

**Vergleichbarkeit der  
Auslaugraten von  
Materialien  
mit und ohne  
Sandzumischung  
nach dem  
Säulenkurzverfahren  
(DIN 19528)**

**Berichte der  
Bundesanstalt für Straßenwesen**

**Straßenbau Heft S 110**

**bast**

# **Vergleichbarkeit der Auslaugraten von Materialien mit und ohne Sandzumischung nach dem Säulenkurzverfahren (DIN 19528)**

von

Xiaochen Lin

Institut für Bauforschung

Volker Linnemann

Institut für Siedlungswasserwirtschaft  
RWTH Aachen

Anya Vollpracht

Institut für Bauforschung  
RWTH Aachen

**Berichte der  
Bundesanstalt für Straßenwesen**

**Straßenbau Heft S 110**

**bast**

Die Bundesanstalt für Straßenwesen veröffentlicht ihre Arbeits- und Forschungsergebnisse in der Schriftenreihe **Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen**. Die Reihe besteht aus folgenden Unterreihen:

A - Allgemeines  
B - Brücken- und Ingenieurbau  
F - Fahrzeugtechnik  
M - Mensch und Sicherheit  
S - Straßenbau  
V - Verkehrstechnik

Es wird darauf hingewiesen, dass die unter dem Namen der Verfasser veröffentlichten Berichte nicht in jedem Fall die Ansicht des Herausgebers wiedergeben.

Nachdruck und photomechanische Wiedergabe, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung der Bundesanstalt für Straßenwesen, Stabsstelle Presse und Öffentlichkeitsarbeit.

Die Hefte der Schriftenreihe **Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen** können direkt bei der Carl Schünemann Verlag GmbH, Zweite Schlachtpforte 7, D-28195 Bremen, Telefon: (04 21) 3 69 03 - 53, bezogen werden.

Über die Forschungsergebnisse und ihre Veröffentlichungen wird in der Regel in Kurzform im Informationsdienst **Forschung kompakt** berichtet. Dieser Dienst wird kostenlos angeboten; Interessenten wenden sich bitte an die Bundesanstalt für Straßenwesen, Stabsstelle Presse und Öffentlichkeitsarbeit.

Ab dem Jahrgang 2003 stehen die **Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen (BAST)** zum Teil als kostenfreier Download im elektronischen BAST-Archiv ELBA zur Verfügung.  
<http://bast.opus.hbz-nrw.de>

## **Impressum**

**Bericht zum Forschungsprojekt FE-Nr. 06.0104/2013/CGB:**  
Vergleichbarkeit der Auslaugraten von Materialien im Originalzustand bzw. mit Sandzumischung nach dem Säulenkurzverfahren (DIN 19528)

### **Fachbetreuung**

Tanja Marks  
Silke Sielaff

### **Herausgeber**

Bundesanstalt für Straßenwesen  
Brüderstraße 53, D-51427 Bergisch Gladbach  
Telefon: (0 22 04) 43 - 0  
Telefax: (0 22 04) 43 - 674

### **Redaktion**

Stabsstelle Presse und Öffentlichkeitsarbeit

### **Druck und Verlag**

Fachverlag NW in der  
Carl Schünemann Verlag GmbH  
Zweite Schlachtpforte 7, D-28195 Bremen  
Telefon: (04 21) 3 69 03 - 53  
Telefax: (04 21) 3 69 03 - 48  
[www.schuenemann-verlag.de](http://www.schuenemann-verlag.de)

ISSN 978-3-95606-324-4  
ISBN 0943-9323

Bergisch Gladbach, Juli 2017

## Kurzfassung – Abstract

### **Vergleichbarkeit der Auslaugraten von Materialien mit und ohne Sandzumischung nach dem Säulenkurzverfahren (DIN 19528)**

Das Säulenkurzverfahren nach DIN 19528 kann im Rahmen der Güteüberwachung zur Prüfung der Umweltverträglichkeit eines Baustoffs durchgeführt werden. Da feinkörnige Materialien z. T. sehr schlecht perkolierbar sind, ist in diesen Fällen eine Quarzsandzumischung von 80 % in DIN 19528 vorgesehen. Hier wird davon ausgegangen, dass sich Gleichgewichtskonzentrationen einstellen und somit die Zumischung für das Eluat irrelevant ist. Die Sandzumischung hat u.a. den Vorteil, dass eine Verkürzung der Versuchslaufzeit entsteht.

Zielsetzung dieses Projekts war es, den Einfluss einer Quarzsandzumischung für unterschiedliche Baustoffe zu überprüfen und die Versuchsdurchführung zu konkretisieren und zu optimieren. Falls die Sandbeimischung die Ergebnisse nicht beeinflusst, wäre es möglich, auch gröbere Materialien unter Sandbeimischung zu untersuchen und so bei der Güteüberwachung Zeit einzusparen.

Eine Versuchsreihe zur Optimierung der Prüfbedingungen mit einem bindigen Boden (Ton) sowie einem grobkörnigen RC-Material (Größtkorn 16 mm) zeigte, dass ein Sandanteil von 50 % einen guten Kompromiss darstellt, da das Wasser gleichmäßig durch das bindige Material (Ton) perkolieren konnte und beim groben Material (RC) keine Verdünnung auftrat. Die Sättigungsphase sollte von 2 h auf 5 h verlängert werden, weil sonst zu Versuchsbeginn für einige Parameter noch keine Gleichgewichtskonzentration erreicht ist.

Mit dem optimierten Verfahren wurden 8-fach-Bestimmungen und Laborvergleichstests an zwei RC-Materialien mit und ohne Sandzumischung (50 %) durchgeführt. Die Ergebnisse wurden statistisch ausgewertet. Die Unterschiede aufgrund der Sandzumischung waren deutlich geringer als die Unterschiede zwischen den Ergebnissen der unterschiedlichen Labore. Wird die statistische Verteilung der Konzentrationen umweltrelevanter Parameter betrachtet, besteht kein Unterschied ob der Säulenversuch mit oder ohne Sandzumischung durchgeführt wurde. Eine Prüfserie an 16 unterschiedlichen mineralischen Abfällen und Nebenprodukten zeigte, dass der optimierte Säulen-

schnelltest mit einer Sandzumischung von 50 % keine statistisch signifikanten Abweichungen zum Säulenschnelltest am reinen Material aufweist und somit als Standard für den Säulenversuch eingeführt werden kann.

### **Comparability of leaching rates of materials mixed with or without sand according to the rapid column test (DIN 19528)**

The rapid column test can be used for quality control of a building material with regard to the environmental compatibility. Since some fine-grained materials are difficult to percolate with water, a mixture with 80% quartz sand is intended in DIN 19528 for these cases. It is assumed that the equilibrium concentrations are reached, so that the mixing with sand is irrelevant. The additional sand furthermore has the advantage to shorten the duration of the test.

Aim of this project was to evaluate the influence of a sand addition for different building materials and to optimize the experimental procedure. If the sand does not affect the results, it would be possible to examine also coarse materials with sand addition to save time, e.g. in quality control.

A test series with a cohesive soil (clay) and a coarse recycled material (RC, demolition waste with grain size up to 16 mm) has shown that an amount of 50% sand in the mixture is a good compromise. The water percolated uniformly through the cohesive material (clay) and no dilution occurred for coarse material (RC). The saturation time should be increased from 2 hours to 5 hours. Otherwise the equilibrium concentration of some parameters is not achieved at the beginning of the test.

Two RC materials were examined with and without sand addition (5) with the optimized rapid column test in an 8-fold determination and in an interlaboratory test. The results were analyzed statistically. The differences caused by the sand were significantly smaller than those caused by the different laboratories. The statistical distributions of the concentrations of the

environmentally relevant parameters of the materials with and without sand were equivalent. Test series with 16 different mineral wastes and by-products have shown that the results of the optimized rapid column test with 50 % sand do not result in statistically significant deviations compared to tests with pure material. Therefore, the sand addition can be used as a standard procedure for the column test in the future.

## Summary

### Comparability of leaching rates of materials mixed with or without sand according to the rapid column test (DIN 19528)

## 1 Introduction

In the future an extended column test according to DIN 19528:2009-01 shall be used to characterize the leaching behaviour and evaluate the environmental compatibility of mineral wastes and by-products, /BMU15/. As a short term test for quality control, the rapid column test with a water/solid ratio of  $L/S = 2$  can be used. Practical experience has shown that some fine-grained materials are difficult to percolate with water. Therefore a mixture with 80% quartz sand is intended in these cases. It is assumed that the equilibrium concentrations are reached, so that the mixing with sand is irrelevant. The sand addition has the further advantage that it shortens the duration of the test.

## 2 Aim and set-up of the project

Aim of this project was to evaluate the influences of a sand addition for different building materials and to optimize the experimental procedure. If the additional sand does not affect the results, it would be possible to examine also coarse materials with added sand to save time during quality control.

The above-mentioned questions were handled in five work packages (WP):

1. Procurement and preparation of materials: 16 different building materials, which are named in the alternative building materials regulation (Ersatzbaustoffverordnung, EBV /BMU15/) and for which the column test is to be applied, were collected for the laboratory tests in this project. These materials were homogenized and characterized with aqua regia digestion (ARD) and a batch test ( $L/S = 2$ ). Their grading curves were determined.
2. Optimization of the test procedure: The influence of sand addition on the leaching of

both easily and difficultly percolatable materials were determined. The requirements of the standard DIN 19528 were checked and practical specifications of the standard were stipulated. The influencing factors of the column test (saturation time, compaction method and length/diameter-ratio) were examined and the optimum sand amount as well as an optimized procedure for all further laboratory tests were defined.

3. Optimization of analysis and determination of dispersion of the test: Sample preparation and analysis were optimized. Subsequently an 8-fold determination of two materials (with and without sand addition) was performed. The eluates of the 8-fold determination were analyzed by up to three laboratories. The reproducibility and repeated standard deviations of the laboratories as well as the differences due to the sand addition were evaluated statistically.
4. Interlaboratory test: Two recycled demolition wastes (RC-a and RC-b) and a quartz sand were sent to five different accredited laboratories. The laboratories tested these materials in duplicate with and without additional sand (50%) using the optimized test procedure and analysis (WP2 and WP3). The results were analyzed statistically to show the differences due to the sand admixture and the scatter between the laboratories.
5. Validation of the method on different materials: The optimized column test (WP2 and WP3) was performed on 16 selected materials with and without additional sand. In that way the suitability of the sand addition was tested on very different materials.

## 3 Results of the experiments

To optimize the rapid column tests, a cohesive soil (clay) and an easily percolatable RC material (RC-a,  $< 16$  mm) were selected. The two materials were examined by rapid column tests without sand addition and with different mix proportions of sand. If cohesive clay was mixed with less than 50% sand, the column test could not be performed correctly, because the water does not percolate uniformly through the whole cross section of the low permeable material. During the saturation phase pressure developed in the column and water was

flowing through spots with higher permeability. The flow rate in these preferential flow paths increased and fine particles were washed out (cf. Figure 1). Therefore 50% was set as the minimum amount for the sand addition.

Considering the scatter of measurement no apparent changes of the pH values were observed for both materials at various sand contents. On easily percolated RC-a, the concentrations remained unchanged until up to 50% sand addition. The electrical conductivity and the concentrations of calcium decreased at  $\geq 60\%$  sand addition. The addition of 80% sand resulted in a significant dilution (Figure 2). No changes in the conductivity and the eluate concentrations were found for clay, this probably being due to the rapid equilibration of the fine material.

According to the experiments, 50% sand content is a good compromise for both cohesive and coarse materials. With 50% sand addition the water could percolate uniformly through the cohesive material (clay) and no dilution effects occurred with the coarse material (RC-a).

Additionally the influences of saturation time, packing method and length/diameter-ratio (L/D) in the column experiments were determined at a critical mixture: RC-a with 80% sand. In DIN 19528 it is assumed that five hours of contact are

sufficient for equilibration. The saturation time specified in DIN EN 19528 is two hours, so the contact time of 5 hours cannot be reached. Due to the short saturation time the contact time depends on the duration of the test (Figure 3). The duration

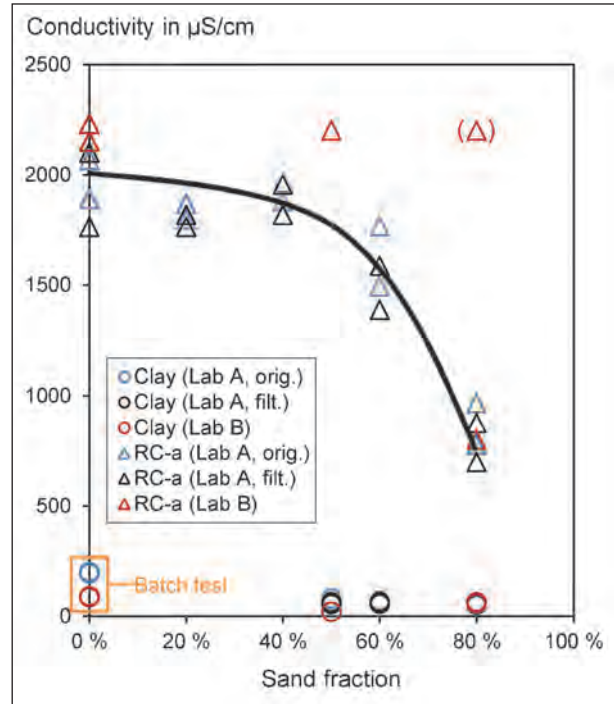


Fig. 2: Electrical conductivity – experiments with different sand fractions. orig: measurement before filtration, filt: measurement directly after filtration

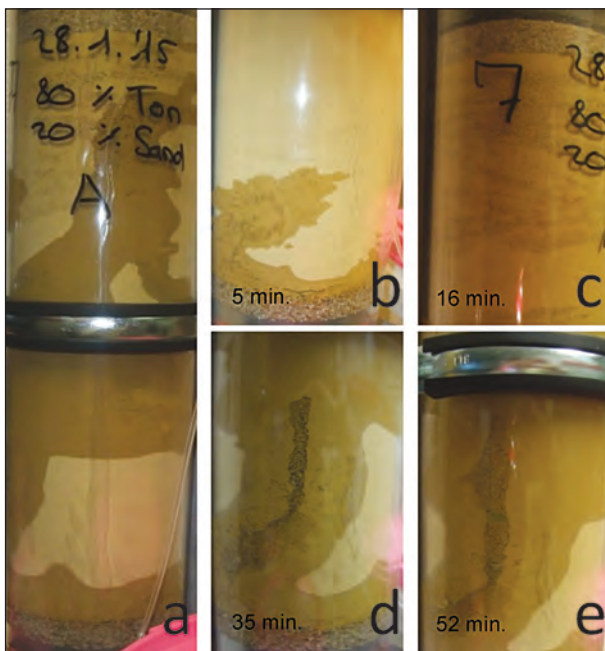


Fig. 1: Column test on a mixture of 80% clay and 20% sand  
 a: the overview of a column with uneven percolation;  
 b-e: the detailed views of the development of preferential flow paths

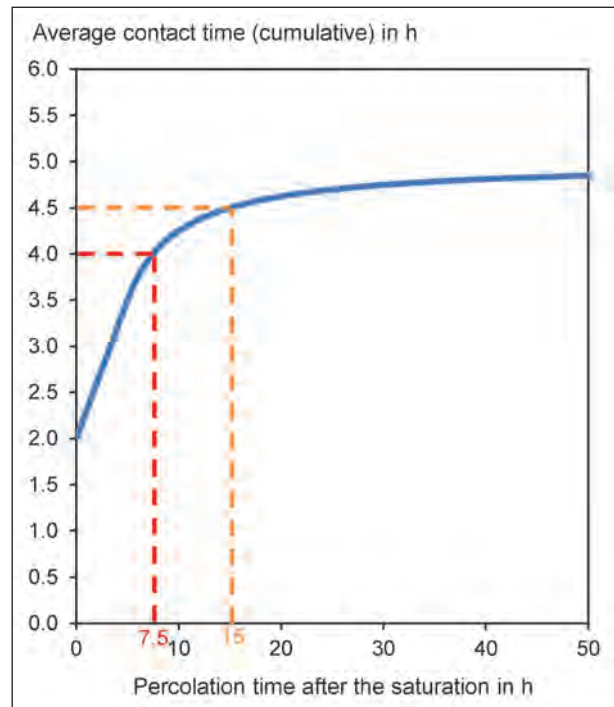


Fig. 3: Average contact time in the collected eluate dependent on the percolation time (after 2 hours of saturation)



of the test on a porous material or on a material with added sand is short. Therefore, the contact time is shortened in such a material, which can lead to insufficient equilibration. A possible solution for this problem is to increase the saturation time to 5 hours. Thus, the contact time is always 5 hours and is independent of the material and the duration of the test. No apparent difference was found in experiments with different packing methods. Intense packing is therefore unnecessary and economically disadvantageous (due to low porosity and therefore longer testing time). The ratio of column length to column diameter should be  $L/D \geq 4$ . At a lower  $L/D$ -ratio significantly lower calcium concentrations were observed.

The analysis and the preparation method of the eluate were also optimized in this project. When testing soils with clay it is to be expected that very fine solid particles pass through the 0.45  $\mu\text{m}$  filter. These particles are defined as "dissolved". For the analysis of heavy metals the samples were acidified after filtration. This can lead to an agglomeration of the fine particles – turbidity and possibly precipitation occur. By means of digestion (e.g. ARD) these particles can be dissolved. Therefore higher concentrations of environmentally relevant trace elements were measured in the digested eluate. This also happened with eluates of clay, in which the turbidity was not recognizable visually (cf. Figure 4). ARD was also performed on the eluates of the other soils, different fly ashes (FA), ground granulated blast furnace slag (GGBS) and a RC material (RC-a). The eluate of coarse RC-a did not show higher concentrations after ARD. In the eluates of soils, ash and GGBS, increased concentrations of arsenic, boron, chromium, copper, nickel and vanadium were detected after ARD. The differences of the concentrations of most trace elements were below 15  $\mu\text{g/l}$ , for chromium up to 30  $\mu\text{g/l}$  difference was found and for boron up to 80  $\mu\text{g/l}$ . The classification of materials according to /BMU15/ did not change because of the digestion and analysis procedures with only one exception.

It is recommended to use ARD as a standard procedure only for eluates of clay, because the analytical step is a source of contamination of the sample and require increased effort. If turbidity occurs after acidification, ARD is recommended. Based on the results of the interlaboratory tests in

three analysis labs the following recommendations for the treatment of eluates are given:

#### pH-value, electric conductivity und redox potential

- determination immediately after column test, since these parameters can change in contact with air,
- determination on untreated or filtered (filter pore size 0.45  $\mu\text{m}$ ) samples are both allowed.

#### Major substances

- filtration immediately after the experiment (filter pore size 0.45  $\mu\text{m}$ ),
- storage until analysis at  $4 \pm 2$  °C,
- recommendation for storage time: max. 14 days.

#### Trace elements

- filtration immediately after the experiment (filter pore size 0.45  $\mu\text{m}$ ),
- acidification with concentrated nitric acid (suprapur), amount 1:100,

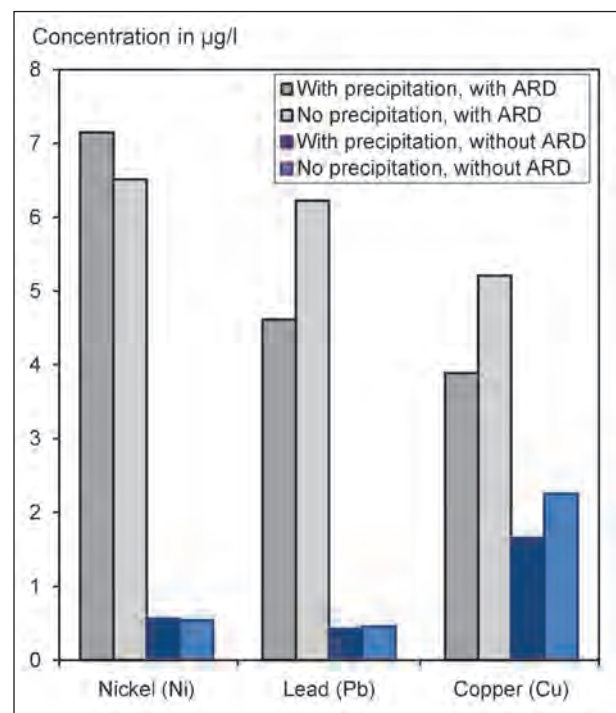


Fig. 4: Concentrations of trace elements in the eluates from column tests with 40% clay and 60% sand with and without ARD, with microwave)



- eluate of clay or eluates with turbidity after the acidification: ARD with microwave treatment in accordance to DIN ISO 15587-1 of the eluate,
- no digestion of eluates of coarse material without turbidity, to avoid contamination in additional analysis steps,
- Storage until analysis at  $4 \pm 2$  °C,
- the storage time in accordance to ISO 5667-3 (depending on the element 1 to 6 months) is too long. Recommendation: max. 14 days.

### Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)

- Centrifugation immediately after the test if turbidity > 100 FNU. No filtration,
- extract within 24 h or overlaying with extraction agent (then extraction within 72 h after the overlaying)
- storage in amber glass bottles until analysis at  $4 \pm 2$  °C (max 72 h),
- GC-MS according to DIN 38407-F39.

With the optimized analytical methods, an 8-fold determination was performed on two RC materials with and without 50% sand addition. Afterwards the eluates were prepared and delivered to three analytical laboratories for analysis. The results were analyzed statistically. The variations between the materials with and without sand addition were significantly lower than the variations between the results of the different laboratories.

Subsequently an interlaboratory test was conducted with five laboratories, in which two RC materials with and without sand addition (50%) were tested. The materials were to be tested in the laboratories using the optimized column test and the eluates were to be analyzed. Although all of the participating laboratories were certified for the column test according to DIN 19528, some tests were not performed according to the regulations of the standard. This was probably because the most common tests for environmental compatibility are still the batch tests. The request of and experience with column tests is still limited.

The results of the interlaboratory test (without the non-standard tests) were analyzed statistically

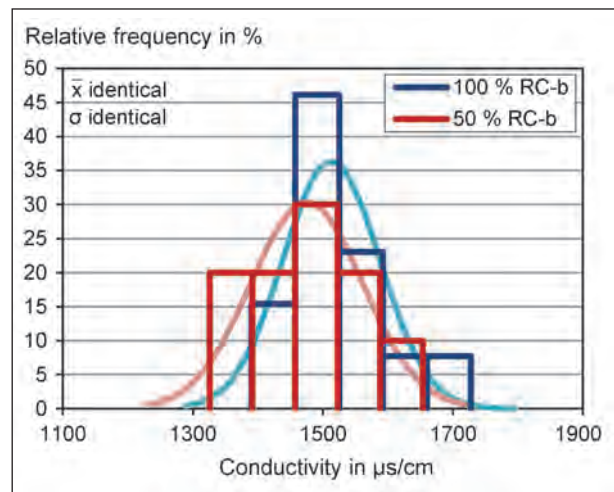


Fig. 5: Comparison of the statistical distributions of the results of analysis of the eluates of RC-b with and without sand addition (50%): electrical conductivity (results from the interlaboratory tests and the 8-fold determination by the RWTH)

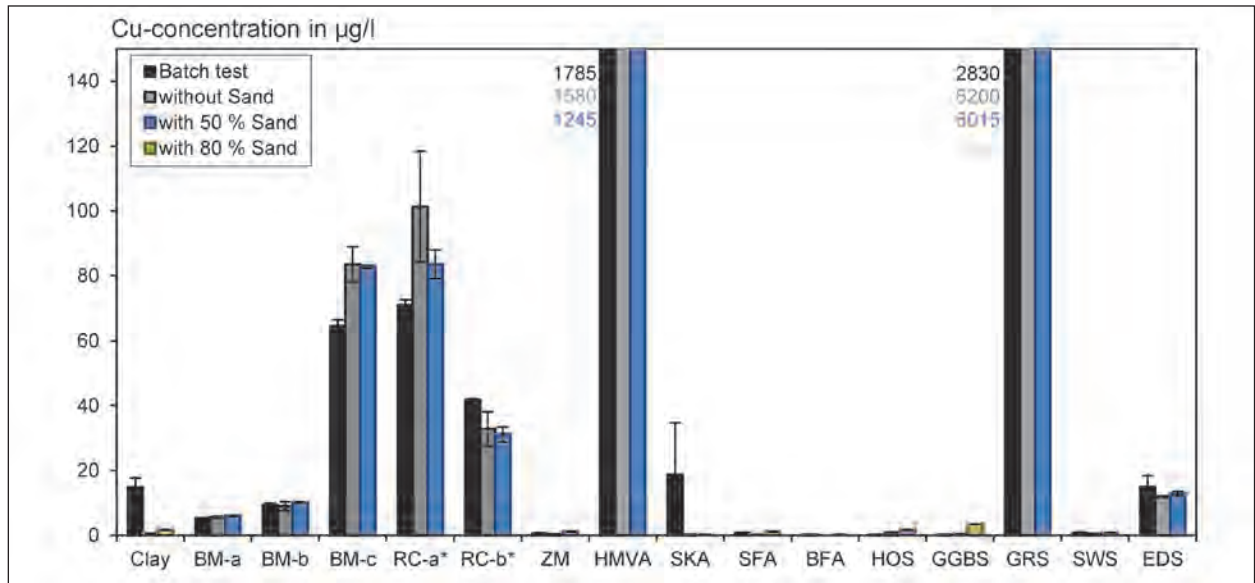
in conjunction with the results of the 8-fold determination by the RWTH. The statistical distributions of most analyzed parameters are equal for the materials with and without sand addition (cf. Figure 5). An exception is vanadium, whose concentration is higher for the materials with 50% sand addition compared to the original materials. Therefore this parameter is judged slightly stricter when sand is used.

Furthermore, 16 different materials with and without sand addition were tested with the column test to validate the optimized procedure. FAs and GGBS were so dense that the water could not flow uniformly through the materials without sand addition. With these materials the column tests were carried out with an amount of 50% and 80% sand. Hardly any difference between the tests of the original materials and with 50% sand was found (cf. Figure 6).

A sand addition of 50% can therefore be used as a standard for the column test, in order to shorten the test time.

## 4 Further issues

Some questions could not be answered within the project. Materials with very low permeability (e.g. wet clay) show preferential flow paths during



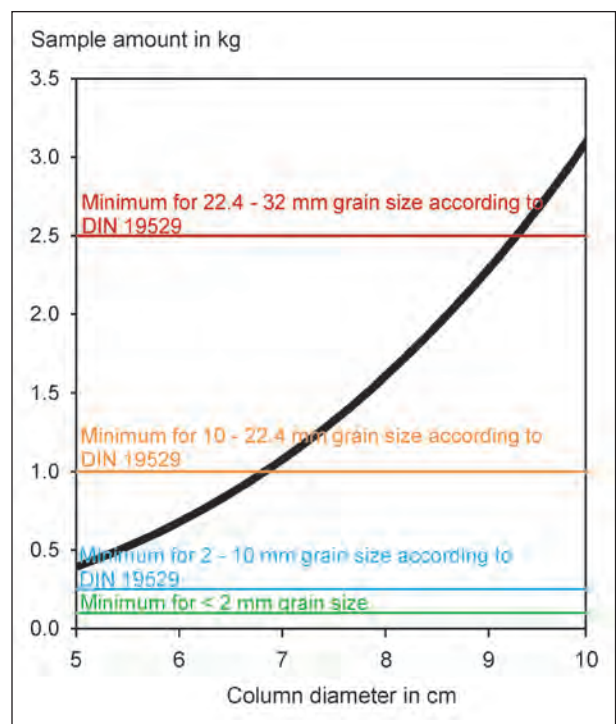
**Fig. 6:** Validation of the process on different materials: copper concentration from the column tests (error indicator: single measurement of the double determination)  
 \* Data from the 8-fold determination by the RWTH, (error indicator: standard deviation)

saturation or percolation, in spite of the 50% sand addition. Such materials are not suitable for the column test. In the CEN/TS 14405:2004, a permeability of  $10^{-8}$  m/s is specified as the lower limit. This seems reasonable. Unfortunately, no limitations of the water permeability of the material are given in DIN 19528.

Hydraulic or latent hydraulic materials react in contact with water. Their elution is dependent on the reaction progress. To study the long-term leaching behavior of the materials, they should be packed in the column in a wet stage and a reaction time should be defined before the test starts.

Some materials (e.g. lignite fly ash) will have a very low permeability after the reaction time. It is questionable whether the column test is suitable for these materials.

Another important point with regard to the reproducibility of the method is the amount of sample. DIN 19528 does not contain requirements concerning the minimum amount of sample in dependence on the maximum aggregate size. A 5 cm column with 50% sand addition and  $L/D = 5$  contains only 300 to 400 g tested material. For comparison: for the batch test according to DIN 19529 a minimum sample amount of 1 kg is required for a material with maximum aggregate size of 16 mm (cf. Figure 7). It is advisable to adopt this requirement in the column test standard to



**Fig. 7:** Sample amount depending on the column diameter in comparison to the requirements of DIN 19529 (batch test). Assumptions: grain density  $2.65 \text{ g/cm}^3$ , porosity 0.4, sand fraction 50%,  $L/D = 5$

consider the heterogeneity of the samples. Consequently, a larger column diameter is recommended. Alternatively, multiple columns might be used. The eluates have to be combined and are analysed as a mixed eluate.

## References

/BMU15/ Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMUB): Verordnung zur Festlegung von Anforderungen für das Einbringen und das Einleiten von Stoffen in das Grundwasser, an den Einbau von Ersatzbaustoffen und für die Verwendung von Boden und bodenähnlichem Material (Mantelverordnung). 3. Arbeitsentwurf 23.07.2015

## Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	13	<b>6</b>	<b>AP3: Optimierung der Analytik und Ermittlung der Prüfstreuung</b> ...	26
<b>2</b>	<b>Stand der Wissenschaft und Technik</b> .....	13	6.1	Optimierung der Analytik .....	26
2.1	Wissenschaftliche Basis für die Versuchsdurchführung von Säulentests .....	13	6.1.1	Allgemeines .....	26
2.2	Analyse der Eluate .....	14	6.1.2	pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Redoxpotenzial .....	26
<b>3</b>	<b>Zielsetzung und Aufbau des Projekts</b> .....	15	6.1.3	Hauptinhaltsstoffe .....	27
<b>4</b>	<b>AP1 : Beschaffung und Aufbereitung der Ausgangsmaterialien</b> .....	15	6.1.4	Spurenelemente .....	27
4.1	Beschreibung der Vorgänge .....	15	6.1.5	PAK .....	35
4.2	Ergebnisse der Charakterisierung der Ausgangsmaterialien .....	17	6.1.6	Empfehlung für Analyse .....	36
<b>5</b>	<b>AP2: Optimierung des Prüfverfahrens</b> .....	18	6.2	Ermittlung der Prüfstreuung mittels 8-fach Bestimmung .....	36
5.1	Allgemeines .....	18	<b>7</b>	<b>AP4 : Laborvergleichstest</b> .....	49
5.2	Abstimmungsversuch und Blindversuche .....	18	<b>8</b>	<b>AP5: Validierung des Verfahrens an unterschiedlichen Materialien</b> ...	66
5.2.1	Blindversuche .....	18	<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b> ...	67
5.2.2	Abstimmungsversuch .....	18	<b>10</b>	<b>Literatur</b> .....	70
5.3	Feststellung des optimalen Sandanteils .....	19	<b>Anhänge</b>		
5.4	Einflussfaktoren: Sättigungsdauer, Verdichtungsmethode und L/D-Verhältnis .....	22	Die Anhänge zum Bericht sind im elektronischen BAST-Archiv ELBA unter:		
5.5	Arbeitsweise für die weiteren Arbeitsschritte .....	25	<a href="http://bast.opus.hbz-nrw.de">http://bast.opus.hbz-nrw.de</a> abrufbar.		
5.6	Sonstige Aspekte .....	25			
5.6.1	Sehr dichtes Material .....	25			
5.6.2	Hydraulische Materialien .....	25			
5.6.3	Probemenge .....	26			



## 1 Einleitung

Zur Beurteilung der Umweltverträglichkeit von mineralischen Abfällen und Nebenprodukten bei der Verwendung in technischen Bauwerken im Straßen- und Erdbau soll eine Bundesverordnung erstellt werden. Derzeit liegt die sog. Mantelverordnung im Entwurf (Juli 2015) vor /Bun15/. Der Artikel 2 ist die Ersatzbaustoffverordnung. Dieser Verordnungsentwurf sieht einen ausführlichen Säulenversuch entsprechend DIN 19528: 2009-01 zur Charakterisierung und eine erweiterte Fremdüberwachung des Auslaugverhaltens vor. Im Rahmen der turnusmäßigen werkseigenen Produktionskontrolle und Fremdüberwachung können Schütteltests (DIN 19527 und DIN 19529) oder Säulenkurztests im Wasser/Feststoff-Verhältnis 2:1 eingesetzt werden. Da sich in der praktischen Anwendung gezeigt hat, dass feinkörnige Materialien z. T. schlecht perkolierbar sind, ist eine Quarzsandzumischung von 80 % sowohl in DIN 19528 als auch im Entwurf der Ersatzbaustoffverordnung /Bun15/ vorgesehen. Es wird davon ausgegangen, dass sich Gleichgewichtskonzentrationen einstellen und somit die Zumischung des Sandes für das Eluat irrelevant ist. Zielsetzung dieses Projekts ist es, diese Annahme für unterschiedliche Baustoffe zu überprüfen. Falls die Sandbeimischung die Ergebnisse nicht beeinflusst, wäre es möglich, auch gröbere Materialien unter Sandbeimischung zu untersuchen, auch wenn diese Materialien aufgrund guter Perkolierbarkeit generell keiner Sandbeimischung bedürfen. Dies hätte den Vorteil, dass u.a. eine Verkürzung der Versuchslaufzeit entsteht, da die Fließgeschwindigkeiten bei Sättigung und Perkolation gemäß Ersatzbaustoffverordnung /Bun15/ anhand der Porosität des ganzen Gemischs berechnet werden, während das zu erreichende Wasser/Feststoff-Verhältnis sich allein auf das zu prüfende Material bezieht. Dies führt dazu, dass viel geringere Wassermengen mit ähnlicher Fließgeschwindigkeit durch die Säule gepumpt werden müssen. Bei 80 % Sandzumischung reduziert sich die Perkulationszeit auf 20 %.

## 2 Stand der Wissenschaft und Technik

### 2.1 Wissenschaftliche Basis für die Versuchsdurchführung von Säulentests

Die Einführung des Säulenversuchs zur Beurteilung von körnigen Materialien ist ein Resultat des BMBF-Förderschwerpunkts „Sickerwasserprognose“. In dem Förderschwerpunkt wurden in verschiedensten Projekten Säulen- und Lysimeterversuche durchgeführt und die wesentlichen Einflussfaktoren herausgearbeitet. Im Vergleich zum Schütteltest wurde dem Säulenversuch eine bessere Reproduzierbarkeit bescheinigt /Sus08/. Basierend auf den Ergebnissen des Förderschwerpunkts wurde im Vergleich zum damals bereits vorliegenden europäischen Normentwurf DIN CEN/TS 14405:2004 die Versuchslaufzeit wesentlich kürzer gewählt. Eine Kontaktzeit von 5 Stunden wurde für die Gleichgewichtseinstellung als ausreichend angesehen.

Im Jahr 2008 wurde ein Bericht zu Ringversuchen zur Validierung der Normen DIN 19528 (Säulenversuch) und DIN 19529 (Schütteltest) von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) veröffentlicht /Kal08/. 53 Labore haben an den Ringversuchen teilgenommen. Ein Bodenmaterial, ein Bauschutt, eine Hausmüllverbrennungsgasche und eine Stahlwerksschlacke wurden in den Ringversuchen untersucht. Leider wurde kein schwer perkolierbares Material mit aufgenommen und somit auch keine Sandzumischung verwendet.

Die Sandzumischung erleichtert die Durchführung des Säulenversuchs mit schwer perkolierbarem Material. Wenn das Verfahren auf alle ungebundenen, körnigen Materialien übertragen werden soll, ist zu beachten, dass die Streuung der Ergebnisse des Säulenversuchs mit der Korngröße steigt /Kal08/. Bei den Schütteltests werden daher mit steigendem Größtkorn höhere Einwaagen vorgegeben (s. DIN 19527 und DIN 19529). Bei der Mischung eines Materials mit einem Größtkorn von 32 mm mit 80 M.-% Sand entspricht die Menge des Materials selbst bei Verwendung des größten Säulendurchmessers von 10 cm nur ungefähr 50 % des in DIN 19529 angegebenen Mindest-Materialgehalts. Dies könnte zu verstärkten Versuchsstreuungen führen.



Ein weiteres Problem in der praktischen Durchführung ist die Eluatmenge. Nach DIN 19528 können Säulen mit einem Mindestdurchmesser von 5 cm und der vierfachen befüllten Länge (20 cm) verwendet werden. Unter diesen Randbedingungen beträgt die Eluatmenge bei 80 M.-% Sandzumischung und  $L/S = 2$  nur noch etwa 200 ml. Dies ist für die Analyse von organischen und anorganischen Parametern zu wenig. Würde die Sandmenge bspw. auf 50 % verringert, so ergäben sich etwa 500 ml Eluat. Für die Analyse der PAK benötigt man bei niedriger Bestimmungsgrenze etwa 1.000 ml. Hierfür wären somit zwei kleine Säulen erforderlich, bei 80 M.-% Sandzumischung fünf. Die Eluate der kleinen Säulen müssten dann vereint und so ein Mischeluat erzeugt werden.

Ferner ist noch nicht sicher, ob die Aufsättigungs- und Kontaktzeiten für eine Gleichgewichtseinstellung ausreichen bzw. ob Verdünnungseffekte auftreten, da grobkörnige Materialien tendenziell längere Zeit für eine Gleichgewichtseinstellung brauchen als feinkörnige. Bei alkalischen Materialien (wie z. B. Schlacken, Aschen und Bauschutt) muss gewährleistet sein, dass sich der pH-Wert des Eluats durch die Sandzumischung nicht wesentlich verändert. Zahlreiche Untersuchungen belegen, dass die Löslichkeit diverser Schwermetalle erheblich vom pH-Wert beeinflusst wird (z. B. /Spr88/, /Slo01/, /Bra11a/). Verändert sich der pH-Wert, so verschiebt sich die Gleichgewichtskonzentration und das Elutionsverhalten verändert sich. Neben einer Verringerung der Alkalität weist auch eine niedrigere elektrische Leitfähigkeit auf eine Verdünnung hin.

Wenn eine Sandzumischung für schwer perkolierbare sowie gut perkolierbare Materialien einheitlich festgelegt werden soll, muss der Sandanteil so festgelegt werden, dass dieser einerseits eine genügende Wasserdurchlässigkeit der bindigen Materialien gewährleistet und andererseits ein ausreichender Materialgehalt der grobkörnigen Materialien für ein reproduzierbares Ergebnis bestehen bleibt. Außerdem muss sichergestellt werden, dass keine Verdünnungseffekte und keine pH-Wert Änderungen durch die Sandzumischung auftreten.

Ein weiteres Problem ergibt sich aus Trübungen im Eluat. Laut /Kal08/ wurde ein signifikanter Zusammenhang zwischen der Trübung und einigen PAK-Einzelverbindungen nachgewiesen. In den Ringversuchen traten beim Bodenmaterial in den verschiedenen Laboren unterschiedliche Trübungen

auf /Kal08/. Dies könnte auf eine unterschiedliche Verdichtung zurückzuführen sein. In DIN 19528 werden drei Verdichtungsmethoden in Anhang E informativ vorgegeben. Die drei Verfahren sind sehr unterschiedlich. Der Einfluss der Verdichtung auf die Trübung bzw. die Freisetzen umweltrelevanter Parameter (insbesondere PAKs) ist noch nicht abschließend untersucht.

## 2.2 Analyse der Eluate

Für die Analyse der Eluate werden etablierte Verfahren verwendet, allerdings sind einige Besonderheiten zu beachten, da neben den zu analysierenden Spurenelementen oder organischen Schadstoffen häufig weitere Stoffe wie Alkalien, Calcium und Chlorid in hohen Konzentrationen enthalten sind. Diese Stoffe können das Ergebnis erheblich verfälschen. So trat in den Ringversuchen eine größere Analysestreuung auf als bei der Analyse der aus Salzen bzw. PAK-Einzelverbindungen künstlich hergestellten Referenzlösungen. Nach /Kal08/ traten bei der Präparation der Eluate insbesondere für die PAK-Analytik oft Fehler auf.

Auch bei Schwermetallen können erhebliche Analysestreuungen auftreten. Im Rahmen eines Laborvergleichstests wurde ein Eluat von monolithischem Beton von sieben Prüflaboren analysiert, /Bra11b/. Die Vergleichsstandardabweichungen lagen z. T. bei über 100 %. Bei der Elution von Betonbruch, einem wesentlichen Bestandteil von RC-Material, werden noch höhere Gehalte an störenden Ionen im Eluat auftreten, sodass die Reproduzierbarkeit beeinträchtigt ist. Durch eine Optimierung der Analytik kann die Zuverlässigkeit ggf. verbessert werden.

