BAM
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Sicherheit in Technik und Chemie

Online-Altlastenseminar des LLUR "Messen, schätzen und bewerten – Theorie und Praxis der Altlastenbewertung", 27.09.2021

WIE NATURNAH SIMULIEREN DIE ELUTIONSVERFAHREN?

Ute Kalbe

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, FB 4.3

THEMENFELD UMWELT

Ziel Elutionsverfahren

Ermittlung der Freisetzung von löslichen Substanzen bei Kontakt mit Wasser → potenzielle Gefährdung für die Umwelt ausgehend von kontaminierten Standorten oder bei der Verwertung von RC-Materialien auf Boden

Ergebnis:

- grundlegende Charakterisierung von Materialien (generelle Einstufung und Langzeitverhalten)
- Übereinstimmungsuntersuchung (direkter Abgleich mit Grenzwerten zur Überprüfung Regelkonformität, Klassifizierung Deponie, Güteüberwachung, Produktionskontrolle)
- Quelltermermittlung für Sickerwasserprognose → Modellierung

Anwendungsbereich Elutionsverfahren im Labormaßstab

BAM

Warum stellen die Ergebnisse der Elutionsverfahren eine Abschätzung dar?

Der material- und stoffabhängige Verlauf des Elutionsvorgangs macht Vereinfachungen in der Durchführung der Untersuchung und der Auswertung der Ergebnisse notwendig. Aus Gründen der Praktikabilität können nicht alle relevanten Aspekte berücksichtigt werden.

Einflüsse auf Ausmaß und Mechanismus der Freisetzung von Stoffen

- chemische Faktoren (Löslichkeit/Polarität, pH, Redox, gelöster organischer Kohlenstoff)
- physikalische Faktoren (Porosität, Porengeometrie, hydraulische Leitfähigkeit, Kontaktzeit)
- interne chemisch-physikalische Reaktionen
- biologische Aktivität

→ Es wird nicht der Anspruch erhoben, dass die Bedingungen im Feld exakt simuliert werden!

→ Nicht geeignet für flüchtige Verbindungen!

Alternativen

Gibt es etwas, was allen Ansprüchen genügt?

Lysimeter unter Feldbedingungen mit ungestörten Bodenmonolithen

Daten wurden im BMBF-Verbundvorhaben „Sickerwasserprognose" zur Validierung der Labormethoden verwendet

Quelle: FZ Jülich Abschlussbericht zu BMBF FKZ 02WP0727

Alternativen

Beregnete Laborlysimeter

Ungesättigte Bedingungen

zumeist gestörte Proben

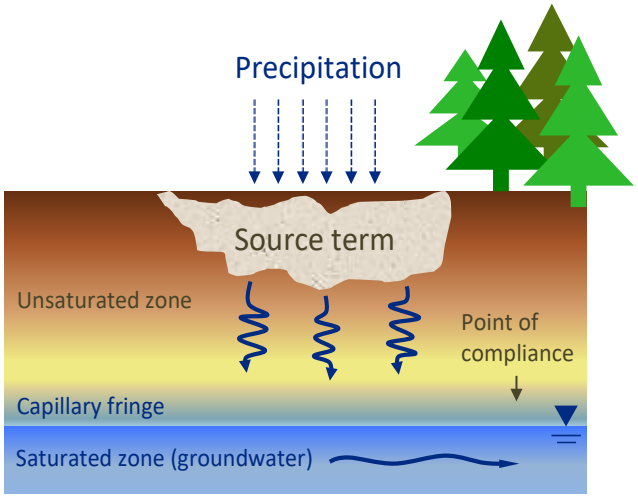
gute Repräsentativität

Messung weiterer Online-Parameter möglich

lange Versuchsdauer
(z.B. 30 kg Probe und Niederschlag 600 mm/a
→ W/F ca. 0,7 l/kg im Jahr)

Alternativen

Vor-Ort-Untersuchungen



Probenahme am Ort der Beurteilung mit Saugkerzen

Hauptprobleme:

- Sorption der zu untersuchenden Stoffe am Saugkerzenmaterial und Clogging
- Eignung für Langzeitmonitoring nach sorgfältiger Auswahl und Konditionierung der Saugkerzen
- bisher nicht genormt

Verfügbare Laborelutionsverfahren für Bodenuntersuchungen

DIN 19529:2015-12

Schüttelversuch W/F 2 l/kg

nur für Übereinstimmungsuntersuchung

→ weit entfernt von den Bedingungen im Feld, aber einfach durchzuführen
→ zusätzlicher Eintrag mechanischer Energie
→ „Schnappschuss" bei festgelegtem W/F

DIN 19528:2009-01

Säulenperkolationsverfahren bis W/F 4 l/kg
für die grundlegende Charakterisierung und
Option für Übereinstimmungsuntersuchung bei W/F 2 l/kg

→ ähnlich wie im Feld, aber gesättigte Bedingungen, gestörte Probe
→ zeitabhängiges Verhalten über Entnahme von Fraktionen, Kontaktzeit
→ Up-flow (Vermeidung präferenzielle Fließwege, Austrag Luft)

Potenzielle Fehlerquellen bei der Durchführung von Elutionsversuchen nach DIN 19528:2009-01 und DIN 19529:2015-09

Probenaufbereitung

+ Probenahme !

- Trocknung
- Korngröße
- Probenmenge

Eluatherstellung

- Versuchseinrichtungen, Packen von Säulen
- Fest-Flüssig-Trennung (bes. bei Schüttelversuchen)
- Trübung

→ Aktuell: Überarbeitung beider Normen

Eluatanalytik

- Eluatvolumen
- analytische MU

Probenaufbereitung
Trocknung

Böden sollen i.d.R. ***im feldfrischen Zustand*** untersucht werden:

- sachgerechte Probenhomogenisierung und –teilung: Lufttrocknung (max. 40 °C) bis zur Rieselfähigkeit der Probe kann notwendig sein (besonders für Schütteltest)
- Trocknungszeiten variieren (z.B. 3 Tage für relativ trockene sandige Böden oder 5 Wochen für Baggergut)

- Verlust an leicht flüchtigen Substanzen (z.B. niedermolekulare PAK) bei der Probenaufbereitung möglich
- Trocknen und Wiederbefeuchten beeinflusst u.U. das Elutionsverhalten

Probenaufbereitung
Beispiel Lufttrocknung

Stadtboden

Eingangsfeuchte:
33,7 %

Restfeuchte:
4,1 %

Trocknungsdauer:
7 d

Probenaufbereitung
Beispiel Lufttrocknung

Baggergut

Eingangsfeuchte:
80,7 %

Restfeuchte:
23,5 %

Trocknungsdauer:
30 d

Probenaufbereitung
Probemenge/Korngröße

- Homogenität der Laborprobe ist bei geringen Schadstoffkonzentrationen im Grenzwertbereich oder heterogener Merkmalsverteilung u.U. schwierig herzustellen – geeignete Maßnahmen s. z.B. DIN 19747
- Repräsentativität der Prüfprobe muss gesichert sein
- Einhaltung der passenden Säulendimensionen und Mindestprobemengen erforderlich (Größtkorn von 32 mm → Umstellung auf 22,4 mm geplant)
- BBodSchV und EBV: unterschiedlich definiertes Größtkorn bei Bodenmaterial bzw. für verschiedene Untersuchungsverfahren (Bsp.: bodenkundliche Analytik < 2mm und Elutionsverfahren mit BM < 10 mm oder Feststoff-analytik Boden mit gemahlener Probe aber Elutionsverfahren mit < 2mm → ! ggf. werden Ergebnisse von unterschiedlichen Proben werden verglichen

Probenaufbereitung
Probemenge/Korngröße

– Probemenge für Elutionsversuche abh. von Größtkorn und Anforderungen der Analytik (Bedarf an Eluatvolumen, vor allem bei organischen Stoffen)

