

synlab Umweltinstitut GmbH • Otto-Hahn-Straße 18 • 76275 Ettlingen

LUBW
Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz
Baden-Württemberg
Postfach 10 01 63

76231 Karlsruhe

Niederlassung Ettlingen

Telefon+49(0)7243 / 939-1288
Telefax+49(0)7243 / 939-1289
uis-ettlingen@synlab.de • www.synlab.de

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht	Unsere Zeichen	Datum
Bestellnummer 4500121921/35	--	ph/MJ	25.6.2013

Es ist zu Prüfen, ob an den realen Proben eine Korrelation zwischen TOC und AT₄ bzw. GB₂₁ vorliegt.

Kann die zentrale Frage:

Werden bei mineralischen Abfällen mit TOC-Gehalten bis 6 % (Grenzwert der Ratsentscheidung 2003/33/EG) die Werte für AT₄ bzw. GB₂₁ zuverlässig unterschritten?

so eindeutig beantwortet werden, dass eine Handlungsempfehlung vorgeschlagen werden kann?

Jawohl, es kann die folgende Empfehlung ausgesprochen werden:

Die Einhaltung der Randbedingungen, hier die Grenzwerte von AT₄ bzw. GB₂₁, unter denen die zuständige Behörde einer Überschreitung bei den Parametern TOC oder Glühverlust zustimmen kann, ohne, dass die Parameter AT₄ bzw. GB₂₁ tatsächlich bestimmt wurden, werden bis zu den in der Ratsentscheidung 2003/33/EG genannten Grenzwerten für TOC und GV regelmäßig eingehalten, so dass die EU-Werte gleich als Zuordnungswert verwendet werden können.

Mit freundlichen Grüßen
synlab Umweltinstitut GmbH

Dr. Michael Jarmer

Gliederung:

1. Aufgabenstellung
2. Ausgangssituation DepV
3. Grundlage zu AT₄ und GB₂₁
4. Auswertung von Analysenberichten
5. Arbeitshypothese
6. Überprüfung der Arbeitshypothese
7. Zusammenfassung
8. Empfehlung

1. Aufgabenstellung

Abfälle, die auf Deponien abgelagert werden sollen, müssen die Zuordnungskriterien der Deponieverordnung erfüllen. Für den biologisch abbaubaren Anteil lässt eine Ausnahmeregelung die Ablagerung von Abfällen mit einem erhöhten Organik-Gehalt zu, wenn die Einhaltung gewisser Randbedingungen nachgewiesen wird. Hierzu zählen die Begrenzung der Atmungsaktivität (AT₄) oder der Gasbildungsrate (GB₂₁). Die Bestimmung von AT₄ und GB₂₁ sind langwierig und kostenintensiv. Es ist zu vermuten, dass für leicht erhöhte Organik-Gehalte (etwa bis zu einem TOC von 5-6 Masse %), insbesondere bei mineralischen Abfällen wie z.B. Bauschutt und Boden, die in der DepV vorgegebenen Begrenzungen von AT₄ bzw. GB₂₁ keine Rolle spielen.

Um dies belegen zu können, ist zu prüfen:

1. Ob sich dieser Eindruck an Hand einer großen und repräsentativen Menge an realen Proben für die Gesamtmenge der Abfallproben bei den genannten Matrices (inklusive nicht zur Genehmigung vorgesehener Proben) bestätigen lässt?
2. Ob bei den realen Proben eine Korrelation zwischen TOC und AT₄ bzw. TOC und GB₂₁ vorliegt?
3. Ob an Hand realer Proben ein vollständiger Satz der Parameter MKW, PAK, TOC, AT₄, GB₂₁ und DOC im Eluat jeweils pro Probe erzeugt werden kann, und wie deren Zusammenhang aussieht.

Zusammenfassend stellt sich die zentrale Frage:

Werden bei mineralischen Abfällen mit TOC-Gehalten bis 6 % (Grenzwert der Ratsentscheidung 2003/33/EG) die Werte für AT₄ bzw. GB₂₁ zuverlässig unterschritten?

2. Ausgangssituation DepV

In der Verordnung zur Vereinfachung des Deponierechts vom 27. April 2009 (DepV) sind die Zuordnungskriterien für die Ablagerung von Abfällen auf Deponien im Anhang 3 in Tabelle 2 festgelegt. Bei Deponien der Klassen DK I und DK II sind Abfälle nur dann zur Ablagerung erlaubt, wenn die Parameter für den organischen Anteil gemessen als GV den Wert 3 mg/kg (DK I) bzw. 5 mg/kg (DK II) oder gemessen als TOC den Wert von 1% bzw. TOC 3% eingehalten sind. Sind diese Grenzwerte überschritten, gleichzeitig aber alle anderen Zuordnungswerte und -kriterien eingehalten, dann greift eine Öffnungsklausel aber hierbei ist ein besonderes Augenmerk auf den Parameter DOC mit seinen Grenzwerten 50 mg/l für eine DK I Einstufung bzw. 80 mg/l für eine DK II Einstufung zu werfen. Mit Zustimmung der zuständigen Behörde kann eine Ablagerung erfolgen, wenn der Heizwert H_o von 6 MJ/t und gleichzeitig bei einem der beiden folgenden Parameter AT_4 oder GB_{21} deren Grenzwerte unterschritten sind. Diese Grenzwerte sind für den Parameter AT_4 der Wert 5 mgO₂/g und für den Parameter GB_{21} der Wert 20 NI/kgTS.