Im Rahmen eines Forschungsprojekts in Zusammenarbeit zwischen dem Verein Deutscher Zementwerke e. V. (VDZ), dem ibac und dem Zentralinstitut für Engineering, Elektronik und Analytik, Analytik (ZEA-3) des Forschungszentrums Jülich wurde ein Analysekonzept für Eluate zementgebundener Baustoffe erarbeitet, das im Wesentlichen auf die Methoden ICP-OES und ICP-MS zurückgreift /Hor14/. Für die meisten Spurenelemente wird aufgrund der niedrigeren Bestimmungsgrenzen die ICP-MS favorisiert, es ist jedoch zu beachten, dass mit Interferenzen zu rechnen ist. Eine Zusammenstellung möglicher störender Ionen, die sich im Plasma bilden können, ist in Tabelle A1 im Anhang A gegeben. Ggf. sind Matrixanpassungen

bei der Kalibrierung oder Standardadditionen zur Kontrolle erforderlich.

Neben den Interferenzen können Fehler durch zu lange Lagerungszeiten der Eluate entstehen. Die Vorgaben der DIN EN ISO 5667-3 für die Lagerungsdauer (je nach Stoff ein bzw. sechs Monate) sind deutlich zu lang, insbesondere wenn unmittelbar vor der Analyse nochmals filtriert wird. Dies ist in einigen Laboren üblich, da sonst z. B. im Zerstäuber Verstopfungen auftreten können. Alternativ können die Eluate vor der Analyse aufgeschossen werden, die Wirksamkeit des Aufschlusses muss jedoch überprüft werden.

### 3 Zielsetzung und Aufbau des Projekts

Das Ziel dieses Projekts ist die Belastbarkeit des Säulenversuchs mit Sandzumischung zu überprüfen und ggf. diese Arbeitsweise auf grobkörnige Materialien zu erweitern. Hierdurch kann die Prüfdauer reduziert werden. Offene oder nicht eindeutige geregelte Punkte der Norm DIN EN 19528: 2009-01 sollten präzisiert werden, ggf. erforderliche Änderungen festgestellt werden.

Die o. g. Fragestellung wurde in fünf Arbeitspaketen bearbeitet:

1. Beschaffung und Aufbereitung der Ausgangsmaterialien: 16 unterschiedliche Baustoffe, die in der Ersatzbaustoffverordnung (EBV) benannt sind und für die der Säulenversuch angewendet werden soll, wurden für die Laborversuche des Projekts gesammelt. Diese Materialien wurden homogenisiert und mittels Sieblinienbestimmung, Königwasseraufschluss und Schütteltest ( $W/F = 2$ ) charakterisiert.
2. Optimierung des Prüfverfahrens: Der Einfluss der Sandzumischung auf die Elution von sowohl schwer als auch gut perkolierbaren Materialien wurden bestimmt. Die Vorgaben der Norm DIN 19528 wurden überprüft und praxisnahe Konkretisierungen der Norm vorgenommen. Die Einflussfaktoren (Sättigungsdauer, Verdichtungsmethode und L/D-Verhältnis) wurden am Säulenversuch überprüft und der optimale Sandanteil sowie die optimierte Arbeitsweise für alle weiteren Laborversuche festgelegt.
3. Optimierung der Analytik und Ermittlung der Prüfstreuung: Die Probenaufbereitung und

Analyse wurden optimiert. Anschließend wurde eine 8-fach-Bestimmung an zwei Materialien mit und ohne Sandzumischung durchgeführt. Die Eluate der 8-fach-Bestimmung wurden von zwei bzw. drei Analyselaboren analysiert. Die Vergleichs- und Wiederholstandardabweichung der Analysenlabore sowie die Unterschiede infolge der Sandzumischung wurden statistisch ausgewertet.

4. Laborvergleichstest: Zwei RC-Materialien und ein Quarzsand wurden fünf verschiedenen akkreditierten Laboratorien zugesandt. Dort wurden die Materialien nach den erarbeiteten Vorgaben zur Durchführung und Analyse (AP2 und AP3) in Doppelbestimmung jeweils mit und ohne Sandzumischung (50 %) untersucht. Die Ergebnisse wurden statistisch ausgewertet, um die Unterschiede infolge der Sandzumischung und die Streuungen zwischen die Laboren darzustellen.
5. Validierung des Verfahrens an unterschiedlichen Materialien: Der optimierte Säulenversuch (s. AP2 und AP3) wurde an 16 ausgewählten Materialien jeweils mit und ohne Sandzumischung durchgeführt. Die Eignung der Sandzumischung wurde somit an sehr unterschiedlichen Materialien überprüft.

## 4 AP1: Beschaffung und Aufbereitung der Ausgangsmaterialien

### 4.1 Beschreibung der Vorgänge

In Tabelle 1 sind die in der Ersatzbaustoffverordnung (EBV) benannten Materialien zusammengefasst, für die der Säulenversuch angewendet werden soll. In Deutschland werden ca. 240 Mio. Tonnen mineralische Abfälle jährlich erzeugt /Wag08/. Davon sind ca. 58 % Boden und Steine, ca. 30 % Bauabfall und Straßenaufbruch, ca. 6 % Aschen und Schlacken aus Verbrennungsprozessen, ca. 3 % Hochofenschlacke sowie ca. 3 % Stahlwerksschlacke. Für die Untersuchungen innerhalb des Projektes erfolgte eine repräsentative Auswahl von 16 Materialien, die das Spektrum der in der Ersatzbaustoffverordnung genannten Materialien repräsentativ abbildet. Die Auswahl der zu untersuchenden Materialien ist in Tabelle 2 dargestellt.

Nr.	Materialien nach EBV	Klassen
1	Hochofenstüchschlacke (HOS)	HOS-1, HOS-2
2	Hüttensand (HS)	HS*
3	Stahlwerksschlacke (SWS)	SWS-1*, SWS-2, SWS-3
4	Edelstahlschlacke (EDS)	EDS-1*, EDS-2, EDS-3
5	Gießerei-Kupolofenschlacke (GKOS)	GKOS
6	Kupferhüttenmaterial (CUM)	CUM-1*, CUM-2, CUM-3
7	Gießereirestsand (GRS)	GRS-1, GRS-2
8	Schmelzkammergranulat (SKG)	SKG*
9	Steinkohlenkesselasche (SKA)	SKA
10	Steinkohlenflugasche (SFA)	SFA
11	Braunkohlenflugasche (BFA)	BFA
12	Hausmüllverbrennungsasche (HMVA)	HMVA-1, HMVA-2
13	Recycling-Baustoff (RC)	RC-1*, RC-2, RC-3
14	Bodenmaterial (BM)	BM-0*, BM-1*, BM-2, BM-3
15	Baggergut (BG)	BG-0, BG-1, BG-2, BG-3
16	Gleisschotter (GS)	GS-0*, GS-1*, GS-2, GS-3
17	Ziegelmaterial (ZM)	-

\* nach § 18 und § 19 der EBV sind keine schädlichen Auswirkung auf Mensch und Umwelt zu erwarten /Bun15/

Tab. 1: Materialien, die in der Ersatzbaustoffverordnung geregelt werden sollen /Bun15/

Beschreibung der Gruppe	Anzahl der Materialien	Materialien
Boden und Steine	4	Ton, BM-a, BM-b, BM-c
Bauabfall und Straßen-aufbruch	3	RC-a, RC-b, ZM
Aschen und Schlacken aus Verbrennungsprozessen	2	HMVA, SKA
	2	SFA, BFA
Hochofenschlacke	2	HOS, HSM
Gießereirestsand	1	GRS
Stahlwerksschlacke	1	SWS
Edelstahlschlacke	1	EDS

Tab. 2: Auswahl der zu untersuchenden Materialien

Die Herkunft der Materialien ist in Tabelle A2 im Anhang A zusammengestellt. Die gesammelten Materialien wurden zunächst aufbereitet. Eine

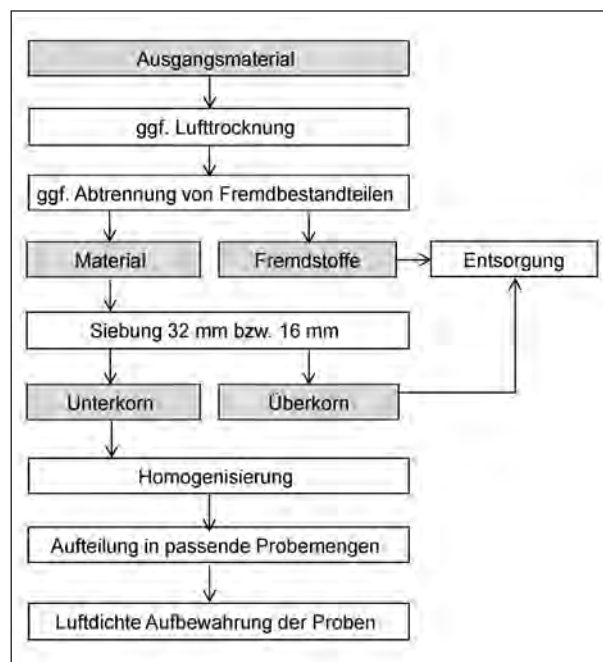
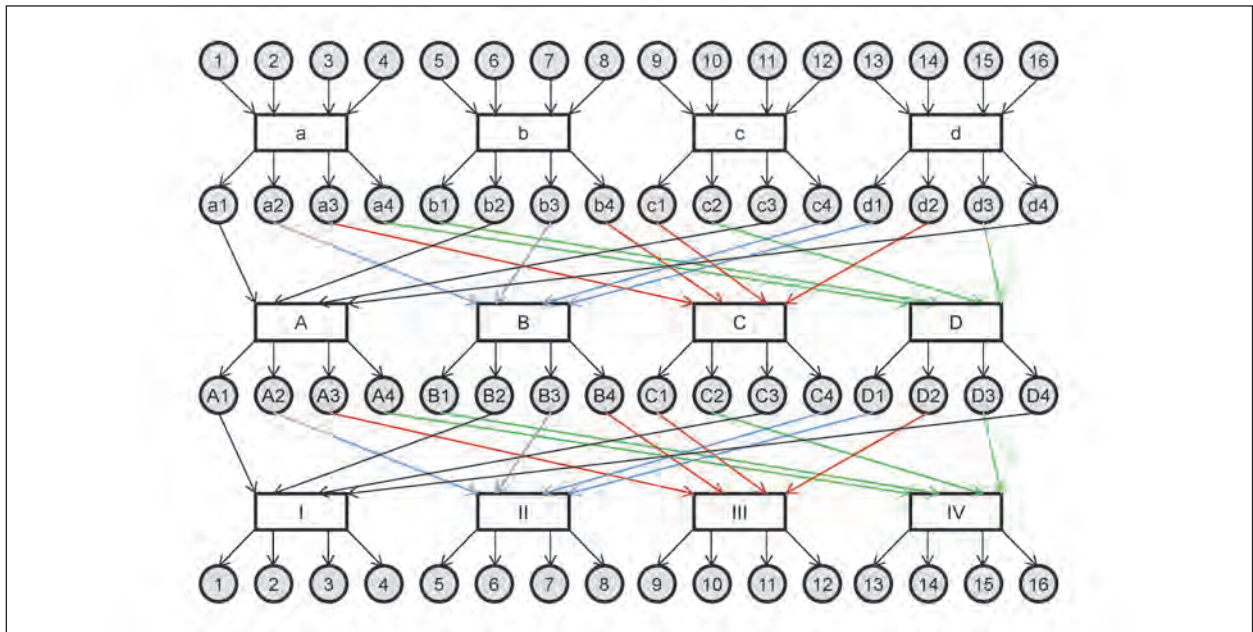


Bild 1: Aufbereitungsverfahren der Ausgangsmaterialien

Übersicht der Aufbereitung ist in Bild 1 dargestellt. Die Materialien wurden i. d. R im Originalzustand, d. h. mit dem ursprünglichen Wassergehalt untersucht. Wenn ein Material, wie z. B. Ton, in feuchtem Zustand nicht aufbereitet werden konnte, wurde das Material zunächst bei 40 °C luftgetrocknet. Einige Materialien (z. B. Hausmüllverbrennungsasche) erfordern eine Abtrennung von metallischen Fremdstoffen mit Magnetscheider und Wirbelstromscheider. Dies wurde in der (HMVA-) Aufbereitungsanlage durchgeführt. Die metallfreie Fraktion wurde an das ibac geliefert. Anschließend wurde eventuell vorhandenes Überkorn (> 32 mm, für Arbeitspakete 2-4 > 16 mm) abgesiebt und entsorgt. Die weiteren Fremdstoffe, wie z. B. Kunststoffe und Glas, wurden bei der Siebung händisch aussortiert. Zur Vereinfachung der Aufbereitung wurde auf eine Zerkleinerung des Überkorns verzichtet.

Zur Homogenisierung des gesiebten Materials wurde das Cross-Riffing-Verfahren eingesetzt. Die Durchmischung erfolgte jeweils im Betonmischer. Ein Beispiel des Homogenisierungsverfahrens mit 16 Teilmengen ist in Bild 2 dargestellt.

Nach der Homogenisierung werden die zu untersuchenden Materialien in kleine Probemengen aufgeteilt und luftdicht verpackt. PAK-freie Materialien wurden in Portionen von 3 bis 5 kg aufgeteilt und in PE-Tüten luftdicht eingeschweißt. PAK-haltige



**Bild 2:** Homogenisierung nach Cross-Riffling-Verfahren – ein Beispiel von RC-a

Materialien wurden in mit PTFE-Glasgewebefolien beschichteten 10 l Weißblecheinern gelagert. Die Abdichtung erfolgt mit dem Deckel, einem Dichtungsring und einem Spanning.

Zur Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften wurde die Sieblinie nach DIN ISO 11277 bestimmt. Abweichend von dem in DIN ISO 11277 vorgegebenen Sedimentationsversuch wurden die feinen Bestandteile bei den Materialien mit mehr als 20 M.-% kleiner 63 µm mittels Lasergranulometrie untersucht. Die Sieblinie der pulverförmigen Materialien, SFA, BFA und HSM, wurden mit der Luftstrahlisierung in Anlehnung an DIN EN 933-10 und der Lasergranulometrie bestimmt. Die chemische Zusammensetzung wurde als Oxid-Zusammensetzung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt. Zur Abschätzung der Umweltverträglichkeit wurden die Feststoffgehalte mittels Königwasseraufschluss mit Rückfluss nach DIN EN 16174:2012 bestimmt und Schütteltests nach DIN 19529 bzw. DIN 19527 (W/F = 2) in Doppelbestimmung durchgeführt.

Die untersuchten Parameter in den Feststoffen sind die anorganischen umweltrelevanten Parameter Antimon, Arsen, Barium, Blei, Bor, Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer, Nickel, Molybdän, Quecksilber, Selen, Thallium, Vanadium und Zink sowie Chlorid, Cyanid und Sulfat. An den Böden wurden zusätzlich TOC, EOX, Kohlenwasserstoffe (C10 bis C40) und PAK<sub>16</sub> ermittelt. In den Eluaten

aus den Schütteltests wurden neben der Konzentration der Spurenelemente der pH-Wert, die elektrische Leitfähigkeit und ggf. das Redoxpotenzial sowie Natrium-, Kalium- und Calciumkonzentration bestimmt. An den Eluaten der Böden wurden zusätzlich DOC, PAK<sub>15</sub> und Nitrat gemessen.

## 4.2 Ergebnisse der Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

Fotos der homogenisierten Proben befinden sich in Bildern B1 bis B6 im Anhang B. Die Ergebnisse der Sieblinienbestimmung analog DIN ISO 11277 bzw. DIN EN 933-10 werden in Tabelle A3 im Anhang A gelistet und in Bild B7 bis Bild B13 im Anhang B dargestellt. Die chemische Zusammensetzung der Materialien ist in Tabelle A4 im Anhang A dargestellt. Die Gehalte der Spurenelemente und der organischen Parameter sind in Tabelle A5 und A6 im Anhang A zusammengestellt. Die Ergebnisse der Schütteltests nach DIN 19529 bzw. DIN 19527 sind in Tabelle A7 bis A15 im Anhang A gelistet und den vorgeschlagenen Grenzwerten der Ersatzbaustoffverordnung (Entwurf Juli 2015) gegenübergestellt. In den Tabellen ist bei Konzentrationen, die unter der Bestimmungsgrenze lagen, „< Bestimmungsgrenze“ eingetragen. Die Nachweisgrenzen wurden vom Analytelabor nicht angegeben.



## 5 AP2: Optimierung des Prüfverfahrens

### 5.1 Allgemeines

In diesem Arbeitspaket wurde der Einfluss der Sandzumischung auf die Elution von schwer sowie gut perkolierbaren Materialien bestimmt, praxisnahe Konkretisierungen in der Norm DIN 19528 vorgenommen und die Arbeitsweise des Säulenversuchs optimiert. Die Optimierung der Arbeitsweise erfolgte in Abstimmung zwischen zwei Laboratorien. Für die Optimierung wurden ein bindiger Boden (Ton) und ein gut durchlässiges RC-Material, RC-a, verwendet. Das Größtkorn wurde auf 16 mm begrenzt, da der Innendurchmesser der Säule von Labor B 50 mm beträgt und nach DIN 19528 das Größtkorn höchstens halb so groß wie der Säulendurchmesser sein soll.

### 5.2 Abstimmungsversuch und Blindversuche

#### 5.2.1 Blindversuche

Zur Überprüfung der Blindwerte der Versuchseinrichtungen und des zugegebenen Sands wurden Blindversuche am Labor A in Säulen mit 10 cm Durchmesser durchgeführt. Dabei wurden PMMA- und Glas-Säulen (s. Bild B14 im Anhang B) getestet. PMMA wurde ausschließlich zur Untersuchung der anorganischen Parameter verwendet. Die Materialien, die organische Schadstoffe enthalten oder hohe TOC-Gehalte haben, wurden mit Glas-Säulen und Glasleitungen untersucht.

Beim Säulenversuch wird unter und über dem zu prüfenden Material jeweils eine ca. 2 cm dicke Schicht aus Filtersand eingebaut (insgesamt 4 cm). Im Rahmen des Projekts wurde ein gewaschener Quarzsand, mit Körnung 0,7/1,2 mm verwendet, der später auch als Zumischung zu den zu prüfenden Materialien eingesetzt wurde. Zuerst wurden Säuleneinrichtungen mit 4 cm Filtersand untersucht, um die Blindwerte, die sich in jedem Versuch ergeben zu ermitteln. Anschließend wurde die Sandmenge erhöht, um den Austrag aus dem Sand bei einer Sandzumischung zum Material zu erfassen. Da einige Materialien, wie z. B. RC, Schlacken und Aschen, alkalisch sind und der pH-Wert einer der entscheidenden Faktoren für die Elution ist, wurde zusätzlich je ein Versuch mit Natronlauge und Calciumhydroxid-Lösung als Eluent durch-

Füllhöhe der Säule (maximal 40 cm) und Eluent	PMMA-Säule	Glas-Säule
4 cm Sand + deionisiertes Wasser	X	X
20 cm Sand+ deionisiertes Wasser	X	-
40 cm Sand + deionisiertes Wasser	X	-
40 cm Sand + Na-Lauge	X	-
40 cm Sand + Ca-Lauge	X	-

Tab. 3: Übersicht der Blindversuche

geführt. So wurde der Austrag aus dem Sand bei hohem pH-Wert geprüft. Eine Übersicht der Blindversuche ist in Tabelle 3 dargestellt.

Die Analyseergebnisse sind in Tabelle A16 und Tabelle A17 im Anhang A erfasst. Aus der Versuchseinrichtung und dem Sand wurden Sulfat (bis 5,5 mg/l), Blei (bis 3,5 µg/l), Kupfer (bis 7 µg/l) und Vanadium (bis 1 µg/l) ausgelaugt. Die Konzentrationen der organischen Parameter lagen durchgehend unter den Bestimmungsgrenzen. Chrom, Molybdän und Selen stammen aus den angewendeten Laugen. Es wurden keine Kontaminationen infolge des Sandes festgestellt, Bei den weiteren Versuchen wurden die Blindwerte nicht abgezogen.

#### 5.2.2 Abstimmungsversuch

Zur Feststellung möglicher Unterschiede in der Versuchsdurchführung bei verschiedenen Laboratorien wurde ein Abstimmungsversuch an der RWTH und bei der Wessling GmbH durchgeführt. Jedes Labor hat einen Blindversuch mit 4 cm Filter-Sand und einen Säulenversuch an einem Gemisch aus 20 % Ton und 80 % Sand in Doppelbestimmung durchgeführt. Labor A verwendete Plexiglas (PMMA) Säulen mit Innendurchmesser 10 cm. Die Anschlüsse und sämtliche Schlauchleitungen waren aus Kunststoff (vgl. Tabelle 4). Labor B verwendete Glassäulen mit 5 cm Durchmesser. Die Anschlüsse waren entweder aus PTFE oder mit PTFE beschichtet. Das Material wurde beim Labor A mit einem Fallgewicht verdichtet und beim Labor B lose eingefüllt. Die Materialmenge, die Porosität und die Versuchsdauer waren unterschiedlich (s. Tabelle 5). Blindversuche wurden mit den mit Wasser gefüllten Säulen mit 4 cm Filtersand durchgeführt. Die Fließgeschwindigkeit und die Versuchsdauer wurden entsprechend den Versuchen mit Material eingestellt. Alle Eluate des Abstimmungsversuchs wurden in Labor B aufbereitet und analysiert. Die Eluate aus den Säulenversuchen an

Parameter			Labor A	Labor B
Säule	Material	-	Plexiglas (PMMA)	Glas
	Durchmesser	cm	10	5
	max. Fülllänge	cm	ca. 40	ca. 30
Material des Schlauchs		-	Kunststoff ohne Weichmacher	PTFE
Material des Deckels		-	PVC	Mit PTFE Einlage
Pumpe		-	Kolbenpumpe	Mehrkanal-Schlauchpumpe

Tab. 4: Gegenüberstellung der Säuleneinrichtungen von zwei Laboratorien

Parameter			Labor A	Labor B
Fülllänge		cm	ca. 40	28
L/D		-	ca. 4	ca. 6
Schichtdicke des Filtersands		cm	2	1
Verdichtung	Methode	-	Gewicht-freifall	lose
	Fallgewicht	g	500	-
		g/cm <sup>2</sup>	6,4	-
	Fallhöhe	cm	20	-
	Fallanzahl	-	25	-
Schichtdicke		cm	ca. 5	-
Material-menge	Gesamt	g	ca. 5.000	ca. 800
	Ton	g	ca. 1.000	ca. 160
Rechnerische Porosität		-	0,38	0,44
Fließge-schwin-digkeit	Sättigung	ml/min	ca. 9	ca. 2
	Perkolation	ml/min	ca. 3,6	ca. 0,75
Dauer der Perkolation		h	ca. 9	ca. 7
Eluatmenge		ml	ca. 2.000	ca. 310

Tab. 5: Gegenüberstellung der Durchführung in zwei Laboratorien

Ton sind trüb. Daher wurden sie zentrifugiert. Zur Bestimmung der Konzentrationen von anorganischen Parametern wurden die Wasserproben zusätzlich mit 0,45 µm PTFE-Filter filtriert. Zur Konservierung für die Analyse mittels ICP-MS wurden die filtrierten Proben angesäuert. Bei den Eluaten aus den Säulenversuchen an Ton trat ein Bodensatz nach dem Ansäuern auf. In den Vorversuchen wurden die Proben unmittelbar vor der Messung dekantiert. Im Arbeitspaket 3 wurden unterschiedliche Aufschlüsse getestet, mit denen der Bodensatz wieder in Lösung gebracht wurde (s. Kapitel 6.1.4).

Die Ergebnisse sind in Tabelle A18 und Tabelle A19 im Anhang A zusammengefasst. Bei den Blindversuchen des Abstimmungsversuchs mit 5 cm Säulen am Labor B wurden Bor, Kalium und Calcium in sehr geringer Konzentration (0,1-0,2 mg/l) im Eluat gefunden. Die Stoffe wurden wahrscheinlich aus dem Sand ausgelaugt. Geringe Natrium-Konzentrationen (0,1-0,2 mg/l) traten bei der PMMA-Säule auf. Die Bestimmungsgrenze der Spurenelemente betrug bei dem Vorversuch i. d. R. 5 µg/l. Die Spurenelement-Konzentrationen lagen bei den Blindversuchen unter der Bestimmungsgrenze. Bei den Versuchen mit Material (20 % Ton + 80 % Sand) konnte kein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Laboratorien festgestellt werden. Demnach haben die Materialmenge, der Säulendurchmesser, das L/D-Verhältnis, die Verdichtungsmethode sowie die Versuchsdauer keinen Einfluss auf die Elution von Ton. Aufgrund der hohen Feinheit der Tonpartikel stellt sich offenbar in kurzer Zeit die Gleichgewichtskonzentration ein. Für den Parameter Bor wurden im Säulenversuch an dem Ton-Sand-Gemisch geringere Konzentrationen gefunden als im Blindversuch, somit wird Bor von dem Ton eher adsorbiert und nicht freigesetzt (s. Tabelle A18 im Anhang A).

### 5.3 Feststellung des optimalen Sandanteils

Wie im Kapitel 2.1 dargelegt, bestehen Zweifel, ob eine Sandzumischung von 80 % für alle relevanten Materialien praktikabel ist. Daher wurde in diesem Arbeitspaket zuerst der Sandanteil variiert. Die beiden ausgewählten Materialien, Ton und RC-a, wurden mit unterschiedlichen Sandanteilen vermischt und in Säulenversuchen ausgelaugt. Es war eine Zumischung festzulegen, die sicherstellt, dass einerseits die Wasserdurchlässigkeit von bindigen Materialien ausreicht und andererseits ein Mindestmaterialgehalt zur Sicherstellung der Reproduzierbarkeit bei den grobkörnigen Materialien vorliegt (vgl. Kapitel 2.1). Für jede Zusammensetzung wurde mindestens eine Doppelbestimmung durchgeführt. Betrachtet wurden der pH-Wert, die elektrische Leitfähigkeit, die Calcium-Konzentration und die Konzentration von Spurenelementen. In diesem Arbeitspaket wurden nur die anorganischen Parameter berücksichtigt, da die Materialien kaum PAK enthalten (vgl. Kapitel 4.2). Das Versuchsprogramm wird in Tabelle 6 dargestellt.



Sandanteil	Labor A		Labor B	
	RC-a	Ton	RC-a	Ton
0 %	X	(X)*	X	(X)*
20 %	X	(X)*	-	-
40 %	X	(X)*		
50 %	-	X	X	X
60 %	X	X	-	-
80 %	X	X	X	X

\* Das Material war zu dicht, sodass das Wasser nicht gleichmäßig über dem gesamten Durchschnitt durchsickern konnte

Tab. 6: Versuchsprogramm zur Optimierung des Sandanteils

Wenn Ton mit weniger als 50 % Sand gemischt wurde, konnte der Säulenversuch nicht korrekt durchgeführt werden, da das Wasser das schwach durchlässige Material nicht gleichmäßig über den gesamten Querschnitt durchsickerte. Während der Sättigung wurde zuerst Druck in der Säule aufgebaut, dann floss Wasser an Stellen mit höherer Durchlässigkeit durch. Die Fließgeschwindigkeit auf diesen präferentiellen Fließwegen war erhöht und feine Partikel wurden ausgewaschen (siehe Bild 3). Die präferenziellen Fließwege führen zu einem Minderbefund. Auch durch eine intensive Verdichtung war die ungleichmäßige Durchströmung nicht zu vermeiden (vgl. auch Kapitel 5.6 zum Einbau von nassem Ton). Daher wurde bei Ton auf Versuche mit weniger als 50 % Sandzumischung verzichtet.

Die Analyseergebnisse der Versuche zur Optimierung des Sandanteils sind in Tabelle A20 bis Tabelle A24 in Anhang A gelistet. pH-Werte, Leitfähigkeiten und Redoxpotenziale der Eluate wurden im Labor A vor und unmittelbar nach der Aufbereitung (ggf. Zentrifugierung und Filtration) gemessen. Die Daten der unbehandelten Proben sind in den Tabelle A21 und Tabelle A23 im Anhang A enthalten. Die drei Parameter wurden durch Zentrifugieren und Filtrieren nicht wesentlich beeinflusst.

Unter Berücksichtigung der Messstreuungen wurden bei beiden Materialien keine deutlichen Änderungen der pH-Werte bei variierendem Sandanteil beobachtet (s. Bild 4). Die Eluate aus Recycling-Material (RC-a) sind alkalisch, die pH-Werte liegen bei etwa pH 12. Die pH-Werte der Eluate aus Ton liegen in dem neutralen Bereich (pH 6 bis 8).

Bei RC-a blieb die elektrische Leitfähigkeit bis etwa 40 % Sandzumischung nahezu unverändert

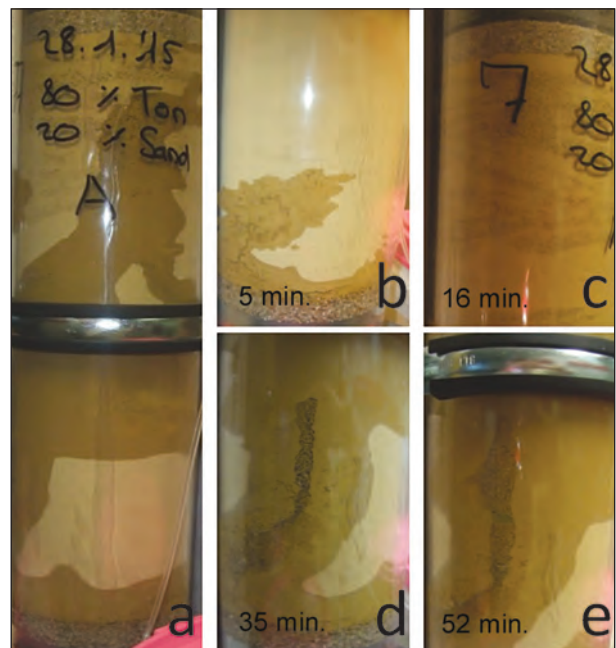


Bild 3: Säulenversuch an einem Gemisch aus 80 % Ton und 20 % Sand  
 a: Übersicht einer Säule mit ungleichmäßiger Durchsickerung  
 b-e: Detailaufnahmen zur Entstehung eines präferenzieller Fließwegs

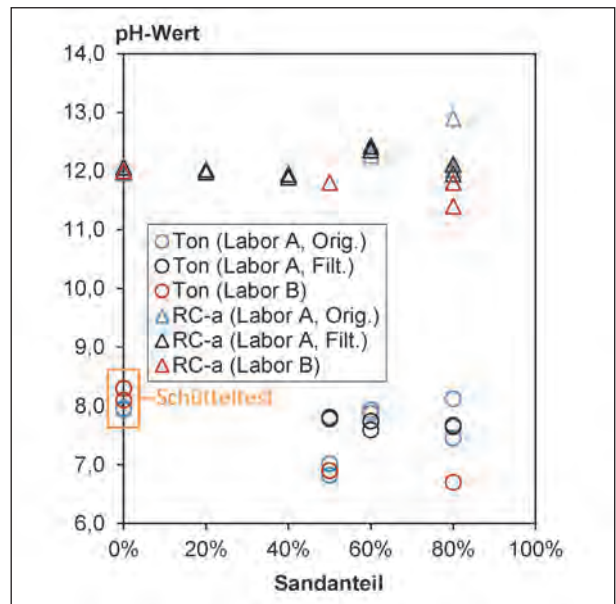
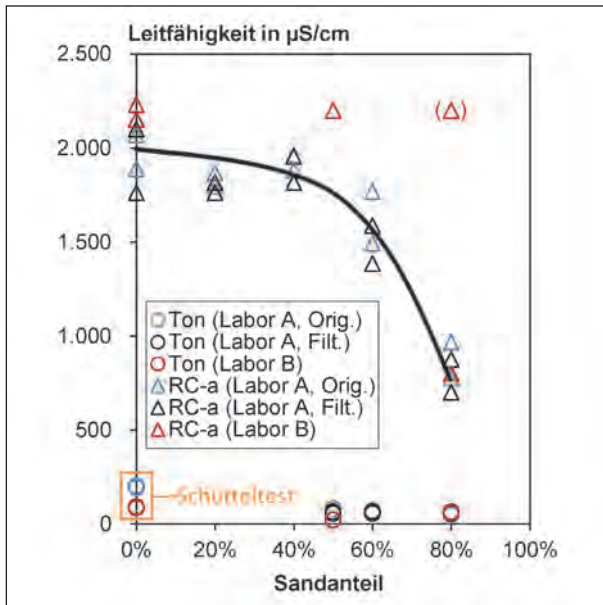
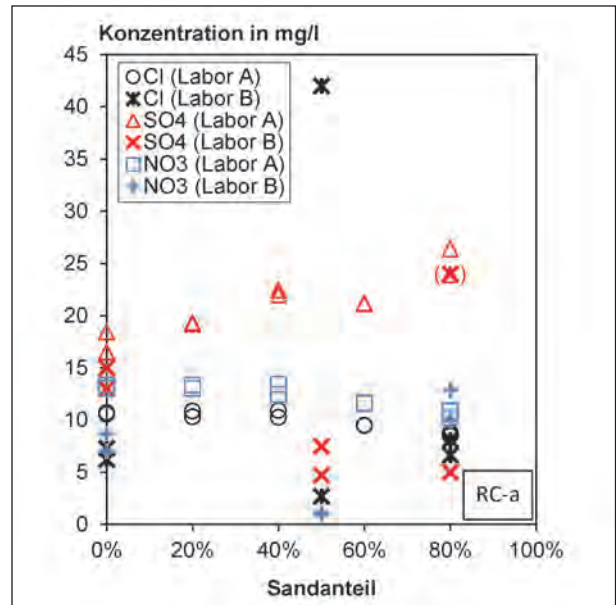


Bild 4: pH-Werte – Versuche mit unterschiedlichem Sandanteil

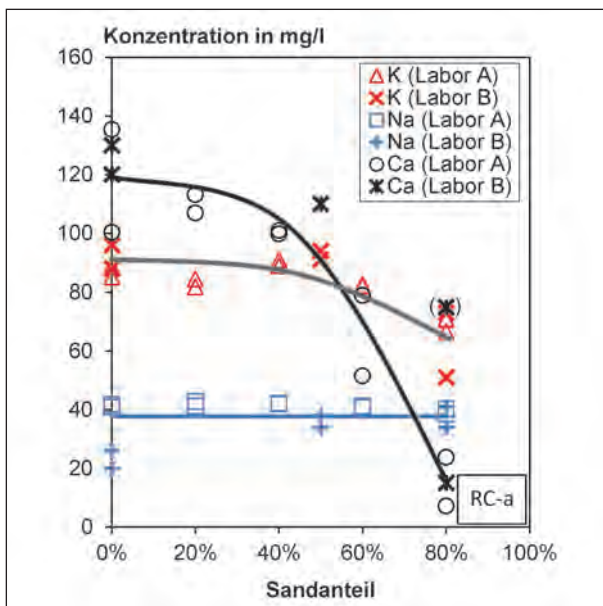
(s. Bild 5). Bei 60 % Sandzumischung ging die Leitfähigkeit etwas zurück und bei 80 % Sandzumischung trat eine deutliche Abnahme auf. Die Leitfähigkeit bei 80 % Sandzumischung war nur noch etwa halb so hoch wie bei 60 % Sandzumischung. Die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit ist im Wesentlichen auf einen Rückgang der Calciumkonzentration zurückzuführen, wie



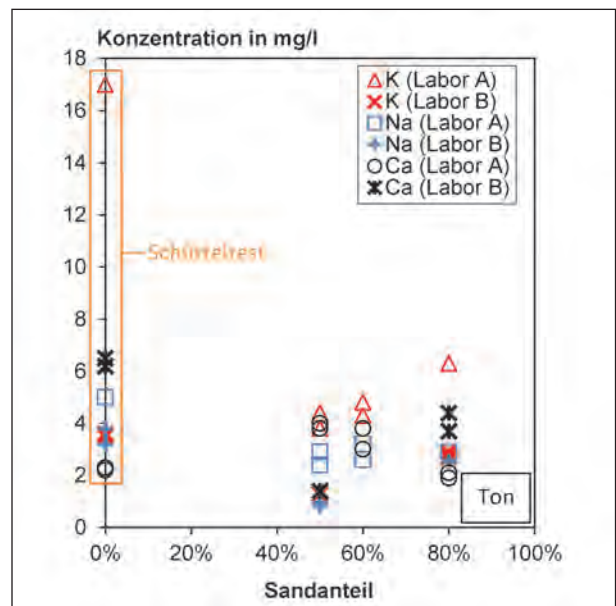
**Bild 5:** Elektrische Leitfähigkeiten – Versuche mit unterschiedlichem Sandanteil



**Bild 7:** Anionen – Versuche mit unterschiedlichem Sandanteil an RC-a



**Bild 6:** Kationen – Versuche mit unterschiedlichem Sandanteil an RC-a



**Bild 8:** Kationen – Versuche mit unterschiedlichem Sandanteil an Ton

Bild 6 zeigt. Die Abnahme der Calciumkonzentration könnte u. U. auf eine Adsorption an den Sandpartikeln zurückzuführen sein.

Die Konzentrationen der Alkalien blieben bis zu einer Sandzumischung von etwa 60 % auf demselben Niveau. Bei höherer Sandzumischung trat bei Kalium eine Verdünnung auf.

Bei den in Bild 7 dargestellten Anionen war bei Sulfat ein leichter Anstieg mit steigendem Sand-

anteil festzustellen, während Chlorid und Nitrat auf gleichem Niveau blieben.

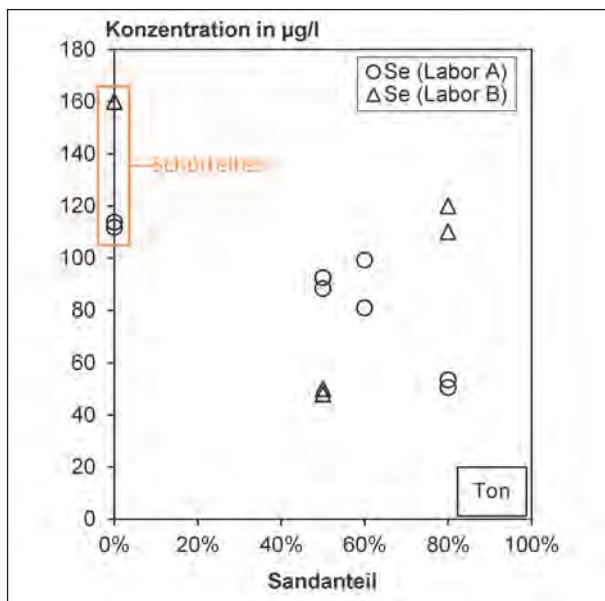
Bei Ton waren die elektrische Leitfähigkeit und die Alkalikonzentrationen unabhängig von dem Sandanteil (s. Bild 5 und Bild 8).

Die Konzentrationen umweltrelevanter Elemente waren in den Eluaten aus Ton meistens (mit Ausnahme von Selen, s. Bild 9) niedrig und nicht umweltrelevant. Eindeutige Abhängigkeiten

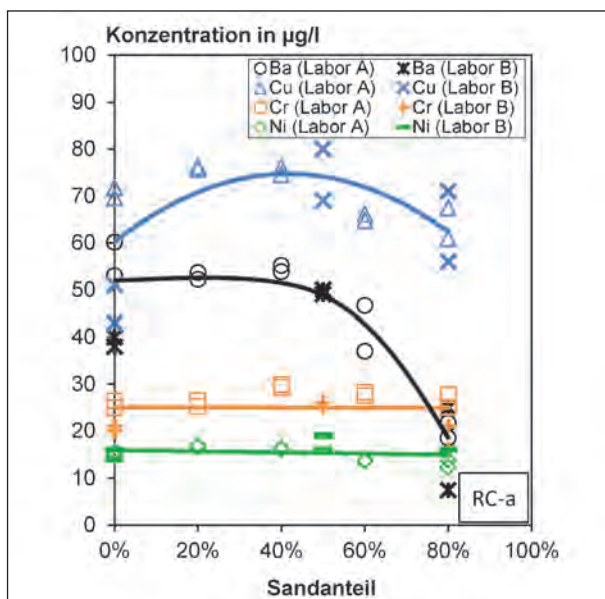
zwischen Konzentration und Sandmenge wurden nicht beobachtet. Die weiteren Ergebnisse sind Tabelle A20 im Anhang A zu entnehmen.

Bei RC-a zeigt der Konzentrationsverlauf von Barium einen ähnlichen Trend wie Calcium. Eine deutliche Abnahme war ab 60 % Sandzumischung zu erkennen. Bei den anderen Stoffen wurde keine klare Korrelation zwischen Konzentration und Sandanteil beobachtet (s. Bild 10).

Nach den durchgeführten Versuchen stellt 50 % Sandanteil einen guten Kompromiss für bindige und



**Bild 9:** Selenkonzentrationen – Versuche mit unterschiedlichem Sandanteil an Ton



**Bild 10:** Gute messbare Spurenelemente – Versuche mit unterschiedlichem Sandanteil an RC-a

grobkörnige Materialien dar. Mit 50 % Sandzumischung konnte das Wasser gleichmäßig durch bindiges Material (Ton) perkolieren und es traten keine Verdünnungseffekte bei grobem Material (RC-a) auf.

