Fachinformation des Landesumweltamtes
(Internetpräsentation)

Nr. 6

Altlastenbearbeitung im Land Brandenburg

Nationale und internationale Sachstandsrecherche

- Mineralölkohlenwasserstoffe -

LANDESUMWELTAMT
BRANDENBURG

Die vorliegende Informationsschrift basiert auf dem Abschlussbericht „Handlungsempfehlung zur Untersuchung, Bewertung und Sanierung von alllastenrelevanten Mineralölkohlenwasserstoff-Schadensfällen“ (Redaktionsstand 2000), welcher von der GICON GmbH unter wissenschaftlicher Leitung der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus im Auftrag des Landesumweltamtes Brandenburg erarbeitet wurde.

Auftraggeber: Landesumweltamt Brandenburg
Berliner Straße 21- 25
14467 Potsdam

Auftragnehmer: GICON GmbH
Meraner Str. 10
01217 Dresden

Dr.-Ing. J. Großmann
Dipl.-Hydrologe Kai Müller
Dipl.-Ing. F. Nitschke
Bauing. J. Drangmeister

Wissenschaftliche Begleitung:
Brandenburgische Technische Universität Cottbus
Lehrstuhl Umweltgeologie
Karl-Marx-Straße 17
03013 Cottbus

Prof. Dr. Hans-Jürgen Voigt
cand.-Ing. L. Tischer

Fachliche Begleitung: Landesumweltamt Brandenburg (LUA), Ref. Altlasten
Dr. Hans-Joachim Fiebig, Dr. Sabine Hahn

Endredaktion: LUA, Referat Altlasten, Dipl. Dipl.-Ing. André Wünsch
Tel.: 0331/2776-138 (144)
Fax. 0331/2776-306
E-Mail: andre.wuensch@lua.brandenburg.de

Download: <http://www.mlur.brandenburg.de/info/lua-publikationen>

Fachinformation des Landesumweltamtes (Internetpräsentation) - Nr. 6

Herausgeber:
Landesumweltamt Brandenburg (LUA)
Abt. Technischer Umweltschutz, Ref. Altlasten – T 6
Berliner Straße 21 - 25
14467 Potsdam

Potsdam, im Januar 2005

Diese Internetpräsentation erfolgt im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit des Ministeriums für Ländliche Entwicklung, Umwelt und Verbraucherschutz des Landes Brandenburg. Sie darf weder von Parteien noch von Wahlwerbern zum Zwecke der Wahlwerbung verwendet werden. Der Bericht einschließlich aller Abbildungen ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Herausgebers unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Bearbeitung in elektronischen Systemen.

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr für die Richtigkeit, Genauigkeit und Vollständigkeit der Angaben sowie für die Beachtung privater Rechte Dritter. Die in der Veröffentlichung geäußerten Ansichten und Meinungen müssen nicht mit den Meinungen des Herausgebers übereinstimmen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
1.1	Vorbemerkungen	5
1.2	Begriffsbestimmung	5
2	Kenntnisstand	7
2.1	Geschichtlicher Überblick	7
2.2	Produkt-/Stoffgruppen der Mineralölbranche und ihre Einsatzbereiche	8
2.2.1	Klassifizierung der Produkt- und Stoffgruppen	8
2.2.1.1	Kraftstoffe	9
2.2.1.2	Additive (Zusatzstoffe)	13
2.2.1.3	Schmierstoffe	16
2.2.1.4	Betriebsstoffe	18
2.2.2	Zuordnung der Stoff- und Produktgruppen zu branchentypischen Verursachergruppen	20
2.2.2.1	Raffinerie	22
2.2.2.2	Tanklager	23
2.2.2.3	Tankstellen (Diesel- / Ottokraftstoffe)	24
2.2.2.4	Flugplätze	25
2.2.2.5	Reparaturbetriebe/Werkstätten	26
2.2.2.6	Umschlagplätze	27
2.3	Chemisch-physikalische und toxikologische Eigenschaften der Stoffgruppen und Einzelstoffe	27
2.3.1	Verteilung und Transformation von organischen Substanzen in der Umwelt	27
2.3.2	Stoffeigenschaften aliphatischer (kettiger) Mineralölkohlenwasserstoffe	33
2.3.3	Stoffeigenschaften aromatischer Mineralölkohlenwasserstoffe	37
2.3.4	Physikalische und chemische Eigenschaften von MTBE	41
2.3.5	Toxikologische Eigenschaften der Produktgruppen	43
2.4	Verteilungsverhalten der MKW in Boden und Grundwasser	46
2.4.1	MKW-relevante Substrateigenschaften der Lockergesteine	46
2.4.2	Phasenverhalten von LNAPL	53
2.4.2.1	Floatings	55
2.4.2.2	Inkohärente Ölphasen als Tröpfchen (Bubbles)	56
2.4.2.3	Beziehung zwischen in Grundwassermessstellen gemessenen freien Ölschichtstärken und wahrer Schwimmschichtstärke der LNAPL im Untergrund	57
2.4.3	Ausbreitung der gelösten MKW im Grundwasser	61
2.5	Abbauverhalten von MKW im Boden und Grundwasser	70
2.5.1	Milieufaktoren	71
2.5.1.1	Temperatur und pH-Wert	72
2.5.1.2	Nährstoffangebot	72
2.5.1.3	Sauerstoff	73
2.5.1.4	Chemische Struktur und Abbauverhalten	73
2.5.1.5	Bioverfügbarkeit	74
2.5.1.6	Anpassungen von Mikroorganismen	75
2.5.2	Abbau im Boden	75
2.5.3	Abbau im Grundwasser	76
2.5.4	Abbau der Produktgruppen und Einzelstoffe	77
2.5.4.1	Aliphaten – Abbau (aerob)	77
2.5.4.2	Aliphaten – Abbau (anaerob)	78
2.5.4.3	Aromaten – Abbau (aerob)	81
2.5.4.4	Aromaten-Abbau (anaerob)	82
2.5.4.5	Zwischenprodukte	84
2.5.4.6	Abbau weiterer Schadstoffe / Additive	84

2.6	Methoden zur direkten und indirekten Bestimmung der räumlichen Ausbreitung von MKW in Boden und Grundwasser, Einsatzbereiche und Anwendungsgrenzen	86
2.6.1	Bohrverfahren	86
2.6.2	Drucksondierversfahren	89
2.6.3	Bodengasuntersuchungen	93
2.6.3.1	Vorkommen von Bodengasen	93
2.6.3.2	Probenahme von Bodengas	94
2.6.3.3	Analytik	96
2.6.4	Nachweis von Mineralölkohlenwasserstoffen durch indirekte Verfahren – Literaturrecherche	97
2.6.4.1	Vorstellung der Verfahren	97
2.6.4.2	Zusammenfassung	106
2.6.5	Analyse der Laborverfahren zur Ermittlung von Migrationsparametern	107
2.6.5.1	Eluatuntersuchungen	107
2.6.5.2	Migrationsversuche	109
2.6.5.3	Abbauversuche	114
2.6.6	Spezifische Anforderungen an GW-Messstellenausbau und Probenahme insbesondere bei aufschwimmender Phase, Phasenstandsmessungen	118
2.6.6.1	Ausbau von Grundwassermessstellen	118
2.6.6.2	Grundwasserprobenahme	119
2.6.6.3	Phasenstandsmessungen	120
2.6.7	Anwendung numerischer Modelle zur Simulation von Phasen- und GW-Transportprozessen	122
2.6.8	Chemisch-analytische Bestimmungsmethoden für Mineralölkohlenwasserstoffe	129
2.6.8.1	Probenvorbereitung im Labor	129
2.6.8.2	Analysenverfahren für Übersichtsanalysen	130
2.6.8.3	Analysenverfahren für Detailanalysen	132
	Literaturverzeichnis	134
	Abkürzungsverzeichnis	142
	Anlagen	
	Anlage 1: Zusammenstellung chemischer und physikalischer Eigenschaften einzelner Mineralölkohlenwasserstoffe	145
	Anlage 2: Zusammenstellung Elutions-/Extraktionsverfahren	157

1. Einleitung

1.1 Vorbemerkungen

Die Notwendigkeit zur Erarbeitung einer Sachstandsrecherche zur Thematik Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) basiert auf dem Sachstand, dass unter den erfassten altlastverdächtigen Flächen in den neuen Bundesländern und speziell in Brandenburg die MKW-Schäden etwa 30 - 40 % der Fälle betragen. Eine weitere Besonderheit der MKW-Schäden besteht darin, dass sie häufig ein Mehrphasensystem im Untergrund bilden, wobei nicht selten freie Ölschwimmschichten auf der Grundwasseroberfläche beobachtet werden.

Verunreinigungen im Untergrund treten dabei von der Förderung des Rohöls, über seine Verarbeitung zu spezifischen Mineralölprodukten in Raffinerien, bei deren Transport, Lagerung und Umschlag bis hin zu ihrer Anwendung auf.

Obwohl Mineralölkohlenwasserstoffe heute aus der Wirtschaft der entwickelten Industriegesellschaft nicht mehr wegzudenken sind und trotz der Häufigkeit des Auftretens von MKW-Kontaminationen, liegen nur wenige Kenntnisse zum stoffspezifischen Verhalten im Untergrund basierend auf zuverlässigen Erkundungsdaten vor. Aus diesem Grund erschien die Aufarbeitung des nationalen und internationalen Kenntnisstandes zur Thematik (Redaktionsstand 2000) dringend geboten. Auf der Grundlage einer umfangreichen Literaturrecherche wird der nationale und internationale Informationsstand zur Thematik vorgestellt. Hierzu wurden neben der internationalen Fachpresse auch Materialien und Empfehlungen der Facheinrichtungen des Bundes und der Länder sowie relevanter Vereine und Verbände (DVWK, DECHEMA etc.) ausgewertet.

Eine Zusammenstellung der chemischen und physikalischen Eigenschaften einzelner MKW ist in Anlage 1 dokumentiert. Einen Überblick zur Thematik bekannter Elutions-/Extraktionsverfahren (Redaktionsstand 1996) gibt Anlage 2.

1.2 Begriffsbestimmung

Als Stoffgruppe der Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) werden die nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen bestehenden organischen Substanzen in Erdöl, Erdgas und Kohle sowie in den durch Raffination (Destillation, Cracken, Reformieren) erzeugten Aufarbeitungsprodukten (Benzin, Dieselkraftstoff, Petroleum, Schmierfette, Schmieröle u.a.) zusammengefasst. Die DIN 51448-1 beschreibt die MKW als Sammelbezeichnung für verschiedene Produkte, wie z.B. Benzin, Dieselkraftstoff, Getriebeöl, Heizöl, Hydrauliköl, Kerosin, Motorenöle, Petroleum, Schmierfette, Schmieröle, Vergaserkraftstoff, deren summarischer Nachweis in Wasser nach DEV-H 18 (1981) erfolgt. Nach ihren chemischen Eigenschaften lassen sie sich in drei Hauptgruppen einteilen. Man unterscheidet die *gesättigten* (keine Doppelbindung), *ungesättigten* (mindestens eine Doppelbindung) und *aromatischen* (mindestens ein Benzolkern im Molekül) *Kohlenwasserstoffe*.

Zu den *gesättigten Kohlenwasserstoffen* zählen die *geradkettigen n-Alkane (Paraffine)*, die *verzweigt-kettigen iso-Alkane* und die *Cycloalkane (Naphthene)*. Bei den Cycloalkanen sind die Kohlenwasserstoffketten ringförmig geschlossen.

Die homologe Reihe der n-Alkane kann durch die Formel C_nH_{2n+2} beschrieben werden. Die aufeinanderfolgenden Glieder der Reihe unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung durch ein zusätzliches CH_2 -Glied. Bei den aliphatischen (kettigen) Mineralölkohlenwasserstoffen gibt es zahlreiche Isomere, d.h. chemisch verschiedene Substanzen mit gleicher Summen-, jedoch unterschiedlicher Strukturformel. Diese Isomere haben aufgrund ihrer unterschiedlichen Struktur verschiedene Eigenschaften. Die Isomerenzahl wächst mit steigender Kohlenstoffzahl. Bis zu einer Zahl von 11 C-Atomen spricht man von „kurzkettigen“ n-Alkanen, von „mittelkettigen“ Alkanen bis zu 25 C-Atomen, darüber hinaus handelt es sich um „langkettige“ Kohlenwasserstoffe (Schewe, 1996). Chemisch gesehen sind Paraffine in Folge ihres gesättigten Charakters wenig reaktionsfreudig.

Die Cycloalkane (Naphthene) entsprechen der Summenformel C_nH_{2n} . Wegen der Ringstruktur ist der Wasserstoffgehalt dieser Kohlenwasserstoffe um zwei Atome geringer als bei den entsprechenden n-Alkanen. Die Ringsysteme können zusätzlich mit Alkylgruppen verknüpft sein. Weiterhin können sich

mehrere Ringe miteinander verbinden und so ein Molekül bilden. Die Cycloalkane sind, obwohl gesättigt, weitaus reaktionsfähiger als die Paraffine. Am häufigsten sind Ringe mit fünf, sechs oder sieben Kohlenstoffatomen.