In der Praxis führt dies dazu, dass durch die Anwendung dieser Öffnungsklausel der Parameter TOC weitgehend ausgehebelt wird. Der je nach Deponieklasse abgestufte TOC-Wert wird auf diese Weise für alle Deponieklassen durch eine einheitliche Begrenzung der biologischen Abbaubarkeit des Trockenrückstandes der Originalsubstanz ersetzt, ohne dass es eines Nachweises der biologischen Verträglichkeit des Abfalls bedarf. Dies führt zu einer großen Annäherung an die Vorgaben für mechanisch biologisch behandelte Abfälle. Hierzu ist die Tabelle mit realen Prüfwerten aus MBA-Abfällen in Anlage 1 interessant. Anlage 1 zeigt, dass sogar bei den bereits biologisch aktivierten MBA-Abfällen die noch vorhandenen organischen Anteile in den normierten 4 Tagen nicht immer zu nennenswerten AT_4 Resultaten führen müssen.

Leider liegen keine nennenswerte Datenmengen von realen Proben vor, die analog zu den Proben aus Anlage 1 anstatt auf den Parameter AT_4 mit der GB_{21} -Methode untersucht wurden.

Betrachtet werden im folgenden Materialien der Matrices Bauschutt, verunreinigte Böden, Bankettschälgut oder Straßenkehricht, welche abgelagert werden sollen, wenn eine Verwertung nicht mehr möglich ist.

Für die organischen Parameter PAK bzw. MKW sind für Baden-Württemberg die Annahmekriterien in der **„Handlungshilfe für Entscheidungen über die Ablagerbarkeit PAK-, MKWE-, BTEX-, LHKW-, PCB-, PCDD/F- und herbizidhaltiger Abfälle auf Deponien“** festgelegt.

Es stellen sich zunächst folgende Fragen:

1. Welchen Anteil vom festgelegten TOC Grenzwert können die durch einen Grenzwert geregelten organischen Komponenten MKW, PAK und lipophile Stoffe überhaupt ausmachen?
2. Zu wieviel CO₂ kann 1% TOC überhaupt verstoffwechselt werden und welcher theoretische AT_4 Wert bzw. GB_{21} Wert resultiert somit maximal aus 1% bzw. 3% TOC?
3. Welchen TOC-Anteil können die maximalen Annahmekriterien der einzelnen Stoffgruppen überhaupt liefern und welchen AT_4 Wert bzw. GB_{21} würde das Maximal ergeben?

Diese werden im folgenden beantwortet.

2.1. Welchen Anteil vom festgelegten TOC Grenzwert können die durch einen Grenzwert geregelten organischen Komponenten MKW, PAK und lipophile Stoffe überhaupt ausmachen?

Diese Stoffgruppen sind keine stöchiometrische Einzelsubstanzen. Dementsprechend ergibt sich kein eindeutiger maximaler TOC-Wert bei diesen Stoffgruppen. Sowohl bei den MKW wie auch bei den PAK handelt es sich um Stoffgemische. Bei der Bestimmung des Parameters „Lipophile Stoffen“ ist das so erfasste organische Material noch uneinheitlicher. Deshalb wird für die Ableitung von jeweils 1% TOC pro Stoffgruppe folgende Randbedingungen festgelegt:

- Der Vertreter für MKW soll n-C₂₂H₄₆ sein.
- Der Vertreter für PAK soll Antracen C₁₄H₁₀ sein.
- Da für schwerflüchtige lipophile Stoffe überhaupt keine Einzelsubstanz benannt werden kann soll hier n-C₂₂H₄₆ der theoretisch Vertreter sein.

Für MKW und lipophile Stoffe gilt:

Das n-Alkan C₂₂H₄₆ weist einen Massengehalt von 84,5% Kohlenstoff auf. Die erlaubten 10.000 mg TOC (=1% TOC) entsprechen ca. 11.750 mg C₂₂H₄₆ in einem kg Boden bzw. Abfall bzw. 35.250 mg C₂₂H₄₆ bei dem Grenzwert von 3% TOC für Einstufung DKII.

Für PAK gilt:

Bei einem Massengehalt von 94,3% Kohlenstoff in dem PAK Antracen C₁₄H₁₀ entsprechen ca. 10.416 mg C₁₄H₁₀ in einem kg Boden bzw. Abfall dem erlaubten Grenzwert von 1% TOC bzw. 31.248 mg dem Grenzwert von 3% TOC.

2.2 Zu wieviel CO₂ kann 1% TOC überhaupt verstoffwechselt werden und welcher theoretische AT₄ Wert bzw. GB₂₁ Wert resultiert somit maximal aus 1% bzw. 3% TOC?

Rechnerisch gilt:

- Bei dem Grenzwert von 1% TOC in einem kg Abfall sind maximal 10 g (bzw. 10.000 mg) organischer Kohlenstoff erlaubt. Diese 10 g organischer Kohlenstoff können damit mit maximal 26,66 g O₂ zu maximal 36,66 g CO₂ umgesetzt werden.

Daraus folgt für den AT₄:

- Bei 1% organischem Trockenmaterial können maximal 26,6 mgO₂/g verstoffwechselt werden. Bei Ablagerung von Material mit TOC-Gehalt von genau 1% müssen demnach ca. 20% des gesamten organischen Materials vollständig mikrobiologisch umgesetzt werden um den Grenzwert von 5 mgO₂/g (= 5 gO₂/Kg) zu verletzen. Bei dem Material, welches den DKII-Grenzwert von bei 3% TOC genau einhält müssten dementsprechend etwa 6,2% verstoffwechselt werden.

Aus dem vorherigen Absatz folgt für den GB 21:

- Näherungsweise gilt: 44 g CO₂ (1 Mol) haben das Volumen von ca. 22 Liter. Die maximalen 36,66 g CO₂ aus 1 % TOC ergeben somit nur 18,6 L/kg. Den Grenzwert von 20l CO₂/kg kann Abfall mit 1% TOC somit überhaupt nicht verletzen. 3% TOC ergeben maximal 55,8l CO₂/kg. Fast ein Drittel des

organischen Materials müsste also vollständig verstoffwechselt werden um den Grenzwert von 20l CO₂/kg zu verletzen.

