

Ergebnis-Protokolls zum 2. Treffen des ad hoc Arbeitskreises

„**PCB – Monitoring und Analytik**“ (25.2.2016, 13 – 17 Uhr)

*(nach Einarbeitung der Kommentare von Dr. Friedrich, Herrn Kugel, Herr Dr. Denneborg, Herr Obschernicat, Herr Prof. Schwarzbauer sowie den Vereinbarungen auf dem Treffen nach dem 3. begleitenden Arbeitskreis am 10. März 2016)*

Teilnehmer: siehe Anlage 1

## **TOP 1 Ergänzungen Protokoll ad hoc AK**

Herr Odenkirchen definierte eingangs die Ziele des ad hoc AK’:

- Festlegung von Verfahren für die zukünftige Probenahme in Oberflächengewässern und Grubenwässern (mit dem Ziel der Sicherstellung rechtssicherer wasserrechtlicher Erlaubnisse)
- Festlegung der analytischen Nachweisverfahren

Zudem sollen bei Bedarf PCB-Themen aus dem Gutachten unterstützend im ad hoc AK diskutiert werden (siehe TOP 3).

Zum Entwurf des Protokolls aus der letzten Sitzung (17.11.2015) liegen von Herrn Löchte sowie Herrn Dr. Friedrich Anmerkungen vor. Eine Überarbeitung des Protokolls wurde seitens der Teilnehmer im Nachgang als nicht mehr für notwendig erachtet. Das Protokoll wird stattdessen allen Teilnehmern/innen inkl. der zwei Anmerkungen zur Verfügung gestellt und zu den Akten gelegt (Anlagen 2a bis c). Eine weitere Verteilung des Protokolls an Dritte erfolgt nicht.

## **TOP 2 Zukünftige Untersuchungen PCB (LANUV)**

Die Untersuchungen sind in emissionsseitige Untersuchungen des Grubenwassers sowie immissionsseitige Untersuchungen der Gewässer zu unterteilen.

Zum einen stellte Herr Dr. Rahm seinen Vorschlag eines Messprogrammes für die immissionsseitige und emissionsseitige Überwachung vor (siehe Anlage 3). Vor dem Hintergrund folgender Ergebnisse des Sondermessprogrammes 2015, u.a.:

- Die im Sondermessprogramm 2015 untersuchten Grubenwässer enthielten – bei stillgelegten Zechen – so wenig Schwebstoffe, dass auch bei über-Nacht-Betrieb der Zentrifuge kaum genug Feststoff für eine normkonforme PCB Analytik gewonnen werden kann.
- Die Konzentration der PCB im gewonnenen Schwebstoff reicht von  $<0,7 \mu\text{g}/\text{kg}$  bis rund  $100 \mu\text{g}/\text{kg}$
- Die Salz- und Eisengehalte der Grubenwässer begrenzen die mögliche Laufzeit der Zentrifuge an vielen Stellen auf wenige Stunden mit anschließender aufwendiger Reinigung und Tausch der Lager.

und der Probenahme-Kapazität des LANUV, schlug das LANUV für die immissions- und emissionsseitige Überprüfung eine Überwachung mittels Sedimentsammelkästen (statt Schwebstoff-Zentrifuge) vor. In 2016 sollten die Sedimentationskästen (drei Kammersystem, luftdicht abgeschlossen) in Prosper Haniel parallel zu den Schwebstoffzentrifugen getestet werden, und bei erfolgreicher Testung 2017 in die Routine überführt werden.

Des Weiteren könnten silikonbasierte Passivsammler in Kooperation mit der BfG erprobt werden. Diese Systeme werden z.Zt. von UBA/BfG für den Einsatz in Fließgewässern erprobt. Neuere Gewässeruntersuchungen von BfG und UBA hätten gezeigt, dass Probenahmen mit der Schwebstoffzentrifuge und Sedimentationskästen vergleichbare Ergebnisse liefern. Entsprechende wissenschaftliche Veröffentlichungen werden dem Protokoll als Anlage beigefügt (*Lieferung LANUV*).

Herr Dr. Friedrich stellte danach seine Überlegungen zur Probenahme vor. Ihm geht es vor allem um die Rechtssicherheit für die erforderlichen Grenzwerte, Nebenbestimmungen und Auflagen bzgl. PCB in den erforderlichen wasserrechtlichen Erlaubnissen für die Grubenwassereinleitungen (siehe Tischvorlage). Er hinterfragt die Vergleichbarkeit der Messergebnisse der Sedimentationskästen für die emissionsseitige Probenahme.

Aus seiner Sicht muss ein systematischer Vergleich stattfinden. Für eine rechtssichere Genehmigung wäre mindestens eine Jahresganglinie der PCB-Emissionswerte pro Grubenwassereinleitung notwendig. Wenn die Vergleichbarkeit

belegt werden soll, ist es erforderlich, dass **für jede Grubenwassereinleitung 12 Zentrifugmessungen mit ebenso vielen 12 Sedimentationskästenmessungen** durchgeführt werden. Am Ende muss mit einer wissenschaftlich-belastbaren Dokumentation die Vergleichbarkeit oder Nichtvergleichbarkeit der beiden Probenahmen belegt werden.

