

Rotthäuser Str. 19  
45879 Gelsenkirchen

Resina Chemie BV  
Korte Groningerweg 1A

NL-9607 PS Foxhol

Zentrale 0209 / 9242-0  
Durchwahl - 350  
Telefax - 333  
E-Mail r.weiss@hyg.de  
Internet www.hyg.de

Unser Zeichen A-112317-03-WR und  
A-111700-03-WR  
Ansprechpartner Herr Dipl.-Biol. Weiß

Gelsenkirchen, 02.12.2003

**Chemisch/toxikologische Untersuchungen eines  
Zweikomponenten-Polyurethan-Systems  
hier: "GEOPLUS<sup>R</sup> A / GEOPLUS<sup>R</sup> B"**

Ihre Schreiben vom 06.08.2003, 03.11.2003 und 21.11.2003

Sehr geehrte Damen und Herren,

mit v.g. Schreiben beauftragten Sie uns, das von Ihrer Firma hergestellte Zweikomponenten-Polyurethan-System mit der Bezeichnung "GEOPLUS<sup>R</sup> A / GEOPLUS<sup>R</sup> B" dahingehend zu überprüfen, inwieweit dem ausgehärteten Polyurethanschaum aufgrund der Ergebnisse ausgewählter Testverfahren bodentoxikologische Eigenschaften zuzuschreiben sind.

Bei dem genannten Polyurethan-System handelt es sich um einen Zweikomponentenschaumstoff, der im wesentlichen aus Polyolen und Isocyanaten besteht und durch Verpressung im Untergrund zur Anhebung von Geländeoberflächen und Bauwerken genutzt wird. Der Einsatz erfolgt dergestalt, dass durch anzulegende Bohrungen das Monomergemisch in den Untergrund injiziert wird und unter Volumenvergrößerung polymerisiert.

Zur Überprüfung des verpressten und ausgehärteten Zweikomponenten-Polyurethan-Systems im Hinblick auf die Toxizität gegenüber Pflanzen, Erdwürmern und Bakterien wurden im Bereich eines anzuhebenden Abschnittes einer Straße im norddeutschen Gifhorn (der genaue Lageplan liegt Ihnen vor) Schürfe angelegt; die hierbei gewonnenen PU-Schaum-Materialien erfassten einerseits ein Tiefenprofil (Tiefe: 0,3 m – 0,8 m), in dem der Untergrund vorwiegend mit Sanden aufgefüllt ist und andererseits einen Bereich (Tiefe:  $\geq$  0,8 m), in dem Torf vorliegt.

Zur Untersuchung gelangten PU-Schaummuster, die vor der Probenahme ca. eine Woche im Untergrund aushärteten und für die Untersuchungen im Labor mechanisch zerkleinert wurden (Korngröße: 0 – ca. 3 mm). Das polymerisierte und ausgehärtete Zweikomponenten-Polyurethan-System "GEOPLUS<sup>R</sup> A / GEOPLUS<sup>R</sup> B" aus den beiden Bodenhorizonten (Probenmuster 1: Tiefe 0,3 – 0,8 m und Probenmuster 2: Tiefe  $\geq$  0,8 m) wurde jeweils in der Originalsubstanz bzw. im wässrigen Eluat einer gemäß DIN 38414, Teil 4 angesetzten Auslaugung hinsichtlich der Ermittlung der Wachstumshemmung bei Pflanzen, der Bestimmung der Toxizität gegenüber Erdwürmern und der Bestimmung der Hemmung der Lichtemission von Bakterien (Leuchtbakterientest) untersucht; zusätzlich wurden im Eluat (1 + 10) wasserlösliche Anteile ausgewählter Parameter sowie der pH-Wert, die elektrische Leitfähigkeit und der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) bestimmt.

## **1. Chemische Untersuchungen**

### **1.1 Eluatuntersuchungen**

Zur Klärung der Frage nach der Art und Menge der Stoffe, die infolge von Auslaugungs- und Auswaschungsprozessen u.U. Einfluß auf die Beschaffenheit von Grund- und Oberflächenwässern bzw. Böden nehmen könnten, wurde die Eluierbarkeit des v.g. Materials nach DIN 38414, Teil 4 bestimmt. Während der 24-stündigen Versuchszeit wurde das untersuchende Probegut mit entmineralisiertem Wasser geschüttelt, wobei das Verhältnis von Originalprobe zu Elutionsmittel so gewählt worden ist, daß in 1 l Wasser etwa 100 g Trockenmasse enthalten waren.