### 5.4 Einflussfaktoren: Sättigungsdauer, Verdichtungsmethode und L/D-Verhältnis

Im Rahmen dieses Forschungsprojekts wurden auch die potenziellen Einflussfaktoren der Versuchsdurchführung überprüft. Die Überprüfung erfolgte in Labor A in einer PMMA-Säule ( $\varnothing = 10$  cm). Als Material wurde RC-a mit 80 % Sandzumischung gewählt. Beim Referenzversuch wurden dieses Material ohne Verdichtung 40 cm hoch eingefüllt ( $L/D = 4$ ) und innerhalb von 2 Stunden gesättigt. Bei den Variationsversuchen wurde nun jeweils ein Einflussfaktor geändert.

Ein wichtiger Faktor beim Säulenversuch ist die Kontaktzeit. Die Kontaktzeit beschreibt die mittlere Aufenthaltsdauer des Wassers in der Säule, wo das Wasser mit dem zu prüfenden Material in Kontakt gebracht wird. Die Annahme, auf der die Versuchsdurchführung nach DIN 19528 basiert, ist, dass eine Kontaktzeit von fünf Stunden für die Gleichgewichtsbildung ausreichend ist. Die Sättigungsdauer beträgt jedoch nur zwei Stunden (vgl. DIN 19528). Während der Sättigung ist die Fließrate des Wassers schneller als bei der Perkolationszeit. Daher hat der erste Tropfen Eluat, der während des Versuchs aufgefangen wird, nur zwei Stunden Kontakt mit dem Material gehabt. Zu diesem Zeitpunkt wird die Pumprate heruntergeregelt, sodass ein Tropfen am unteren Ende der Säule, rein rechnerisch, nach weiteren 5 Stunden die Säule passiert hat. Somit wird erst nach einer Perkolationszeit von 5 Stunden (d. h. 7 Stunden nach dem Anschalten des Wasserdurchflusses) eine Kontaktzeit von 5 h erreicht (s. Bild 11). Daher ist die mittlere Kontaktzeit des gesammelten Eluats (bis  $L/S = 2$ ) von der Versuchsdauer bzw. der Perkolationszeit nach der

Parameter	Referenz	Variation
Sättigungsdauer	2 h	5 h
Verdichtung	Ohne	Fallgewicht
		Vibration
L/D	4	3
		6

**Tab. 7:** Variationen der Einflussfaktoren



Sättigung abhängig. Bild 12 stellt den Zusammenhang zwischen der mittleren Kontaktzeit und der Perkolationszeit nach der Sättigung dar. Die Perkolationsdauer bis zu einem Wasser-Feststoffverhältnis von 2 beträgt bei Kies ohne Sandzumischung (Porosität  $n$  zwischen 0,4 und 0,45) zwischen 30 und 40 Stunden, bei dem Material mit 80 % Sand aber nur 7 bis 8 Stunden. D. h. eine kurze Versuchsdauer (aufgrund der Porosität oder der Sandzumischung) führt zu einer Reduzierung der mittleren Kontaktzeit des Wassers. Eine kurze Kontaktzeit könnte zu einer unzureichenden Gleichgewichtsbildung und einer Verdünnung füh-

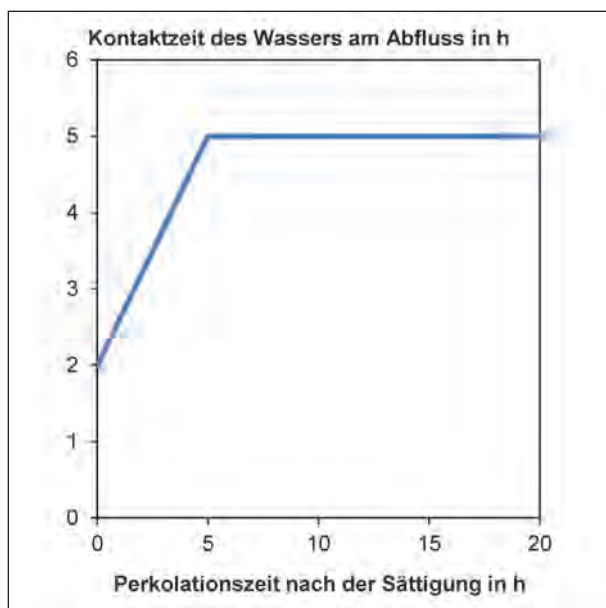


Bild 11: Kontaktzeit des Wassers am Abfluss

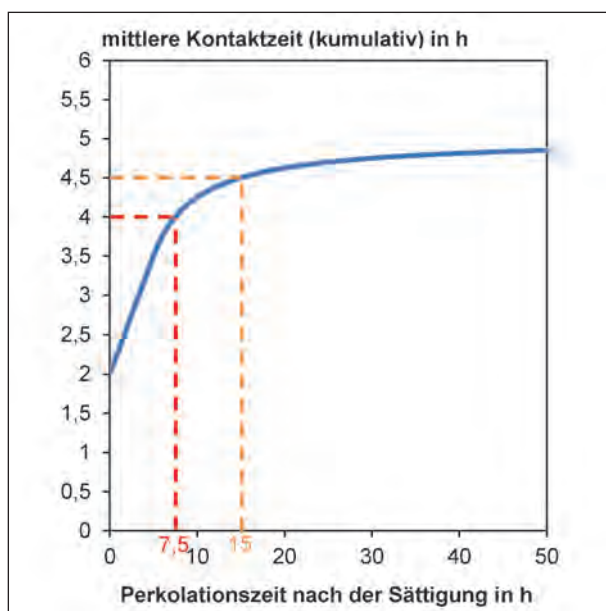


Bild 12: Mittlere Kontaktzeit im gesammelten Eluat in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

ren. In Tabelle A25 im Anhang A werden die mittleren kumulativen Kontaktzeiten für Materialien mit verschiedener Porosität und verschiedenem Sandanteil dargestellt. Wenn die Sättigungszeit auf fünf Stunden verlängert würde, wäre die Fließrate während der Sättigung und nach der Sättigung gleich. So wäre die Kontaktzeit immer fünf Stunden und unabhängig von der Versuchsdauer.

Im Anhang E von DIN 19528 werden drei Verdichtungsmethoden informativ angegeben:

- mit Gummihammer,
- mit Fallgewicht,
- mit Siebmaschine (Vibration).

Die Effektivität der Verdichtung mit dem Gummihammer ist ähnlich wie mit dem Fallgewicht. Da die Verdichtung mit dem Gummihammer von dem Laboranten abhängig ist, wurde diese Methode im Rahmen des Projekts nicht verwendet. Nur Fallgewicht und Vibration wurden getestet. Die Verdichtung durch Vibration ist viel intensiver als mittels Fallgewicht (s. Tabelle 8).

Da die Vibration sehr intensiv ist, wurde die Probe mit der Filtersandschicht vermischt (s. Bild 13), sodass ein gleichmäßiges Durchsickern der Säule nicht gewährleistet werden konnte.

Verdichtungsmethode	Porosität
Keine	0,46
Fallgewicht (150 g aus 20 cm Höhe, drei Mal pro 5 cm Materialschicht)	0,42
Vibration in der Siebmaschine (Schwingweite 0,5 mm, Dauer 3 min)	0,37

Tab. 8: Porosität in Abhängigkeit von Verdichtungsmethode – RC-a mit 80 % Sandzumischung

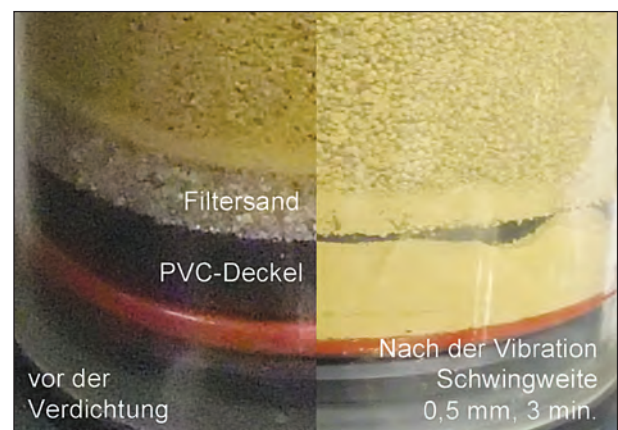


Bild 13: Links: Säule vor der Vibration; Rechts: Säule nach der Vibration

In der Norm DIN 19528 wird ein Mindest-L/D-Verhältnis von 4 vorgegeben. Bei einer kleinen Säule ( $\varnothing = 5\text{ cm}$ ) wird oft ein L/D-Verhältnis von 6 gewählt (s. Kapitel 5.2). Es wurde überprüft, ob die unterschiedlichen L/D-Verhältnisse Einfluss auf die Auslaugung haben.

Die Ergebnisse sind in Tabelle A26 im Anhang A enthalten. In Bild 14 und Bild 15 sind die elektrische Leitfähigkeit und die Calcium-Konzentration dargestellt, da bei diesen beiden Parametern Verdünnungseffekte gut festgestellt werden können (vgl. Kapitel 5.3). Die Eluate aus den Versuchen mit fünf

Stunden Sättigungsdauer haben deutlich höhere Leitfähigkeiten und Calcium-Konzentrationen als die Eluate der Referenzversuche. Zudem wurden die höchsten Kupfer-Konzentrationen bei der Variation mit fünf Stunden Sättigungsdauer beobachtet (vgl. Tabelle A26 im Anhang A). D. h., dass die Sättigungsdauer von zwei Stunden bei einigen Materialien zu einer unzureichenden Gleichgewichtseinstellung führen kann. Die Eluate aus den Versuchen mit  $L/D = 3$  haben deutlich niedrigere Calcium-Konzentrationen als die der Referenzversuche. Bei den Versuchen mit  $L/D = 3$  sind die niedrigen Konzentrationen möglicherweise auf die geringen Proben-

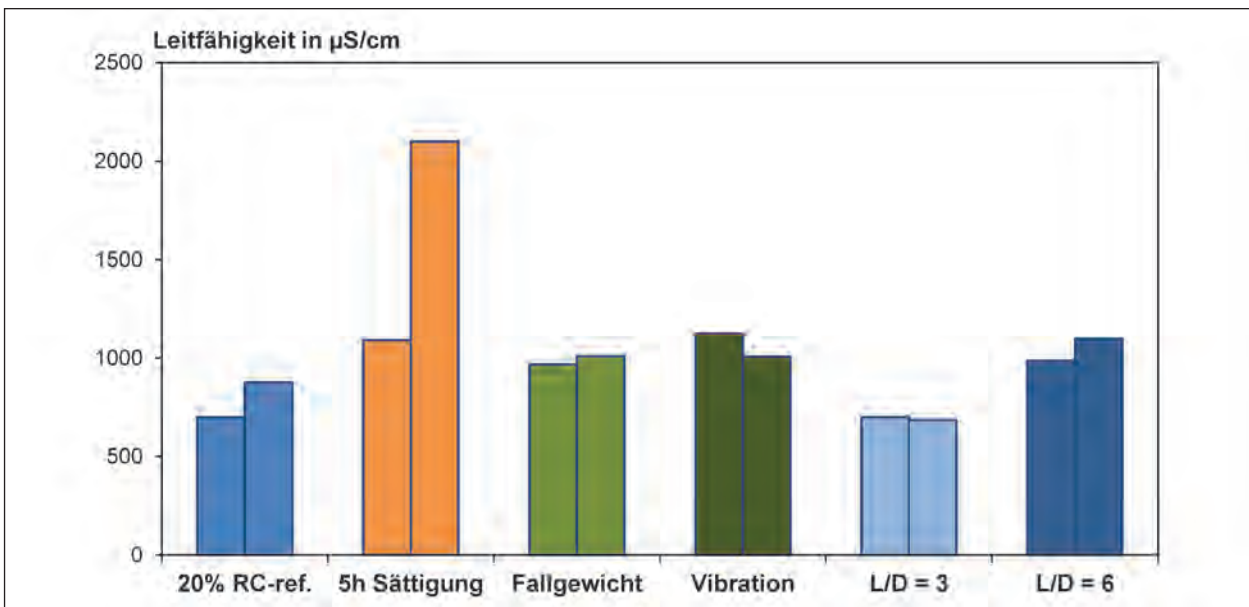


Bild 13: Links: Säule vor der Vibration; Rechts: Säule nach der Vibration

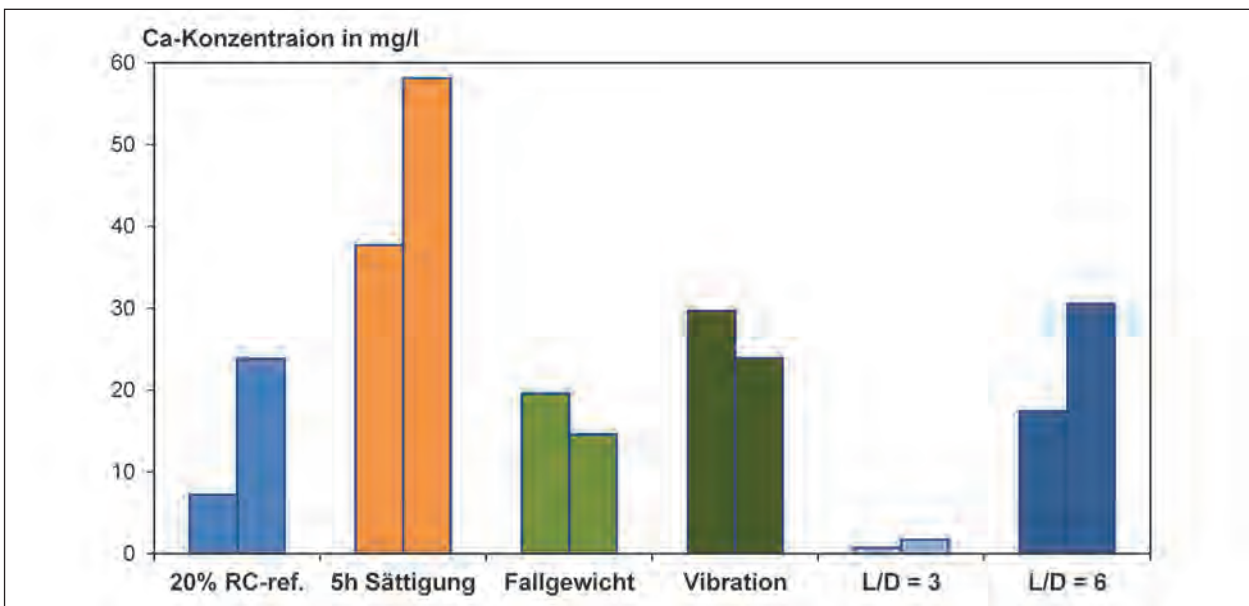


Bild 15: Calcium-Konzentrationen der Versuche zur Überprüfung der Einflussfaktoren (Doppelbestimmung)

mengen und inhomogene Probenzusammensetzung zurückzuführen. Um diese Effekte zu vermeiden, wurde  $L/D = 5$  für die 8-fach-Bestimmungen der AP 3, AP 4 sowie AP 5 gewählt. Es wird empfohlen, Säulenversuch standardmäßig mit  $L/D = 5$  durchzuführen, um sicher zu stellen, dass keine Minderbefunden auftreten. Der Einfluss der Verdichtungsmethode auf das Auslaugverhalten war unerheblich.

## 5.5 Arbeitsweise für die weiteren Arbeitsschritte

Nach Rücksprache mit dem Betreuungsausschuss des Projekts wurde folgende Arbeitsweise abgestimmt und wurde für weitere Laborversuche (8-fach-Bestimmungen der AP 3, AP 4 sowie AP 5) verwendet:

- 50 % Sandzumischung,
- keine Verdichtung,
- 5 h Sättigungszeit,
- $L/D = 5$ .

## 5.6 Sonstige Aspekte

### 5.6.1 Sehr dichtes Material

Ergänzend wurden im AP2 Vorversuche zum Einbau von feuchtem Ton durchgeführt, da die DIN 19528 als Option vorsieht, das Material im Originalzustand zu untersuchen. Es wurde ein Wassergehalt von 30 M-% für die Versuche gewählt. Der zu untersuchende Ton ist mit diesem Wassergehalt plastisch und schwer zu verformen. Vibration und Fallgewicht funktionierten bei dem Material nicht. Um bevorzugte Fließkanäle beim Füllen der Säule zu vermeiden, wurde das Material in der Säule mit einer Kunststoffstange intensiv verdichtet. Durch die intensive Verdichtung wurde die Porosität von 0,46 (bei Trockeneinbau) auf 0,38 reduziert. Trotzdem entstanden während der Sättigung präferenzielle Fließwege. Die Analyseergebnisse werden in Tabelle A27 im Anhang A den Ergebnissen vom Trockeneinbau gegenübergestellt. Wegen der präferentiellen Fließwege trat beim Nasseinbau eine Verdünnung von fast allen gut quantifizierbaren Elementen ( $> 1 \mu\text{g/l}$ ) auf. Die Untersuchung von sehr dichtem Material, wie z. B. feuchtem Ton, bei dem präferentielle Fließwege während der Sättigung bzw. Perkolat entstehen, ist daher nicht sinnvoll und wird in diesem Projekt nicht weiter verfolgt.

### 5.6.2 Hydraulische Materialien

In die Untersuchungen im Rahmen dieses Projektes wurden auch einige hydraulische oder latent hydraulische Materialien – HSM, SWS, EDS und BFA aufgenommen. Das Elutionsverhalten dieser Materialien ist abhängig von dem Reaktionsprozess. Um die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse zu gewährleisten, wurden die reaktiven Materialien nach der Zustellung direkt getrocknet. Beim Säulenversuch wird das Material mit Wasser beaufschlagt und hydratisiert. Die ermittelten Eluatkonzentrationen sind abhängig von der Reaktionszeit bzw. der Versuchsdauer. Je höher der Sandanteil bzw. je poröser das Material ist, desto kürzer ist die Versuchsdauer. Daher ist der Reaktionsgrad des zu prüfenden Materials bei einer Variation der Versuchsbedingungen unterschiedlich. Andererseits wird das Material durch die Hydratation i. d. R. dichter. Daher steigt der Druck in der Säule mit den Zeit, wie durch Vorversuche gezeigt werden konnte (s. Bild 16). Es wurde festgestellt, dass Schlauchpumpen für einen Druck  $> 2$  bar nicht geeignet sind. Mit steigendem Sandanteil werden die Versuchsdauer und der erforderliche Pumpendruck verringert und daher die Versuchsdurchführung erleichtert. In DIN 19528 ist es nicht vorgesehen, reaktive Materialien vor Beginn des Säulenversuchs hydratisieren zu lassen, obwohl das Elutionsverhalten des (vollständig) hydratisierten Materials langfristig von größerer Bedeutung ist. Dies wird so im Versuch

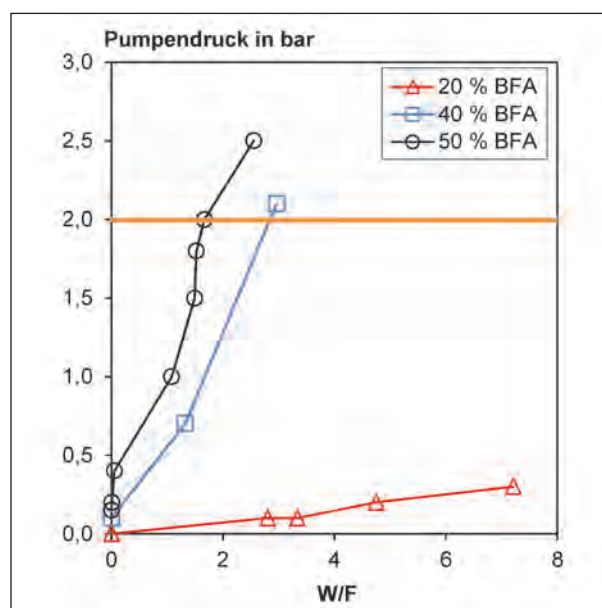


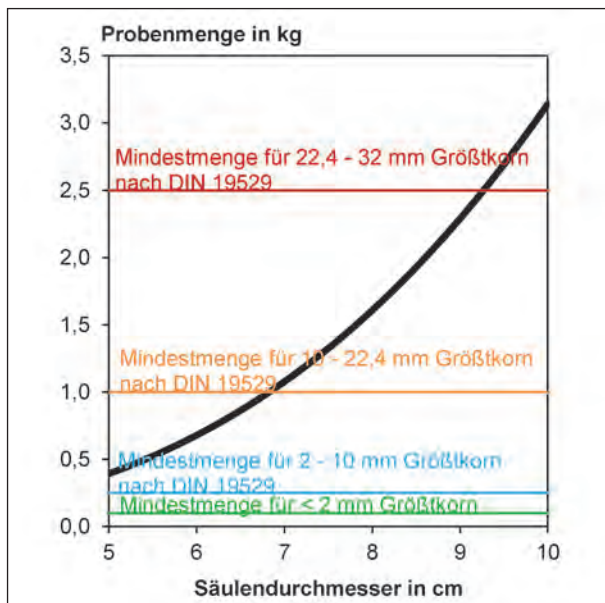
Bild 16: Anstieg des Pumpendrucks während des Versuchs – Säulenversuch an BFA mit unterschiedlichen Sandanteilen



nicht erfasst. Gemäß DIN 19528 wurde im Rahmen des Forschungsprojekts die Reaktivität der Materialien in AP3 bis AP5 ignoriert und eine einheitliche Versuchsdurchführung bei allen Materialien gewählt.

### 5.6.3 Probemenge

Die DIN 19528 enthält keine Angaben zur Mindestprobenmenge für den Säulenversuch. In DIN 19529 (Schütteltest) werden dagegen die Mindestprobenmengen in Abhängigkeit von der Korngröße angegeben. In Bild 17 ist beispielhaft die Probenmenge dargestellt, die sich bei einer Säule mit  $L/D = 5$  in Abhängigkeit vom Säulendurchmesser ergibt. Bei der Berechnung wurden die Kornrohddichte zu  $2,65 \text{ g/cm}^3$  und die Porosität zu  $0,4$  angenommen. Der Sandanteil betrug  $50 \%$ . Die in DIN 19529 geforderten Probenmengen sind zum Vergleich angegeben. Bei der Prüfung eines grobkörnigen Materials können geringe Probenmengen zu einer großen Messstreuung führen. Auch bei Einhaltung des vom Größtkorn abhängigen Säulendurchmessers und der damit verbundenen Mindestlänge der Säule können die Mindestmengen nach DIN 19529 (Schütteltest) unterschritten sein (vgl. Bild 17). Es ist dann empfehlenswert, mehrere Säulen parallel zu eluieren und anschließend die Eluate zusammenzuführen oder eine passende Säulengröße zu wählen um ein repräsentatives Ergebnis zu erhalten.



**Bild 17:** Probenmenge in Abhängigkeit vom Säulendurchmesser im Vergleich zu der Anforderung nach DIN 19529 (Schütteltest). Annahmen: Korndichte  $2,65 \text{ g/cm}^3$ , Porosität  $0,4$ , Sandanteil  $50 \%$ ,  $L/D = 5$

## 6 AP3: Optimierung der Analytik und Ermittlung der Prüf-streuung

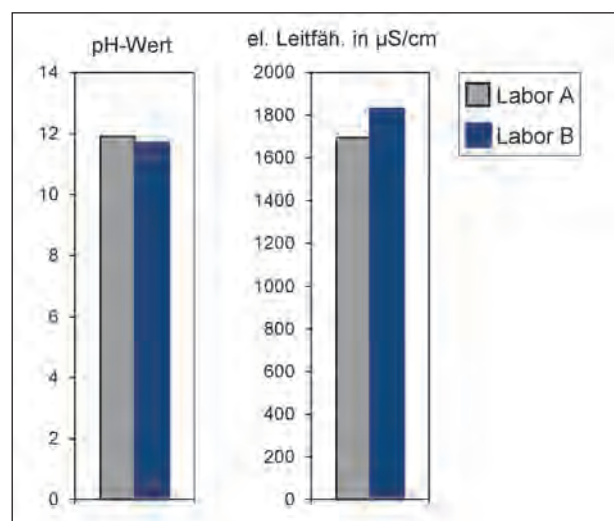
### 6.1 Optimierung der Analytik

#### 6.1.1 Allgemeines

Die Optimierung der Analytik erfolgte durch Laborvergleichstests zwischen drei Analyselaboren (RWTH Aachen, Wessling GmbH und ZEA-3).

#### 6.1.2 pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Redoxpotenzial

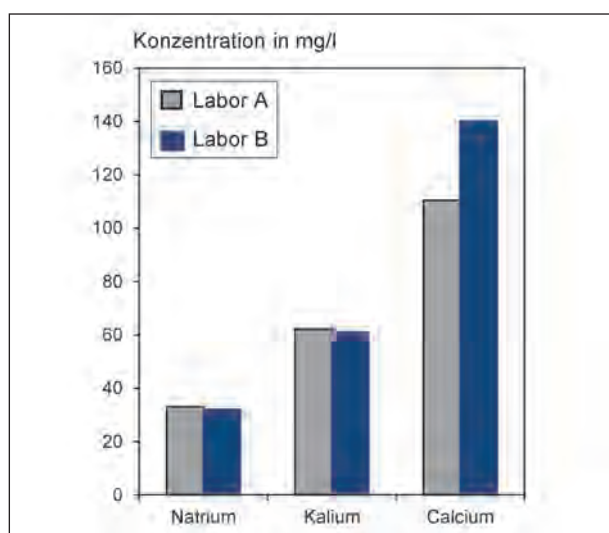
Der pH-Wert, die elektrische Leitfähigkeit und das Redoxpotenzial können sich durch Zutritt von Luft während der Lagerung ändern. Daher sind die drei Parameter direkt nach der Probenahme vor Ort zu messen. Falls eine Zentrifugierung oder eine Filtration für die Bestimmung weiterer Parameter notwendig ist und die Zentrifugierung bzw. Filtration direkt im Anschluss zum Versuch durchgeführt wird, können die Vor-Ort-Parameter in der zentrifugierten bzw. filtrierten Probe gemessen werden (vgl. Kapitel 5.3). Die drei Parameter wurden gemäß DIN EN ISO 10523 (pH), DIN EN 27888 (Leitf.) und DIN 38404, Teil 6 (Redox) mit Elektroden gemessen. An einer Probe wurde eine Kontrollmessung parallel an zwei Laboren durchgeführt. Die Ergebnisse stimmen gut überein (s. Tabelle A28 im Anhang A und Bild 18).



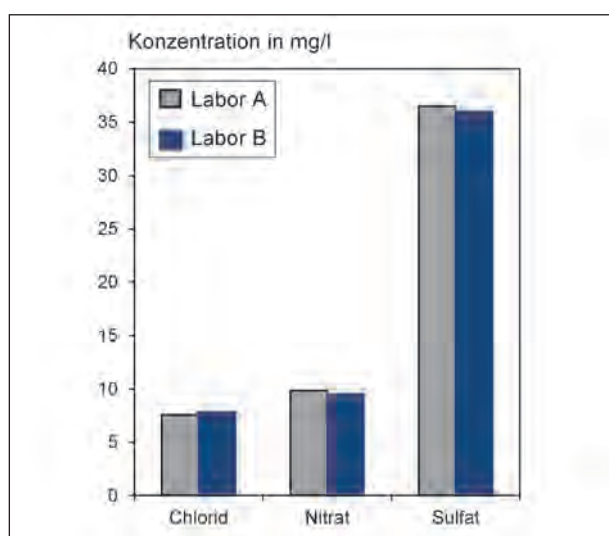
**Bild 18:** Ergebnisse des Laborvergleichstests – pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit (Einzelmessung)

### 6.1.3 Hauptinhaltsstoffe

Unter dem Begriff Hauptinhaltsstoffe werden hier die gelösten Kationen Natrium, Kalium und Calcium sowie die Anionen Chlorid, Nitrat und Sulfat zusammengefasst. Zur Bestimmung der Konzentrationen dieser Elemente wird das Eluat zuerst mit einem 0,45 µm Filter filtriert. Zur Bestimmung der Konzentrationen der Kationen wurden vom Labor A die Flammenphotometrie (F-AES) und vom Labor B die ICP-OES verwendet. Für Anionen wurde von beiden Laboren die Ionenchromatografie eingesetzt. Die Ergebnisse für die Hauptelemente stimmen gut überein (s. Tabelle A28 im Anhang A sowie Bild 19 und Bild 20).



**Bild 19:** Ergebnisse des Laborvergleichstests – Kationen (Einzelmessung)



**Bild 20:** Ergebnisse des Laborvergleichstests – Anionen (Einzelmessung)

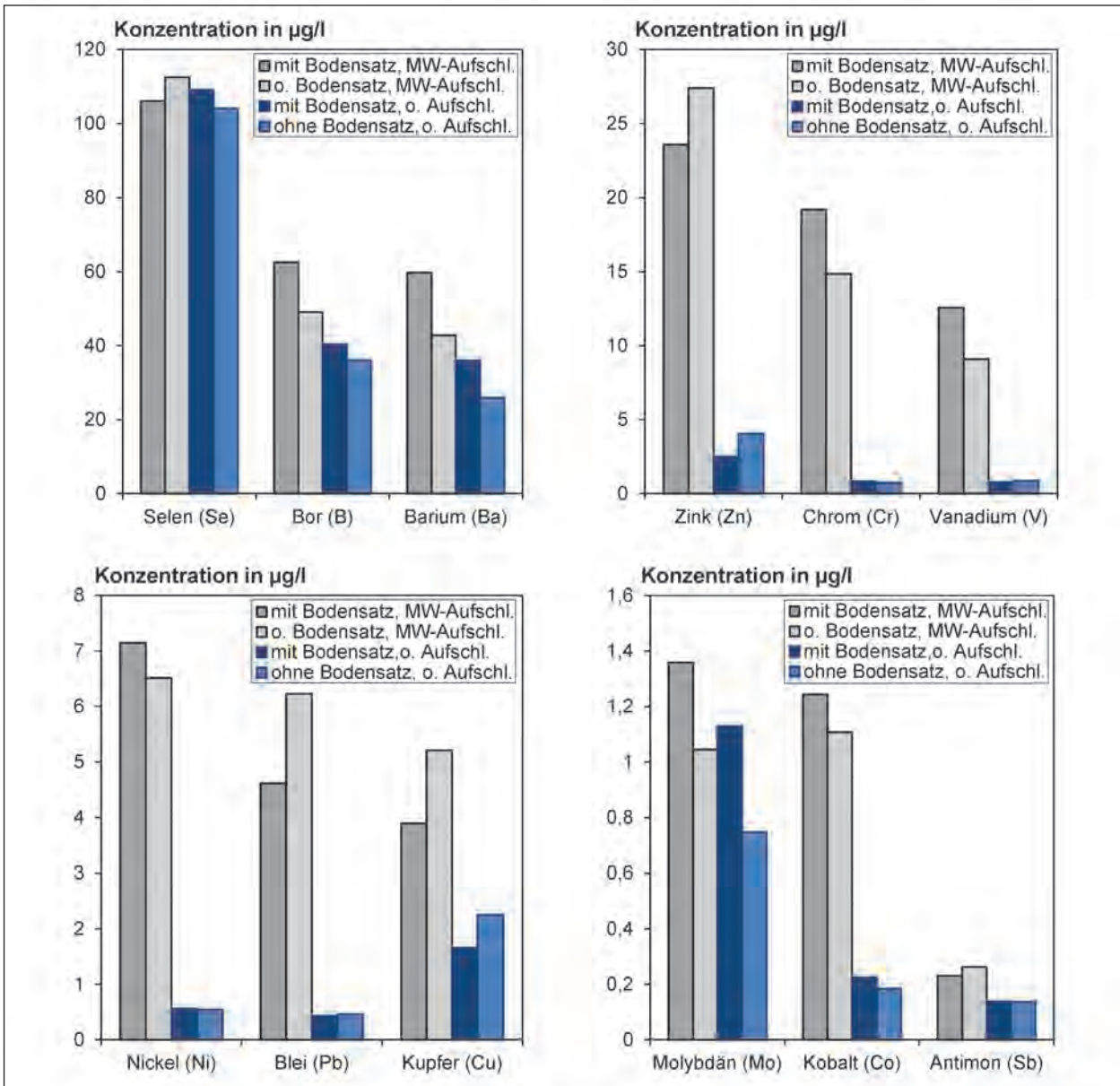
### 6.1.4 Spurenelemente

Die Spurenelemente (Antimon, Arsen, Barium, Blei, Bor, Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer, Nickel, Molybdän, Quecksilber, Selen, Thallium, Vanadium und Zink) wurden bei allen drei Laboren, die teilgenommen haben, gemäß DIN EN ISO 17294 mit Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) gemessen. Eine Beschreibung des Analyseverfahrens befindet sich im Anhang C.1.

Nach dem Ansäuern mit ca. 1 % konzentrierter Salpetersäure (Suprapur) traten bei einigen zentrifugierten und filtrierten Eluaten aus den Säulenversuchen an Ton Ausfällungen auf. Diese Rückstände im angesäuerten Filtrat können z. B. auf agglomerierte feine Tonpartikel zurückzuführen sein. Um den Bodensatz vollständig in Lösung zu bringen, wurde ein Königwasser-Mikrowellendruckaufschluss an den Eluaten durchgeführt. Die Ergebnisse wurden mit den Konzentrationen von dekantierten Eluaten, bei denen der Bodensatz nicht mit erfasst wurde, verglichen. Im Gegensatz zu den Toneluaten wurde bei den Säulenversuchen an einem Gemisch von 40 % Ton und 60 % Sand nur bei einer von zwei Parallelproben ein Bodensatz beobachtet.

Die in Bild 21 und Tabelle A29 im Anhang dargestellten Analyse-Ergebnisse zeigen, dass die Konzentrationen der umweltrelevanten Parameter bei den Parallelproben mit und ohne Bodensatz sehr ähnlich sind. Der Elementgehalt in den Königwasseraufschlüssen wies erwartungsgemäß höhere Konzentrationen an Zn, Cr, V, Ni, Pb, Cu, Co und Sb als in den nativen Proben auf. Auch bei der Parallelprobe, bei der optisch kein Bodensatz festgestellt wurde, sind durch den Aufschluss Schwermetalle in Lösung gebracht worden, die ansonsten nicht detektiert werden. Grundsätzlich können bei einzelnen Elementen z. B. Zink auch Kontaminationen während des Aufschlussverfahrens nicht ausgeschlossen werden.

Um festzustellen, ob grundsätzlich ein Aufschluss an den Eluaten aus Säulenversuchen oder nur bei einzelnen Bodenmaterialien z. B. Ton notwendig ist, wurde ein weiterer Laborvergleichstest mit einem Eluat aus RC-a durchgeführt. Zusätzlich sollte geklärt werden, ob auf ein Ansäuern vor der Messserie verzichtet werden kann, sodass ein Agglomerieren feiner Partikel vermieden wird. Ein Eluat aus einem Schütteltest an RC-a wurde



**Bild 21:** Konzentrationen der Spurenelemente in den Eluaten aus Säulenversuchen mit 40 % Ton und 60 % Sand mit und ohne Königwasseraufschluss (in der Mikrowelle)

Analyselabor	nur filtriert	filtriert und aufgeschlossen	filtriert und angesäuert	filtriert, angesäuert und aufgeschlossen
Labor A	-	(X) <sup>1, 2</sup>	X	-
Labor B	(X) <sup>1</sup>	(X) <sup>1, 3</sup>	X	X <sup>3</sup>
Labor C	X	X <sup>2</sup>	X	X <sup>2</sup>

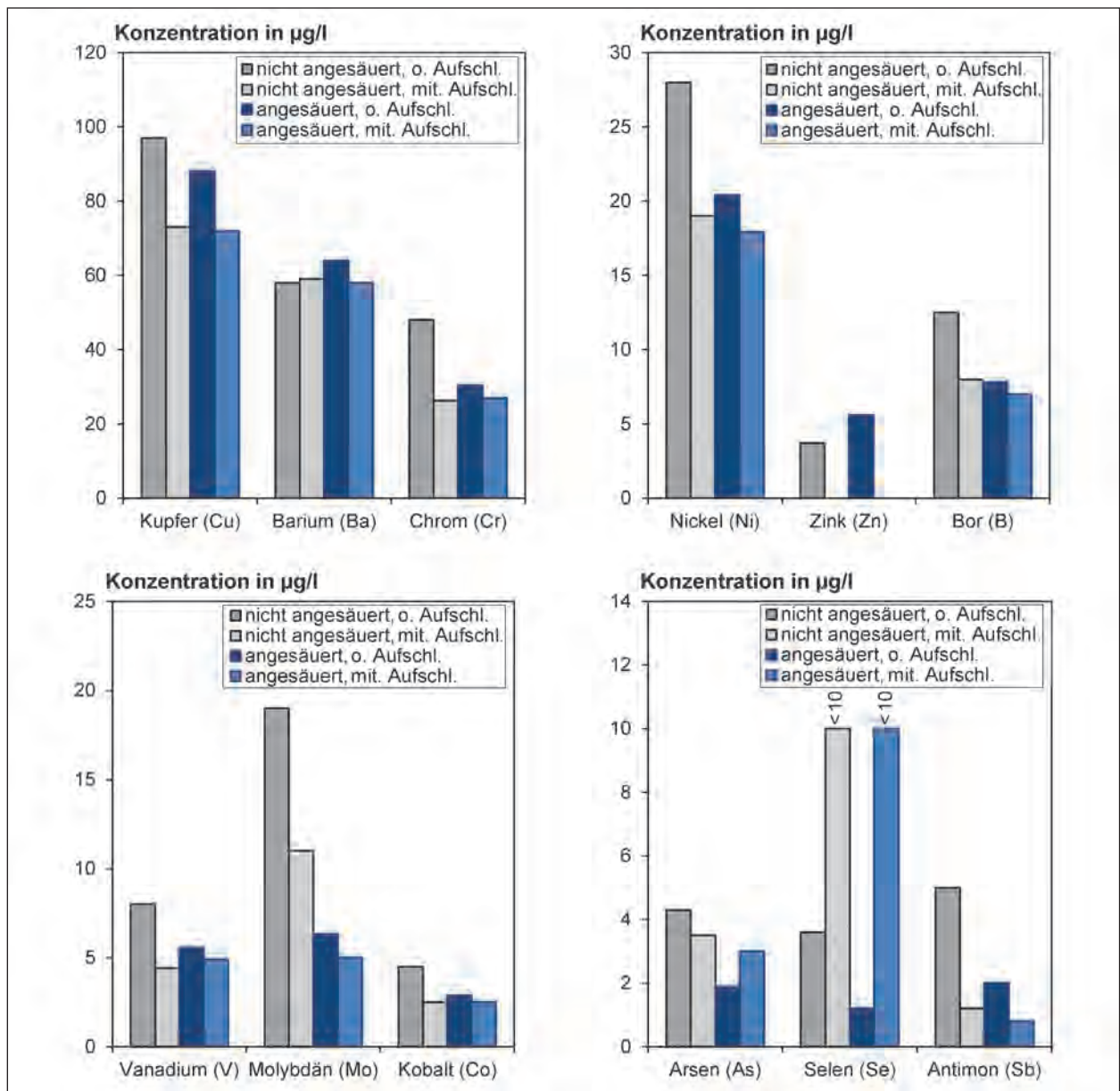
<sup>1</sup> Gemäß den Empfehlungen des Geräteherstellers wurde unmittelbar vor der Messung 0,5 M-% Salzsäure zugegeben  
<sup>2</sup> Königwasseraufschluss mit Mikrowelle nach DIN ISO 15587-1 (bei Labor C mit geringerer Probenmenge)  
<sup>3</sup> Salpetersäureaufschluss mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**Tab. 9:** Übersicht der Proben des ersten Laborvergleichstests zur Optimierung der Schwermetallanalytik

nach dem Filtrieren in zwei Teilproben geteilt, von denen eine angesäuert wurde und die andere nicht. Die beiden Proben wurden an drei Labore versandt, die die Proben unterschiedlich für

die Analyse vorbehandelten. Es ergaben sich vier unterschiedliche Probenvorbereitungen, die in Tabelle 9 zusammengefasst sind.