Ein Abweichen zum jetzigen Zeitpunkt von der Probenahme mittels Zentrifuge für die emissionsseitige Überwachung sieht er als wissenschaftlich nicht haltbar an. Für die immissionsseitigen Messungen sieht Herr Dr. Friedrich die Sedimentationskästen durchaus als eine Option an. Herr Dr. Rahm verwies darauf, dass die Zentrifugen nur für Gewässeruntersuchungen etabliert sind.

Beide Vorschläge wurden intensiv diskutiert.

Seitens Herrn Kugel wurde mit Blick auf eine spätere Regelüberwachung darauf Wert gelegt, dass es beim zukünftigen Probenahmeverfahren um eine für den Unternehmer (Selbstüberwachung) und die Behörde (amtliche Überwachung) einfache und reproduzierbare Technik handeln müsse. Des Weiteren verwies Herr Kugel darauf, dass bei den Sammelkästen eine gleichzeitige Verwendung der Installationen für die Selbstüberwachung und amtliche Überwachung nach Abstimmung der Probenahmeintervalle möglich ist.

Im Ergebnis hat man sich auf folgende Vorgehensweise für 2016 geeinigt:

- Es sollen emissionsseitige Untersuchungen der Grubenwassereinleitungen sowie immissionsseitige Untersuchungen der Gewässer an den entsprechenden Einleitungsstellen erfolgen.
- Probenahmestellen Grubenwassereinleitungen: Parallele Untersuchung der Grubenwässer mit Schwebstoffzentrifuge und Sedimentationskästen an folgenden fünf Wasserhaltungs-Standorten bzw. Bergwerken (*etwa 10 – 12 parallele Messungen mit der Zentrifuge und dem Sedimentationskasten, siehe unten – letztendliche Zahl ist abhängig von den Ergebnissen pro Standort*):
  - Haus Aden/ Monopol
  - Prosper Haniel
  - Zollverein (erhöhter Wartungsaufwand bei der Probenahme mit der Zentrifuge aufgrund der hohen Eisengehalte)

- Ibbenbüren

- Walsum (nach Aufnahme des regulären Pumpbetriebes)

Die Untersuchungen werden in Prosper Haniel starten, danach werden die Untersuchungen bei Haus Aden/ Monopol fortgeführt werden.

- Frequenz Grubenwasseruntersuchungen: 2 Probenahmen mit der Zentrifuge/ Standort parallel zu Probenahmen mit Sedimentationskästen; mindestens zwei weitere Probenahmen mit den Sedimentationskästen
- **Wissenschaftliche Auswertung und Darstellung der Vergleichbarkeit der zwei verscWissenschaftlichhiedenen Probenahme-Verfahren.** Erst danach kann eine Entscheidung über die Einsatzfähigkeit und Brauchbarkeit der Alternativen in der PCB-Emissionsmessung entschieden werden
- **Wissenschaftliche Auswertung der Korrelationen der Emissions- und Immissionsmessungen.** Diese Auswertung ist die Grundlage dafür, sich mit den Immissionsmessungen von PCB im Gewässer und deren tatsächlichen Aussagefähigkeit zu beschäftigen.
- Untersuchungsumfang Grubenwasser: u.a. Trübungsmessungen, Ballschmitter PCB, dl-PCB bei Bedarf (siehe auch TOP 4), TCBT, Zeitraum der Gewinnung, Wasservolumen über diesen Zeitraum und die Gesamtmasse an gewonnenem Feststoff, Korngrößenverteilung, Siebung < 2 mm falls erforderlich, ...
- Zeitraum der Gewinnung von Schwebstoff aus dem Grubenwasser (Probenahmedauer): Zwischen Zentrifuge und Sedimentationskasten ist bei der Vergleichsprobenahme Gesamtdurchflussvolumengleichheit einzuhalten. Verhältnis des Gewinnungszeitraumes Zentrifuge zu Sedimentationskasten von ca. 1:3 bis 1:6.
- Kosten: Das LANUV erstellt eine Kostenkalkulation für das Untersuchungsprogramm Grubenwasser PCB 2016 (Sach- und Personalkosten). Die Übernahme der Kosten wird im Nachgang geklärt.

Die Mitglieder des ad hoc AK werden regelmäßig über die Fortschritte und Ergebnisse der Untersuchungen in 2016 informiert.

Der Vorschlag des LANUV zu den immissionsseitigen Messungen mittels der Sedimentationskästen wurde prinzipiell als sinnvoll erachtet, auch aufgrund der

guten Erfahrungen der BfG und des UBA. Das LANUV wird die immissionsseitigen Messungen gemäß Vorschlag in 2016 starten.