Die chemischen Analysenbefunde für die nach der Filtration vom Ungelösten gewonnenen Eluate sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen:

Parameter		Probe	PU-Schaum	PU-Schaum
			GEOPLUS <sup>R</sup> A / GEOPLUS <sup>R</sup> B (Tiefe: 0,3 - 0,8 m), Eluat (1 + 10)	GEOPLUS <sup>R</sup> A / GEOPLUS <sup>R</sup> B (Tiefe: ≤ 0,8 m), Eluat (1 + 10)
pH-Wert			7,3	6,9
Elektr. Leitfähigkeit		µS/cm	31	64
Chem. Sauerstoffbedarf (CSB)		O <sub>2</sub> mg/l	33	37
Total Organic Carbon (TOC)		C mg/l	7,7	9,0
Ammonium		N mg/l	0,77	0,52
Cyanid, ges.		CN <sup>-</sup> mg/l	< 0,01	< 0,01
Cyanid, l.fr.		CN <sup>-</sup> mg/l	< 0,01	< 0,01
<b>Aromatische Kohlenwasserstoffe:</b>				
Benzol		µg/l	< 1	< 1
Toluol		µg/l	< 1	< 1
Ethylbenzol		µg/l	< 1	< 1
m- + p-Xylol		µg/l	< 1	< 1
o-Xylol		µg/l	< 1	< 1
1,3,5-Trimethylbenzol		µg/l	< 1	< 1
Naphthalin		µg/l	< 1	< 1
<b>Chlorierte Kohlenwasserstoffe:</b>				
Dichlormethan		µg/l	< 5	< 5
trans-1,2-Dichlorethen		µg/l	< 5	< 5
1,1-Dichlorethan		µg/l	< 1	< 1
cis-1,2-Dichlorethen		µg/l	< 5	< 5
Trichlormethan		µg/l	< 0,1	< 0,1
1,1,1-Trichlorethan		µg/l	< 0,1	< 0,1
1,2-Dichlorethan		µg/l	< 1	< 1
Tetrachlormethan		µg/l	< 0,1	< 0,1
Trichlorethen		µg/l	< 0,1	< 0,1
1,1,2-Trichlorethan		µg/l	< 0,1	< 0,1
1,3-Dichlorpropan		µg/l	< 1	< 1
Tetrachlorethen		µg/l	< 0,1	< 0,1
GC-MS-Übersichtsanalyse			ohne Befund	ohne Befund

## 2. Bestimmung der Ökotoxizität

Zur Bestimmung der Toxizität des polymerisierten und ausgehärteten Zweikomponenten-Polyurethan-Systems "GEOPLUS<sup>R</sup> A / GEOPLUS<sup>R</sup> B" gegenüber niederen Wasserorganismen sowie gegenüber Pflanzen und Erdwürmern wurde das uns überlassene Muster den nachfolgenden Untersuchungen unterzogen. In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, daß die entsprechenden Prüfungen mit der Originalprobe bzw. an einem im Verhältnis 1 + 10 gefertigten wässrigen Eluat erfolgten.

### 2.1 Bestimmung der Lichtemissionshemmung von Bakterien (Leuchtbakterientest)

Um Aussagen über eine ggf. vorliegende Toxizität der zu untersuchenden Eluate (1 + 10) der PU-Schäume "GEOPLUS<sup>R</sup> A / GEOPLUS<sup>R</sup> B" (Muster 1: Tiefe 0,3 - 0,8 m; Muster 2: Tiefe  $\geq$  0,8 m) gegenüber Mikroorganismen machen zu können, sind Leuchtbakterientoxizitätstests gem. DIN 38412 L34 durchgeführt worden. Das Verfahren beruht darauf, dass unter festgelegten Bedingungen definierte Volumina des Testgutes jeweils mit einer Leuchtbakteriensuspension vermischt werden. Nach Beendigung der Testdauer von 30 Minuten wird die eintretende Hemmung der Lichtemission bestimmt.

Der kleinste Wert der Verdünnungsstufen (sog. GL-Wert) der geprüften Eluate (1 + 10) der beiden PU-Schaummuster, bei dem die Lichtemission der Bakterien der Spezies *Vibrio fischeri* NRRRL B-11177 < 20 % gehemmt wird, ist nachfolgend aufgeführt.

$$G_L = 1$$

Aus dem v.g. Versuchsergebnis lässt sich unter Berücksichtigung des Testverfahrens nachfolgende "Effektive Konzentrationen" für die Eluate (1 + 10) der PU-Schaumproben "GEOPLUS<sup>R</sup> A / GEOPLUS<sup>R</sup> B" (Muster 1: Tiefe 0,3 - 0,8 m und Muster 2: Tiefe  $\geq$  0,8 m) ermitteln:

$$EC - 20 = 800 \text{ ml Eluat (1 + 10)/l}$$

Hieraus läßt sich für den Schaumstoff "GEOPLUS<sup>R</sup> A / GEOPLUS<sup>R</sup> B" nachfolgender EC-20-Wert ableiten:

$$\text{EC} - 20 = 80 \text{ g PU-Schaum "GEOPLUS}^{\text{R}} \text{ A / GEOPLUS}^{\text{R}} \text{ B"/l.}$$

## **2.2 Ermittlung der Wachstumshemmung bei Pflanzen**

Die Überprüfung der Hemmwirkung des Pflanzenwachstums erfolgte analog dem OECD-Test 208 mit den Versuchspflanzen Sommergerste, Kresse und Rettich.

