

PAK-Indikatorstreifen als

Schnelltest zur Feststellung einer Kontamination in Bitumen und bitumenhaltigen Materialien

Beschreibung des Einsatzes von PAK-Indikatorstreifen für das Umweltverträglichkeits-Screening zu analysierender Proben bei Sanierungs- und Recyclingmaßnahmen bitumenhaltiger Ausbaustoffe, einschließlich umweltrelevanter Beobachtungen.

Das schwerflüchtige Rückstandsgemisch aus der Destillation geeigneter Erdöle, Bitumen genannt, besteht überwiegend aus höheren Kohlenwasserstoffverbindungen (gesättigten, Aromaten, Harzen, Asphaltene u.a.). Jährlich werden in Deutschland rund 3,4 Mio. t Bitumen produziert. Etwa 75% werden zur Herstellung von Asphalt im Straßenbau und bis zu ca. 20% von Dach- und Dichtungsbahnen verwendet. Das restliche Bitumen wird in der Industrie und für sonstige Bauzwecke verwendet. Marktübliche

Bitumensorten enthalten zwischen 5 und 76 mg/kg polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), davon ca. 0,4-4 mg/kg Benzo(a)pyren.

Von Bitumen klar zu unterscheiden sind teer- bzw. pechhaltige Produkte. Teer und Pech fallen bei der pyrolytischen Zersetzung von Kohle an und enthalten einen sehr hohen Gehalt an PAK

(23.000 mg/kg bzw. 141.000 mg/kg), deren krebserregende Wirkung weithin bekannt ist [1]. Die TRGS 551 untersagt daher die Verwendung von Steinkohlenteerpech, Braunkohlenteerpech, Carbobitumen oder sonstigen Substanzen mit einem Benzo(a)pyren-Gehalt von über 50 mg/kg als Bindemittel im Straßenbau.

Produkte auf Teer- bzw. Pechbasis und Bitumenprodukte haben ein ähnliches Erscheinungsbild und wurden bis in die siebziger Jahre oft auch in vergleichbaren Anwendungsbereichen eingesetzt. In der früheren DDR wurden im Straßenbau mehr Braunkohlenteer- als Steinkohlenteerprodukte verwendet. Für die Herstellung von Dach- und Dichtungsbahnen werden seit 1979 nur noch reine petrostämmige Bindemittel eingesetzt. Unter der Firmenbezeichnung „Carbobitumen“ wurde noch bis ca. 1984 teerhaltiges Bitumen in geringen Mengen im Straßenbau durch Kaltverfahren, unter Berücksichtigung spezieller technischer Maßnahmen, eingesetzt. Heutzutage können sich insbesondere im bei der Straßensanierung anfallenden Ausbaumasphalt und auch in der Dachpappe aus den Abrissabfällen älterer Gebäude durchaus noch relevante Mengen teerhaltiger Materialien befinden. Bei der Entsorgung von teerpechhaltigen Bau- und Abbruchabfällen ist eine grobe Trennung gemäß Abfallverordnung (AVV/2002) in drei Abfallarten unterschiedlicher Zusammensetzung besonders wichtig, weil dadurch die Entsorgungskosten drastisch reduziert werden können.



Abb. 1: Ausrüstungsbeispiel für die PAK-Bestimmung aus bitumenhaltigen Bindemitteln

Die PAK-Konzentration in Steinkohlenteer beträgt, bezogen auf die 11 ausgewählten PAKs [1], das 5.000-20.000fache der PAK-Konzentration in Bitumen. Der große Unterschied im PAK-Gehalt von bitumen- und pechhaltigen Materialien ermöglicht die Verwendung einfacher und schneller Erkennungsverfahren

umweltrelevanter Konzentrationen in Ausbaumaterialien. Eine Reihe von Schnellverfahren zur Prüfung von Straßenausbaumaterial auf carbostämmige Bindemittel wurde von der Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen in ihrem Arbeitspapier [2] vorgestellt.

Vor zwei Jahren wurde der PAK-Indikatorstreifen vorgestellt als ein neues, halbquantitatives Verfahren zur schnellen, einfachen und zuverlässigen Erkennung von PAK-Kontaminationen.[3]. Die Wirksamkeit des Indikatorstreifens erklärt sich aus der konzentrationsabhängigen Intensität der UV-Fluoreszenz adsorbierter PAK-Moleküle und spiegelt damit die PAK-Konzentration in der Probelösung direkt wider. Für den Einsatz im Labor als auch vor



Prof. Dr. Gert Grottel



Dr. Michael Hübner



Dr. Axel Schmitt

Keywords
PAK, Indikatorstreifen, Bitumen, Umweltanalytik

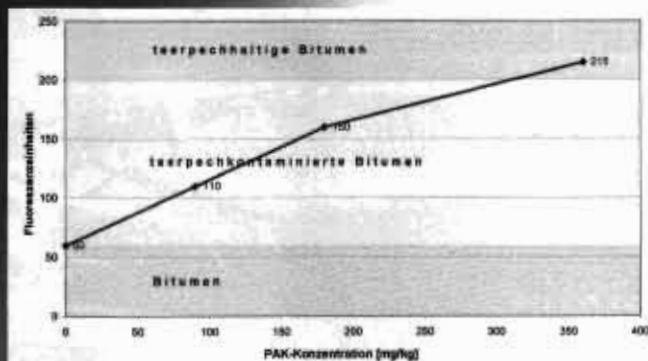


Abb. 2: Eichkurve als Hilfsmittel zur Bestimmung des PAK-Gehaltes in pechkontaminierte Bitumen

Ort wurden visuelle, fotometrische und miniaturisierte spektrometrische Auswertungsgeräte entwickelt. [4]

Dieser Schnelltest ist auf breites Interesse gestoßen. Er wurde größtenteils zur Trennung kontaminierter Bodenproben bzw. Bau- und Abbruchabfällen eingesetzt, zwecks einer Zuführung entweder zur Verwertung oder zur Entsorgung, entsprechend der PAK-Belastung.