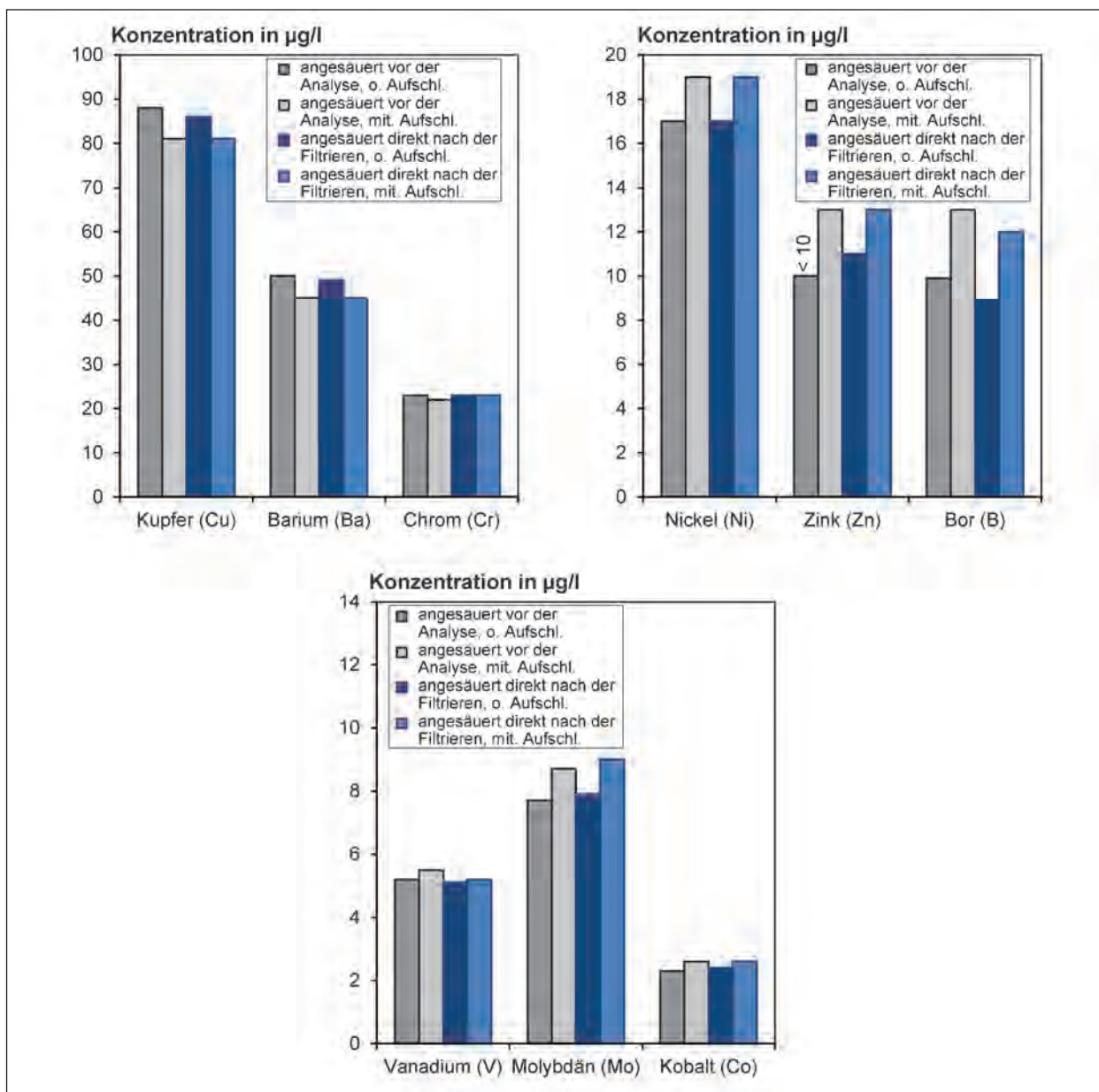
**Bild 22:** Konzentrationen der Spurenelemente im Säulen-Eluat von RC-a bei unterschiedlicher Probenvorbereitung – Labor C

Die Ergebnisse werden in Tabelle A30 im Anhang A gegenüber dargestellt. Die ursprünglich im Eluat nicht mit Salpetersäure angesäuerte Probe wurde in zwei Laboren (A und B) vor der Analyse doch gemäß Vorgaben des Geräteherstellers mit 0,5 M HCl angesäuert. Daher wurde nur am Labor C tatsächlich die nicht angesäuerte Probe 1 analysiert (s. Bild 22). Bei der Analyse dieser Probe betrug die Wiederfindungsrate des internen Standards (Rhodium) nur 58 % (bei den anderen Proben über 90 %).

Aufgrund dieser Ergebnisse ist es nicht sinnvoll, auf das Ansäuern zu verzichten. Die Ergebnisse zeigen, dass es unerheblich ist, wann die Probe

angesäuert wird (s. Bild 23). Bei längerer Lagerung der Proben ist es jedoch sinnvoll, zur Probenkonservierung direkt nach der Filtrierung anzusäuern (gemäß DIN EN ISO 17294-2).

Bei dem hier geprüften RC-a-Eluat beeinflussen die angewendeten Aufschluss-Verfahren die Ergebnisse i. d. R. nicht (vgl. Bild 23 und Bild 24). Die Ergebnisse der verschiedenen Labore stimmen gut überein, allerdings besteht bei einigen Messwerten der Verdacht, dass Verunreinigungen aufgetreten sind, wie z. B. bei Zink im Labor A und bei Molybdän im Labor B (vgl. Tabelle A30 im Anhang A). Die Kontaminationen stammen wahrscheinlich aus den Aufschlussgefäßen. Diese sind besonders

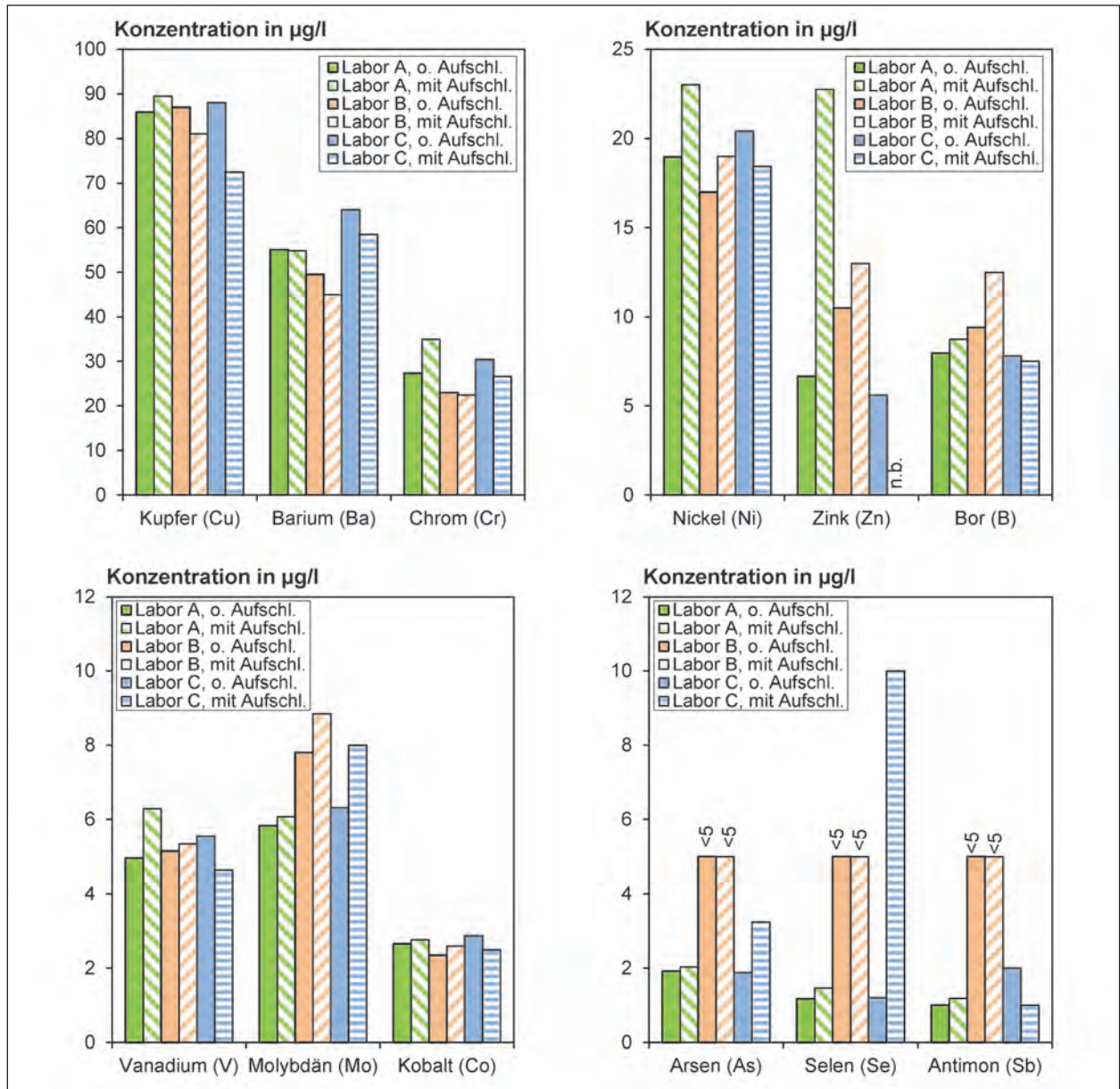


**Bild 23:** Konzentrationen der Spurenelemente im Säulen-Eluat von RC-a bei unterschiedlicher Probenvorbereitung – Labor B

bei Laboren, die oft Feststoffe aufschließen, schwer zu vermeiden. Eine regelmäßige Blindwertkontrolle ist notwendig.

Nach diesen Testversuchen ist ein Aufschluss der Eluate nur bei tonigem Material notwendig. Zur Absicherung dieser Schlussfolgerung und zur Ermittlung der Analysestreuung zwischen verschiedenen Laboren wurde ein zweiter Laborvergleichstest durchgeführt. Dabei sollte, sofern notwendig, ein Aufschlussverfahren festgelegt werden. Eine Zusammenstellung der angewendeten Aufschlussverfahren zeigt Tabelle 11. Bei dem zweiten Laborvergleichstest wurden ein Säulen-Eluat von einem

Gemisch aus 40 % Ton und 60 % Sand und ein Eluat von RC-a ohne Sandzumischung untersucht. Die Proben wurden filtriert und mit Salpetersäure angesäuert und anschließend an die drei Labore versandt, wo sie (filtriert & angesäuert) ohne weitere Aufbereitung mit verschiedenen Aufschlüssen untersucht wurden (s. Tabelle 10).



**Bild 24:** Einfluss der Aufschlussverfahren auf die Analysenergebnisse beim angesäuerten RC-a-Eluat

Aufbereitung	Labor		
	A	B	C
Original (filtriert & angesäuert)	X	X	X
KWA	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>1</sup>
HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Aufschluss		X	
HNO <sub>3</sub> -Aufschluss		X	

<sup>1</sup> Königwasseraufschluss mit Mikrowelle nach DIN ISO 15587-1 (bei Labor C mit geringerer Probenmenge)  
<sup>2</sup> Königwasseraufschluss ohne Mikrowelle nach DIN ISO 15587-1

**Tab. 10:** Übersicht der Aufschlüsse des zweiten Laborvergleichstests



Labor	Verfahren	Beschreibung
Labor A	Königswasseraufschluss mit Mikrowellenbehandlung (nach EN ISO 15587-1)	25 ml Probe + 6 ml konz. HCl + 2 ml konz. HNO <sub>3</sub> → schütteln und stehen lassen → Mikrowellenbehandlung, abkühlen und filtrieren
Labor B	Königswasseraufschluss ohne Mikrowellenbehandlung	25 ml Probe + 10,5 ml konz. HCl + 3,5 ml konz. HNO <sub>3</sub> → 16 h stehen lassen → 120 min bei 95 °C erhitzen, abkühlen und filtrieren
	Salpetersäureaufschluss (ohne MW-Behandlung)	25 ml Probe + 14 ml konz. HNO <sub>3</sub> → 16 h stehen lassen → 120 min bei 95 °C erhitzen, abkühlen und filtrieren
	Aufschluss mit Salpetersäure+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mit MW-Behandlung)	25 ml Probe + 5 ml konz. HNO <sub>3</sub> → 30 min Reaktionszeit → + 2 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , einige Minuten warten → + 8 ml Wasser → Mikrowellenbehandlung, abkühlen und filtrieren
Labor C	Königswasseraufschluss mit Mikrowellenbehandlung	2,5 ml Probe + 0,6 ml konz. HCl + 0,2 ml konz. HNO <sub>3</sub> → schütteln und stehen lassen → Mikrowellenbehandlung, abkühlen und filtrieren

Tab. 11: Beschreibung der Aufschlussverfahren

Zudem wurden folgende Wasserproben an alle Labore geschickt, um die Analysenstreuung zwischen den Laboren zu ermitteln:

- eine Standardlösung,
- eine Blindprobe vom Königswasseraufschluss mit Mikrowellenbehandlung aus Labor A (Aufschluss von deionisiertem Wasser),
- die im Königswasseraufschluss (mit Mikrowelle) behandelten Eluate aus Labor A,
- die im HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Aufschluss behandelten Eluate aus Labor B,
- Die Ergebnisse sind in Tabelle A31 bis Tabelle A36 im Anhang A gegenübergestellt. Es ist ersichtlich, dass tendenziell eine höhere Konzentration bei aufgeschlossenen Eluaten von Ton auftritt (s. Bild 25).

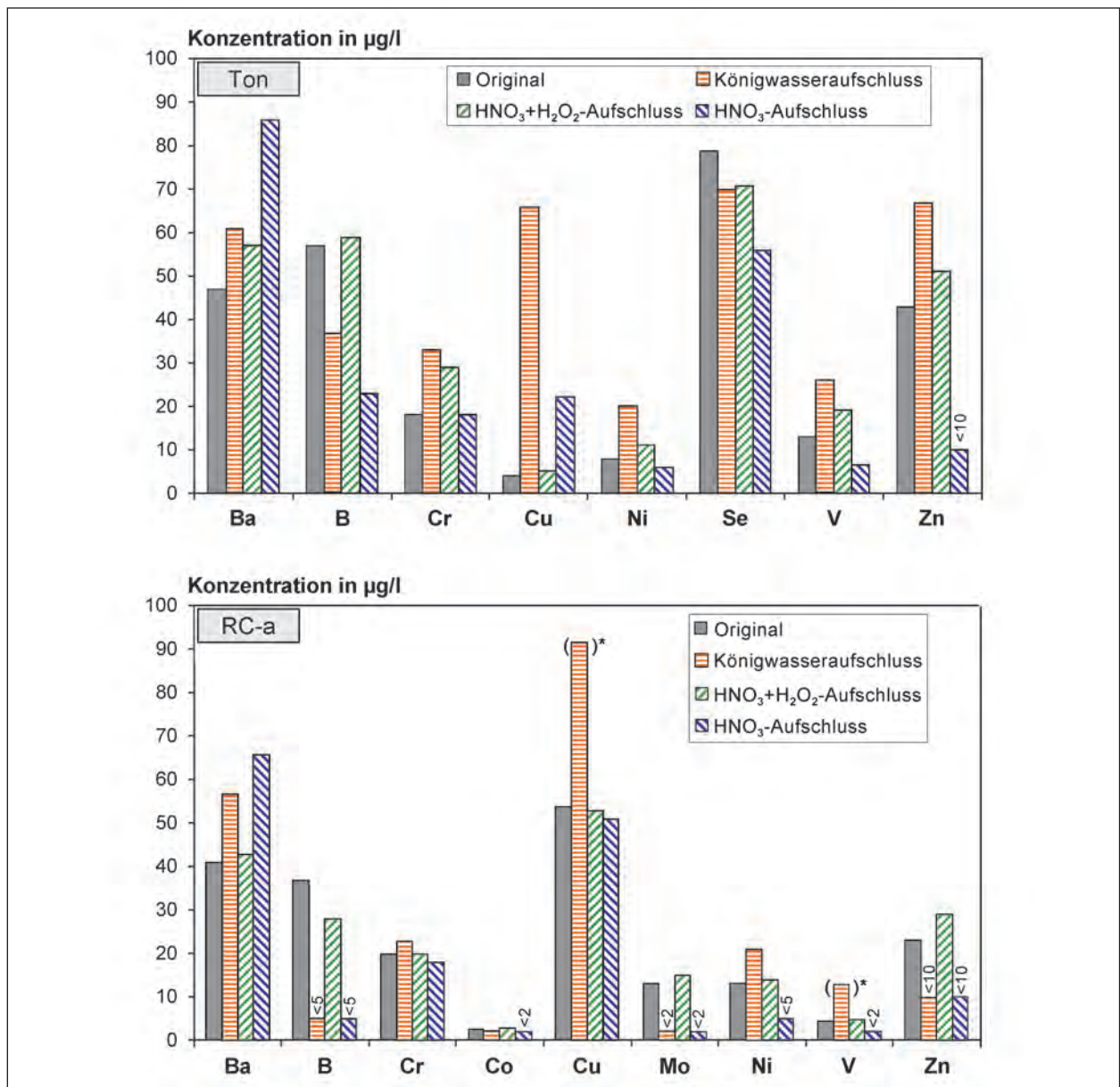
Bei den Proben aus RC-a führten Aufschlüsse jedoch nicht immer zu einer erhöhten Konzentration (s. Tabelle A31 und Tabelle A32 im Anhang A und Bild 25). Da der Aufschluss ein zusätzlicher Aufbereitungsschritt ist, steigt die Gefahr von Kontaminationen. Bei einigen Messwerten besteht der Verdacht einer solchen Kontamination. Die Werte sind in den Tabellen hervorgehoben.

Als Fazit kann festgehalten werden, dass ein Aufschluss bei Ton notwendig ist. Bei grobkörnigem

Material, wie z. B. RC-Material, sollte dagegen kein Aufschluss durchgeführt werden.

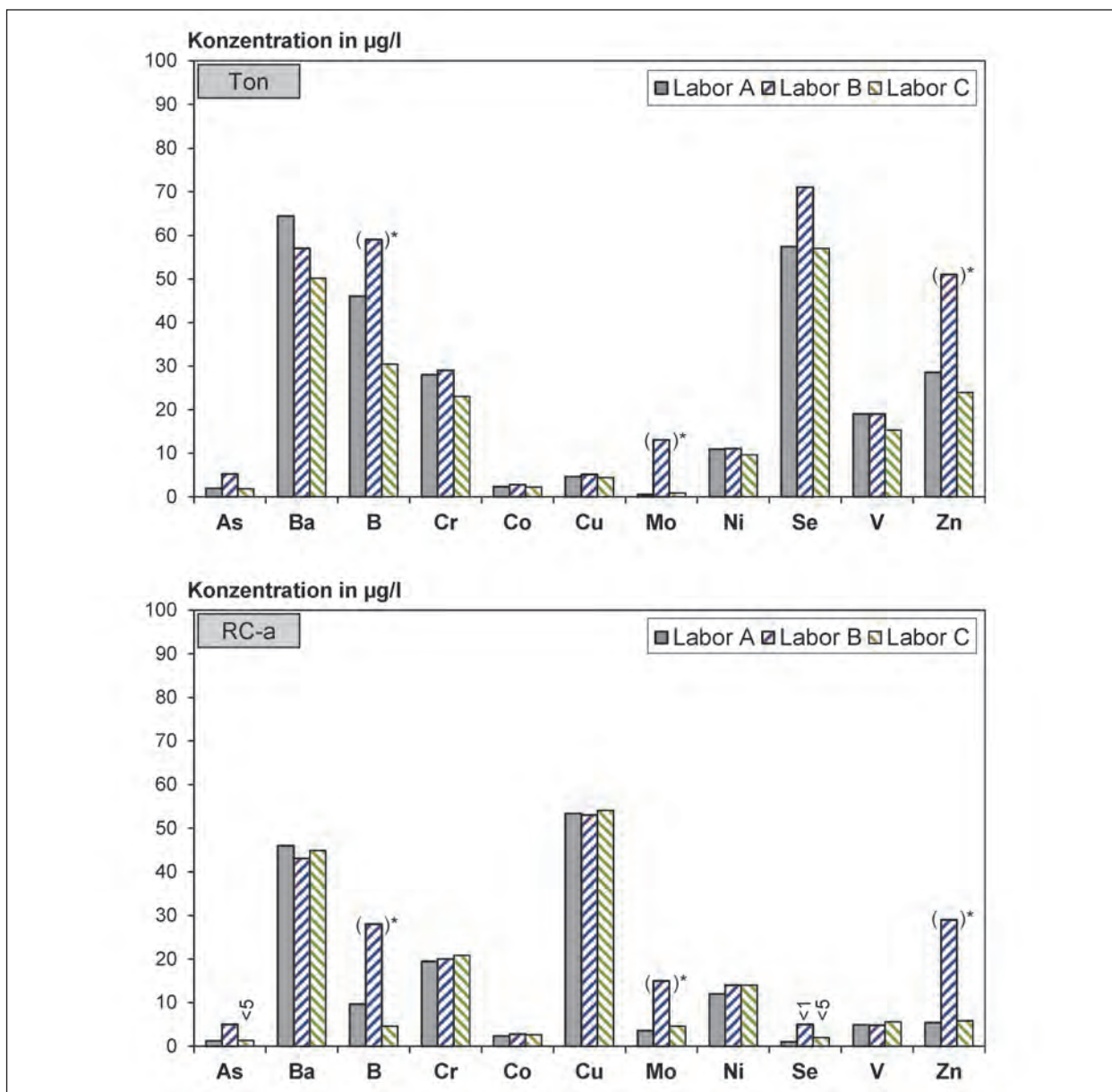
Einen Vergleich der verschiedenen Aufschlussverfahren zeigt Bild 25. Die höchste Konzentration trat oft bei dem Königswasseraufschluss auf. Diese hat im Vergleich zu den anderen Aufschlüssen schärfere Aufschlussbedingungen und kann die im Eluat vorliegenden feinen Partikel besser lösen. Z. T. traten jedoch Kontaminationen während des Aufschlusses auf, wie die erhöhten Konzentrationen von Bor, Kupfer, Nickel und Zink in der Blindprobe von Labor A zeigen (s. Tabelle A35 im Anhang A). Da jedes Labor unterschiedliche Kontaminationsquellen hat, stimmen die Ergebnisse mit dem Königswasseraufschluss zwischen den Laboren z. T. nicht gut überein. Theoretisch sind die Partikel unter Mikrowellenbehandlung besser zu lösen. Daher ist ein Königswasseraufschluss mit Mikrowellenbehandlung für die Aufbereitung von Proben aus feinem Material oder Proben mit Trübung bzw. Bodensatz zu empfehlen.

Einige Wasserproben wurden an alle Labore geschickt und ohne weitere Aufbereitungsschritte analysiert. Bei der Standardlösung erzielten alle Labore sehr gute Ergebnisse (s. Tabelle A33 im Anhang A). Bei den Eluaten traten im Labor B oft erhöhte Konzentrationen an Arsen, Bor, Molybdän und Zink auf (vgl. Bild 26). Die Quelle konnte nicht gefunden werden.



**Bild 25:** Vergleich der Aufschlüsse am Eluat des Ton-Sand-Gemischs (40 %Ton und 60 % Sand) und des reinen RC-a mit dem filtrierten und angesäuerten Eluat (Original)

\* wahrscheinlich aus Kontamination bei der Aufbereitung bzw. der Analyse



**Bild 26:** Vergleich der Analyseergebnisse gleicher Proben in unterschiedlichen Laboren – mit HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei Labor B aufgeschlossene Eluate des Ton-Sand-Gemischs (40 %Ton und 60 % Sand und von RC-a  
 \* wahrscheinlich aus Kontamination bei der Aufbereitung bzw. der Analyse

**6.1.5 PAK**

Zur Abstimmung der Analyseverfahren für PAK wurden ebenfalls Laborvergleichstests durchgeführt. Hierbei kamen auf dem Markt übliche verschiedene genormte flüssigkeits- und gaschromatographische Analysenverfahren zum Einsatz. Die angewendeten Extraktions- bzw. Analyseverfahren werden in Tabelle 12 und Tabelle 13 angegeben. Nach den Normen DIN 38407-F39 und DIN 38407-F8 sind verschiedene Extraktions- und Analysenbedingungen möglich. Die Labore A und C haben die Proben nach DIN 38407-F39 untersucht und dabei ver-

Labor	Verfahren
Labor A	Gaschromatografie und massenspektrometrische Detektion (GC-MS),5 nach DIN 38407-F39
Labor B	Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatografie (HPLC) mit FLD nach DIN 38407-F8
Labor C	Gaschromatografie und massenspektrometrische Detektion (GC-MS) nach DIN 38407-F39

**Tab. 12:** PAK-Analyseverfahren der drei Labore

schiedene Extraktionsmittel, Clean-Up-Schritte und interne Standards verwendet. Eine Übersicht ist in Tabelle 13 zusammengestellt.

Parameter	Labor A	Labor B	Labor C
	GC-MS	HPLC-DAD/FLD	GC-MS
Probenvolumen	30 min	30 min	30 min
Extraktionsart	Rühren	Schütteln	Rühren
Lösungsmittelmenge	25 ml	25 ml	25 ml
Extraktionsdauer	30 min	30 min	30 min
Lösungsmittel	Hexan	Iso-Hexan	Hexan
Interner Std.	Deut. Phenanthren	Deut. Phenanthren	Deut. Chrysen
Evaporation	Rotavapor	Turbovap	Speedvac
Aufreinigung	0,5 g Silicagel	0,5 g Silicagel	-
	Dichlormethan/Hexan	Dichlormethan/Hexananschl. Methanol	Hexan

Tab. 13: PAK-Extraktionsverfahren der drei Labore

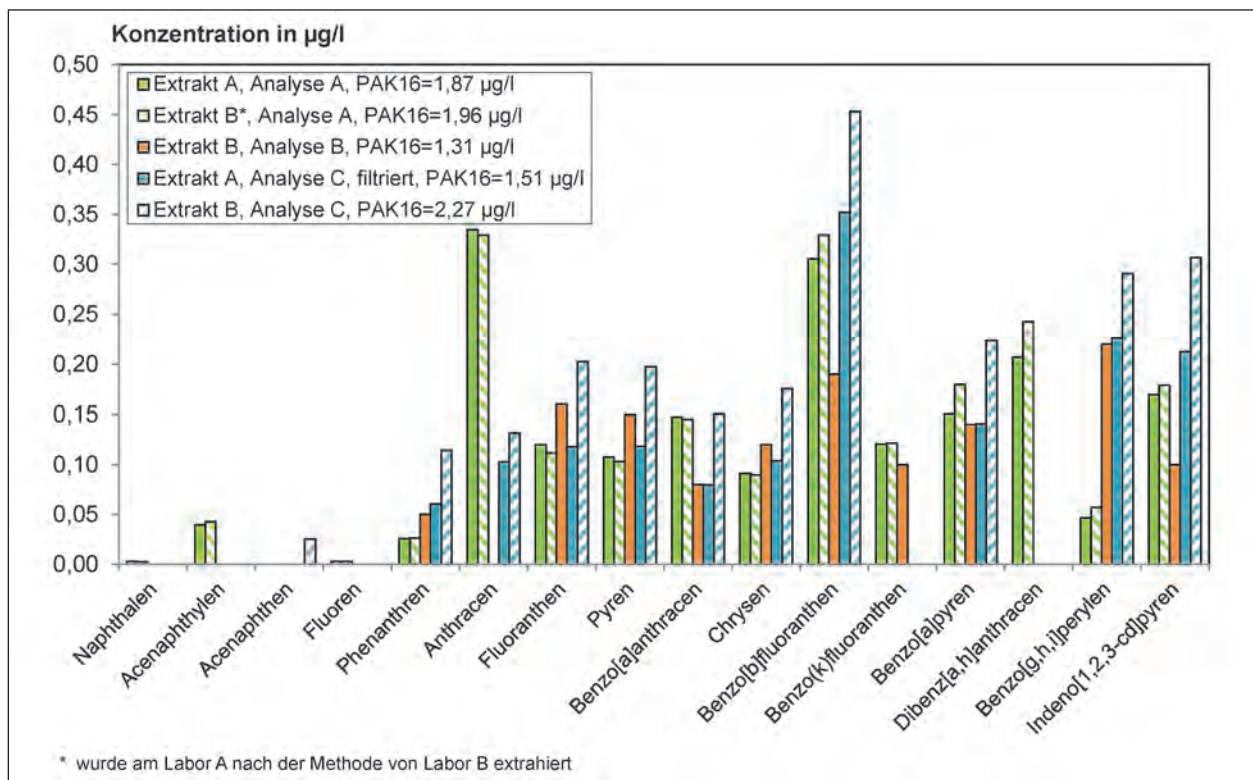


Bild 27: Vergleich der Analyseergebnisse einer PAK-Proben mittels unterschiedlichen Extraktions- und Analyseverfahren

Die Laborvergleichstests wurden mit unterschiedlichen Proben durchgeführt. Die erste Probe wurde an Labor A (DIN 38407-F39) und Labor B (DIN 38407-F8) geschickt. Die Ergebnisse vom Labor B waren deutlich höher als vom Labor A. Der Faktor stieg mit abnehmendem Molekulargewicht der PAK an (s. Tabelle A37 im Anhang A).

In einer zweiten Vergleichsuntersuchung sollte geklärt werden, ob die Analysentechnik oder das Extraktionsverfahren für diese Unterschiede

ursächlich ist. Von Labor A und Labor B wurden Extrakte hergestellt und an die anderen Laboratorien versandt. Der Extrakt aus Labor B war ursprünglich für HPLC-Analyse vorgesehen und enthielt 3-Methylcyclohexanol als „Keeper“, welche die Analyse mit GC-Messung stört. Daher wurde von Labor A nach dem angegebenen Verfahren vom Labor B eine Parallelprobe hergestellt. Die Ergebnisse des zweiten Laborvergleichstests sind in Tabelle A38 im Anhang A gelistet und im Bild 27 dargestellt. Im Labor A wurden beide Extraktions-



methoden durchgeführt und die Analyse mit der GC-MS vorgenommen. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Bestimmungsgrenzen zeigt sich für die meisten polyaromatischen Kohlenwasserstoffe eine gute Vergleichbarkeit (s. Bild 27). Beim Labor C zeigten die Ergebnisse der zwei Extraktionsmethoden Minderbefunde (Faktor 1,5). Dieser Minderbefund ist auf die notwendige Filtration des Extraktes A zurückzuführen. Da u. a. im Labor A beide Extrakte eine gute Übereinstimmung zeigen, sind die unterschiedlichen Befunde auf das Analyseverfahren zurückzuführen. Die GC-MS verfügt im Gegensatz zur Flüssigkeitschromatografie nach DIN 38407-F8 über einen massenselektiven Detektor und ist somit sicherer in der Identifikation der einzelnen polyaromatischen Kohlenwasserstoffe. In der HPLC-Methode nach DIN 38407-F8 werden nicht alle PAK erfasst. Des Weiteren ist das GC-MS Verfahren nach DIN 38407-F39 in der LAGA-Methodensammlung für Abfalluntersuchung (Version 2012) gelistet. Nach Rücksprache mit dem Betreuungsausschuss wurde nur die GC-MS-Methode nach DIN 38407-F39 für die weiteren Arbeitspakete angewendet.

### 6.1.6 Empfehlung für Analyse

Basierend auf den Ergebnissen der Laborvergleichstests (s. Kapitel 6.1.1 bis 6.1.5) werden folgende Empfehlungen zur Aufbereitung der Eluate gegeben:

#### pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Redoxpotenzial

- Bestimmung direkt nach dem Säulenversuch, da sich diese Parameter bei Luftkontakt ändern können,
- Bestimmung an unbehandelten oder filtrierten (Filterporengröße 0,45 µm) Proben sind zulässig.

#### Hauptinhaltsstoffe

- Filtrierung direkt nach dem Versuch (Filterporengröße 0,45 µm),
- Lagerung bis zur Analyse bei  $4 \pm 2$  °C,
- Empfehlung zur Lagerungsdauer: max. 14 Tage.

#### Spurenelemente

- Filtrierung direkt nach dem Versuch (Filterporengröße 0,45 µm),

- Ansäuern mit konzentrierter Salpetersäure (suprapur), Zugabe ca. 1:100,
- bei Ton oder bei einer Eintrübung des Eluats nach dem Ansäuern: Durchführung eines Königswasseraufschlusses mit Mikrowellenbehandlung nach DIN ISO 15587-1 am Eluat,
- kein Aufschluss bei grobkörnigem Material ohne Trübung, um Kontaminationen durch weitere Analysenschritte zu vermeiden,
- Lagerung bis zur Analyse bei  $4 \pm 2$  °C,
- Die Lagerungszeiten nach ISO 5667-3 (je nach Element 1-6 Monate) sind zu lang. Empfehlung: max. 14 Tage.

#### PAK

- Zentrifugierung direkt nach dem Versuch, wenn Trübung > 100 FNU, keine Filtrierung,
- Innerhalb von 24 h extrahieren oder mit Extraktionsmittel überschichten (dann Extraktion innerhalb von 72 h nach dem Überschichten),
- Lagerung in Braunglasflaschen bis zur Analyse bei  $4 \pm 2$  °C (max. 72 h),
- GC-MS nach DIN 38407-F39.

## 6.2 Ermittlung der Prüfstreuung mittels 8-fach Bestimmung

Es sollten 8-fach-Bestimmungen nach den Vorgaben aus Kapitel 5.5 und 6.1.6 an zwei Materialien jeweils mit und ohne Sandzumischung durchgeführt werden. Nach Rücksprache mit dem Betreuungsausschuss wurden RC-a und RC-b (s. Tabelle A2 im Anhang A) als zu prüfende Materialien ausgewählt. RC-a ist ein Gemisch aus einem Recyclinghof, besteht aus Bauschutt mit Boden, enthält keine organischen Schadstoffe und wird nur auf anorganische Stoffe und allgemeine Parameter untersucht. RC-b ist ein PAK-haltiges RC-Gemisch aus verschiedenen Recycling-Materialien inkl. Ziegel und Asphaltgranulaten und muss daher zusätzlich auf PAK untersucht werden.

Aufgrund einer Undichtigkeit bei einer Säule ist beim Material RC-b mit 50 % Sandzumischung ein Eluat entfallen, sodass hier eine 7-fache Bestimmung durchgeführt wurde.

Die Eluate wurden von zwei Prüflaboren analysiert. Aufgrund eines Fehlers beim Probenversand wur-



den von einem der beiden Labore nur 6 Eluate des Materials RC-b ohne Sandzumischung untersucht. Sechs (für Spurenelemente) bzw. acht (für PAK) Eluate aus RC-b ohne Sandzumischung sowie zwei Eluate aus RC-b mit 50 % Sandzumischung wurden zusätzlich in einem weiteren Labor analysiert. Die Anzahl der Analyseproben ist in Tabelle 14 gelistet.

Material	Parameter	Analysestelle		
		1	2	3
RC-a ohne Sand	Hauptbestandteile	8	8	0
	Spurenelemente	8	8	0
RC-a mit 50 % Sand	Hauptbestandteile	8	8	0
	Spurenelemente	8	8	0
RC-b ohne Sand	Hauptbestandteile	0	8	0
	Spurenelemente	8	6	6
	PAK	8	6	6
RC-b mit 50 % Sand	Hauptbestandteile	0	7	0
	Spurenelemente	7	7	2
	PAK	7	7	2

Tab. 14: Anzahl der Analyseproben

Der pH-Wert, die elektrische Leitfähigkeit und das Redoxpotenzial wurden unmittelbar nach Eluatentnahme und unmittelbar nach der Probenübergabe bestimmt. Ergänzend wurden die Natrium-, Kalium-, Calcium-, Chlorid- und Sulfatkonzentrationen an zwei Laboren ermittelt. Bei dem Material RC-a wurde nach Transport und der Zwischenlagerung ein leichter pH-Wert-Abfall festgestellt (vgl. Bild 28, Analyse 2 wurde vor Analyse 1 durchgeführt). Beim Material RC-b wurden der pH-Wert, die elektrische Leitfähigkeit, das Redoxpotenzial und die Hauptinhaltsstoffe nur an dem Labor bestimmt, an dem der Säulenversuch durchgeführt wurde. Die Schwermetall- und die PAK-Konzentrationen wurden von zwei bzw. drei Laboren gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle A39 bis A54 im Anhang A zusammengestellt. Die Mittelwerte und die Standardabweichungen innerhalb jedes Labors wurden berechnet und in den Tabellen A55 bis A57 im Anhang A dargestellt. Hierbei wurden Werte unter der Bestimmungsgrenze auf die Bestimmungsgrenze gesetzt (ungünstigste Annahme). Im Folgenden sind die Ergebnisse grafisch dargestellt. Zwischen Materialien mit und ohne Sandzumischung (50 %) wurde kein wesentlicher Unterschied festgestellt. Zwischen den Laboren gab es leichte Differenzen (s. Bilder 28 bis 34).

