphenol-A-(epichlorhydrin)	$\geq 50 - < 75$
S	Epoxidharzbeschichtung, hauptsächlich Boden- und Wandbeschichtungen	Bis-[4-(2,3-epoxipropoxy)phenyl]propan	$\geq 25 - < 40$

Tabelle 1: Übersicht der ausgewählten Produkte mit Verwendungsbereich und der Grundkomponente gemäss Sicherheitsdatenblatt

Auswaschung und Analyse

Vorgehen

Definition Deponiebedingungen

Auf Deponien vom Typ B findet sich eine breite Palette an inerten Bauabfällen. Materialien, die dort lagern, können daher in Kontakt mit unterschiedlichen Stoffen bzw. Stoffgemischen kommen. Ausserdem sind sie diversen Umwelteinflüssen wie Temperatur, Niederschlag, Sonnenstrahlung, Wind etc. ausgesetzt. Dies alles sind Variablen, die das Auswaschen von Stoffen aus den zu untersuchenden Produkten möglicherweise beeinflussen können. In bisherigen ähnlichen Auswaschversuchen wurden die Proben auf Glasplatten und in hochreinem Wasser ausgewaschen (Burkhardt et al. 2015), um die Anzahl externer Einflussfaktoren möglichst klein zu halten. Da diese Bedingungen der Realität auf einer Deponie nicht entsprechen, wurden hier die unten aufgeführten Variablen eingeführt, um mögliche Umwelteinflüsse auf Deponien nachzustellen. Das Einführen von Variablen in den Auswaschprozess erhöht allerdings Anzahl von Unsicherheitsfaktoren und kann die Interpretation der Resultate erschweren bis verunmöglichen. Um die Auswaschung trotzdem so realitätsnah wie möglich zu gestalten, wurden folgende Parameter zur Nachstellung von Deponiebedingungen eingeführt:

Parameter	Begründung
Betonplatte als Trägermedium	Die ausgewählten Produkte werden häufig auf Beton angewendet. Der verwendete Beton ist gemäss Hersteller (Creabeton AG) unproblematisch für aquatische Lebewesen und auch für Bauteile in Grundwasserschutzzonen S1-3 geeignet.
Zerkleinern der Proben	Das Zerkleinern der Proben inkl. Betonplatte soll den Zustand der Produkte bei der Entsorgung nachstellen.
Lange Aushärtungszeit	Bis Materialien deponiert werden, können sie Jahrzehnte lang in Gebäude verbaut sein. Damit die untersuchten Produkte diesem Zustand möglichst nahekommen, wurde die im Rahmen dieses Projektes längst mögliche Aushärtungszeit von ca. 2 Monaten gewählt.

Niederschlagswasser Auswaschmedium Lange Auswaschzeit	als	Das Wasser, das auf Deponien zu finden ist, stammt von Niederschlag. Deponierte Materialien lagern langfristig und sind über längere Zeiträume unterschiedlichen Umweltbedingungen ausgesetzt. Dies sollte mit einer langen Auswaschzeit simuliert werden.
Saurer und Ausgangs-pH-Wert	basischer	Grundsätzlich herrschen eher basische Bedingungen auf Deponien Typ B, was sich auch in den pH-Werten des Sickerwassers zeigt (median pH 7.7 mit gemessenen Werten zwischen pH 6.3 und 11.5 (Dagan, J. 2017)). Es ist allerdings nicht auszuschliessen, dass bei einem heterogenen Gemisch, wie es auf einer Deponie zu finden ist, lokal zu Expositionen mit extremeren pH-Werten kommt. Deshalb wurden die Auswaschversuche bei pH 5.5 und 8.2 durchgeführt.
Beigabe von Waldboden		Abfälle, die auf Deponien Typ B lagern, können in Kontakt mit Erdboden kommen, entweder, indem sie direkt auf dem Untergrund lagern oder, indem sie mit Aushubmaterial in Kontakt kommen. Um dies nachzustellen, wurde während der Auswaschung unverschmutzter Waldboden hinzugefügt. Der Entnahmestandort wurde mittels Kataster der belasteten Standorte auf bekannte Belastungen geprüft und mittels XRF-Analyse auf Schwermetalle untersucht.

Probenerstellung und -aufbereitung

Für jedes der vier Produkte wurden (I) jeweils eine auf einer Baustelle oder von der Firma bafob GmbH frisch angemischte Flüssigkunststoffprobe (reale Mischung) und (II) eine vom Hersteller angemischte Probe (ideale Mischung) gesammelt. (Dies soll Aufschluss geben, ob es Unterschiede zwischen realen und idealen Mischungen gibt und ob dies einen Einfluss auf die Resultate unserer Tests hat). Die Probenerstellung erfolgte auf jeweils 6 (10x10x4 cm) Betonplatten. Die realen Mischungen wurden möglichst zeitgleich mit idealen Mischungen der Hersteller erstellt. Für Produkt S wurde vom Hersteller keine ideale Mischung zur Verfügung gestellt, weshalb hier nur die reale Mischung untersucht wurde. Die Proben der Produkte P, D und S wurden mit einer Schichtdicke von 3-4 mm aufgetragen, während die Proben von Produkt B jeweils mit einer Schichtdicke von ca. 40 mm aufgetragen wurden, da dies typischen Schichtdicken der Produkte in ihren Anwendungsbereichen entspricht.

Die Proben wurden 62 bzw. 63 Tage lang offen bei Raumtemperatur ausgehärtet. Nach 44 bzw. 45 Tagen der Aushärtung wurden die Proben inkl. Betonplatten mit einem Steinknacker zerkleinert und je 3 Platten in eine Glasschüssel (Ø: 26cm, H: 13 cm, V: 3.4 L) geschüttet und so bis zum Ende der Aushärtung offen aufbewahrt.

Produkt	Hergestellt durch	Ausgangs -pH	Probe	Gewicht [kg]	Schneewasser [ml]	Waldboden [g]	Aushärtung [d]
P	Baufirma	5.5	1	2.3	700	50	63
		8.2	2	2.33	700	50	63

	Produzent	8.2	3	2.32	700	50	62
		5.5	4	2.37	700	50	62
D	Bafob	5.5	5	2.43	700	50	62
		8.2	6	2.41	700	50	62
	Produzent	5.5	7	2.44	700	50	63
		8.2	8	2.41	700	50	63
B	Bafob	5.5	9	3.01	900	64	62
		8.2	10	3.14	900	64	62
	Produzent	5.5	11	3.16	900	64	63
		8.2	12	3.18	900	64	63
S	Bafob	5.5	13	2.4	700	50	62
		8.2	14	2.38	700	50	62
Kontrolle	Bafob	5.5	15	2.36	700	50	63
		8.2	16	2.34	700	50	63

Tabelle 2: Proben mit den jeweiligen Auswaschbedingungen und Aushärtungszeit

Das Auswaschen erfolgte in mit Alufolie abgedeckten Glasschüsseln auf einem rotierenden Drehtisch. Um die Bedingungen auf einer Deponie Typ B nachzustellen, wurden die Proben mit einem Teil der zerkleinerten Betonplatten (insgesamt 2.3-2.4 kg bzw. 3.0-3.1 kg für Produkt 3), mit 50 g unbelastetem Waldboden (Ausnahme: Proben von Produkt 3 hier wurde 64 g verwendet) und in 700 ml (bzw. 900 ml für Proben von Produkt 3) pH-reguliertem Niederschlagswasser (Schneesmelzwasser aus Schweizer Bergregionen) ausgewaschen. Das Niederschlagswasser wurde zuvor mittels Zugabe von Zitronensäure bzw. Natrium Bikarbonat auf pH 5.5 und pH 8.2 reguliert, um verschiedene mögliche Bedingungen nachzustellen. Somit wurde jede Probe in Wasser mit zwei verschiedenen pH-Werten 25 Tage lang unter Bewegung ausgewaschen. Allerdings ist zu bemerken, dass der pH-Wert nach dem

Auswaschen unabhängig vom Ausgangswert deutlich angestiegen ist und zwischen 9.9 und 12.7 lag. Dies ist wahrscheinlich auf die Alkalität des Betons zurückzuführen.

Nach dem Auswaschen wurden die Proben mit einem Kaffeefilter und einem Labor-Papierfaltenfilter in einem Glastrichter (Ø100 mm) zweimal filtriert, um einen grossen Teil der Feststoffe aus den Proben zu entfernen und auf einen pH-Wert zwischen 6.8 und 7.1 neutralisiert, da für die Biotests ein neutraler pH-Wert vorausgesetzt wurde. Die Neutralisation erfolgte durch Beigabe von gasförmigem CO₂. Die Glaswaren wurden zwischen den Proben zuerst mit Wasser und dann zweimal mit Aceton gewaschen. Die Proben wurden in die jeweiligen Probenahmebehälter für die chemische Analyse und die Biotests umgefüllt und per Post verschickt. Um Fremdkontaminationen zu verhindern, wurde während des ganzen Prozesses auf Kunststoffprodukte verzichtet.

Chemische Analyse

Die Eluate wurden auf BPA, BPF, BADGE und dessen Hydrolyseprodukte BADGE x H₂O und BADGE x 2H₂O analysiert. Die Analyse wurde vom Labor Bachema mittels LC-ESI-MS/MS durchgeführt. Dabei wurden die Proben nach Direktinjektion mittels Flüssigchromatographie getrennt. Die Ionisierung erfolgte mittels Elektrospray-Ionisation (ESI) simultan im positiven und im negativen Modus, die Detektion über Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS). Die Konzentrationen wurden über eine externe Kalibration berechnet, wobei pro Analyt zwei Massenübergänge ausgewertet wurden. Zur Qualitätssicherung sind Blindwerte, Positivkontrollen und Aufstockungen von Proben mitgeführt worden.

