



Den Tätern auf der Spur

Möglichkeiten und Nutzen forensischer Methoden bei der Alters- und Verursacherermittlung

Ulrike Meyer, Christine Linck

Im Zuge des geplanten Grundstücksverkaufs war die gegenwärtige Altlastensituation eines Gewerbegrundstücks in Berlin zu begutachten und der Beweis zu erbringen, dass der derzeitige Grundstückseigentümer (Spediteur) nicht Verursacher der Kontamination war.

Das untersuchte Grundstück wird seit 1892 industriell genutzt. Ehemalige altlastenrelevante Nutzungen umfassten den langjährigen Betrieb durch ein Großtanklager (1896 - 1945) und später eines Mineralöllagers (1959 - 1974). Von 1974 bis 1997 war hier ein Speditorsbetrieb angesiedelt.

Während des Betriebs des Mineralöllagers befanden sich sowohl ein unterirdisches als auch ein oberirdisches Tanklager auf dem Grundstück. Das unterirdische Tanklager umfasste insgesamt vierzehn Tanks unterschiedlicher Größen (5000 l bis 25000 l) zur Lagerung von Petroleum, Benzin, Solvent und Varsol. Das oberirdische Tanklager bestand aus drei oberirdischen Tanks, zwei mit Heizöl (je 13000 l) und einer mit Diesel(40000 l). Insgesamt wurden 224000 l Mineralölprodukte gelagert.

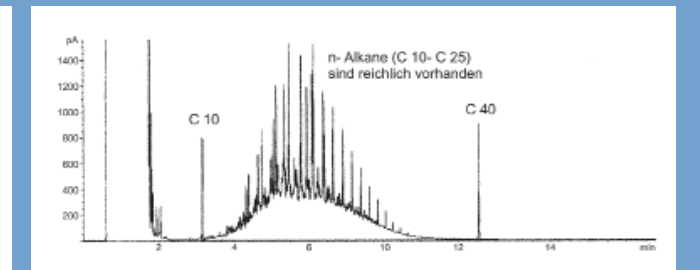
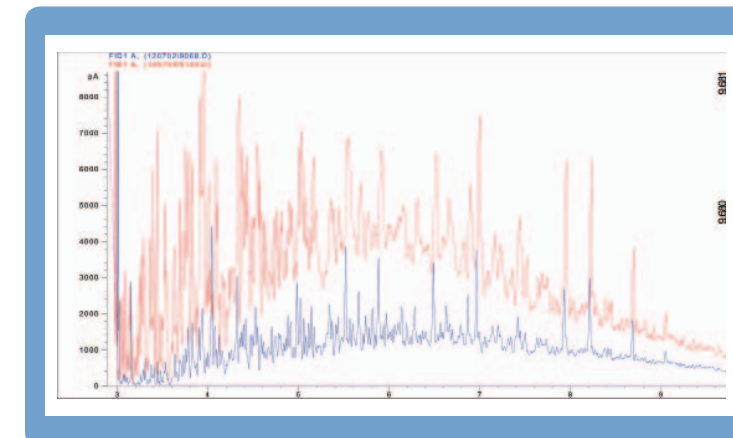
Angrenzend an das unterirdische Tanklager war der Abfüllraum untergebracht. Während des Betriebs des Mineralöllagers befanden sich zudem ein Fasslager mit insgesamt 50 Benzinbehältern (je 200 l) sowie Abstellflächen für Leerfässer und Auflagetanks auf dem Grundstück. 1991 wurden durch eine orientierende Untersuchung erste Hinweise auf Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) und BTEX (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol) sowohl im Boden als auch im Grundwasser unweit des früheren unterirdischen Tanklagers in diesem Areal festgestellt.

Untersuchungsumfang

Der Umfang der technischen Untersuchung leitete sich aus der Lage der ehemaligen altlastenrelevanten Nutzungen (Tanklager, Abfüllraum, Fasslager und Abstellflächen für Leerfässer und Auflagetanks) sowie der punktuell bereits bekannten Boden- und Grundwasserkontaminationen ab. In Bodenproben wurden MKW und BTEX, in Bodenluftproben BTEX bestimmt.

