

Dr. Dr. Meier
Dr. Dr. Engelmann
Dr. Dr. Kötter

Grenzwert-Empfehlung für den Parameter PAK der Deponie „Grauer Wall“ in Bremerhaven

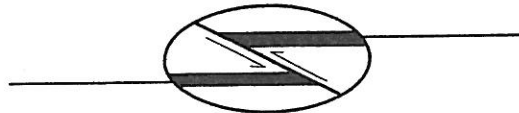
Bremerhavener Entsorgungsgesellschaft mbH				
Eingang 08. Juni 2009				

Mai 2009

Auftraggeber:

Freie Hansestadt Bremen, vertreten durch den Senator für Umwelt,
Bau, Verkehr und Europa, Referat Bodenschutz

Dr. Pirwitz Umweltberatung

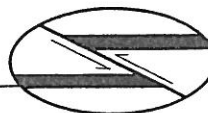


Büro Oyten

Clüverdamm 54 * 28 876 Oyten
Tel.: 04207 - 33 41 * Fax 04207 - 33 42

Büro Bremen

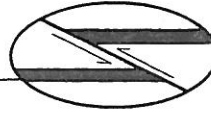
Hastedter Heerstraße 76 * 28 207 Bremen
Tel.: 0421 - 43 41 556 * Fax: 0421 - 43 41 557



0.1 Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Vorgang und Aufgabenstellung.....	1
2.	Stoffverhalten der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK).....	1
3.	Grenzwert-Diskussion für den Parameter PAK.....	3



1. Vorgang und Aufgabenstellung

Für den Weiterbetrieb der Deponie Grauer Wall wird derzeit von der Überwachungsbehörde eine Anpassung der Grenzwerte für die Annahme von Abfällen vorgenommen.

Für den Parameter „PAK“ ist im Anhang 3 der DepV für die Deponieklassen I-III kein Grenzwert festgelegt. Für die Umsetzung der Deponieverordnung ist für diese umweltrelevante Stoffgruppe ein gesonderter Grenzwert festzulegen, bei dessen Einhaltung nachweislich keine Gefahr für die Schutzgüter Boden und Grundwasser ausgeht.

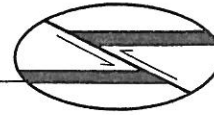
Bei der Festlegung des Grenzwertes für die PAK ist das unterschiedliche physikalische, chemische und toxische/karzinogene Verhalten der sehr unterschiedlichen Einzelstoffe des PAK-Spektrums in Bezug auf die hydrogeologische Situation der Deponie „Grauer Wall“ zu berücksichtigen.

2. Stoffverhalten der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK)

Die Stoffgruppe der PAK besteht aus einer Vielzahl an Mehringaromaten mit sehr unterschiedlichem chemischen, physikalischen und toxikologischem Verhalten. Für die Altlastenbearbeitung und Abfalleinstufung werden aus dieser Stoffgruppe 16 Einzelstoffe ausgewählt (EPA-Liste) die oft als Summenwert Eingang in die Belastungseinstufung finden.

Dieser PAK-Summenparameter setzt sich aus 2- bis 6-Ringaromaten zusammen. Von dem 2-Ringaromat „Naphthalin“ bis zu dem 6-Ringaromat Benzo(g,h,i)perylen nimmt z.B. die Wasserlöslichkeit um das 100.000-fache ab (s. Tabelle 1, Seite). Mit zunehmender Ringzahl steigt der Kow-Wert und die PAK werden zunehmend lipophil (Anreicherung in tierischen Fetten, Pflanzenwachs u.a.). Zudem steigt die Adsorbierbarkeit drastisch an (s. Kco-Werte, Adsorbierbarkeit an Kohlenstoff).

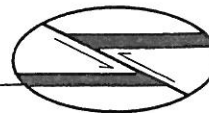
Die 2- und 3-Ringaromaten sind aufgrund ihres Lösungs- und Adsorptionsverhaltens wesentlich umweltmobiler als die 4- bis 6-Ringaromaten. Nur die 2- und 3-



Ringaromaten können im Grundwasser gelöst über längere Strecken (> 10 m) transportiert werden.

Der wasserlöslichste PAK-Vertreter „Naphthalin“ (2-Ring-Aromat) zeigt zwar eine vergleichsweise hohe Umweltmobilität, ist aber aufgrund seiner relativ guten Abbaubarkeit nicht sehr langlebig. Zudem zeigt dieser Einzelstoff die geringste Toxizität aller PAK.