DIN 19529:2015-12 (Schüttelverfahren WF 2)

Tabelle 1 — Zusammenhang zwischen Korngröße, Trockenmasse und Gefäßgröße

Größtkorn mm	Trockenmasse g	Gefäßgröße l
< 2	100 ± 5	0,5
2 bis 10	250 ± 12,5	1,0
> 10 bis 22,4	1 000 ± 50	5,0
> 22,4 bis 32	2 500 ± 125	10,0

Beispiel BM < 10 mm:
WF 2: 250 g bis 500 g Einwaage sind praktikabel hins. Eluatvolumen

WF 10: 250 g Einwaage am besten mit Parallel-ansätzen hins. praktikabler Flaschengrößen

Probenaufbereitung
Probemenge/Korngröße

– Probemenge für Elutionsversuche abh. von Größtkorn und Anforderungen der Analytik (Bedarf an Eluatvolumen, vor allem bei organischen Stoffen)

DIN 19528:2009-01 (Perkolationsverfahren bis WF 4)

Tabelle 1 — W/F-Verhältnisse für die grundlegende Charakterisierung

Fraktion-Nr.	W/F-Verhältnis l/kg	Eluatvolumen (erwartet) l
1	0,3 ± 0,05	(0,3 ± 0,05) × M_T
2	1,0 ± 0,2	(0,7 ± 0,2) × M_T
3	2,0 ± 0,4	(1,0 ± 0,4) × M_T
4	4,0 ± 0,8	(2,0 ± 0,8) × M_T

Beispiel:
ø 10 cm; h 40 cm → ca. 4 kg
ø 5 cm; h 20 cm → ca. 1 kg

Vorteil gegenüber Schüttelverfahren hins. Repräsentativität der Probe aber u.U. zu geringe Mengen Eluat in den ersten Fraktionen bei kleinen Säulendimensionen

Eluatherstellung
Versuchseinrichtungen/Schüttelverfahren

- nur Überkopfschüttler zugelassen
- Schüttelfrequenz 5-10 rpm
- Schüttler für große Probengefäße problematisch
- ggf. mehrere Parallelansätze je nach Bedarf an Eluatvolumen und zur Einhaltung der Mindestprobemenge

Eluatherstellung
Versuchseinrichtungen/Säulenverfahren

- Werkstoffe (Sorption oder Freisetzung von Stoffen)
- Zuverlässigkeit der Pumprate
- Perkolierbarkeit – ggf. Sandzusatz
- Dichtigkeit der Säulen (bes. bei quellfähigen Proben)
- Aufsättigung (bisher 2 h, Anhebung auf 5 h zur Vereinheitlichung mit der festgelegten Kontaktzeit geplant, d.h. gleiche Flussrate bei Aufsättigung und Versuch)
- Säulendimensionen (erste Ringversuche 2006 → Festlegung der Kontaktzeit und nicht der Flussrate)

Eluatherstellung
Versuchseinrichtungen/Säulenverfahren

Automatisierung Säulenperkolation

2001 bis heute

(nicht erforderlich für Übereinstimmungsuntersuchungen)

Eluatherstellung/Eluatanalytik
Eluatvolumen

Anforderung an Eluatvolumen:

- gering bei Analytik anorganischer Inhaltsstoffe

- organische Analytik + geringe Konzentrationen → mindestens 1 Liter
  → erfordert u.U. mehrere Parallelansätze im Schüttel- und Säulenversuch (hier bes. wegen erster Fraktion W/F 0,3 l/kg), alternativ größere Säulendimension
  → erfordert entsprechend auch **Weiterbehandlung größerer Eluatvolumina** 😣

Probleme mit großen Eluatmengen:
- Verfügbarkeit Gefäße/Rotoren Hochgeschwindigkeitszentrifugen
- Sorption an größerer Oberfläche der entsprechenden Gefäßmaterialien

