

# NSO-Heterozyklen – Bedeutung, Beurteilung und Analytik -Einführung-

DR. IRIS BLANKENHORN, REFERAT 44 – ALTLASTEN, SCHADENSFÄLLE



# Überblick

- Natürliche Rückhalte- und Abbauprozesse (NA) –  
BMBF-Förderschwerpunkt KORA
- Eigenschaften der NSO-Heterozyklen
- Berücksichtigung der NSO-Heterozyklen im  
Verwaltungsvollzug
- Analytik  
  
(s. Vortrag von Herrn Kapp, BERGHOF Analytik +  
Umweltengineering GmbH & Co KG)

## Quellen:

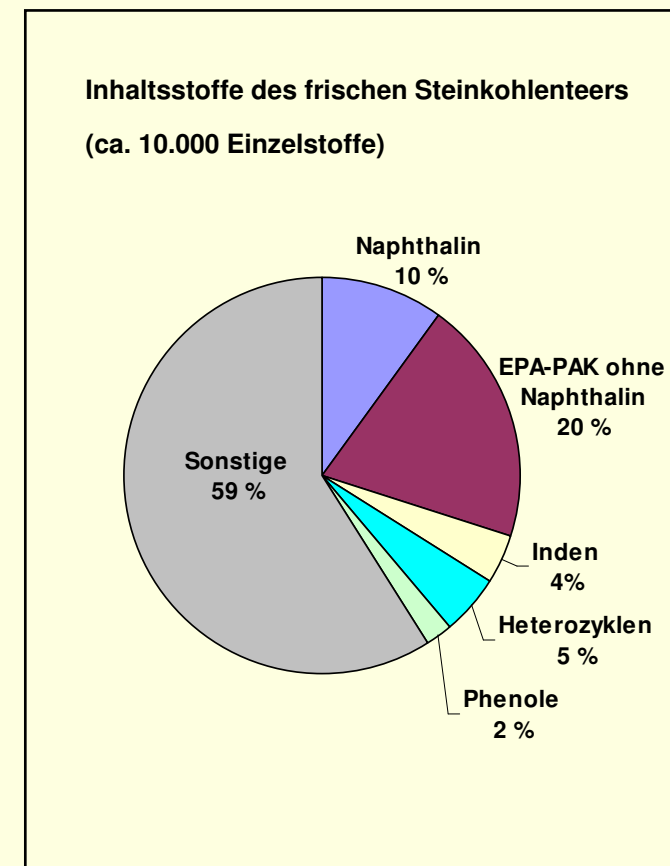
- Seminare des Fortbildungsverbands Boden und Altlasten:
  - 6/2008: Heterozyklen – fundierte Untersuchungen von Gaswerkstandorten
  - 7/2008: Natural Attenuation (NA) in der Praxis der Altlastenbearbeitung mit den Autoren Herr Dr. Reinhard, Arcadis, Herr Dr. Thiem, TZW, Herr Dr. Kohler, LUBW, u.a.
- Leitfaden „Natürliche Schadstoffminderung bei Teerölaltlasten“, KORA-Themenverbund 2 „Gaswerke, Kokereien, Teerverarbeitung, (Holz-) imprägnierung“, 2008
- „NSO-Heterozyklen, Vorkommen, Analytik, Beurteilung – Hinweise für die Praxis“, Heft 12, *altlastenforum* Baden-Württemberg, Arbeitskreis „Erfahrungsaustausch, Sanierung und Bewertung von Altlasten“, 2008

# Untersuchung von altlastverdächtigen Flächen und Altlasten mit Teerölverunreinigungen

- Bisherige Leitparameter zur Untersuchung von mit Teeröl kontaminierten Standorten (z.B. Gaswerke, Kokereien, Rußfabriken, Imprägnierwerke): PAK, BTEX, AKW, Phenolindex, Ammonium

# Untersuchung von altlastverdächtigen Flächen und Altlasten mit Teerölverunreinigungen

- Vorkommen von Heterozyklen in teeröl- und mineralölstämmigen Produkten in Verbindung mit PAK schon lange bekannt, bisher aber nicht untersucht.
- Durch zunehmenden Einsatz innovativer Sanierungstechnologien und Natural Attenuation (NA) stellen sich neue Fragen:
  - Müssen Stoffgruppen wie z.B. Heterozyklen in die Entscheidungsprozesse über Gefahrenabwehrmaßnahmen einbezogen werden?
  - Werden bestimmte Stoffe durch innovative Sanierungstechnologien oder NA nicht reduziert oder abgebaut?