2.3. Welchen TOC-Anteil können die maximalen Annahmekriterien der einzelnen Stoffgruppen überhaupt liefern und welchen AT₄ Wert bzw. GB21 würde das maximal ergeben?

Um diese Frage beantworten zu können sollen dies Betrachtungen auf reale Annahmekriterien zweier Deponien bezogen werden.

In der untenstehenden Tabelle 1 sind Annahmekriterien der Deponien Burghof (AVL Ludwigsburg) und Friesenheimer Insel (Abfallwirtschaft Mannheim) für die Parameter MKW und PAK dargestellt. Der Parameter lipophile Stoffe wird wegen der gleichen Modelsubstanz n-C₂₂H₄₆ bei den MKW abgehandelt und nicht mehr separat betrachtet. Die Annahmekriterien für die jeweiligen Deponieabschnitte DK I und DK II sind in Abhängigkeit der Parameter in prozentualen TOC-Anteil umgerechnet worden. In der dritten Spalte ist somit der entsprechende maximale TOC-Gehalt dargestellt. Aus dem maximalen TOC-Anteil lässt sich der maximale Sauerstoffgehalt nach den oben gezeigten Verhältniszahlen errechnen.

	Annahmekriterium MKW mg/Kg	entspricht TOC in %	entspricht AT4 in O2 mg/g
DK I	4000	0,34%	9,06
DK II	8000	0,68%	18,13

	Annahmekriterium PAK mg/Kg	entspricht TOC in %	Entspricht AT4 in O2 mg/g
DK I	200	0,02 %	0,53
Friesenheimer Insel II	1000	0,09 %	2,55
Burghof II	3000	0,29 %	7,73

Tabelle 1: Parameterabhängige Annahmekriterien von DK I und DK II Deponien sowie maximal möglicher AT₄ Gehalt pro Parameter und Deponieabschnitt.

Geht man nun von maximal zulässigen MKW- und PAK-Gehalten sowie einem zusätzlichen Anteil von 0,4% an lipophilen Stoffe aus, dann ist die theoretische Grenze von 1% TOC bei den DK I-Deponien in keinem Fall erreicht wird. Der maximale MKW-Gehalt könnte in allen Fällen den AT₄ Grenzwert überschreiten lassen. Der maximale PAK-Gehalt auf der Friesenheimer Insel reicht nicht aus um allein aus den PAKs den AT₄ Grenzwert zu überschreiten.

Betrachtet man analog dazu den maximal zulässigen MKW- und PAK-Gehalten sowie einem zusätzlichen Anteil von 0,8% an lipophilen Stoffe aus, dann wird ebenfalls die theoretische Grenze von 3% TOC bei den

DK II-Deponien in keinem Fall erreicht. In einem Einzelfall wurde beobachtet, dass ein hoher MKW-Gehalt tatsächlich den AT₄ Grenzwert überschreiten ließ. Der maximale PAK-Gehalt zur Annahme auf der Friesenheimer Insel reicht alleine nicht aus um den AT₄ Grenzwert zu überschreiten. In keiner unserer realen Proben mit PAK-Belastungen im Bereich von 3000mg/kg und keinen nennenswerten MKW-Belastungen ist der bei DK II theoretisch möglich AT₄-Wert bisher beobachtet worden.

Die Auswertung der realen Proben nach Anlage 2 (Böden und Bauschutt) und Anlage 3 (Bankettschälgut) zeigen dass in der Praxis der AT₄ fast nie den Grenzwert erreicht. Dies ist auch zu erwarten, denn dies würde einen ja den oben diskutierten fast vollständigen biologischen Abbau bedeuten.

Die Auswertung der realen Proben zeigt auch, dass selbst in Bauschuttproben TOC-Werte in Einzelfällen bis 10% gemessen werden und dennoch wird dabei keiner der vier zum TOC korrespondierenden Parameter MKW, PAK, lipophile Stoffe und AT₄ dabei überschritten. In solchen Fällen stammt der hohe TOC-Anteil oftmals um Stroh-Bimsmatten-Geflechte im Bauschutt oder um Holzstückchen und/oder Holzkohle in Böden bzw. Holzstückchen im Bauschutt. Jetzt lohnt es sich nochmals Anlage 1 zu betrachten. Selbst bei MBA-Proben mit hohem TOC-Wert korreliert der AT₄-Wert nicht mit dem TOC-Wert. Das lässt nur den Schluss zu, dass dort weiteres biologisch abbaubares Material vorhanden ist, welches nicht den klassischen Abfallparametern gemäß DepV entspricht.

Der Umkehrschluss ist für die Anwendung der DepV auf die Matrices Boden bzw. Bauschutt noch viel wichtiger: denn ist kein weiteres biologisch abbaubares Material vorhanden, als die maximal möglichen Gehalte an MKW bzw. PAK dann werden MKW und/oder PAK nie zu einer Überschreitung des GB₂₁ Grenzwertes führen. Zu einer Überschreitung des AT₄ Grenzwertes kommt es nur im Ausnahmefall. Bei Böden mit sehr hohen MKW-Anteilen kann es zu AT₄-Überschreitung kommen. Hier zeigt die Erfahrung, dass Böden mit einem hohen Aliphaten-Anteil und deren Kohlenstoffgerüst wiederum hauptsächlich aus der Fraktion der C10- bis C22-Aliphaten besteht mikrobiologisch gut abgebaut werden. Schlecht abgebaut werden Böden, deren MKW-Anteil aus höher molekularen Anteilen als C22-Aliphaten besteht. Hier reichen die 4 Tage des AT₄-Testes aber nicht aus um nennenswerte Stoffwechselraten zu erreichen. Die Erfahrung aus vielen MKW-Sanierungsfällen lehrt uns aber auch, dass es bei mikrobiologisch aktiven Böden dann aber zu einem sehr schnellen Abbau von MKW kommt. Die Vielzahl an Proben, welche in unserem Labor bei der Sanierung eines ehemaligen Raffineriegeländes gewonnen wurden, zeigten zum Teil einen solch schnellen MKW-Abbau, dass bei Wiederholungsmessungen - nach ca. einer Woche - die MKW oft nur noch zu einem geringen Ursprungsanteil vorhanden waren. Für eine Abschätzung, welchen Einfluss MKW-haltige Böden aus einem Baustellenmanagement auf den zu erwartenden AT₄ Wert haben, sind diese Beobachtungen relevant. Die mikrobiologische Verfügbarkeit der MKW ist entweder sehr hoch, dann ist der Stoffwechsel schnell und bis zur Probenahme hat schon auf der Baustelle eine Verstoffwechslung stattgefunden oder die