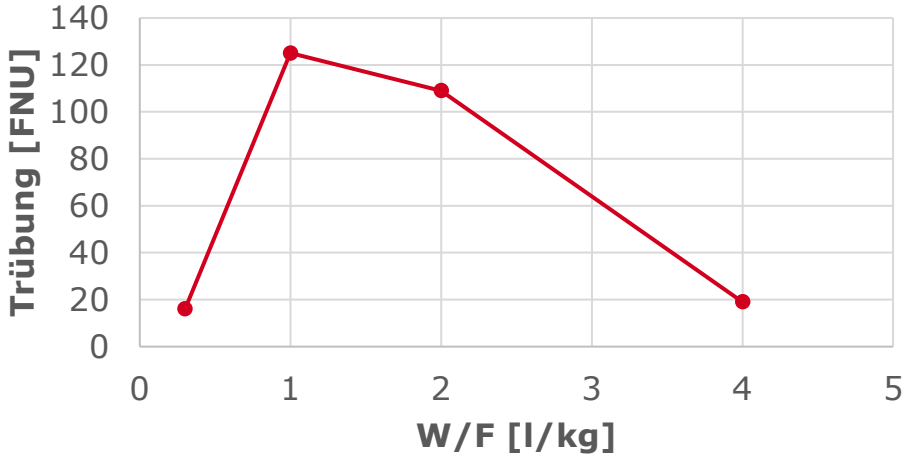
Eluatanalytik
Trübung

Schüttelversuch - Fest/Flüssig-Trennschritt

- Anorganik: Membranfiltration 0,45 µm
  (! Einhaltung der Vorgaben zur Vermeidung von Filterkuchen)
- Organik: Zentrifugation + GF-Filtration
  Anforderung Trübung < 20 FNU

Eluatherstellung/Eluatanalytik
Trübung

- Säuleneluate können i.d.R. ohne weitere Vorbereitung analysiert werden
- Ansteigen der Trübung in späteren Fraktionen bei Säulenversuchen – relativ häufig bei Böden mit hohem Corg



→ gleiche Vorbereitung aller Eluate in einem Versuch ist dann nicht immer möglich, wenn Trübung über 100 FNU (Zentrifugation erforderlich)

ggf. 0,001 M $CaCl_2$-Lösung als Eluent

Eluatherstellung/Eluatanalytik

Trübung

– unterschiedliche Anforderung an Trübung im Eluat für Schüttel- und Säulenversuche

	DIN 19528		DIN 19529	
	Anorganik	Organik	Anorganik	Organik
Vorbereitung		keine weitere Vorbereitung, wenn Trübung < 100 FNU	15 min Absetzen vor Dekantieren	
Zentrifugation	optional: mind. 2000 *g* zur Erleichterung der Filtration	trübe Eluate mind. 2000 *g* bis **< 100 FNU** erreicht	optional: 2000 *g*/30 min zur Erleichterung der Filtration oder Zentrifugat aus Eluatvorbereitung für organische Analytik verwenden	20000 g / 30 min oder adäquat optional: g x t geringer wenn **< 20 FNU** erreicht wird Aliquot entspr. Erfordernis der Analytik
Filtration	0,45 µm Membranfiltration	-	0,45 µm Membranfiltration mind. 30 ml/(cm²h)	Zentrifugat filtrieren, GF-Filter 0,7 µm

Eluatanalytik

- Unterschiede des Beitrages zur MU bei verschiedenen Schadstoffgruppen und Matrices
  → kann durch Auswertung der Ringversuchsergebnisse für Referenzlösungen abgeschätzt werden

  s. Berichte
  UFOPLAN FKZ 3707 33 307 (207 33 307) und
  UFOPLAN FKZ 3709 74 223 (Texte 77/2013)

Was leisten die Elutionsverfahren? Verfahrensvalidierung DIN 19528, DIN 19529 2007 bis 2013

Materialien:

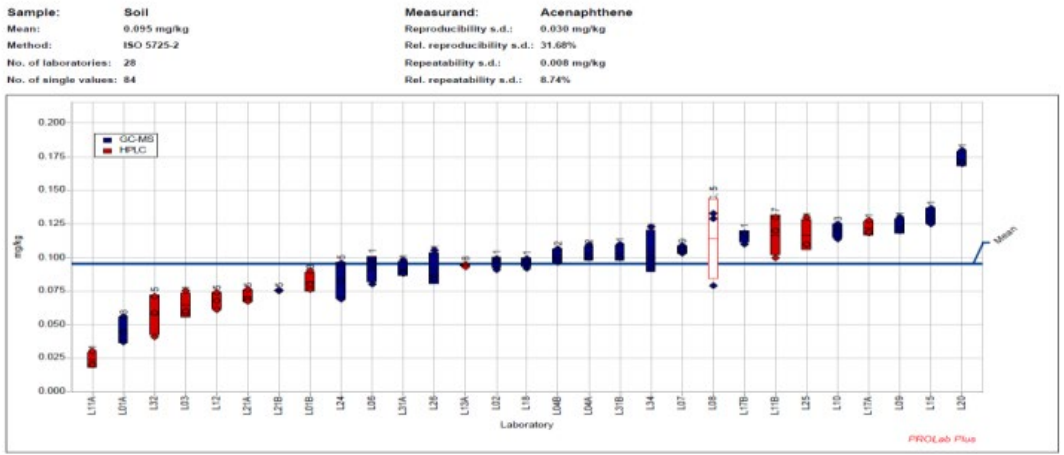
- Boden und Bodenmaterialien mit anorganischen und organischen Schadstoffen (< 2 and < 10 mm, verschiedene Bodenarten und Corg)
- Bauschutt (< 10 and < 32 mm)
- HMVA (< 10 and < 32 mm)
- SWS (< 32 mm)

Untersuchte Stoffe:

- Anionen, Metalle
- PAK, PCB, MKW, Phenole

Teilnehmer:

- bis zu 36 (Säule)/47 (Schüttel)



Was leisten die Elutionsverfahren? Verfahrensvalidierung DIN 19528, DIN 19529 Zusammenfassung

- umfangreiche Daten aus Validierungsringversuchen
- Wiederholbarkeit S_r (within-lab Standardabweichung) und Reproduzierbarkeit S_R (between-lab Standardabweichung) im erwarteten Bereich und zumeist zufriedenstellend
  - Organische Schadstoffe → höhere S_r/S_R
    durch größeren Beitrag zur Messunsicherheit durch die Analytik (z.B. PAK erfahrungsgemäß hoher Einfluss der Analytik durch versch. zugelassene Probenvorbereitungsschritte, Extraktionsmittel und Analysenverfahren)
  - Niedrige Konzentrationen (z.B. im Grenzwertbereich) → höhere S_r/S_R
  - $S_R \approx 3 \times S_r$
- Vergleichbarkeit von Schüttel- und Säulenversuch bei W/F 2 l/kg variiert in Abhängigkeit von der Matrix-Substanz-Kombination, wird aber i.d.R als ausreichend betrachtet (statistische Auswertung von Datensätzen durch QuoData)

Säulenversuch DIN 19528 (Option Übereinstimmungsunters.)
Validierungsdaten (Beispiele neue Daten Organik)

