



Jens Herrmann, Gerhard Spanka, Jörg Rickert

**Formaldehydfreisetzung aus Festbeton –
Bestimmung der Freisetzung von
Formaldehyd aus Beton mit Verflüssiger
auf Melaminsulfonat-Basis im DSLT
gemäß DIN CEN/TS 16637-2**

Jens Herrmann, Gerhard Spanka, Jörg Rickert

T 3384

**Formaldehydfreisetzung aus Festbeton –
Bestimmung der Freisetzung von
Formaldehyd aus Beton mit Verflüssiger
auf Melaminsulfonat-Basis im DSLT gemäß
DIN CEN/TS 16637-2**

T 3384

Die in dieser Forschungsarbeit enthaltenen Darstellungen und Empfehlungen geben die fachlichen Auffassungen der Verfasser wieder. Diese werden hier unverändert wiedergegeben, sie geben nicht unbedingt die Meinung des Zuwendungsgebers oder des Herausgebers wieder.

Die Originalmanuskripte wurden reprototechnisch, jedoch nicht inhaltlich überarbeitet. Die Druckqualität hängt von der reprototechnischen Eignung des Originalmanuskriptes ab, das uns vom Autor bzw. von der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt wurde.

© by Fraunhofer IRB Verlag

2021

ISBN 978-3-7388-0637-3

Vervielfältigung, auch auszugsweise,
nur mit ausdrücklicher Zustimmung des Verlages.

Fraunhofer IRB Verlag

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

Postfach 80 04 69

70504 Stuttgart

Nobelstraße 12

70569 Stuttgart

Telefon (07 11) 9 70 - 25 00

Telefax (07 11) 9 70 - 25 08

E-Mail irb@irb.fraunhofer.de

www.baufachinformation.de

**Forschungsinstitut der Zementindustrie
Zementchemie**



Technischer Bericht

P-2020/0135; A-2020/0689

Forschungsvorhaben

„Bestimmung der Freisetzung von Formaldehyd aus Beton mit Verflüssiger auf Melaminsulfonat-Basis
im DSLT gemäß DIN CEN/TS 16637-2“
(kurz: Formaldehydfreisetzung aus Festbeton)

VDZ Technology gGmbH

Postfach 30 10 63
40410 Düsseldorf

Toulouser Allee 71
40476 Düsseldorf

T +49 (0)211 45 78 0
F +49 (0)211 45 78 296

info@vdz-online.de
www.vdz-online.de

Sitz: Düsseldorf
Amtsgericht Düsseldorf
HRB-Nr. 66898

Hauptgeschäftsführer VDZ e.V.:
Dr. Martin Schneider

Geschäftsführer:
Dr. Volker Hoenig
Dr. Christoph Müller

Forschungsvorhaben

„Bestimmung der Freisetzung von Formaldehyd aus Beton mit Verflüssiger auf Melaminsulfonat-Basis im DSLT gemäß DIN CEN/TS 16637-2“ (kurz: Formaldehydfreisetzung aus Festbeton)

Auftraggeber:	Deutsches Institut für Bautechnik (DIBt) Kolonnenstraße 30 B 10829 Berlin
Auftraggeber, vertreten durch:	Lukas Massa
Auftragsdatum:	27. März 2020
Bestell-Nr. des Auftraggebers:	P 52-5-20.100-2056/20
Zeichen des Auftraggebers:	Deutsches Institut für Bautechnik (DIBt)
Unsere Auftragsnummer:	P-2020/0135; A-2020/0689
Projektleiter:	M.Eng. Dipl.-Ing. (FH) Jens Herrmann Dr. rer. nat. Gerhard Spanka
Abteilungsleiter:	Dr.-Ing. Jörg Rickert
Abteilung:	Zementchemie
Ausgestellt am:	11. Oktober 2020
Berichtsumfang:	21 Seiten

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung / Abstract / Résumé	4	
1	Anlass zum Forschungsvorhaben	5
2	Formaldehyd	5
2.1	Allgemeines	5
2.2	Geringfügigkeitsschwellenwert	6
3	Auftrag	6
4	Ausgangsstoffe	7
5	Charakterisierung des Zusatzmittels	7
5.1	Allgemeine Anforderungen	7
5.2	Gehalt an freiem Formaldehyd	7
5.3	Wirksamkeitsprüfung	8
6	Horizontale dynamische Oberflächenauslaugprüfung	9
6.1	Betonherstellungen	9
6.2	Prüfung der Betone	10
6.3	Herstellung und Lagerung von Probekörpern aus Beton zur Auslaugung	11
6.4	Auslaugprüfungen	11
6.5	Eluatentnahme und Wasserwechsel	12
6.6	Analyse der Eluate	12
6.7	Analysenergebnisse	12
7	Zusammenfassung der Ergebnisse und Bewertung	14
8	Literatur	14
Anhang		17
A	Tabellen	17
B	Bilder	21

Kurzfassung / Abstract / Résumé

Kurzfassung

Bei Prüfungen zur Erteilung einer allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassung für eine betonzusatzmittelhaltige Zementsuspension zur Kanalrohrrsanierung durch das Deutsche Institut für Bautechnik (DIBt) wurden hohe Freisetzungen von Formaldehyd im inversen Säulenversuch festgestellt. Das DIBt und die Deutschen Bauchemie e. V. beauftragten den VDZ zu prüfen, ob zusatzmittelhaltiger Festbeton erhöhte Formaldehydfreisetzung aufweist. Es wurde eine zusatzmittelfreie Kontrollmischung im Vergleich zu einer Prüfmischung mit 2,4 M.-% v. z eines melaminsulfonathaltigen Zusatzmittels geprüft. Die Ergebnisse des europäischen Langzeitstandtests ergaben, dass die Kontrollmischung so gut wie kein Formaldehyd freisetzte, während bei der Prüfmischung messbare Formaldehydfreisetzungen auftraten. Wie die ermittelte kumulative Freisetzung von 12,1 mg/m² nach 64 Tagen in Relation zu dem vorgeschlagenen Geringfügigkeitsschwellenwert für Formaldehyd von 0,26 µg/L zu beurteilen ist, ist mit den zuständigen Behörden zu diskutieren.

Abstract

During tests for granting of a national technical approval for a concrete admixture-containing cement suspension for sewage pipe restructuring by Deutsche Institut für Bautechnik (DIBt) high releases of formaldehyde were detected in the inverse column test. DIBt and Deutsche Bauchemie e. V. assigned VDZ to examine if admixture-containing hardened concrete shows increased formaldehyde release. An admixture-free control mix and a test mix containing 2.4 mass % of cement of a melamine sulpho-nate containing admixture were examined. The results of the European Long Term Standing Test revealed that the control mix released almost no formaldehyde, whereas the test mix showed measurable formaldehyde releases. How the cumulative release of 12.1 mg/m² after 64 days should be assessed in relation to the proposed threshold value for formaldehyde of 0.26 µg/L needs to be discussed with the competent authorities.

Résumé

Lors des essais en faveur de l'octroi d'un agrément technique général à la suspension de ciment contenant des adjuvants de béton à l'assainissement de canalisations d'égouts par Deutsche Institut für Bautechnik (DIBt), des rejets de formaldéhyde étonnamment élevés ont été détectés par le test de la colonne inversée. C'est pourquoi DIBt et Deutsche Bauchemie e. V. chargeaient VDZ d'examiner si béton durcis contenant des adjuvants présentent également une augmentation des rejets de formaldéhyde. Un mélange de contrôle sans adjuvants et un mélange d'essai avec 2,4 % d'un adjuvant pour béton contenant du mélamine-sulfonate ont été produits et examinés. Les résultats du test européen de longue durée ont montré que le mélange de contrôle pratiquement ne libère pas de formaldéhyde, alors que le mélange d'essai a montré des rejets de formaldéhyde mesurables. La manière dont le rejet cumulé calculé de 12,1 mg/m² 64 jours après doit être évalué par rapport à la valeur seuil proposée du formaldéhyde de 0,26 µg/L doit être discutée avec les autorités compétentes.