Biotests

Das Deutsche Institut für Bautechnologie (DIBt) hat 2011 ein Testschema zur Beurteilung der ökotoxikologischen Eigenschaften von Eluaten aus Baumaterialien (Abb. 1) erstellt. Dieses Schema wurde bereits in früheren Projekten zwischen OST und dem Ökotoxzentrum verwendet, um Baumaterialien zu untersuchen. In Anlehnung an dieses Schema wurden die Proben für dieses Projekt folgende mit folgenden Biotests untersucht:

1. Hemmung der Biolumineszenz von *Aliivibrio fischeri* (gemäss Escher et al. 2008)
2. Chronischer Reproduktionstest mit Wasserflöhen (Standard: AFNOR T90-376)
3. Hemmung des Photosystems II und Wachstum in Algen (gemäss Escher et al. 2008)
4. Genotoxizität durch umuC (DIN 38415-T3)
5. Östrogenaktivität durch ER α -CALUX (ISO 19040-3)

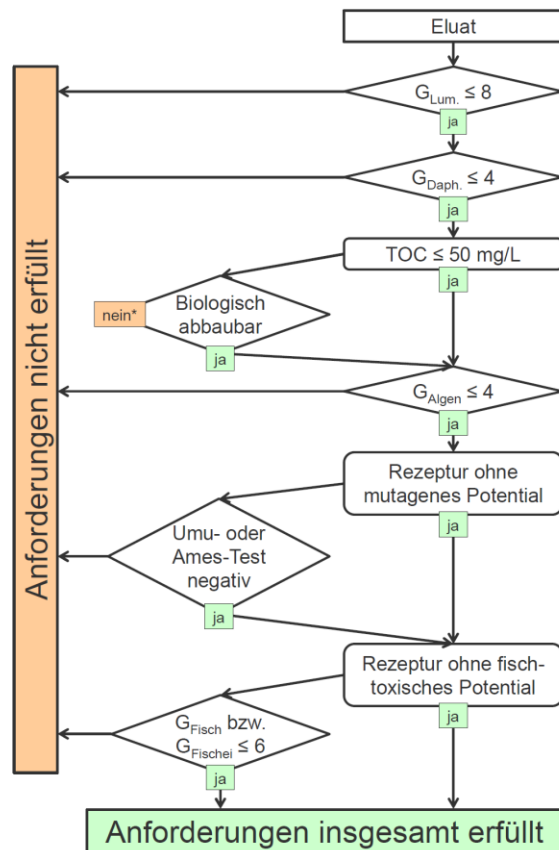


Abb. 1: DIBt-Testschema zur Beurteilung der ökotoxikologischen Eigenschaften von Eluaten aus Baumaterialien (2011)

Leuchtbakterientest

Der Leuchtbakterientest wird mit dem gram-negativen marinen Bakterium *Aliivibrio fischeri* durchgeführt. Die Lumineszenz in diesem Bakterium ist direkt mit dem metabolischen Zustand der Zelle gekoppelt. Substanzen, die mit dem Energiemetabolismus der Zellen interferieren, verursachen eine Reduktion der Lichtemissionen, was auf eine allgemeine Toxizität hinweist. Um diese unspezifische Toxizität zu beurteilen, wird die Biolumineszenz gemessen, bevor die Bakterien den Proben ausgesetzt wurden und 30 min nachdem sie den Proben ausgesetzt wurden (Escher et al. 2008; siehe auch ISO 11348-3).

Die Tests wurden auf 96-Well-Platten mit 3,5-Dichlorphenol als Positivkontrolle und Testpuffer als Negativkontrolle durchgeführt. 3,5-Dichlorphenol wurde dreimal in einer siebenstufigen Zweifachverdünnungsreihe mit einer Startkonzentration von 3×10^{-4} M. Als Negativkontrolle wurden acht Replikate mit Testpuffer verwendet. Die Proben wurden in dreifacher Ausführung und in Zweifachverdünnungsreihen getestet. Der niedrigste Verdünnungsfaktor, der getestet werden konnte, war 2.2.

Um die Hemmung der Biolumineszenz zu berechnen, wurden die Platten, die 100 μ L der Bakterienkultur pro Well enthielt, in einem «Luminescence Plate Reader» kurz vor und 30 min nach der Exposition mit 100 μ L der Proben gemessen. Gleichung 1 wurde verwendet um aus den Biolumineszenzwerten der Proben (H_{Probe}) und der Kontrollen ($H_{\text{Kontrolle}}$) die Hemmwirkung zu berechnen.

$$\text{Hemmwirkung}[\%] = \left(1 - \frac{H_{\text{Probe}}}{H_{\text{Kontrolle}}}\right) \cdot 100\%$$

Gleichung 1

Die Konzentration-Wirkungs-Beziehungen (CER) wurde anschliessend aufgezeichnet und die 20%-Effektkonzentration (EC20) extrahiert. Die EC20 entspricht der Probenkonzentration, bei der eine 20% Wirkung erreicht wird.

Chronischer Reproduktionstest mit Wasserflöhen

In diesem Test werden Wasserflöhe (*Ceriodaphnia dubia*) Verdünnungsreihen einer Referenz und der Proben ausgesetzt. Die Auswirkungen auf Mortalität und Reproduktion werden über 7 bis 8 Tage bewertet, um die chronische Toxizität zu beurteilen. Die Tests wurden vom privaten Labor «Soluval Santiago» (2108 Couvet, Schweiz) gemäss ISO/CD 20665 von 2005 und AFNOR T90-376 durchgeführt.

Sie wurden in einer leicht modifizierten Version der Standards durchgeführt: Das Verdünnungsmedium entsprach einem mässig harten Wasser, indem 25% Evian Mineralwasser, 25% Elendt M4 (Elendt und Bias, 1990) medium und 50% deionisiertes Wasser mit Selen und Vitamin B12 ergänzt vermischt wurden. Die Nahrung bestand aus einer Mischung aus Hefe, aufgeschlossener Fischflockensuspension (TetraMin®) und grünen Algen (*R. subcapitata* und *Chlorella sp.*).

Neugeborene, jünger als ein 24 Stunden alt waren und innerhalb 8 Stunden desselben Alters, wurden den Proben bis zu 8 Tage lang in einem statischen Erneuerungssystem (12 Replikate pro Konzentration) ausgesetzt. Das Kontrollmedium (d.h. Verdünnungsmedium) wurde in 20 Replikaten getestet. Alle Tests wurden bei $25 \pm 1^\circ\text{C}$ in einer temperierten Kammer durchgeführt. Die Beleuchtung lag zwischen 300 und 500 lux mit einer Hell-Dunkel-Periode von 16:8 h. Das Wasser wurde jeden Tag ausgewechselt (ausser am Tag 1). Am Tag 1 und während des Wasserwechsels an den Folgetagen wurde das Überleben der Mütter bestimmt und der Nachwuchs gezählt. Die physiochemischen Eigenschaften (pH, gelöster Sauerstoff und Leitfähigkeit) der Probenlösungen wurden in regelmässigen Abständen während der Tests gemessen.

Kombinierter Algentest mit *Raphidocelus subcapitata*

Im kombinierten Algentest werden zwei Endpunkte abgedeckt (Escher et al. 2008):

- Die Hemmung des Photosyntheseertrags
- Die Hemmung des Algenwachstums

Die Photosyntheseaktivität wurde durch das Messen der Quantenausbeute bestimmt und die Wachstumsraten durch Messung der Absorption. Die verwendete Spezies ist die einzellige Süsswassergrünalge *R. subcapitata*, in Standardtestorganismus für Wasserqualitätsevaluationen (ISO 8692). Der Versuch wurde in 96-Well-Mikrotiterplatten mit Diuron, ein potenter Inhibitor des Photosystems II (Schreiber et al. 2002, 2007), als Referenz durchgeführt. Die Proben und die Referenz werden typischerweise in Ethanol präpariert, auf Mikrotiterplatten transferiert und mit Ethanol in Zweifachverdünnungsreihen verdünnt. Die Lösungsmittel werden dann stehengelassen, damit sie verdampfen können. Anschliessend werden die Proben und die Referenz in Testmedium wieder aufgelöst. Dann wird den aufgelösten Proben Algenkultur beigefügt, um den Versuch zu starten (t=0).

Für dieses Projekt wurde für die Diuron-Referenz dem beschriebenen Vorgehen gefolgt, um eine Verdünnungsreihe von 3.0×10^{-7} bis 2.3×10^{-9} herzustellen. Um Proben bei maximaler Konzentration zu testen, wurden diese jedoch zuerst im Verhältnis 1:1 mit doppelt konzentriertem Kulturmedium vermischt. Von dieser Mischung wurde 150 µL in die erste Reihe der Platte hinzugefügt und weitere 150 µL in die zweite Reihe. Ab der zweiten bis zur achten Reihe wurde eine Zweifachverdünnungsreihe mit Testmedium hergestellt. Anschliessend wurde jedem Well e 150 µL Algenkultur hinzugefügt, um den Versuch zu starten (t=0).

Der Photosyntheseertrag wurde nach 2 Stunden gemessen. Das Algenwachstum wurde durch die Messung der Absorption bei 685 nm in einem Mikrotiterplatten-Photometer nach 0, 2 und 24 Stunden. Anschliessend wurde sowohl die Hemmwirkung auf den Photosyntheseertrag (Y) als auch die Hemmwirkung auf die Algenwachstumsrate (μ) mit Gleichung 2 bestimmt.

$$\text{Hemmwirkung}[\%] = \left(1 - \frac{Y_{\text{Probe}}}{Y_{\text{Kontrolle}}}\right) \cdot 100\% \text{ bzw. } \left(1 - \frac{\mu_{\text{Probe}}}{\mu_{\text{Kontrolle}}}\right) \cdot 100\% \quad \text{Gleichung 2}$$

Die CER wurden dann aufgezeichnet und die EC20-Werte sowie die Diuron-Äquivalentkonzentrationen (DEQ-Konzentrationen) gemäss ISO 23196 (mit kleinen Anpassungen) bestimmt.

umuC-Test

Die umuC-Tests wurden am 20.04.2023 vom privaten Labor «Hydrotox» (79111 Freiburg, Deutschland) gemäss Nummer 41 der Deutschen Abwasserverordnung vom 6. März 2020.

Der umuC-Test ist ein Genotoxizitätstest mit dem genetisch modifizierten Bakterium *Salmonella enterica subsp. enterica* TA 1535/pSK 1002. Die Bakterien werden unterschiedlichen Konzentrationen der Proben ausgesetzt. Dabei induzieren Genotoxine, wenn vorhanden, das umuC-Gen, das Teil des SOS-Reparatursystems der Zelle ist, das Schaden am genetischen Material der Zelle verhindert.