Die *ungesättigten Kohlenwasserstoffe* mit den kettenförmigen *Alkenen (Olefine)* enthalten in ihrem Molekül zwischen zwei Kohlenstoffatomen eine Doppelbindung und haben daher zwei Wasserstoffatome weniger als n-Alkane gleicher C-Atomzahl. Diese homologe Reihe von Verbindungen hat die allgemeine Formel C_nH_{2n} . Die Doppelbindung kann bei Ketten gleicher Länge unterschiedlich liegen. Auch bei Alkenen gibt es zahlreiche Isomere.

Die Olefine unterscheiden sich von den Paraffinen durch ihre Reaktionsfreudigkeit. Die so genannte Doppelbindung lässt sich durch Anlagerung reaktiver Substanzen leicht zu einer Einfachbindung aufspalten. Deshalb sind vor allem Ethen und Propen bevorzugte Grundstoffe für die chemische Weiterverarbeitung (z.B. Kunststoffe). Olefine sind im Erdöl nicht vorhanden. Sie entstehen, teilweise gewollt, erst bei weiterverarbeitenden Prozessen wie den Crack-Verfahren.

Abb. 1.2-1: Hauptgruppen der Kohlenwasserstoffe (MWV, 1994)

Weiterhin sind die *aromatischen Kohlenwasserstoffe* zu der Gruppe der MKW zu rechnen. Wegen ihrem Vorkommen in Erdölen und Mineralölprodukten und ihren ähnlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften ist diese Gruppe von besonderer Bedeutung. Ihr Grundkörper ist das Benzol (C_6H_6). Es besteht aus einem Ring mit sechs C-Atomen. Zwischen den Ringgliedern verbleiben drei Paare von

Kohlenstoffdoppelbindungen. Werden die Wasserstoffatome des Benzols durch Alkylgruppen substituiert, so entstehen Alkylbenzole.

Zu den wichtigsten Alkylbenzolen in Mineralölen zählen Toluol ($C_6H_5CH_3$), Ethylbenzol ($C_6H_5C_2H_5$) und die drei Dimethylbenzol-Isomere bzw. o-, m-, p-Xylol ($C_6H_4(CH_3)_2$).

Eine andere Reihe von aromatischen Kohlenwasserstoffen, die *polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK)*, entstehen durch den Zusammenschluss von mehreren Benzolringen. So sind z.B. im Naphthalin zwei und im Benzo(a)pyren fünf Ringe kondensiert. Auch deren Wasserstoffatome können durch Alkylgruppen substituiert werden.

Die Moleküle der *Cycloalkanaromaten* bestehen aus einem oder mehreren aromatischen und einem oder mehreren cycloalkanischen Ringen. Als Beispiele sind das Tetralin ($C_{10}H_{12}$) und das Indan (C_9H_{10}) zu nennen. Sie bestehen aus einem Benzolring und einem Cyclohexan bzw. Cyclopentan. Auch die Wasserstoffatome dieser Moleküle können durch Alkylgruppen substituiert werden (Schewe, 1996).

2 Kenntnisstand

2.1 Geschichtlicher Überblick

Schon in der Urzeit wurden Petroleumquellen und Ölschiefer, neben Kohle und Holz als Brennstoffe verwendet. Seit dem Mittelalter wurden Mineralölkohlenwasserstoffe vor allem als Schmierstoffe genutzt. Doch erst seit der Erfindung der Vergaserkraftstoffmotoren und der Entwicklung der Petrochemie im 20. Jahrhundert kam es weltweit zur verstärkten Nutzung von MKW und damit verbunden zur Belastung der Umwelt mit den verschiedenen Mineralölderivaten. Tabelle 2.1-1 zeigt die Veränderung der verwendeten Stoffe in der Entwicklungsphase von Anfang bis Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts.

Tab. 2.1-1: Übersicht über die verwendeten Stoffe von 1900 bis 1945 (INFU, 1990)

Zeit	Stoffklasse	Bemerkung
Um 1900	Wundbenzin	vom Apotheker
1900	Leuchtpetroleum[70]	Lagermäßig beim Apotheker
Bis ca. 1920	Kraftstoff	„90er Benzol“ (BTX), Benzolgehalt (ca. 81-84 %)
Ca. 1920 bis ca. 1940	Kraftstoff	Benzin mit Benzol (40 %), (Monopolin, Derop)
	Schmierstoff	Arten: Wing-Oil ¹⁾ , Castrol ²⁾ , Shell ³⁾ , Roburo ⁴⁾ , russisches Öl ⁵⁾ , Deropol
Ca. 1910 bis ca. 1940	Antiklopfmittel	Eisencarbonyl, Methanol
Ab 1930	Kraftstoff	Diesekraftstoff, Heizöl
Ab ca. 1940	Kraftstoff	Benzin, Benzolgehalt (≈ 6 %)
Ab 1940	Antiklopfmittel	Tetraethylblei

- 1) Obenschmierung mit Spezialölzusatz (0,3 % des Kraftstoffes) – hoher Schmiereffekt
- 2) Verwendung von Rizinusöl als Gemisch mit Mineralöl (geht nicht in Lösung; höhere Viskosität als die Mineralöle, doch dafür leimartige Rückstände).
- 3) Öle: Single, Double, Triple, Golden, Voltol, Getriebeöl, Ambroleum
- 4) Spezialkraftöl, Getriebeöl und Hochdruckfett für Motorräder
- 5) Diese paraffinhaltigen Öle werden am Kaspischen Meer auf der Halbinsel Apscheron (Bakuer Rohöl) hergestellt, die eine hohe Stabilität (aus Naphthenen) und ein niedriges spezifisches Gewicht und eine geringere Viskosität haben. Unterschiede bestehen im Gebrauch bei 150 °C: Zunahme der Verseifungszahl von 0,318 auf 0,548 (Vergleich: amerikanisches Öl von 0,6 auf 0,585) (Hofmann, 1930)

Die wichtigste stoffliche Qualitätsveränderung im Kraftstoff war die Senkung des Benzolanteils von rund 90 % (vor dem Jahr 1920) auf 40 % im Jahr 1940, auf jetzt 5 %. Daneben wurde in der DDR seit Anfang der 70er Jahre der Anteil der klassischen Antiklopfmittel (Bleialkylverbindungen) systematisch eingeschränkt. Tabelle 2.1-2 zeigt die Veränderungen im Kraftstoff in der ehemaligen DDR.

Tab. 2.1-2: Veränderungen im Kraftstoff in der ehemaligen DDR

Jahr	Bemerkungen
ab 1950	Einsatz von Tetramethylblei als Antiklopffmittel
ab 70er Jahre	Verringerung der Bleialkyle (Antiklopffmittel)
1975	Einfärbung des Diesekraftstoffes zur Unterscheidung (Heizöl rot eingefärbt)

Es ist zu ergänzen, dass Kraftstoffe (z.B. Kerosin) aus der UdSSR für die in der DDR stationierten sowjetischen Truppen eingeführt wurden.

Das Rohöl wurde in der DDR ausschließlich aus der Sowjetunion (Baku, Sibirien) bezogen und in fünf Rohölverarbeitungsraffinerien veredelt. In Brandenburg existiert eine Rohölverarbeitungsraffinerie in Schwedt. Die folgende Tabelle 2.1-3 zeigt die Anzahl der Standorte mit MKW-Umgang im Land Brandenburg, geordnet nach Nutzungen unabhängig von festgestellten MKW-Schäden.

Tab. 2.1-3: Anzahl der Standorte mit MKW-Umgang im Land Brandenburg (LUA Brandenburg, 2000)

Branche	zivil	militärisch	Gesamt
Tankstellen	1.801	267	2.068
Metallverarbeitende Industrie Werkstätten Kfz-Werkstätten	950	368	1.318
Tanklager	100	110	210
Gaswerke	54	-	54
Raffinerien	1	-	1
Kokereien	1	-	1
<i>Summe</i>	<i>2.907</i>	<i>745</i>	<i>3.652</i>

(Recherche nach Nutzungen unabhängig von festgestellten MKW-Schäden)

2.2 Produkt-/Stoffgruppen der Mineralölbranche und ihre Einsatzbereiche

2.2.1 Klassifizierung der Produkt- und Stoffgruppen

Entsprechend der Verwendung der Produkte der Mineralölbranche lassen sich die Stoffe im Wesentlichen einteilen in:

- Kraftstoffe,
- Additive (Zusatzstoffe),
- Schmierstoffe und
- Betriebsstoffe.

Ausgangsprodukt für die einzelnen Produkt- und Stoffgruppen ist das Rohöl.

Rohöle enthalten Kohlenwasserstoffe, die den Bereich der gasförmigen Komponenten (Methan, Ethan etc.) bis zu den flüssigen und festen Verbindungen umfassen. Es treten homologe Reihen von normal- und iso-Alkanen, Cycloalkanen sowie von Alkylbenzolen, Alkyl-naphthalinen und alkylierten polycyclischen Aromaten auf. Die C-Zahl-Verteilung der homologen Reihen der Stoffklassen reichen über C₄₅ hinaus und zeigen im allg. keine ausgeprägten Maxima auf. Olefinische Komponenten sind nur in geringen Mengen enthalten. Des Weiteren sind im Rohöl isoprenoide Verbindungen im Bereich von C₁₄ bis C₂₅ (z.B. Pristan und Phytan) enthalten.

Tab. 2.2-1: Überblick über die Stoffe der Mineralölbranche

Kraftstoffe	Additive (Zusatzstoffe)	Schmierstoffe	Betriebsstoffe
Flüssiggas Vergaserkraftstoff (VK): <ul style="list-style-type: none"> • VK 79, 88, Normal, 90, 96 [DDR] • Gemisch(1:33,1:50) • Super verbleit • Benzin extra • Benzin bleifrei • Super bleifrei • Super plus bleifrei • Petroleum • Flugottokraftstoffe (FOK 78, 91/115, 95/130) [DDR] Diesekraftstoff (DK): <ul style="list-style-type: none"> • Diesel-Ypach und schwefelarm • DK S, DK 1 [DDR] Flugturbinenkraftstoffe <ul style="list-style-type: none"> • Kerosin TS-1 bzw. S1 	für Kraftstoffe: <ul style="list-style-type: none"> • Antiklopfmittel, • Stoffe gegen Vergaservereisung, • Antioxidantien, • Metalldeaktivatoren, • Korrosionsinhibitoren, • Antipreignitionsstoffe • Farbstoffe • Zündbeschleuniger • Fließverbesserer für Schmierstoffe: <ul style="list-style-type: none"> • Oxidationsinhibitoren • Detergentien • Stockpunktserniedriger • Viskositätsverbesserer 	Motorenöl: <ul style="list-style-type: none"> • Normalöl • Zweitaktöl • Dieselöl Schmieröl: <ul style="list-style-type: none"> • Getriebeöl • Schmierfette • Festschmierstoff • Wachse Sonstiges: <ul style="list-style-type: none"> • Syntheseöl • Flugmotorenöl 	<ul style="list-style-type: none"> • Hydrauliköle • Bremsflüssigkeit • Frostschutzmittel • Reinigungsmittel • Akkusäure • Kühflüssigkeit • Alkohole • Glykol • Glysantin u.a. • Heizöl (Einordnung auch bei Kraftstoffe/Brennstoffe möglich) • Altöl • Enteisungsmittel

Mit einer Dichte von $\rho = 0,80$ bis $0,92 \text{ g/cm}^3$ (Erdöl je nach Ursprung), einer Viskosität von $\eta = 4$ bis $60 \text{ mm}^2/\text{s}$ und einer Wasserlöslichkeit zwischen 5 und 35 mg/l kommt den Erdölen nur ein geringeres Gefährdungspotenzial als den daraus gewonnenen Produkten zu. Nachfolgend werden die Produkt- und Stoffgruppen der Mineralölbranche im Einzelnen beschrieben.

2.2.1.1 Kraftstoffe

Flüssiggase

Flüssiggas ist ein Gemisch aus den Gasen Propan und Butan. Diese Gase sind unter atmosphärischem Druck gasförmig, lassen sich jedoch schon unter relativ geringem Überdruck verflüssigen. Die Qualitätsanforderungen für Flüssiggas sind in der DIN 51 622 niedergelegt.

Flüssiggas wird bei der Erdölförderung gewonnen oder entsteht als Nebenprodukt in Raffinerien. In flüssigem Zustand beansprucht es nur einen Bruchteil seines Gasvolumens ($1/260$). Es lässt sich so in großen Mengen in Druckbehältern lagern und in Bahnkesselwagen, Straßentankwagen und Flaschen an jeden Ort transportieren. Bei der Entnahme aus den Behältern geht das Gas vom flüssigen in den gasförmigen Zustand über.