1 Anlass zum Forschungsvorhaben

Bei Prüfungen zur Erteilung einer allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassung für eine betonzusatzmittelhaltige Zementsuspension zur Kanalrohrsanierung durch das Deutsche Institut für Bautechnik (DIBt) wurden hohe Freisetzung von Formaldehyd im inversen Säulenversuch [1] festgestellt. Die Freisetzung wurden in Bezug auf einen vorgeschlagenen, sehr niedrigen Geringfügigkeitsschwellenwert von 0,26 µg/L (Kapitel 2.2) eingeschätzt.

Aufgrund der Ergebnisse aus dem Bereich „Zementsuspension zur Kanalrohrsanierung“ wurde bei einem Fachgespräch von Vertretern des DIBt und der Deutschen Bauchemie e. V. (DBC) die Frage erörtert, ob Festbeton mit Verflüssiger auf Basis von Formaldehydharzen, wie z. B. Melaminsulfonat, erhöhte bzw. zu hohe Mengen an Formaldehyd in Boden und Wasser freisetzen kann. Auch wurde die Frage erörtert, ob mittels der horizontalen dynamische Oberflächenauslaugprüfung (dynamic surface leaching test, DSLT) gemäß DIN CEN/TS 16637-2 [2] bzw. der entsprechenden Richtlinie [3] des DAfStb an Festbetonprobekörpern der Nachweis geführt werden kann, dass Festbeton mit melaminsulfonathaltigem Verflüssiger keine umweltrelevanten Mengen an Formaldehyd freisetzt.

2 Formaldehyd

2.1 Allgemeines

Formaldehyd (CH₂O, CAS-Nummer 50-00-0, EINECS-Nummer 200-001-8) ist eine gut wasserlösliche organische Verbindung [4]. Eine gesättigte wässrige Lösung enthält etwa 37 M.-% Formaldehyd und wird als „100 % Formalin“ bezeichnet [4]. In Wasser hydratisiert Formaldehyd und liegt als Methandiol (CH₂(OH)₂) vor [4]. Je nach Konzentration und Temperatur steht das Methandiol im Gleichgewicht mit verschiedenen Oligomeren (Paraformaldehyde) mit typischen Polymerisationsgraden von 8 bis 100 Einheiten [4].

Formaldehyd ist ein ubiquitär vorkommender Spurenstoff und die am häufigsten vorkommende Carbonylverbindung in der Atmosphäre. Formaldehyd entsteht durch photochemische Reaktionen von Kohlenwasserstoffen sowie der unvollständigen Verbrennung fossiler Brennstoffe und Biomassen. In vielen Lebensmitteln kommt Formaldehyd natürlicherweise vor. Für Obst und Gemüse werden Formaldehydgehalte von 6 mg/kg bis 35 mg/kg angegeben [5]. Auch im menschlichen Körper kommt Formaldehyd bei normalem Stoffwechsel als kurzlebige Zwischenprodukt vor. Ein 70 Kilogramm schwerer Mensch bildet täglich etwa 60 Gramm bis 70 Gramm Formaldehyd, bei einer Halbwertszeit von 1,0 bis 1,5 Minuten [5-7]. Die Formaldehydgehalte im menschlichen Blut variieren zwischen 0,4 mg/L und 0,6 mg/L und im Urin zwischen 2,5 mg/L und 4,0 mg/L [8].

Die Belastung von Menschen über in der Umwelt vorkommendes Formaldehyd stellt im Allgemeinen keinen relevanten Belastungspfad dar, da es sowohl durch Sonnenlicht als auch durch im Boden oder im Wasser enthaltene Bakterien schnell abgebaut wird (leicht biologisch abbaubar, 99 % Abbau nach 28 Tagen). Die meisten Organismen metabolisieren Formaldehyd schnell und wandeln es in Ameisensäure (Methansäure, CH₂O₂) um, so dass es zu keiner Bioakkumulation kommt (Verteilungskoeffizient Octanol/Wasser: log P_{ow} = 0,35) [9].

2.2 Geringfügigkeitsschwellenwert

Der Geringfügigkeitsschwellenwert (GFS) für Formaldehyd von 0,26 µg/L [10] wurde vom Hessischen Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG) vorgeschlagen. Der Vorschlag des HLUG für den GFS resultiert aus einer vergleichenden Betrachtung der Schutzziele menschliche Gesundheit und Gesundheit aquatischer Organismen, bei dem das empfindlichere Schutzgut maßgebend war. Für beide Schutzziele sollten Konzentrationen für Formaldehyd im Grundwasser ermittelt werden, die bei einer langfristigen Aufnahme mit hinreichender Wahrscheinlichkeit keine nachteiligen Wirkungen verursachen.

Zum Schutz der menschlichen Gesundheit vor einer schädlichen Exposition über das Trinkwasser ist in [10] der teilwissensbasierte Höchstwert (GOW_{max}) für Formaldehyd von 10 µg/L angegeben.

Zum Schutz der Gesundheit aquatischer Organismen ließ sich gemäß [10] eine aquatische PNEC (predicted no effect concentration) von 0,26 µg/L bei Betrachtung der ökotoxikologischen Auswirkungen von Formaldehyd auf Basis von ökotoxikologischen Tests mit aquatischen Organismen verschiedener tropischer Ebenen der aquatischen Nahrungskette ableiten. Basis war eine Studie zur akuten Toxizität von Formaldehyd an der Hydra, einem Süßwasserpolyphen, mit der niedrigsten Effektkonzentration von 1,3 µg/L. Aufgrund der guten Datenlage wurde gemäß [10] der Sicherheitsfaktor von 5 gewählt, der die Übertragung der Laborergebnisse auf reale Verhältnisse in Gewässern berücksichtigt.

3 Auftrag

Ein Zusatzmittel war gemäß DIN EN 934-1 [18], Tabelle 1 sowie gemäß DIN EN 934-2 [11], Tabelle 3.1 zu charakterisieren. Der Gehalt an freiem Formaldehyd in dem Zusatzmittel war in Anlehnung an DIN EN 1243 [19] zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Kapitel 5 dargestellt.

Die Freisetzung von Stoffen aus einem Beton mit dem Zusatzmittel (Prüfmischung) war im Vergleich mit der Stofffreisetzung aus einem Beton ohne Zusatzmittel (Kontrollmischung) zu ermitteln und zu bewerten. Die zu prüfende Dosierung des Zusatzmittels war vom Auftraggeber vorgegeben und betrug 0,024 kg/kg Zement in einem Kubikmeter Frischbeton. Die Ermittlung der Freisetzung von Stoffen erfolgte mittels DSLT gemäß DIN CEN/TS 16637-2 bzw. der entsprechenden DAfStb-Richtlinie. Zu bestimmen waren der pH-Wert, die elektrische Leitfähigkeit, der Natrium-, Kalium-, Calcium- und Formaldehydgehalt sowie der Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff (Total Organic Carbon, TOC). Die Ergebnisse sind in Kapitel 6 dargestellt.

4 Ausgangsstoffe

Das Zusatzmittel „Melaminsulfonat (20 %-ig)“ wurde über die DBC zur Verfügung gestellt.