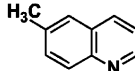




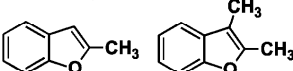
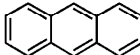
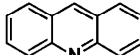
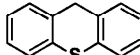
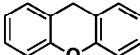
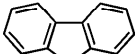
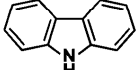
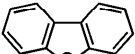
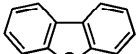
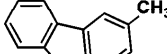
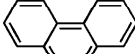
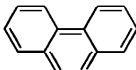
- Ziel des Förderschwerpunktes:
  - Prüfung der Berücksichtigung natürlicher Abbau- und Rückhalteprozesse bei der Gefahrenermittlung, Gefahrenbeurteilung und Gefahrenabwehr im Zuge der Altlastenbearbeitung.
  - Entwicklung von Methoden und Verfahren zum Nachweis der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse.
  - Werkzeuge für den Vollzug zur Bewertung bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden.

*Der Förderschwerpunkt KORA wurde durch das BMBF über einen Förderzeitraum von 2002 - 2008 mit einem Fördervolumen von ca. 26,4 Mio. € unterstützt. Zuzüglich der Eigen- und Drittmittel wurden insgesamt ca. 32,7 Mio. € für die FuE-Arbeiten zur Verfügung gestellt.*

# KORA-Themenverbund 2: Wirksamkeit der NA-Prozesse an teerölbelasteten Standorten

TV	Titel	Schadstoffe	Untersuchte Standorte
TV 1	Raffinerien, Tanklager, Kraftstoffe/Mineralöl	MKW, BTEX, MTBE	5
TV 2	Gaswerke, Kokereien, Teerverarbeitung	PAK, Teeröle, Heterozyklen	4
TV 3	Chemische Industrie, Metallverarbeitung	LCKW (z.T. BTEX)	6
TV 4	Deponien, Altablagerungen	Deponiebürtige Schadstoffe	4
TV 5	Rüstungsaltslasten	polare und unpolare STV	3
TV 6	Bergbau, Sedimente	Spurenmehalle, Pestizide	2
TV 7	Modellierung und Prognose	–	–
TV 8	Rechtliche und ökonomische Aspekte, öffentliche und behördliche Akzeptanz	–	–

# Struktur der Heterozyklen

AWK / PAK	N-Heterozyklen	S-Heterozyklen	O-Heterozyklen	Alkylierte NSO-Heterozyklen
Benzol <b>1760</b> 	Pyridin <b>vollst.mischbar</b> 		2-H-Pyran 	2-Methylpyridin <b>1.000</b> 
	Pyrrol <b>59.000</b> 	Thiopen <b>3.010</b> 	Furan <b>23.000</b> 	
Naphthalin <b>30</b> 	Chinolin (Isochinolin) <b>6.110</b> 			Methylchinoline <b>490 - 2.500</b> 
Inden <b>320</b> 	Indol <b>3.000</b> 	Benzothiopen <b>130</b> 	Benzofuran <b>224</b> 	2-Methyl- / 2,3-Dimethylbenzofuran <b>62</b> 
Anthracen <b>0,004</b> 	Acridin <b>38</b> 	Thioxanthen <b>30</b> 	Xanthen <b>1</b> 	
Fluoren <b>2</b> 	Carbazol <b>2</b> 	Dibenzothiophen <b>1</b> 	Dibenzofuran <b>3</b> 	4-Methyldibenzothiophen <b>3</b> 
Phenanthren <b>1</b> 	Phenanthrin, Benzochinoline <b>300</b> 			

## Heterozyklen – physikalische Eigenschaften

- Erhöhung der Polarität durch Einführung eines oder mehrerer Heteroatome (N, S, O) ⇒ **erhöhte Wasserlöslichkeit**.
- Tragen bis zu 40 % zur wasserlöslichen Fraktion der Teeröle bei.
- Erhöhung der Polarität ⇒ Abnahme der Sorptionskonstante  $K_{OC}$  ⇒ geringere Adsorption an Bodenpartikel ⇒ größere Mobilität im Grundwasser ⇒ **längere Schadstoffbahnen**
- Mit steigender Ringzahl und zunehmendem Alkylierungsgrad nimmt die Wasserlöslichkeit wieder ab.