Als Mischkomponente und Vergleichssubstrat dient Einheitserde "0". Die Probe wird in unterschiedlichen Anteilen mit der Erde zu einem jeweiligen Testansatz von 40 g vermengt. Sind alle Anzuchtgefäße befüllt, ist ein flüssiger Mehrnährstoffdünger zuzugeben. Anschließend werden die Samen gleichmäßig auf das Substrat verteilt und bei 20°C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) und einer Belichtungsstärke von mind. 3000 Lux angezchtet. Während der Versuchsdurchführung über 14 Tage ist die Erde regelmäßig mit Wasser zu befeuchten. Als Kontrolle dient ein Versuchsansatz ohne Zugabe der Probe.

Nach Abschluß des Versuches, nachdem mindestens 50 % der Sämlinge der Vergleichsansätze ausgetrieben haben, werden die Kresse- und Sommergerstenkeimlinge direkt über der Substratfläche abgeschnitten. Für den Test mit Rettich wird die gesamte Pflanze aus dem Substrat entnommen. Die Auswertung erfolgt anhand des Gewichtes der Pflanzen. Die Ergebnisse der von uns im vorliegenden Fall durchgeführten Pflanzenwachstumshemmteste bezogen auf die Vergleichsstubstrate ohne PU-Schaum sind der nachfolgenden Zusammenstellung zu entnehmen.

Muster 1: PU-Schaum "GEOPLUS<sup>R</sup> A / GEOPLUS<sup>R</sup> B" (Tiefe: 0,3 - 0,8 m):

Ansatz	Hemmwirkung des Pflanzenwachstums (%)		
	Sommergerste	Kresse	Rettich
1000 g "PU-Schaum"/kg Boden	7	15	49
500 g "PU-Schaum"/kg Boden	0	0	0
100 g "PU-Schaum"/kg Boden	0	0	0

Muster 2: PU-Schaum "GEOPLUS<sup>R</sup> A / GEOPLUS<sup>R</sup> B" (Tiefe:  $\geq$  0,8 m):

Ansatz	Hemmwirkung des Pflanzenwachstums (%)		
	Sommergerste	Kresse	Rettich
1000 g "PU-Schaum"/kg Boden	11	12	48
500 g "PU-Schaum"/kg Boden	0	0	0
100 g "PU-Schaum"/kg Boden	0	0	0

Aufgrund der vorliegenden Untersuchungsergebnisse lassen sich für die geprüften Konzentrationsstufen folgende Wirkkonzentrationen (IC-Wert) bei einer Hemmung von 50 % ermitteln:

IC – 50 (Sommergerste; 14 Tage) = > 1000 g PU-Schaum "GEOPLUS<sup>R</sup> A /  
GEOPLUS<sup>R</sup> B"/kg Boden

IC – 50 (Kresse; 14 Tage) = > 1000 g PU-Schaum "GEOPLUS<sup>R</sup> A /  
GEOPLUS<sup>R</sup> B"/kg Boden

IC – 50 (Rettich; 14 Tage) = > 1000 g PU-Schaum "GEOPLUS<sup>R</sup> A /  
GEOPLUS<sup>R</sup> B"/kg Boden

## 2.6 Bestimmung der Toxizität gegenüber Erdwürmern

Die Bestimmung der Toxizität gegenüber Erdwürmern erfolgte gemäß der OECD-Richtlinie 207. Hierbei werden die Erdwürmer 14 Tage unter definierten Bedingungen ( $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ; Dauerbeleuchtung) in einem Boden (Einheitserde "0") mit unterschiedlichen Anteilen der PU-Schaumproben (hier: Muster 1: Tiefe 0,3 - 0,8 m und Muster 2: Tiefe  $\geq 0,8$  m) gehalten. Die Sterblichkeit der Würmer wird nach 7 und 14 Tagen ermittelt. Als Kontrolle gilt ein Versuchsansatz ohne Zugabe der Probe.