Die 3-Ring-Aromaten zeigen bis zum Einzelstoff Phenathren umweltrelevante Wasserlöslichkeiten. Insbesondere Acenaphthen ist aufgrund seiner relativ guten Wasserlöslichkeit, vergleichsweise geringen Adsorbierbarkeit und gegenüber Naphthalin schlechten Abbaubarkeit im Grundwasserleiter sehr langlebig und bildet daher relativ lange Schadstofffahnen aus.



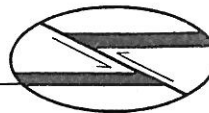
Substanz	Anzahl Ringe	Wasserlöslichkeit (mg/l)	logK _{ow}	logK _{oc}
		1)	2)	3)
Naphthalin	2	30,0	3,37	3,28
Acenaphthylen	3	16,1*		k.A.
Acenaphthen	3	3,47	4,33	4,03
Fluoren	3	1,98	4,18	3,70
Phenanthren	3	1,29	4,46	4,16
Anthracen	3	0,07	4,45	4,31
Fluoranthren	4	0,26	5,33	
Pyren	4	0,14	5,32	4,79
Benz(a)anthracen	4	0,014	5,61	
Chrysen	4	0,002	5,61	
Benzo(b)fluoranthren	5	0,0012	6,57	
Benzo(k)fluoranthren	5	0,00055	6,84	
Benz(a)pyren	5	0,0038	6,04	
Dibenz(a,h)anthracen	5	0,0005	5,97	
Indeno(1,2,3-cd)pyren	6	0,062	7,66	
Benzo(g,h,i)perylene	6	0,00026	7,23	
1) Mackay et al. (1977)				
2) Sims et al. (1983)				
3) Schmitt, Reinhard (2000), Mittelwerte				
* Walters (1984): diese Wasserlöslichkeit konnte von Herbert (1990) in eigenen Arbeiten bestätigt werden				

Tabelle 1

Der gegenüber den 4- bis 6-Ringaromaten hohen Mobilität der 2- und 3-Ringaromaten, insbesondere über den Sickerwasserpfad zum Grundwasser, soll bei der folgenden Grenzwert-Betrachtung für die Stoffgruppe der PAK Berücksichtigung finden.

3. Grenzwert-Diskussion für den Parameter PAK

Um eine Gefährdung der Schutzgüter „Boden“ und „Grundwasser“ ausschließen zu können, ist unter Berücksichtigung der Standortgegebenheiten der Deponie „Grauer Wall“ der Pfad „Abfallkörper→Sickerwasser→ Stau-/Grundwasser“ bei der Grenzwertfestlegung für die Stoffgruppe der PAK eingehend zu berücksichtigen.



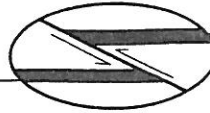
Insbesondere teeröhlhaltige Abfälle, die von ehemaligen Gaswerkstandorten, Schweröl-Tankanlagen, Teeröl- Imprägnierwerke stammen, bergen das Risiko hoher Anteile wasserlöslicher 2- und 3-Ringaromaten im PAK-Spektrum.

Um hohe PAK-Frachten im Sickerwasser der Deponie „Grauer Wall“ zu vermeiden, sollten daher zusätzlich zum Grenzwert für den Summenparameter „PAK“ Begrenzungen für den wasserlöslichen Anteil der PAK-Gruppe definiert werden. Hierzu wird empfohlen, stellvertretend für den wasserlöslichen PAK-Anteil für folgende drei Einzelstoffe des 2- und 3-Ringaromaten-Spektrums gesonderte Grenzwerte festzulegen:

- Naphthalin (hohe Wasserlöslichkeit von 30 mg/l, relativ geringe Adsorbierbarkeit, gute biologische Abbaubarkeit, geringe Toxizität)
- Acenaphthen (geringere Wasserlöslichkeit von 3,5 mg/l und bessere Adsorbierbarkeit als Naphthalin, aber aufgrund schlechter Abbaubarkeit lange Schadstofffahren im Grundwasser)
- Phenantren (geringere Wasserlöslichkeit von 1,2 mg/l und bessere Adsorbierbarkeit als Acenaphthen, langlebig im Grundwasserleiter, oft Hauptkomponente in gealterten Teerölschäden).

Die Grenzwertfindung für den Summenparameter PAK und die drei angeführten PAK-Einzelstoffe orientiert sich an bereits eingeführte abfallrechtlichen Regelungen, dem PAK-Inventar einiger typischer PAK-Abfallströme und dem aus der Altlastbearbeitung bekannten Verhalten der PAK auf dem Sickerwasserpfad.