Größtkorn < 2 mm

CV_R = Reproduzierbarkeit
CV_r = Wiederholbarkeit

	Boden	Einheit	Mittelwert	CV_R	CV_r
Summe 15 PAK	TL-PAK/PCB	µg/l	16.7	77.3%	32.7%
	TL-PH/MKW/PAK	µg/l	478.7	53.4%	12.3%
	MS-PAK/PCB	µg/l	31.1	115.6%	9.9%
	MS-PH/MKW/PAK	µg/l	654.8	39.7%	6.6%
Summe 7 PCB	TL-PAK/PCB	µg/l	0,232	85,3%	12,5%
	MS-PAK/PCB	µg/l	1,111	81,9%	13,1%
MKW C_{10}-C_{22}	TL-PH/MKW/PAK	µg/l	411,9	29,4%	18,7%
	MS-PH/MKW/PAK	µg/l	738,1	61,0%	25,5%
MKW C_{10}-C_{40}	TL-PH/MKW/PAK	µg/l	863,0	96,3%	7,0%
	MS-PH/MKW/PAK	µg/l	828,2	61,3%	24,8%
Summe Phenole	TL-PH/MKW/PAK	µg/l	1285	72,7%	27,9%
	MS-PH/MKW/PAK	µg/l	8173	69,0%	30,5%

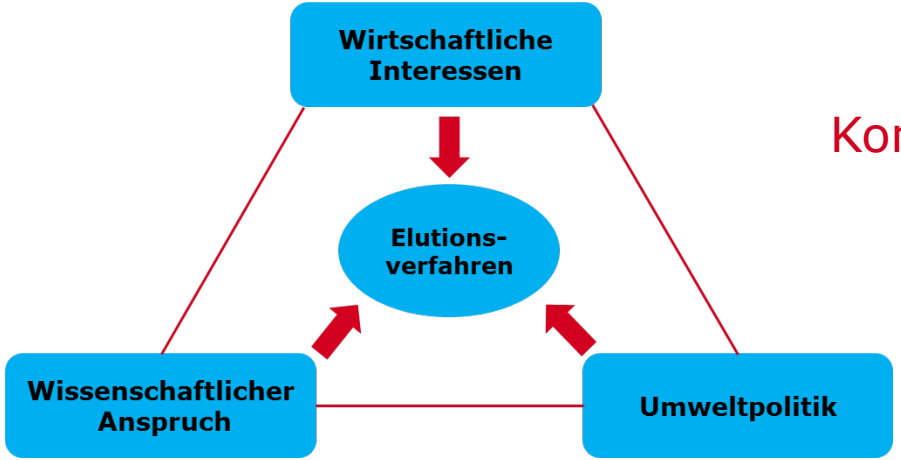
Schüttelversuch DIN 19529
Validierungsdaten (Auszug Organik)

Parameter		Einheit	Mittelwert	CV_R [%]	CV_r [%]
Summe 15 PAK	Boden 1	µg/l	13.5	61.8	19.4
	Boden 2	µg/l	385.1	59.0	7.1
	Boden 3	µg/l	88.3	57.6	5.8
	Boden 4	µg/l	468.5	42.5	2.5
Summe 7 PCB	Boden 1	µg/l	0.460	34.3	11.3
	Boden 3	µg/l	1.569	49.1	6.9
MKW C_{10}-C_{22}	Boden 1	µg/l	411.9	29.4	18.7
	Boden 3	µg/l	589.8	59.9	20.6
MKW C_{10}-C_{40}	Boden 1	µg/l	602.2	56.2	10.7
	Boden 3	µg/l	704.9	64.4	16.9
Summe 6 Phenole	Boden 1	µg/l	2055	55.9	46.2
	Boden 3	µg/l	5966	70.7	37.2

Parameter		Einheit	Mittelwert	CV_R [%]	CV_r [%]
Trübung	Boden 1	FNU	9.8	111.3	24.1
	Boden 2	FNU	11.1	48.7	34.8
	Boden 3	FNU	16.3	86.7	41.7
	Boden 4	FNU	5.4	58.4	39.4
DOC	Boden 1	mg/l	47.2	51.9	13.6
	Boden 2	mg/l	406.2	16.7	14.6
	Boden 3	mg/l	16.2	18.1	6.9
	Boden 4	mg/l	453.3	8.3	5.1
pH	Boden 1	-	7.45	4.8	2.1
	Boden 2	-	7.02	5.9	1.1
	Boden 3	-	7.84	5.4	1.4
	Boden 4	-	7.38	3.8	2.7