mikrobiologische Verfügbarkeit ist gering, dann wird auch in vier Tagen wenig verstoffwechselt. Dieses Wechselspiel ist dafür verantwortlich, dass es praktisch sehr selten vorkommen wird, dass Böden wegen geringen MKW-Verunreinigungen (8.000 mg/kg) nicht deponiert werden können.

3. Grundlage zu AT₄ und GB₂₁

Die Parameter AT₄ und GB₂₁ sind für Klärschlämme oder für MBA-Abfälle bzw. für Material, welches aus Rotten stammt, gut geeignet. Die Methode AT₄ ist in der DepV vom 27.4.2009 Anhang 4 unter dem Punkt 3.3.1 prinzipiell und in der im Angang als Anlage 4 beigefügten Standardarbeitsanweisungen erläutert.

Theoretisch würde ein TOC von 6 % bei einem vollständigen biologischen Abbau des organisch gebundenen Kohlenstoffs zu einer Überschreitung der vorgegebenen Grenzwerte für AT₄ und GB₂₁ führen. Wird aber bei Boden und Bauschutt nicht beobachtet.

Warum korreliert der AT₄ nicht zwingend mit dem TOC?

Der Grund dafür, dass selten eine Korrelation vorliegt, liegt darin, dass organisch gebundener Kohlenstoff nicht mit leicht biologisch abbaubarem Kohlenstoff gleich gesetzt werden kann. Die beiden Messverfahren detektieren unterschiedlich gebundenen Kohlenstoff. Beim TOC untersucht man den gesamten organisch gebundenen Kohlenstoff (ohne den elementaren Kohlenstoff) und bei den beiden anderen Methoden (AT₄, GB₂₁) wird nur eine Teilmenge des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs nachgewiesen, nämlich nur der biologisch leicht abbaubaren Kohlenstoffanteil. Bei der TOC-Messung wird organisches Material bei ca. 800 °C zu CO₂ umgesetzt, anschließend wird dieses CO₂ bestimmt. Aus der so bestimmten Menge wird und der Kohlenstoffgehalt auf die Einwaage berechnet und als TOC ausgewiesen. Die Methoden AT₄ und GB₂₁ detektieren indirekt bzw. direkt die Gasmenge, welche durch die mikrobiologische Umsetzung von organischem Material zu CO₂ entsteht. Diese mikrobiologische Bedingungen sind selektiver und schonender als die thermische Umwandlung. Dazu ist das Verfahren wesentlich von der mikrobiologischen Verfügbarkeit der C-Quelle als auch dem Milieu abhängig. Der Einfluss des Milieus wird beispielsweise bei dem GB₂₁ mit Belebtschlamm normiert.

Die vergleichende Diskussion zeigt, dass die Messmethoden nur im Idealfall korrelieren könnten, nämlich dann, wenn fast alles organische Material biologisch leichtverfügbar wäre. Dies ist aber nicht der Fall.

4. Auswertung von Analysenberichten

1. Vorstellung der Gesamtmenge

In dem LIMS der Fa. Synlab werden alle analysierten Proben sämtlicher Synlab Umweltinstitute zentral erfasst. Für die Auswahl der Proben wurden Abfragekriterien festgelegt:

- Parameterfeld: Messwert vorhanden bei AT4 und TOC und Eluat und DOC
- Kunde aus der Branche: Ing.-Büro, Baufirma oder Deponiebetreiber.
- Probenvorbereitungsprotokoll = vorhanden

Die erhaltenen Datensätze wurden in EXCEL-exportiert und dort weiterverarbeitet

2. Die Gesamtanzahl der Datensätze wird um Ausreiser und um nicht eindeutige Datensätze sowie um Datensätze von Proben unsicherer Herkunft bereinigt

Die so erhaltenen Datensätze wurden in einer PIVOT-Tabelle auf Kunden und Projekt auf Ausreißer überprüft.

- Datensätze, bei welchen kein klar zuordenbares Projekt vom Auftraggeber hinterlegt ist, wurden eliminiert.
- Datensätzen von Einzelkunden wurden eliminiert.
- Datensätze, die Eingangsdatum <1.6.2009 aufweisen und alle die kein Probenvorbereitungsprotokoll hatten, wurden eliminiert.
- Datensätze, welche als Boden deklariert waren aber aus Mieten oder aus (Rotten) von Müllbehandlungsanlagen (MBA-Abfälle) stammten, wurden separiert und später den Datensätzen mit der eindeutig deklarierten Probenmatrix „MBA-Abfall“ zugeordnet.

3. Festlegung der Datensätze in Gruppen TOC < 1 % TOC 3-6% TOC> 6%

Die Datensätze wurden mit Hilfe der in EXCEL standardisierten Filterfunktion in drei Gruppen eingeteilt: TOC < 1 % TOC 3-6% TOC> 6%. Die drei Gruppen wurden zur weiteren Auswertung auf die Datenfeldpaare

- AT₄ / Matrix
- AT₄ / TOC
- AT₄ / DOC
- AT₄ / MKW
- AT₄ / PAK

konditioniert.