Zur Ermittlung der Schadstoffsituation wurde das Grundwasser im jeweiligen An- und Abstrom der Verdachtsbereiche auf BTEX und MKW sowie zur Eingrenzung des Schadeneintritts der BTEX in ausgewählten Grundwasserproben auf MTBE (Methyltert-butylether) untersucht. Zur Bewertung der natürlichen Abbauprozesse wurden in ausgewählten Grundwasserproben Nitrat, Eisen (II), Sulfat und TOC (Total organic carbon) bestimmt.

Hydrogeologische Standortbedingungen Der Standort (3560 m²) ist durch einen sandigen Untergrund mit zwischengeschaltem Torfen und Mudden gekennzeichnet. Der Flurabstand des Grundwassers betrug zur Stichtagsmessung im Mittel 2,0 m unter GOK. Die gemessenen Nitrat-, Sulfat-, und Eisen (II)- Gehalte zeigen bereichsweise anaerobe Bedingungen im Grundwasser an.



2: Custer- Chromatogramm eines Bodens mit frischen MKW [6]

1: Zwei Chromatogramme des vorliegenden, gealterten Dieselölschadens im Boden

MKW- und BTEX- Kontamination

Hohe Gehalte an MKW und BTEX wurden sowohl im Boden bis ca. 9 m Tiefe als auch im Grundwasser in den einzelnen Verdachtsbereichen gemessen. Hohe MKW-Gehalte im Grundwasser wurden insbesondere in den Bereichen des früheren Abfüllraumes und unterirdischen Tanklagers (2650 µg/l MKW) sowie des früheren Fasslagers (4470 µg/l MKW) festgestellt, die den sanierungsbedürftigen Schadenswert für MKW (500 µg/l) deutlich überschreiten [1]. Der Hauptschadensbereich der BTEX im Grundwasser wurde ebenfalls im Bereich des ehemaligen unterirdischen Tanklagers mit 745 µg/l BTEX ermittelt.

Die Verteilung von MKW bzw. BTEX zeigte in den Verdachtsbereichen unterschiedliche Schadensbilder. Im Bereich des ehemaligen unterirdischen Tanklagers wurde die höchste MKW- Kontamination (max. 11800 mg/kg MKW) im wasserungesättigten Boden in ca. 1,0 bis 2,0 m unter Gelände ermittelt. Dieser Schadenseintrag rührt vermutlich von Befüllverlusten an den Domschächten oder undichten Zuleitungen zu den unterirdischen Tanks. Im ehemaligen Abfüllraum sowie im Bereich

des früheren Fasslagers hingegen wurde ein Schadstoffeintrag durch MKW und BTEX von der Oberfläche aus nachgewiesen.

Auswahl forensischer Methoden

Zur Ermittlung des Alters und somit des Verursachers der MKW- und BTEX- Kontaminationen wurden die in Tabelle 1 genannten forensischen Methoden in Betracht gezogen und auf ihre Anwendbarkeit im vorliegenden Schadensfall überprüft.

Chromatogramme der MKW und BTEX

Die Auswertung von Gaschromatogrammen ermöglicht generell Rückschlüsse über Art, chemische Zusammensetzung sowie den Abbau einzelner Mineralöl- Substanzen (HLUG, 2005) und dient der Alterseingrenzung von Kontaminationen.

Da das Mineralöllager bis maximal 1974 auf dem Standort betrieben wurde, war mit einem Alter der MKW und BTEX von mindestens 38 Jahren und älter zu rechnen. Hinweise auf einen stark gealterten Schaden im Chromatogramm würden diese Nutzung als Schadensursache bestätigen, Hinweise auf einen frischen Schaden würden für eine jüngere Schadensursache sprechen.