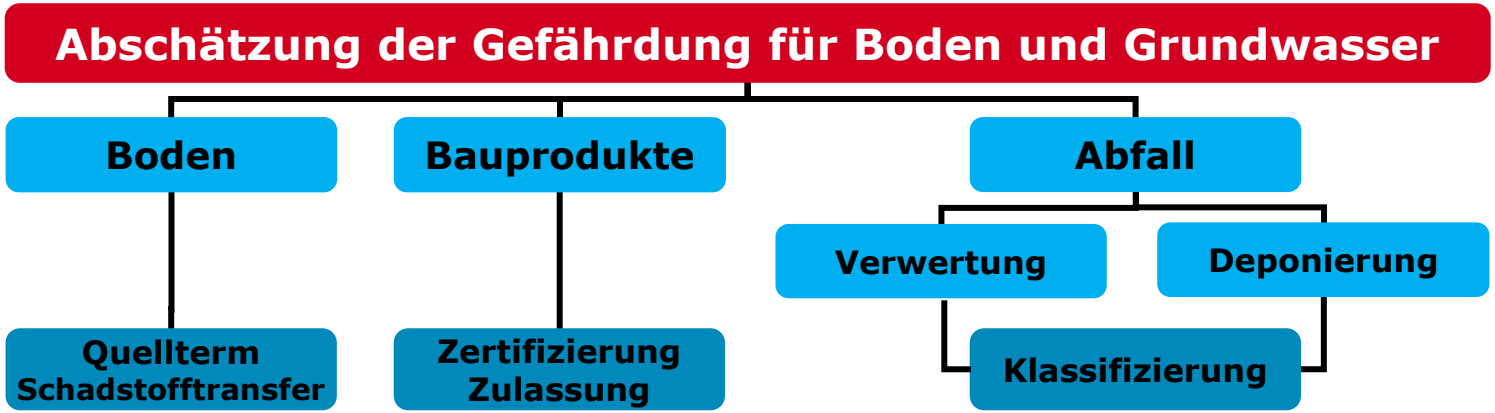
Stand der Normung

Gratwanderung zwischen wissenschaftlichen Ansprüchen und Normungs-/Umweltpolitik



Kompromisse notwendig!

Anwendungsbereiche von Elutionsverfahren in verschiedenen Rechtsbereichen



Relevante gesetzliche Bestimmungen in Deutschland/Europa

BBodSchV	DIBt-Richtlinien/ CPD	Ersatzbaustoff-VO	DepVO/ Landfill Directive
DIN 19528 (Säule) DIN 19529 (Batch) ISO TS 21268-1,2 (Batch) ISO TS 21268-3 (Säule)	Harmonisierte Verfahren im CEN TC 351 WG1: CEN TS 16637-1 (Guideline) CEN TS 16637-2 (Trogtest) CEN TS 16637-3 (Säule)	DIN 19528 (Säule) DIN 19529 (Batch)	CEN TC 444 WG1: EN 12457-2 (Batch) EN 14405 (Säule) DIN 19528 (Säule)

Stand der Normung
Spannungsfeld der Europäischen Harmonisierung

Wissenschaftliche Anforderungen:

- Beste wissenschaftliche Lösung
- Möglichst realitätsnah im Bezug auf die Umweltsituation
- Praxistauglichkeit (Aufwand/Kosten)
- Möglichst Verwendbarkeit historischer oder national vorhandener Daten
- Möglichst horizontal (Anwendbarkeit auf verschiedene Matrices, Produkte)
- Validierung

Wirtschaftliche Anforderungen:

- Unabhängigkeit von speziellen Interessen einzelner Mitgliedstaaten oder Industrie
- Keine Handelshemmnisse (Bauprodukte)

