

Dr. Helmut Dörr Consult, Wiesloch
www.dr-helmut-doerr-consult.de



Für eine lebenswerte Zukunft

Die Anwendung forensischer Methoden am Beispiel eines LCKW- und eines MKW-/BTEX- Grundwasserschadens

**Seminar
Altlasten und
Schadensfälle**

12. Juni 2013

**Limburg,
Stadthalle**

Dr. Helmut Dörr

Inhalt

- Einleitung
 - Definition Forensik
 - Anwendungsgebiete
- Anwendungsbeispiele Forensischer Methoden
 - Untersuchungsstrategie
 - Fingerprinting
 - Untersuchung von Additiven und Spurenstoffen
 - Isotopenmethoden
- Zusammenfassung

Einleitung

Einleitung - Definition

Forensik: Methoden, mit denen systematisch kriminelle Handlungen identifiziert bzw. ausgeschlossen sowie analysiert oder rekonstruiert werden.



Forensische Umweltwissenschaft: Suche nach dem Zeitpunkt der Entstehung und der räumlichen bzw. stofflichen Herkunft einer Verunreinigung und damit die Ermittlung des Verursachers.



Anwendungsgebiete

- Untersuchung der
 - räumlichen,
 - stofflichen und
 - zeitlichen

Herkunft einer Boden- und Grundwasserverunreinigung
(Feststellung der Schadensursache)

- Feststellung des Verursachers
- Identifikation und Quantifizierung verschiedener Ursachen/Verursacher zu einem Gesamtschaden

Anwendungsgebiete

- Untersuchung der
 - räumlichen, **MKW, BTEX, PAK, LCKW, Schwermetalle**
 - stofflichen **MKW, BTEX, PAK, Schwermetalle**
 - zeitlichen **MKW, BTEX, LCKW, Schwermetalle**

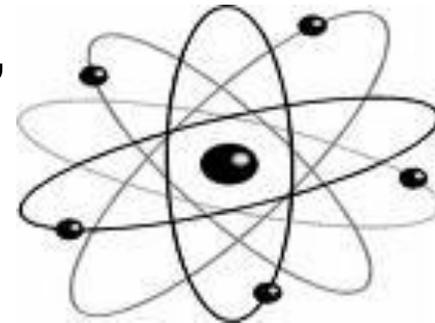
Herkunft einer Boden- und Grundwasserverunreinigung
(Feststellung der Schadensursache)
- Feststellung des Verursachers
- Identifikation und Quantifizierung verschiedener Ursachen/Verursacher zu einem Gesamtschaden
MKW, BTEX, PAK, LCKW, Schwermetalle

Die wichtigsten Methoden

- GC- und GC-MS Analytik (Fingerprinting, z.B. MKW, BTEX, PAK)



- Isotopenanalytik (z.B. Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel)



- Spurenstoffe und Tracer (z.B. MTBE, Benzinblei, org. Schwefel)



Untersuchungsstrategie

Untersuchungsstrategie

- Forensische Machbarkeitsstudie
 - Welche konkreten Ziele haben die forensischen Untersuchungen?
 - Welche Aussagegenauigkeit müssen die forensischen Ergebnisse haben?
 - Welche forensischen Methoden sind im vorliegenden Fall anwendbar?
 - Wie hoch ist die Chance, dass die vom Auftraggeber vorgegebene Zielstellung erreicht wird?
 - Ist der Aufwand der Forensik (im Sinne von Kosten-Nutzen) verhältnismäßig?

Untersuchungsstrategie

- Aufstellung Untersuchungskonzept (stufenweises, adaptives Vorgehen, Multi-Methoden-Ansatz)
- Auswertung unter Einbeziehung aller vorliegenden Untersuchungsergebnisse
- gute Verständlichkeit bei der Berichtserstellung
- Bewertung der Genauigkeit und Aussagekraft sowie der Grenzen und Einschränkungen der angewendeten Methoden und Ergebnisse.

Projektbeispiel

**ehemaliger Güterbahnhof mit
komplexer Nutzungshistorie**

Standortbeschreibung

- Ehemaliger Güterbahnhof in Süddeutschland, ca. 40.000,
- seit 1912 gewerbliche Nutzung,
- regionaler Umschlagplatz (Kraftstoffe, Öle)
- Lagerplätze, Tanklager, Tankstellen,

Untersuchungen

- Umfangreiche Erkundung (> 200 Aufschlüsse, Bohrungen, GWMS, Schürfe, Direct Push- Sondierungen und -Probenahme),
- Detailerkundung abgeschlossen,
- Schadstoffspektrum MKW und BTEX in Boden und Grundwasser, PAK hauptsächlich im Boden
- Umfangreiche Forensische Untersuchungen in Boden und Grundwasser.