Die Aktivierung des umuC-Gens kann durch Kupplung des umuC-Gens mit dem lacZ-Gen festgestellt werden. Da dadurch β -Galactosidase exprimiert wird, die mit o-Nitrophenyl- β -D-galactopyranosid eingefärbt und bei 415 nm gemessen werden kann. Die Induktionsrate entspricht dabei dem Anstieg der Absorption bei 415 nm im Vergleich zur Negativkontrolle. 4-Nitroquinolinoxid bei einer Konzentration von 0.05 $\mu\text{g/ml}$ wird als Positivkontrolle verwendet und eine Induktionsrate ≥ 1.5 über den Kontrollen gilt als genotoxischer Effekt.

Bei der Berechnung der Induktionsraten wird der Wachstumsfaktor, der durch die optische Dicht bei 595 nm bestimmt wird, miteinbezogen. Bei mehr als 50% Wachstumshemmung werden die Ergebnisse nicht ausgewertet. Die niedrigste Verdünnung oder G-Wert, bei dem die Induktionsraten gemessen wurden, war 1.5 und für die weiteren Verdünnungsstufen wurden Proben auf G3, G5 und G12 gesetzt.

ER α -CALUX-Test

Im ER α -CALUX-Test werden die Proben und die Referenz (17 β -Östradiol) in mehreren Verdünnungsstufen auf einer 96-Wellplatte pipettiert. Danach werden Zellen und Medium hinzugefügt. Dabei handelte es sich um die menschliche Osteosarkom-Zelllinie U2OS-ER α , in die exogene Östrogenrezeptoren transfiziert wurden. Wenn in der Probe Agonisten (Substanzen, die an den Rezeptor binden) vorhanden sind, findet in den Zellen eine Rezeptoraktivierung statt und die Zellen produzieren Luciferase. Nach 24 Stunden Inkubation kann die Luciferase-Aktivität, und damit das Ausmass an Hormonaktivität, mittel eines Luminometers gemessen werden. Die Tests wurden gemäss ISO/CD 19040-3 durchgeführt.

Resultate/Diskussion

Chemische Analyse

Alle Produkte enthalten BPA bzw. BADGE in der Harzkomponente in unterschiedlichen, signifikanten Konzentrationen (10-75% w/w, siehe Tabelle 1). BPF wird nur für Produkt P als Inhaltsstoff erwähnt. Allerdings lagen die BPA- und BPF-Konzentrationen für alle Proben unter der Bestimmungsgrenze von $<10 \mu\text{g/L}$ (bzw. $<50 \mu\text{g/L}$ für Proben 9 und 10) (Tabelle 3). Diese Bestimmungsgrenze ist sehr hoch in Anbetracht des vom Oekotoxzentrum vorgeschlagenen chronischen Qualitätskriteriums für Oberflächengewässer für BPA von $0.24 \mu\text{g/L}$. Gemäss Bachema wurde die Bestimmungsgrenze aufgrund nicht spezifizierter Stoffe, die mit der

Messung interferierten, auf $<10 \mu\text{g/L}$ gesetzt, bzw. war die Konzentration entsprechender Stoffe in den Proben 9 und 10 so hoch, dass die Grenze auf $50 \mu\text{g/L}$ gesetzt werden musste. Diese Stoffe stammen zumindest teilweise aus dem Schmelzwasser, Waldboden und/oder Beton, da sie auch in den Kontrollen vorhanden waren. Allerdings zeigen die höheren Konzentrationen in den Proben 9 und 10, dass auch Stoffe, die aus dem Produkt stammen, dafür verantwortlich waren.

Von den analysierten Substanzen konnte nur BADGE \cdot 2H $_2$ O (Bisphenol-A-Bis-(2,3-Dihydroxypropyl)-Ether) nachgewiesen werden. Er war in signifikanten Mengen (zwischen $120 \mu\text{g/L}$ und $510 \mu\text{g/L}$) in den Proben aller vier Produkte enthalten. Dabei waren die Konzentrationen in den Proben von Produkt D am höchsten (350 - $510 \mu\text{g/L}$). Produkt P wies die niedrigsten Konzentrationen auf (120 - $210 \mu\text{g/L}$). Die Produkte B und S zeigten ähnliche Konzentration (240 - $390 \mu\text{g/L}$ bzw. 270 - $300 \mu\text{g/L}$).

Die meisten Studien, die das Auswaschen von BPA in Wasser untersuchten, berichten von unterschiedlichen BPA-Konzentrationen (zwischen 10 ng/L und $10400 \mu\text{g/L}$), allerdings wurden möglicherweise freigesetztes BADGE und dessen Hydrolyseprodukte nicht quantifiziert (Bae et al. 2002, Kosaska et al. 2012, Bruchet et al. 2014, Rajasarka et al. 2014). In der Studie von Vermeissen et al. 2017 hingegen wurden auch diese berücksichtigt. Dabei konnte BADGE bei hohen BPA-Konzentrationen nicht nachgewiesen werden. Hingegen konnte BPA auch nicht bei hohen BADGE(+Hydrolyseprodukte)-Konzentrationen nachgewiesen werden. Hier ist es auch wichtig zwischen «freigesetztem» und «migriertem» BPA zu unterscheiden. Freigesetztes BPA kann teilweise in Nebenprodukte umgewandelt werden, wenn reaktive Substanzen im Wasser vorhanden sind, oder an Stoffe binden. Dies führt dann zu einer tieferen BPA-Konzentration im Wasser, welche dem migrierten BPA-Anteil entspricht. So konnte in Versuchen beobachtet werden, dass in chlorhaltigem Wasser ein Teil des freigesetzten BPA mit dem Chlor zu Nebenprodukten reagiert und daher zu einer niedrigen BPA-Konzentration führt als im gleichen Versuch in deionisiertem Wasser (Cantoni et al. 2021, Bruchet et al. 2014, Yamamoto & Yasuhara 2002). Durch die Verwendung von Schneeschmelzwasser und die Beigabe von Beton sowie Waldboden, entspricht die gemessene BPA-Konzentration nur dem migrierten BPA und nicht der Gesamtmenge an freigesetztem BPA. Dies gilt auch für andere ausgewaschene Stoffe wie BADGE und dessen Hydrolyseprodukte. Die lange Auswaschzeit von 25 Tagen könnte diesen Effekt noch zusätzlich verstärkt haben, da so auch Reaktionen mit längeren Reaktionszeiten ablaufen konnten. Dafür spricht auch, dass nur BADGE \cdot 2H $_2$ O und weder BADGE noch BADGE \cdot H $_2$ O nachgewiesen werden konnte.

Es lässt sich auch nicht ausschliessen, dass BPA in Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze von $<10 \mu\text{g/L}$ bzw. $<50 \mu\text{g/L}$ vorhanden ist, da diese hoch angesetzt werden musste.

Im Vergleich zwischen der Auswaschung von BADGE \cdot 2H $_2$ O in den Proben mit niedrigem und hohem Ausgangs-pH lassen sich keine signifikanten Unterschiede erkennen. Das überrascht in Anbetracht der pH-Werte nach der Auswaschung nicht, da sich diese ausgeglichen haben und damit zu rechnen ist, dass sie während dem grössten Teil der Auswaschung gleich waren.

Der Vergleich der BADGE \cdot 2H $_2$ O-Konzentrationen in Bezug auf die Hersteller der Proben, weist auf einen Unterschied der Auswaschmenge je nach Hersteller hin. So wurden in den Proben, die von der bafob GmbH hergestellt wurden, leicht höhere BADGE \cdot 2H $_2$ O-Konzentrationen gemessen, als in den Proben des entsprechenden Produktes, die von den Produzenten erstellt wurden. Bei Produkt P wurden in den Proben, die auf einer Baustelle erstellt wurden, weniger BADGE \cdot 2H $_2$ O gemessen, als in den Proben des Produzenten.

Produkt	Probe	pH nach Auswaschung	BPA [µg/L]	BPF [µg/L]	BADGE (Bisphenol-A-Diglycidylether) [µg/L]	BADGE·H ₂ O (Bisphenol-A-(2,3-Dihydroxypropyl)-Glycidylether) [µg/L]	BADGE·2H ₂ O (Bisphenol-A-Bis(2,3-Dihydroxypropyl)-Ether) [µg/L]
P	1	12.6	<10	<10	<10	<10	160
	2	12.5	<10	<10	<10	<10	120
	3	12.4	<10	<10	<10	<10	210
	4	12.6	<10	<10	<10	<10	210
D	5	12.5	<10	<10	<10	<10	440
	6	12.5	<10	<10	<10	<10	510
	7	12.6	<10	<10	<10	<10	400
	8	12.7	<10	<10	<10	<10	350
B	9	12.5	<50*	<10	<10	<10	280
	10	12.3	<50*	<10	<10	<10	390
	11	11.3	<10	<10	<10	<10	300
	12	9.9	<10	<10	<10	<10	240
S	13	12.7	<10	<10	<10	<10	300
	14	12.6	<10	<10	<10	<10	270
K	15*	12.7	<10	<10	<10	<10	<10
	16 *	12.6	<10	<10	<10	<10	<10

Tabelle 3: Resultate der chemischen Analyse. Die Werte mit einem «<» entsprechen der Bestimmungsgrenze der Analyse. *Kontrollen; **Bestimmungsgrenze wurde angehoben aufgrund hoher Konzentration an interferierenden Substanzen

Leuchtbakterientest

Abb. 2 zeigt die die Konzentration-Effekt-Beziehungen (CER) der Proben in den Leuchtbakterientests. Jeder Graf hat eine rot schattierte Fläche, die den Spezifikationen des DIBt-Testschemas entspricht: Die Hemmwirkung von 12.5% der Probe sollte nicht grösser sein als 20% (entsprechend sollte die EC20 grösser sein als 12.5%). Die Tests wurden an zwei Tagen durchgeführt. Die beiden Kontrollen wurden an beiden Tagen getestet (Abb. 2A und 2B). Aufgrund ihrer hohen Toxizität wurden die Proben 9-12 an einem zweiten Tag mit höherer Verdünnung ein zweites Mal getestet (Abb. 2G und 2H). Da die CER-Daten der beiden Tage gut übereinstimmten, wurden sie auf einer CER-Kurve dargestellt.

Die Kontrollen zeigten keine Hemmwirkung von über 20% bei Probenkonzentrationen von <12.5%. Bei Produkt P sind die CER von Proben 2 (EC20 = 11.7%) und 3 (EC20 = 11.0%) knapp in der roten Zone (Abb. 2C und 2D). Von den Proben von Produkt D lag nur Probe 6 mit einer EC20 von 8.9% im roten Bereich (Abb. 2E und 2F). Bei Produkt B konnte eine hohe Toxizität festgestellt werden. So erreichen die Proben 9-12 eine 20% Hemmwirkung bei bereits 0.58%, 0.6%, 1.8% bzw. 6% Probenkonzentration (Abb. 2G und 2H). Die Proben von Produkt S zeigten keine erhöhte Hemmwirkung (Abb. 2I).