Zement zur Prüfung von Zusatzmitteln in Referenzbeton gemäß DIN EN 480-1 [12] muss Portlandzement CEM I gemäß DIN EN 197-1 [13] der Festigkeitsklasse 42,5 oder 52,5 sein. Der CEM I muss einen Gehalt an C_3A von 7 bis 11 M.-% bei chemischer Analyse gemäß DIN EN 196-2 [14] und eine spezifische Oberfläche von 3200 bis 4600 cm^2/g bei Bestimmung gemäß DIN EN 196-6 [15] aufweisen. Der verwendete Zement erfüllte diese Anforderungen. Es war ein Portlandzement CEM I 42,5 R mit 7,9 M.-% C_3A und 4070 cm^2/g spezifischer Oberfläche. Der Zement wurde vom VDZ zur Verfügung gestellt.

Auch die Gesteinskörnung wurde vom VDZ zur Verfügung gestellt. Es war natürliche Normalgesteinskörnung gemäß DIN EN 12620 [16] mit geringer Wasserabsorption. Die Kornzusammensetzung des Rheinkiessands entsprach der Sieblinie A/B der DIN 1045-2 [17], Anhang L mit Größtkorn 16 mm. Die Gesteinskörnung genügte somit der vom Auftraggeber geforderten Sieblinie sowie dem geforderten Größtkorn.

Das Zugabewasser war Trinkwasser aus dem Leitungsnetz der Stadt Düsseldorf.

5 Charakterisierung des Zusatzmittels

5.1 Allgemeine Anforderungen

Es wurden die Gleichmäßigkeit, die Farbe, der Geruch, der wirksame Bestandteil, die Dichte, der Feststoffgehalt und der pH-Wert des Zusatzmittels entsprechend den Methoden der DIN EN 934-1 [18], Tabelle 1 bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 1** zusammengefasst. Das IR-Spektrum des Zusatzmittels zur Bestimmung des wirksamen Bestandteils ist im **Bild B-1** im Anhang B dargestellt.

Tabelle 1 Geprüfte allgemeine Anforderungen an Zusatzmittel

Gleichmäßigkeit	Farbe	Geruch	wirks. Bestandteil	Dichte	Feststoffgehalt	pH-Wert
homogen	farblos, klar	typisch für Melaminsulfonate	Melaminsulfonat	1,133 g/cm^3	22,1 M.-%	9,5

Das IR-Spektrum (**Bild B-1**) zeigt die typischen Schwingungsbanden eines Melaminsulfonats, insbesondere die scharfe Bande für den Triazinring bei einer Wellenzahl von etwa 810 cm^{-1} .

5.2 Gehalt an freiem Formaldehyd

Der in Anlehnung an DIN EN 1243 [19] ermittelte Gehalt an freiem Formaldehyd im Zusatzmittel betrug 0,12 M.-%.

5.3 Wirksamkeitsprüfung

Die Wirksamkeit des Zusatzmittels gemäß DIN EN 934-2 [11], Tabelle 3.1 wurde geprüft. Die Anforderungen der DIN EN 934-2, Tabelle 3.1 sind in **Tabelle 2** wiedergegeben.

Tabelle 2 Anforderungen der DIN EN 934-2 [11], Tabelle 3.1

Merkmale	Prüfverfahren	Anforderung
Verminderung des Wasseranspruchs	Ausbreitmaß nach DIN EN 12350-5 [20]	Bei Prüfmischung ≥ 12 % im Vergleich zur Kontrollmischung
Druckfestigkeit	Druckfestigkeit nach DIN EN 12390-3 [21]	Nach 1 Tag: Prüfmischung ≥ 140 % der Kontrollmischung; Nach 28 Tagen: Prüfmischung ≥ 115 % der Kontrollmischung
Luftgehalt des Frischbetons	Luftgehalt nach DIN EN 12350-7 [22]	Prüfmischung ≤ 2 % Volumenanteil über der Kontrollmischung, sofern nicht vom Hersteller anderweitig festgelegt

Bei ansonsten gleichbleibenden Ausgangsstoffen und gleichem Verhältnis von Gesteinskörnung zu Zement wurden ein Beton mit dem Zusatzmittel (Prüfmischung) sowie ein Beton ohne Zusatzmittel (Kontrollmischung) hergestellt. Die Zusammensetzung der Kontrollmischung entsprach dem Referenzbeton Nr. I gemäß DIN EN 480-1 [12]. Für das gemäß DIN EN 480-1, Tabelle 2 erforderliche Ausbreitmaß der Kontrollmischung von (400 ± 20) mm waren 196 L Wasser je Kubikmeter Frischbeton zuzugeben. Der Wasserzementwert (w/z-Wert) der Kontrollmischung betrug 0,56. Für das gleiche Ausbreitmaß der Prüfmischung mit 2,4 M.-% Zusatzmittel bezogen auf den Zementgehalt (v. z.) waren 167 L Wasser je Kubikmeter Frischbeton erforderlich. Der w/z-Wert der Prüfmischung betrug 0,46. Die Zusammensetzungen der Kontroll- und Prüfmischung sind in **Tabelle 3** aufgelistet.

Tabelle 3 Zusammensetzung der Kontrollmischung und der Prüfmischung der Wirksamkeitsprüfung

Parameter	Kontrollmischung	Prüfmischung
Zement	350 kg/m ³ CEM I 42,5 R	363 kg/m ³ CEM I 42,5 R
Gesteinskörnung	1767 kg/m ³ Rheinkiessand	1831 kg/m ³ Rheinkiessand
Zugabewasser	196 L Leitungswasser	167 L Leitungswasser
w/z-Wert	0,56	0,46
Zusatzmittel	ohne	2,4 M.-% v. z.

Tabelle 3 zeigt, dass das Zusatzmittel die Anforderung der DIN EN 934-2, Tabelle 3.1, Zeile 1 an die Verminderung des Wasseranspruchs um mindestens 12 % bei der geprüften Dosierung von 2,4 M.-% v. z. erfüllte. Die Verminderung des Wasseranspruchs von 196 L (Kontrollmischung) auf 167 L (Prüfmischung) entsprach rd. 18 %.

Von den Frischbetonen wurden zusätzlich zum Ausbreitmaß gemäß DIN EN 12350-5 die Rohdichte gemäß DIN EN 12350-6 [23] und der Luftgehalt gemäß DIN EN 12350-7 [22] sowie die Temperatur bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 4** enthalten.

Tabelle 4 Frischbetonkennwerte der Kontrollmischung und der Prüfmischung der Wirksamkeitsprüfung

Parameter	Kontrollmischung	Prüfmischung
Temperatur, °C	23,9	21,4
Ausbreitmaß, mm	390	400
Rohdichte, kg/m ³	2340	2380
Luftgehalt, Vol.-%	2	2

Tabelle 4 zeigt, dass das Zusatzmittel die Anforderung der DIN EN 934-2, Tabelle 3.1, Zeile 3 an den Luftgehalt der Prüfmischung von höchstens 2 Vol.-% über der Kontrollmischung bei der geprüften Dosierung von 2,4 M.-% v. z. erfüllte. Der Luftgehalt beider Mischungen betrug jeweils 2 Vol.-%. Die Kontrollmischung erfüllte die Anforderungen der DIN EN 480-1 [12], da der Luftgehalt 2 Vol.-% nicht überschritt.

Auch wurden die Rohdichten gemäß DIN EN 12390-5 [24] und die Druckfestigkeiten gemäß DIN EN 12390-3 [21] von Probekörpern aus Beton im Alter von 1 sowie 28 Tagen ermittelt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 5** aufgelistet.

Tabelle 5 Festbetonkennwerte der Kontrollmischung und der Prüfmischung der Wirksamkeitsprüfung im Alter von 1 Tag sowie 28 Tagen

Parameter	Kontrollmischung	Prüfmischung
Rohdichte nach 1 Tag, kg/m ³	2340 ± 2	2360 ± 6
Rohdichte nach 28 Tagen, kg/m ³	2350 ± 3	2380 ± 1
Druckfestigkeit nach 1 Tag, MPa	22,3 ± 0,6	30,6 ± 0,6
Druckfestigkeit nach 28 Tagen, MPa	51,2 ± 0,7	63,2 ± 1,9

Bei der geprüften Dosierung von 2,4 M.-% v. z. betrug die Druckfestigkeit der Prüfmischung im Alter von einem Tag rd. 140 % der Druckfestigkeit der Kontrollmischung. Das Zusatzmittel erfüllte die Anforderung an die Druckfestigkeit der Prüfmischung im Alter von 28 Tagen von mindestens 115 % der Kontrollmischung.