4. Verdichtung der Datensätze

Die Datensätze wurden mit der EXCEL Standardfunktion PIVOT-Tabelle verdichtet.

5. Arbeitshypothese

1. Arbeitshypothese allgemein

Nach den in Kapitel 3 und 4 dargelegten Vorbemerkungen wird folgende Arbeitshypothese aufgestellt:

Bei Böden, die einen TOC-Gehalt < 6 % aufweisen und die gleichzeitig die sonstigen Anforderungen nach der Deponieverordnung (DepV) einhalten, ist keine biologische Aktivität zu erwarten, die zu einem Messwert von $AT_4 > 5 \text{ mgO}_2/\text{g}$ oder von $GB21 > 20 \text{ l/kg}$ führt.

2. Arbeitshypothese Bauschutt

Nach den in Kapitel 3 und 4 dargelegten Vorbemerkungen wird folgende Arbeitshypothese aufgestellt:

Bei Bauschutt, welcher die sonstigen Anforderungen nach der Deponieverordnung (DepV) einhält, ist keine biologische Aktivität zu erwarten, die zu einem Messwert von $AT_4 > 5 \text{ mgO}_2/\text{g}$ oder von $GB21 > 20 \text{ l/kg}$ führt.

6. Überprüfung der Arbeitshypothese

Für 1261 ausgewählte Proben - das genaue Auswahlkriterium für diese Proben ist im vorherigen Kapitel 4 dargelegt worden - sind die Messwerte in Anlage 5 kategorisiert worden. Die Prüfwerte aus der Anlage 5 wurden nach Matrix gegliedert und innerhalb der Matrix nach Ergebnisschwerpunkte weiter klassifiziert.

Anzahl Proben	AT 4 < 5mgO2/g	AT 4 > 5mgO2/g	TOC > 3%	TOC > 6%	DOC > 80mg/l	GB21
Proben aus Anlage 1	1157	104	290	204	253	Nicht ausgewertet
- 413 ausgewählte Bodenproben	412	1	119	64	58	Nicht ausgewertet
- davon 332 Böden mit DOC < 80 mg/l	332	0	69	26	0	
- davon 43 Bankettschälgutproben	43	0	9	0	0	
- 381 ausgewählte Bauschuttproben	381	0	15	5	7	Nicht ausgewertet
- davon 119 Bauschu. mit DOC < 80 mg/l	119	0	12	4	0	
- 118 Bioabfall	118	35	53	46	66	Nicht ausgewertet
- 154 Abfall allgemein	142	8	65	Nicht ausgewertet	119	Nicht ausgewertet
- 26 Straßenkehricht	6	20	10	4	1	Nicht ausgewertet
- 152 Feststoff allgemein	112	40	13	Nicht ausgewertet	2	Nicht ausgewertet
443 Proben mit AT4 / TOC und DOC im Eluat	434	9	281	200	164	Nicht ausgewertet
- davon 204 Bodenproben	203	1	108	63	41	
- davon 163 Böden mit DOC < 80 mg/l	163	0	69	26	0	
15 vollständig charakterisierte Bodenproben	15	0	14	10	1	1
- davon 14 Böden mit DOC < 80 mg/l	14	0	3	9	0	0

Tabelle 2: Auswertung der 1261 Proben aus Anlage 5

Offensichtlich ist, dass von den 1261 ausgewählten Proben 1157 Proben **(91,7%) keine nennenswerte mikrobiologische Aktivität zeigen.**

Die Auswertung von über 2500 Probenanalysen aus der internen Datenbank, welche im Zeitraum von 2006 bis August 2011 auf die Parameter AT₄ und TOC im Feststoff untersucht wurden, haben auch gezeigt, dass es keinen linearen Zusammenhang zwischen AT₄-Wert und TOC im Feststoff gibt.

Es folgt nun die Auswertung nach der Matrix

- Bei allen 381 (**100%**) Proben, die eindeutig als **Bauschutt** identifiziert wurden, ist die Anforderungen an den **AT₄ eingehalten**.
- Die 413 **Bodenproben** zeigen die gleichen Ergebnisse. **Nur** eine Serie als Boden deklarerter Proben (UET-10-13676-0n / Miete 36 / 38 n) haben **einen AT₄-Werte mit > 5 mgO₂/g**. Diese Mieten stammen aus einer Sanierungsmaßnahme auf einer Altablagerung. In dieser Sanierungsmaßnahme fielen noch mehr Proben mit deutlich erhöhten TOC-Werten und mit erhöhten DOC-Werte an. Im Nachhinein wurde die Herkunft geklärt. Es hat sich um abgelagerte Siedlungsabfälle gehandelt. Um solche Datensätze wurde die Auswertung dann bereinigt.
- Bei den untersuchten Böden waren mehrere Proben von unterschiedlichem Aushubmaterial, welche mitunter extrem hohe MKW-Werte aufwiesen. Sie hatten messbare AT₄-Werte aber erreichten nie 5mgO₂/g.
- In der Gruppe der Böden sind als Untergruppe auch Proben von **Bankettschälgut** enthalten. **Keine** einzige der 43 untersuchten Bankettschälgutproben wies einen AT₄ von > 5mgO₂/g auf.
- Für die Matrix **Straßenkehricht** ist die Aussage **nicht eindeutig**. Dies ist auf Laubanteile zurückzuführen, welche bei den Proben in undefinierten Mengen enthalten waren. Eine erhöhte Aktivität beim AT₄ (> 5 mg/g) war nicht immer mit einem erhöhten DOC verbunden. Im Gegensatz zu den Boden- und Bauschuttproben gab es in der Gesamtheit aller Straßenkehrichtproben also inklusive der Proben, welche ohne AT₄ Bestimmung beauftragt wurden, auch Proben mit DOC > 80mg/l im Eluat (Anlage 2).