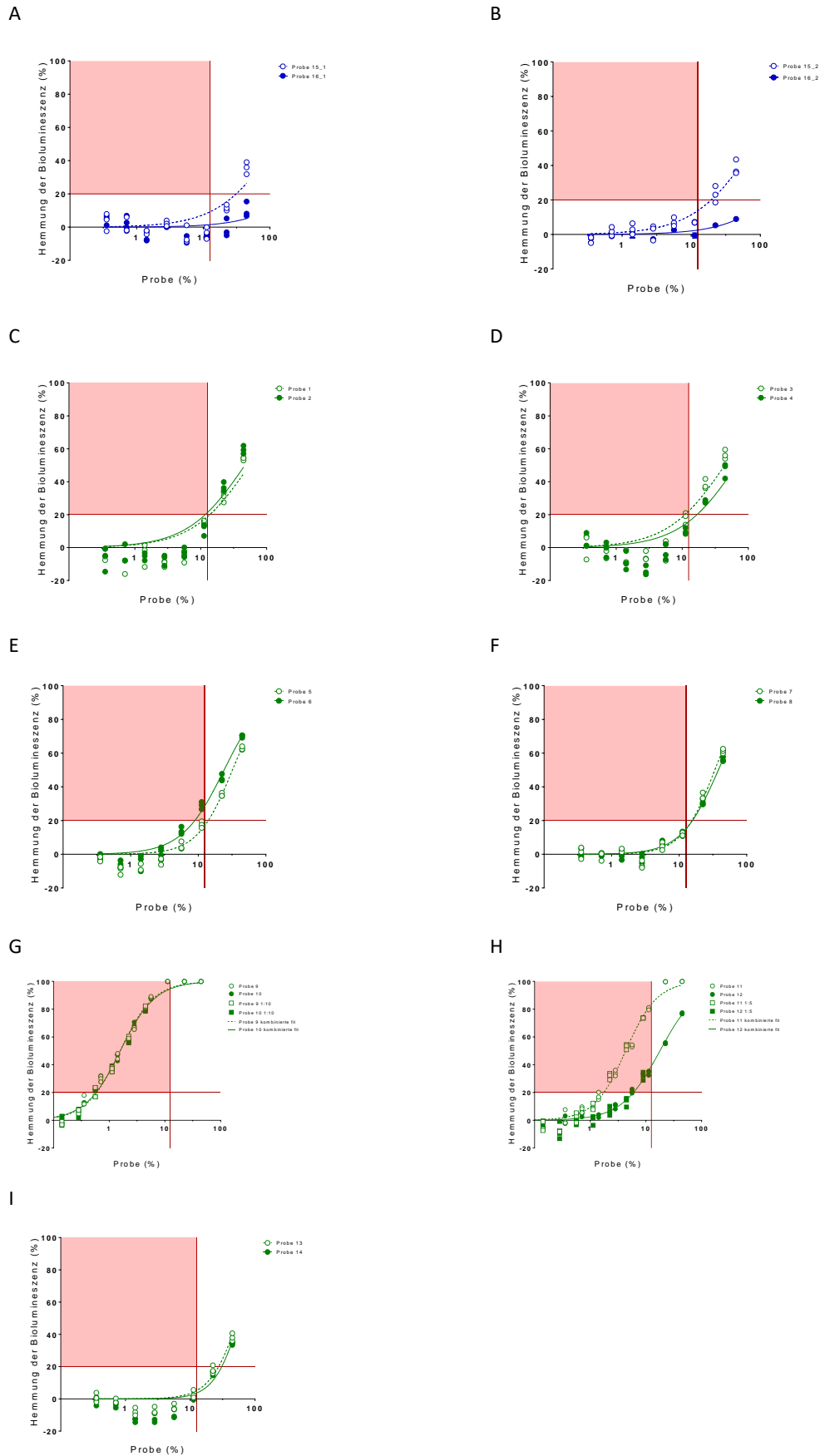


Abb. 2: Resultate der Leuchtbakterientests: Dargestellt sind Konzentration-Effekt-Beziehung (CER) der 14 Eluate (grün) und der zwei Auswaschkontrollen (blau). Die roten Flächen zeigen die Zone an, in der weniger als 12.5% der Probe mehr als 20% Hemmwirkung erzeugt. (Darstellungen erstellt vom Oekotoxzentrum)

Chronischer Reproduktionstest mit Wasserflöhen

Die Kontrollen 15 und 16 weisen keine negativen Auswirkungen auf die Reproduktion von *Ceriodaphnia dubia* auf. Probe 15 weist sogar eine erhöhte Reproduktionsrate auf. Mit Ausnahme von Probe 3 wirken alle untersuchten Proben stark toxisch mit einer Hemmwirkung von 64.5% - 100% bei einer Konzentration von 20%. Produkte D und B wirken besonders toxisch, sodass die Wasserflöhe nach 8 Tagen komplett bzw. zur Hälfte gestorben sind. Bei Produkt B wurde die hohe Toxizität in den Proben 9 und 10 bereits bei Voruntersuchungen festgestellt, weshalb hier bei einer Konzentration von nur 2.0% analysiert wurde. Auch bei geringeren Konzentrationen führten die Proben von Produkt B mit Ausnahme von Probe 12 zu 100% Mortalität nach 8 Tagen.

Insgesamt erfüllt keine der Proben (mit Ausnahme der Kontrollen) die Anforderung des DIBt-Schemas (Hemmwirkung $\geq 20\%$ bei 25% Probenanteil). Besonders besorgniserregend sind die hohen Mortalitätsraten in den Proben von Produkt D und B.

Produkt	Probe	Konzentration	Mortalität nach 8 Tagen	Hemmwirkung
P	1	20%	0%	100%
	2	20%	0%	100%
	3	20%	0%	5.8%
	4	20%	0%	94.2%
D	5	20%	100%	100%
	6	20%	100%	100%
	7	20%	50%	91.3%
	8	20%	100%	100%
B	9	2.0%	100%	100%
	10	2.0%	100%	100%
	11	20%	100%	100%
	12	20%	0%	64.5%
S	13	20%	0%	98.8%
	14	20%	8.3%	74.4%
K	15	25%	8.3%	-23.9%
	16	25%	8.3%	-0.3%

Tabelle 4: Resultate der Wasserflohtests: Wirkungen von mehr als 20% auf Mortalität oder Reproduktion sind rot eingefärbt.

Algentests

Abb. 3A-E zeigt die CER der Hemmwirkung der Proben auf das Algenwachstum. Auch hier gibt die rot schattierte Fläche die Spezifikation des DIBt-Schemas an: Weniger als 25% Probenanteil sollten das Algenwachstum nicht um mehr als 20% hemmen, bzw. sollten die eine $EC_{20} \geq 25\%$ haben.

Das Algenwachstum in den Kontrollen 15 und 16 wurde nicht gehemmt, sondern gefördert. Grund dafür könnte der in den Proben enthaltene Waldboden und die darin enthaltenen Nährstoffe sein, die das Algenwachstum möglicherweise begünstigen (Atunes et al. 2010; Bessa da Silva et al. 2018). Die Proben von Produkt P und S zeigten ähnliche Werte wie die Kontrollen, also auch hier mit erhöhten Wachstumsraten (Abb. 3B und 3E). Die Proben von Produkt D zeigen eine Hemmwirkung, die den Anforderungen des DIBt-Schemas knapp gerecht wird (Abb. 3C). Allerdings ist es möglich, dass die Hemmwirkung teils durch die wachstumsbegünstigenden Eigenschaften des Waldbodens aufgehoben wird und die Proben darum knapp bestehen.

Die Proben von Produkt B zeigen eine deutliche höhere Hemmwirkung (Abb. 3D). Die CER der Proben 9 (EC20 = 1.5%), 10 (EC20 = 1.2%) und 11 (EC20 = 3.5%) sind deutlich in der roten Zone (Abb. 3D), nur Probe 12 (EC20=42%) liegt ausserhalb.

Für die Proben 9, 10 und 11 wurde zusätzlich die Hemmwirkung auf das Photosystem II gemessen (Abb. 3F). Aus ungeklärten Gründen übersteigen die Proben eine 100% Hemmwirkung und ihre CER sind nicht parallel zu der CER des Referenzwirkstoffs Diuron (ein Herbizid und spezifischer Photosystem-II-Inhibitor). Trotz dieser Probleme wurden aus den CER der drei Proben die Diuron-Äquivalent-Konzentration (DEQ-Konzentration) abgeleitet. Die bei 10% Effekt bestimmten DEQ-Konzentrationen lagen bei 22 µg/L für Probe 9, bei 9.2 µg/L für Probe 10 und bei 8.9 µg/L für Probe 11. Es bleibt unklar, ob es sich hier um eine spezifische Hemmwirkung auf das Photosystem II handelt oder ob diese Ergebnisse auf die generelle Zytotoxizität der Proben hinweisen. Die DEQ-Werte der Proben 9, 10 und 11 liegen ein 310-, 287 bzw. 128-Faches über dem vorgeschlagenen Triggerwert (effect-based trigger value, EBT) von 0.070 µg/L (Escher et al. 2018).