Wir schlagen vor, den Grenzwert für den **Summenparameter PAK (EPA) wie bisher auf 500 mg/kg** festzusetzen, wenn die unten empfohlenen Grenzwerte der wasserlöslichen PAK-Anteile eingehalten werden. Diese Empfehlung geht auch mit der Umsetzung der Deponieverordnung des Niedersächsischen Umweltministeriums konform. Mit Schreiben vom 18.03.08 wird in Niedersachsen für die Deponieklasse I ein PAK-Grenzwert von 500 mg/kg festgesetzt. Einschränkend werden in Niedersachsen für Boden und Bauschutt von „...Gaswerkstandorten, Teerölimprägnieranlagen oder ähnlichen Standorten..“ die halben Zuordnungswerte festgelegt. Mit dieser Regelung soll für Abfälle mit wasserlöslichen PAK-Anteilen eine



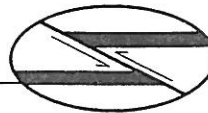
Annahmееinschränkung erreicht werden. Im urban geprägten Land Bremen mit seinen umfangreichen, oft umgenutzten alten Gewerbeflächen ist eine derartige Abfallherkunft nicht immer klar erkennbar. Daher wird für die Abfallannahme der Bremerhavener Deponie „Grauer Wall“ folgende einzelstoffbezogene Grenzwert-Festlegung für die wasserlösliche PAK-Anteile vorgeschlagen.

Für die **Grenzwert-Findung für den wasserlöslichsten Parameter „Naphthalin“** wird als Orientierungshilfe die Z-Wert-Einstufung der „LAGA-Boden“ (Fassung 2004) herangezogen.

In der „LAGA-Boden“ ist der Z 2-Wert für PAK auf 30 mg/kg (EPA-Summe) festgelegt. Hier wird nicht nach unterschiedlichen Wasserlöslichkeiten innerhalb der PAK-Gruppe unterschieden. Teerölverunreinigte Abfallstoffe zeigen oft einen Naphthalinanteil von ca. 50 % am PAK-Gesamtspektrum, so dass der Naphthalinanteil des Z 2-Wertes für Böden bei ca. 15 mg/kg liegen kann. Unter Berücksichtigung der Grenzwertespanne zwischen den LAGA- Z 2-Werten und den für den Grauen Wall festgelegten DK I -Grenzwerten für andere organische Schadstoffparameter wird daher ein **Grenzwert von 30 mg/kg für den Einzelstoff „Naphthalin“** vorgeschlagen (abgeleiteter doppelter Z 2-Wert der LAGA-Boden).

Für den **Einzelstoff Acenaphthen** wird ebenfalls ein **Grenzwert von 30 mg/kg** vorgeschlagen. Hierbei wird berücksichtigt, dass dieser Einzelstoff zwar eine gegenüber Naphthalin geringere Wasserlöslichkeit und bessere Adsorbierbarkeit (s. Tabelle 1) im Abfallkörper und in der geologischen Barriere der Deponie aufweist, aufgrund seiner Langlebigkeit (vergleichsweise schwer mikrobiologisch abbaubar) dennoch maßgebliche Emissionspotentiale in das Grundwasser birgt.

Die Wasserlöslichkeit des **Einzelstoffes Phenantren** ist um das 3-fache kleiner als die von Acenaphthen bei einer um das 5-fache größeren Adsorbierbarkeit (s. Tabelle 1). Hier wird ein **Grenzwert von 100 mg/kg** vorgeschlagen. Dieser Grenzwert berücksichtigt, dass nur gealterte Teerölschäden mit Phenantren als Hauptkomponente (Phenantrenanreicherung durch selektive Laugungs- und Abbauprozesse der übrigen wasserlöslicheren PAK) zur Ablagerung kommen und derartige Abfälle nur mit geringem PAK-Belastungsgrad deponiert werden können. Derartige Abfälle fallen in der Praxis jedoch selten an.



Für abfalltypischere PAK-Träger wie teerhaltige Dachpappen, Schwarzdecken, Pechanstriche von Bauteilen etc. ist diese Phenanthren-Begrenzung jedoch weniger relevant, so dass eine Deponierung dieser Abfallströme bis zum PAK-Summenwert von 500 mg/kg möglich wird.

Zusammengefasst ist nach unserer Einschätzung unter Einhaltung der Grenzwerte für

- Naphthalin 30 mg/kg
- Acenaphthen 30 mg/kg
- Phenanthren 100 mg/kg
- PAK-Summe 500 mg/kg

eine Gefährdung des Allgemeinwohles insbesondere der Schutzgüter Boden und Grundwasser ausgeschlossen.

Bremen, den 28. Mai 2009

Dr. Pirwitz Umweltberatung

Dipl. Geol. Dr. Kasimir Pirwitz