Für die Matrices **Bioabfall**, **Abfall allgemein** und **Feststoff allgemein** wurden keinen weiteren Auswertungen durchgeführt.

Untersuchungen der Gasbildungsrate im Gärtest nach 21 Tagen (GB₂₁) werden in der Regel bei abzulagernden Abfällen nicht durchgeführt. Dies ist auf den deutlich längeren Untersuchungszeitraum im Vergleich zum AT₄ zurückzuführen. Für einen zeitlich optimalen Baustellenablauf ist die Wahl der Kunden immer auf den AT₄ gefallen. Deshalb wurden 15 ausgewählte reale Bodenproben mit MKW-Werten > 2500 mg/kg einer Vergleichsuntersuchung auf die Parameter MKW, TOC, AT₄, GB₂₁ und DOC im Eluat unterzogen (Anlage 3). Nur bei einer Probe ergab es eine Gasbildungsrate in Höhe der Nachweisgrenze. Alle anderen Proben lagen darunter.

Die Verwendung der Methode GB₂₁ zur Entscheidung über die Ablagerbarkeit von Abfälle bei erhöhtem TOC-Wert ist auf Grund von 15 Einzelproben nicht abschließend zu bewerten. Dennoch ist die Methode schon auf Grund ihrer im Vergleich zum AT₄ rechnerisch höheren Mindestmenge an TOC, welcher dann bei vollständigem mikrobiologischem Umsatz den Grenzwert von 20 l/kg überschreiten lässt, als die unsensiblere im Vergleich zum AT₄ zu bezeichnen. **In der Praxis spielt der GB₂₁ nur eine untergeordnete Rolle und dies muss nach den vorliegenden Vergleichsuntersuchungen auch nicht geändert werden.**

Um einer eindeutigeren Beantwortung der zentralen Frage näher zu kommen, ob nicht auch bei TOC-Gehalten von 3% bis 6% die Grenzwerte für AT₄ und GB₂₁ grundsätzlich eingehalten werden ist eine Reduktion der Datensätze hilfreich. Denn betrachtet man nur noch die Datensätze derjenigen **Bodenproben, welche den DOC-Wert von 80mg/l nicht überschreiten** – diese Reduktion der Datensätze ist zielführend, denn diese Böden kommen nie zur Ablagerung auf einer Deponie der Einstufung DK II – dann wird die Aussage schon klarer. Die Auswertung zeigt:

Bei Böden, die einen TOC-Gehalt < 6 % aufweisen und die gleichzeitig die sonstigen Anforderungen nach der Deponieverordnung (DepV) einhalten, ist keine biologische Aktivität zu erwarten, die zu einem Messwert von AT₄ > 5 mgO₂/g (oder von GB₂₁ > 20 l/kg) beobachtet worden.

Auch bei Böden (Boden hat üblicherweise weniger als 1 % TOC) mit einem TOC < 12 % ist die Wahrscheinlichkeit eine mit AT₄ belegbare mikrobiologische Aktivität mit Werten über 5mgO₂/g angezeigt zu bekommen, als gering anzusehen.

Da bei allen 381 (100%) Proben, die eindeutig als **Bauschutt** identifiziert wurden, die Anforderungen an den **AT₄ eingehalten** wurde, ist dies auch bei üblichen Bauschuttproben mit sehr hohen TOC-Werten (> 12 %), zu erwarten, wenn sie augenscheinlich keine großen Anteile an leicht biologisch abbaubarer Organik enthalten bzw. ihr DOC-Wert < 80mg/l beträgt. Somit kann für Materialien mit diesen Randbedingungen die Wahrscheinlichkeit für eine mit AT₄ belegbare mikrobiologische Aktivität, also die im AT₄-Test Werte über 5 mgO₂/g angezeigt, als sehr gering eingestuft werden.

.Die Arbeitshypothese zu Bauschutt und Boden konnte bestätigt werden.

Nach der belegten Überprüfung der Arbeitshypothesen wurde versucht, diese anhand **modellhafter Böden** weitere Korrelationen zu erhalten. Ins besonders der Einfluss des mikrobiologischen DOC ist von Interesse. Es wurden Böden mit Zuckerlösungen geimpft um so die Zusammenhänge von AT₄, DOC und TOC weiter zu untermauern. Mit vollständig mikrobiologisch verfügbaren Kohlenstoff sollte eine maximale AT₄ Ausbeuten zu erhalten sein.

Es ist nie gelungen mit Hilfe des AT₄ auch nur nennenswerte Umsätze der Zuckerlösungen zu CO₂ nachzuweisen. Die Versuche zur Erstellung synthetischer Bodenproben wurde dann nicht mehr weiterverfolgt.

Weiter wurde die Erstellung von vollständigen Datensätzen an aktuellen Proben mit hohen MKW und/ bzw. PAK-Gehalten durchgeführt. Die allgemeine Untersuchung leidet unter der geringen Anzahl an kommerziell durchgeführten Untersuchungen auf den Parameter GB₂₁. Untersuchungen der Gasbildungsrate im Gärtest nach 21 Tagen (GB₂₁) werden in der Regel bei abzulagernden Abfällen nicht durchgeführt. Dies ist auf den

deutlich längeren Untersuchungszeitraum im Vergleich zum AT₄ zurückzuführen. Deshalb wurden 15 ausgewählte reale Bodenproben mit MKW-Werten > 2500 mg/kg einer Vergleichsuntersuchung auf die Parameter MKW, TOC, AT₄, GB₂₁ und DOC im Eluat unterzogen (Anlage 3). Nur bei einer Probe ergab es eine Gasbildungsrate in Höhe der Nachweisgrenze. Alle anderen Proben lagen darunter.