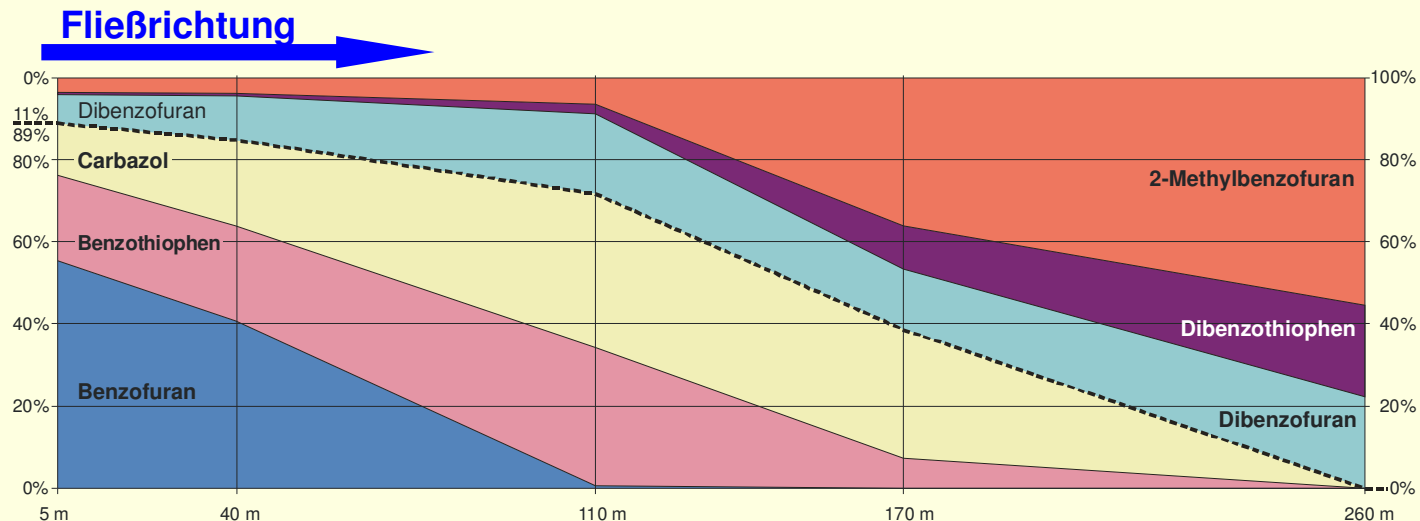
## Heterozyklen – Toxizität

- Ergebnis der Untersuchungen von THIEM & SAGNER, TZW:
  - Toxikologisch von höchster Relevanz:
    - Acridin, Benzofuran, Benzthiophen, Carbazol, Chinolin,  
Dibenzofuran, Dibenzothiophen, 2,3-Dimethylbenzofuran, Indol, 6-  
Methylchinolin, Xanthen
  - Geringere toxikologische Relevanz der Pyridine
  - Höchste Empfindlichkeit des Lumineszenztests und Fischei-  
Tests

## Heterozyklen – biologische Abbaubarkeit

- Kinetik des Abbaus: N-HET > S-HET  $\approx$  O-HET
- Methylierung verschlechtert in der Regel den Abbau
- Einige NSO-HET werden nur bei gleichzeitigem Abbau anderer Substrate umgesetzt (insbesondere S-HET + O-HET)

# Bedeutung für die Altlastenpraxis



Prozentuale Zusammensetzung der NSO-Heterozyklen im Abstrom eines teerölstämmigen Schadensherdes (entnommen aus REINHARD 2008, verändert n. SAGNER & TIEHM 2005)

- Schadstofffahnen > 250 m Länge
- Teilweise nur geringe Reduzierung der Konzentration im Fahnenverlauf (z.B. Methylbenzofurane, Dimethylbenzofurane)

# Fallbeispiele für die Untersuchung von Heterozyklen

Fall	Schadstoff	Status	Bemerkungen
Gaswerk Kehl	PAK	MNA-Konzept fachlich und rechtlich geprüft	
Deponie "Untere Neue Wiesen, Wernau	PAK, Schwermetalle, LCKW	MNA-Konzept fachlich und rechtlich geprüft	
Gaswerk Endingen	PAK, BTEX, Cyanide	MNA-Konzept in Arbeit	
Gaswerk Reutlingen	PAK, Heterozyklen, BTEX, Cyanide, Ammonium	MNA-Konzept in Arbeit	
Ehem. Nato-Flugplatz Bremgarten,	MKW, BTEX	MNA-Konzept fachlich und rechtlich geprüft	
Stürmlinger Sandgrube, Karlsruhe	PAK, Heterozyklen, BTEX	NA-Untersuchungen wurden durchgeführt, weitere Untersuchungen sind vorgesehen.	BMBF-Forschungsvorhaben bis 2005
Altablagerung Waidweg, Karlsruhe	PAK, MKW	MNA-Konzept in Arbeit	
<b>KORA-Standort</b>			
Öl-Epple, Stuttgart	MKW, PAK, BTEX, LCKW	MNA-Konzept in Arbeit	MNA-Konzept für Sekundärschaden