6 Horizontale dynamische Oberflächenauslaugprüfung

6.1 Betonherstellungen

Wiederum wurden eine Kontrollmischung (ohne Zusatzmittel) und eine Prüfmischung mit 2,4 M.-% v. z. Zusatzmittel hergestellt. Der Wassergehalt der Prüfmischung war wiederum so einzustellen, dass deren Konsistenz der Konsistenz der Kontrollmischung entsprach. Die Zusammensetzungen der Betone wurden von der DBC in Abstimmung mit dem DIBt vorgegeben. Sie sind in **Tabelle 6** wiedergegeben.

Tabelle 6 Zusammensetzung der Kontrollmischung und der Prüfmischung gemäß Vorgaben des Auftraggebers

Parameter	Kontrollmischung	Prüfmischung
Zement	280 kg/m ³ CEM I 42,5 R	280 kg/m ³ CEM I 42,5 R
Gesteinskörnung	1898 kg/m ³ Rheinkiessand	1898 kg/m ³ Rheinkiessand
Zugabewasser	168 L Leitungswasser	151 L Leitungswasser
w/z-Wert	0,60	0,54
Zusatzmittel	ohne	2,4 M.-% v. z

6.2 Prüfung der Betone

Es wurden die Temperatur, das Ausbreitmaß gemäß DIN EN 12350-5, die Rohdichte gemäß DIN EN 12350-6 und der Luftgehalt gemäß DIN EN 12350-7 der Frischbetone bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 7** aufgelistet.

Tabelle 7 Frischbetonkennwerte der Kontrollmischung und der Prüfmischung

Parameter	Kontrollmischung	Prüfmischung
Temperatur, °C	24,7	23,4
Ausbreitmaß, mm	400	400
Rohdichte, kg/m ³	2370	2410
Luftgehalt, Vol.-%	1,5	1,9

Zur Herstellung von Probekörpern aus Beton für Festigkeitsprüfungen wurden Würfelformen aus Stahl mit Kantenlängen von 150 mm verwendet. Je Mischung wurden sechs Probekörper gemäß DIN EN 12390-2 [25] hergestellt und bis zum jeweiligen Prüftermin gelagert. Zum jeweiligen Prüftermin wurden drei Probekörper je Mischung geprüft. Es wurden die Rohdichten gemäß DIN EN 12390-7 und die Druckfestigkeiten gemäß DIN EN 12390-3 ermittelt. Die Prüfungen erfolgten im Alter von 2 sowie 28 Tagen. Die Ergebnisse der Festbetonprüfungen sind in **Tabelle 8** zusammengestellt.

Tabelle 8 Festbetonkennwerte der Kontrollmischung und der Prüfmischung im Alter von 2 sowie 28 Tagen

Parameter	Kontrollmischung	Prüfmischung
Rohdichte nach 2 Tagen, kg/m ³	2360 ± 4	2380 ± 3
Rohdichte nach 28 Tagen, kg/m ³	2370 ± 2	2390 ± 2
Druckfestigkeit nach 2 Tagen, MPa	26,3 ± 0,3	33,5 ± 0,9
Druckfestigkeit nach 28 Tagen, MPa	50,8 ± 1,0	57,8 ± 1,0

6.3 Herstellung und Lagerung von Probekörpern aus Beton zur Auslaugung

Je Frischbeton wurden drei Probekörper (Dreifachbestimmung) in Würfelformen aus Stahl mit Kantenlängen von 100 mm hergestellt. Gemäß der DAfStb-Richtlinie waren die Formen mit Wasser und Aceton gereinigt. Als Trennmittel wurde Teflonspray verwendet. Nach dem Füllen der Formen wurden die Betone verdichtet. Die Einfülloberseiten der Formen wurden mit PE-Folie abgedeckt und die Folien mit Platten aus Glas beschwert, um Austrocknung, Kontaminationen und/oder Carbonatisierung der Betone zu verringern. Die Formen lagerten für rd. 24 h bei rd. 20 °C und rd. 99 % relativer Feuchte. Im Alter von 24 Stunden wurden die Probekörper entformt. Entsprechend der DAfStb-Richtlinie wurden die Probekörper doppelt in eine 0,3 mm starke PE-Folie eingeschweißt. Derart verpackt lagerten die Probekörper bei (20 ± 2) °C bis zum Beginn der Auslaugprüfung im Alter von 56 Tagen.

6.4 Auslaugprüfungen

Unmittelbar vor Beginn der Prüfung des ersten Probekörpers wurden die Folien entfernt. Länge, Breite und Höhe des Probekörpers wurden mit einer Genauigkeit von ± 1 mm bestimmt. Aus den Maßen wurde die Oberfläche A des Probekörpers rechnerisch ermittelt. Auch wurde die Masse des Probekörpers bestimmt. Die Daten sind in **Tabelle 9** für die drei Probekörper (Würfel W) der Kontrollmischung (KM) ohne Zusatzmittel und in **Tabelle 10** für die drei Würfel der Prüfmischung (PM) mit 2,4 M-% Zusatzmittel zusammengestellt.

Tabelle 9 Längen, Breiten, Höhen und berechnete Oberflächen sowie Massen der drei Probekörper (Würfel, W) der Kontrollmischung (KM)

Probekörper	Länge, mm	Breite, mm	Höhe, mm	Oberfläche, mm ²	Masse, kg
KM W1	100,2	100,1	100,3	60.240	2,36
KM W2	100,1	100,1	100,3	60.200	2,37
KM W3	100,1	99,9	100,2	60.080	2,36

Tabelle 10 Längen, Breiten, Höhen und berechnete Oberflächen sowie Massen der drei Probekörper (Würfel, W) der Prüfmischung (PM)

Probekörper	Länge, mm	Breite, mm	Höhe, mm	Oberfläche, mm ²	Masse, kg
PM W1	100,0	100,1	100,6	60.280	2,41
PM W2	100,3	100,1	100,6	60.300	2,40
PM W3	100,3	100,1	101,1	60.500	2,41

Abweichend von DIN CEN/TS 16637-2 wurde jeder Probekörper entsprechend der DAfStb-Richtlinie [3] vor dem Beginn der Auslaugprüfung für drei Sekunden in entionisiertes Wasser getaucht. Anschließend wurde der Probekörper in einem Auslaugbehälter aus Glas auf Haltevorrichtungen aus Glas gelagert. Der Abstand des Probekörpers zur Behälterwand betrug 20 mm. Unmittelbar danach wurde der Auslaugbehälter mit 4,8 L entionisiertem Wasser (Reinheit mindestens entsprechend DIN ISO 3696 [26]) gefüllt. Das Verhältnis von entionisiertem Wasser zur Oberfläche des Probekörpers (L/A-Verhältnis) betrug 80 L/m². Mit dem zugehörigen Deckel aus Glas wurde der Behälter luftdicht verschlossen. Erst danach wurden die Folien des zweiten Probekörpers entfernt. Nachdem der sechste Behälter verschlossen war, wurde ein siebter Glasbehälter mit 4,8 L entionisiertem Wasser gefüllt und verschlossen. Dieser diente der Gewinnung von „Eluaten“ zur Blindwertermittlung. Die sieben Behälter lagerten dunkel bei 20 °C.