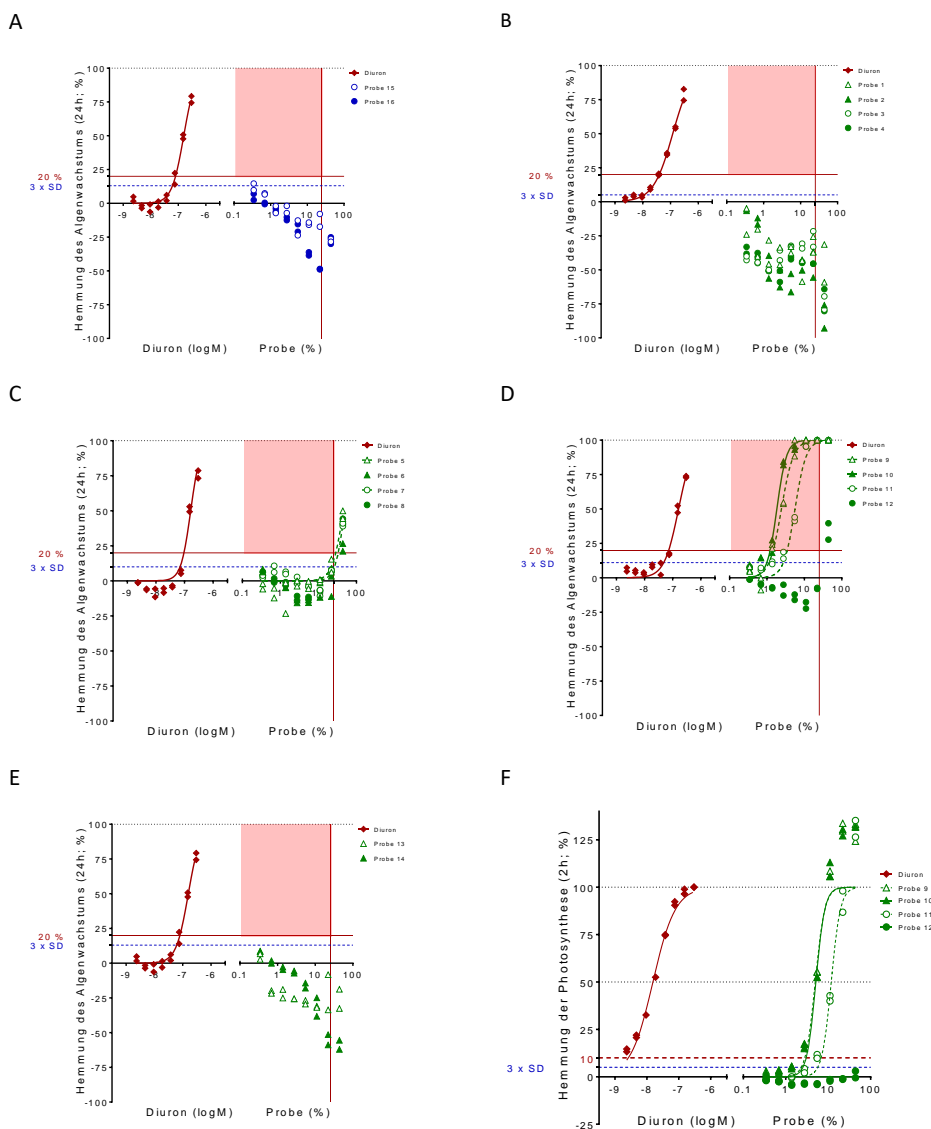


Abb. 3: Resultate der Algentests: Auf A-E ist die Hemmwirkung der 14 Eluate (grün) und der zwei Auswaschkontrollen (blau) im Vergleich zur Referenzsubstanz Diuron (rot) Dargestellt. Die roten Flächen zeigen die Zone an, in der weniger als 25% der Probe mehr als 20% Hemmwirkung erzeugt. F zeigt die CER von Diuron (rot) bzw. von den Proben von Produkt B und der Hemmwirkung auf das Photosystem II. Die DEQ-Konzentrationen wurden bei 10% Effekt bestimmt (rot gestrichelte Linie). (Darstellungen erstellt vom Oekotoxzentrum)

umuC-Test

Die Daten, die von Hydrottox zur Verfügung gestellt wurden, zeigen keine Genotoxizität in den Proben. Allerdings konnte in den Proben 9, 10 und 11 eine hohe Zytotoxizität beobachtet werden, sodass geringe genotoxische Wirkungen dadurch möglicherweise maskiert wurden. Tabelle 5 zeigt, dass alle G-Werte bei 1.5 (die geringste Probenverdünnung) liegen, ausser die G-Werte von den Proben 9, 10 und 11. Zusätzlich wurden Leitfähigkeit und pH-Wert bei Erhalt der Proben gemessen. Auffällig ist, dass die pH-Werte seit Probenversand (mit Ausnahme Proben 9 und 11) angestiegen sind. Die Leitfähigkeit der Probe 11 liegt mit 0.53 mS/cm deutlich unter den Werten der restlichen Proben. Auf was dieser Unterschied zurückzuführen ist, konnte nicht geklärt werden.

Produkt	Probe	Leitfähigkeit [mS/cm]	pH bei Erhalt der Proben	umuC G-Wert
P	1	2.03	7.5*	G=1.5
	2	2.78	7.5*	G=1.5
	3	3.34	7.8*	G=1.5
	4	2.56	7.7*	G=1.5
D	5	2.38	7.4*	G=1.5
	6	3.15	7.5*	G=1.5
	7	2.60	7.3*	G=1.5
	8	3.40	7.6*	G=1.5
B	9	1.42	7.0	G≤12**
	10	2.08	7.4*	G≤12**
	11	0.53	7.0	G≤6
	12	1.41	7.7*	G=1.5
S	13	2.32	7.8*	G=1.5
	14	3.12	7.4*	G=1.5
K	15	2.79	8.0*	G=1.5
	16	3.59	8.0*	G=1.5

Tabelle 5: Resultate umuC-Test. * pH wurde auf 7 ± 0.2 angepasst ** bei höheren Konzentrationen wurde keine Genotoxizität beobachtet, aber das Bakterienwachstum entsprach weniger als 50% des Wachstums in den Kontrollen

G=1.5 entspricht 67% Probe im Test

G=6 entspricht 17% Probe im Test

G=12 entspricht 8.3% Probe im Test

Era-CALUX-Test

Abb. 4 zeigt die Konzentration-Effekt-Beziehungen (CER) der 16 Proben und der Östrogenrezeptortransaktivierung, die im Era-CALUX-Test bestimmt wurde. Alle Proben (inkl. Kontrollen 15 und 16) zeigten Östrogenaktivität. Anhand der CER wurde die 17β -Östradiol-Äquivalent-Konzentration (EEQ-Konzentration) der Proben bestimmt (ISO 23196; die EEQ-Konzentrationen wurden beim 10% Effekt-Level der Positivkontrolle bestimmt) und mit dem vorgeschlagenen EBT verglichen (Vermeissen et al., 2017). Gemäss aktuellen Diskussionen liegt der EBT für EEQ-Konzentrationen bei 0.1 ng/L (z.B. Escher et al., 2018).

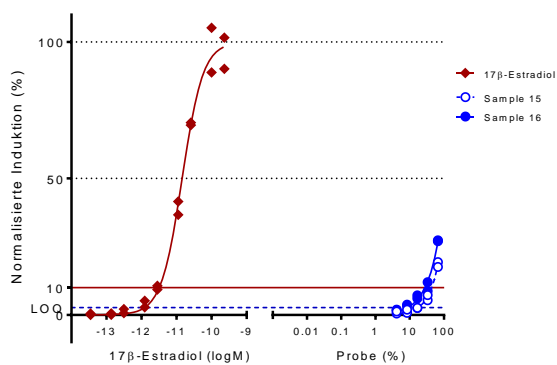
Tabelle 6 zeigt die EEQ-Konzentrationen der Proben. Bereits die Kontrollen liegen (EEQ 2.0 ng/L bzw. 3.1 ng/L) 20- bzw. 31-fach über dem EBT. Die Produkte P und S hatten EEQ-Konzentrationen auf dem Niveau der Kontrollen. Deutlich höher sind die EEQ-Konzentrationen der Proben von Produkt D (131-166 ng/L). Die höchsten EEQ-Konzentrationen konnten bei den Proben des Produkts B gemessen werden. Dabei wiesen die Proben 9 und 10 mit 2060 ng/L bzw. 2270 ng/L die höchsten Werte auf.

Produkt	Probe	EEQ [ng/L]
P	1	7.8
	2	5.4
	3	6.8
	4	3.4
D	5	146
	6	131
	7	160
	8	166
B	9	2060
	10	2270
	11	1490
	12	155
S	13	5.5
	14	2.7
K	15	2.0
	16	3.1

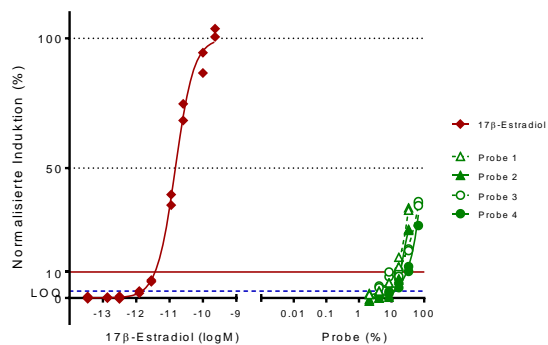
Tabelle 6: 17 β -Östradiol-Äquivalent-Konzentrationen (EEQ) bestimmt beim 10% Effekt-Level der Positivkontrolle (siehe rote Linien auf Abb. 4).

Da auch die Kontrollen erhöhte Östrogenaktivität anzeigten, ist davon auszugehen, dass es durch die Auswaschbedingungen bereits zu Östrogenrezeptortransaktivierungen kommt. Woher die Östrogenaktivität in den Kontrollen stammt, kann nicht abschliessend geklärt werden, da die einzelnen Komponenten (Schmelzwasser, Beton und Waldboden) nicht individuell darauf getestet werden. Die Östrogenaktivität, die in den Proben der Produkte P und S gemessen wurde, kann also nicht abschliessend auf ausgewaschene Substanzen zurückgeführt werden, da sie in der Grössenordnung jener der Auswaschmischung liegt. Bei den Proben der Produkte D und B hingegen können die hohen EEQ-Konzentrationen (bis zu ca. 80-mal bzw. 1000-mal höher als in den Kontrollen) nicht mit der Hintergrundbelastung der Auswaschmischung erklärt werden. Besonders die EEQ-Konzentrationen der Proben 9 und 10 sind besorgniserregend, da über ein 20'000-Faches über dem EBT von 0.1 ng/L liegt.