Flüssiggas ist mit seiner hohen Oktanzahl ausschließlich für Ottomotoren geeignet. Flüssiggas verdampft wegen seiner großen Flüchtigkeit, bevor es zu einer nachhaltigen Bodenkontamination kommen kann.

Vergaserkraftstoffe – Benzine

Benzine sind komplexe Gemische von rund 150 flüchtigen Kohlenwasserstoffen mit Kettenlängen zwischen etwa C_5 und C_{12} (Siedebereich $30 - 215 \text{ }^\circ\text{C}$), die vorwiegend als Treibstoffe (Ottokraftstoffe, Flugbenzine) verwendet werden. Alkane dominieren deutlich gegenüber Alkenen. Bei den Aromaten überwiegen Toluole, Xylole und Ethylbenzole (C_8 -Aromaten), Propyl-, Methyl- und Trimethylbenzole (C_9 -Aromaten) und höher alkylierte Benzole. Die genaue chemische Zusammensetzung schwankt in Abhängigkeit vom verwendeten Rohöl, der Raffinerie und der Charge.

Eine Reihe von Additiven dienen der Verbesserung von Benzinen, z.B. Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Detergenzien oder Vereisungshemmstoffe sowie sauerstoffhaltige Verbindungen (Ether, Alkohole) zur Erhöhung der Oktanzahl. Bleitetraethyl und halogenhaltige Zusätze (Scavenger), wie 1,2-Dibromethan und 1,2-Dichlorethan, werden seit Herbst 1996 in Ottokraftstoffen in Deutschland nicht mehr verwendet, wogegen Flugbenzine nach wie vor Bleiverbindungen enthalten (BUA, 1997). Der wichtigste sauerstoffhaltige Zusatzstoff in Ottokraftstoffen neben Methanol, tert-Butanol und Iso-butylalkohol ist MTBE mit $< 0,1 - 14,1 \%$ (Massenprozent) (BUA, 1997; Toxnet, 1999).

Einfache polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe können bis zu 30 mg/kg enthalten sein. In der DDR fuhren hauptsächlich PKW's mit Zweitaktmotoren (Trabant, Wartburg). Diese Kraftfahrzeuge benötigten ein Öl-Benzin-Gemisch. Mit dem enthaltenen Öl wurde der Motor geschmiert. Durch die Verbrennung des Öls kam es zu einem verstärkten Schadstoffausstoß.

Bei der Westgruppe der ehemals sowjetischen Truppen (WGT) wurde Benzin als Kraftstoff für PKW und einige bestimmte LKW-Typen älterer Bauart benötigt. Bei dem verwendeten Benzin handelt es sich in der Hauptsache um Normal-Benzin, weniger um Super-Benzin. Je nach Anzahl der C-Atome der n-Alkane unterscheidet man Leichtbenzin (C₄ bis C₇; Sdp. 30-90 °C), Mittel- oder Motorenbenzin (C₇ bis C₁₀; Sdp. 90-180 °C) sowie Schwer- oder Testbenzin (C₉ bis C₁₁; Sdp. 150-215 °C). Das von der WGT verwendete Benzin umfasst alle drei genannten Bereiche, wobei die Mittel- oder Motorenbenzin-Fraktion deutlich überwiegt.

Wichtige russische Benzinsorten sind A-76, AI-93, A-72, VK-79, AI-98 und sollen hier nur erwähnt werden. Für nähere Erläuterungen zu den einzelnen Sorten wird auf UBA (1995) verwiesen. Bei GC/MS-Untersuchungen russischer Benzine wurden folgende Bestandteile in Konzentrationen größer 1 % nachgewiesen (UBA, 1995):

- 20 – 50 % Monoaromaten (BTEX; Sorte AI-93 besonders aromatenreich),
- 10 – 20 % n-Alkane,
- 15 – 20 % iso-Alkane,
- 15 – 35 % Cycloalkane.

Eine Qualitätsveränderung des Vergaserkraftstoffes war die Umstellung von verbleitem auf unverbleites Benzin. So wurde das Benzin „Normal verbleit“ ab Februar 1988 vom Markt genommen (UBA, 1988).

Mit einer Dichte von $\rho = 0,73$ bis $0,78 \text{ g/cm}^3$, einer Viskosität von $\eta = < 1 \text{ mm}^2/\text{s}$ und einer Wasserlöslichkeit von etwa 100 bis 250 mg/l kommt den Vergaserkraftstoffen ein hohes Gefährdungspotenzial zu.

Tab. 2.2-2: Zusammensetzung handelsüblicher Benzine (BUA, 1997)

Kohlenwasserstoffe	Ottokraftstoffe [Vol.-%]	Flugbenzine [Vol.-%]
Alkane	30 - 90	75 - 100
Alkene	0 - 20	
Cycloalkane	1 - 35	0 - 1
Aromaten	5 - 55	0 - 25

Tab. 2.2-3: Typische Kohlenwasserstoffzusammensetzung von Ottokraftstoffen (DGMK, 1993)

Kohlenwasserstoff	C-Zahl	% Massenanteil in den Sorten				
		Normal	Normal (verbleit)	Super	Super Plus	Super (verbleit)
Σ Alkane		50 bis 65	∅ 46,5	40 bis 60	35 bis 55	40 bis 60
Propan	3	< 0,1		< 0,1	< 0,1	< 0,1
i-Butan / n-Butan	4	4,2		4,7	4,7	3,0
i-Pentan / n-Pentan	5	2,8		12,0	18,3	22,5
i-Hexan / n-Hexan	6	11,3		12,8	11,2	10,9
i-Heptan / n-Heptan	7	2,2		5,8	5,2	4,2
i-Octan / n-Octan	8	35,8		15,8	2,1	1,7
Nonan	9	1,2		1,0	0,7	0,9
Decan	10	0,1		0,1	–	0,1
Σ Alkene		0 bis 35	∅ 3,9	0 bis 25	0 bis 5	0 bis 15
Buten	4	2,5		0,4	0,1	0,9

Tab. 2.2-3: Typische Kohlenwasserstoffzusammensetzung von Ottokraftstoffen (DGMK, 1993)

Kohlenwasserstoff	C-Zahl	% Massenanteil in den Sorten				
		Normal	Normal (verbleit)	Super	Super Plus	Super (verbleit)
Penten	5	3,1		0,1	0,2	1,9
Hexen	6	4,8		0,3	0,1	0,6
Hepten	7	1,2		0,2	0,3	0,3
Octen	8	1,0		< 0,1	0,2	0,1
Nonen	9	2,0		0,7	0,4	0,1
Decen	10	1,0		0,7	0,2	0,1
Σ Aromaten		23 bis 35	Ø 27,9	35 bis 55	38 bis 55	38 bis 55
Benzol	6	2,2		2,8	2,6	3,0
Toluol	7	4,4		15,1	7,9	8,3
o-, m-, p-Xylol	8	5,1		13,3	11,1	10,9
Ethylbenzol	8	1,8		1,5	3,1	2,2
C9-Aromaten	9	10,2		8,5	18,3	20,5
C10-Aromaten	10	3,1		0,2	5,0	0,8
Naphthalin	10	< 0,1		< 0,1	0,2	0,4
Sauerstoff.Komp.Vol.-%]			k. A.			
MTBE		1,1		2,2	9,2	2,7
Methanol		0,1		0,2	0,1	0,2
tert. Butanol (TBA)		0,2		0,2	0,1	0,2
Bleigehalt [g/L]		max. 0,013	k. A.	max. 0,013		max. 0,15

Tab. 2.2-4: Kohlenwasserstoffe in Benzin in Massenanteilen von mindestens 1 % (Mittelwerte von Kraftstoffen aus 12 Raffinerien, 1992/1993) (BUA, 1997)

Substanz	Normalbenzin bleifrei [%]	Superbenzin bleifrei [%]	Super plus bleifrei [%]	Superbenzin verbleit [%]	absolute Menge ¹⁾ [kt]
Alkane					
2-Methylpropan	1,5	1,3	1,3	1,4	433
n-Butan	2,7	3,1	3,7	4,3	984
2-Methylbutan	8,1	8,4	9,1	9,3	2.632
n-Pentan	5,1	4,3	3,4	4,3	1.415
2,3-Dimethylbutan	1,0	0,8	0,7	0,8	271
2-Methylpentan	4,3	3,5	3,1	3,3	1.168
3-Methylpentan	2,8	2,2	1,9	2,1	746
n-Hexan	3,3	2,6	1,6	2,4	863
2-Methylhexan	1,3	1,2	1,0	1,2	391
3-Methylhexan	1,7	1,5	1,3	1,5	496
n-Heptan	1,1	1,1	1,0	1,1	340
Cycloalkane					
Cyclopentan	0,8	1,0	0,5	1,0	275
Methylcyclopentan	1,5	1,2	0,5	1,0	385
Alkene					
2-Methyl-2-buten	1,3	0,7	0,6	0,7	289
Aromaten					
Benzol	2,1	2,7	2,7	2,4	
Toluol	9,0	11,7	13,3	11,5	
Ethylbenzol	2,3	2,4	3,0	2,5	
o-Xylol	2,3	2,9	3,5	2,9	
m-Xylol	3,7	5,3	6,0	5,7	
p-Xylol	2,2	2,5	2,8	2,6	
1,2,3-Trimethylbenzol	0,7	1,0	1,0	1,1	
1,2,4-Trimethylbenzol	2,7	3,6	3,8	3,6	
1,3,5-Trimethylbenzol	0,9	1,1	1,2	1,2	
Propylbenzol	0,7	0,9	1,0	1,0	
3-Ethyltoluol	2,3	2,9	3,1	3,0	
4-Ethyltoluol	1,0	1,2	1,3	1,3	
Ether					
Methyl-tert-butyl-ether	0,2	1,7	8,7	1,0	467

¹⁾ berechnet aus Inlandsabsatz (pro Jahr)

Mitteldestillate – Dieselkraftstoff und Heizöl EL (extra leicht)

Dieselmkraftstoff und Heizöl EL (extra leicht) sind Gemische aus Kohlenwasserstoffen mit Kettenlängen von etwa C₉ – C₂₆ (Siedebereich 150 – 370°C). Sie bestehen (1993) zu rund 45 % (Massenprozent) aus Alkanen, zu rund 25 % aus Cycloalkanen und zu rund 28 % aus Aromaten.

Mögliche Nebenbestandteile des Diesels sind Naphthalin, Acenaphthen, Phenanthren, Fluoren und andere PAK mit ihren Alkylderivaten sowie Alkylbenzole.

Als Qualitätsmaß für Dieselmkraftstoff dient die Cetanzahl, die die Zündwilligkeit des Kraftstoffes beschreibt. Allgemein haben n-Alkane die beste und aromatische Verbindungen die schlechteste Zündwilligkeit. Daher treten im Diesel die n-Alkane deutlich hervor. Das Maximum liegt im Bereich der C₁₂ bis C₁₆ n-Alkane (vgl. Tabelle 2.2-5).

Die Qualitätsanforderungen für Dieselmkraftstoff sind in der DIN EN 590 niedergelegt.

Dem Diesel werden wie den Ottokraftstoffen zur Qualitätsverbesserung Additive zugesetzt. Die Dieselmkraftstoffe wurden in der DDR nur für LKW's, Kraftomnibusse und in den landwirtschaftlichen Betrieben verwendet. PKW-Dieselmzapfsäulen gab es nur an den Mineralöltankstellen der Transitstrecken. Weiterhin wurde Diesel von der WGT als Kraftstoff für LKW und Panzer verwendet. Die verwendeten Dieselmkraftstoffe wurden überwiegend mit Kesselwagen aus der damaligen UdSSR antransportiert.

Mögliche Nebenbestandteile des Diesels sind Naphthalin, Acenaphthen, Phenanthren, Fluoren und andere PAK mit ihren Alkylderivaten. Einkernige Aromaten sind als Bestandteile von Dieselmkraftstoff im Vergleich zu Benzin kaum enthalten. Bei der WGT häufig anzutreffende Sorten sind DL (L), DZ (Z) bzw. seltener anzutreffen sind DA, DK-S und DK 1. Nähere Erläuterungen dazu sind UBA (1995) zu entnehmen.

Tab. 2.2-5: Zusammensetzung von Dieselmkraftstoff (DGMK, 1993)

Kohlenwasserstoffklassen	rel. Anteil [m %]
<i>Alkane</i>	45,6
<i>Cycloalkane</i>	
Monocyclische	17,4
Dicyclische	6,3
Tricyclische	1,9
Σ Summe	25,6
<i>Aromaten</i>	
Alkylbenzol	9,6
Indan / Tetralin	5,6
Inden	1,3
Monoaromaten	16,5
Naphthaline	0,1
Alkyl-naphthaline	6,9
Acenaphthene/Diphenyle	2,3
Acenaphthene/Fluorene	1,6
Diaromaten	10,9
Triaromaten	0,5
Σ Summe	28,6

Auch beim Heizöl (EL) kann die Zusammensetzung aufgrund der unterschiedlichen Rohölartern und der unterschiedlichen Herstellung variieren. Eine chemische Charakterisierung nach Verbindungsklassen ergibt, dass Heizöl EL hauptsächlich gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Alkane, Mono- und Dicycloalkane enthält; dagegen nur in geringem Maße Aromaten, wie Alkylbenzole, Indane, Tetraline und Naphthaline. Die wichtigsten möglichen Schwefelverbindungen sind Benzothiopene, Alkylsulfide, aromatische Sulfide und Alkylthiophene.