Biomarker zur Alterseingrenzung

Bisher gibt es kein eindeutiges und sicheres Verfahren, das Schadensalter von MKW genau festzulegen. Gründe dafür sind zum Beispiel unterschiedliche Abbau-Raten in unterschiedlichen Milieus bedingt durch diverse abiotische und biotische Faktoren sowie Inhomogenitäten vor Ort. Zur zeitlichen Eingrenzung von relativ jungen MKW- Schäden finden bestimmte Biomarker Anwendung.

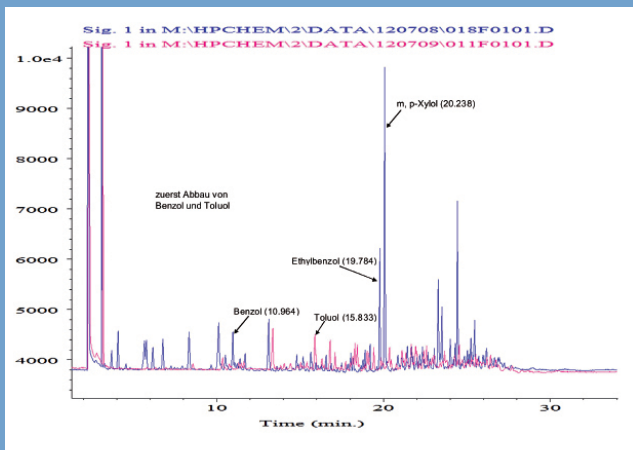
So ist das Verhältnis unverzweigter zu verzweigten Alkanen, wie der Isoprenoiden (C17/Pristan bzw. C18/Phytan) ein guter Indikator zur Einschätzung des biologischen Abbaus von MKW insbesondere in frischen Kontaminationen [2]. Die n-Alkane werden bedingt durch ihre Kettenstruktur biologisch besser abgebaut als die verzweigten Isoalkane. Dadurch wird der Quotient n-Alkan zu Iso-Alkan mit der Zeit kleiner und geht etwa nach 20 Jahren gegen Null. Somit lässt sich ein Schaden, der älter als 20 Jahre ist, aufgrund der o. g. Abbaukinetik anhand von Zeit-Näherungsalgorithmen altersmäßig nicht weiter präzisieren. Auch eignet sich die Alterseingrenzung mit Biomarkern explizit für einen einzelnen Schadenseintritt von MKW und nicht, wie im vorliegenden Fall, für mehrere Schadensereignisse durch wiederholt eintretende Befüllverluste.

Zeit-Näherungsalgorithmen

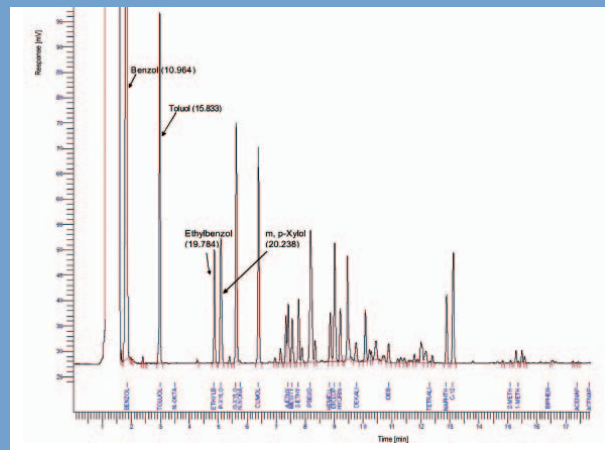
Zeit-Näherungsalgorithmen zur Alterseingrenzung der BTEX, bei denen beispielsweise der Abbau- Quotient (Rb) aus Benzol+Toluol zu Ethylbenzol+Xylol berechnet wird, ermöglichen eine Differenzierung des Schadensalters insbesondere innerhalb der ersten 10 Jahre [3]. Das Verhältnis von Benzol+Toluol zu Ethylbenzol+Xylol nimmt mit zunehmendem Alter ab und geht nach ca. 10 Jahren gegen Null. Im vorliegenden Fall betrug der Abbau- Quotient Rb 0,04 und wies auf einen alten Schaden hin; eine detaillierte Differenzierung des Schadensalters war somit nicht möglich.