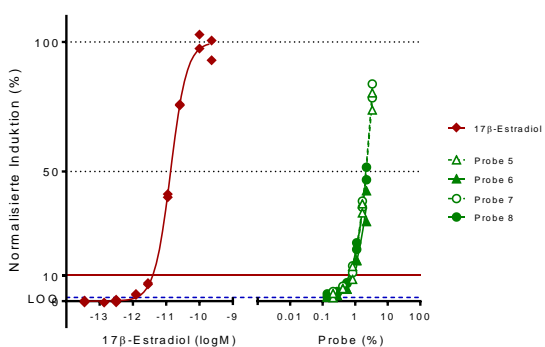
A



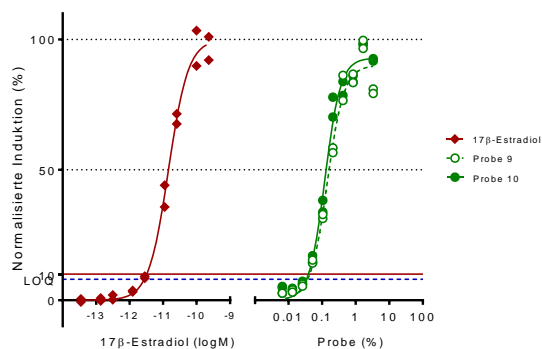
B



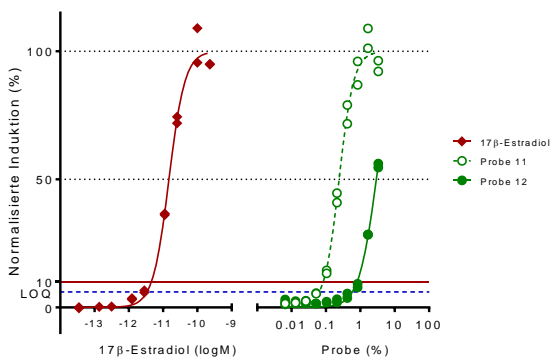
C



D



E



F

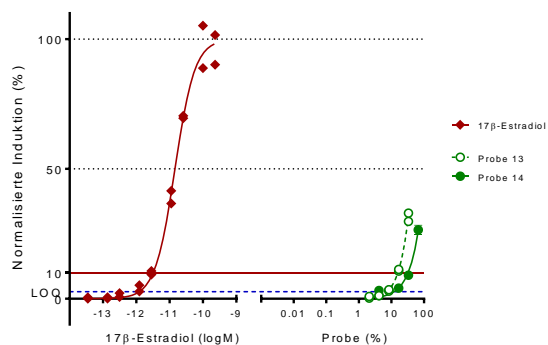


Abb. 4: Resultate ERα-CALUX-Test: CER für 17β-Östradiol (rot), die 14 Proben (grün) und die Auswaschkontrollen (blau). Die roten Linien zeigen das 10% Effektniveau an bei dem die EEQ-Konzentration bestimmt wurde.

Zusammenfassung

Aus der Marktrecherche geht hervor, dass in der Schweiz gemäss Schätzungen jährlich 550-900 t Flüssigkunststoffe und davon 145-290 t Epoxidharze in den Bereichen Abdichtungen, Fliesen und Unterlagsboden (Estrich) verbaut werden – Tendenz steigend.

Die Biotests zeigen, dass keines der getesteten Produkte unter den gewählten Bedingungen die Anforderungen des DIBt-Testschemas erfüllt. Alle verursachen zu hohe Hemmwirkungen im chronischen Reproduktionstest mit Wasserflöhen. Allerdings kann man deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Produkten erkennen. Produkte D und B, die beide von dem gleichen Hersteller stammen, erwiesen sich in allen Tests als insgesamt toxischer als Produkte P und S. Ein möglicher Grund für diesen Unterschied ist die komplexere Zusammensetzung der Harz-Komponente der Produkte P und S (vgl. Anhang 2). Es zeigt auf jeden Fall, dass eine Verringerung der Ökotoxizität durch eine Anpassung der Rezeptur möglich und nötig ist. Insbesondere die Proben von Produkt B zeigten in allen Tests ein besorgniserregend hohes Niveau an Ökotoxizität. Nur teilweise lässt sich das mit dem höheren Anteil an Produkt in der Proben-Beton-Mischung erklären, der aufgrund der grösseren aufgetragenen Schichtdicken bei diesen Proben zustande kam.

BADGE und dessen Hydrolyseprodukte werden aufgrund ihrer chemischen Struktur als hoch reaktiv charakterisiert (Petersen et al., 2008). Zudem konnte ihre Zytotoxizität bereits in früheren Versuchen nachgewiesen werden (Russo et al., 2018; Ramilo et al., 2006; Suárez et al., 2000). Daher könnte ein Teil der nachgewiesenen Ökotoxizität auf das Hydrolyseprodukt BADGE-2H₂O zurückzuführen sein. Die fehlende Korrelation zwischen dessen Konzentration in den Proben und deren Niveau an Toxizität weist jedoch darauf hin, dass auch andere Stoffe aus den Produkten ausgewaschen wurden und zur Schädwirkung beitragen. Um die verantwortlichen Stoffe zu eruieren, sind weitere Untersuchungen nötig. Ähnliche Untersuchungen wurden für Stahlbeschichtungen bereits gemacht, wobei z.B. 4-tert-butylphenol, das in Härtern von Epoxidharzen vorkommt, als Hauptverursacher von akuten östrogenähnlichen Effekten identifiziert wurde (Bell et al., 2020).

Im Vergleich zwischen Proben, die von den Produzenten hergestellt wurden, und den Proben, die von Bauarbeitern oder von der bafob GmbH hergestellt wurden, lassen sich nur kleine Unterschiede erkennen, sodass sich keine klare Aussage machen lässt, wie sich die Erstellung auf die Auswaschung auswirkt.

Insgesamt zeigen die Resultate, dass die unter den nachgestellten Deponiebedingungen erstellten Eluate der untersuchten Produkte ökotoxisch sind und dass es grosse Unterschiede zwischen den Produkten gibt. Eine Anpassung der stofflichen Zusammensetzung von Produkten, die derart hohe Ökotoxizität aufweisen wie Produkte B und D, ist daher unbedingt gefordert. Weitere Untersuchungen sind nötig, um die Produkteigenschaften und Inhaltsstoffe zu eruieren, die für die Ökotoxizität verantwortlich sind. Nur so können weitere Produkte mit hoher Ökotoxizität identifiziert und angepasst werden. Es ist zu beachten, dass man auf Deponien von grösseren Verdünnungen ausgehen kann. Die gemessenen Werte lassen sich also nicht eins-zu-eins auf die Realität übertragen. Von einer Entsorgung von epoxidharzhaltigen Bauabfällen auf Deponien Typ B ist aufgrund dieser Resultate aber klar abzuraten. Epoxidharzhaltige Baumaterialien müssen im Rückbau abgetrennt und thermisch entsorgt werden, um schädlichen Umwelteinwirkungen vorzubeugen.

Schlussfolgerungen

- In der Schweiz werden im Bereich Abdichtungen jährlich 550 – 900 t Flüssigkunststoffe davon 145 – 290 t Epoxidharz verbaut.
- In den Eluaten konnte kein BPA, BPF oder BADGE nachgewiesen werden. Nur das Hydrolyseprodukt BADGE·2H₂O konnte in allen Proben nachgewiesen werden.
- Die unter nachgestellten Deponiebedingungen hergestellten Eluate aller vier untersuchten Produkte zeigten Ökotoxizität und erfüllen die Anforderungen des DIBt-Testschemas nicht.
- Eines der Produkte wies eine besorgniserregend hohe Toxizität auf, wobei die empfohlenen Werte zum Teil um ein 20'000-Faches überschritten wurden.
- Die grossen Unterschiede an Ökotoxizität zwischen den Produkten unterschiedlicher Hersteller zeigt, dass eine Verringerung der Ökotoxizität durch Anpassung der Rezeptur problematischer Produkte möglich und nötig ist.
- Die nachgewiesene Ökotoxizität ist teilweise auf das gemessene BADGE-Hydrolyseprodukt zurückzuführen. Es ist aber davon auszugehen, dass weitere ausgewaschene Substanzen für die Toxizität der Proben beitragen.
- Insgesamt sind diese Resultate Anlass zur Besorgnis, was die Entsorgung von epoxidharzhaltigen Bauabfällen auf Deponien vom Typ B anbelangt.
- Epoxidharzhaltige Baumaterialien müssen im Rückbau abgetrennt und thermisch entsorgt werden, um schädlichen Umwelteinwirkungen vorzubeugen.

Literatur

AFNOR NF T 90 - 376 (2000). Qualité de l'eau – Détermination de la toxicité chronique vis-à-vis de *Ceriodaphnia dubia* en 7 jours – Essai d'inhibition de la croissance de la population. Association Française de Normalisation, Paris, 18 pp.

Bisphenol A Industry Installed Capacity and Capital Expenditure (CapEx) Forecast by Region and Countries including details of All Active Plants, Planned and Announced Projects, 2021-2025, 2021, <https://www.globaldata.com/store/report/bisphenol-a-market-analysis/> (Letzter Aufruf: 28. April 2023)

CEN TR 17105 (2017) Guidance on the use of ecotoxicity tests applied to construction products, CEN.

CEN TS 17459 (2022) Construction products - Assessment of release of dangerous substances - Determination of ecotoxicity of construction product eluates, CEN

Chemosphere, 151 (2016), pp. 1-8

DIBT (2011) Grundsätze zur Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser, p. 18, Deutsches Institut für Bautechnik.

DIN 38415-3:1996-12 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammunter-suchung - Suborganismische Testverfahren (Gruppe T) - Teil 3: Bestimmung des erbgut-verändernden Potentials von Wasser mit dem umu-Test (T 3).

European Union Law EUR-Lex, Restriction of epoxy derivatives in food contact materials (2006), last update 09.06.2020. <https://eur-lex.europa.eu/EN/legal-content/summary/restriction-of-epoxy-derivatives-in-food-contact-materials.html> (Letzter Aufruf: 24. Mai 2023)

Ökotoxzentrum, Swiss Centre for Applied Ecotoxicology Eawag-EPFL, 2016. <https://www.ecotoxcentre.ch/expert-service/quality-criteria/quality-criteria-for-surface-waters> (Letzter Aufruf: 10. April 2023)

ICIS Chemical Business, (BPA) Chemical Profile: Europe Phenol, 2021. <https://www.icis.com/subscriber/icb/2021/08/06/10671235/chemical-profile-europe-phenol/#> = (Letzter Aufruf: 28. April 2023)

ISO 20665 (2008) Water quality — Determination of chronic toxicity to *Ceriodaphnia dubia*.

ISO 11348-3 (2007) Water quality — Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test) - Part 3: Method using freeze-dried bacteria.

ISO 8692 (2004) Water quality — Freshwater algal growth inhibition test with unicellular green algae. 12 / 12

ISO 19040-3 (2018) Water quality — Determination of the estrogenic potential of water and waste water — Part 3: In vitro human cell-based reporter gene assay.