Die Qualitätsanforderungen für Heizöl EL sind in der DIN 51 603 Teil 1 niedergelegt.

Als Fließverbesserer werden dem Heizöl Copolymere aus Ethylen und Vinylacetat sowie Polymethylacrylate oder Acrylester zugesetzt. Weiterhin wird Furfurol zugegeben, um eine missbräuchliche Verwendung in Dieselmotoren zu verhindern.

Mit einer Dichte von $\rho = 0,82$ bis $0,86 \text{ g/cm}^3$ (Dieselkraftstoff), $\rho \leq 0,86 \text{ g/cm}^3$ (Heizöl EL) einer Viskosität von $\eta = 2$ bis $8 \text{ mm}^2/\text{s}$ (Dieselkraftstoff), $\eta \leq 6 \text{ mm}^2/\text{s}$ (Heizöl EL) und einer Wasserlöslichkeit zwischen 5 und 20 mg/l kommt auch den Mitteldestillaten ein hohes Gefährdungspotenzial zu.

Flugbenzin/Flugturbinenkraftstoffe

Flugbenzin FOK 78 und FOK 95. Das Flugbenzin für Ottomotoren ist ein Flugkraftstoff aus Benzin mit einem Siedebereich von $40 - 160 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem niedrigen Gefrierpunkt von kleiner $-58 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Oktanzahl ist größer als 80 ROZ. Außerdem verfügt es über einen hohen Anteil von verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen (Alkylatbenzin), die eine hohe Oktanzahl besitzen.

Die Zusammensetzung des Flugbenzins:

• Isopentan	15 – 20 %
• höhere Isoparaffine $\text{C}_5 - \text{C}_{12}$	30 – 40 %
• Crackbenzine	20 – 40 %
• aromatische KW (BTEX, PAK)	5 – 15 %
• S-, N- und O-Verbindungen	gering

Die Zahl der Einzelverbindungen beträgt rund 250 – 300 Substanzen. Eine gute Qualität der Flugbenzine zeichnet sich durch eine hohe Oktanzahl, eine hohe Flüchtigkeit und einen geringen Gehalt an Schwefelverbindungen aus.

Flugbenzin, auch Flugottokraftstoff genannt, wurde von der WGT, verglichen mit Kerosin, nur in sehr geringen Mengen verwendet. Der Benzol-Gehalt im Flugbenzin ist meist höher als bei Benzin im Kfz. Als Additiv wird Ethylfluid, das aus Bleitetraethyl, 1,2-Dibrom- bzw. 1,2 Dichlorethan und p-Hydroxydiphenylamin besteht verwendet. Die bei der WGT vorkommenden Flugbenzin-Sorten sind B-70, B-91/115, B-95/130, B-100/130. Diese werden in UBA (1995) näher erläutert.

Das **Kerosin** (Düsenkraftstoffe für Turbinenmotoren) ist eine Sammelbezeichnung für die Fraktion zwischen Benzin und Dieselöl, die bei der Destillation von Erdöl anfällt. Darin sind gesättigte gerade und verzweigte Ketten von aliphatischen und zyklischen Kohlenwasserstoffen zwischen C_6 - bis C_{16} -Kohlenstoffatomen enthalten. Der Aromatenanteil liegt bei rund 15 – 25 % und der Höchstgehalt an Schwefel beträgt maximal 0,4 %. Das Kerosin enthält nicht so viele leichtflüchtige Anteile und ist kältestabil bis $-60 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Siedebereich befindet sich zwischen $175 - 325 \text{ }^\circ\text{C}$.

Kerosin dient als Kraftstoff für Kampfflugzeuge, Jäger und Hubschrauber mit Luftstrahltriebwerken und ist somit der für die überwiegende Zahl aller Flugzeuge verwendete Kraftstoff. Ferner diente Kerosin der WGT auch als Treibstoff für moderne Panzer (T-80) mit Luftstrahltriebwerken.

Kerosin besteht überwiegend aus (UBA, 1995):

• n- und iso-Alkanen (C_8 bis C_{16})	15 – 65 %
• Cycloalkanen	20 – 80 %
• Alkylaromate	15 – 30 %
• Benzol und Toluol (sind herstellungsbedingt nur in Spuren enthalten)	

Die gängigen Kerosin-Sorten sind T-1, TS-1, TS-1G (T-7), und RT. Nähere Erläuterungen zu den einzelnen Kerosin-Sorten sind UBA (1995) zu entnehmen.

2.2.1.2 Additive (Zusatzstoffe)

Additive sind Wirkstoffe, die dem Kraftstoff zugefügt werden, um zusätzlich gewünschte Eigenschaften zu erreichen oder unerwünschte zu unterdrücken. Besondere Bedeutung kommt den Additiven im Zusammenhang mit steigenden Umweltaanforderungen an Kraftstoffqualitäten zu. Die umweltpolitisch geforderte Verringerung ökologisch unerwünschter Kraftstoffkomponenten wie etwa Aromaten, die bereits im Rohöl enthalten sind, führt dazu, dass die Kraftstoffe auch einige günstige Eigenschaften für den Betrieb von Kraftfahrzeugen verlieren. Die erforderliche Kraftstoffqualität kann dann nur durch die Zugabe von Additiven erreicht werden, die die fehlenden Eigenschaften ersetzen. In Tab. 2.2-6 wird eine Übersicht über Kraftstoffadditive gegeben.

In Abhängigkeit vom Verwendungszweck des Kraftstoffs sind unterschiedliche Zusätze erforderlich. Diese Zusätze sind schon in sehr geringen Dosierung von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ bis 2 Vol.-% wirksam (Ullmann, 1995).

Antiklopfmittel sind Verbindungen zur Erhöhung der Klopfestigkeit der Kraftstoffe. Am häufigsten werden Bleialkyle, Metallcarbonyle und Methyltertiärbutylester (MTBE) eingesetzt.

Bleitetraethyl ist das häufigste eingesetzte Antiklopfmittel. In Flugbenzinen werden Antiklopfmittel auf Blei- und Manganbasis in Mischung verwendet. Die beim Verbrennen von Bleialkylen entstehenden Bleioxide werden durch sogenannte Scavenger (1,2-Dichlorethan und 1,2-Dibromethan) im verbleiten Benzin wieder entzogen (s. auch Antipreignitionsstoffe) (UBA, 1988).

Die Stoffe gegen Vergaservereisung werden in Tenside, die auch oberflächenaktive Substanzen (organische Stickstoff- und Phosphorverbindungen mit einer Dosierung von $2 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ Vol.-%) genannt werden, und den gefrierpunktniedrigenden Stoffe (ein- und mehrwertige Alkohole bei einer Dosierung von $2 \cdot 10^{-2}$ – 2 Vol.-%) eingeteilt.

Als Antioxidantien kommen aromatische Amine zur Anwendung. Die Konzentration beträgt zwischen $1 \cdot 10^{-3}$ und $1 \cdot 10^{-2}$ Gew.-%. Diese Zusätze werden eingesetzt, um additive und polymerisierende Prozesse, die die Olefine in den Kraftstoffen in Gegenwart von Sauerstoff einleiten können, zu verhindern.

Bereits kleinste Mengen (0,01 mg/l) an Metallen im Kraftstoff können katalytische Oxidationen einleiten, deshalb werden Metall-Deaktivatoren ($1 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ Gew.-%) eingesetzt, die die Metalle komplexieren.

Korrosionsinhibitoren sind Verbindungen, die Sauerstoff oder oberflächenaktive Substanzen abfangen. Die Dosis liegt im Bereich von 10 – 60 mg/l (ca. 1.000 kg pro 100 m³ Kraftstoff).

Die Antipreignitionsstoffe (Rückstandsumwandler) werden dem Kraftstoff zur Entfernung von Ablagerungen im Motor zugesetzt, so z.B. 1,2-Dibromethan (rund 20 – 35 % vom Antiklopfmittel).

Waschaktive Additive, sogenannte Detergentien, halten das Ansaugsystem des Motors sauberer und bauen vorhandene Ablagerungen ab. Oxidationsinhibitoren verhindern, dass Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff aus der Luft harzartige Verbindungen bilden.

Fließverbesserer beeinflussen das Kälteverhalten des Dieselmotorkraftstoffs positiv und sichern somit die Betriebssicherheit auch bei niedrigen Temperaturen.

Die Antischaum-Additive unterdrücken die Schaumbildung und ermöglichen so eine schnelle und saubere Betankung.

Methyltertiärbutylether (MTBE)

Methyltertiärbutylether (MTBE) wird in Nordamerika seit den 70er Jahren dem Benzin zugesetzt, um die Oktanzahl zu erhöhen und die Luftverschmutzung zu senken. MTBE ist wasserlöslich (ca. 50 g/l), wird mit Grundwasserfließgeschwindigkeit transportiert, ist schwer biologisch abbaubar und hat einen unangenehmen Geruch und Geschmack, sogar bei Konzentrationen von weniger als 100 µg/l (Happel et al., 1998).

Die toxische Wirkung von MTBE ist nur unzureichend untersucht, und es existieren nur wenige Daten über die potentielle Gefahr, die dieser Stoff für die Grundwasserressourcen darstellt.

In Europa existieren fast keine Daten zu MTBE-Konzentrationen in der Umwelt. Der weitverbreitete Einsatz von MTBE, seine physikalisch-chemischen Eigenschaften und die unzureichende biologische Abbaubarkeit machen diesen Stoff zu einem problematischen Grundwasserkontaminanten.

Auf Grund der geringen Produktionskosten, guten Mischbarkeit und hohen Verbrennungswerte ist MTBE die mit Abstand am häufigsten eingesetzte sauerstoffhaltige Verbindung in Benzin. In wesentlich geringeren Mengen werden andere Verbindungen, wie z.B. Ethanol und Methanol, verwendet. Um allerdings die in den USA gesetzlich geforderten zwei Massenprozent Sauerstoff im Benzin zu errei-

chen, müssen ungefähr 11 % MTBE (auf Volumenbasis oder ungefähr 10 % auf Massenbasis) zugemischt werden.

1996 wurden allein in den USA mehr als zehn Milliarden Liter MTBE dem Benzin zugemischt. Der erste dokumentierte Nachweis von MTBE in Grundwasser stammt von 1980 (Mckinnon & Dyksen, 1984), und ständig werden neue Schadensfälle bekannt. Der wohl spektakulärste Fall ist das Auftreten von MTBE in den Rohwasserbrunnen von Santa Monica (Kalifornien, USA), wo 1996 Konzentrationen von bis zu 600 µg/l zur Schließung der Hälfte der städtischen Trinkwasserversorgungsbrunnen geführt hat (Happel et al., 1998).

Das MTBE-Problem beschränkt sich allerdings nicht nur auf den nordamerikanischen Kontinent. Auch in Europa wird MTBE-haltiges Benzin vermarktet (DGMK 1993). Nach einer Untersuchung des Magazins Öko-Test wurde MTBE im Benzin von allen neunzehn getesteten Tankstellen festgestellt (3 bis 14,1 Massen-% mit einem Mittelwert von 9 %; ÖKO-TEST, 1998).

Damit stellt sich die Frage, ob MTBE in Europa nur deshalb so selten im Grundwasser festgestellt wird, weil es nicht routinemäßig gemessen wird.

Bleitetraethyl (Tetraethylblei)

Das Additiv Bleitetraethyl ist neben den anderen verwendeten Antiklopfmitteln (z.B. Metallcarbonyl, MTBE) das am meisten eingesetzte Antiklopfmittel.

Aufgrund der relativ hohen Flüchtigkeit des Bleitetraethyls stellt während der Produktion die Atmosphäre das bevorzugt beeinträchtigte Kompartiment dar.

Beim Eindringen in den Untergrund werden bleiorganische Verbindungen vor allem an organische und bindige Materialien sorbiert. Der Abbau von Bleitetraethyl erfolgt unter Reaktion mit OH⁻-Radikalen nach folgendem Abbauschema (Stoffbericht des UBA 113, 1994):

Im Beisein von Eisen wird der Abbau von Bleitetraethyl begünstigt.