6.5 Eluatentnahme und Wasserwechsel

Die Entnahme der Eluate und die Wasserwechsel erfolgten gemäß DIN CEN/TS 16637-2. Die vorgesehenen Probenahmezeiten und die realen Entnahmezeiten der Eluate je Probekörper (Würfel, W) der Kontrollmischung (KM) und der Prüfmischung (PM) sind in **Tabelle 11** zusammengestellt.

Tabelle 11 Probenahmezeiten und Entnahmezeiten der Eluate der drei Probekörper (Würfel, W) der Kontrollmischung (KM) und der Prüfmischung (PM)

Zeitraum <i>i</i>	Zeit	Probenahmezeit					
		KM W1	KM W2	KM W3	PM W1	PM W2	PM W3
-	Start	9:10	9:20	9:30	9:40	9:50	10:00
1	0,25 d ± 15 min	15:10	15:20	15:30	15:40	15:50	16:00
2	1 d ± 15 min	9:10	9:20	9:30	9:40	9:50	10:00
3	2,25 d ± 45 min	15:10	15:20	15:30	15:40	15:50	16:00
4	4 d ± 75 min	9:10	9:20	9:30	9:40	9:50	10:00
5	9 d ± 75 min	9:10	9:20	9:30	9:40	9:50	10:00
6	16 d ± 75 min	9:10	9:20	9:30	9:40	9:50	10:00
7	36 d ± 7 h	9:10	9:20	9:30	9:40	9:50	10:00
8	64 d ± 12 h	9:10	9:20	9:30	9:40	9:50	10:00

Die in **Tabelle 11** angegebenen, vorgesehenen Entnahmezeiten wurden eingehalten. Zu dem jeweiligen Probenahmezeitpunkt wurden je Glasbehälter drei Eluatteilproben entnommen. Eine Teilprobe zur Bestimmung des pH-Werts und der elektrischen Leitfähigkeit, eine zur Bestimmung der Natrium-, Kalium- und Calciumgehalte sowie eine zur Bestimmung der Gehalte an Formaldehyd und TOC. Direkt nach den Probenahmen wurde der jeweilige Auslaugbehälter vollständig entleert und erneut mit 4,8 L entionisiertem Wasser gefüllt. Bei den Wasserwechseln wurde weder nachgespült noch getrocknet. Die Eluatteilproben lagerten dunkel bei 4 ± 2 °C bis zur Analyse.

6.6 Analyse der Eluate

Der pH-Wert wurde mit einem pH-Messgerät gemäß DIN EN ISO 10523 [27] gemessen. Die elektrische Leitfähigkeit wurde gemäß DIN EN 27888 [28] bestimmt. Die Elemente Natrium, Kalium und Calcium wurden ionenchromatographisch ermittelt. Der Gehalt an Formaldehyd wurde in Anlehnung an VDI-Vorschrift VDI 3862 Blatt 2 [29] analysiert. Der TOC-Gehalt wurden gemäß DIN EN 1484 [30] bestimmt.

6.7 Analysenergebnisse

Die Ergebnisse der Eluatanalysen sind im Anhang A in **Tabelle A-1** bis **Tabelle A-8** angegeben. Aus den drei Einzelwerten jedes geprüften Parameters zu jedem Zeitraum wurde jeweils der Mittelwert berechnet. Vom Mittelwert wurde der jeweilige Blindwert subtrahiert. Ergab die Subtraktion negative Werte, wurde Null in Gleichung 1 eingesetzt. Bei Messwerten, die unterhalb der Bestimmungsgrenze des jeweiligen Verfahrens lagen, wurde jeweils mit der halben Bestimmungsgrenze gerechnet.

Die flächenbezogene Freisetzung r_i eines Parameters für jeden Zeitraum i wurde gemäß Gleichung 1 berechnet.

$$r_i = \frac{c_i \times V}{A} \times 0,001 \quad (1)$$

mit

r_i flächenbezogene Freisetzung eines Parameters im Zeitraum i ($i = 1$ bis 8) in mg/m^2 ;

c_i Konzentration des Parameters im Eluat i in $\mu\text{g}/\text{L}$;

V Volumen des Auslaugmittels in L;

A Fläche des Prüfstücks in m^2 .

Die kumulative flächenbezogene Freisetzung R_n wurde gemäß Gleichung 2 berechnet.

$$R_n = \sum_{i=1}^n r_i \quad \text{für } n = 1 \text{ bis } 8 \quad (2)$$

mit

R_n kumulative flächenbezogene Freisetzung eines Parameters für den Zeitraum n einschließlich Anteil $i = 1$ bis n in mg/m^2 ;

r_i flächenbezogene Freisetzung des Parameters im Anteil i in mg/m^2 .

Die kumulierten Freisetzungsmengen nach 64 Tagen der untersuchten Parameter der Kontrollmischung und der Prüfmischung sind in **Tabelle 12** zusammengestellt.

Tabelle 12 Kumulierte Freisetzungsmengen nach 64 Tagen der Kontrollmischung und der Prüfmischung

Parameter	kumulierte Freisetzungsmenge nach 64 Tagen in mg/m^2	
	Kontrollmischung	Prüfmischung
Natrium (Na)	3.095	3.870
Kalium (K)	15.968	15.152
Calcium (Ca)	58.096	56.064
TOC	223	602
Formaldehyd	1,13	12,1

7 Zusammenfassung der Ergebnisse und Bewertung

Die kumulierten Freisetzungsmengen nach 64 Tagen wiesen für Natrium, Kalium und Calcium sowie für TOC Werte auf, die in der Größenordnung üblicher Betone lagen (vgl. z. B. [31]).

Zwischen dem zusatzmittelfreien Beton (Kontrollmischung) und dem Beton mit 2,4 M.-% v. z Zusatzmittel (Prüfmischung) waren keine wesentlichen Unterschiede der kumulierten Freisetzungsmengen an Natrium, Kalium oder Calcium feststellbar. Der zusatzmittelhaltige Beton wies eine höhere TOC-Abgabe auf als der zusatzmittelfreie Beton. Dies ist vermutlich auf die Auslaugung von im Zusatzmittel enthaltener niedermolekularer Substanzen (Restmonomere, Oligomere) zurückzuführen [32].

In Relation zu dem vorgeschlagenen GFS von 0,26 µg/L [10] sind die sehr hohen Blindwerte von 15,0 µg/L bis 24,9 µg/L (Anhang A, **Tabelle A-1** bis **Tabelle A-8**) auffällig. Analysen nicht entsalzten Leitungswassers ergaben, dass die hohen Blindwerte nicht auf den zur Entsalzung des Wassers eingesetzten Ionenaustauscher zurückzuführen sind, sondern der Formaldehyd bereits im Leitungswasser enthalten war (Anhang A, **Tabelle A-9**). Dass Werte an Formaldehyd von 15,0 bis 24,9 µg/L realistisch sind, zeigt eine Studie der WHO. Selbst in ozonisiertem Trinkwasser traten Formaldehydkonzentrationen bis zu 30 µg/L auf [33]. In der Datenbank NIS des Landesamts für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen werden für verschiedene Abschnitte der Elbe Formaldehydgehalte von 0,54 bis 181 µg/L, mit Mittelwerten von 1,67 bis 28,0 µg/L, angegeben [34]. Da das Wasser aus dem Leitungsnetz der Stadt Düsseldorf im Wesentlichen aus Rheinuferfiltrat besteht, sind hier vermutlich ähnliche Gehaltswerte zu erwarten

Beim zusatzmittelfreien Beton lagen die Formaldehydmesswerte auf dem Niveau der Blindwerte (Anhang A, **Tabelle A-1** bis **Tabelle A-8**). Aufgrund der Prüfstreuung für diesen niedrigen Konzentrationsbereich kann daraus geschlossen werden, dass der zusatzmittelfreie Beton so gut wie keinen Formaldehyd an das Auslaugwasser abgab. Beim Beton mit 2,4 M.-% Zusatzmittel lagen die Formaldehydmesswerte immer deutlich über den entsprechenden Blindwerten. Wie die ermittelte kumulative Freisetzung von 12,1 mg/m² nach 64 Tagen in der horizontalen dynamischen Oberflächenauslaugprüfung in Relation zu dem vorgeschlagenen GFS für Formaldehyd von 0,26 µg/L zu beurteilen ist, ist mit den zuständigen Behörden zu diskutieren.