Die Ergebnisse des Erdwurmtoxizitäts-Testes sind nachfolgend aufgeführt:

Muster 1: PU-Schaum "GEOPLUS<sup>R</sup> A / GEOPLUS<sup>R</sup> B" (Tiefe: 0,3 - 0,8 m):

Konzentration des Testgutes in g/kg Boden	500	1000
Sterblichkeit der Erdwürmer in %	0	0

Muster 2: PU-Schaum "GEOPLUS<sup>R</sup> A / GEOPLUS<sup>R</sup> B" (Tiefe:  $\geq 0,8$  m):

Konzentration des Testgutes	in g/kg Boden	500	1000
Sterblichkeit der Erdwürmer	in %	0	0

Aus den v.g. Versuchsergebnissen läßt sich nachfolgende Wirkkonzentration (LC-Wert) bei einer Sterblichkeitsrate von 50 % für das polymerisierte und ausgehärtete Zweikomponenten-Polyuretan-System "GEOPLUS<sup>R</sup> A / GEOPLUS<sup>R</sup> B" ermitteln:

LC – 50 (Erdwürmer; 14 Tage) = > 1000 g PU-Schaum "GEOPLUS<sup>R</sup> A / GEOPLUS<sup>R</sup> B"/kg Boden

Unter Zugrundelegung der Ergebnisse der beschriebenen toxikologischen Untersuchungen lassen sich für das polymerisierte und ausgehärtete Zweikomponenten-Polyurethan-System "GEOPLUS<sup>R</sup> A / GEOPLUS<sup>R</sup> B" nachfolgende Wirkkonzentrationen zusammenfassen:

**Bakterientoxizität:**

EC – 20 (30 min) = 800 ml Eluat (1 + 10)/l  
bzw. EC – 20 (30 min) = 80 g PU-Schaum "GEOPLUS<sup>R</sup> A / GEOPLUS<sup>R</sup> B"/l

**Wachstumshemmung bei Pflanzen:**

IC - 50 (Sommergerste; 14 Tage) = > 1000 g PU-Schaum "GEOPLUS<sup>R</sup> A /  
GEOPLUS<sup>R</sup> B"/kg Boden  
IC - 50 (Kresse; 14 Tage) = > 1000 g PU-Schaum "GEOPLUS<sup>R</sup> A /  
GEOPLUS<sup>R</sup> B"/kg Boden  
IC - 50 (Rettich; 14 Tage) = > 1000 g PU-Schaum "GEOPLUS<sup>R</sup> A /  
GEOPLUS<sup>R</sup> B"/kg Boden

**Erdwurmtoxizität:**

LC - 50 (14 Tage) = > 1000 g PU-Schaum "GEOPLUS<sup>R</sup> A /  
GEOPLUS<sup>R</sup> B"/kg Boden



Zusammenfassend kann unter Berücksichtigung der ermittelten Untersuchungsergebnisse festgestellt werden, dass eine Giftigkeit der eluierbaren Inhaltsstoffe des ausgehärteten PU-Schaumes "GEOPLUS<sup>R</sup> A / GEOPLUS<sup>R</sup> B" gegenüber Bakterien nicht zu erkennen ist (G<sub>L</sub> = 1).

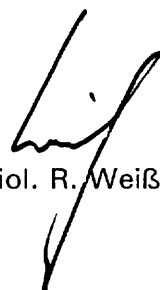
Eine Giftigkeit des polymerisierten und ausgehärteten Zweikomponenten-Polyurethan-Systems "GEOPLUS<sup>R</sup> A / GEOPLUS<sup>R</sup> B" gegenüber Erdwürmern liegt nicht vor (LC – 50 (14 Tage) > 1000 g PU-Schaum/kg Boden).

Im Hinblick auf die Pflanztoxizität ist auszuführen, dass eine nachweisbare Hemmung des Pflanzenwachstums erst bei Gewichtsanteilen von 1000 g PU-Schaum/kg Boden feststellbar ist. Am empfindlichsten reagiert der Rettich. Die ermittelten IC-50-Werte liegen jedoch um mehrere Größenordnungen über den Massenkonzentrationen der EG-Richtlinie 67/548/EWG, die bei der Beurteilung der aquatischen Toxizität zu einer Einstufung als giftig oder schädlich führen würden, so dass eine Kennzeichnung mit R 54 ("Giftig für Pflanzen") nicht angezeigt ist (vergleichbare Konzentrationsangaben für den Bodenbereich werden in Anhang VI Nr. 5.2.2 der EU-Richtlinie 67/548/EWG nicht genannt).

Mit freundlichen Grüßen  
Der Direktor des Instituts

i.A.

(Dipl.-Ing. Sauerwald)



(Dipl.-Biol. R. Weiß)