Der zwischenzeitlich weiterentwickelte PAK-Indikatorstreifen, mit einer um den Faktor 4–10 erhöhten Empfindlichkeit, ist in einem breiten Anwendungsbereich von Boden-, Wasser-, Luftproben bis zu PAK-kontaminiertem Schüttgut, Ausbauasphalt, Altöl u.v.a. einsetzbar.

Bei der fortschreitenden Entwicklung immer empfindlicherer Indikatorstreifen musste bei der letzten Generation festgestellt werden, dass die im Bitumen enthaltenen Asphaltene an der Indikatorstreifen-Oberfläche stark adsorbiert werden und dadurch die zu messende Fluoreszenz hemmen können. Aufgrund eines möglicherweise hohen Anteils an hochmolekularen Asphaltene in Straßenbaustoffen wurde deshalb ein Kurzverfahren zur Entfernung eben dieser Stoffe schon vor dem gängigen Eintauchen der Indikatorstreifen in die Problelösung entwickelt. Die Verfahrensdurchführung wird im Folgenden beschrieben.

Experimenteller Teil

Die Schnelltestverfahren mit PAK-Indikatorstreifen haben ihren prioritären Einsatz in der vor-Ort-Prüfung und der Kontrolle bei der Materialannahme. Die Durchführung des Indikatorstreifen-Tests wird üblicherweise in zwei äußerst ökonomischen Arbeitsschritten durchgeführt: die Probenvorbereitung sowie das einfache Eintauchen des Streifens und dessen halbquantitative Bewertung. Einer der Hauptvorteile der PAK-Indikatorstreifen ergibt sich aus der Eliminierung aufwendiger Voraustrennungen störender Komponenten, da der Indikatorstreifen selektiv auf die planaren bzw. die 16 US EPA PAK-Moleküle anspricht.

Probenvorbereitung

Bitumenhaltige Ausbaustoffe: Eine ca. 30%ige n-Hexan-Lösung wird aus ca. 4,5 g Material in einem z.B. 20 ml Einweg-Rollrandglas hergestellt.

Asphaltentfernung

Dieser Schritt ist nur bei der Analyse bindemittelhaltiger Proben (Bohrkerne, Schollen, Fräsgut, Dachpappen u.a.) notwendig. 0,5 ml der Problelösung werden auf ein SPE Silica-Röhrchen (z.B. Alltech: Extract-Clean, 8 ml/1 g) gegeben, danach lässt man sie dort einsickern. Die gewünschten Komponenten werden mit 10 ml einer 10%igen Lösung von Dichlormethan in n-Hexan eluiert und gesammelt. Das Eluent lässt sich beispielsweise mit Hilfe einer 10 ml Spritze bzw. anderer handelsüblicher Vakuumfiltrationsgeräte durch die Füllung ziehen. Eine einfache Ausrüstung ist abgebildet (Abb. 1).

Auswertung

Der PAK-Indikatorstreifen wird kurz (5 sek.) in die Lösung eingetaucht; nach dem Trocknen (etwa 20 sek.) wird die Fluoreszenz bzw. der

PAK-Gehalt digital mit dem UV-BB-3 oder auch visuell subjektiv bewertet. Mit diesem Verfahren ist ein digitaler Nachweis von PAK in einem Bereich von 2–400 mg/kg möglich.

Ergebnisse und Diskussion

Eine 10%ige Lösung von B-200-Bitumen in n-Hexan wurde zu einer 90, 180 und 365 mg/kg PAK-Konzentration mit einer Steinkohlenpechlösung aufgestockt. Die Messungen wurden jeweils vier mal durchgeführt und die Ergebnisse als Mittelwert aufgetragen (Abb. 2). Die Ausgangslösungen wurden gaschromatographisch bestimmt. Der Beginn einer Fluoreszenzsättigung ist ab 180 mg/kg aus dem Verlauf der Kurve zu beobachten. Die 60 Einheiten auf der Fluoreszenzachse entsprechen der Initialkonzentration reinen Bitumens von ca. 40 mg/kg. Aus der Eichkurve lässt sich also schließen, dass eine Teer/Pech-Kontamination von Bitumen in Bindemittel mit dem Indikatorstreifen-Verfahren leicht zu erkennen ist.

Literatur

- [1] Schellenberg, K.: Bitumen 3, 1992, 104–7
- [2] FGSV-Arbeitspapier Nr. 27/2, Ausgabe 1999
- [3] Ciupe, R.; Fuhse, M.; Harders, J.: Ein Indikator für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe: GIT Labor-Fachzeitschrift 11/2002, 1270–72
- [4] Ciupe, R.; Fuhse, M.; Harders, J.: Ein Indikator für PAK mit miniaturisierter spektrometrischer Detektion: GIT Labor-Fachzeitschrift 12/2003, 1224–25

Dr. Romano Ciupe

Martin Fuhse

Dr. Jan Harders

Deurolab GmbH

Institut für Umwelt, Erdöl und Medizin
Halskestr. 42

22113 Hamburg

ciupe@deurolab.com

www.deurolab.com