Die Abbauprodukte, Tri- und Dialkylbleisalze, sind wesentlich besser löslich (und toxischer) als der Ausgangsstoff wie nachfolgender Vergleich zeigt:

Löslichkeiten:

Bleitetraethyl:	0,12 mg/l	(= 0,076 mg/l Pb)
Triethylbleisalze:	> 20 g/l	(= ca. 15 g/l Pb)

Während Bleitetraethyl besonders für die Gasphase (auch bei der Sanierung) als Gefahr anzusehen ist, stellen die Abbauprodukte insbesondere für den Transferpfad Boden – Schichtenwasser (Grundwasser) – Gräben – Pflanze – Tier – Mensch aufgrund der hohen Toxizität eine akute Gefahr dar.

Im Stoffbericht des Bundesumweltamtes 130 (UBA, 1994) werden folgende Hintergrundwerte unbelasteter Umweltkompartimente an Blei genannt:

Grundwasser:	1 – 7 µg/l
Fließgewässer:	0,4 – 1,7 µg/l
Sedimente der Fließgewässer:	12 – 50 mg/l Trockensubstanz
Böden:	40 mg/kg Trockensubstanz

Für nähere Erläuterungen zu Bleitetraethyl wird auf den Stoffbericht 113 des Umweltbundesamtes (UBA, 1994) verwiesen.

Tab. 2.2-6: Übersicht über Kraftstoffadditive mit Zuordnung von Inhaltsstoffen und Gehaltsangaben

Additive		
Kraftstoffadditive (Anteile in den Kraftstoffen 1×10^{-4} bis 2 Vol.-%)		
Bezeichnung	Inhaltsstoffe	Gehalt
Antiklopfmittel	Bleialkyle (<i>Tetraethylblei</i> , Tetramethylblei); Metallcarbonyle auf Eisen-, Nickel-, Kobalt- und Manganbasis (Nickeltetracarbonyl); 1,2-Dibromethan und 1,2-Dichlorethan (ab 1960), MTBE (Methyltertiärbutylether)	
Stoffe gegen Vergaservereinsung	Oberflächenaktive organische Phosphor- und Stickstoffverbindungen (Polybutenamine, Polyisobutylenamine, -succinimide, Glycerin, Glykolester); gefrierpunkterniedrigende (Alkohole – Isopropenol, Glycerin, Glykol)	2·10 ⁻³ bis 1·10 ⁻² Vol.-% 2·10 ⁻² bis 2 Vol.-%
Antioxidantien	Derivate des Aminophenols (p-Aminophenol), Aminderivate (Phenylendiamin, Naphthylamin), sterisch gehindertes Phenol	1·10 ⁻³ bis 1·10 ⁻² Ma.-%
Metall-Deaktivatoren (Bindung von Kupferkomplexen)	Salicylamino-, Salicylaldehydderivate (Komplexbildner)	1·10 ⁻⁴ bis 1·10 ⁻³ Ma.-%
Korrosionsinhibitoren	Ölsäureamide, Petroleumsulfonate und -phosphate (Alkylaminophosphat), Hydrazin	10 - 60 mg/l
Antipreignitionsstoffe (Rückstandsumwandler)	Organische Verbindungen auf Phosphor- und Borbasis (Trikresylphosphat, Trikresylphosphit, Kresyldiphenolphosphat, Trimethylphosphat, Trichlorethylphosphat, 1,2-Dibrommethan, Ester der Bor- und Borinsäure)	z.B. 1,2-Dibrommethan 20 - 35 % vom Antiklopfmittel
Farbstoffe	Anthracchinon- und AZO-Verbindungen	3 - 6 ppm
Zündbeschleuniger für Dieseldieselmotoren	Amylnitrit, Amylnitrat, Nitrobenzol	
Fließverbesserer für Dieseldieselmotoren	Polyolefine, chlorierte Polyethylene, Säureamide, Ethylen-/Propylen-Mischpolymerisate, Copolymere aus Ethylen und Vinylacetat, Polymethacrylat, alkylierte Naphthaline	

Schmierstoffadditive

Schmierstoffadditive können unterschieden werden in:

- Oxidationsinhibitoren
- Metalldesaktivatoren,
- Viskositätsverbesserer,
- Stockpunkterniedriger,
- Dispersants/Detergentien,
- EP-Additive und sonstige.

Abbildung 2.2-1 zeigt die Inhaltsstoffe der genannten Additive von Schmierölen.

2.2.1.3 Schmierstoffe

Motorenöle

Motorenöle gehören wie Schmieröle zur Gruppe der Schmierstoffe. Sie haben die Aufgabe, Reibung und Verschleiß an Festkörpern zu vermindern. Reibungsvorgänge sind sehr komplex, sie laufen an sich drehenden oder gleitenden Teilen unter geringen oder hohem Druck, der oft pulsierend auftritt. Motorenöle müssen den jeweiligen Beanspruchungen gerecht werden, wofür ihre Viskosität die wichtigste Eigenschaft ist. Auch wenn starke Temperaturschwankungen auftreten, wie in Motoren, muss die Schmierfähigkeit erhalten bleiben. Durch Zusätze (Additive) lässt sich die Schmierfähigkeit optimieren. Beispiele für verbreitete Additive sind der Abbildung 2.2-1 zu entnehmen.

Schmierstoffe gehören zu den wichtigsten Hilfsstoffen der Technik. Sie werden in fast allen Bereichen verwendet. Fast die Hälfte des Verbrauchs in der Bundesrepublik entfiel 1987 auf Motorenöle (Tab. 2.2-7).

Abb. 2.2-1: **Verbreitete Additive von Schmierölen (Zeschmann et al., 1993)**

Verbreitete Additive von Schmierölen	
<p>1. Oxidationsinhibitoren (Antioxidantien) a) Versch. Schwefelverbindungen (z.B. Thiophenole, Schwefel) b) Zink - (und Barium-) dialkyldithiophosphate $Zn(S_2P(OR)_2)_2$ (R = Hexyl, Octyl) c) Zink- (und Calcium-) dithiocarbamate $Zn(S_2CNR_2)_2$ d) Sterisch gehinderte Phenole, z.B. Ionol (WGK 1) e) Aromatische Amine, z.B. Diphenylamin (WGK 3)</p> <p>2. Metalldesaktivatoren N-Salicylidendiethylamin</p> <p>3. VI-Verbesserer Lineare Polymere wie - Polyolefine (z.B. Polyisobuten) - Polymethacrylate - Butadien/Styrol-Kopolymere</p> <p>4. Stockpunktserniedriger a) Polymethacrylate mit langen Seitenketten (0,1 - 0,5%) b) Bicyclische Aromaten mit langen Seitenketten</p> <p>5. Reibwertverminderer Fettsäuren, Fettsäureester, Fettsäureamide, Fettamine</p> <p>6. Dispersants / Detergentien a) Ca-/Mg-sulfonate (basische) z.B. Petrolsulfonate b) Ca-/Zn-phenolate und -phenolatsulfide c) Phosphate, Thiophosphate, Phosphonate d) Polyisobutenylbernsteinsäure-Derivate e) Mischpolymere (z.B. Methacrylat/Fumarat)</p> <p>7. EP-Additive (Hochdruckzusätze) a) Geschwefelte und chlorgeschwefelte ungesättigte Öle (Rüböl, Sojaöl) b) Chlorparaffine (Gehalt im Öl 1 - 2% Chlor möglich)</p>	<p>c) Zinkdithiophosphate, - thiophosphonate (oft in Mischzusätzen) d) Phosphorsäureester wie Tributylphosphat (WGK 2) e) Festschmierstoffe wie MoS_2</p> <p>8. Schaumverhütungsmittel Siliconöle 1 - 10 mg/l</p> <p>9. Emulgatoren Ionogene und nichtionogene Tenside (Petrolsulfonate, quaternäre Ammoniumsalze, Tenside auf Polyglycolbasis) -WGK 2</p> <p>10. Korrosionsinhibitoren a) Fettamine, Fettsäureamide (z.B. N-Acylsarcosin) b) Phosphorsäure- und Thiophosphorsäurederivate c) Petrolsulfonate und Naphthenate (meist Ca-Salze) d) Dicyclohexylammoniumnitrit $Cy_2 NH_2^+ NO_2^-$ e) Benzotriazole</p> <p>11. Haftverbesserer Polyisobutene</p> <p>12. Sonstige - Azofarbstoffe - Geruchsüberdecker (Fichtenöl, Citronenöl) - Konservierungsmittel</p>

Tab. 2.2-7: **Verwendung von Schmierstoffen und Verbrauch in der BRD 1987 (Herbst & Wienke, 1988) (100 % = 1,14 Mio. t)**

Verwendungsart	verbrauchte Menge in Gew.-%
Motorenöle	45,4
Maschinenöle	18,2
Getriebeöle	9,1
Metallbearbeitungsöle	9,1
Spindelöle	9,1
sonstige Verwendung	9,1

Schmieröle

Schmieröle sind hochsiedende (330 – 600°C) Kohlenwasserstoffgemische mit Kettenlängen von C_{19} – C_{44} . Die n-Alkane sind entsprechend einer möglichen Vorbehandlung (z.B. Entparaffinierung) unterschiedlich stark vertreten. Alle Stoffklassen, wie Alkane, Cycloalkane, Alkylbenzole, -naphthaline, -phenanthrene und -anthracene zeigen eine symmetrische C-Verteilung mit einem Maximum, das abhängig ist vom jeweiligen Siedebereich.

Der Gehalt an mehrkernigen Aromaten ist sehr unterschiedlich und reicht von < 1 ppm (raffinierte Destillate) über 1 – 3 ppm (raffinierte Destillate/additivierte Fertigöle) bis zu 300 ppm bei Schmieröldestillatschnitten.

Schmieröle können als Beimengungen PAK, PCB und gelegentlich PCDD/PCDF enthalten. Die Konsistenz der Schmieröle bei 20 °C ist dickflüssig bis fest (DIN Taschenbuch).

Es werden folgende Öle auf folgender Grundlage unterschieden:

- *Paraffinbasierte Öle* bestehen aus gerad- und verzweigt-kettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, deren Aromatengehalt niedrig ist.
- *Naphthen- und asphaltbasierte Öle* sind reicher an naphthenischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Die Anforderungen an Schmieröle sind u.a. in den Normen DIN 51 501 bis DIN 51 525 festgelegt.

Schmieröle enthalten zur Erzielung technischer Eigenschaften komplexe Additivpakete (z.T. bis zu 40 %) Diese Zusatzstoffe können rein organischer oder metallorganischer Natur sein aber auch phosphor-, chlor-, stickstoff- und schwefelhaltige organische Verbindungen darstellen. Auch kann es sich um rein anorganische Zusätze handeln. Die folgenden aufgeführten Additive des Schmieröls haben sich als gesundheitsgefährdend erwiesen, sind aber in ihrer Verwendung heute schon weitgehend eingestellt:

- Bleiverbindungen (Bleinaphthen)
- Natriumnitrit und Amine (Diethanolamin)
- Natriummercaptopbenzthiazol
- Biozide (Formaldehyd)
- Dithiophosphate, Calciumphenolate, Petroleumsulfonate

Solche „legierten“ Öle lassen sich bezüglich ihrer toxikologischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften kaum mehr mit den „unlegierten“ Grundölen vergleichen. Aufgrund ihrer teilweisen guten Wasserlöslichkeit und emulgierenden Wirkung sowie ihrer Toxizität können die Additive das Grundwassergefährdungspotenzial eines Schmieröls erheblich beeinflussen.

2.2.1.4 Betriebsstoffe

Tabelle 2.2-8 gibt einen Überblick über sonstige Betriebsmittel der Mineralölbranche.

Tab. 2.2-8: Übersicht über Betriebsmittel mit Zuordnung von Inhalts-/Einzelstoffen

Betriebsmittel		
Bezeichnung	Inhaltsstoffe	Bemerkung
Gruppenbezeichnung		
Bremsflüssigkeit	Mischung auf Glykolbasis	Wechsel von Brems-schläuchen
Alterungsschutzmittel	Borax, Phosphate, Sorbit- und Pyrrolidon-derivate, Triäthanolamin, p-Phenylendiamin	
Schmierstoffe für Bremsen	Rizinusöl oder Produkte mit Glykolen	
Akkusäure	Schwefelsäure	Batteriewartung
Kaltreiniger zur Entfettung (Waschanlage)	Tetrachlorethen, Trichlorethen, Waschbenzin, 1,1,1-Trichlorethan, Petroleum, Motorenöl, Getriebeöl, Hydrauliköl	ins Wasser über Schlammfang, bei nicht ausreichend versiegelten Flächen
Kühlflüssigkeit	Glykol, Ethanol, i-Propanol, Mischung aus Methanol	
Hydrauliköle	PCB-haltig	Transportverluste
Reinigungsmittel	Schaumfix, Petroleum, Trichlorethylen	Wartung und Reparatur bei Entfettung und Reinigung
Sonstige	Bitumen, Bleimennige, Lacke, Zinkfarbe, Spachtelmassen, Harze	Karosseriearbeiten, Lackierarbeiten

Im Folgenden werden die Betriebsstoffe Heizöl, Bitumen und Altöl noch näher betrachtet.