7. Zusammenfassung

Bei Abfällen mit geringfügigen Überschreitungen beim TOC oder beim Glühverlust werden in der Regel zeit- und kostenintensive Bestimmungen von AT₄ oder GB₂₁ vorgenommen, um die Ablagerbarkeit des Abfalls zu überprüfen. Es stellt sich die Frage, ob nicht auch bei TOC-Gehalten von 3% bis 6% (Grenzwert der Ratsentscheidung 2003/33/EG) die Grenzwerte für AT₄ und GB₂₁ grundsätzlich eingehalten werden und sich somit die aufwendige Analytik und die Einzelfallentscheidung der Behörde erübrigen.

In der Tabelle 2 sind die Prüfwerte der in Anlage 5 aufgeführten 1261 Proben nach Matrix gegliedert und innerhalb der Matrix nach Ergebnisschwerpunkte klassifiziert.

Welchen Einfluss haben nun Holz- und Kunststoffreste in Böden bzw. Bauschutt auf die Einstufung in die entsprechenden Deponieklassen? Die häufig in den Matrices Boden und Bauschutt zu findenden Holzreste oder Kunststoffanteile ergeben unter den Messbedingungen Prüfwerte für den TOC, die den festgelegten TOC-Grenzwert überschreiten. Die Auswertung belegt, dass bis zu TOC-Gehalten von 6 % die dann für eine Beurteilung der Ablagerbarkeit heran zu ziehenden Grenzwerte für die beiden Parameter AT₄ bzw. GB₂₁ im Regelfall eingehalten werden.

Die Auswertung führt zu der klaren Empfehlung:

Es erscheint vertretbar, bei TOC-Gehalten bis zu 6 % auf die Bestimmung der Parameter AT₄ oder GB₂₁ zu verzichten.

Bei der Erhöhung des TOC-Grenzwertes stellt auch die Beibehaltung der Begrenzung des Brennwertes auf 6000 kJ/kg in der DepV kein Problem dar. Dieser Grenzwert wird durch 6% TOC nicht verletzt.

Zur Abschätzung: Kunststoffe haben einen Heizwert von ca. 35.000 kJ/kg. Damit ein Boden einen Heizwert von 6.000 kJ/kg erreicht muss dieser einen TOC von ca. 18 % aufweisen. Ein mit Kunststoff verunreinigter Boden, bei einem natürlichem TOC-Gehalt von weniger als 1%, müsste dieser somit einen Kunststoff- oder MKW-Anteil von ca. 20% enthalten damit dieser „Boden“ den Grenzwert des Hu von 6.000 kJ/kg überschreitet. Sowohl der TOC als auch der Annahmewert für MKW macht dies unmöglich.

8. Empfehlung

Die Einhaltung der Randbedingungen , hier die Grenzwerte von AT₄ bzw. GB₂₁, unter denen die zuständige Behörde einer Überschreitung bei den Parametern TOC oder Glühverlust zustimmen kann, ohne, dass die Parameter AT₄ bzw. GB₂₁ tatsächlich bestimmt wurden, werden bis zu den in der Ratsentscheidung 2003/33/EG genannten Grenzwerten für TOC und GV regelmäßig eingehalten, so dass die EU-Werte gleich als Zuordnungswert verwendet werden können.

Die vorgeschlagene Vorgehensweise kann technisch als abgesichert gelten und sie erspart es dann in jedem Einzelfall die Zustimmungen der zuständigen Behörde, besonders bei den Anträgen, bei denen der TOC nur geringfügig über den derzeit geltenden Werten liegt.

Liste der Anlagen

- Anlage 1 reale Prüfwerten von MBA-Abfällen
- Anlage 2 reale Prüfwerten von Böden und Bauschutt
- Anlage 3 reale Prüfwerten von Bankettschälgut
- Anlage 4 Standardarbeitsanweisung SOP des AT₄
- Anlage 5 Pivotauswertung der Proben in Anlage 1,2, und 3

Anlage 1 bis 3 in gekürzter Form. Übergabe als Datei.

Probennummer	Datum	Probenart	AT 4	TOC	Eluat	DOC	Probenbezeichnung
UET-09-0011704-01	30.04.2009	MB-Material	18		Filtrat	1483	Eigenkontrolle von MBA-R
UET-09-0013544-01	15.05.2009	MB-Material	5,4		Filtrat	402	Buchen 15.05.2009 Miete
UET-09-0013544-02	15.05.2009	MB-Material	8,5		Filtrat	605	Buchen 15.05.2009 Miete
UET-09-0015228-02	02.06.2009	MB-Material	6	25,4	Filtrat	562	Probemiete 1 - Probe 1 //
UET-09-0018604-10	30.06.2009	MB-Material	6,4	17,2	Filtrat	1434	Miete 2 2.2
UET-09-0018604-11	30.06.2009	MB-Material	6,3	11,4	Filtrat	325	Miete 1 1.2
UET-10-0007660-01	23.03.2010	MB-Material	11	0,1	Filtrat	245	MBA Material Hälidenmül
UET-10-0018927-01	22.06.2010	MB-Material	5,8	0,2	Filtrat	118	MBA Material Hälidenmül
UET-10-0032013-01	28.09.2010	MB-Material	7,7		Filtrat	133	MBA Material Hälidenmül
UET-11-0001391-01	25.01.2011	MB-Material	7,2	22,6	Filtrat	199	Probe 1
UET-11-0001391-05	25.01.2011	MB-Material	7,2	18,0	Filtrat	181	Mischprobe 1 bis 4