Stand der Normung

Spannungsfeld der Europäischen Harmonisierung

Anforderungen Normungspolitik

- Unveränderte Übernahme Europäischer Normen (EN) als Deutsche (Zurückziehung ggf. vorhandener nationale Normen)
- Stillhaltevereinbarung während der Vorbereitung und nach Annahme einer EN: neue oder überarbeitete nationale Normen zu diesem Arbeitsgegenstand dürfen nicht veröffentlicht werden

Widerspruch:

Europäische Regulierungen müssen in geltendes Recht der Mitgliedsstaaten übertragen werden – z.Zt. aber eigenverantwortliche Festlegung von Grenzwerten und Bewertungsansätzen

- EN 14405: Validiert für Organik ohne vorhandene Validierungsergebnisse

- EN 12457-Reihe: derzeit nicht geeignet für Organik, Überarbeitung geplant

Stand der Normung

Historie der Entwicklung: Warum haben wir in DE eigene Verfahren?

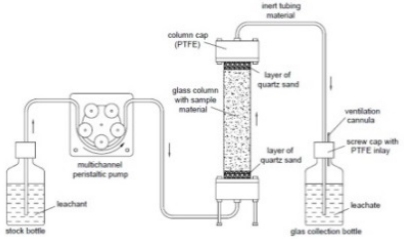
Beispiel Säulenversuch

2006: Auftrag des BMU an den DIN-Ausschuss Elutionsverfahren

Zu diesem Zeitpunkt kein Fortschritt auf EU-Ebene in Sicht bes. hinsichtlich Validierung

Bedarf für bundeseinheitliche Verordnungen
Kein Fortschritt auf europäischer Ebene

Januar 2009: DIN 19528
„Elution von Feststoffen - Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen"



Einbindung in BBodSchV, DepV, Entwurf EBV, DIBt-Richtlinien

2008-2021: CEN TS 16637-3

2017: EN 14405

Auswirkungen ?

CEN TC 351
Bauprodukte

CEN TC 292 (CEN TC 444)
Abfall

Stand der Normung

ISO (keine Verpflichtung zur Anwendung)

ISO TC 190/SC 7/WG 6 "Transfer and mobility of components"
Überarbeitung ISO 21268-Serie (Schüttel- und Säulenversuche) abgeschlossen

- Vollständig validierte Normen teilweise mit deutschen Validierungsdaten
- Organische Verbindungen eingeschlossen

- Probenvorbehandlung – Korngröße < 2 mm für Boden und Bodenmaterial, Überkorn natürlichen Ursprungs wird verworfen; „Überkorn anthropogenen Ursprungs, in dem eine interessierende Substanzen erwartet werden, kann eine alternative Probenvorbehandlung oder andere Testverfahren erfordern"

- Eluent 0,001 M $CaCl_2$ oder demineralisiertes Wasser

Fazit

- Die deutschen Elutionsnormen sind sehr gut entwickelt und praktikabel. Geeignete Festlegungen sind standardisiert und Validierungsdaten liegen für regulierte organische und anorganische Stoffe vor. (Übernahmepflicht von EN eventuell kritisch)
- Das Grenzwerte-System der relevanten Verordnungen basiert auf dem Vorsorgeprinzip und zusätzlich eingebauten Sicherheitsfaktoren.
- Messunsicherheiten können besonders bei organischen Stoffen oder niedrigen Konzentrationen nicht unerheblich sein → Bewertung im Vollzug?
  (Handlungsanleitung FBU in Zusammenarbeit mit ALA → vollzugstaugliche Form)
- Vergleichbarkeit Säule – Schüttel im Wesentlichen zufriedenstellend – eine vollständige Übereinstimmung ist auf Grund der Komplexität der Einfluss-faktoren nicht zu erwarten → Wahl des Verfahrens u.U. bewertungsrelevant

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Dr. Ute Kalbe
E-Mail: ute.kalbe@bam.de
Tel.: +49 30 8104 3862

Bundesanstalt für Materialforschung und-prüfung (BAM)
Fachbereich 4.3 Schadstofftransfer und Umwelttechnologien