Heizöl (Schweres) und Bitumen sowie Wachse

Heizöl aus Rohöl wird in zwei Sorten unterteilt: leichtes Heizöl (Heizöl EL; siehe Kap. 2.2.1.1) und schweres Heizöl (Heizöl S). Die Qualitätsanforderungen für Heizöl sind in der DIN 51603 niedergelegt. Leichtes Heizöl, das wie Dieselkraftstoff zur Gruppe der Mitteldestillate gehört, siedet zwischen 200 °C und 360 °C und kann ohne Vorwärmung in Öfen, Zentralheizungen und industriellen Feuerungsanlagen verbrannt werden.

Schweres Heizöl muss dagegen für Transport und Verbrennung vorgewärmt werden. Schweres Heizöl und vor allem Bitumen sowie Wachse dringen wegen ihrer festen Konsistenz bei Umgebungstemperatur kaum oder gar nicht in den Boden ein.

Als Bitumen werden die Rohölbestandteile bezeichnet, die nicht verdampfbar (nicht destillierbar) sind. Bitumen ist das Bodenprodukt der Vakuumdestillation bei Verarbeitung von naphthen- oder gemischt-basischen Rohölen.

Bitumen ist ein hochmolekulares Kohlenwasserstoffgemisch, bestehend aus Paraffinen, Cycloparaffinen (Naphthenen), polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) bzw. Harzen. In Gegenwart von Benzin, Diesel, Kerosin oder Lösungsmitteln löst sich Bitumen auf, so dass die genannten Inhaltsstoffe freigesetzt werden können (UBA, 1995).

Es können verschiedenste Sorten erzeugt werden, die sich vor allem in ihrer Härte und ihrem temperaturabhängigen Erweichungsverhalten unterscheiden. Letztlich besteht die Möglichkeit, durch Zugabe von Additiven besondere Eigenschaften zu erzielen. Die Anforderungen an Bitumen sind in DIN 1995 festgelegt.

Bitumen findet Verwendung im Straßen- und Wasserbau sowie für Dachpappen und Isolierungen.

Altöl

Ist das Schmieröl für den vorgesehenen Einsatzzweck nicht mehr geeignet, wird es zum Altöl. Gebrauchte Motoröle, Maschinen-, Getriebe- und Metallbearbeitungsöle stellen den überwiegenden Anteil an anfallenden Altölmengen dar.

Das Altöl enthält neben den Additiven des Schmieröls, die bei seinem Einsatz in großer Zahl aufgenommenen Fremdstoffe (Metallabrieb, Plastikteilchen, Ruß). Daneben wurden Altöle in der Vergangenheit mit hochchlorierten synthetischen Ölen vermischt. Vor allem polychlorierte Biphenyle (PCB) wurden wegen ihrer guten dielektrischen Eigenschaften und Unbrennbarkeit zusammen mit Tri/Tetrachlorbenzol in Transformatoren, Kondensatoren und Untertage-Hydraulikanlagen eingesetzt und bei ihrer Entsorgung mit Altöl vermischt. Dabei gelangen die bei Temperaturen zwischen 500 – 800 °C aus PCB entstehenden polychlorierten Dibenzofurane (PCBF) und polychlorierten Dibenzodioxine (PCDD) mit in das Altöl.

Weiterhin wurde Altöl, in der Vergangenheit vor allem in Kfz-Werkstätten, mit verschiedenen Lösemitteln (Waschbenzin, Chlorkohlenwasserstoffen (LCKW)) vermischt. Von besonderer Bedeutung sind hier Trichlorethen und Tetrachlorethen.

Eine weitere typische Stoffgruppe in Altölen sind die PAK. Die PAK-Gehalte in Motorölen steigen während des Gebrauchs an. Der durchschnittliche Gehalt am Benzo(a)pyren bei einem Ottomotorenöl kann von 0,045 mg/kg beim Frischöl auf 242 mg/kg nach 10.000 km Fahrstrecke ansteigen (Möller, 1988).

Mögliche Nebenbestandteile in Altölen sind auch die schwerflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe SHKW (Chlorparaffine und andere organische Halogenverbindungen), Alkylphenole, Sulfonate, Metallpartikel (Pb, Ni, Cu, Zn), Bleiverbindungen und oxidierte Schmierstoffkomponenten.

Aufgrund dieser vielen, teilweise toxischen Bestandteile, zählt das Altöl nach dem WHG zu den wassergefährdenden Stoffen.

2.2.2 Zuordnung der Stoff- und Produktgruppen zu branchentypischen Verursachergruppen

In Tabelle 2.2-9 sind die wichtigsten Branchen zusammengestellt, die Mineralölprodukte verarbeiten, lagern bzw. die Umgang mit Mineralölkohlenwasserstoffen haben.

Tab. 2.2-9: Auflistung der Stoffgruppen und Einzelstoffe verschiedener Branchen

Bezeichnung	Stoffgruppen	Einzelstoffe/ Beispiele
Raffinerie		
Rohöl	n-Alkane, iso-Alkane, Cycloalkane, Alkylbenzole, Alkyl-naphthaline und alkylierte PAK, in geringen Mengen olefinische Komponenten, isoprenoide Verbindungen im Bereich von C ₁₄ bis C ₂₅	Mindestens 500 bekannte, wahrscheinlich aber weitaus mehr als 1.000 bisher noch nicht genau identifizierten unterschiedlich zusammengesetzten Kohlenwasserstoff-Verbindungen
Vergaserkraftstoff (VK)	komplexe Gemische von rund 150 Kohlenwasserstoffe mit Kettenlängen zw. C ₅ und C ₁₂ , Alkane dominieren gegenüber Alkenen, aromatische Verbindungen, C ₉ -Aromaten und höher alkylierte Benzole,	2-Methylpropan, -butan, -pentan, -hexan, n-Butan, n-Pentan, n-Hexan, n-Oktan, 3-Methylpentan, 3-Methylhexan Cyclopentan, BTEX, Propylbenzol, 2-Methyl-2buten, Methylcyclopentan, Trimethylbenzol u. Isomere, ...
- Additive	siehe Tabelle 2.2-6	
Dieselmotorkraftstoff (DK)	komplexe Gemische mit Kettenlängen von etwa C ₉ bis C ₂₆ , Alkane (vorwiegend n-Alkane), Cycloalkane und Aromaten	Maximum n-Alkane bei C ₁₂ bis C ₁₆ , Cyclopentan, Methylcyclopentan, BTEX, Indan, Tetralin, Naphthaline, Alkyl-naphthaline, Di- und Triaromaten, Diphenyle, Fluorene ...
Flüssiggase	Gemisch aus Alkanen	Propan und Butan
Leichtes Heizöl (EL)	komplexe Gemische mit Kettenlängen von etwa C ₉ bis C ₂₆ , Alkane (vorwiegend n-Alkane), Cycloalkane und Aromaten, Copolymere (Fließverbesserer), Farbstoff (Furfurol)	
schweres Heizöl (S)	komplexe Gemische; paraffinische, naphthenische und aromatische KW	Hauptsächlich gesättigte KW, ein- bis vierkernige Alkylaromaten
Schmieröle/ Schmierstoffe	Kohlenwasserstoffgemische mit Kettenlängen von C ₁₉ bis C ₄₄ , Paraffine, Cycloalkane, Alkylbenzole, Alkyl-naphthaline, Alkylphenanthrene, Alkylanthracene, Aromaten, Beimengungen von PAK's, PCB und PCDD/PCDF möglich	n-Hexan, n-Oktan, i-Hexan, Cyclohexan, BTEX, Naphthalin, ...
• paraffinische Öle	gerad- und verzweigt-kettige aliphatische Kohlenwasserstoffe, niedriger Aromatenanteil	
• naphthen- und asphaltbasierte Öle	sind reicher an naphthenischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen	
• Additivpakete	siehe Abbildung 2.2-1	
Tanklager		
	siehe bei Stoffgruppen der (VK), (DK), Flüssiggase, Heizöl (EL)/(S), Schmierstoffe, Schmieröle unter der Branche Raffinerie	Siehe bei Einzelstoffe der (VK), (DK), Flüssiggase, Heizöl (EL)/(S), Schmierstoffe, Schmieröle
Tankstelle		
• Kraftstoffe	siehe unter Vergaserkraftstoff (VK), Dieselmotorkraftstoff (DK)	Siehe bei Einzelstoffe der (VK), (DK)
• Betriebsmittel	siehe Tabelle 2.2-7	
Flugplätze		
• Flugbenzin für Ottomotoren	Isoparaffine, Crackbenzine, Aromaten	Anti-icing-Mittel (Ethylenglykol; Methanol)
• Kerosin für Turbinenmotoren	Fractionen zwischen VK und DK, Paraffine, iso-Alkane und Cycloalkane (Kettenlänge C ₆ bis C ₁₆)	Anti-icing-Mittel (Ethylenglykol; Methanol)

Fachinformationen zur Altlastenbearbeitung im Land Brandenburg - Nr. 6 -

Bezeichnung	Stoffgruppen	Einzelstoffe/ Beispiele
Reparaturbetriebe		
• Betriebsmittel	siehe Tabelle 2.2-7	
Umschlagplätze		
	siehe bei Stoffgruppen der (VK), (DK), Flüssiggase, Heizöl (EL)/(S), Schmierstoffe, Schmieröle unter der Branche Raffinerie	Siehe bei Einzelstoffe der (VK), (DK), Flüssiggase, Heizöl (EL)/(S), Schmierstoffe, Schmieröle
Weitere Branchen	definierte Stoffe und Stoffgruppen	Unspezifische Stoffgemische
Energiewirtschaft auf Braunkohlebasis		
Verfüllung aufgelassener Tagebaue (Restlöcher) als Restlochverwertung (Nebenbetrieb)	Abfallschwefelsäure, Arsen, chrom- und quecksilberhaltige Schlämme, Schwefelkohlenstoff, Eisenhydroxidschlamm, Fettsäuren, <i>leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe</i> , Ligninsulfonsäuren, Phenol, Sulfitablaugen, Zinksalze	Asbestzementbruch, Asche und Schlacke aus Rohbraunkohleverbrennung und Druckgaswerken, Bauschutt (asbesthaltig), Galvanikschlämme, Gemisch von Industrieschlämmen und Fäkalien, <i>Kraftstoffprodukte</i> , Gießereirückstände, Polyethylenabfälle, <i>Teer- und Destillationsrückstände</i> , Säureteere und -harze
Chemie		
	Das umweltrelevante Schadstoffspektrum ist nur über die Produktpalette einer chemischen Fabrik aufzuschlüsseln. Grundchemikalien: Anorg. Säuren/Laugen, org. Lösungsmittel (<i>BTEX, CKW</i> u.a.m.)	Vielfältigste chemische Rückstände und Abfallstoffe
Carbochemie auf Braunkohlebasis:		
• Braunkohleverkokung und -verschmelzung, Teerverarbeitungswerke ohne Hydrierung	Arsen, Benzol, Blei, Cadmium, Chrom, <i>BTEX</i> , Kresole, Kupfer, LHKW, Nickel, Phenolverbindungen, PAK und Heterozyklen, Quecksilber, Zink	Abschwaden, <i>Mineralöle, Öle</i> , Ruß und <i>Teere (enthalten Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole, Methylstyrol, Benzofuran, Dicyclopentadien)</i>
• Hydrier- und Reformierwerke	<i>C₆ – C₈-Aromaten, Benzol und homologe Aromaten</i> , Bicyclopentadien, Vinylaromaten	Abschwaden, Asphalt, <i>Bitumen</i> , Bleicherden, Säureteere und -harze, nickelhaltige Katalysatorrückstände, Koksschlacken, <i>Mineralöle, Schweröle</i>
Organische Synthesechemie		
• Petrochemie	<i>C₆ – C₈-Aromaten</i> , Quecksilber-, Vanadium(V)- und Nickeloxide und -porphyrine	Altkatalysatoren, <i>Bitumen, Kraftstoffe, div. Ölfraktionen, (öhlhaltige) Salzlösungen</i>
Maschinenbau und spanende Fertigung		
	LHKW (z.B. Trichlorethylen, Perchlorethylen), schwermetallhaltige Farben (Mennige, Bleichromat, Bleisulfat, Berliner Blau in Chromgrün), N-Nitroverbindungen, PCDD(F)	<i>Bohr- und Schneideöl</i> (enthalten Nitroaromaten, Mineralöle, Kohleöle, Alkylsulfonsäuren), Korrosionsinhibitoren (auf der Basis von Triethanolaminooleaten, Alkylsulfonaten, und Alkylphenoloxethylaten) und pentachlorbiphenyl(PCB)-haltige Hydrauliköle, Altformsand und Schlacken (Arsen, Antimon, Blei, Cadmium, Fluoride), <i>Schmierstoffe</i> (enthalten Metallseifen)
Straßenfahrzeugbau		
	Phenol und Phenolharze, PCB	Schadstoffe des Maschinenbaus und der Oberflächenveredlung sowie <i>Kraftstoffe und Mineralöle</i> , Kühlflüssigkeiten auf Ethylenglycol-Basis, <i>Schmierfette</i>
Waggon- und Schiffbauindustrie		
	FCKW, <i>leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe</i>	für die metallverarbeitende Industrie allgemein charakteristische Schadstoffe sowie spezielle Antifouling-Anstriche auf der Basis von Kupferpulver und zinnorganischen Verbindungen, bleihaltige Rost-