ISO 23196 (2022) Water quality — Calculation of biological equivalence (BEQ) concentrations.

VBK (2000) Merkblatt zur Entsorgung von Kunstharzbodenbelägen, Schweizerischer Verband Bautenschutz Kunststofftechnik.

Antunes, S. C., Pereira, J. L., Cachada, A., Duarte, A. C., Gonçalves, F., Sousa, J. P., & Pereira, R. (2010). Structural effects of the bioavailable fraction of pesticides in soil:

- Suitability of elutriate testing. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1–3), 215–225. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.025>
- Asimakopoulou, A. G., Thomaidis, N. S., & Kannan, K. (2014). Widespread occurrence of bisphenol A diglycidyl ethers, p-hydroxybenzoic acid esters (parabens), benzophenone type-UV filters, triclosan, and triclocarban in human urine from Athens, Greece. *Science of the Total Environment*, 470-471, 1243–1249. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.089>
- Bae, B., Jeong, J. H., & Lee, S. J. (2002). The quantification and characterization of endocrine disruptor bisphenol-A leaching from epoxy resin. *Water Science and Technology*, 46(11-12), 381–387. <https://doi.org/10.2166/wst.2002.0766>
- Ballesteros-Gómez, A., Ruiz, F.-J., Rubio, S., & Pérez-Bendito, D. (2007). Determination of bisphenols A and F and their diglycidyl ethers in wastewater and river water by coacervative extraction and liquid chromatography–fluorimetry. *Analytica Chimica Acta*, 603(1), 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.09.048>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115525>
- Bessa da Silva, M., Abrantes, N., Patinha, C., Ferreira da Silva, E., Marques, J. C., Gonçalves, F., & Pereira, R. (2017). Soil ecotoxicological screening (tier 1) for a diffuse-contaminated drainage area surrounding a lacustrine ecosystem in the centre of Portugal. *Journal of Soils and Sediments*, 18(1), 189–204. <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1735-z>
- Bruchet, A., Elyasmino, N., Decottignies, V., & Noyon, N. (2013). Leaching of bisphenol A and F from new and old epoxy coatings: Laboratory and field studies. *Water Supply*, 14(3), 383–389. <https://doi.org/10.2166/ws.2013.209>
- Burkhardt, M., Dietschweiler, C., Campiche, S., Junghans, M., Schifferli, A., Baumberger, D., Kienle, C., Vermeirssen, E. and Werner, I. (2013) Ecotoxicological assessment of immersion samples from façade render, p. 34, Report for the Swiss Federal Office for the Environment FOEN, Bern
- Cantoni, B., Cappello Riguzzi, A., Turolla, A., & Antonelli, M. (2021). Bisphenol A leaching from epoxy resins in the drinking water distribution networks as human health risk determinant. *Science of The Total Environment*, 783, 146908. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146908>
- Elendt, B.P., & Bias, W.R. (1990). Trace nutrient deficiency in daphnia magna cultured in standard medium for toxicity testing. effects of the optimization of culture conditions on life history parameters of D. magna. *Water Research*, 24(9), 1157–1167. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(90\)90180-e](https://doi.org/10.1016/0043-1354(90)90180-e)
- Escher, B. I., Ait-Aïssa, S., Behnisch, P. A., Brack, W., Brion, F., Brouwer, A., Buchinger, S., Crawford, S. E., Du Pasquier, D., Hamers, T., Hettwer, K., Hilscherová, K., Hollert, H., Kase, R., Kienle, C., Tindall, A. J., Tuerk, J., van der Oost, R., Vermeirssen, E., & Neale, P. A. (2018). Effect-based trigger values for in vitro and in vivo bioassays performed on surface water extracts supporting the Environmental Quality Standards (EQS) of the European Water Framework directive. *Science of The Total Environment*, 628–629, 748–765. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.340>

- Escher, B. I., Bramaz, N., Mueller, J. F., Quayle, P., Rutishauser, S., & Vermeirssen, E. L. (2008). Toxic equivalent concentrations (teqs) for baseline toxicity and specific modes of action as a tool to improve interpretation of ecotoxicity testing of environmental samples. *Journal of Environmental Monitoring*, *10*(5), 612. <https://doi.org/10.1039/b800949j>
- Ginter-Kramarczyk, D., Zembrzuska, J., Kruszelnicka, I., Zając-Woźnialis, A., & Ciślak, M. (2022). Influence of temperature on the quantity of bisphenol A in bottled drinking water. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *19*(9), 5710. <https://doi.org/10.3390/ijerph19095710>
- Jalal, N., Surendranath, A. R., Pathak, J. L., Yu, S., & Chung, C. Y. (2018). Bisphenol A (BPA) the mighty and the mutagenic. *Toxicology Reports*, *5*, 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2017.12.013>
- Kosaka, K., Hayashida, T., Terasaki, M., Asami, M., Yamada, T., Itoh, M., & Akiba, M. (2012). Elution of bisphenol A and its chlorination by-products from lined pipes in water supply process. *Water Supply*, *12*(6), 791–798. <https://doi.org/10.2166/ws.2012.055>
- Liu, M., Jia, S., Dong, T., Han, Y., Xue, J., Wanjaya, E. R., & Fang, M. (2019). The occurrence of bisphenol plasticizers in paired dust and urine samples and its association with oxidative stress. *Chemosphere*, *216*, 472–478. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.090>
- Losada, P.P., Lozano, J.S., Abuín, S.P., Mahia, P.L., Gandara, J.S. Kinetics of the hydrolysis of bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) in water-based food simulants. *Fresenius J Anal Chem* **345**, 527–532 (1993). <https://doi.org/10.1007/BF00326345>
- Petersen, H., Biereichel, A., Burseg, K., Simat, T. J., & Steinhart, H. (2008). Bisphenol A diglycidyl ether (badge) migrating from packaging material 'disappears' in food: Reaction With Food Components. *Food Additives & Contaminants: Part A*, *25*(7), 911–920. <https://doi.org/10.1080/02652030701837399>
- Rajasärkkä, J., Pernica, M., Kuta, J., Lašňák, J., Šimek, Z., & Bláha, L. (2016). Drinking water contaminants from epoxy resin-coated pipes: A field study. *Water Research*, *103*, 133–140. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.027>
- Ramilo, G., Valverde, I., Lago, J., Vieites, J. M., & Cabado, A. G. (2006). Cytotoxic effects of badge (bisphenol A diglycidyl ether) and BFDGE (bisphenol F diglycidyl ether) on Caco-2 cells in vitro. *Archives of Toxicology*, *80*(11), 748–755. <https://doi.org/10.1007/s00204-006-0121-1>
- Rocha, B. A., Asimakopoulos, A. G., Honda, M., da Costa, N. L., Barbosa, R. M., Barbosa, F., & Kannan, K. (2018). Advanced Data Mining Approaches in the assessment of urinary concentrations of bisphenols, chlorophenols, parabens and benzophenones in Brazilian children and their association to DNA damage. *Environment International*, *116*, 269–277. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.04.023>
- Russo, G., Capuozzo, A., Barbato, F., Irace, C., Santamaria, R., & Grumetto, L. (2018). Cytotoxicity of seven bisphenol analogues compared to bisphenol A and relationships with membrane affinity data. *Chemosphere*, *201*, 432–440. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.014>
- Schreiber, U., Müller, J.F., Hugg, A., Gademann, R. (2002). New type of dual-channel PAM chlorophyll fluorometer for highly sensitive water toxicity biotests. *Photosynthesis Research* **74**, 317–330. <https://doi.org/10.1023/A:1021276003145>

- Schreiber, U., Quayle, P., Schmidt, S., Escher, B. I., & Mueller, J. F. (2007). Methodology and evaluation of a highly sensitive algae toxicity test based on multiwell chlorophyll fluorescence imaging. *Biosensors and Bioelectronics*, 22(11), 2554–2563. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2006.10.018>
- Suárez, S., Sueiro, R. A., & Garrido, J. (2000). Genotoxicity of the coating lacquer on food cans, Bisphenol A diglycidyl ether (badge), its hydrolysis products and a chlorohydrin of Badge. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 470(2), 221–228. [https://doi.org/10.1016/s1383-5718\(00\)00109-1](https://doi.org/10.1016/s1383-5718(00)00109-1)
- Tran, T. M., Minh, T. B., Kumosani, T. A., & Kannan, K. (2016). Occurrence of phthalate diesters (phthalates), P-hydroxybenzoic acid esters (parabens), bisphenol A diglycidyl ether (badge) and their derivatives in indoor dust from Vietnam: Implications for exposure. *Chemosphere*, 144, 1553–1559. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.028>
- Vermeirssen, E. L., Campiche, S., Dietschweiler, C., Werner, I., & Burkhardt, M. (2018). Ecotoxicological assessment of immersion samples from facade render containing free or encapsulated biocides. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 37(8), 2246–2256. <https://doi.org/10.1002/etc.4176>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.006>
- Vervliet, P., de Nys, S., Duca, R. C., Boonen, I., Godderis, L., Elskens, M., van Landuyt, K. L., & Covaci, A. (2020). Human phase I in vitro liver metabolism of two bisphenolic diglycidyl Ethers Badge and BFDGE. *Toxicology Letters*, 332, 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2020.06.022>
- Wang, L., Xue, J., & Kannan, K. (2015). Widespread occurrence and accumulation of bisphenol A diglycidyl ether (badge), bisphenol F Diglycidyl ether (BFDGE) and their derivatives in human blood and adipose fat. *Environmental Science & Technology*, 49(5), 3150–3157. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00096>
- Wang, L., Wu, Y., Zhang, W., & Kannan, K. (2012). Widespread occurrence and distribution of Bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) and its derivatives in human urine from the United States and China. *Environmental Science & Technology*, 46(23), 12968–12976. <https://doi.org/10.1021/es304050f>
- Wang, L., Liao, C., Liu, F., Wu, Q., Guo, Y., Moon, H.-B., Nakata, H., & Kannan, K. (2012). Occurrence and human exposure of p-hydroxybenzoic acid esters (parabens), bisphenol A diglycidyl ether (BADGE), and their hydrolysis products in indoor dust from the United States and three East Asian countries. *Environmental Science & Technology*, 46(21), 11584–11593. <https://doi.org/10.1021/es303516u>
- Wright, H. M., Clish, C. B., Mikami, T., Hauser, S., Yanagi, K., Hiramatsu, R., Serhan, C. N., & Spiegelman, B. M. (2000). A synthetic antagonist for the peroxisome proliferator-activated receptor γ inhibits adipocyte differentiation. *Journal of Biological Chemistry*, 275(3), 1873–1877. <https://doi.org/10.1074/jbc.275.3.1873>
- Xue, J., & Kannan, K. (2016). Novel finding of widespread occurrence and accumulation of bisphenol A diglycidyl ethers (badges) and Novolac Glycidyl Ethers (noges) in marine