8 Literatur

- [1] Inverse Säulenelution: Säulenversuch mit umgekehrter Fließrichtung, Qualitätsmanagement-Arbeitsanweisung, Hygiene-Institut des Ruhrgebiets, Gelsenkirchen, 2003
- [2] DIN CEN/TS 16637-2:2014-11; DIN SPEC 18046-2. Bauprodukte – Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen – Teil 2: Horizontale dynamische Oberflächenauslaugprüfung
- [3] DAfStb-Richtlinie. Bestimmung der Freisetzung umweltrelevanter Stoffe aus zementgebundenen Baustoffen in der dynamischen Oberflächenauslaugprüfung, Ausgabe Juni 2020
- [4] GESTIS-Stoffdatenbank. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA)
- [5] European Food Safety Authority. Endogeneous formaldehyde turnover in humans compared with exogenous food sources. EFSA Journal, Band 12, 2014, S. 3550-3561
- [6] Toxic exposures. Second edition. Lippincott and Wilkins, Philadelphia, Pennsylvania, 1999, S. 1008
- [7] U. Wiedemann-Schmidt und W. Maurer. Hilfs- und Zusatzstoffe von Impfstoffen – Medizinische Relevanz. Wiener klinische Wochenschrift, Band 36, 2010, S. 788/799

- [8] T. Szarvas et al. Determination of endogenous formaldehyde levels in human blood and urine by dimedone-¹⁴C radiometric method. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Band 102, Nr. 6, 1986, S. 357/367
- [9] European Chemical Agency (ECHA). Investigation report "Formaldehyde and Formaldehyde Releasers", 15. März 2017
- [10] R. Gühr und G. Rippen. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie „Ableitung eines vorläufigen Geringfügigkeitsschwellenwertes für Formaldehyd für den Pfad Boden – Grundwasser“, 21. Oktober 2011
- [11] DIN EN 934-2:2012-08. Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpressmörtel – Teil 2: Betonzusatzmittel – Definitionen, Anforderungen, Konformität, Kennzeichnung und Beschriftung; Deutsch Fassung 934-2:2009+A1:2012
- [12] DIN EN 480-1:2015-01. Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpressmörtel – Prüfverfahren – Teil 1: Referenzbeton und Referenzmörtel für Prüfungen; Deutsche Fassung EN 480-1:2014
- [13] DIN EN 197-1 2011-11. Zement: Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement; Deutsche Fassung EN 197-1:2011
- [14] DIN EN 196-2 2013-10. Prüfverfahren von Zement: Teil 2: Chemische Analyse von Zement; Deutsche Fassung EN 196-2:2013
- [15] DIN EN 196-6 2019-03. Prüfverfahren für Zement: Teil 6: Bestimmung der Mahlfineinheit; Deutsche Fassung EN 196-6:2018
- [16] DIN EN 12620:2008-07. Gesteinskörnungen für Beton; Deutsche Fassung EN 12620:2002+A1:2008
- [17] DIN 1045-2:2008-08. Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton – Teil 2: Beton – Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität – Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1
- [18] DIN EN 934-1:2008-04. Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpressmörtel – Teil 1: Gemeinsame Anforderungen; Deutsch Fassung EN 934-1:2008
- [19] DIN EN 1243:2011-07. Klebstoffe – Bestimmung des freien Formaldehyds in Amino- und Amido-Formaldehyd-Kondensaten; Deutsch Fassung EN 1243:2011
- [20] DIN EN 12350-5:2019-08. Prüfung von Frischbeton – Teil 5: Ausbreitmaß; Deutsche Fassung EN 12350-5:2019
- [21] DIN EN 12390-3:2019-10. Prüfung von Festbeton – Teil 3: Druckfestigkeit von Probekörpern; Deutsche Fassung EN 12390-3:2019
- [22] DIN EN 12350-7:2017-09. Prüfung von Frischbeton – Teil 7: Luftgehalt – Druckverfahren; Deutsche Fassung EN 12350-7:2017
- [23] DIN EN 12350-6:2019-09. Prüfung von Frischbeton – Teil 6: Frischbetonrohichte; Deutsche Fassung EN 12350-6:2019
- [24] DIN EN 12390-7:2017-09. Prüfung von Festbeton – Teil 7: Dichte von Festbeton; Deutsche Fassung EN 12390-7:2017
- [25] DIN EN 12390-2:2019-10. Prüfung von Festbeton – Teil 2: Herstellung und Lagerung von Probekörpern für Festigkeitsprüfungen
- [26] DIN ISO 3696:1991-06. Wasser für analytische Zwecke – Anforderungen und Prüfungen; Deutsche Fassung ISO 3696:1987
- [27] DIN EN ISO 10523:2012-04. Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des pH-Werts; Deutsche Fassung EN ISO 10523:2012

- [28] DIN EN 27888:1993-11. Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (ISO 7888:1985); Deutsche Fassung EN 27888:1993
- [29] VDI 3862 Blatt 2:2000-12. Messung gasförmiger Emissionen – Messung aliphatischer Aldehyde und Ketone nach dem DNPH Verfahren – Gaswaschflaschen-Methode
- [30] DIN EN 1484:2019-04. Wasseranalytik – Anleitung zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs; Deutsche Fassung EN 1484:1997
- [31] Weiler, L. et al. Umweltverträglichkeit von Carbonbeton. beton (2020) H. 5, S. 68-77
- [32] Herb, H.; Köster, R. und Höll, H. W. Elution von sulfonathaltigen Betonzusatzmitteln aus Zementstein. Vom Wasser, 95, 2000, S. 205-214
- [33] Möller, I. Formaldehyd in Trinkwasser. LABO-online, 2017: <https://www.labo.de/reinstwasser-wasseranalytik/formaldehyd-in-trinkwasser-hochsensitive-analyse-mit-robuster-hplc-methode.htm>
- [34] NIS Datenbank des Landesamts für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen: <https://www.nis.nrw.de/publik/12/expo.html>

VDZ Technology gGmbH
Forschungsinstitut der Zementindustrie
Zementchemie

Dr. Jörg Rickert

i. A. M.Eng. Dipl.-Ing. (FH) Jens Herrmann

Anhang

A Tabellen

Tabelle A-1 Ergebnisse der Auslaugprüfungen der drei Eluate der Kontrollmischung und der Prüfmischung sowie die entsprechenden Mittelwerte und Blindwerte, Probenahmezeitpunkt 0,25 Tage

Parameter	Einheit	Eluatkonzentration				
		Würfel Nr.1	Würfel Nr. 2	Würfel Nr. 3	Mittelwert	Blindwert
Kontrollmischung						
Natrium (Na)	mg/L	4,31	4,58	4,38	4,42	0,32
Kalium (K)	mg/L	20,3	21,2	20,5	20,7	< 0,01
Calcium (Ca)	mg/L	78,3	82,5	83,2	81,3	< 0,01
TOC	mg/L	1,31	1,02	1,03	1,12	1,31
Formaldehyd	µg/L	15,3	15,8	18,5	16,5	15,5
pH-Wert	-	11,6	11,7	11,7	11,7	8,76
el. Leitfähigkeit	mS/cm	0,94	0,99	0,97	0,97	0,002
Prüfmischung						
Natrium (Na)	mg/L	5,83	5,44	5,53	5,60	0,32
Kalium (K)	mg/L	20,5	19,7	20,2	20,1	< 0,01
Calcium	mg/L	49,2*	77,8	74,6	76,2	< 0,01
TOC	mg/L	2,16	2,77	1,94	2,29	1,31
Formaldehyd	µg/L	38,0	37,8	35,6	37,1	15,5
pH-Wert	-	12,3	12,3	12,3	12,3	8,76
el. Leitfähigkeit	mS/cm	0,91	0,95	0,94	0,93	0,002

* bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt

Tabelle A-2 Ergebnisse der Auslaugprüfungen der drei Eluate der Kontrollmischung und der Prüfmischung sowie die entsprechenden Mittelwerte und Blindwerte, Probenahmezeitpunkt 1 Tag

Parameter	Einheit	Eluatkonzentration				
		Würfel Nr.1	Würfel Nr. 2	Würfel Nr. 3	Mittelwert	Blindwert
Kontrollmischung						
Natrium (Na)	mg/L	3,02	3,01	3,00	3,01	< 0,01
Kalium (K)	mg/L	16,4	16,3	16,5	16,4	< 0,01
Calcium (Ca)	mg/L	80,7	80,3	79,2	80,1	< 0,01
TOC	mg/L	0,95	1,13	1,07	1,05	< 0,59
Formaldehyd	µg/L	16,0	15,8	19,1	17,0	15,7
pH-Wert	-	11,7	11,7	11,7	11,7	8,23
el. Leitfähigkeit	mS/cm	1,00	0,98	0,97	0,98	0,003
Prüfmischung						
Natrium (Na)	mg/L	3,81	3,74	3,67	3,74	< 0,01
Kalium (K)	mg/L	15,7	15,5	15,1	15,4	< 0,01
Calcium	mg/L	80,9	78,2	76,0	78,4	< 0,01
TOC	mg/L	1,70	1,04	1,06	1,27	< 0,59
Formaldehyd	µg/L	36,7	28,7	28,7	31,4	15,7
pH-Wert	-	12,1	12,2	12,2	12,2	8,23
el. Leitfähigkeit	mS/cm	1,00	0,93	1,00	0,98	0,003

Tabelle A-3 Ergebnisse der Auslaugprüfungen der drei Eluate der Kontrollmischung und der Prüfmischung sowie die entsprechenden Mittelwerte und Blindwerte, Probenahmezeitpunkt 2,25 Tage

Parameter	Einheit	Eluatkonzentration				
		Würfel Nr.1	Würfel Nr. 2	Würfel Nr. 3	Mittelwert	Blindwert
Kontrollmischung						
Natrium (Na)	mg/L	2,73	2,86	2,34	2,64	< 0,01
Kalium (K)	mg/L	14,9	15,6	13,2	14,6	< 0,01
Calcium (Ca)	mg/L	77,9	79,1	64,7*	78,5	< 0,01
TOC	mg/L	0,77	0,76	0,65	0,73	< 0,59
Formaldehyd	µg/L	16,8	20,8	21,5	19,7	16,6
pH-Wert	-	11,6	11,6	11,6	11,6	6,45
el. Leitfähigkeit	mS/cm	0,89	0,86	0,89	0,88	0,003
Prüfmischung						
Natrium (Na)	mg/L	3,59	3,47	3,36	3,47	< 0,01
Kalium (K)	mg/L	14,9	14,3	14,0	14,4	< 0,01
Calcium	mg/L	79,3	74,3	71,8	75,1	< 0,01
TOC	mg/L	1,09	0,89	1,09	1,02	< 0,59
Formaldehyd	µg/L	37,7	35,9	35,8	36,5	16,6
pH-Wert	-	12,1	12,1	12,1	12,1	6,45
el. Leitfähigkeit	mS/cm	0,93	0,91	0,86	0,90	0,003

* bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt

Tabelle A-4 Ergebnisse der Auslaugprüfungen der drei Eluate der Kontrollmischung und der Prüfmischung sowie die entsprechenden Mittelwerte und Blindwerte, Probenahmezeitpunkt 4 Tage

Parameter	Einheit	Eluatkonzentration				
		Würfel Nr.1	Würfel Nr. 2	Würfel Nr. 3	Mittelwert	Blindwert
Kontrollmischung						
Natrium (Na)	mg/L	2,59	2,62	2,69	2,63	< 0,01
Kalium (K)	mg/L	14,4	14,4	15,2	14,7	< 0,01
Calcium (Ca)	mg/L	74,6	73,6	75,0	74,4	< 0,01
TOC	mg/L	< 0,59*	0,60	0,62	0,61	< 0,59
Formaldehyd	µg/L	16,9	17,0	17,9	17,3	15,0
pH-Wert	-	11,6	11,6	11,6	11,6	8,30
el. Leitfähigkeit	mS/cm	0,88	0,87	0,89	0,88	0,002
Prüfmischung						
Natrium (Na)	mg/L	3,53	3,42	3,31	3,42	< 0,01
Kalium (K)	mg/L	14,0	14,2	13,8	14,0	< 0,01
Calcium	mg/L	74,6	71,3	69,2	71,7	< 0,01
TOC	mg/L	0,99	0,95	1,05	1,00	< 0,59
Formaldehyd	µg/L	28,6	28,6	30,7	29,3	15,0
pH-Wert	-	11,6	11,6	11,6	11,6	8,30
el. Leitfähigkeit	mS/cm	0,89	0,85	0,82	0,85	0,002

* bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt

Tabelle A-5 Ergebnisse der Auslaugprüfungen der drei Eluate der Kontrollmischung und der Prüfmischung sowie die entsprechenden Mittelwerte und Blindwerte, Probenahmezeitpunkt 9 Tage

Parameter	Einheit	Eluatkonzentration				
		Würfel Nr.1	Würfel Nr. 2	Würfel Nr. 3	Mittelwert	Blindwert
Kontrollmischung						
Natrium (Na)	mg/L	4,07*	5,07	5,17	5,12	< 0,01
Kalium (K)	mg/L	26,1	27,6	29,2	27,6	< 0,01
Calcium (Ca)	mg/L	99,1	104	105	103	< 0,01
TOC	mg/L	< 0,59	< 0,59	< 0,59	< 0,59	< 0,59
Formaldehyd	µg/L	19,2	19,0	19,1	19,1	16,6
pH-Wert	-	11,7	11,8	11,8	11,8	6,25
el. Leitfähigkeit	mS/cm	1,14	1,23	1,26	1,21	0,001
Prüfmischung						
Natrium (Na)	mg/L	6,28	5,90	6,69	6,29	< 0,01
Kalium (K)	mg/L	25,8	24,3	27,9	26,0	< 0,01
Calcium	mg/L	103	90,3	105	99,4	< 0,01
TOC	mg/L	0,71	2,15*	0,72	0,72	< 0,59
Formaldehyd	µg/L	39,1	39,5	41,3	40,0	16,6
pH-Wert	-	11,7	11,8	11,8	11,8	6,25
el. Leitfähigkeit	mS/cm	1,20	1,14	1,24	1,19	0,001

* bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt

Tabelle A-6 Ergebnisse der Auslaugprüfungen der drei Eluate der Kontrollmischung und der Prüfmischung sowie die entsprechenden Mittelwerte und Blindwerte, Probenahmezeitpunkt 16 Tage