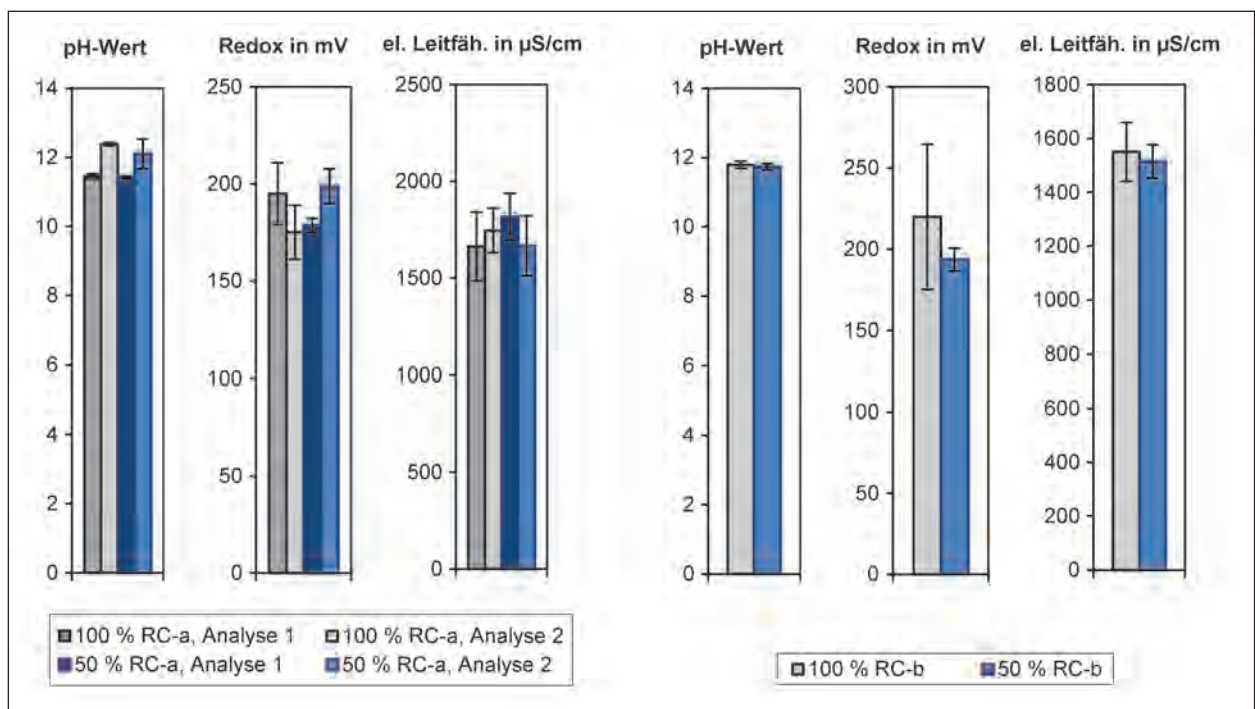
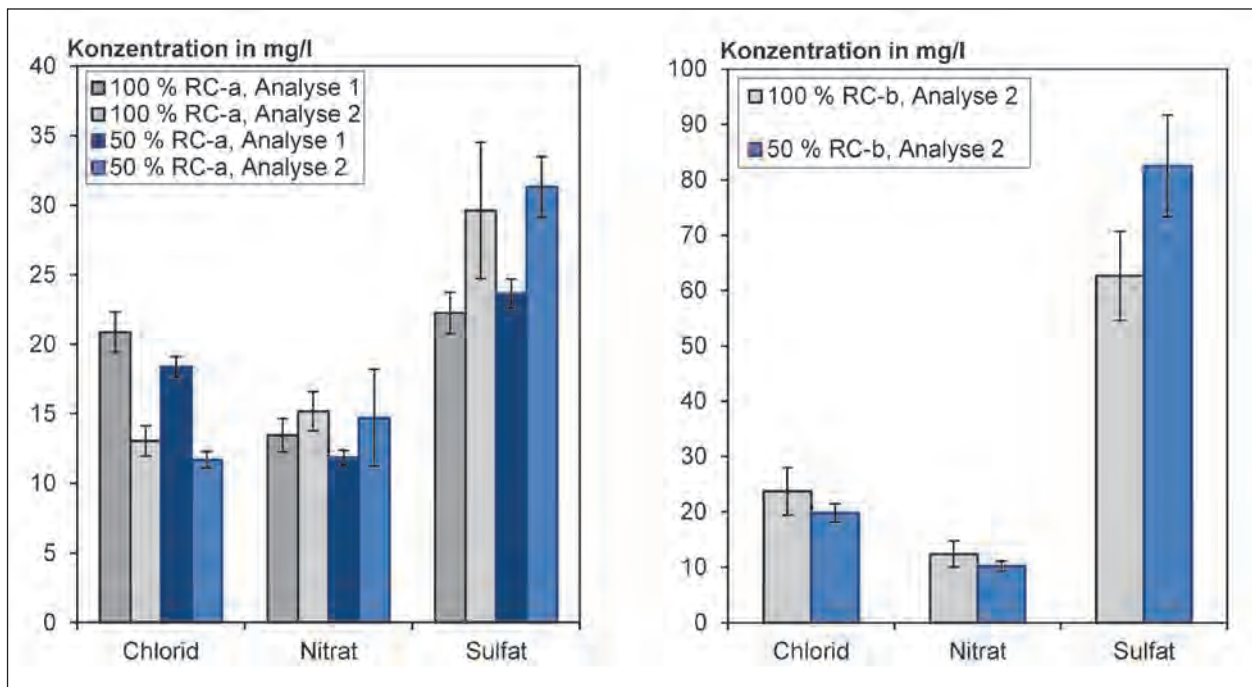
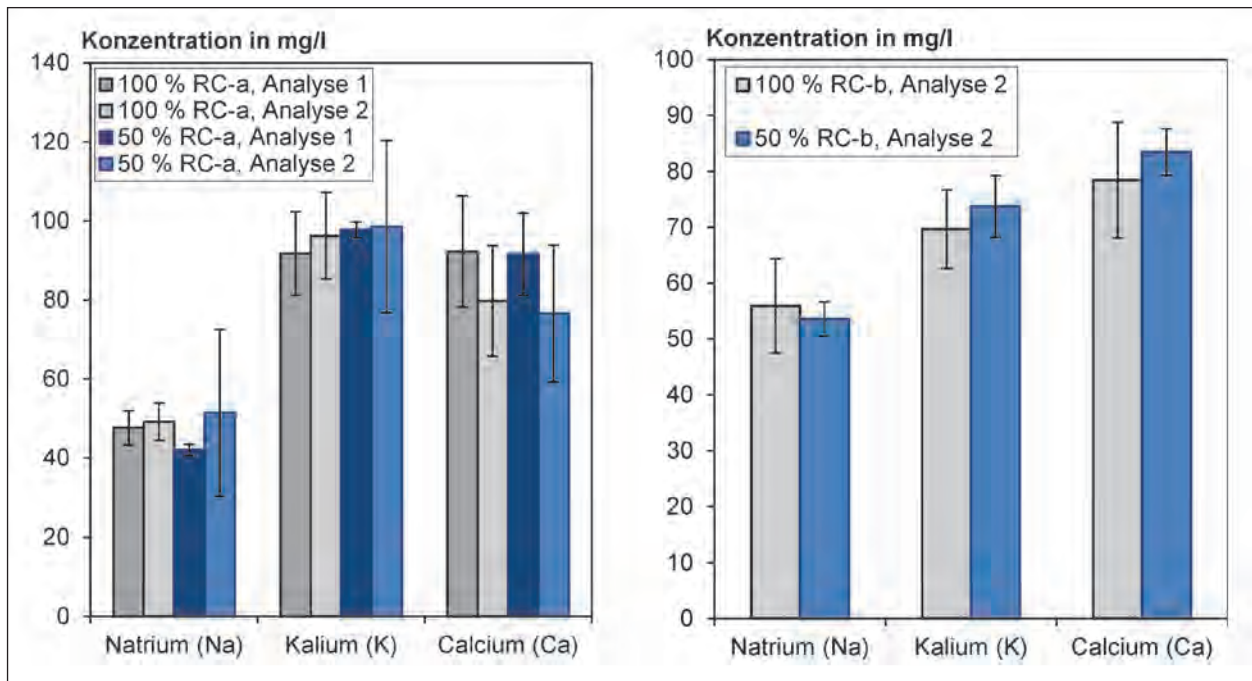


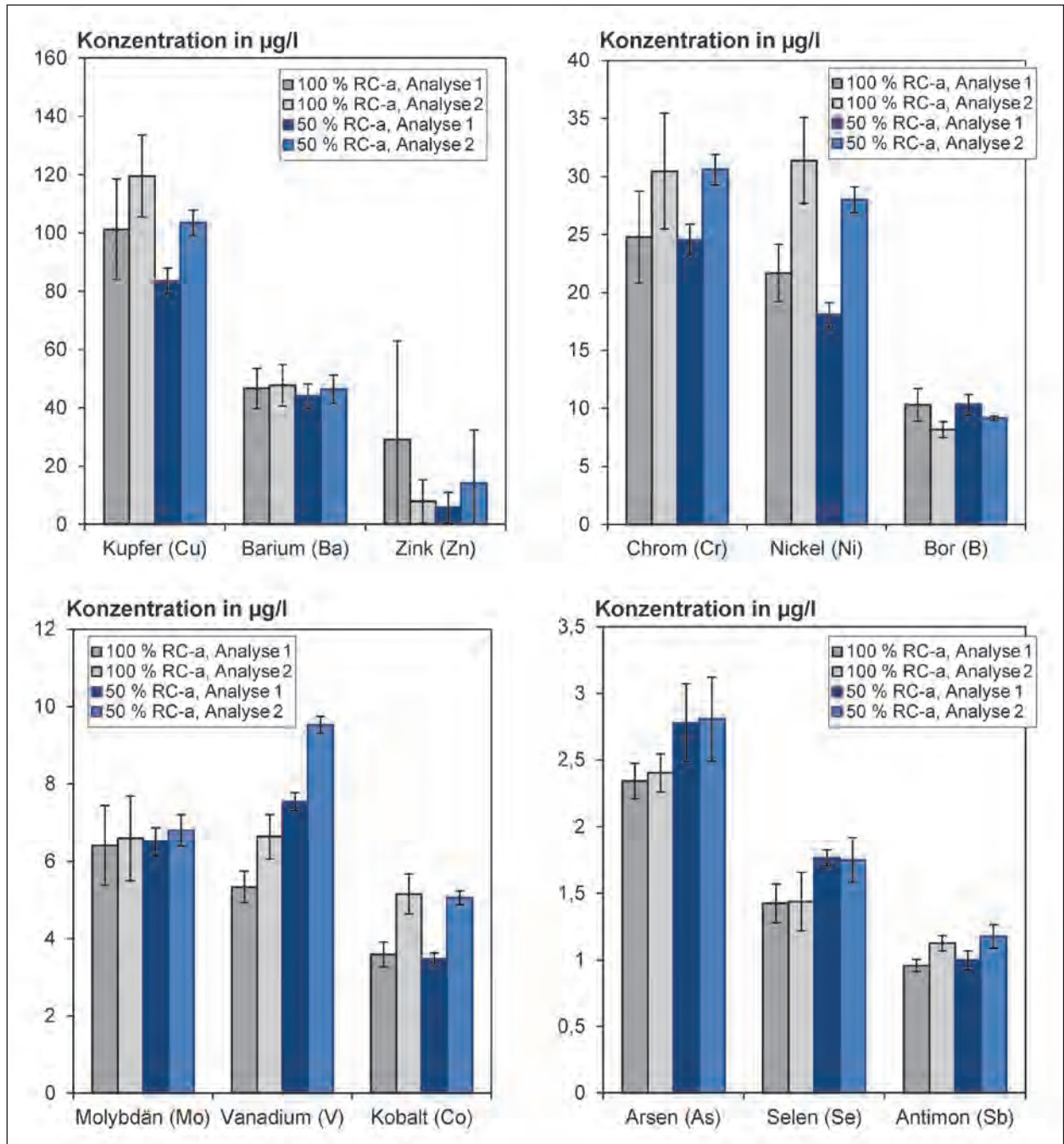
Bild 28: pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Redoxpotenzial der Eluate aus der 8-fach-Bestimmung mit und ohne Sandzumischung (Fehlerindikator: Standardabweichung, n = 8 bei 100 % und 50 % RC-a sowie 100 % RC-b; n = 7 bei 50 % RC-b)



**Bild 29:** Konzentrationen der Anionen in den Eluaten der 8-fach-Bestimmung mit und ohne Sandzumischung (Fehlerindikator: Standardabweichung, n = 8 bei 100 % und 50 % RC-a sowie 100 % RC-b; n = 7 bei 50 % RC-b)

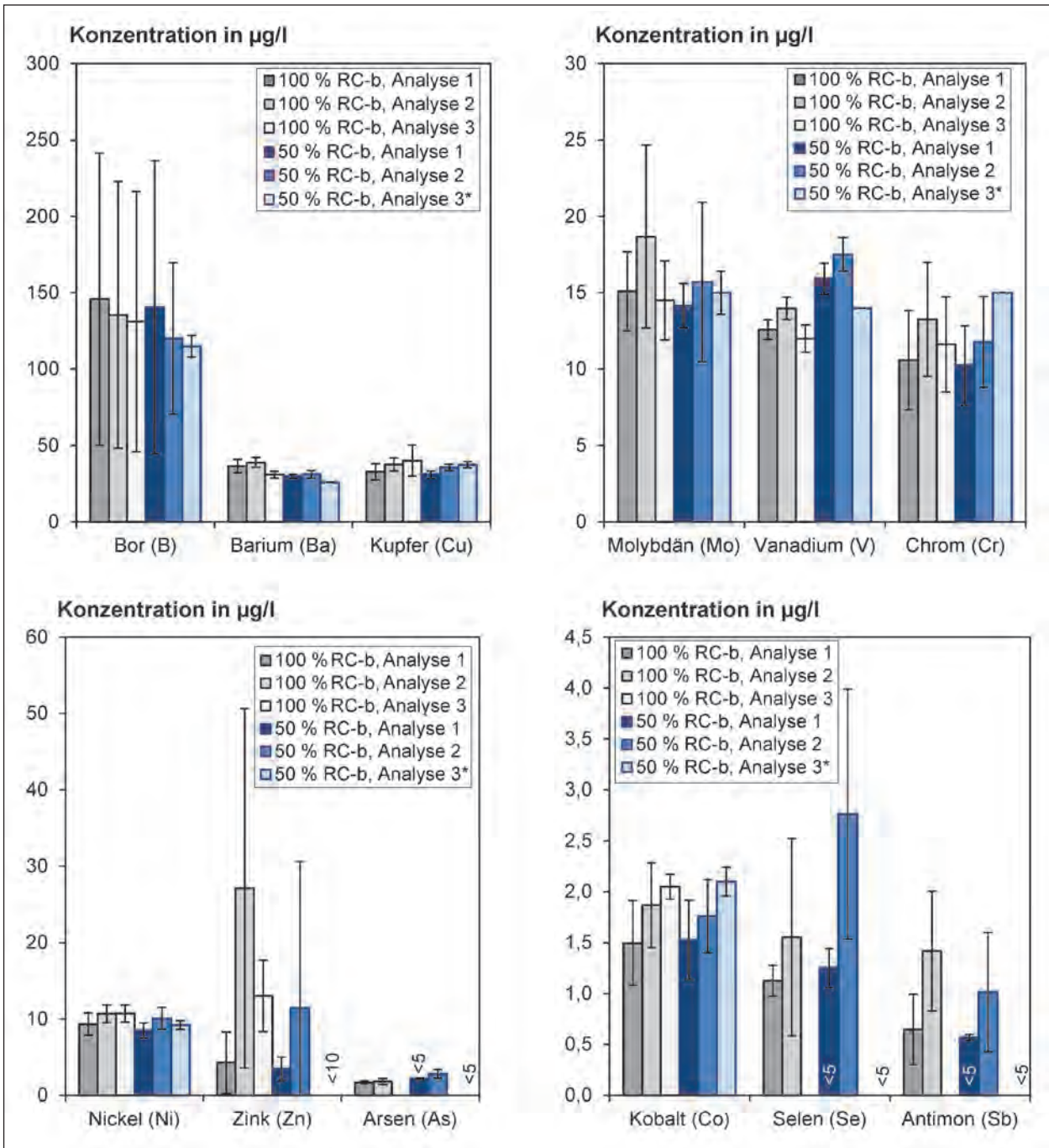


**Bild 30:** Konzentrationen der Kationen in den Eluaten der 8-fach-Bestimmung an RC-a mit und ohne Sandzumischung (Fehlerindikator: Standardabweichung, n = 8 bei 100 % und 50 % RC-a sowie 100 % RC-b; n = 7 bei 50 % RC-b)

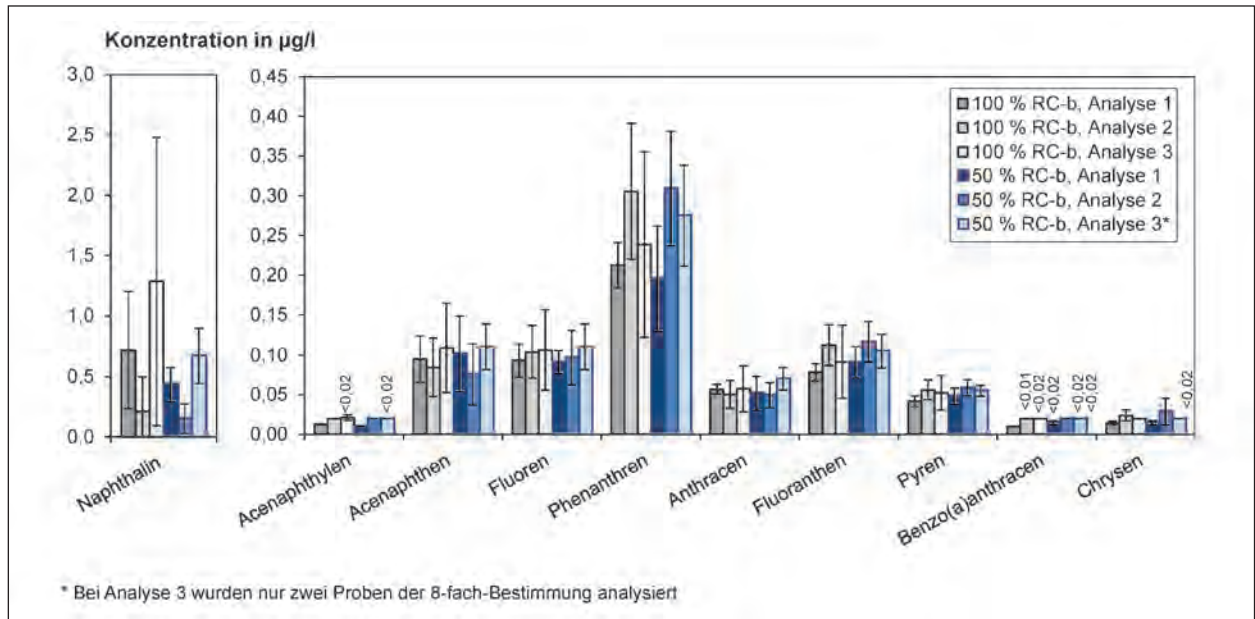


**Bild 31:** Konzentrationen der Spurenelemente in den Eluaten der 8-fach-Bestimmung an RC-a mit und ohne Sandzumischung (Fehlerindikator: Standardabweichung, n = 8 bei 100 % und 50 % RC-a; n = 8 bei Analyse 1 bei 100 % RC-b; n = 6 bei Analyse 2 bei 100 % RC-b; n = 7 bei 50 % RC-b)

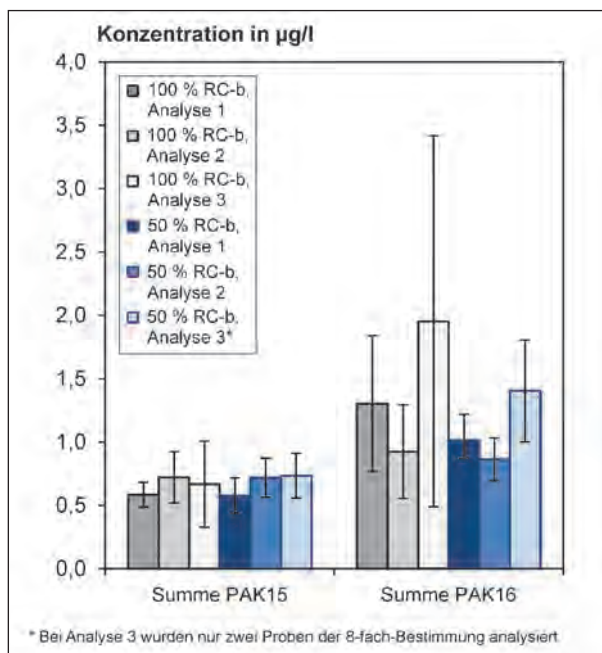




**Bild 32:** Konzentrationen der Spurenelemente in den Eluaten der 8-fach-Bestimmung an RC-b mit und ohne Sandzumischung (Fehlerindikator: Standardabweichung, n = 8 bei 100 % und 50 % RC-a; n = 8 bei Analyse 1 bei 100 % RC-b; n = 6 bei Analyse 2 bei 100 % RC-b; n = 7 bei 50 % RC-b)



**Bild 33:** Konzentrationen der einzelnen PAKs in den Eluaten der 8-fach-Bestimmung an RC-b mit und ohne Sandzumischung (Fehlerindikator: Standardabweichung, n = 8 bei Analyse 1 bei 100 % RC-b; n = 6 bei Analyse 2 und Analyse 3 bei 100 % RC-b; n = 7 bei 50 % RC-b)



**Bild 34:** Summe der PAKs in den Eluaten der 8-fach-Bestimmung an RC-b mit und ohne Sandzumischung (Fehlerindikator: Standardabweichung, n = 8 bei Analyse 1 bei 100 % RC-b; n = 6 bei Analyse 2 und Analyse 3 bei 100 % RC-b; n = 7 bei 50 % RC-b)

Statistische Auswertungen wurden bei den Parametern bei denen mehr als 60 % der Messwerte oberhalb der Bestimmungsgrenze liegen, durchgeführt. Die Werte, die unter der Bestimmungsgrenze liegen, wurden im Anhang A als „< Bestimmungsgrenze“ bezeichnet und bei der Auswertung auf Bestimmungsgrenze gesetzt.

Nach DIN 38402-42:2005 werden die Ausreißer in drei Typen unterteilt:

- Ausreißer-Typ 1 ist ein einzelner laborinterner Ausreißer,
- Ausreißer-Typ 2 ist ein Laborausreißer wegen zu stark abweichendem Labormittelwert,
- Ausreißer-Typ 3 ist ein Laborausreißer wegen zu großer laborinterner Standardabweichung.

Falls ein Labor bei der statistischen Auswertung als Ausreißer-Typ 2 oder Typ 3 eingestuft wird, müssen alle Ergebnisse des Labors bzgl. dieses Parameters eliminiert werden.

Gemäß Norm wurden zuerst die Ausreißer des Typs 1 innerhalb eines Labors mit dem Grubbs-Test (Signifikanzniveau  $\alpha = 10\%$ , zweiseitig) ermittelt und aussortiert. Die Prüfgröße  $G$  wurde nach der folgenden Gleichung berechnet und mit dem Grubbs-Tabellenwert  $G_{\text{tab}}$  verglichen.

$$G = \frac{|x_{ik}^* - \bar{x}_i^*|}{s_i^*}$$

$x_{ik}^*$  einzelner Messwerte von Analyselabor  $i$

$\bar{x}_i^*$  Labormittelwert für Analyselabor  $i$ , enthält Ausreißer

$s_i^*$  Standardabweichung für Analyselabor  $i$ , enthält Ausreißer



Die Eluate von RC-b mit und ohne Sandzumischung wurden von drei Analyselaboren analysiert. Daher wurden auch die Labore auf Ausreißer geprüft (Ausreißer-Typ 2 und -Typ 3). Hierfür wurden die Labormittelwerte dem Grubbs-Test für Ausreißer-Typ 2 (Signifikanzniveau  $\alpha = 10\%$ , zweiseitig) unterzogen:

$$G = \frac{|\bar{x}_i - \bar{x}_L|}{s_{\bar{x}_L}}$$

$\bar{x}_i$  Labormittelwert für Analyselabor i, Ausreißer-Typ 1 gereinigt

$\bar{x}_L$  Mittelwert der Labormittelwerte

$s_{\bar{x}_L}$  Standardabweichung der Labormittelwerte

Der Ausreißer-Typ 3 für Laborstandardabweichungen wurde mit dem Cochran-Test (Signifikanzniveau  $\alpha = 1\%$ ) ermittelt:

$$C = \frac{s_i^2}{\sum_{i=1}^l s_i^2}$$

$s_i$  Standardabweichung für Analyselabor i, Ausreißer-Typ 1 gereinigt

$l$  Anzahl der Labore

Die ausreißerverdächtigen Werte sind in Tabelle A39 bis A54 im Anhang A gekennzeichnet. Mit den ausreißerfreien Datensätzen wurden die Wiederhol- und Vergleichsvariationskoeffizienten der Materialien mit und ohne Sandzumischung nach DIN 38402-42:2005 wie folgt berechnet:

$$CV_r = \frac{s_r}{\bar{x}} \times 100\%$$

$CV_r$  Wiederholvariationskoeffizient in %

$\bar{x}$  Gesamtmittelwert (ausreißerbereinigt)

$s_r$  Wiederholstandardabweichung

$$s_r = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^l (K_i - 1) \cdot s_i^2}$$

$s_i$  Laborstandardabweichung (ausreißerbereinigt)

$K_i$  Anzahl der ausreißerfreien Analysenwerte im Labor i

$l$ :Anzahl der Labore

$n$  Gesamtanzahl der ausreißerfreien Ergebnisse aller Labore

$$CV_R = \frac{s_R}{\bar{x}} \times 100\%$$

$CV_R$  Vergleichsvariationskoeffizient in %

$s_R$  Vergleichsstandardabweichung

$$s_R = \sqrt{s_L^2 + s_f^2}$$

$s_L^2$  Schätzwert für die „Varianz zwischen den Labors“

$$s_L^2 = \frac{s_d^2 - s_f^2}{\bar{n}}$$

$s_d^2$  und  $\bar{n}$  Hilfsgrößen zur Berechnung von  $s_L^2$

$$s_d^2 = \frac{1}{l-1} \sum_{i=1}^l K_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2$$

$$\bar{n} = \frac{1}{l-1} \left[ \sum_{i=1}^l K_i - \sum_{i=1}^l K_i^2 \div \sum_{i=1}^l K_i \right]$$

Wie zu erwarten war, sind die Vergleichsvariationskoeffizienten i. d. R. größer als die Wiederholvariationskoeffizienten (s. Tabelle 15, Bild 35 und Bild 36). Zum Vergleich sind die Spannweite der Wiederhol- und Vergleichsvariationskoeffizienten aus dem Ringversuche zur Validierung des Säulenversuchs nach DIN 19528 /Kal08/ in Tabelle 16 gelistet. Die Wiederholvariationskoeffizienten lagen bei /Kal08/ meistens zwischen 8 % und 25 %. Ausnahmen sind Nickel und Zink. Deren Wiederholvariationskoeffizienten lagen deutlich über 25 %. Die Vergleichsvariationskoeffizienten lagen in /Kal08/ meist über 30 %, teilweise über 100 %. Allerdings erfolgte in /Kal08/ sowohl die Eluatherstellung, als auch die Analyse in den einzelnen Laboren. Die in diesem Kapitel beschriebenen Eluate wurden an einem Labor gewonnen und von zwei bis drei Laboren analysiert. Daher ist ein Vergleich zwischen den Ergebnissen aus /Kal08/ und dem Laborvergleichstest (s. Kapitel 7) sinnvoller.

Die Wiederholvariationskoeffizienten der 8-fach-Bestimmung lagen bei pH-Wert, Leitfähigkeit, den untersuchten Hauptinhaltsstoffen sowie bei den Schwermetallen bzw. Spurenelementen Barium, Kupfer, Nickel und Vanadium fast durchgehend unter 15 % und sind somit gut reproduzierbar. Bei Arsen, Bor, Chrom, Kobalt und Molybdän lagen die Variationskoeffizienten bis auf eine Ausnahme unter 30 %, was zufriedenstellend ist. Bei Antimon,

Parameter	100 % RC-a		50 % RC-a		100 % RC-b		50 % RC-b	
	CV <sub>r</sub>	CV <sub>r</sub>	CV <sub>r</sub>	CV <sub>r</sub>	CV <sub>r</sub>	CV <sub>r</sub>	CV <sub>r</sub>	CV <sub>r</sub>
pH-Wert	0,50 %	5,54 %	2,59 %	4,75 %	0,94 %	-	0,81 %	-
Leitfähigkeit	8,20 %	8,49 %	7,95 %	9,61 %	4,28 %	-	2,02 %	-
Redoxpot.	8,13 %	10,8 %	3,46 %	7,73 %	20,3 %	-	3,61 %	-
Natrium	3,76 %	4,08 %	3,43 %	4,61 %	15,1 %	-	5,71 %	-
Kalium	11,4 %	11,7 %	2,20 %	6,04 %	10,1 %	-	7,51 %	-
Calcium	16,3 %	18,4 %	17,0 %	20,3 %	13,2 %	-	4,97 %	-
Chlorid	5,85 %	32,2 %	4,48 %	31,8 %	11,8 %	-	8,39 %	-
Nitrat	7,48 %	11,3 %	3,96 %	9,97 %	12,3 %	-	8,99 %	-
Sulfat	14,0 %	23,9 %	3,72 %	19,7 %	12,8 %	-	11,1 %	-
Antimon	3,77 %	10,9 %	2,66 %	11,5 %	42,4 %	77,9 %	52,4 %	62,8 %
Arsen	5,80 %	5,88 %	10,9 %	11,6 %	17,0 %	17,3 %	16,2 %	23,7 %
Barium	8,17 %	8,58 %	10,1 %	10,1 %	6,90 %	12,7 %	5,85 %	9,11 %
Blei	45,7 %	50,0 %	21,0 %	22,4 %	31,5 %	37,0 %	30,6 %	32,2 %
Bor	11,4 %	21,0 %	6,61 %	10,4 %	27,9 %	28,9 %	36,4 %	40,2 %
Chrom	16,3 %	21,1 %	4,86 %	16,2 %	28,7 %	28,9 %	23,3 %	26,7 %
Kobalt	3,68 %	26,8 %	4,01 %	26,7 %	20,6 %	24,4 %	18,6 %	21,6 %
Kupfer	5,95 %	14,2 %	4,71 %	15,8 %	18,5 %	20,0 %	6,48 %	11,2 %
Molybdän	16,4 %	17,28 %	5,78 %	6,26 %	24,5 %	26,4 %	24,8 %	26,6 %
Nickel	6,40 %	26,4 %	4,67 %	30,7 %	12,6 %	14,3 %	12,9 %	15,4 %
Quecksilber	6,90 %	14,8 %	14,9 %	15,8 %	16,1 %	123 %	38,2 %	153 %
Selen	9,76 %	10,0 %	4,65 %	5,11 %	48,6 %	50,5 %	45,9 %	74,1 %
Vanadium	8,32 %	17,2 %	2,63 %	16,6 %	5,88 %	9,34 %	2,85 %	9,10 %
Zink	138 %	158 %	141 %	151 %	96,5 %	123 %	12,4 %	85,9 %
Naphthalin	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	97,6 %	106 %	32,0 %	47,6 %
Acenaphthen	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	40,8 %	41,2 %	54,2 %	57,3 %
Fluoren	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	34,8 %	36,8 %	26,2 %	28,3 %
Phenanthren	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	31,1 %	32,1 %	20,8 %	24,7 %
Anthracen	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	37,4 %	39,1 %	34,6 %	34,6 %
Fluoranthren	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	32,8 %	35,7 %	21,8 %	24,5 %
Pyren	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	29,8 %	31,6 %	18,7 %	20,5 %
Chrysen	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	9,82 %	44,9 %	55,6 %	85,2 %
Summe PAK <sub>15</sub>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	35,7 %	36,4 %	22,7 %	24,5 %
Summe PAK <sub>16</sub>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	66,4 %	72,5 %	21,4 %	29,0 %

CV<sub>r</sub> Wiederholvariationskoeffizient  
 CV<sub>R</sub> Vergleichsvariationskoeffizient  
 - wurde nur an einem Analyselabor bestimmt  
 n. b. nicht bestimmt

**Tab. 15:** Wiederhol- und Vergleichsvariationskoeffizient der 8-fach Bestimmung

Quecksilber und Selen traten bei den Versuchen an RC-b erhöhte Streuungen auf. Dies ist auf die geringen Konzentrationen zurückzuführen. Bei Quecksilber gab es zudem erhebliche Unterschiede zwischen den Laboren. Bei Blei lagen die

Wiederholvariationskoeffizienten mit bis zu 46 % (bei 100 % RC-a) relativ hoch. Bei Zink ist die Reproduzierbarkeit (wie auch in /Kal08/) sehr schlecht, was möglicherweise auf Kontaminationen zurückzuführen ist.

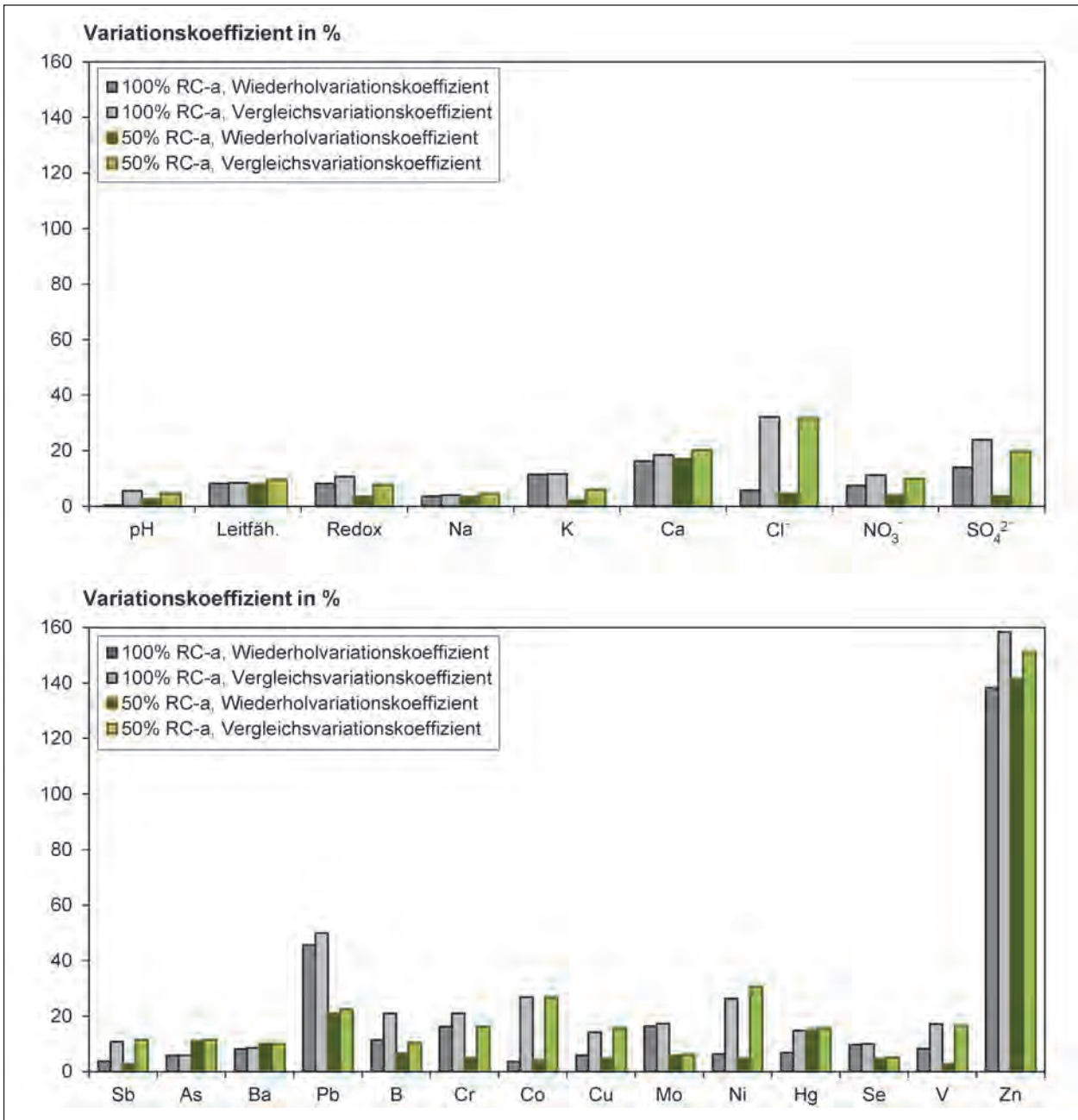
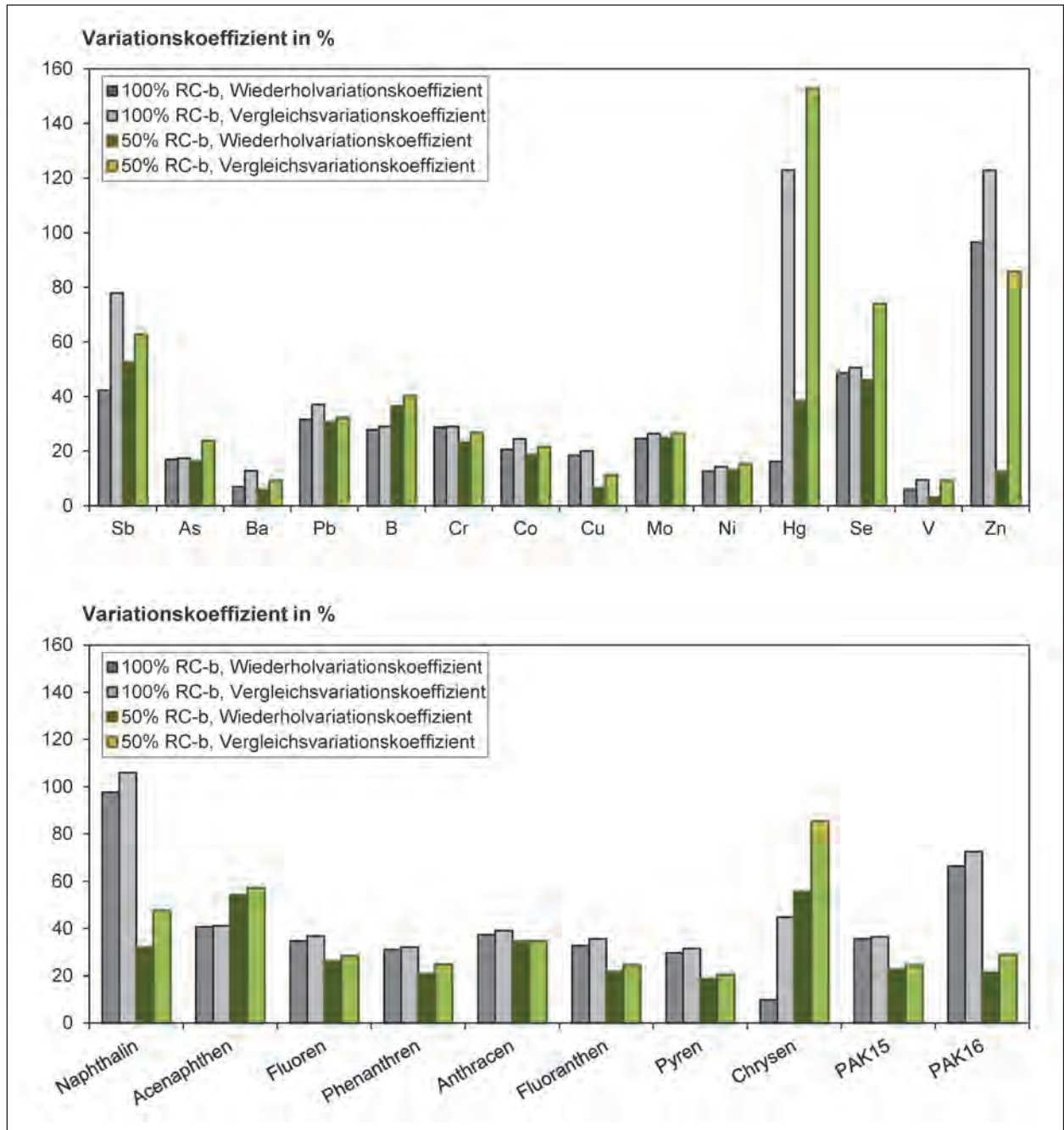


Bild 35: Wiederhol- und Vergleichsvariationskoeffizient der 8-fach Bestimmung an RC-a



**Bild 36:** Wiederhol- und Vergleichsvariationskoeffizienten der 8-fach Bestimmung an RC-b

Parameter	CV <sub>r</sub>			CV <sub>R</sub>		
	Min.	Max.	MW	Min.	Max.	MW
Chlorid	12,4 %	31,4 %	22,7 %	34,0 %	67,2 %	47,4 %
Sulfat	12,5 %	19,9 %	15,6 %	20,7 %	30,2 %	25,6 %
Antimon	8,27 %	16,8 %	12,5 %	15,8 %	51,9 %	31,5 %
Arsen	6,24 %	26,4 %	15,4 %	30,0 %	53,3 %	42,6 %
Blei	6,14 %	38,3 %	15,5 %	67,8 %	162 %	127 %
Chrom	3,70 %	26,8 %	15,2 %	14,5 %	63,8 %	35,2 %
Kupfer	8,42 %	23,9 %	14,2 %	25,0 %	44,0 %	33,0 %
Molybdän	8,00 %	28,7 %	16,7 %	14,6 %	49,6 %	29,2 %
Nickel	23,3 %	49,7 %	37,5 %	66,6 %	85,6 %	78,8 %
Vanadium	5,76 %	31,3 %	15,6 %	21,7 %	96,8 %	45,7 %
Zink	50,0 %	88,5 %	64,0 %	84,8 %	127 %	111 %
Naphthalin	9,67 %	23,4 %	14,9 %	43,0 %	99,7 %	66,9 %
Anthracen	8,15 %	26,5 %	16,1 %	32,2 %	94,3 %	60,9 %
Pyren	5,00 %	15,6 %	10,6 %	39,5 %	67,1 %	48,7 %
Chrysen	9,35 %	23,5 %	18,0 %	34,9 %	78,6 %	57,9 %
Summe PAK	8,93 %	17,6 %	12,9 %	37,7 %	115 %	61,1 %

CV<sub>r</sub> Wiederholvariationskoeffizient  
 CV<sub>R</sub> Vergleichsvariationskoeffizient  
 Min. Minimum  
 Max. Maximum  
 MW Mittelwert

**Tab. 16:** Spannweite der Wiederhol- und Vergleichsvariationskoeffizienten der Ringversuche zur Validierung der Säulenversuch nach DIN 19528 /Kal08/, aus Fraktionen der ausführlichen Säulenversuchen

Bei den organischen Stoffen lagen die Variationskoeffizienten von Acenaphthen und Chrysen wegen der Analyseungenauigkeit bei den sehr niedrigen Konzentrationen z. T. bei über 50 %. Naphthalin war wegen der Leichtflüchtigkeit besonders schlecht reproduzierbar. Die übrigen PAK liegen in den Variationskoeffizienten im Bereich von 20 bis 40 %.

Als Trend ist festzustellen, dass die Wiederhol- und Vergleichsvariationskoeffizienten bei den Materialien mit 50 % Sandzumischung oft niedriger als bei Materialien ohne Sandzumischung liegen.