- mammals from the United States coastal waters. *Environmental Science & Technology*, 50(4), 1703–1710. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04650>
- Xue, J., Wan, Y., & Kannan, K. (2016). Occurrence of bisphenols, bisphenol A diglycidyl ethers (badges), and Novolac Glycidyl ethers (noges) in indoor air from Albany, New York, USA, and its implications for inhalation exposure. *Chemosphere*, 151, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.038>
- Xue, J., Venkatesan, A. K., Wu, Q., Halden, R. U., & Kannan, K. (2015). Occurrence of bisphenol A diglycidyl ethers (badges) and Novolac Glycidyl Ethers (noges) in archived biosolids from the U.S. EPA's targeted National Sewage Sludge Survey. *Environmental Science & Technology*, 49(11), 6538–6544. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01115>
- Xue, J., Wu, Q., Sakthivel, S., Pavithran, P. V., Vasukutty, J. R., & Kannan, K. (2015). Urinary levels of endocrine-disrupting chemicals, including bisphenols, bisphenol A diglycidyl ethers, benzophenones, parabens, and triclosan in obese and non-obese Indian children. *Environmental Research*, 137, 120–128. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2014.12.007>

Anhang

Anhang 1: Bilddokumentation Probenahme/-erstellung



Abb. 1: Probenahme Waldboden



Abb. 2: Probenahme Schmelzwasser.



Abb. 3: Herstellung der Proben 1 und 2 vor Ort auf der Baustelle.



Abb. 4: Aushärten der Proben.



Abb. 5: Der Steinknacker wurde verwendet um die Proben zu zerkleinern.



Abb. 6: Probenaufbereitung. Jede zerkleinerte Probe wird in einer Glasschüssel aufbewahrt.



Abb. 7: Zerkleinerte Probe vor der Auswaschung in der Auswasmischung.



Abb. 8: Links: Drehtisch. Rechts: Untere Etage des Drehtisch mit den installierten Proben.



Abb. 9: Links: Filtration der Eluate. Rechts: pH-Neutralisation eines Eluates durch CO₂-Beigabe.

Anhang 2: Inhaltstoffe gemäss Sicherheitsdatenblatt

Produkt	Produktverwendung	Komponente	Gefährliche Inhaltstoffe	Anteil (% w/w)
P	Epoxidharzbeschichtung, hauptsächlich Boden- und Wandbeschichtungen	A	Bis-[4-(2,3-epoxipropoxy)phenyl]propan	≥ 25 - < 30
			Bisphenol-F-Epichlorhydrinharz mit durchschnittlichem MG ≤ 700	≥ 2,5 - < 10
			Oxiran, Mono[(C12-14-alkyloxy)methyl]-Derivate	≥ 1 - < 10
			Titan(IV)-oxid	≥ 1 - < 10
			Hexandioldiglycidylether	≥ 1 - < 2.5
			Phenol, methylstyrolisiert	≥ 0,25 - < 1
			Kohlenwasserstoff, ungesättigte, polymerisiert C9-	≥ 0,25 - < 1
			Phenol, styrolisiert	≥ 0,25 - < 1
			Reaktionsprodukte von 1,6-Hexandiol mit 2-(Chlormethyl)oxiran (1:2)	≥ 1 - < 2.5
			Fettsäuren, Talloel-, Verbindungen mit Oleylamin	< 0,1
		B	4,4'-Isopropylidendiphenol, Oligomer mit Epichlorhydrin und Isophorondiamin	≥ 30 - < 50
			Benzylalkohol	≥ 30 - < 50
			4,4'-Isopropylidendiphenol, Oligomer mit Epichlorhydrin und mphenylenbis(methylamin)	≥ 10 - < 20
			Polyoxypropylendiamin	≥ 5 - < 10
Ethanol	≥ 1 - < 3			
D	Epoxidharz-System, u.a. zum Verfugen und Verlegen von Keramikbelägen	A	Bisphenol-A-(epichlorhydrin); Epoxidharz (durchschnittliches MG ≤700)	≥ 10 - < 20
			Formaldehyd, Polymer mit 2-(chloromethyl)oxiran and Phenol	≥ 10 - < 15
			Oxiran, Mono[(C12-14-alkyloxy)methyl]-Derivate	≥ 5 - < 7

		B	Zement	>= 10 - < 15
			3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin	>= 7 - < 10
			N-(3-Aminopropyl)-N-dodecylpropan-1,3-diamin	>= 5 - < 7
			Calciumoxid	>= 5 - < 7
			3-aminopropyltriethoxysilan	>= 3 - < 5
			Formaldehyd, Polymer mit N-(3-aminopropyl)-1,3-propandiamin	>= 1 - < 3
B	Epoxidbauharz	A	Bisphenol-A-(epichlorhydrin); Epoxidharz (durchschnittliches MG ≤700)	>= 50 - < 75
			Phenol, styrolisiert	>= 10 - < 15
			Oxiran, Mono[(C12-14-alkyloxy)methyl]-Derivate	>= 10 - < 15
		B	3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin	>= 25 - < 75
			Phenol, methylstyrstyrolisiert	>= 25 - < 50
			Phenol, styrolisiert	>= 20 - < 25
S	Epoxidharzbeschichtung, hauptsächlich Boden- und Wandbeschichtungen	A	Bis-[4-(2,3-epoxipropoxy)phenyl]propan	>= 25 - < 40
			Bis(4,4'-glycidyoxyphenyl)-methan	>= 2,5 - < 5
			Oxiran, Mono[(C12-14-alkyloxy)methyl]-Derivate	>= 2,5 - < 5
			Benzylalkohol	≥ 1 - < 2.5
		B	Benzylalkohol	>= 40 - < 60
			Addukt IXA-P (Epoxy Amin Addukt, Polymer)	>= 20 - < 25
			3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin	>= 10 - < 20
			m-Phenylenbis(methylamin)	>= 10 - < 20

			Kohlenwasserstoffe, C9, Aromaten	≥ 5 - < 10
			2,4,6- Tris(dimethylaminomethyl)phenol Enthält: Bis[(dimethylamino)methyl]phenol $\leq 15\%$	≥ 3 - < 5

Anhang 3: Prüfzeugnis Betonplatten der Creabeton AG

**Hygiene-Institut
des Ruhrgebiets**

Institut für Umwelthygiene und Toxikologie

Direktor: Prof. Dr. rer. nat. L. Günemann

Träger: Verein zur Bekämpfung der Volkskrankheiten im Ruhrkohlengebiet e.V.



HYGIENE INSTITUT - Postfach 10 12 56 - 458 15 Gelsenkirchen, DER/NA/17

Ciments Vigier SA
Zona Industrielle Rondchâtel
2603 PÉRY
SCHWEIZ

Prüfungsfunktionschrift:
Katharine Str. 21
43679 Gelsenkirchen

Zentrale +49 (201) 6242-0
Durchwahl +49 (201) 6242-777
Telefax +49 (201) 6242-212
E-Mail r.weiss@hyg.de
Internet www.hyg.de

Unser Zeichen: K-300140-18-WR(at)
Ansprechpartner: Ralfred Gießel (Dipl.-Biol.)
Verfügbarkeit: K-237521-13-SI

Gelsenkirchen, 28.11.2018

PRÜFZEUGNIS
gemäß DVGW-Arbeitsblatt W 347
"Hygienische Anforderungen an zement-
gebundene Werkstoffe im Trinkwasserbereich"
(Stand 2006-05)

Erzeugnis: Vigier CEM I 52,5 R

Prüfkörper: Mörtelproben (grau)

Prüfresultate:

Die o.g. Prüfkörper erfüllen gemäß Prüfbericht-Nr.: K-237521-13-SI vom **05.12.2018** die Anforderungen nach dem DVGW-Arbeitsblatt W 347 für folgende(n) Anwendungsbereich(e), sofern hierzu technisch geeignet.

Anwendungsbereiche	Werkstoffe und Bauteile	Prüfresultate
I	Zementmörtelauskleidungen für Guss- und Stahlrohre	erfüllt
II	Betonrohr > DN 300, Betonbehälter, Zementmörtel für Behälterauskleidungen	erfüllt
III	Fliesenkleber, Fugemörtel, Zementmörtelauskleidungen für Formstücke, Reparaturmörtel	erfüllt
IV	Betonbauteile in Trinkwasserschutzzonen I, II oder III	erfüllt

Die Gültigkeit dieses Prüfzeugnisses beginnt mit dem Ausstellungsdatum und endet bei unveränderten Voraussetzungen am **15.12.2023**.

Der Direktor des Hygiene-Instituts
i.A.

Dr. rer. nat. Andreas Koch
Leiter der Abteilung für wasser-
hygienische Materialprüfungen



Die Beglaubigung setzt voraus, dass die zur Herstellung des Produktes verwendeten Ausgangsstoffe bzw. deren Zusammensetzung bereits bekannt gegeben wurden und keine weiteren Stoffe im Produkt enthalten sind. Die Gültigkeit dieses Dokuments erlischt bei Veränderungen in der Zusammensetzung des Werkstoffs oder bei den Verarbeitungsbedingungen.

Die Ergebnisse unserer Prüfungen und die Beweismittel gelten für die untersuchten Prüfgegenstände und die zum Zeitpunkt der Prüfung geltenden gesetzlichen Regelungen. Dieses Dokument ist eine unsere ausdrückliche schriftliche Genehmigung nur in vollständiger und unveränderter Form zur Verfügung gestellt werden.

Träger: Verein zur Bekämpfung der Volkskrankheiten im Ruhrkohlengebiet e.V., Vereinsregister: VR 519 Amtsgericht Gelsenkirchen, USt-Id: DE125010358
Vorstand: Prof. Dr. Werner Schinke (Vrva.), Prof. Dr. Jürgen Cieschmann, Dr. Emanuel Gintz, Dr. Dirk Winkler, Prof. Dr. Lutz Günemann (geschäftl. Vorstand)