Bezeichnung	Stoffgruppen	Einzelstoffe/ Beispiele
		schutzfarben
Reparaturbetriebe für Straßen-, Schienen- und landwirtschaftliche Fahrzeuge		
	Metalle, Schwermetalle (Legierungselemente), <i>BTX, CKW (Reinigungsmittel), Benzin, Diesel, Fette, PCB, PAK (Schmier-, Hydrauliköle), Ölhaltige Rückstände, (Aufnahmemittel, Putzlumpen), Altöle, Metallabfälle (z.T. schwermetall- und/oder ölhaltig)</i> Schwefelsäure, Phosphorsäure (Rostumwandler), Chromate (Lackpigmente)	für die metallverarbeitende Industrie allgemein charakteristische Schadstoffe sowie sämtliche Betriebsflüssigkeiten der reparierten Fahrzeuge: <i>Diesekraftstoff, Vergaserkraftstoff, Ethylenglycol</i> aus Kühlerflüssigkeiten, FCKW, Kalilauge, <i>Schmieröle</i> und -fette, bleihaltige Schwefelsäure, Farben und ihre Lösungsmittel
Farben- und Leimindustrie		
	<i>Benzinkohlenwasserstoffe</i> , blei-, chrom- und kupferhaltige Farben (z.B. Bleichromat, Bleisulfat, Berliner Blau, Mennige), Epoxidharze, Formaldehyd, LHKW, Phenol- und Phosphorsäure, Polyacrylate, Polyvinylacetat, <i>Xylole</i> , zinnorganische Verbindungen, Schwermetalle, -verbindungen (Farbpigmente) <i>BTEX, CKW, (Lösungsmittel)</i> Farb- und Lackschlämme	Kleisterstoffe, Klebkomponenten, Stabilisatoren, Emulgatoren
Druckindustrie		
	Schwermetalle, -verbindungen (Ätzrückstände aus der Druckformherstellung, Farbpigmente, Reprofilme), Cyanide (Härtungsmittel), Säuren, Laugen, <i>BTEX, CKW, Benzine, Glykole</i> (Lösungsmittel), Druckfarben (Azofarbstoffe u.a.m.), Fotoentwickler, Fotoentwicklungs-, -fixier und Härtungsbäder / Metallätzkonzentrate / Putzmittel, Adsorptionsmittel (lösungsmittelhaltig) / Druckfarbenrückstände Antimon, Arsen und Blei aus dem Letternmetall, <i>Toluol</i>	Farbstoffe, Pigmente, <i>Lösemittel (vor allem Toluol)</i> , Terpenkohlenwasserstoffe, Ruß (PAK)
Landwirtschaft		
• Landwirtschaftliche Betriebe	<i>Xylole</i> , Pflanzenschutzmittel (PSM)	vgl. Maschinenbau, Reparaturwerkstätten; Asche, <i>Dieselöl</i> , Kalkschlamm

Kursiv geschrieben: relevante Stoffe im Rahmen der Betrachtungen

Nachfolgend werden ergänzende Bemerkungen zu den einzelnen Branchen gemacht.

2.2.2.1 Raffinerie

Raffinerie sind Verarbeitungsanlagen, in denen aus Rohöl marktgängige Mineralölprodukte hergestellt werden.

Es gibt reine Kraft- und Brennstoff-Raffinerien, sogenannte Hydroskimming-Anlagen, die im Wesentlichen nur Otto- und Diesekraftstoffe sowie leichtes und schweres Heizöl liefern. Hydroskimming-Raffinerien sind in den vergangenen Jahren weitgehend in Vollraffinerien umgewandelt (durch Zubau von Konversionsanlagen) oder stillgelegt worden.

Vollraffinerien haben ein sehr umfangreiches Produktionsprogramm, das neben Kraft und Brennstoffen auch Flüssiggas (Propan, Butan u.a.), petrochemische Rohstoffe, Spezial- und Testbenzine, Düsentreibstoff, Schmierstoffe, Paraffine, Bitumen usw. umfasst. Daneben gibt es Spezialraffinerien, die z.B. Schmierstoffe herstellen oder gebrauchte Schmierstoffe (Altöl) aufarbeiten.

In Brandenburg stellt das PCK Schwedt eine typische Vollraffinerie mit der gesamten Produktpalette an Mineralölprodukten dar.

2.2.2.2 Tanklager

Bei Tanklagern können verschiedene Nutzungsbereiche unterschieden werden, die in Bezug auf ihr Kontaminationsprofil sehr differenziert betrachtet werden müssen. Bestimmend für die Umweltrelevanz ist der eigentliche Lagerbereich, der wesentlichen Einfluss auf die Stoffflüsse ausübte. Darüber hinaus existieren folgende Teilbereiche in denen Tanklager allgemein aufgeschlüsselt werden können (UBA, 1995):

- Wohn- und Dienstgebäude,
- Kraftfahrzeug- und Technikpark,
- Versorgungseinrichtungen,
- Einrichtungen der Abwasserentsorgung und Abfallbeseitigung,
- Verkehrsflächen,
- Sicherheitsbereiche und Wachanlagen.

Im Folgenden wird wegen ihrer Bedeutung näher auf den *Tanklagerbereich*, den *Kraftfahrzeug- und Technikpark* sowie auf die Einrichtungen der *Abwasserentsorgung und Abfallbeseitigung* eingegangen.

Lagerbereich

Tanklager variieren sowohl hinsichtlich ihres Flächenbedarfs als auch hinsichtlich der Anzahl an Tanks erheblich. Die Tanks wurden je nach Art der gelagerten Betriebsstoffe in Tankgruppen zusammengestellt. Es gibt Tanklager mit weniger als 100 Tanks, jedoch auch solche, in denen verschiedene Mineralölprodukte und andere Stoffe in über 1.000 Tanks gelagert wurden.

Infrastruktur der Lagerbereiche/mögliche Kontaminationsorte:

- Pipelines,
- Pumpstationen,
- Tanks für Treibstoffe, Schmierstoffe, Altöl,
- Fasslager,
- Tanks für Lösungsmittel und Chemikalien,
- Umschlagplätze,
- Verbindungsleitungen zwischen den Tanks.

Gelagert wurden vor allem Benzin, Dieselkraftstoffe, Kerosin und vereinzelt auch Flugbenzin. Tanks für Lösungsmittel, Frostschutzmittel (Anti-icing-Mittel) oder Raketentreibstoffe befinden sich meist in extra abgetrennten Bereichen. Schmierstoffe wurden häufig in Fasslagern innerhalb von Lagergebäuden aufbewahrt, größere Mengen wurden auch in Tanks gelagert und erst bei Bedarf in kleinere Fässer umgefüllt. Altöl wurde ebenfalls in Tanks zwischengelagert und für eine Wiederverwertung an Raffinerien weitergegeben.

Der eigentliche Tanklagerbereich stellt ein erhebliches Verdachtspotenzial für Betriebskontaminationen dar. Die technische Ausstattung der Betriebsstofftanks war von sehr einfacher Natur. Die Tanks waren teilweise mit bzw. ohne Auffangwannen versehen. Sie sind zum Teil oberirdisch erbaut, teilweise aber auch mit Erde angeschüttet oder ganz in den Boden eingelassen. Da generell keine doppelwandigen Tanks verwendet wurden und die Isolationsanstriche nur aus einfachen Bitumenanstrichen bestehen, kam es häufig zu Tankkorrosionen und Leckagen (UBA, 1995).

Kraftfahrzeug- und Technikpark

Da die Betriebsstoffe vielfach aus den Tanklagern mittels Tankfahrzeugen zu den Betankungsstellen transportiert wurden, gehörte teilweise ein umfangreicher Kraftfahrzeug- und Technikpark zu den Einrichtungen eines Tanklagers.

Neben den Reinigungs-, Wartung- und Reparaturarbeiten erfolgte auf diesen Bereichen auch die Betankung von PKW und LKW. Auf diesen Arealen haben erhebliche Stoffflüsse und Kontaminationen durch Betriebsstoffe stattgefunden, so dass sich eine mittlere, teilweise auch hohe Umweltrelevanz ergibt. Der Bereich der Kraftstoffparks stellt somit auch auf Tanklagerliegenschaften einen Kontaminationsschwerpunkt vor allem für Betriebsstoffe dar. Es ist mit Einträgen von Schmierstoffen, Treibstoff-

fen, Altölen, Reinigungsmitteln und Lösungsmitteln in den Boden bzw. unter bestimmten hydrogeologischen Bedingungen auch ins Grundwasser zu rechnen (UBA, 1995).

Abwasserentsorgung und Abfallbeseitigung

Auf den Einrichtungen zur Abfallbeseitigung von Tanklagern sind vielfach Altlastverdachtsflächen vorgefunden worden. Aufgrund der häufig stadtfernen Lage von Tanklagern und der unzureichenden kommunalen Entsorgungssysteme wurde die Abfallbeseitigung in hohem Maße über ungeordnete Ablagerungen, Vergrabungen und geschobene Flächen durchgeführt. Neben den üblicherweise häufig vorkommenden wenig umweltrelevanten mineralischen Abfällen und Schrott, führten große Mengen an verkippten Mineralölprodukten zu hohen Kontaminationen des Bodens und teilweise auch des Grundwassers.

Die Situation bei der Abwasserentsorgung gestaltet sich ähnlich. Abwässer können auf Tanklagern insbesondere dann eine besondere Rolle spielen, wenn aufgrund von Verkipptungen sowie von Betriebsstoffverlusten im Rahmen der Umschlagprozesse Mineralölprodukte in das Kanalsystem gelangt sind. Wegen unzureichender Kanalisation (veraltet/nicht funktionierend) und Kläranlagen (veraltet) ist davon auszugehen, dass Einträge in die Schutzgüter Boden und Grundwasser sowie in die Vorflut stattgefunden haben. Als Verdachtsschwerpunkte auf Kontaminationen sind besonders die Grabensysteme, die Einlaufschächte der Kanalisation sowie generell die Kanalschächte des Abwassersystems festzuhalten (UBA, 1995).

2.2.2.3 Tankstellen (Diesel- / Ottokraftstoffe)

An Tankstellen ist vor allem an folgenden Bereichen mit potenziellen MKW-Schäden zu rechnen.

Dazu zählen die freistehenden technologischen Aggregate im **Betankungsbereich** (Zapfsäulenbereich) und die **Umschlagplätze** für Betankungen (Tankstraßen, Standflächen der Tankwagen). Gründe für das Eintreten der Schadstoffe in die Schutzgüter sind die Ab- und Umfüllverluste bei der Lieferung von Kraftstoffen, die Handhabungsverluste beim Einrollen der Tankwagenschläuche und die auftretenden Tropfverluste an den Zapfpistolen. So entweichen in Deutschland beim Umfüllen im Bereich der Tanklager und Raffinerien, Befüllen der Lagertanks und dem Betanken der Kraftfahrzeuge rund 145.000 t leichtflüchtige organische Kohlenwasserstoffe pro Jahr (INFU, 1990).

Fast 45.000 t davon allein durch die Betankungsvorgänge an den Kraftstofftanks. Dabei betragen die Tropfverluste an einer Tankstelle rund 380 l pro Jahr, was bei etwa 18.500 Tankstellen rund 7 Mio. l ergibt (Fritze, 1994).

Tab. 2.2-10: Schadstoffe aus dem Tankstellenbetrieb (INFU, 1990; Bartz, 1982)

Verfahrenstechnische Herkunft	Abfallbezeichnung [Abfallschlüssel]	Analyseparameter	Bemerkungen (relevante Stoffe)
Treibstofflagertank	Schlamm aus Tankreinigung [54704]	*)	*) unterschiedliche Art und Herkunftszeit
Druckluftherzeugung	Kompressorenkondensate [54405]	KW _{ges}	Kompressorenöl
Kraftstoffförderung	Filter	KW _{ges} , Pb, BTX	Benzin, Benzol, Additive, Antiklopfmittel, Metalloxe
Ölverkauf	Filter	KW _{ges} , Mo	Motorenöl, Metalloxe, Additive
Betrieb, Verkauf u.a.	Hausmüll, Straßenkehricht		

*)

seit 1930: Diesel (gesättigte KW und Aromaten), Metalloxe, Kraftstoffadditive, Fließverbesserer [KW_{ges}]

vor 1900 – 1920: Benzol, Toluol, Xylol, Metalloxe [KW_{ges}, BTX]

1920 – 1940: Benzin, BTX, Metalloxe, Eisencarbonyl, Methanol [KW_{ges}, BTX]

seit 1940: Benzin, BTX, Tetramethyl-, Tetraethylblei, Metalloxe [KW_{ges}, BTX, Pb]

Des Weiteren spielen die **örtlichen Tankanlagen** (einwandige Erdtanks; Leckverluste bei Einzelabfüllungen; Undichtigkeiten an Leitungen; Überlaufeinrichtungen und Domschächten; zentraler Befüllschacht und Überfüllungen) beim Eintrag von Mineralölprodukten selbst eine große Rolle. Weiterhin ist mit Rückständen bei der Lagerung des Kraftstoffes zu rechnen. So bilden sich bleihaltige Schlämme bei der längeren Lagerung von bleihaltigen Vergaserkraftstoffen. Es können auch Rückstände durch die Diesekraftstoffe, durch Verunreinigungen oder durch Korrosion in den Tanks entstehen.