Weiterhin wurden die Ausreißer-Typ1-freien, quantifizierbaren Datensätze der Analyselabore mit Signifikanzniveau  $\alpha = 5 \%$ , zweiseitig (Vertrauensbereich 95 %) nach DIN 53804-1:2002 verglichen. Auf diese Weise wurde überprüft, ob die Ergebnisse der Labore zu derselben Grundgesamtheit gehören. Da das Analyselabor 3 die Proben nur teilweise analysiert hat, wurde der Vergleich nur zwischen Analyse 1 und Analyse 2 durchgeführt. Beide Labore haben die gleichen Eluate analysiert. Daher sind die Stichproben zwischen den Laboren paarweise verbunden. Die Mittelwerte wurden mit dem t-Test überprüft:

$$t = \frac{|\bar{d}|}{s_d} \sqrt{k}$$

k Anzahl der außereißerfreien Proben, die an beiden Laboren analysiert wurde

s<sub>d</sub> Standardabweichung der Differenzen d zwischen beiden Laboren

$\bar{d}$  Mittelwert der Differenzen d zwischen beiden Laboren

$$\bar{d} = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k d_j$$

$$d_j = x_{1j} - x_{2j}$$

Die Standardabweichung wurde mit dem F-Test überprüft:

$$F = \frac{(\max(s_1; s_2))^2}{(\min(s_1; s_2))^2}$$

Tabelle 17 zeigt, dass die Streuungen zwischen den Laboren deutlich größer als die Streuungen innerhalb eines Labors waren. Bei den anorganischen Parametern unterscheiden sich die Verteil-



Parameter	100 % RC-a		50 % RC-a		100 % RC-b		50 % RC-b	
	bei MW	bei $\sigma$	bei MW	bei $\sigma$	bei MW	bei $\sigma$	bei MW	bei $\sigma$
pH-Wert	< 5 %	17,8 %	< 5 %	< 5 %	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Leitfähigkeit	< 5 %	14,4 %	< 5 %	52,0 %	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Redoxpot.	7,54 %	71,2 %	< 5 %	< 5 %	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Natrium	< 5 %	95,1 %	< 5 %	84,8 %	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Kalium	< 5 %	94,1 %	< 5 %	61,5 %	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Calcium	< 5 %	99,0 %	< 5 %	19,1 %	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Chlorid	< 5 %	68,7 %	< 5 %	53,9 %	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Nitrat	< 5 %	< 5 %	< 5 %	76,7 %	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Sulfat	< 5 %	< 5 %	< 5 %	7,88 %	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Antimon	< 5 %	26,8 %	< 5 %	33,4 %	< 5 %	< 5 %	8,68 %	< 5 %
Arsen	16,6 %	84,4 %	44,1 %	85,2 %	55,8 %	18,5 %	< 5 %	< 5 %
Barium	< 5 %	80,7 %	< 5 %	70,8 %	< 5 %	26,7 %	15,6 %	< 5 %
Blei	24,2 %	< 5 %	< 5 %	58,5 %	< BG	< BG	< BG	< BG
Bor	< 5 %	< 5 %	< 5 %	< 5 %	25,7 %	24,3 %	75,1 %	13,0 %
Chrom	< 5 %	56,5 %	< 5 %	91,3 %	< 5 %	71,4 %	< 5 %	74,0 %
Kobalt	< 5 %	46,5 %	< 5 %	82,3 %	< 5 %	98,4 %	< 5 %	84,9 %
Kupfer	< 5 %	90,7 %	< 5 %	94,8 %	8,54 %	< 5 %	< 5 %	48,9 %
Molybdän	11,0 %	88,4 %	< 5 %	73,5 %	11,1 %	10,0 %	34,6 %	< 5 %
Nickel	< 5 %	51,3 %	< 5 %	84,1 %	< 5 %	67,3 %	< 5 %	40,2 %
Quecksilber	< 5 %	50,2 %	44,4 %	12,6 %	< BG	< BG	< BG	< BG
Selen	78,6 %	63,1 %	75,8 %	< 5 %	< BG	< BG	< 5 %	< 5 %
Vanadium	< 5 %	38,1 %	< 5 %	85,9 %	< 5 %	93,5 %	< 5 %	94,1 %
Zink	59,5 %	90,5 %	65,9 %	< 5 %	18,1 %	48,7 %	< 5 %	62,9 %
Naphthalin	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	15,0 %	92,7 %	< 5 %	74,2 %
Acenaphthen	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	16,1 %	< 5 %	64,3 %	40,3 %
Fluoren	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	86,7 %	< 5 %	51,8 %	< 5 %
Phenanthren	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	< 5 %	29,9 %	5,94 %	< 5 %
Anthracen	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	56,3 %	< 5 %	78,0 %	45,6 %
Fluoranthren	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	< 5 %	< 5 %	8,81 %	58,8 %
Pyren	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	< 5 %	11,7 %	14,0 %	95,5 %
PAK <sub>15</sub>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	13,6 %	7,21 %	13,0 %	81,5 %
PAK <sub>16</sub>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	25,5 %	34,8 %	11,8 %	64,4 %

MW Mittelwert  
 $\sigma$  Standardabweichung  
n. b. nicht bestimmt  
< BG zu viele Werte kleiner der Bestimmungsgrenze (> 40 %)

**Tab. 17:** Überprüfung der Verteilungen: Wahrscheinlichkeiten, dass die Verteilungen bei Analyse 1 und Analyse 2 gleich sind, Test mit Signifikanzniveau  $\alpha = 5 \%$ , d. h. wenn die Wahrscheinlichkeit  $> 5 \%$  beträgt, sind die zu prüfenden Verteilungen aus statistischer Sicht identisch; wenn die Wahrscheinlichkeit  $< 5 \%$ , sind die Verteilungen nicht identisch

Parameter	RC-a		RC-b	
	bei MW	bei $\sigma$	bei MW	bei $\sigma$
pH-Wert	35,6 %	76,4 %	22,6 %	74,3 %
Leitfähigkeit	29,5 %	63,0 %	55,9 %	12,6 %
Redoxpotenzial	48,0 %	17,3 %	15,0 %	< 5 %
Natrium	< 5 %	85,0 %	49,4 %	< 5 %
Kalium	< 5 %	< 5 %	23,9 %	57,4 %
Calcium	72,4 %	84,7 %	25,0 %	< 5 %
Chlorid	28,5 %	67,2 %	< 5 %	< 5 %
Nitrat	< 5 %	19,6 %	< 5 %	29,4 %
Sulfat	54,0 %	34,2 %	< 5 %	73,7 %
Antimon	31,8 %	78,5 %	49,1 %	35,8 %
Arsen	< 5 %	< 5 %	< 5 %	< 5 %
Barium	90,8 %	38,1 %	< 5 %	6,66 %
Blei	48,2 %	< 5 %	37,7 %	51,8 %
Bor	23,6 %	< 5 %	46,4 %	7,53 %
Cadmium	17,5 %	31,1 %	29,5 %	< 5 %
Chrom	97,5 %	10,1 %	86,2 %	58,4 %
Kobalt	90,7 %	98,8 %	90,6 %	56,9 %
Kupfer	< 5 %	83,5 %	35,4 %	< 5 %
Molybdän	59,7 %	< 5 %	25,7 %	< 5 %
Nickel	19,1 %	93,0 %	6,60 %	90,2 %
Quecksilber	< 5 %	34,2 %	77,1 %	50,6 %
Selen	< 5 %	72,1 %	18,1 %	19,0 %
Thallium	< 5 %	82,2 %	77,2 %	94,3 %
Vanadium	< 5 %	37,3 %	< 5 %	64,0 %
Zink	24,7 %	29,3 %	9,91 %	< 5 %
Naphthalin	n. b.	n. b.	21,4 %	24,4 %
Acenaphthylen	n. b.	n. b.	24,3 %	40,8 %
Acenaphthen	n. b.	n. b.	38,9 %	74,6 %
Fluoren	n. b.	n. b.	51,2 %	21,9 %
Phenanthren	n. b.	n. b.	17,6 %	52,6 %
Anthracen	n. b.	n. b.	45,8 %	67,0 %
Fluoranthren	n. b.	n. b.	31,3 %	24,6 %
Pyren	n. b.	n. b.	87,4 %	42,4 %
Chrysen	n. b.	n. b.	51,5 %	9,9 %
PAK <sub>15</sub>	n. b.	n. b.	99,5 %	12,2 %
PAK <sub>16</sub>	n. b.	n. b.	40,4 %	< 5 %
MW	Mittelwert			
$\sigma$	Standardabweichung			
n. b.	nicht bestimmt			

**Tab. 18:** Überprüfung der Verteilungen: Wahrscheinlichkeiten, dass die Verteilungen bei Materialien mit und ohne 50 % Sandzumischung gleich sind. Test mit Signifikanzniveau  $\alpha = 5 \%$ , d. h. wenn die Wahrscheinlichkeit  $> 5 \%$  beträgt, sind die zu prüfende Verteilungen aus statistischer Sicht identisch; wenn die Wahrscheinlichkeit  $< 5 \%$ , sind die Verteilungen nicht identisch

lungen oft in ihren Mittelwerten. Bei den organischen Parametern unterscheiden sich die Standardabweichungen.

Die Verteilungen der Materialien mit und ohne Sandzumischung wurden ebenfalls mit den ausreißerfreien (Typ 1 bis 3), quantifizierbaren Datensätzen auf Übereinstimmung überprüft. Die Datensätze werden als unabhängige Stichproben angesehen. Die Prüfung wurde nach DIN 53804 1:2002 mit dem t-Test mit Signifikanzniveau  $\alpha = 5 \%$ , zweiseitig (Vertrauensbereich 95 %), durchgeführt:

$$t = \frac{|\bar{x}_{100\%} - \bar{x}_{50\%}|}{s^*} \cdot \sqrt{\frac{n_{100\%} \cdot n_{50\%}}{n_{100\%} + n_{50\%}}}$$

$\bar{x}$  Mittelwert eines Materials

n Anzahl der ausreißerfreien Proben eines Materials

$s^*$  Wiederholstandardabweichung der Ergebnisse mit bzw. ohne Sandzumischung

$$s^* = \sqrt{\frac{(n_{100\%} - 1)s_{100\%}^2 + (n_{50\%} - 1)s_{50\%}^2}{n_{100\%} + n_{50\%} - 2}}$$

Die Standardabweichung wurde ebenfalls mit dem F-Test überprüft. Die Wahrscheinlichkeiten, dass die Eluatkonzentrationen der Materialien mit und ohne Sandzumischung (50%) gleich sind, sind sehr hoch, insbesondere im Vergleich zu den Wahrscheinlichkeiten, dass die Ergebnisse von zwei Analyselaboren gleich sind (vgl. Tabelle 17 und Tabelle 18). Die Mittelwerte von Nitrat, Arsen und Vanadium änderten sich wegen der 50 % Sandzumischung bei beiden Materialien signifikant ( $\alpha < 5 \%$ ). Die Mittelwerte von Arsen und Vanadium sind bei den Materialien mit 50 % Sandzumischung höher als bei reinen Materialien. Der Baustoff wird somit bei Sandzumischung strenger bewertet. Die Verteilungen der Materialien mit und ohne Sandzumischung sind in Anhang B grafisch dargestellt (s. Bilder B15 bis B44). Die Verteilungen der meisten Parameter wurden in Diagrammen über der Konzentration aufgetragen (unter der Annahme einer Normal-Verteilung, die allerdings häufig nicht gegeben war, wie die Bilder zeigen). Bei den Parametern, deren Streuungen sehr groß sind, wie z. B. Zink und Naphthalin, wurden die Verteilungen über dem Logarithmus der Konzentration aufgetragen (zur Prüfung der Log-Normal-Verteilung, die allerdings auch nicht immer gegeben war).

## 7 AP4: Laborvergleichstest

Fünf verschiedenen Laboratorien wurden jeweils zwei Materialien (RC-a und RC-b) und gewaschener Sand zugesandt. Dort wurden die Materialien mit und ohne Sandzumischung mittels Säulenversuch nach den erarbeiteten Vorgaben in Doppelbestimmung untersucht. Die Laboratorien, die teilgenommen haben, sind alle für den Säulenversuch nach DIN 19528 akkreditiert. Dennoch wurden die Versuche von einigen Laboren nicht normkonform durchgeführt:

- Labor III

Nach der Recherche der Prüfungsdokumente und einer Rückfrage bei dem zuständigen Labor wurde festgestellt, dass die Entnahmezeiten der Eluate bzw. die Dauer der Perkolation bei den Materialien mit 50 % Sandzumischung falsch berechnet wurden. Die Eluate wurden anstatt bei  $W/F = 2$  bei  $W/F = 4$  entnommen.

- Labor V

Der Säulendurchmesser wurde bei Berechnung der Fließrate der Pumpe falsch eingegeben. Daher beträgt die Kontaktzeit bei den Materialien ohne Sandzumischung nur ca. 3 h und bei den Materialien mit 50 % Sandzumischung nur ca. 2 h. Nach DIN 19528 und nach den Vorgaben des Laborvergleichstests sollte eine Kontaktzeit von 5 h gewährleistet werden.

Die Ergebnisse dieser Labore können nur sehr bedingt verwertet werden. Dies wird in den folgenden Abschnitten erläutert.

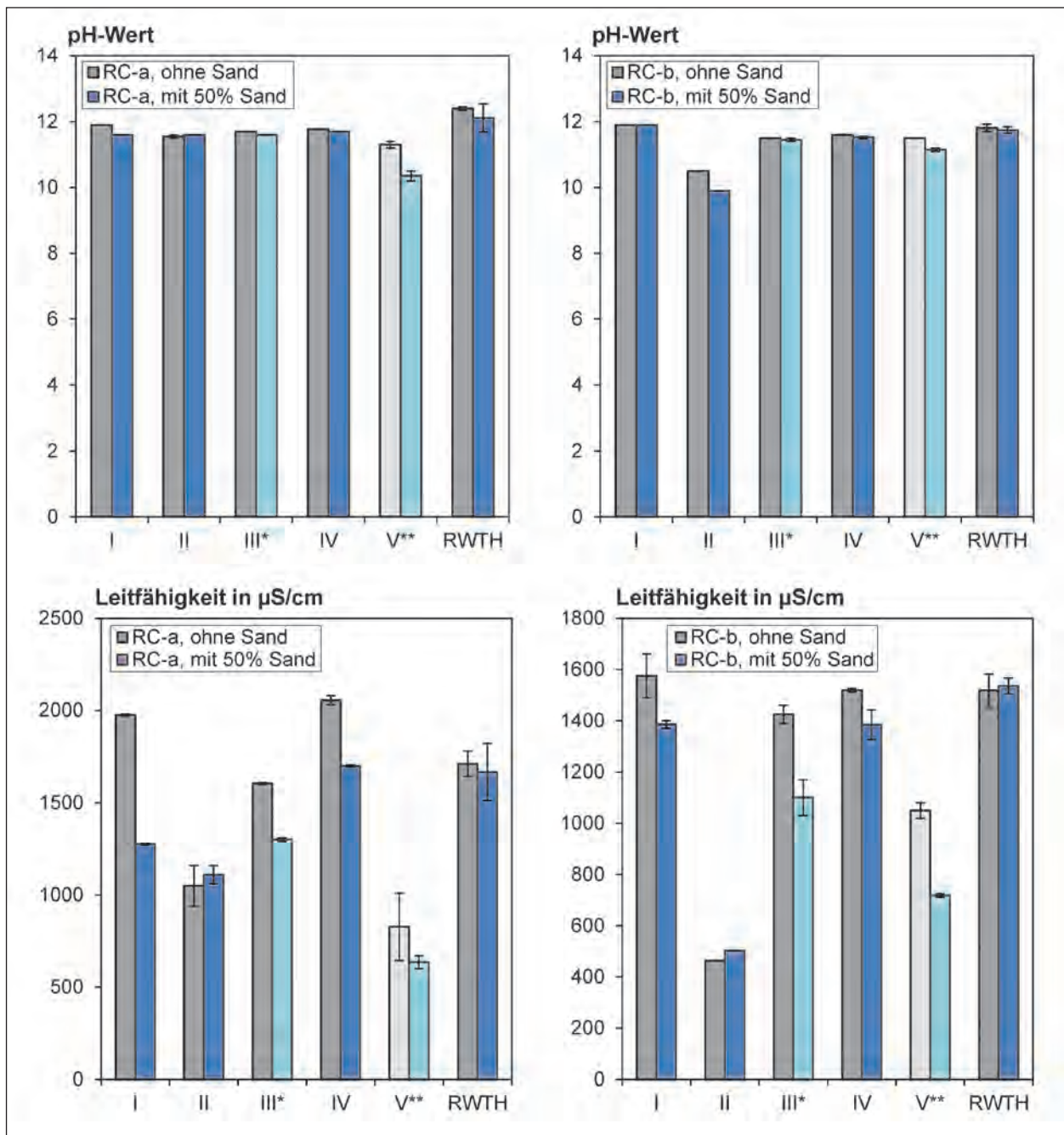
Das Labor I hat leider z. T. sehr hohe Bestimmungsgrenzen (5  $\mu\text{g/l}$  für die meisten Spurenelemente) festgesetzt, die der Messmethode (ICP-MS) nicht entsprechen. Die Parameter Antimon, Arsen, Blei Selen und Zink wurden somit nicht quantifiziert und das Labor kann bei der statistischen Auswertung dieser Parameter ebenfalls nicht berücksichtigt werden.

Zum Vergleich mit den Ergebnissen der Labore werden die Mittelwerte der 8-fach Bestimmung der RWTH in die Auswertung einbezogen (vgl. Kapitel 6.2). Die Analyseverfahren der Labore, die teilgenommen haben, sind in Tabelle A58 im Anhang A gelistet. Die Ergebnisse sind in Tabelle A59 bis A64 im Anhang A gelistet. Zur Überprüfung der

ICP-MS-Messungen der einzelnen Labore wurden die meisten Eluate von RC-b mit und ohne Sandzumischung von den Laboren (außer Labor III) zusätzlich der RWTH zur Kontrollanalyse zugesendet. Die Ergebnisse der Kontrollanalyse sind in Tabelle A65 und Tabelle A66 gegenübergestellt. In den Tabellen sind die Konzentrationen markiert, bei denen die Unterschiede zwischen Messwert und Kontrollanalyse größer als Faktor 3 waren. Arsen, Cadmium, Chrom, Thallium und Vanadium wurden bei den Kontrollanalysen mit guter Übereinstimmung gemessen, der Faktor zwischen Messwert und Kontrollanalyse lag durchgehend unter 1,5. Bis auf wenige Ausnahmen galt dies auch für Antimon, Barium, Kobalt, Kupfer, Molybdän, Nickel und Selen. Bei Blei und Quecksilber traten aufgrund der höheren Analysestreuungen bei der niedrigen Konzentrationen z. T. höhere Abweichungen auf. Bei Quecksilber wurden in Labor IV deutlich erhöhte Konzentrationen gemessen, die in der Kontrollanalyse nicht bestätigt wurden. Bei Bor gab es im Labor II erhebliche Minderbefunde. Bei Zink wurden ebenfalls teilweise erhebliche Differenzen festgestellt, die wahrscheinlich auf eine Kontamination während der Analyse zurückzuführen sind. Die deutlichen Unterschiede zwischen den Messungen der Labore zeigen, dass wahrscheinlich auch während des Versuchs Kontaminationen aufgetreten sind, bei denen dann das Ergebnis in der Kontrollanalyse bestätigt wurde. Grundsätzlich zeigen die Ergebnisse, dass die Analyse der Spurenelemente (meisten mit ICP-MS) robust ist. Probleme bei der Messung von Quecksilber und Bor mit der Analysemethode sind bekannt.

Alle Ergebnisse der Prüflabore sowie der 8-fach-Bestimmungen an der RWTH sind in den Bildern 37 bis 50 dargestellt. Einige laborabhängige Streuungen wurden festgestellt. In Labor II wurden tendenziell niedrigere Barium-Konzentrationen in Eluaten gemessen, die Ursache ist nicht bekannt. Außerdem waren pH-Wert, Leitfähigkeit und Calcium-Konzentration bei Labor II oft niedriger als die Werte der anderen Labore. Im Labor III sind bei fast allen Proben Blei-Kontamination aufgetreten. Die höchste Konzentration lag bei 175  $\mu\text{g/l}$ .

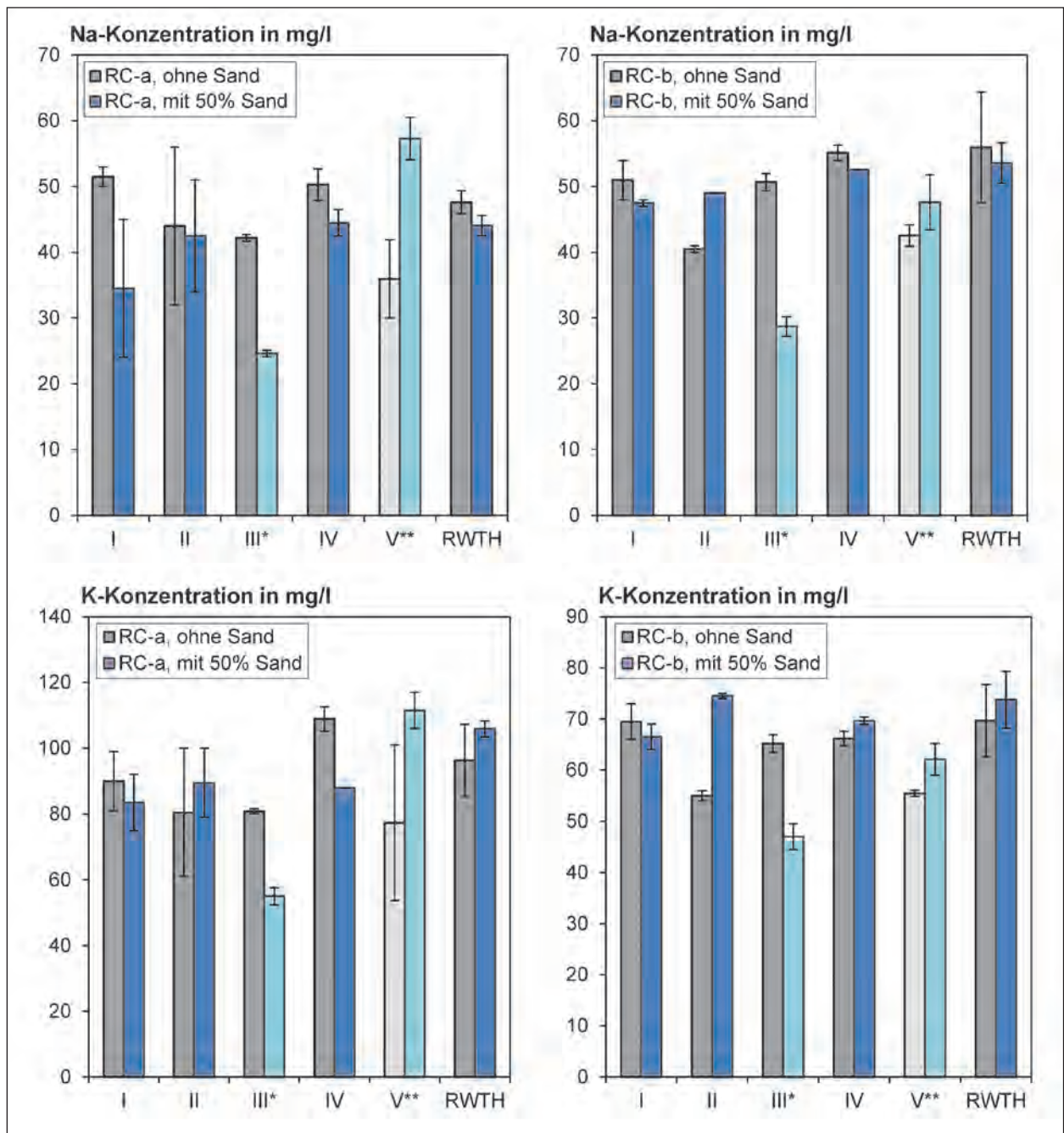
Die statistische Auswertung erfolgte unter Ausschluss der fehlerhaft durchgeführten Versuche von Labor III und Labor V. Die Ergebnisse der 8-fach Bestimmung wurden mit einbezogen, wobei die Ausreißer Typ 1 aussortiert wurden.



**Bild 37:** pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit der Eluate aus dem Laborvergleichstest und aus der 8-fach-Bestimmung an der RWTH (Fehlerindikator bei Laboren I bis V: einzelne Messung der Doppelbestimmung; bei RWTH: Standardabweichung)

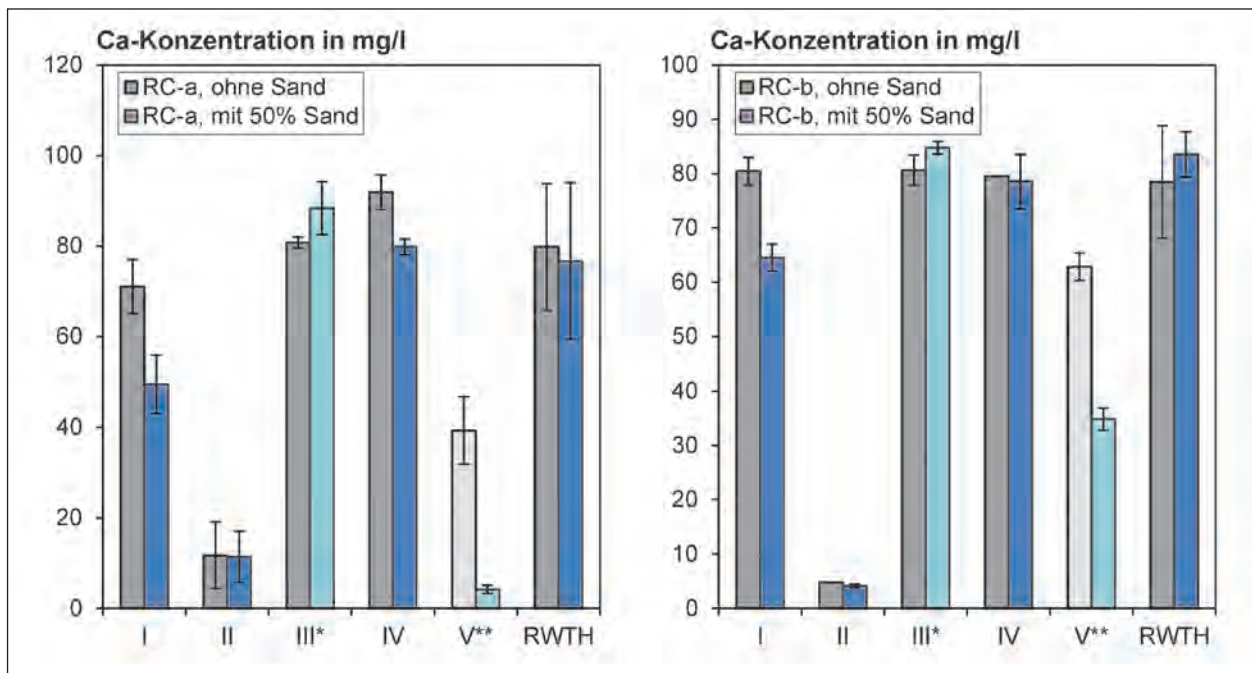
\* und \*\* Die Versuche wurden bei den Laboren III und V falsch durchgeführt. Die Kontaktzeit betrug bei Labor V nur ca. 3 h bei Materialien ohne Sandzumischung und ca. 2 h bei Materialien mit 50 % Sandzumischung geringere Werte können auf eine Verdünnung zurückgeführt werden. Bei Labor III erfolgte die Probenahme bei mit 50 % Sandzumischung bei  $W/F = 4$  anstatt  $W/F = 2$





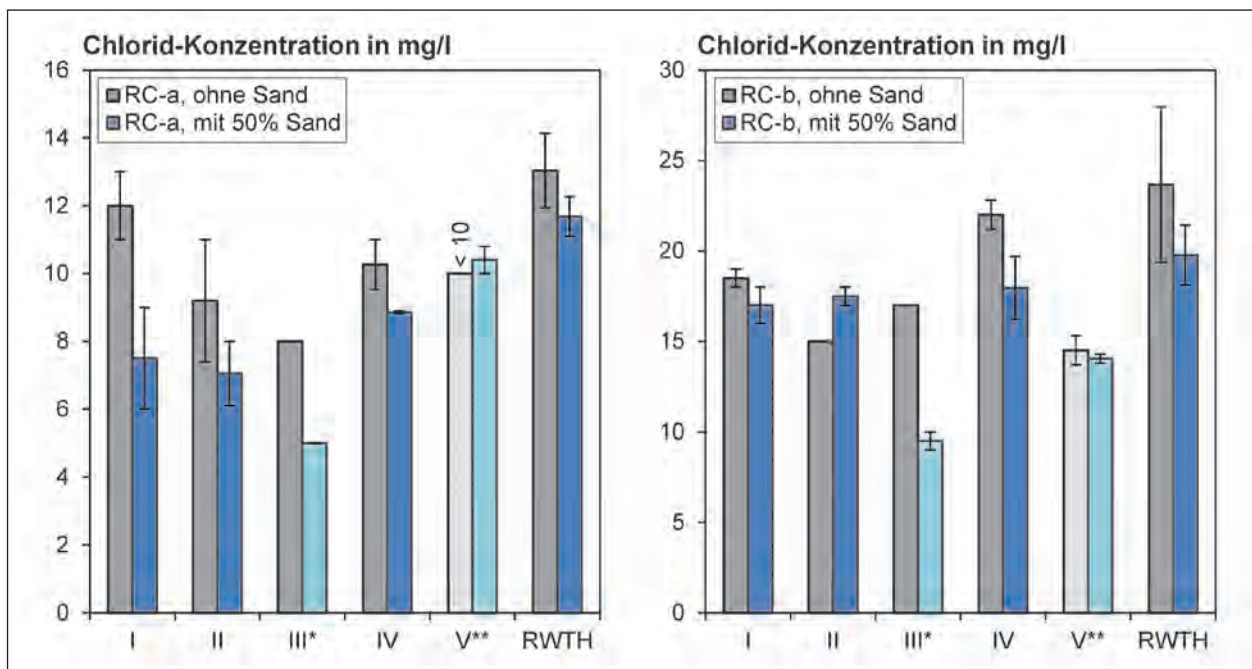
**Bild 38:** Natrium- und Kalium-Konzentrationen der Eluate aus dem Laborvergleichstest und aus der 8-fach-Bestimmung an der RWTH (Fehlerindikator bei Laboren I bis V: einzelne Messung der Doppelbestimmung; bei RWTH: Standardabweichung)

\* und \*\* Die Versuche wurden bei den Laboren III und V falsch durchgeführt. Die Kontaktzeit betrug bei Labor V nur ca. 3 h bei Materialien ohne Sandzumischung und ca. 2 h bei Materialien mit 50 % Sandzumischung geringere Werte können auf eine Verdünnung zurückgeführt werden. Bei Labor III erfolgte die Probenahme bei mit 50 % Sandzumischung bei W/F = 4 anstatt W/F = 2



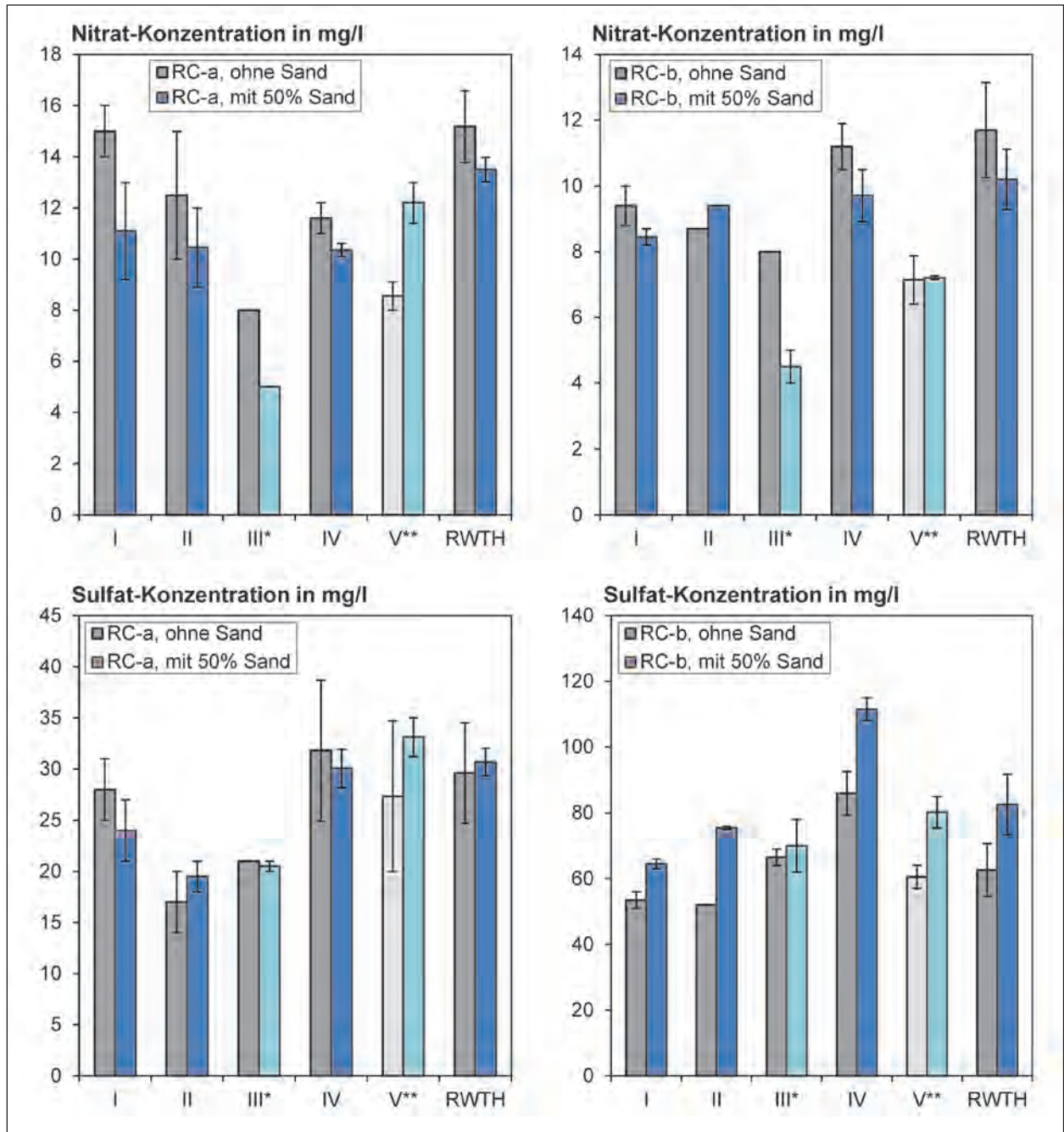
**Bild 39:** Calcium-Konzentrationen der Eluate aus dem Laborvergleichstest und aus der 8-fach-Bestimmung an der RWTH (Fehlerindikator bei Laboren I bis V: einzelne Messung der Doppelbestimmung; bei RWTH: Standardabweichung)

\* und \*\* Die Versuche wurden bei den Laboren III und V falsch durchgeführt. Die Kontaktzeit betrug bei Labor V nur ca. 3 h bei Materialien ohne Sandzumischung und ca. 2 h bei Materialien mit 50 % Sandzumischung geringere Werte können auf eine Verdünnung zurückgeführt werden. Bei Labor III erfolgte die Probenahme bei mit 50 % Sandzumischung bei W/F = 4 anstatt W/F = 2



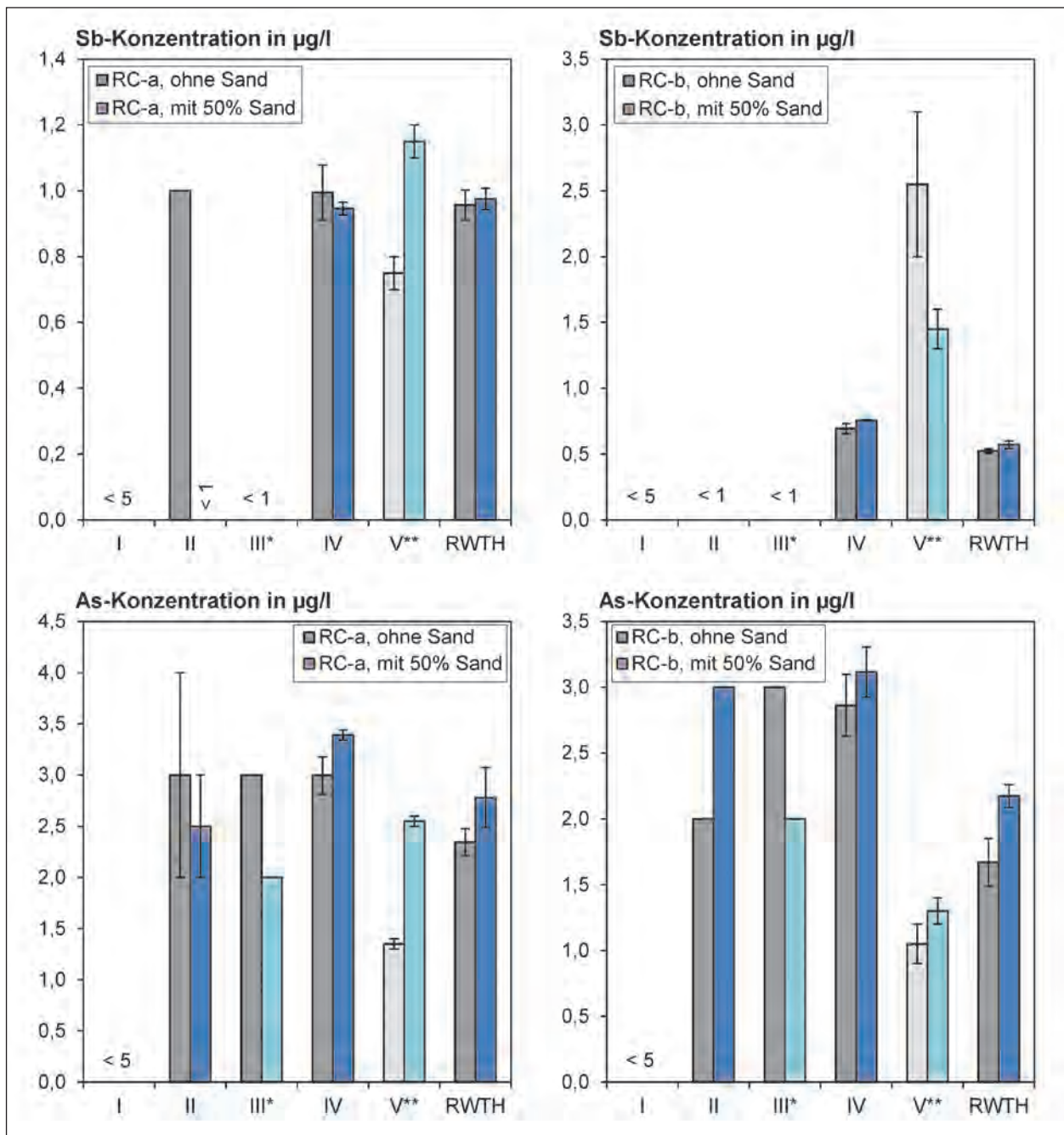
**Bild 40:** Chlorid-Konzentrationen der Eluate aus dem Laborvergleichstest und aus der 8-fach-Bestimmung an der RWTH (Fehlerindikator bei Laboren I bis V: einzelne Messung der Doppelbestimmung; bei RWTH: Standardabweichung)

\* und \*\* Die Versuche wurden bei den Laboren III und V falsch durchgeführt. Die Kontaktzeit betrug bei Labor V nur ca. 3 h bei Materialien ohne Sandzumischung und ca. 2 h bei Materialien mit 50 % Sandzumischung geringere Werte können auf eine Verdünnung zurückgeführt werden. Bei Labor III erfolgte die Probenahme bei mit 50 % Sandzumischung bei W/F = 4 anstatt W/F = 2



**Bild 41:** Nitrat- und Sulfat-Konzentrationen der Eluate aus dem Laborvergleichstest und aus der 8-fach-Bestimmung an der RWTH (Fehlerindikator bei Laboren I bis V: einzelne Messung der Doppelbestimmung; bei RWTH: Standardabweichung)

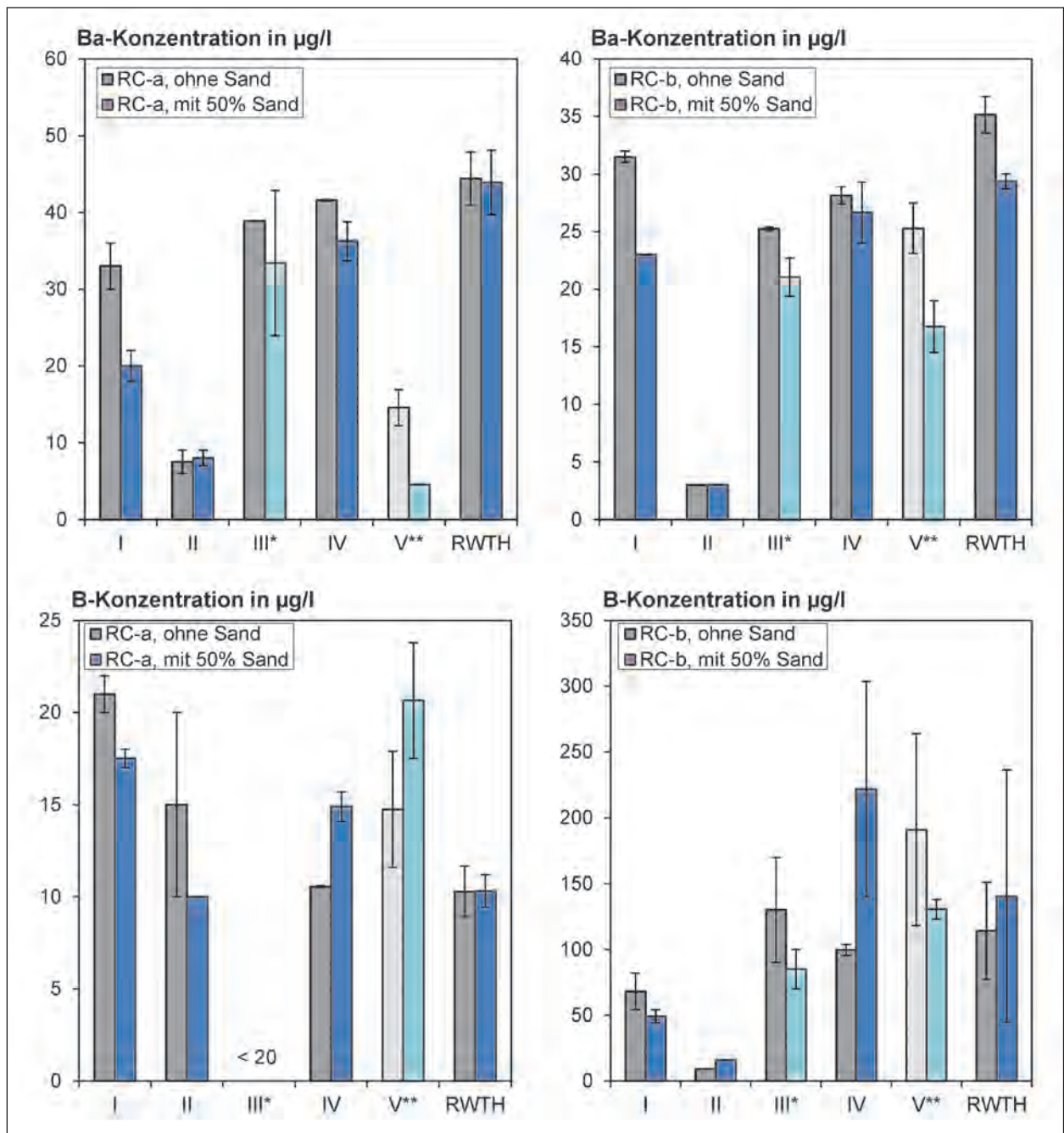
\* und \*\* Die Versuche wurden bei den Laboren III und V falsch durchgeführt. Die Kontaktzeit betrug bei Labor V nur ca. 3 h bei Materialien ohne Sandzumischung und ca. 2 h bei Materialien mit 50 % Sandzumischung geringere Werte können auf eine Verdünnung zurückgeführt werden. Bei Labor III erfolgte die Probenahme bei mit 50 % Sandzumischung bei W/F = 4 anstatt W/F = 2