Probennummer	Eingangsdatum	Probenart	AT 4	TOC	Eluat	DOC	Probenbezeichnung
UET-09-0020190-01	14.07.2009	Boden	<0,01	9,0	Filtrat	3,44	JDWM 15-2009 - Aushubp
UET-09-0020734-01	17.07.2009	Boden	<0,01	7,8	Filtrat	2,15	MP Aushub
UET-09-0021134-01	21.07.2009	Boden	<0,01	2,8	Filtrat	9,05	BO-2669-09-II-DEK
UET-09-0021136-01	21.07.2009	Boden	<0,01	2,6	Filtrat	6,49	BO-2669-09-I-DEK
UET-09-0023037-01	05.08.2009	Straßenkehrich	0,81	6,0	Filtrat	12,3	Abgesiebter Straßenkehr
UET-09-0024162-01	13.08.2009	Straßenkehrich	0,73	5,4	Filtrat	30	Abgesiebter Straßenkehr
UET-09-0026983-01	09.09.2009	Boden	<0,01	1,6	Filtrat	1,51	035 - JDWM-18-09-BS
UET-09-0028278-01	15.09.2009	Straßenkehrich	1,1	2,3	Filtrat	38,3	Straßenkehrich vom 07.0
UET-09-0028289-01	15.09.2009	Straßenkehrich	0,9	1,5	Filtrat	33,4	Straßenkehrich vom 14.0
UET-09-0029004-01	24.09.2009	Boden	2,4	3,9	Filtrat	5,49	034 - JDWM-21-09-Aushu
UET-09-0030840-01	08.10.2009	Boden	1,8	19,0	Filtrat	155	Bodenprobe 1 - Miete Hal
UET-10-0013676-04	10.05.2010	Boden	8,6	4,3	Filtrat	234	Miete 36 - Probe 4
UET-10-0013676-05	10.05.2010	Boden	13	22,7	Filtrat	904	Miete 38 - Probe 1
UET-10-0013676-07	10.05.2010	Boden	8,8	17,9	Filtrat	344	Miete 38 - Probe 3

Probennummer	Datum	Probenart	AT 4	TOC	Eluat	DOC	Probenbezeichnung
UET-10-0008270-02	26.03.2010	Boden	<0,01	1,1	Filtrat	7,9	02 - km 570,484 bis 570,7
UET-10-0008270-03	26.03.2010	Boden	<0,01	1,4	Filtrat	6,11	03 - km 570,768 bis 571,0
UET-10-0008270-04	26.03.2010	Boden	<0,01	1,2	Filtrat	3,93	04 - km 571,053 bis 571,3
UET-10-0008270-05	26.03.2010	Boden	<0,01	0,7	Filtrat	4,46	05 - km 571,337 bis 571,6
UET-10-0008270-06	26.03.2010	Boden	<0,01	1,3	Filtrat	4,98	06 - km 571,621 bis 571,9
UET-10-0008270-07	26.03.2010	Boden	<0,01	1,3	Filtrat	3,94	07 - km 571,905 bis 572,1
UET-10-0008270-08	26.03.2010	Boden	<0,01	1,0	Filtrat	11,2	08 - km 572,189 bis 572,4
UET-10-0008270-09	26.03.2010	Boden	<0,01	0,9	Filtrat	5,29	09 - km 572,474 bis 572,7
UET-10-0008270-10	26.03.2010	Boden	<0,01	1,0	Filtrat	9,24	10 - km 572,758 bis 573,0

Anlage 5 in gekürzter Form. Übergabe als Datei.

Probennummer	Probenart	AT 4	TOC	DOC	AT4 Kat	TOC Kat	DOC Kat
UET-09-0015228-02	MB-Material	6	25,4	562	>5	> 6	>80
UET-09-0018604-10	MB-Material	6,4	17,2	1434	>5	> 6	>80
UET-09-0018604-11	MB-Material	6,3	11,4	325	>5	> 6	>80
UET-09-0020190-01	Boden	<0,01	9,0	3,44	<5	> 6	<80
UET-09-0020734-01	Boden	<0,01	7,8	2,15	<5	> 6	<80
UET-09-0021134-01	Boden	<0,01	2,8	9,05	<5	<3	<80
UET-09-0021136-01	Boden	<0,01	2,6	6,49	<5	<3	<80
UET-09-0023037-01	Straßenkehricht	0,81	6,0	12,3	<5	3<x<6	<80
UET-09-0024162-01	Straßenkehricht	0,73	5,4	30	<5	3<x<6	<80
UET-09-0026983-01	Boden	<0,01	1,6	1,51	<5	<3	<80
UET-09-0028278-01	Straßenkehricht	1,1	2,3	38,3	<5	<3	<80
UET-09-0028289-01	Straßenkehricht	0,9	1,5	33,4	<5	<3	<80
UET-09-0029004-01	Boden	2,4	3,9	5,49	<5	3<x<6	<80
UET-09-0030840-01	Boden	1,8	19,0	155	<5	> 6	>80
UET-10-0007660-01	MB-Material	11	0,1	245	>5	<3	>80
UET-10-0008270-02	Boden	<0,01	1,1	7,9	<5	<3	<80
UET-10-0008270-03	Boden	<0,01	1,4	6,11	<5	<3	<80
UET-10-0008270-04	Boden	<0,01	1,2	3,93	<5	<3	<80
UET-10-0008270-05	Boden	<0,01	0,7	4,46	<5	<3	<80
UET-10-0008270-06	Boden	<0,01	1,3	4,98	<5	<3	<80
UET-10-0008270-07	Boden	<0,01	1,3	3,94	<5	<3	<80
UET-10-0008270-08	Boden	<0,01	1,0	11,2	<5	<3	<80
UET-10-0008270-09	Boden	<0,01	0,9	5,29	<5	<3	<80
UET-10-0008270-10	Boden	<0,01	1,0	9,24	<5	<3	<80
UET-10-0013676-04	Boden	8,6	4,3	234	>5	3<x<6	>80
UET-10-0013676-05	Boden	13	22,7	904	>5	> 6	>80
UET-10-0013676-07	Boden	8,8	17,9	344	>5	> 6	>80
UET-10-0018927-01	MB-Material	5,8	0,2	118	>5	<3	>80
UET-11-0001391-01	MB-Material	7,2	22,6	199	>5	> 6	>80
UET-11-0001391-05	MB-Material	7,2	18,0	181	>5	> 6	>80