# Vorschläge zum Untersuchungsumfang

- **Für Schadstofffahnen:**

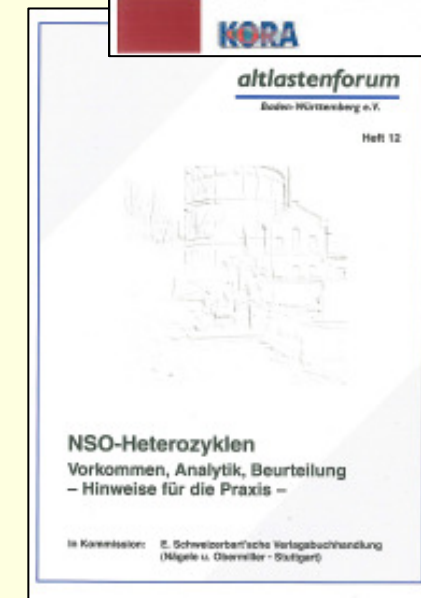
- ☞ Leitfaden „Natürliche Schadstoffminderung bei Teerölaltlasten“  
KORA-Themenverbund 2 „Gaswerke, Kokereien, Teerverarbeitung, (Holz-)imprägnierung“  
**20 Prioritätssubstanzen (Tab. 8)**

- **Für Schadstoffquellen (Sickerwasser, Grundwasser):**

- ☞ „NSO-Heterozyklen, Vorkommen, Analytik, Beurteilung – Hinweise für die Praxis“  
*altlastenforum* Baden-Württemberg Arbeitskreis  
„Erfahrungsaustausch Sanierung und Bewertung von Altlasten“

## 26 Verbindungen

Folie 14, AQS-Jahrestagung, 18. März 2009, Stuttgart



# Bewertungsansätze für den Wirkungspfad Boden- Grundwasser

- Prüfwert nach BBodSchV für PAK, gesamt: 0,2 µg/l <sup>5)</sup>
  - 5) PAK, gesamt: Summe der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ohne Naphthalin und Methylnaphthalin; in der Regel Bestimmung über die Summe von 15 Einzelsubstanzen gemäß Liste der US Environmental Protection Agency (EPA) ohne Naphthalin; ggf. Berücksichtigung weiterer relevanter PAK (z.B. Chinoline)
  
- LAWA Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) für  $\Sigma$  PAK <sup>1)</sup> : 0,2 µg/l
  - 1) PAK, gesamt: Summe der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ohne Naphthalin und Methylnaphthalin; in der Regel Bestimmung über die Summe von 15 Einzelsubstanzen gemäß Liste der US Environmental Protection Agency (EPA) ohne Naphthalin; ggf. Berücksichtigung weiterer relevanter PAK (z.B. aromatische Heterocyclen wie Chinoline)
  
- GFS-Wert für Einzelverbindungen, die derzeit noch nicht abschließend bewertbar sind:
  - Gesundheitlicher Orientierungswert: 0,1 µg/l
  - ökotoxikologischer Orientierungswert (häufig maßgebend): 0,01 µg/l

## LAWA Geringfügigkeitsschwellenwert (GFS)

- Einrichtung eines [LAWA-Unterausschusses „GFS-Wert für NSO-Heterozyklen“](#) beschlossen (Arbeitszeitraum vom 15.2.2009 bis 30.1.2010)
- Das Mandat des UA soll die Ableitung von GFS für NSO nach GFS-Konzept (LAWA 2004) umfassen und dabei in folgenden Schritten bearbeitet werden:
  - Darstellung des Informationsbedarfs zur Ableitung von GFS-Werten für NSO gemäß GFS-Konzept (LAWA 2004)
  - Zusammenstellung vorhandener Daten/Informationen zu NSO-Heterozyklen
  - Ggf. Abfrage von Daten zur Schließung von Datenlücken
  - Bewertung der Datenlage gemäß LAWA 2004 (GFS-Konzept)
  - Vorschlag ob und ggf. welche GFS für NSO-Heterozyklen

## Vorläufiges Fazit im Umgang mit Heterozyklen

- UM Baden-Württemberg:
  - Bisherige wissenschaftliche und fachliche Erkenntnisse (KORA, *altlastenforum*) können nicht ignoriert werden.
  - Ermessensentscheidung der Behörde.
  - an Einzelstandorten Erfahrungen sammeln (innerhalb der DU, SU, S, K bei laufenden oder neuen Fällen).
  - in Altlastenbewertungskommission diskutieren.
  
- LUBW:
  - Sammlung und Auswertung von Einzelfällen
  - Überprüfung der Vorschläge zum Untersuchungsumfang und zur Analytik
  - Entwicklung eines für die Praxis handhabbaren Vorgehens

A decorative graphic consisting of four vertical bars of varying heights is located in the top left corner.

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!