**Bild 42:** Antimon- und Arsen-Konzentrationen der Eluate aus dem Laborvergleichstest und aus der 8-fach-Bestimmung an der RWTH (Fehlerindikator bei Laboren I bis V: einzelne Messung der Doppelbestimmung; bei RWTH: Standardabweichung)

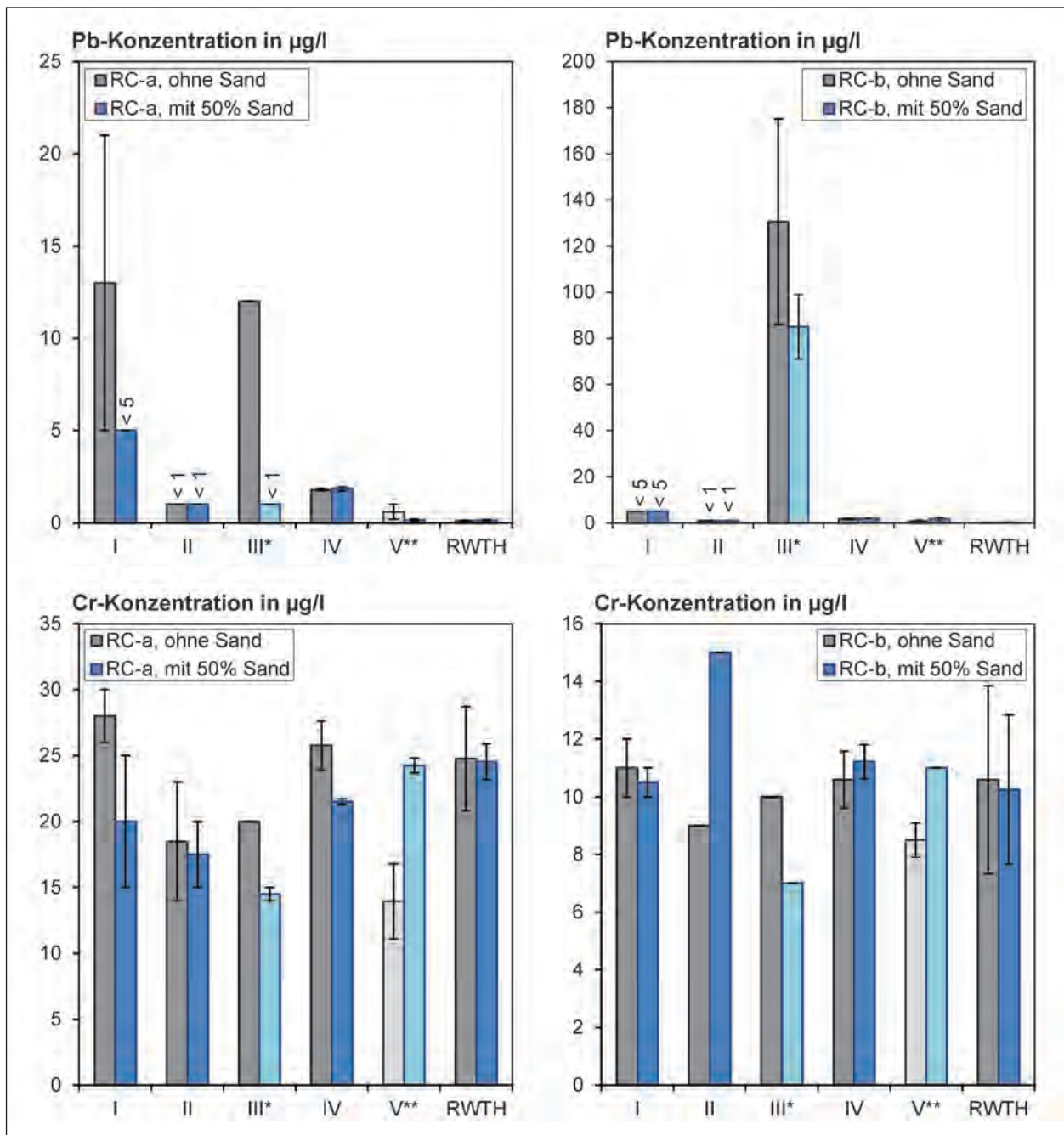
\* und \*\* Die Versuche wurden bei den Laboren III und V falsch durchgeführt. Die Kontaktzeit betrug bei Labor V nur ca. 3 h bei Materialien ohne Sandzumischung und ca. 2 h bei Materialien mit 50 % Sandzumischung geringere Werte können auf eine Verdünnung zurückgeführt werden. Bei Labor III erfolgte die Probenahme bei mit 50 % Sandzumischung bei W/F = 4 anstatt W/F = 2





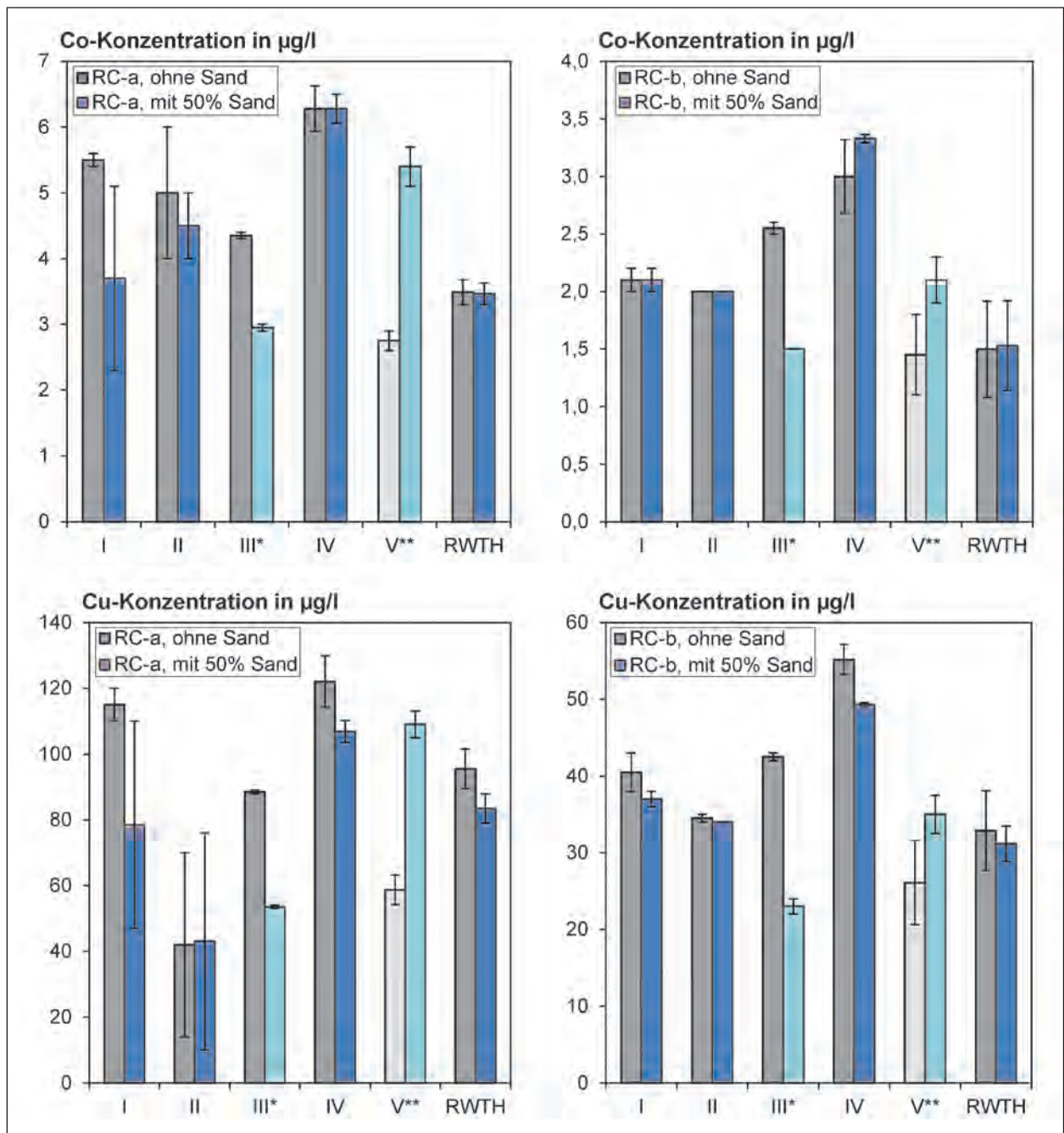
**Bild 43:** Barium- und Bor-Konzentrationen der Eluate aus dem Laborvergleichstest und aus der 8-fach-Bestimmung an der RWTH (Fehlerindikator bei Laboren I bis V: einzelne Messung der Doppelbestimmung; bei RWTH: Standardabweichung)

\* und \*\* Die Versuche wurden bei den Laboren III und V falsch durchgeführt. Die Kontaktzeit betrug bei Labor V nur ca. 3 h bei Materialien ohne Sandzumischung und ca. 2 h bei Materialien mit 50 % Sandzumischung geringere Werte können auf eine Verdünnung zurückgeführt werden. Bei Labor III erfolgte die Probenahme bei mit 50 % Sandzumischung bei W/F = 4 anstatt W/F = 2



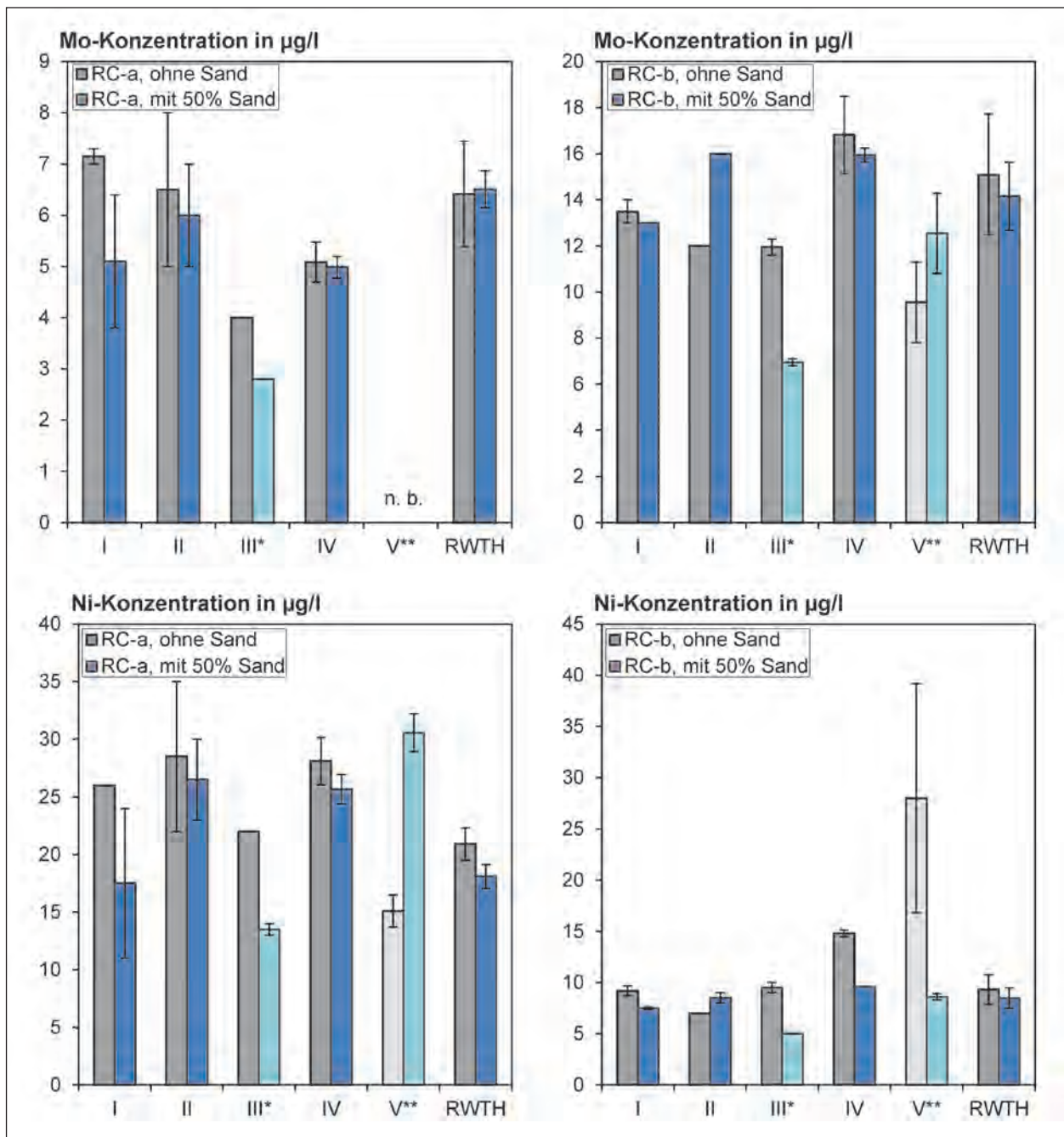
**Bild 44:** Blei- und Chrom-Konzentrationen der Eluate aus dem Laborvergleichstest und aus der 8-fach-Bestimmung an der RWTH (Fehlerindikator bei Laboren I bis V: einzelne Messung der Doppelbestimmung; bei RWTH: Standardabweichung)

\* und \*\* Die Versuche wurden bei den Laboren III und V falsch durchgeführt. Die Kontaktzeit betrug bei Labor V nur ca. 3 h bei Materialien ohne Sandzumischung und ca. 2 h bei Materialien mit 50 % Sandzumischung geringere Werte können auf eine Verdünnung zurückgeführt werden. Bei Labor III erfolgte die Probenahme bei mit 50 % Sandzumischung bei W/F = 4 anstatt W/F = 2



**Bild 45:** Kobalt- und Kupfer-Konzentrationen der Eluate aus dem Laborvergleichstest und aus der 8-fach-Bestimmung an der RWTH (Fehlerindikator bei Laboren I bis V: einzelne Messung der Doppelbestimmung; bei RWTH: Standardabweichung)

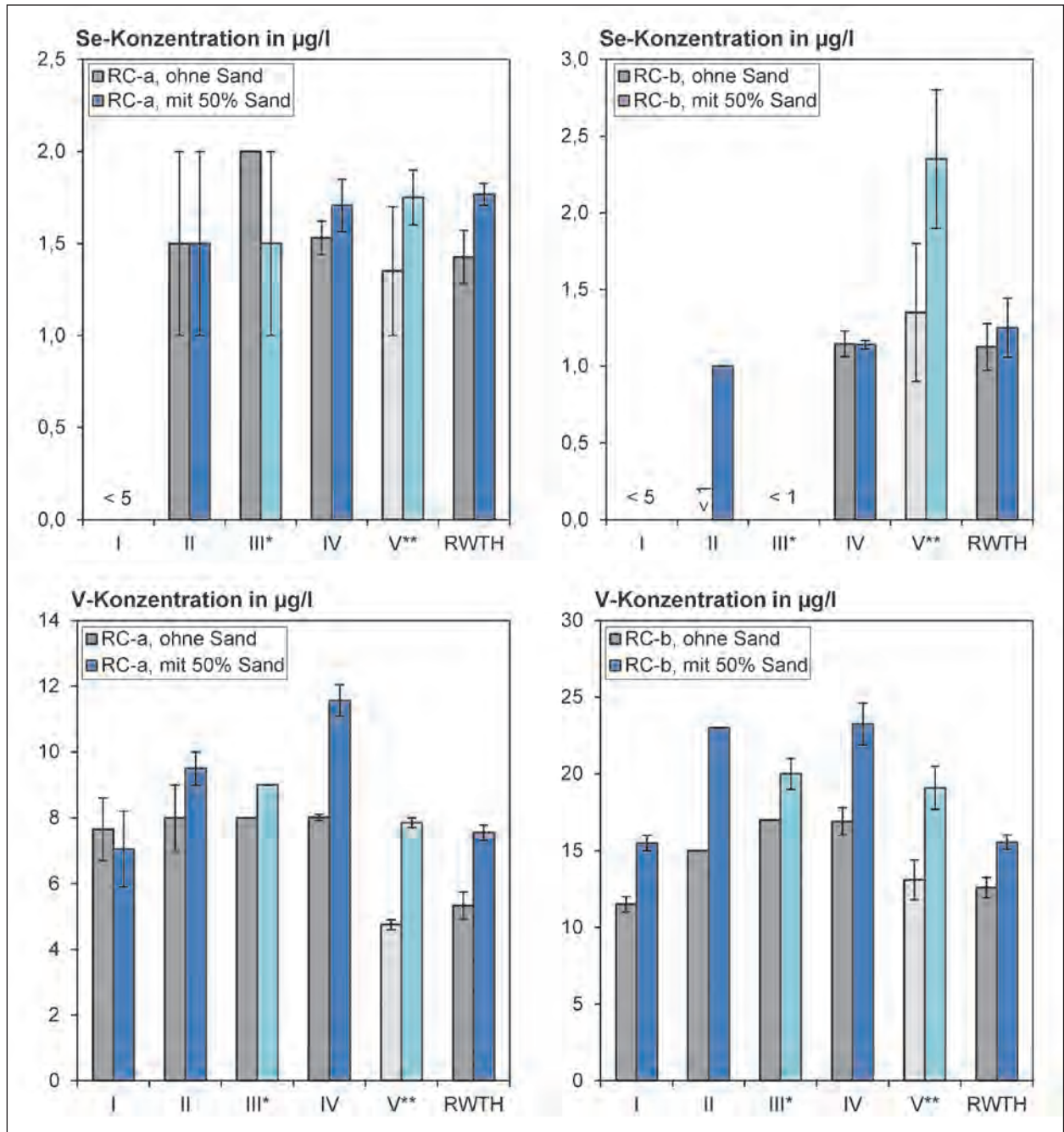
\* und \*\* Die Versuche wurden bei den Laboren III und V falsch durchgeführt. Die Kontaktzeit betrug bei Labor V nur ca. 3 h bei Materialien ohne Sandzumischung und ca. 2 h bei Materialien mit 50 % Sandzumischung geringere Werte können auf eine Verdünnung zurückgeführt werden. Bei Labor III erfolgte die Probenahme bei mit 50 % Sandzumischung bei  $W/F = 4$  anstatt  $W/F = 2$



**Bild 46:** Molybdän- und Nickel-Konzentrationen der Eluate aus dem Laborvergleichstest und aus der 8-fach-Bestimmung an der RWTH (Fehlerindikator bei Laboren I bis V: einzelne Messung der Doppelbestimmung; bei RWTH: Standardabweichung)

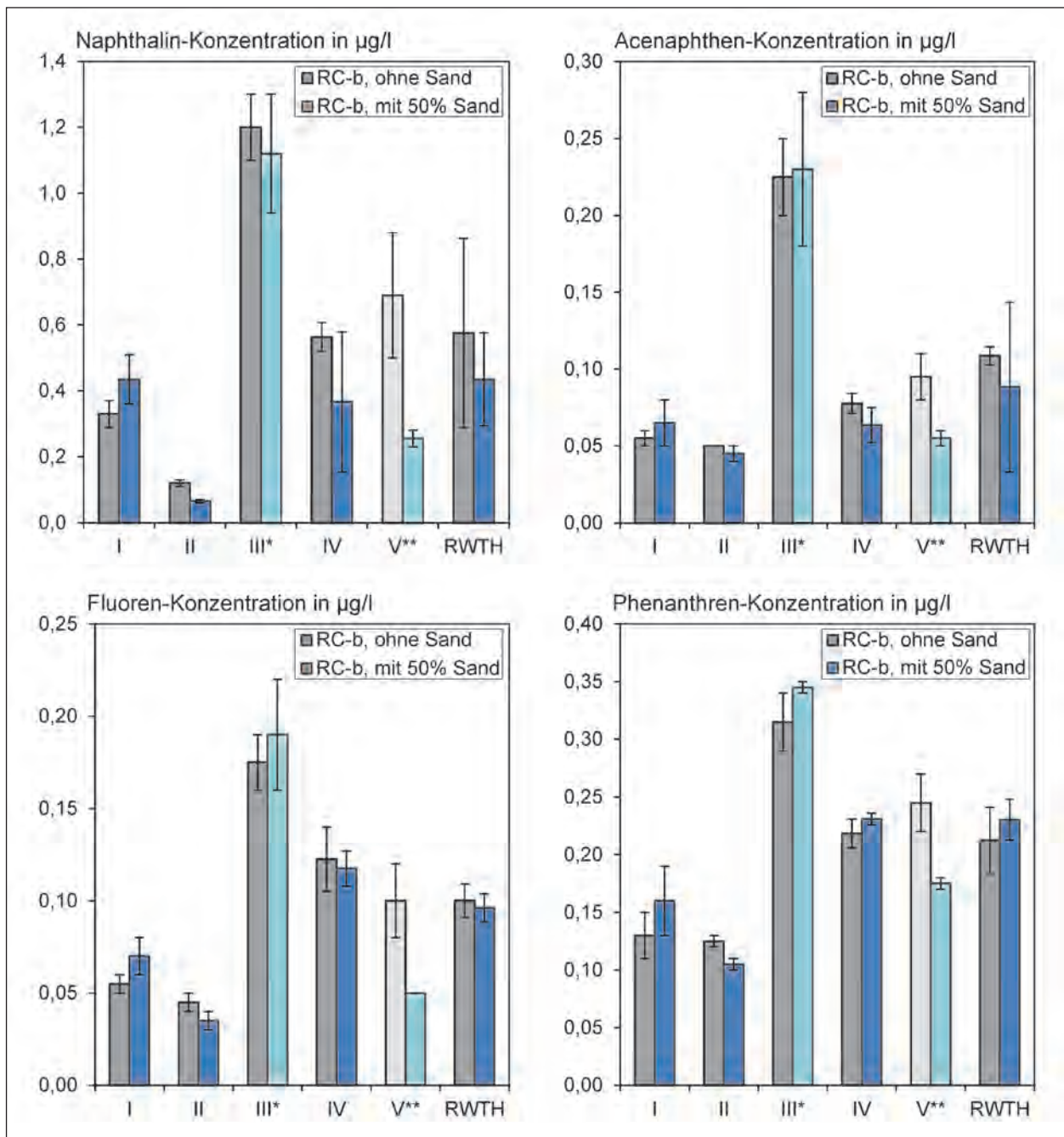
\* und \*\* Die Versuche wurden bei den Laboren III und V falsch durchgeführt. Die Kontaktzeit betrug bei Labor V nur ca. 3 h bei Materialien ohne Sandzumischung und ca. 2 h bei Materialien mit 50 % Sandzumischung geringere Werte können auf eine Verdünnung zurückgeführt werden. Bei Labor III erfolgte die Probenahme bei mit 50 % Sandzumischung bei W/F = 4 anstatt W/F = 2





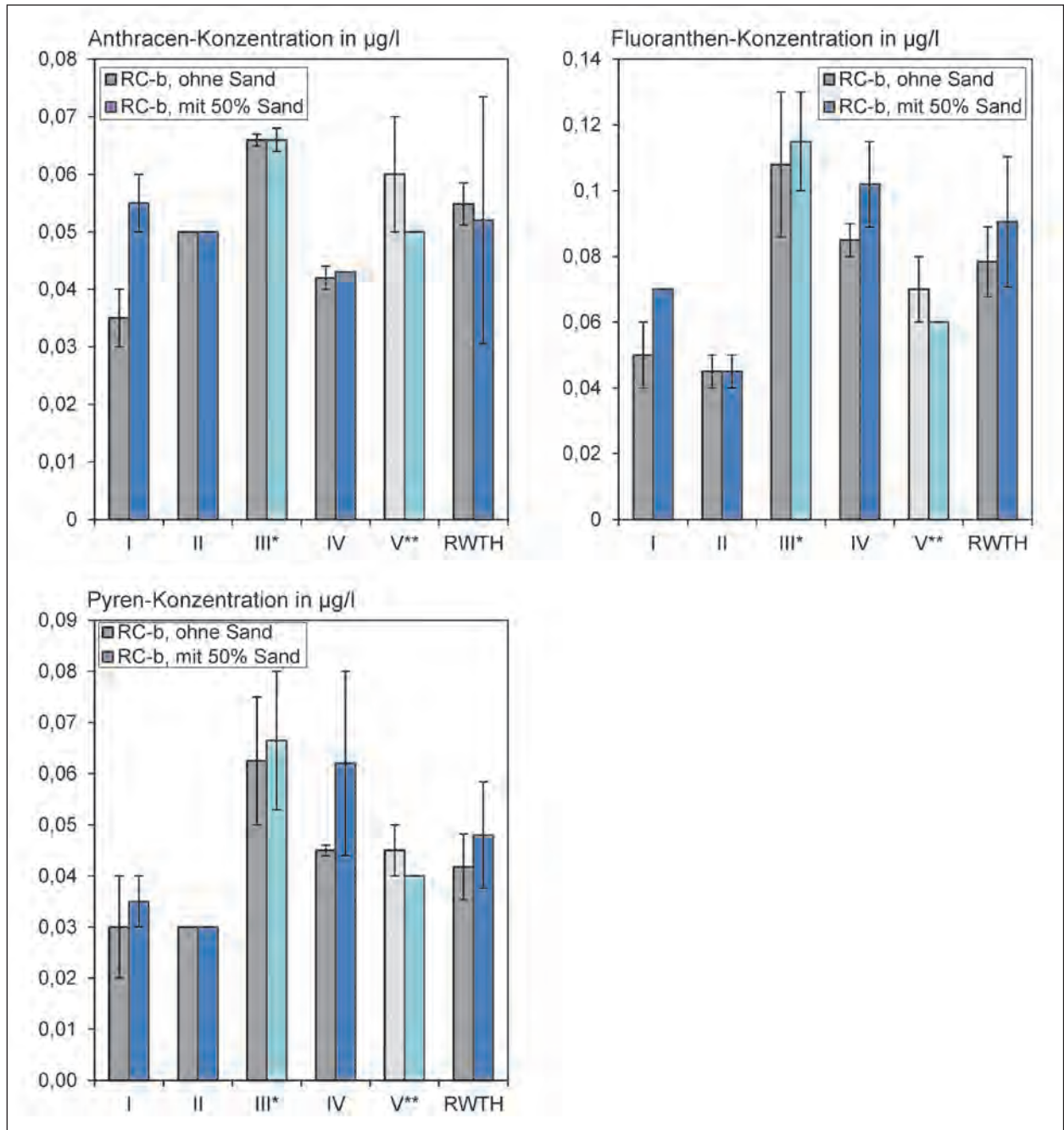
**Bild 47:** Selen- und Vanadium-Konzentrationen der Eluate aus dem Laborvergleichstest und aus der 8-fach-Bestimmung an der RWTH (Fehlerindikator bei Laboren I bis V: einzelne Messung der Doppelbestimmung; bei RWTH: Standardabweichung)

\* und \*\* Die Versuche wurden bei den Laboren III und V falsch durchgeführt. Die Kontaktzeit betrug bei Labor V nur ca. 3 h bei Materialien ohne Sandzumischung und ca. 2 h bei Materialien mit 50 % Sandzumischung geringere Werte können auf eine Verdünnung zurückgeführt werden. Bei Labor III erfolgte die Probenahme bei mit 50 % Sandzumischung bei W/F = 4 anstatt W/F = 2



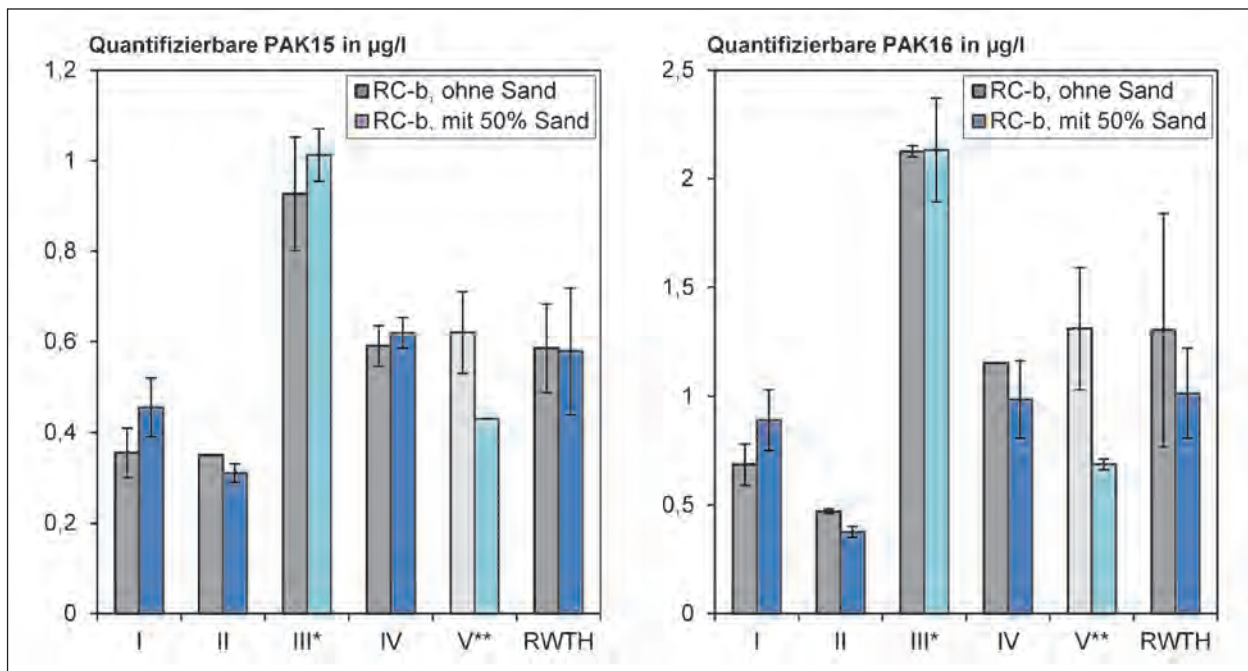
**Bild 48:** Naphthalin-, Acenaphthen-, Fluoren- und Phenanthren-Konzentrationen der Eluate aus dem Laborvergleichstest und aus der 8-fach-Bestimmung an der RWTH (Fehlerindikator bei Laboren I bis V: einzelne Messung der Doppelbestimmung; bei RWTH: Standardabweichung)

\* und \*\* Die Versuche wurden bei den Laboren III und V falsch durchgeführt. Die Kontaktzeit betrug bei Labor V nur ca. 3 h bei Materialien ohne Sandzumischung und ca. 2 h bei Materialien mit 50 % Sandzumischung geringere Werte können auf eine Verdünnung zurückgeführt werden. Bei Labor III erfolgte die Probenahme bei mit 50 % Sandzumischung bei W/F = 4 anstatt W/F = 2



**Bild 49:** Anthracen-, Fluoranthen- und Pyren-Konzentrationen der Eluate aus dem Laborvergleichstest und aus der 8-fach-Bestimmung an der RWTH (Fehlerindikator bei Laboren I bis V: einzelne Messung der Doppelbestimmung; bei RWTH: Standardabweichung)

\* und \*\* Die Versuche wurden bei den Laboren III und V falsch durchgeführt. Die Kontaktzeit betrug bei Labor V nur ca. 3 h bei Materialien ohne Sandzumischung und ca. 2 h bei Materialien mit 50 % Sandzumischung geringere Werte können auf eine Verdünnung zurückgeführt werden. Bei Labor III erfolgte die Probenahme bei mit 50 % Sandzumischung bei W/F = 4 anstatt W/F = 2



**Bild 50:** Quantifizierbare PAK15- und PAK16-Konzentrationen der Eluate aus dem Laborvergleichstest und aus der 8-fach-Bestimmung an der RWTH (Fehlerindikator bei Laboren I bis V: einzelne Messung der Doppelbestimmung; bei RWTH: Standardabweichung)

\* und \*\* Die Versuche wurden bei den Laboren III und V falsch durchgeführt. Die Kontaktzeit betrug bei Labor V nur ca. 3 h bei Materialien ohne Sandzumischung und ca. 2 h bei Materialien mit 50 % Sandzumischung geringere Werte können auf eine Verdünnung zurückgeführt werden. Bei Labor III erfolgte die Probenahme bei mit 50 % Sandzumischung bei W/F = 4 anstatt W/F = 2

Zunächst wurden die Laborausreißer Typ 2 mit dem Grubbs-Test (Signifikanzniveau  $\alpha = 10\%$ , zweiseitig) und Typ 3 mit dem Cochran-Test (Signifikanzniveau  $\alpha = 1\%$ ) nach DIN 38402-42:2005 eliminiert (vgl. Kapitel 6.2). Da die 8-fach-Bestimmung an der RWTH viel mehr Proben enthält als an anderen Laboren (jeweils 2 Proben), wurde die 8-fach-Bestimmung trotz großer Streuungen nicht als Ausreißer-Typ 3 eliminiert. Die Ausreißer sind in Tabelle A59 bis A64 im Anhang A gekennzeichnet. Anschließend wurden Wiederhol- und Vergleichsvariationskoeffizient nach DIN 38402-42:2005 berechnet (s. Tabelle 19 sowie Bilder 51 und 52). Bei den Parametern pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Natrium, Kalium, Chlorid, Nitrat, Sulfat, Antimon, Arsen, Nickel, Selen und Vanadium lag der Wiederholvariationskoeffizient bis auf wenige Ausnahmen unter 15 % und der Vergleichsvariationskoeffizient ebenfalls bis auf wenige Ausnahmen unter 30 %. Diese Parameter waren damit im Vergleich zu dem Ringversuch /Kal08/ (vgl. Tabelle 19) sehr gut reproduzierbar. Bei Calcium und Barium sind vereinzelt Vergleichsvariationskoeffizienten von etwas über 50 % aufgetreten, ansonsten waren auch diese Parameter sehr gut reproduzierbar. Chrom, Kobalt, Kupfer und

Molybdän wiesen Wiederholvariationskoeffizienten unter 30 % und Vergleichsvariationskoeffizienten unter 50 % auf und liegen damit im üblichen Bereich. Hohe Wiederhol- und Vergleichsvariationskoeffizienten (z. T. > 100 %) traten bei Bor und Zink auf. Die Ursachen waren dieselben, wie bei der 8-fach-Bestimmung (Kapitel 6.2). Aufgrund der unterschiedlichen Bestimmungsgrenzen und teilweise fehlerhafter Versuchsdurchführung konnten für die Blei- und Quecksilberkonzentrationen nur die Ergebnisse aus Labor IV und der RWTH genutzt werden. Die Analyseergebnisse dieser beiden Labore waren sehr unterschiedlich. Die Kontrollanalysen (vgl. Tabellen A65 und A66) haben gezeigt, dass die Unterschiede in der Analytik begründet sind, nicht im Säulenversuch. Unter diesen Bedingungen war eine statistische Auswertung für die beiden Parameter nicht sinnvoll.

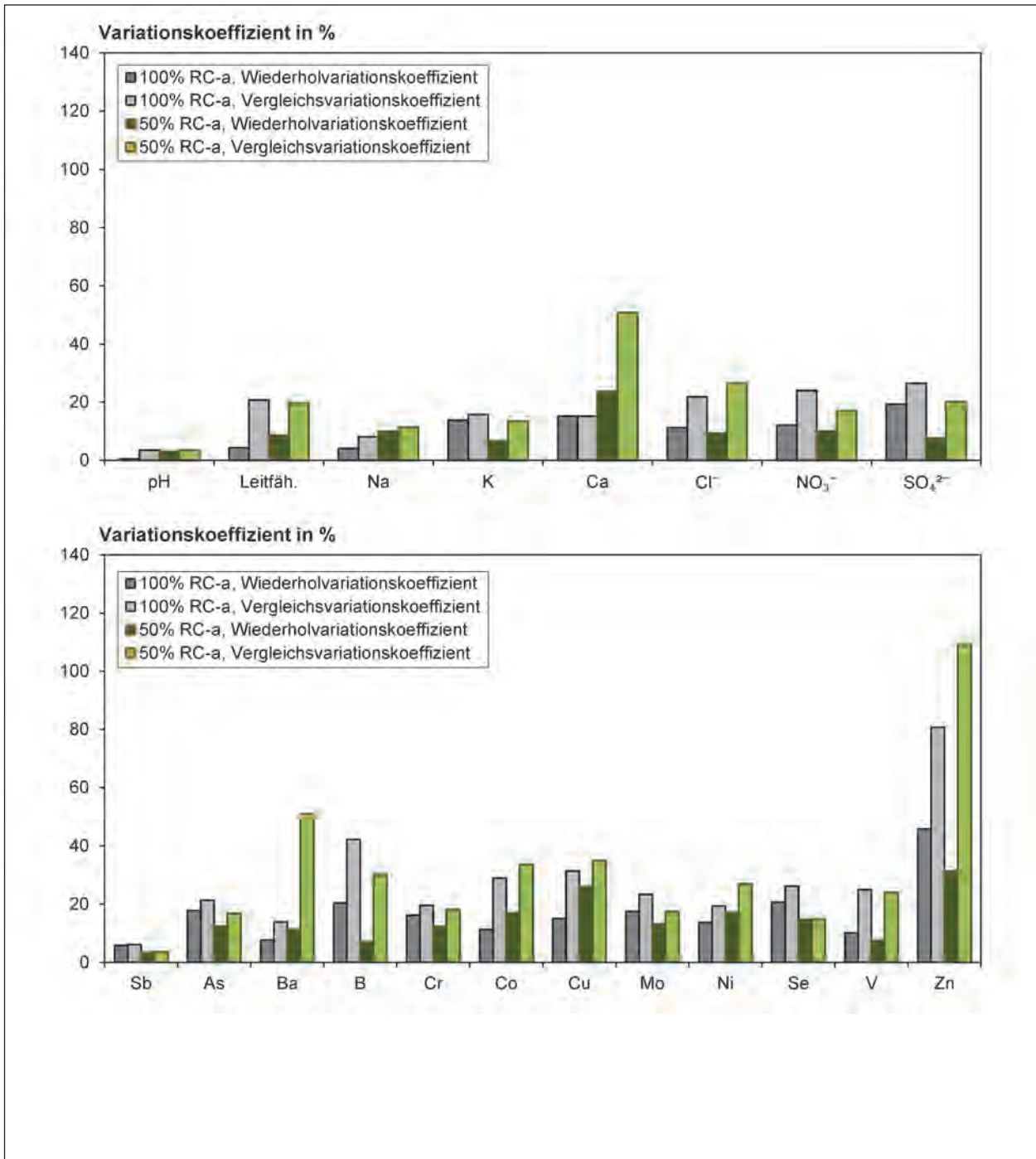
Bei den PAK waren die Streuungen größer als bei den Schwermetallen, die meisten Einzel-PAK konnten jedoch mit einem Wiederholvariationskoeffizienten unter 30 % und Vergleichsvariationskoeffizienten unter 50 % analysiert werden, was zufriedenstellend ist. größere Streuungen traten bei Naphthalin und Acenaphthen auf.