### **TOP 3 Untertägiges PCB Programm 18.02.16**

Herr Dr. Denneborg erläuterte kurz die Probenahme bzgl. PCB unter Tage am 18. Februar 2016. Herr Dr. Friedrich hinterfragte die Relevanz der Probenahmepunkte und bat um weitere Erläuterungen bzgl. Ziel der Auswahl der Probenahmepunkte, Berücksichtigung der umfanglich vorhandenen Eintragungen von zahlreich vorhandenen PCB-Sammelstellen und von den PCB-Fasslagern in den Risswerken und Betriebstagebüchern (die nach gesetzlichen Vorgaben geführt wurden) und den im Grubenrisswerk eingetragenen Bereichen, in denen PCB haltige Hydrauliköle in den verlassenen Maschinen zurückgelassen wurden und den vorhandenen umfanglichen Dokumentationen in den Grubenrisswerken und Betriebstagebüchern, Berücksichtigung von PCB-Schadensfällen unter Tage.

Herr Prof. Schwarzbauer ergänzte die Ziele der Probenahme:

Die Probenahmestellen „Boden/ Schlämme“ wurden unter dem Aspekt ausgewählt, die Eigenschaften grubentypischer Materialien zu erfassen, da diese im Flutungsfall mit dem Grubenwasser und den darin enthaltenen Schwebstoffen in Kontakt geraten. Ziel war nicht die Erstellung von PCB-Belastungskarten für Haus Aden/ Monopol oder die Beprobung von Hot Spots. Beprobt wurde Bodenmaterial und Schlämme im Bereich von ehemaligen Kohleverladungen, den offenen Strecken und – falls das Material ausreichte - in den Pumpensämpfen.

Die 100-L-Probe wurde aus einem Bereich entnommen, wo das Grubenwasser bereits längere Zeit ansteht und Bereiche geflutet sind, in denen PCB eingesetzt wurde (hinter dem Victoria Damm). Dieser Bereich ist nicht mehr zugänglich. Die Frage ist hier: Wieviel PCB ist nach längerer Standzeit im Wasser gelöst?

Weiterhin wurde alle angetroffenen Wasserzutritte beprobt (zur Analyse mit der 10 L Methode). Ein offenes, aus einer Firste zutretendes Gerinne wurde ebenfalls beprobt, um den Chemismus dieses Wasser zu erfassen.

Herr Löchte wies darauf hin, dass es in Haus Aden/ Monopol im zugänglichen, offenen Grubengebäude keine Hot Spots geben würde. Diese Aussagen hinterfragte Herr Dr. Friedrich. Er wies darauf hin, dass er von den Gutachtern erwarten würde, dass Sie sich der tatsächlich vorhandenen Unterlagen (s.o.) selbständig und unabhängig von Aufsichtsbehörden und dem Bergbautreibenden ein - unabhängiges Bild machen. Die Frage, ob es hot spots in nicht mehr zugänglichen Bereichen des Grubengebäudes gibt, muss noch beantwortet werden.

Herr Odenkirchen bat die Gutachter für den 3. begleitenden AK anhand dieser Diskussion um eine Dokumentation der Probenahme inkl. Erläuterung der Relevanz der Probenahmepunkte und Zielrichtung der Probenahme.

#### **TOP 4 Fachliche Zusammenhänge dl-PCB**

Herr Prof. Schwarzbauer erläuterte kurz die Synthese von PCB's (Anlage 3). Er erklärte, dass die quantitative Zusammensetzung der Substitutionsiomere innerhalb einer Chlorierungsgruppe und somit die zugehörigen Ionenspuren (GC-MS Messung) bei den technischen Produkten (z.B. Chlophen A30 und A60) nur sehr gering variieren würden. Daher ist ein Rückschluss vom jeweiligen Leitkongener pro Chlorierungsgruppe auf die anderen Kongenere der Chlorierungsgruppe im Rahmen der Messfehler möglich, inkl. der dl-PCB's (diese haben in den im Bergbau eingesetzten kommerziellen PCB-Mischungen, z.B. Chlophen A30, einen sehr geringen Anteil). Es ist daher eine Messung der Leitkongenere ausreichend, solange die Ionenspur bzw. das Muster gleich bleibt. Herr Prof. Schwarzbauer plädiert für die Ausweitung der Auswertung unter diesen Aspekten.

Herr Dr. Rahm klärt im Nachgang inwieweit im LANUV die Ionenspur aufgezeichnet und längerfristig dokumentiert wird.

Im Ergebnis war man sich einig, dass bei gleichbleibenden Mustern der Ionenspur eine Messung der dl-PCB nicht notwendig ist. Bei Unregelmäßigkeiten sind diese jedoch zu messen.

**Nächstes Treffen:** Es wird in Abhängigkeit des Fortschrittes des LANUV Messprogrammes 2016 kurzfristig eingeladen.

Gez. F. Vietoris