Methode	MKW	BTEX	Beweis
Chromatogramme	alter Schaden	alter Schaden	✓
Zeitnäherungsalgorithmen	-	bei Schäden ≤ 10 Jahre	./.
Biomarker	bei Schäden ≤ 10 Jahre	-	./.
Schwefelgehalt (S _{org})	ab 1976: <0,5 Gew.-%	-	nicht zwingend beweisführend
Tetraethylblei-Gehalt	-	ab 1988: Verbot in Normalbenzin ab 2000: Verbot in Superbenzin	nicht zwingend beweisführend
MTBE-Gehalt	-	seit ca. 1980: MTBE in Benzin	✓

Die Tabelle zeigt die Eignung der relevanten forensischen Methoden im vorliegenden Schadensfall



3: Zwei Chromatogramme des vorliegenden BTEX- Schadens



4: Muster- Chromatogramm von frischen Benzin

(Quelle: Chemische Laboratorium Dr. R. Filling)

Bestimmung des Schwefelgehaltes

Die Heranziehung des Schwefelgehaltes von MKW war im vorliegenden Schadensfall zur Alterseingrenzung nicht zielführend, da dieser erst ab 1976 in Mineralölprodukten auf unter 0,5 Gew.-% reduziert wurde [4]. Ein Mineralölschaden nach 1976 mit einem geringen Schwefelgehalt (< 0,5 Gew.-%), wäre im Boden von einem bereits vorliegenden Mineralölschaden mit einem hohen Schwefelgehalt (> 0,5 Gew.-%) aufgrund von Vermischungsprozessen nicht zu differenzieren gewesen. Eine Zuordnung von verschiedenen MKW-Schäden anhand des Schwefelgehaltes zu den früheren Grundstücknutzern wäre somit nicht zwingend beweisführend.

Bestimmung von Tetraethylblei

Ein Verbot von Tetraethylblei in Benzin erfolgte in Deutschland ab 1988 in Normalbenzin und ab 2000 in Superbenzin [5]), so dass auch hier keine zeitliche Differenzierung eines BTEX- Schadenseintrags durch die beiden Grundstücksnutzer (Mineralöllager 1959 - max. 1974 und Speditionsbetrieb 1974 - 1997) möglich gewesen wäre.

Bestimmung von MTBE

Ab ca. 1980 wurde der Bleigehalt im Benzin durch das Antiklopfschutzmittel MTBE ersetzt [5], so dass dieser als Indikator für einen jungen BTEX- Schaden mit Schadenseintritt nach 1980 gilt. Im vorliegenden Fall ermöglichte der fehlende MTBE-Gehalt eine zeitliche Zuordnung des BTEX- Schadens.

Ergebnisse

Die Untersuchungsergebnisse mittels MKW-Chromatogramme zu den Kontaminationen durch Diesel in zwei Bodenproben zeigt Abb. 1. Zum Vergleich wird ein Muster-Chromatogramm mit einem frischen MKW - Schaden [6] in Abb. 2 mitgeteilt. Sowohl bei den Grundwasser- als auch den Bodenproben handelt es sich um Mitteldestillate eines gealterten Dieselölschadens. Das

Peak-Muster ist typisch für mikrobiell abgebauten Diesel [7] und lässt sich folgendermaßen beschreiben:

Bei der Alterung von Dieselschäden werden die n-Alkane am stärksten abgebaut. In Abb. 1 lassen sich die einzelnen n-Alkan-Peaks nicht mehr voneinander abgrenzen. Dafür treten andere Einzelstoffe, in erster Linie die mittelflüchtigen MKW, Iso- und Cycloalkane, relativ hervor. Zusätzlich reichern sich die leichter flüchtigen Anteile an, außerdem bilden Oxidationsprodukte einen nicht-auflösbaren Vielkomponentenberg oder Buckel (Abb. 1).