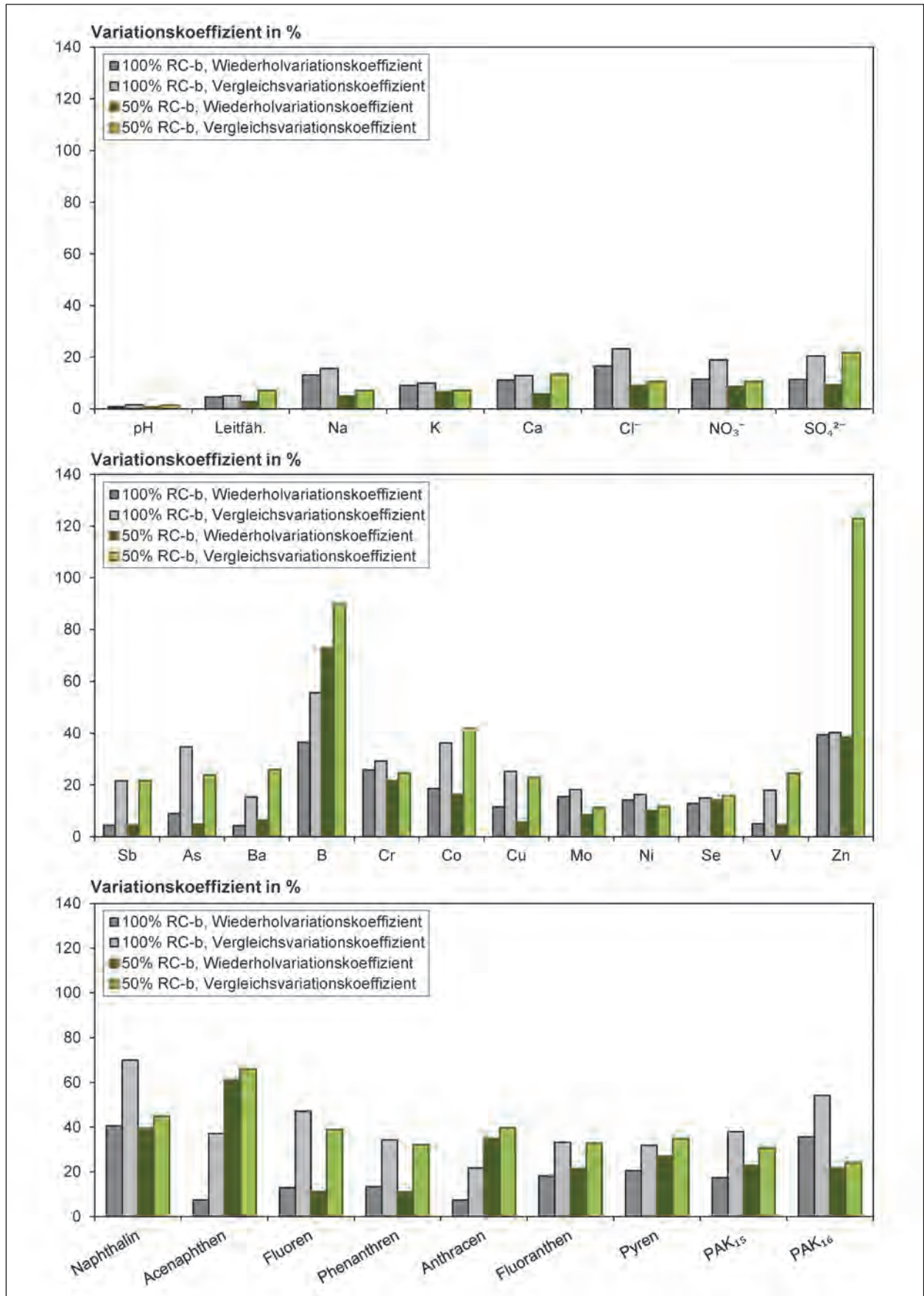
Parameter	100 % RC-A		50 % RC-A		100 % RC-B		50 % RC-B	
	CV <sub>R</sub>	CV <sub>R</sub>	CV <sub>R</sub>	CV <sub>R</sub>	CV <sub>R</sub>	CV <sub>R</sub>	CV <sub>R</sub>	CV <sub>R</sub>
pH-Wert	0,40 %	3,48 %	2,94 %	3,50 %	0,80 %	1,58 %	0,74 %	1,46 %
Leitfähigkeit	4,32 %	20,7 %	8,56 %	19,7 %	4,53 %	5,05 %	2,80 %	7,08 %
Natrium	4,11 %	8,06 %	9,9 %	11,2 %	13,1 %	15,6 %	4,85 %	7,02 %
Kalium	13,7 %	15,7 %	6,51 %	13,5 %	9,02 %	9,92 %	6,50 %	7,18 %
Calcium	15,1 %	15,1 %	23,6 %	50,7 %	11,1 %	12,8 %	5,76 %	13,3 %
Chlorid	11,2 %	21,9 %	9,31 %	26,4 %	16,6 %	23,3 %	8,93 %	10,6 %
Nitrat	12,0 %	24,0 %	10,1 %	16,9 %	11,4 %	19,0 %	8,67 %	10,6 %
Sulfat	19,3 %	26,5 %	7,57 %	20,0 %	11,3 %	20,5 %	9,25 %	21,8 %
Antimon	5,80 %	6,09 %	3,28 %	3,47 %	4,49 %	21,7 %	4,48 %	21,7 %
Arsen	17,8 %	21,3 %	12,4 %	16,8 %	8,91 %	34,8 %	4,86 %	23,8 %
Barium	7,65 %	13,8 %	11,2 %	51,0 %	4,26 %	15,4 %	6,20 %	25,9 %
Bor	20,4 %	42,3 %	7,12 %	30,3 %	36,6 %	55,6 %	72,9 %	89,7 %
Chrom	16,2 %	19,6 %	12,3 %	18,0 %	25,7 %	29,3 %	21,7 %	24,7 %
Kobalt	11,2 %	28,9 %	16,9 %	33,7 %	18,6 %	36,3 %	16,4 %	42,0 %
Kupfer	15,0 %	31,5 %	25,9 %	34,8 %	11,5 %	25,2 %	5,52 %	22,8 %
Molybdän	17,5 %	23,4 %	13,3 %	17,3 %	15,5 %	18,2 %	8,36 %	11,2 %
Nickel	13,6 %	19,4 %	17,0 %	26,9 %	14,2 %	16,3 %	9,97 %	11,7 %
Selen	20,7 %	26,1 %	14,6 %	14,8 %	12,8 %	14,9 %	14,1 %	16,0 %
Vanadium	10,2 %	24,9 %	7,56 %	24,0 %	4,99 %	18,0 %	4,52 %	24,5 %
Zink	45,8 %	80,6 %	31,3 %	109 %	39,4 %	40,3 %	38,5 %	123 %
Naphthalin	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	40,6 %	70,1 %	39,4 %	44,9 %
Acenaphthen	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	7,37 %	37,1 %	61,1 %	66,1 %
Fluoren	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	12,9 %	47,0 %	11,1 %	38,9 %
Phenanthren	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	13,3 %	34,3 %	10,9 %	31,9 %
Anthracen	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	7,31 %	21,7 %	34,8 %	39,7 %
Fluoranthren	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	18,2 %	33,1 %	21,3 %	32,6 %
Pyren	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	20,5 %	31,8 %	27,0 %	34,9 %
Summe PAK <sub>15</sub>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	17,4 %	37,9 %	22,7 %	30,7 %
Summe PAK <sub>16</sub>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	35,7 %	54,2 %	21,5 %	24,0 %

CV<sub>f</sub> Wiederholvariationskoeffizient  
CV<sub>R</sub> Vergleichsvariationskoeffizient  
n. b. nicht bestimmt

**Tab. 19:** Wiederhol- und Vergleichsvariationskoeffizient Laborvergleichstests incl. 8-fach-Bestimmung des Labors der RWTH, Ausreißer gereinigt



**Bild 51:** Schematische Darstellung der Wiederhol- und Vergleichsvariationskoeffizient der Laborvergleichstests incl. der 8-fach Bestimmung der RWTH an RC-a



**Bild 52:** Schematische Darstellung der Wiederhol- und Vergleichsvariationskoeffizient der Laborvergleichstests incl. der 8-fach Bestimmung der RWTH an RC-b

Weiterhin wurden die statistischen Verteilungen für die Materialien mit und ohne Sandzumischung nach DIN 53804 1:2002 mit dem t-Test und dem

Parameter	RC-a		RC-b	
	bei MW	bei $\sigma$	bei MW	bei $\sigma$
pH-Wert	24,9 %	70,2 %	82,4 %	61,0 %
Leitfähigkeit	15,6 %	53,1 %	27,4 %	61,0 %
Natrium	< 5 %	58,7 %	71,7 %	< 5 %
Kalium	34,0 %	41,5 %	9,5 %	65,5 %
Calcium	5,2 %	< 5 %	98,4 %	74,1 %
Chlorid	9,1 %	97,9 %	11,6 %	< 5 %
Nitrat	17,3 %	12,2 %	22,6 %	< 5 %
Sulfat	71,8 %	24,6 %	< 5 %	28,7 %
Antimon	96,6 %	12,7 %	20,8 %	80,7 %
Arsen	28,0 %	45,9 %	6,8 %	42,0 %
Barium	10,2 %	< 5 %	< 5 %	31,4 %
Bor	66,1 %	14,5 %	70,5 %	< 5 %
Chrom	34,0 %	46,8 %	91,2 %	68,1 %
Kobalt	36,5 %	92,1 %	96,5 %	67,4 %
Kupfer	18,5 %	91,3 %	35,9 %	43,6 %
Molybdän	93,4 %	25,2 %	79,6 %	8,2 %
Nickel	5,5 %	65,8 %	7,1 %	43,9 %
Selen	11,6 %	51,6 %	31,6 %	47,9 %
Vanadium	< 5 %	62,9 %	< 5 %	< 5 %
Zink	54,5 %	38,5 %	31,5 %	14,1 %
Naphthalin	n. b.	n. b.	23,6 %	< 5 %
Acenaphthen	n. b.	n. b.	75,2 %	19,7 %
Fluoren	n. b.	n. b.	31,7 %	24,8 %
Phenanthren	n. b.	n. b.	69,1 %	76,7 %
Anthracen	n. b.	n. b.	88,1 %	10,5 %
Fluoranthren	n. b.	n. b.	40,7 %	69,5 %
Pyren	n. b.	n. b.	47,0 %	54,4 %
PAK <sub>15</sub>	n. b.	n. b.	48,8 %	38,8 %
PAK <sub>16</sub>	n. b.	n. b.	25,5 %	< 5 %
MW	Mittelwert			
$\sigma$	Standardabweichung			
n. b.	nicht bestimmt			

**Tab. 20:** Überprüfung der Verteilungen bei den Laborvergleichstests: Wahrscheinlichkeiten, dass die Verteilungen bei Materialien mit und ohne 50 % Sandzumischung gleich sind. Test mit Signifikanzniveau  $\alpha = 5 \%$ , d. h. wenn die Wahrscheinlichkeit  $> 5 \%$  beträgt, sind die zu prüfende Verteilungen aus statistischer Sicht identisch; wenn die Wahrscheinlichkeit  $< 5 \%$ , sind die Verteilungen nicht identisch

F-Test (Signifikanzniveau  $\alpha = 5 \%$ , zweiseitig, d. h. Vertrauensbereich 95 %) überprüft. Die Wahrscheinlichkeiten, dass die Verteilung von Materialien mit und ohne 50 % Sandzumischung gleich sind, ist in Tabelle 20 gelistet.

Die Verteilungen der meisten Parameter sind bei den Materialien mit und ohne Sandzumischung identisch. Bei den Parametern, deren Verteilungen bei den Materialien mit und ohne Sandzumischung nicht identisch waren (Wahrscheinlichkeiten  $< 5 \%$ ), ergaben die Prüfungen mit 50 % Sandzumischung i. d. R. etwas höhere Konzentrationen (Vanadium und Sulfat). Der Baustoff wird somit bei Sandzumischung strenger bewertet. Die Barium-Konzentrationen waren mit Sandzumischung z. T. etwas niedriger. Die statistischen Verteilungen der Eluatanalysen sind in Anhang B dargestellt (s. Bilder B45 bis B69).

## 8 AP5: Validierung des Verfahrens an unterschiedlichen Materialien

Der optimierte Säulenversuch wurde an 16 ausgewählten Materialien nach den erarbeiteten Vorgaben (vgl. Kapitel 5.5 und Kapitel 6.1.6) jeweils mit 50 % Sandzumischung und ohne Sandzumischung durchgeführt. Die Eignung der Sandzumischung wird somit an jedem Material überprüft. Wenn sich bei einem Material ohne Sandzumischung keine gleichmäßige Durchsickerung einstellt, oder das Material nicht durchsickerbar ist, wurde das Material mit 50 % und 80 % Sandzumischung untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle A67 bis A83 im Anhang A gelistet. In die grafischen Darstellungen (Bild B70 bis Bild B93 im Anhang B) wurden der Schütteltest (AP1) und die Datensätze von RC-a und RC-b aus der 8-fach-Bestimmung an der RWTH (AP3) mit aufgenommen.

Bei den Hauptparametern und Hauptinhaltsstoffen wurden kaum Unterschiede zwischen dem Säulenversuch mit und ohne Sandzumischung (50 %) festgestellt. Ausgenommen ist Kesselsand (SKA). Bei SKA sind die Konzentrationen des Materials mit 50 % Sandzumischung höher als die Konzentrationen des Materials ohne Sandzumischung. Die ist auf die poröse Struktur und die Inhomogenität der SKA zurückzuführen. Unterschiede traten i. d. R. zwischen dem Schütteltest und dem Säulenversuch auf. Auch zwischen den Proben mit 50 % und



80 % Sandzumischung konnten oft deutliche Differenzen festgestellt werden (vgl. Bild B70 bis Bild B78 im Anhang B).

Bei den Spurenelementen traten häufiger Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Schütteltests und der Säulenversuche auf als zwischen den Materialien mit und ohne Sandzumischung (im Säulenversuch). Mit einem Faktor 3 als Signifikanz wurden Verdünnungen wegen der Sandzumischung nur bei Bor an BM-c und bei Barium an SWS festgestellt (vgl. Bild B79 bis Bild B93 im Anhang B).

Bei den Bodenproben war unklar, ob die enthaltenen Tonpartikel bei der Analyse der Eluate einen Königswasseraufschluss erfordern oder nicht. Ein ähnliches Problem könnte auch bei feinen Aschen und Hüttensandmehl auftreten. Daher wurden in diesen Fällen beide Varianten getestet (s. Tabelle A67, A69, A71, A75, A76 und A78 im Anhang A). Ebenfalls wurden die Eluate aus den Schütteltests (AP1) an den Böden (bis zu 30 M.-% kleiner 0,63 µm), Aschen und Hüttensandmehl (bis zu 95 M.-% kleiner 0,63 µm) mit und ohne Königswasseraufschluss analysiert (s. Tabelle A82 und A83 im Anhang A).

Bei den Säulenversuchen an den Bodenmaterialien wurden erhöhte Konzentrationen wegen des Königswasseraufschlusses bei Chrom (Differenz bis zu 30 µg/l), Nickel (Differenz bis zu 15 µg/l) und Vanadium (Differenz bis zu 6 µg/l) festgestellt. Bei BM-a wurden zudem erhöhte Konzentrationen an Arsen (Differenz bis zu 4 µg/l) und Bor (Differenz bis zu 30 µg/l) nach dem Königswasseraufschluss beobachtet. Bei den Aschen (SFA, BFA) und HSM wurden an den mit Königswasser aufgeschlossenen Eluaten höhere Konzentrationen an Arsen (Differenz bis zu 5 µg/l), Kupfer (Differenz bis zu 5 µg/l), Nickel (Differenz bis zu 10 µg/l) und Vanadium (Differenz bis zu 5 µg/l) gemessen. Bei BFA und HSM wurden erhöhte Konzentrationen an Bor (Differenz bis zu 40 µg/l) und Chrom (Differenz bis zu 20 µg/l) nach dem Königswasseraufschluss beobachtet.

Bei den Schütteltests wurden ebenfalls die Parameter festgestellt, deren Konzentrationen nach dem Königswasseraufschluss erhöht waren. Bei Bodenmaterialien wurden Chrom (Differenz bis zu 20 µg/l), Nickel (Differenz bis zu 7 µg/l) und Vanadium (Differenz bis zu 4 µg/l) in höheren Konzentrationen gefunden. Bei den Aschen und Hüttensandmehl

wurden Arsen (Differenz bis zu 3 µg/l), Bor (Differenz bis zu 80 µg/l), Kupfer (Differenz bis zu 1 µg/l), Nickel (Differenz bis zu 6 µg/l) und Vanadium (Differenz bis zu 3 µg/l) festgestellt. Bei HSM wurde Chrom nach dem Königswasseraufschluss in höherer Konzentration gemessen (Differenz bis zu 8 µg/l).

Die Differenzen lagen bei den meisten Spurenelementen unter 15 µg/l, bei Chrom unter 30 µg/l und bei Bor maximal 80 µg/l. Die Einstufung der Materialien nach dem Entwurf der Mantelverordnung /Bun15/ wurde i. d. R. durch den Königswasseraufschluss nicht verändert. Die einzige Ausnahme ist ein Bodenmaterial (BM b), bei dem sich die Einstufung im Schütteltest wegen erhöhter Chromkonzentration nach dem Königswasseraufschluss von BM-0 auf BM-1 verschiebt.

## 9 Zusammenfassung und Ausblick

Zur Beurteilung der Umweltverträglichkeit von mineralischen Abfällen und Nebenprodukten soll zukünftig ein ausführlicher Säulenversuch entsprechend DIN 19528: 2009-01 zur Charakterisierung des Auslagerverhaltens durchgeführt werden /Bun15/. Im Rahmen der Güteüberwachung kann der Säulenversuch als Schnellverfahren bis zum Wasser/Feststoff-Verhältnis W/F = 2 durchgeführt werden. Da sich in der praktischen Anwendung gezeigt hat, dass feinkörnige Materialien z. T. schlecht perkolierbar sind, ist in diesen Fällen eine Quarzsandzumischung von 80 % vorgesehen. Es wird davon ausgegangen, dass sich Gleichgewichtskonzentrationen einstellen und somit die Zumischung für das Eluat irrelevant ist. Die Sandzumischung hat den Vorteil, dass u.a. eine Verkürzung der Versuchslaufzeit entsteht.

Zielsetzung dieses Projekts war es, den Einfluss der Quarzsandzumischung für unterschiedliche Baustoffe zu überprüfen und die Versuchsdurchführung des Säulenschnelltest zu optimieren. Falls die Sandbeimischung die Ergebnisse nicht beeinflusst, wäre es u. U. möglich, auch gröbere Materialien unter Sandbeimischung zu untersuchen und so bei der Güteüberwachung Zeit einzusparen. Der Prozentsatz der Sandzumischung war dabei Teil der Untersuchungen. Zur Optimierung des Säulenschnelltests wurden ein bindiger Boden (Ton) und ein gut durchlässiges RC-Material (RC-a, Größtkorn 16 mm) verwendet. Die beiden Materialien

wurden ohne Sandzumischung sowie mit unterschiedlichen Sandanteilen mit Säulenschnelltests untersucht. Nach den durchgeführten Versuchen stellt 50 % Sandanteil einen guten Kompromiss für bindige und grobkörnige Materialien dar. Mit 50 % Sandzumischung konnte das Wasser gleichmäßig durch das bindige Material (Ton) perkolieren und es trat keine Verdünnung bei grobem Material (RC-a) auf.

Zusätzlich wurden die Einflüsse von Sättigungsdauer, Verdichtungsmethode und L/D-Verhältnis bei den Säulenversuchen an einer kritischen Mischung, RC-a mit 80 % Sandzumischung, bestimmt. Eine Annahme aus der DIN 19528 ist, dass fünf Stunden Kontaktzeit für eine Gleichgewichtsbildung ausreichend sind. Die in DIN EN 19528 vorgesehene Sättigungszeit von nur zwei Stunden führt aber dazu, dass die Kontaktzeit von 5 h nicht erreicht wird. Die Kontaktzeit ist abhängig von der Gesamtversuchsdauer. Bei einem porösen Material oder einem Material mit Sandzumischung ist die Versuchsdauer kurz. Daher ist die Kontaktzeit bei solchem Material verkürzt, was zu einer unzureichenden Gleichgewichtseinstellung führen kann. Eine Lösung dafür ist die Erhöhung der Sättigungszeit auf 5 h. So beträgt die Kontaktzeit immer 5 h und ist unabhängig von den Materialien und der Versuchsdauer.

Kein signifikanter Unterschied wurde bei Versuchen mit unterschiedlicher Verdichtungsmethode festgestellt. Das heißt, eine intensive Verdichtung ist nicht notwendig und wirtschaftlich ungünstig (wegen geringer Porosität und demzufolge längerer Versuchsdauer). Das Verhältnis von Säulenlänge zu Säulendurchmesser sollte mindestens  $L/D = 4$  betragen. Bei geringerem L/D-Verhältnis wurden deutlich niedrigere Calciumkonzentrationen festgestellt.

Die Analytik und die Aufbereitungsmethode des Eluats wurden ebenfalls im Rahmen des Projekts optimiert. Bei tonhaltigen Böden muss damit gerechnet werden, dass sehr feine Feststoffpartikel den  $0,45 \mu\text{m}$ -Filter passieren. Diese werden per Definition als „gelöst“ angesehen. Für die Schwermetallanalytik werden die Proben nach dem Filtrieren angesäuert. Dabei kann es zu einer Agglomeration der feinen Partikel kommen – es entsteht eine Trübung und ggf. ein Bodensatz. Durch einen Königswasseraufschluss können die Partikel wieder in Lösung gebracht werden. Im aufgeschlossenen Eluat wurden daher erhöhte Konzentrationen

der umweltrelevanten Spurenelemente gemessen. Dies war auch bei den Toneluaten der Fall, bei denen die Trübung optisch nicht erkennbar war. Königswasseraufschlüsse wurden auch an Eluaten anderer Böden, unterschiedlicher Aschen, Hüttensandmehl und dem Recyclingmaterial RC-a durchgeführt. Bei dem Eluat aus grobkörnigem RC-a wurden am aufgeschlossenen Eluat keine erhöhten Konzentrationen festgestellt. Bei den Eluaten der Böden, der Aschen und des Hüttensandmeihls wurden z. T. erhöhte Konzentrationen an Arsen, Bor, Chrom, Kupfer, Nickel und Vanadium nach dem Königswasseraufschluss festgestellt. Die Differenz der Konzentrationen lag bei den meisten Spurenelementen unter  $15 \mu\text{g/l}$ , bei Chrom maximal bei  $30 \mu\text{g/l}$  und bei Bor maximal bei  $80 \mu\text{g/l}$ . Die Einstufung der Materialien nach /Bun15/ änderte sich durch die Aufschluss- und Analyseverfahren bis auf eine Ausnahme nicht. Es wird empfohlen, nur bei Ton standardmäßig einen Königswasseraufschluss an den Eluaten durchzuführen, weil die zusätzliche Aufbereitung eine Kontaminationsquelle darstellt und der Versuchsaufwand und die Kosten erhöht werden. Wenn eine Trübung beim Ansäuern entsteht, ist in jedem Fall ein Königswasseraufschluss zu empfehlen. Basierend auf den Ergebnissen von drei Analyselaboren (s. Kapitel 6.1.1 bis 6.1.5) werden folgende Empfehlungen zur Aufbereitung und Analyse der Eluate gegeben:

#### **pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Redoxpotenzial**

- Bestimmung direkt nach dem Säulenversuch, da sich diese Parameter bei Luftkontakt ändern können,
- Bestimmung an unbehandelten oder filtrierten (Filterporengröße  $0,45 \mu\text{m}$ ) Proben sind zulässig.

#### **Hauptinhaltsstoffe**

- Filtrierung direkt nach dem Versuch (Filterporengröße  $0,45 \mu\text{m}$ ),
- Lagerung bis zur Analyse bei  $4 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,
- Empfehlung zur Lagerungsdauer: max. 14 Tage.

#### **Spurenelemente**

- Filtrierung direkt nach dem Versuch (Filterporengröße  $0,45 \mu\text{m}$ ),

- Ansäuern mit konzentrierter Salpetersäure (suprapur), Zugabe ca. 1:100,
- bei Toneluaten oder bei einer Eintrübung des Eluats nach dem Ansäuern: Königswasser-aufschluss mit Mikrowellenbehandlung nach DIN ISO 15587-1 am Eluat,
- kein Aufschluss bei Eluaten grobkörniger Materialien ohne Trübung, um Kontaminationen durch weitere Analysenschritte zu vermeiden,
- Lagerung bis zur Analyse bei  $4 \pm 2$  °C,
- die Lagerungszeiten nach ISO 5667-3 (je nach Element 1-6 Monate) sind zu lang. Empfehlung: max. 14 Tage.

#### PAK

- Zentrifugierung direkt nach dem Versuch, wenn Trübung > 100 FNU, keine Filtrierung,
- innerhalb von 24 h extrahieren oder mit Extraktionsmittel überschichten (dann Extraktion innerhalb von 72 h nach dem Überschichten),
- Lagerung in Braunglasflaschen bis zur Analyse bei  $4 \pm 2$  °C (max. 72 h),
- GC-MS nach DIN 38407-F39.

Mit dem optimierten Analyseverfahren wurden 8-fach-Bestimmungen bei zwei RC-Materialien mit und ohne 50 % Sandzumischung durchgeführt. Die Versuche wurden an der RWTH durchgeführt. Anschließend wurden die Eluate aufbereitet und an drei Analyselabore geliefert und analysiert. Die Ergebnisse wurden statistisch ausgewertet. Die Streuungen zwischen den Materialien mit und ohne Sandzumischung (50 %) waren deutlich geringer als die Streuungen zwischen den Ergebnissen der unterschiedlichen Labore.

Anschließend wurde ein Laborvergleichstest mit fünf Prüfstellen durchgeführt, bei dem zwei RC-Materialien mit und ohne Sandzumischung (50 %) geprüft wurden. Die Materialien sollten von den Prüflaboren mit dem optimierten Säulenverfahren geprüft und die Eluate analysiert werden. Obwohl alle beteiligten Labore für den Säulenversuch nach DIN 19528 akkreditiert sind, wurden einige Versuche nicht nach den Normvorgaben durchgeführt. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass die meisten Standardprüfungen zur Umweltverträglichkeit zurzeit noch Schütteltests sind, und somit die Nach-

frage an Säulenversuchen und die Erfahrung gering sind.

Die Ergebnisse des Laborvergleichstests (ohne die nicht normkonform durchgeführten Versuche) wurden zusammen mit den Ergebnissen der 8-fach-Bestimmung der RWTH statistisch ausgewertet. Die statistischen Verteilungen der Konzentrationen umweltrelevanter Parameter sind bei den Materialien mit und ohne 50 % Sandzumischung i. d. R. gleich. Eine Ausnahme stellt Vanadium dar. Bei diesem Schwermetall lagen die Konzentrationen bei den Materialien mit 50 % Sandzumischung höher als bei den Materialien ohne Sandzumischung. Der Baustoff wird somit bei Sandzumischung strenger bewertet.

Des Weiteren wurden zur Validierung des optimierten Verfahrens 16 unterschiedliche Materialien mit und ohne Sandzumischung im Säulenversuch getestet. Bei SFA, BFA und HSM hatten die Säulen ohne Sandzumischung eine zu geringe Durchlässigkeit, sodass das Wasser die Säule nicht gleichmäßig über dem gesamten Querschnitt durchsickern konnte. Bei diesen Materialien wurden die Säulenversuche mit 50 % und 80 % Sandzumischungen geprüft. Es wurden kaum signifikante Unterschiede zwischen den Versuchen an der Originalprobe und mit der 50 % Sandzumischung festgestellt. Eine Sandzumischung von 50 % kann somit als Standard für den Säulenversuch eingeführt werden, um die Versuchsdauer zu verkürzen.

Einige Fragen konnten im Rahmen des Projekts nicht beantwortet werden. Bei einem sehr dichten Material (wie z. B. feuchter Ton) entstehen trotz der 50 % Sandzumischung präferentielle Fließwege während der Sättigung bzw. Perkolation. Ein solches Material ist nicht sinnvoll mit dem Säulenversuch zu prüfen. In DIN 19528 werden leider keine Begrenzungen der Wasserdurchlässigkeit des Materials angegeben.

Hydraulische oder latent hydraulische Materialien reagieren nach dem Kontakt mit dem Wasser. Das Elutionsverhalten ist abhängig von dem Reaktionsfortschritt. Um Kenntnis über das langfristige Auslaugverhalten zu bekommen, sollte das Material feucht eingebaut und eine angemessene Reaktionszeit festgelegt werden, nach der der Versuch beginnt. Einige Materialien (wie z. B. BFA) werden nach dieser Reaktionszeit nicht mehr perkulierbar sein. Es ist fraglich, ob der Säulen-

versuch für diese Materialien das richtige Auslaugverfahren darstellt.

Ein weiterer wichtiger Punkt in Bezug auf die Reproduzierbarkeit des Verfahrens ist die einzusetzende Probenmenge. Die DIN 19528 enthält keine Angaben zur Mindest-Probenmenge in Abhängigkeit vom Größtkorn. Eine 5 cm Säule mit 50 % Sandzumischung und L/D = 5 enthält nur 300 bis 400 g zu prüfendes Material. Zum Vergleich: Beim Schütteltest nach DIN 19529 ist z. B. für ein Material mit Größtkorn 16 mm eine Mindestprobenmenge von 1 kg vorgesehen. Es ist sinnvoll, diese Vorgaben auch für den Säulenversuch zu übernehmen um die Heterogenität des Probenmaterials besser abzubilden. Demzufolge ist ein größerer Säulendurchmesser zu empfehlen. Alternativ können auch mehrere Säulen genutzt werden. Die Eluate müssten dann vereint als Mischeluat untersucht werden.

## 10 Literatur

- /Bec07/ BECKER, J. S.: Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications. Chichester: John Wiley, 2007, ISBN 978-0-470-01200-0
- /Bra11a/ BRAMESHUBER, W.; LIN, X.; VOLLPRACHT, A.; NEBEL, H.: Langzeitverhalten von mit Bindemitteln behandelten Böden und Baustoffen hinsichtlich des Auslaugverhaltens von Schadstoffen : Long-Term Leaching of Contaminants from Binder-Treated Soil and Building Materials. Aachen: Institut für Bauforschung, RWTH Aachen University, 2011 – Forschungsbericht Nr. F 7089
- /Bra11b/ BRAMESHUBER, W.; VOLLPRACHT, A.: Laborvergleichstest zum Langzeitstandtest nach DAfStb-Richtlinie. Aachen: Institut für Bauforschung, RWTH Aachen University, 2011 – Forschungsbericht Nr. F 7081
- /Bun15/ Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.): Verordnung zur Festlegung von Anforderungen für das Einbringen und das Einleiten von Stoffen in das Grundwasser, an den Einbau von Ersatzbaustoffen und für die Verwendung von Boden und boden-
- ähnlichem Material (Mantelverordnung). 3. Arbeitsentwurf 23.07.2015
- /Hor14/ HORSCH, J.; VOLLPRACHT, A.; SPANKA, G.; BRAMESHUBER, W.: Anpassung eines Analysekonzepts zur Bestimmung von Spurenelementen in Eluaten zementgebundener Baustoffe. Düsseldorf: Forschungsinstitut der deutschen Zementindustrie (FIZ) und Aachen: Institut für Bauforschung, RWTH Aachen, 2014 Forschungsprojekt Nr. F 1007, unveröffentlicht
- /Kal08/ KALBE, U.; BERGER, W.; SIMON, F.-G.: Durchführung von Ringversuchen zur Validierung der Normen E DIN 19528 und E DIN 19529 (Ersatzbaustoffverordnung und Novellierung BBodSchV). Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, August 2008
- /Slo01/ SLOOT van der, H. A.; HOEDE, D.; RIETRA, R. P. J. J.; ECN et al.: Environmental Criteria for Cement Based Products, ECRICEM. Phase I: Ordinary Portland Cements. Petten : Energy Research Centre of the Netherlands, 2001. – Forschungsbericht Nr. ECN-C--01-069
- /Spr88/ SPRUNG, S.; RECHENBERG, W.: Einbindung von Schwermetallen in Sekundärstoffen durch Verfestigen mit Zement. In: Beton 38 (1988), Nr. 5, S. 193-198
- /Sus08/ SUSSET, B.; LEUCHS, W.: Ableitung von Materialwerten im Eluat und Einbaumöglichkeiten mineralischer Ersatzbaustoffe. Abschlussbericht Umsetzung der Ergebnisse des BMBF – Verbundes „Sickerwasserprognose“ in konkrete Vorschläge zur Harmonisierung von Methoden. Recklinghausen, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, 2008
- /Vol12/ VOLLPRACHT, A.: Einbindung von Schwermetallen in Portlandzementstein. In: Schriftenreihe Aachener Beiträge zur Bauforschung, Institut für Bauforschung der RWTH Aachen (2012), Nr. 18, ISBN 3-8630-635-2, Zugl.: Aachen, Technische Hochschule, Dissertation



- /Wie01/ WIEBERNEIT, N.: Einsatz der ICP-Massenspektrometrie zur Multielementbestimmung in biologischen Proben. Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, 2001, Dissertation
- /Wil04/ WILBUR, S.; SOFFEY, E.: Performance Characteristics of the Agilent 7500ce – The ORS Advantage for High Matrix Analysis. Agilent Technologies publication 5989-1041 EN, [www.chem.agilent.com/Library/applications/5989-1041EN.pdf](http://www.chem.agilent.com/Library/applications/5989-1041EN.pdf)

## Schriftenreihe

### Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen

#### Unterreihe „Straßenbau“

## 2010

S 60: Die Zukunftsfähigkeit der Planfeststellung – Referate eines Forschungsseminars des Arbeitskreises „Straßenrecht“ am 21./22. September 2009 in Bonn € 15,50

S 61: Modell zur straßenbautechnischen Analyse der durch den Schwerverkehr induzierten Beanspruchung des BAB-Netzes  
Wolf, Fielenbach € 16,50

S 62: 41. Erfahrungsaustausch über Erdarbeiten im Straßenbau € 18,50

S 63: Vergleichsuntersuchungen zum Frosthebungsversuch an kalkbehandelten Böden, RC-Baustoffen und industriellen Nebenprodukten  
Blume € 16,00

S 64: Griffigkeitsprognose an offenporigen Asphalten (OPA) Teil 1: Bestandsaufnahme an vorhandenen Strecken  
Rohleder, Kunz, Wasser, Pullwitt, Müller, Ripke, Zöller, Pöppel-Decker € 23,00  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann kostenpflichtig unter [www.nw-verlag.de](http://www.nw-verlag.de) heruntergeladen werden.

S 65: Untersuchungen von Dübellagen zur Optimierung des Betondeckenbaus  
Freudenstein, Birmann € 14,00

## 2011

S 66: Qualitätssicherung von Waschbetonoberflächen  
Breitenbücher, Youn € 14,50

S 67: Weiterentwicklung der automatisierten Merkmalserkennung im Rahmen des TP3  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann kostenpflichtig unter [www.nw-verlag.de](http://www.nw-verlag.de) heruntergeladen werden.  
Canzler, Winkler € 16,50

S 68: Lärmindernder Splittmastixasphalt  
Ripke  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 69: Untersuchung der Messunsicherheit und der Klassifizierungsfähigkeit von Straßenbelägen  
Müller, Wasser, Germann, Kley € 14,50

S 70: Erprobungsstrecke mit Tragschichten ohne Bindemittel aus ziegelreichen RC-Baustoffen  
Dieser Bericht liegt außerdem in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de> heruntergeladen werden.  
Jansen, Kurz € 16,00

S 71: Enteignung für den Straßenbau – Verfahrensvereinheitlichung – Privatisierung – Referate eines Forschungsseminars des Arbeitskreises „Straßenrecht“ im September 2010 in Bonn € 15,00

S 72: Griffigkeitsprognose an offenporigen Asphalten – Teil 2: Neue Baumaßnahmen  
Jansen, Pöppel-Decker € 15,00

S 73: Längsebenenheitsauswerteverfahren „Bewertetes Längsprofil“ – Weiterentwicklung der Längsebenenheitsbewertung der Zustandserfassung und -bewertung  
Maerschalk, Ueckermann, Heller € 18,50

## 2012

S 74: Verbundprojekt „Leiser Straßenverkehr 2“ – Reduzierte Reifen-Fahrbahn-Geräusche  
Projektgruppe „Leiser Straßenverkehr 2“ € 30,50

S 75: Abschätzung der Risiken von Hang- und Böschungsrutschungen durch die Zunahme von Extremwetterereignissen  
Krauter, Kumerics, Feuerbach, Lauterbach € 15,50

S 76: 42. Erfahrungsaustausch über Erdarbeiten im Straßenbau  
Maerschalk, Ueckermann, Heller € 18,50

S 77: Netzplanung – Netzbildung – Netzbereinigung  
Durner € 16,50

S 78: Untersuchung des Einflusses der Grobtextur auf Messergebnisse mit dem SKM-Verfahren  
Bürckert, Gauterin, Unrau € 16,50

## 2013

S 79: Gussasphalt ohne Abstreuerung  
Ripke € 9,00

S 80: Entwicklung einer neuen Versuchstechnik zur Bestimmung der Grenze zwischen halbfestem und festem Boden  
Vogt, Birle, Heyer, Etz € 17,50

S 81: Das straßenrechtliche Nutzungsregime im Umbruch – Aktuelle Fragen des Planungsrechts  
Durner € 15,00

## 2014

S 82: Qualitätskontrolle PWS – Wehner/Schulze Quality Control  
Teil 1: Auswertung der Kenndaten der PWS Prüfung  
Teil 2: Auswertung von Vergleichsuntersuchungen zur Prüfung der Poliereinheit mittels Schleifpapier  
Jansen  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 83: Die Stellung der Gemeinden im Straßenrecht – aktuelle Probleme des Umweltrechts – Referate eines Forschungsseminars des Arbeitskreises „Straßenrecht“ am 23./24. September 2013 in Bonn  
Durner € 17,00

S 84: Anforderungen an die Erhaltung von Radwegen  
Maerschalk, Oertelt € 19,00

S 85: Kornformbeurteilung mit dem optischen Partikelmessgerät Camsizer®  
Kunz  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

## 2015

S 86: Einfluss des Asphaltgranulates auf die bemessungs- und ermüdungsrelevanten Materialeigenschaften einer zwangsgebundenen, kaltgebundenen und bitumendominanten Tragschicht  
Radenberg, Miljković, Schäfer  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden

S 87: Untersuchungen zur Ermittlung von Präzisionswerten für zwei AKR-Schnelltests Durchführung und Auswertung  
Müller, Seidel, Böhm  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 88: Verwendung von AKR-geschädigtem Betonaufbruch für hydraulisch gebundene Tragschichten  
Hünger, Börner  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 89: Ermittlung von repräsentativen Substanzwerten in homogenen Abschnitten  
Villaret, Frohböse, Jähning, Karcher, Niessen, Buch, Zander  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 90: AKR-Untersuchungen für Fahrbahndecken aus Beton mit Waschbetonoberfläche  
Müller, Seidel, Böhm, Stark, Ludwig, Seyfarth  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 91: Straßen im Gesamtsystem der Verkehrsträger  
Durner  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 92: Längsebenheitsmesssysteme – Überprüfung der Signalverarbeitungsverfahren nach dem Prinzip der Mehrfachabtastung (HRM)  
Neubeck, Wiesebrock  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

## 2016

S 93: Bewertung und Optimierung der Hydrophobierung zur Verminderung des AKR-Schädigungsfortschrittes in Fahrbahndeckenbetonen  
Weise, Schrang € 19,50

S 94: Beanspruchung und Entfernbarkeit temporärer Fahrbahnmarkierung  
Kemper, Schacht, Klaproth, Oeser, Beyer € 16,50

S 95: Bezugsgröße für den Verdichtungsgrad von Schichten ohne Bindemittel  
Bialucha, Merkel, Motz, Demond, Schmidt, Ritter, Haas € 14,50

S 96: Bewertungshintergrund für den Widerstand gegen Polieren von Gesteinskörnungen nach dem PWS-Verfahren  
Dudenhöfer, Rückert  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 97: Einheitliche Bewertungs- kriterien für Elemente der Straßenverkehrsinfrastruktur im Hinblick auf Nachhaltigkeit – Straße und Tunnel  
Fischer, Sauer, Jungwirth, Baumgärtner, Hess, Ditter, Roth, Xalter  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 98: Verifikation eines Europäischen Prüfverfahrens zur Beurteilung der Dauerhaftigkeit von Asphalt  
Böhm, Beara  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 99: Ansprache und Steuerung von Healing-Effekten bei Asphalt  
Wistuba, Alisov, Isailović  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 100: Probekörperherstellung für performance-basierte Asphaltprüfungen  
R. Roos, C. Karcher, A. Wittenberg  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 101: Belastungseinrichtung Mobile Load Simulator MLS10 Sensorik zur Beanspruchungsdetektion im ersten gemeinsamen Versuchsbetrieb  
Wacker, Scherckenbach, Rabe, Golkowski  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 102: Effizienz technischer Sicherungsmaßnahmen im Erdbau – Lysimeteruntersuchungen unter Laborbedingungen – Teil 1: Bodenmaterial  
Kellermann-Kinner, Bürger, Marks € 16,50

S 103: Effizienz technischer Sicherungsmaßnahmen im Erdbau – Untersuchungen von Bauweisen in Freilandlysimetern – Teil 1: Untersuchungszeitraum 2010 - 2013  
Brand, Tiffert, Endres, Schnell, Marks, Kocher € 19,50

S 104: Nachhaltige und effiziente Sanierung von Schlaglöchern  
Thienert, Beckedahl, Koppers, Paffrath, Nafe € 15,00

## 2017

S 105: Untersuchungen zur Überprüfung des Luftporenanteils als Verdichtungsanforderung bei feinkörnigen Böden und bindigen Mischböden  
Lypp, Birle, Heyer, Vogt € 20,50

S 106: Zusammenhang zwischen Bitumenchemie und straßentechnischen Eigenschaften  
Radenberg, Nytus, Gehrke  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 107: Baustoffe für standfeste Bankette  
Koukoulidou, Birle, Heyer € 15,50

S 108: Neue Wege zur Finanzierung des Straßenbaus – Entwicklungen des europäischen Umweltrechts – Referate eines Forschungsseminars des Arbeitskreises „Straßenrecht“ am 21./22. September 2015 in Bonn  
Durner  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 109: RIVA – Risikoanalyse wichtiger Verkehrsachsen des Bundesfernstraßennetzes im Kontext des Klimawandels  
Korn, Leupold, Mayer, Kreienkamp, Spekat € 15,50

S 110: Vergleichbarkeit der Auslaugraten von Materialien mit und ohne Sandzumischung nach dem Säulenkurzverfahren (DIN 19528)  
Lin, Linnemann, Vollpracht € 16,50

---

Fordern Sie auch unser kostenloses Gesamtverzeichnis aller lieferbaren Titel an! Dieses sowie alle Titel der Schriftenreihe können Sie unter der folgenden Adresse bestellen:

Fachverlag NW in der Carl Schünemann Verlag GmbH  
Zweite Schlachtpforte 7 · 28195 Bremen  
Tel. +(0)421/3 69 03-53 · Fax +(0)421/3 69 03-63

Alternativ können Sie alle lieferbaren Titel auch auf unserer Website finden und bestellen.

[www.schuenemann-verlag.de](http://www.schuenemann-verlag.de)