Parameter	Einheit	Eluatkonzentration				
		Würfel Nr.1	Würfel Nr. 2	Würfel Nr. 3	Mittelwert	Blindwert
Kontrollmischung						
Natrium (Na)	mg/L	4,23	4,41	4,42	4,35	< 0,01
Kalium (K)	mg/L	23,0	23,8	24,3	23,7	< 0,01
Calcium (Ca)	mg/L	90,8	96,4	88,6	91,9	< 0,01
TOC	mg/L	0,75	0,76	0,90	0,80	< 0,59
Formaldehyd	µg/L	19,0	16,4	14,7	16,7	19,0
pH-Wert	-	11,7	11,7	11,6	11,7	7,15
el. Leitfähigkeit	mS/cm	1,13	1,12	1,11	1,12	0,001
Prüfmischung						
Natrium (Na)	mg/L	5,48	5,47	5,70	5,55	< 0,01
Kalium (K)	mg/L	22,4	22,5	23,3	22,7	< 0,01
Calcium	mg/L	90,9	85,8	88,9	88,5	< 0,01
TOC	mg/L	1,28	1,14	1,16	1,19	< 0,59
Formaldehyd	µg/L	37,3	32,2	32,5	34,0	19,0
pH-Wert	-	11,6	11,6	11,6	11,6	7,15
el. Leitfähigkeit	mS/cm	1,13	1,11	1,11	1,12	0,001

Tabelle A-7 Ergebnisse der Auslaugprüfungen der drei Eluate der Kontrollmischung und der Prüfmischung sowie die entsprechenden Mittelwerte und Blindwerte, Probenahmezeitpunkt 36 Tage

Parameter	Einheit	Eluatkonzentration				
		Würfel Nr.1	Würfel Nr. 2	Würfel Nr. 3	Mittelwert	Blindwert
Kontrollmischung						
Natrium (Na)	mg/L	7,61	8,55	9,18	8,45	< 0,01
Kalium (K)	mg/L	41,3	44,6	48,5	44,8	< 0,01
Calcium (Ca)	mg/L	94,3*	113	115	114	< 0,01
TOC	mg/L	1,08	1,16	1,32	1,19	0,85
Formaldehyd	µg/L	21,7	19,8	21,2	20,9	22,8
pH-Wert	-	11,7	11,8	11,8	11,8	7,00
el. Leitfähigkeit	mS/cm	1,27	1,41	1,47	1,38	0,003
Prüfmischung						
Natrium (Na)	mg/L	10,3	10,7	11,2	10,7	< 0,01
Kalium (K)	mg/L	40,3	41,9	44,7	42,3	< 0,01
Calcium	mg/L	116	116	103	112	< 0,01
TOC	mg/L	1,83	1,86	1,91	1,87	0,85
Formaldehyd	µg/L	44,8	43,5	45,9	44,7	22,8
pH-Wert	-	11,8	11,8	11,8	11,8	7,00
el. Leitfähigkeit	mS/cm	1,47	1,50	1,41	1,46	0,003

* bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt

Tabelle A-8 Ergebnisse der Auslaugprüfungen der drei Eluate der Kontrollmischung und der Prüfmischung sowie die entsprechenden Mittelwerte und Blindwerte, Probenahmezeitpunkt 64 Tage

Parameter	Einheit	Eluatkonzentration				
		Würfel Nr.1	Würfel Nr. 2	Würfel Nr. 3	Mittelwert	Blindwert
Kontrollmischung						
Natrium (Na)	mg/L	8,60	8,28	8,29	8,39	< 0,01
Kalium (K)	mg/L	38,1	34,8	40,9	37,9	< 0,01
Calcium (Ca)	mg/L	103	96,0	109	103	< 0,01
TOC	mg/L	1,52	1,43	1,80	1,58	1,42
Formaldehyd	µg/L	33,3	27,3	25,7	28,8	24,9
pH-Wert	-	11,9	11,8	11,8	11,8	7,74
el. Leitfähigkeit	mS/cm	1,41	1,24	1,43	1,36	0,006
Prüfmischung						
Natrium (Na)	mg/L	9,82	9,44	10,5	9,92	< 0,01
Kalium (K)	mg/L	34,6	32,7	36,2	34,5	< 0,01
Calcium	mg/L	106	93,2	99,4	99,5	< 0,01
TOC	mg/L	3,26	3,08	3,41	3,25	1,42
Formaldehyd	µg/L	41,0	43,9	46,9	43,9	24,9
pH-Wert	-	11,8	11,8	11,8	11,8	7,74
el. Leitfähigkeit	mS/cm	1,39	1,24	1,33	1,32	0,006

Tabelle A-9 Konzentrationen an Formaldehyd der Blindprobe (Blindwert **Tabelle A-8**) und von Proben nicht entsalzten Leitungswassers

Parameter	Einheit	Blindprobe	Leitungswasser	
			stehend ¹⁾	frisch ²⁾
Formaldehyd	µg/L	24,9	20,8	23,0

1) nach rd. 14 h stehend in der Wasserleitung; 2) nach rd. 5 min laufen lassen

B Bilder

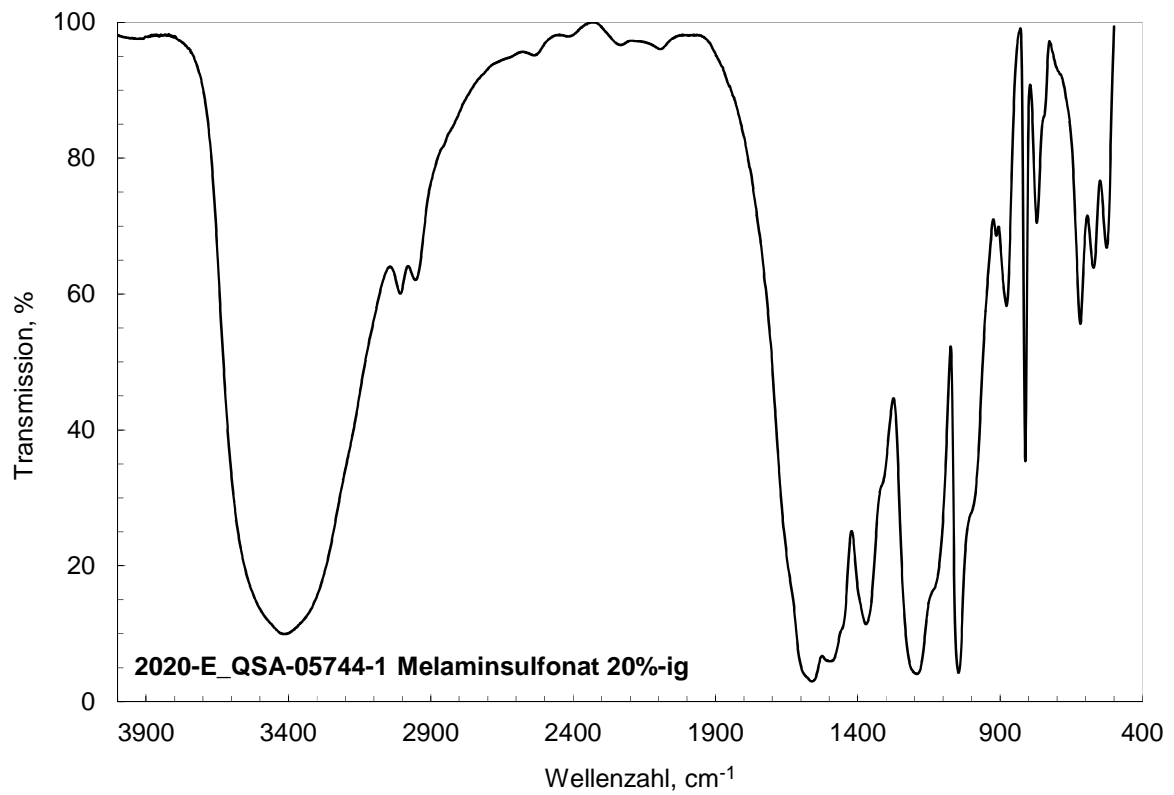


Bild B-1 IR-Spektrum des für die Untersuchungen zur Verfügung gestellten Zusatzmittels