Petroleum und Varsol

Das im ehemaligen Tanklager ebenfalls gelagerte Petroleum, das etwas leichter flüchtig als Diesel ist, liegt bei der Erdöldestillation im gleichen Siedebereichsschnitt (175 - 325 °C) wie Diesel, sodass diese Chromatogramme insbesondere bei gealterten Schäden praktisch nicht von Diesel-Chromatogrammen zu unterscheiden sind [7]. Varsol, ein ebenfalls im ehemaligen Tanklager vorgehaltenes Lösemittelgemisch ist ein Destillat von Petroleum und verhält sich in der Chromatographie ähnlich.

BTEX- Chromatogramme

Abb. 3 zeigt zwei Beispiel-Chromatogramme des vorliegenden gealterten BTEX-Schadens im Grundwasser. Der selektive Abbau der BTEX- Substanzen ist einem frischen Benzin- Schaden gegenübergestellt (Abb. 4). Deutlich ist zu erkennen, dass Benzol und Toluol sowohl gegenüber Ethylbenzol und Xylol als auch gegenüber dem frischen Schaden intensiver abgebaut wurden.

Zudem wurden in keiner der Grundwasserproben MTBE- Gehalte festgestellt, wodurch bewiesen wurde, dass kein Schadstoffeintrag von BTEX im Zeitraum ab 1980 und somit während der Grundstücksnutzung durch den Speditionsbetrieb erfolgte.

Fazit

Das Verteilungsmuster der MKW-/ BTEX Kontamination ist charakteristisch für ein unterirdisches Tanklager, bei dem der Schadenseintritt nicht über die Oberfläche, sondern in ca. 1 m unter GOK erfolgt. Die Chromatogramme weisen aufgrund des fortgeschrittenen Abbaus auf einen alten MKW- und BTEX- Schaden hin. Aufgrund des langen Zeitraumes seit dem Schadenseintritt von MKW und BTEX war eine detaillierte Eingrenzung des Schadensalters anhand von Biomarkern und Zeitnäherungsalgorithmen nicht möglich. Da kein MTBE im Grundwasser gemessen wurde, fand auf dem Grundstück kein Eintrag von BTEX im Zeitraum ab 1980 statt.

Der derzeitige Grundstückseigentümer (Spediteur) war nicht Verursacher der MKW- und BTEX- Kontamination. Eine zusätzliche Kombination von forensischen Methoden mit Rechercheergebnissen ist in der multiplen Beweisführung lohnend.

Umweltkonzept Dr. Meyer

www.vfmz.net/xxx

Literatur

- [1] Berliner Liste, 2005. Bewertungskriterien für die Beurteilung von Grundwasserverunreinigungen in Berlin. Senatsverwaltung für Stadtentwicklung, Bekanntgabe v. 01.07.2005, ABl. Nr. 35/ 22.07.2005.
- [2] Christensen, L. B. & Larsen, T. H. (1993): Method for determination the age of diesel spills in the soil. *Ground Water Monitoring and Remediation* 13 (4): 142-149.
- [3] Kaplan, I. R. (2003): Age dating of environmental organic residues, *Environmental Forensics* 4: 95-141.
- [4] Dritte BImSchV (1975): Dritte Verordnung zur Durchführung des Bundes- Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Schwefelgehalt von leichtem Heizöl und Dieseldieselkraftstoff 3. BImSchV).
- [5] Ertel, T., Dörr, H., Blessing, M., Hansel, H., Philipps, R., Rebel, M. und Schöndorf, T. (2009): *Forensische Verfahren in der Altlastenbearbeitung, altlastenforum Baden- Württemberg e.V., Heft 14.*
- [6] HLUJG Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (2005): *Auswertung von Mineralöl- Gaschromatogrammen, Handbuch Altlasten, Band 3, Teil 5.*
- [7] LAGA Länderearbeitsgemeinschaft Abfall (2004): *Bestimmung des Gehaltes an Kohlenwasserstoffen in Abfällen - Untersuchungs- und Analysenstrategie. Kurzbezeichnung: KW/04.*