Ein weiteres Problem sind die oft zahlreich auftretenden **Leckagen**. Diese Lecks entstehen durch Unfälle, Materialermüdungen, fehlerhafte Installation und Korrosion.

Des Weiteren sind auch die **sonstigen Anlagen**, wie die Altöllager, die Leichtflüssigkeits- und Ölabscheider, die Auffangbehälter sowie die Fasslager, die Hebebühnen und die Kompressorenräume als potenzielle Schadstoffquellen anzusehen.

2.2.2.4 Flugplätze

Flugplätze existierten sowohl in der zivilen als auch der militärischen Nutzung. Wegen der stärkeren militärischen Nutzung durch NVA bzw. WGT in Brandenburg sollen im Weiteren die militärischen Flugplätze näher betrachtet werden.

Die wesentlichen Arten von Flugplätze sind die auf denen Kampfflugzeuge und Großflugzeuge landen konnten, weiterhin Hubschrauberflugplätze; sogenannte Notlandeflugplätze (bestimmte Autobahnabschnitte) sowie Feldflugplätze (für Propellermaschinen) spielen nur eine untergeordnete Rolle. Flugplätze wurden in vielen Fällen auf bereits aus der Zeit der Wehrmacht bestehenden militärischen Anlagen errichtet.

Im Mittelpunkt stehen an dieser Stelle die großen Flugplätze, auf denen für eine altlastenrelevante Betrachtung eine Vielzahl von Einrichtungen zu unterscheiden sind. Folgende Teilbereiche können unterschieden werden (UBA, 1995):

- Flugverkehrsflächen (Start-/Landebahn, Flugzeugstellplätze, Landeplätze ...),
- Flugplatznebenanlagen (Betankungsstellen, Radaranlagen, Hangars, Tower ...),
- Lager für Treibstoffe/Tanklager (Pipelines, Pumpstationen, Tanks, Umschlagplätze),
- Lager für Munition und Waffen (Bunker, Spreng- und Verbrennungsplätze, ...),
- Kraftfahrzeug- und Technikpark (Werkstätten, Wartungs- und Reinigungseinrichtungen, Lager für Schmierstoffe, Altöl, Treibstoffe, Lösungsmittel; Garagen, ...),
- Wohn- und Dienstgebäude,
- Einrichtungen der Abwasserentsorgung und Abfallbeseitigung (Gullies, Kanalschächte, Kläranlagen, Sickergruben, geschobene Flächen/Vergrabungen, ungeordnete Ablagerungen, Brandplätze),
- Verkehrsflächen (Gleisanlagen, Straßen, Umschlagplätze, Verladerrampen, ...) und
- Sicherheitsbereiche und Wachanlagen.

Das Umweltbundesamt stuft die Anlagen der Flugzeugbetankung, die Tanklager, die Umschlagplätze für Betriebsstoffe, die Reparatur- und Technikbereiche sowie die Gebiete mit ungeordneten Ablagerungen als Areale mit hoher Umweltrelevanz ein.

Im Wesentlichen sind zwei Belastungsschwerpunkte für Flugplätze zu erkennen. Betriebsstoffe bilden den ersten wesentlichen Schwerpunkt der Belastungen, wobei hiervon vor allem Flächen der Flugzeugbetankung (Tanken und Enttanken von Kerosin), Tanklager, Umschlagflächen für Betriebsstoffe sowie Wartungs- und Reparaturbereiche betroffen sind. Einträge von Mineralölprodukten und besonders von Kerosin sind auch im Kanalisationssystem sowie im Bereich der Leichtflüssigkeitsabscheider festgestellt worden.

Ein zweiter Schwerpunkt ist im Bereich der Abfälle zu sehen, wobei hier Bauschutt und Schrott den größten Teil, Siedlungsabfälle, organische Abfälle, organische Chemikalien und Kunststoffabfälle nur einen vergleichsweise kleinen Anteil ausmachen. Die teilweise hohe Umweltrelevanz ist weniger auf die mengenmäßig großen Anteile von Schrott und Bauschutt zurückzuführen, sondern vielmehr auf die ebenfalls abgelagerten technischen Produkte sowie die zusätzlich im Bereich von Ablagerungen häufig durchgeführten Verkippungen problematischer Stoffe, wie Mineralölprodukte und organische Chemikalien sowie Vergrabungen von Munition (UBA, 1995).

2.2.2.5 Reparaturbetriebe/Werkstätten

Das Spektrum der Wartungs- und Reparaturreinrichtungen für Kfz-, Maschinen und Technik reicht von großen Montage- und Werkhallen in Reparaturwerken über Wartungsgebäude und Werkstätten bis hin zu kleinen Reparaturplätzen im Freien oder in Garagen. Dort durchgeführte Tätigkeiten sind Entfettungs-, Schmier-, Lackier-, Umspritz- und Schweißarbeiten verschiedener Art sowie der Austausch von Betriebsflüssigkeiten (z.B. Hydraulikflüssigkeiten).

Bodenkontaminationen bei Wartungs- und Reparaturreinrichtungen können durch Handhabungsverluste beim Ölwechsel und Nachfüllen von Öl, durch auslaufendes Öl beim Ausbau von Fahrzeugteilen, sowie bei den schon aufgeführten Tätigkeiten entstanden sein.

Unter den im Zuge von Wartungsarbeiten gehandhabten Stoffgruppen haben Schmierstoffe und Altöl, insbesondere Motoren- und Getriebe(alt)öle, die mengenmäßig größte Bedeutung. Vereinzelt können auch Anstrichmittel, Beizmittel für Metall, Entfettungsmittel, Hydraulikflüssigkeiten sowie bei Schweißarbeiten anfallende Carbidschlämme eine Rolle spielen.

Tab. 2.2-11: Schadstoffe und ihre Herkunft aus den Werkstätten (INFU, 1990; Bartz, 1982)

Verfahrenstechnische Herkunft	Abfallbezeichnung [Abfallschlüssel]	Analyseparameter	Bemerkung (relevante Stoffe, Zeit u.a.)
Stoßdämpferwechsel	Stoßdämpfer und -öle [54112]	KW _{ges}	Mineralöl (dünnfl.), Polymerisate
Karosserie, Schweißen	Schrott	SM	Schwermetalle
Lackieren	Lackschlamm, Farbreste, Lackierereiabfälle	EOX, Cd, Cr, LCKW, Pb, Zn	Lösungs-, Binde- und Farbmittel, Additive, seit 1920
Spachteln, Reparaturen	Spachtelmasse, Kunstharze		
Unterbodenschutz	Bitumenreste	PAK	Hochmol. aliph. und zyklische KW
Korrosionsschutzfarben	Rostumwandler, Zinkfarben, Bleimennigereste	SM	Korrosionsschutzstoff (säurehaltig)

Tab. 2.2-12: Schadstoffe aus der Wartung von Fahrzeugen (INFU, 1990)

Verfahrenstechnische Herkunft	Abfallbezeichnung [Abfallschlüssel]	Analyseparameter	Bemerkungen (relevante Stoffe, Zeit des Einsatzes)
Ölfilterwechsel	Ölfilter-Kanister [35107]	KW _{ges} , PCB	Mineralisches Grundöl, Additive, Metallteile
Ölwechsel	Motoren- und Getriebeöle [54112]	KW _{ges} , PCB	Mineral. Grundöl, Additive, Metallteile, Kraftstoffreste, Zersetzungsprodukte
Wechsel der Kühlflüssigkeit	Ethylenglykole [55303], Methanol und andere flüssige Alkohole [55315]		Glykole (seit 1945), Methanol, Ethanol
Wechsel der Bremsflüssigkeit	Glykolether [55356]		Di- und Triglykole, Alterungsschutzmittel, Öle
Wartung der Starterbatterien	Akkusäure [52101], Bleischlamm [35503]	Pb, SO ₄ ²⁻ , Sb, As, Cd, Sn	*) , seit 1920
	Akkumulatorschrott	Pb, SO ₄ ²⁻ , Sb, As, Cd, Sn	
Reifenwechsel	Altreifen		
Bremsbelagwechsel	Bremsbeläge		Asbesthaltig (seit 1920)
Schmierung	feste fett- und ölverschmutzte Betriebsmittel [54299]	KW _{ges}	Öle, Fette, Metall, Verunreinigung
Hebebühnen	Hydrauliköle ohne PCB [54106] und mit PCB	KW _{ges} , PCB	Hydrauliköl, Metall
Wartung	Putzlappen, Putzwolle mit Öl	KW _{ges}	Öle, Fette, Schmutz, Metallpartikel

*) Schwefelsäure, Bleigitter (Blei-Antimon-Legierung), Bariumsulfat, Blei, Bleioxid, Bleisulfat, Legierungsbestandteile von Blei (Sb, As, Sn, Cd), Arsenverbindung

In Tabelle 2.2.-12 sind die möglichen **Verunreinigungen** aufgeführt, die bei der Wartung auftreten können.

Unterhalb des Bodens von Wartungsgebäuden und Werkstätten wurden in Abhängigkeit von der Qualität der Versiegelung zum Teil extrem hohe Gehalte an PAK und MKW sowie auffällige bis hohe Blei- und Kupfer-Konzentrationen gefunden. Die genannten Stoffe stammen überwiegend aus verschüttetem Altöl. Mit weiteren Schwermetallen aus Altöl, Beiz- und Anstrichmitteln sowie leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen (LHKW) und BTEX-Aromaten als Bestandteile von Anstrich- und Entfettungsmitteln ist zu rechnen. Häufig verwendete Lösungs-/Entfettungsmittel sind z.B. Trichlorethen und 1,2-Dichlorethan. In speziellen und seltenen Hydraulikölen und Schmierstoffen (thermisch besonders stabil bzw. nicht brennbar) ist mit polychlorierten Biphenylen (PCB) zu rechnen.

2.2.2.6 Umschlagplätze

Umschlagplätze sind sämtliche Einrichtungen, auf denen Güter umgeschlagen wurden. Hier wurden die verschiedenen Stoffe zur Zwischenlagerung angeliefert, oder zur weiteren Verteilung bzw. zum Gebrauch abgeholt. Die Umschlagplätze sind als ein besonderer Schwerpunkt für Kontaminationen mit Betriebsstoffen anzusehen, da praktisch die gesamten angelieferten Betriebsstoffe über diese Verladestationen umgesetzt wurden.

Auf Umschlagplätze bzw. Umladebahnhöfe wurden die Treibstoffe von Kesselwagen in Pipelines und /oder Tankfahrzeuge umgefüllt. Verbindungspipelines vom Verladebahnhof zum Tanklager bestanden in der Regel aus Schnellkupplungsleitungen, wodurch erhebliche Leckageverluste vorprogrammiert waren. Nur einige moderne Großtankanlagen verfügten über eigene Bahnanschlüsse mit versiegelten Entladestationen. Weiterhin waren die Umladeeinrichtungen für die Tankfahrzeuge sehr einfach gestaltet und besaßen keine Abschaltautomatik oder Grenzwertgeber, was zu großen Handhabungsverlusten führte.

Bei Umschlagplätzen für Treib- und Schmierstoffe ist mit Mineralölkontaminationen extremen Ausmaßes zu rechnen. Auf einer Fläche von wenigen Quadratmetern wurde dort der gesamte Treibstoff für ganze Tanklagerkomplexe umgeschlagen. An solchen Stellen ist der Boden teilweise bis in große Tiefen (10 m und mehr) mit Mineralöl gesättigt und die Umweltrelevanz ist dementsprechend hoch.

Hauptkontaminanten sind Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) und BTXE-Aromaten, gefolgt von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), Phenolen und Blei. Analog zum Umschlag von Treib- und Schmierstoffen ist es auch beim Umschlag von Ethylenglykol, Trichlorethen 1,2-Dichlorethan, Samin (Xylidine/Triethylamin), Säuren und anderen in großen Mengen verwendeten Stoffen zu Kontaminationen gekommen (UBA, 1995).