Beispiel

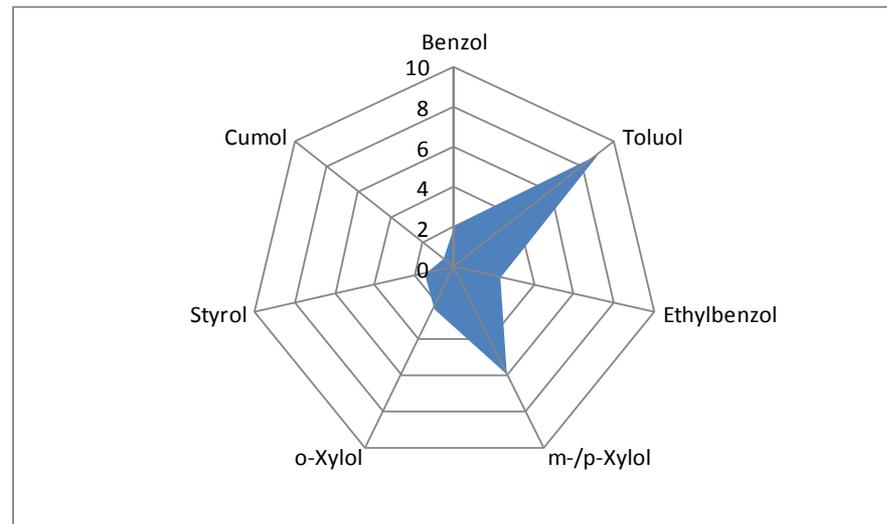
**Fingerprinting
- BTEX -**

BTEX - Fingerprinting

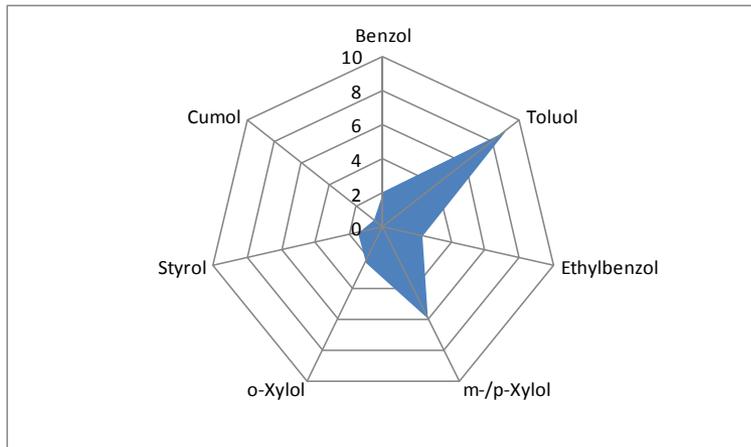
	Benzolgehalt im Benzin
bis 1920	ca. 80%
1920 - 1940	ca.40%
ab 1940	ca.6%
1992	2 - 3 %
ab 1998	< 1%

ungefähre Zeitangaben

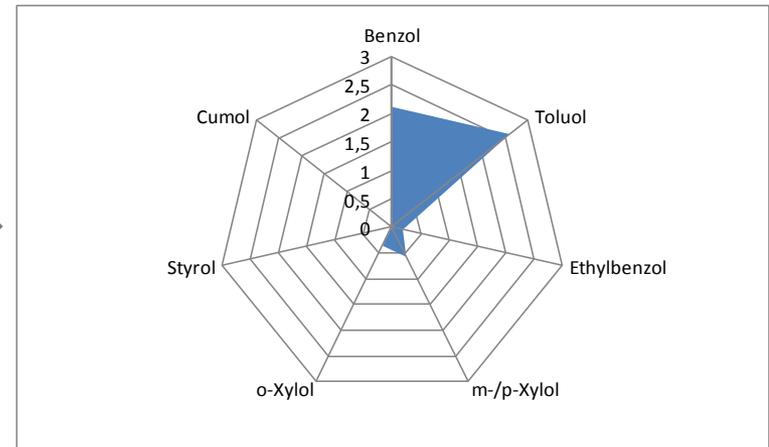
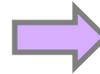
BTEX im Benzin



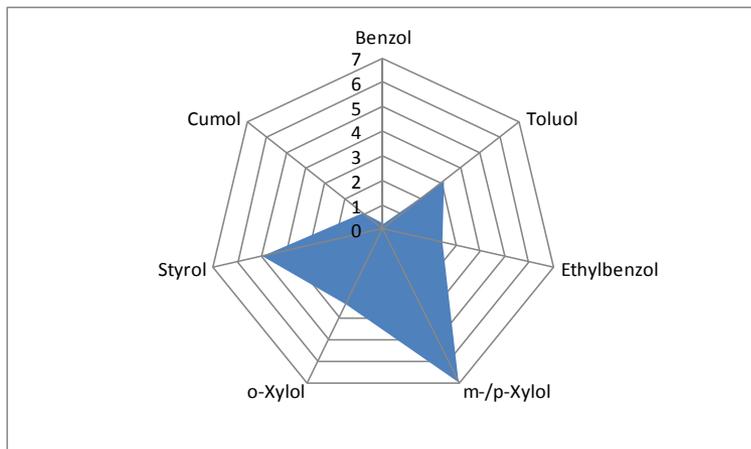
BTEX - Fingerprinting



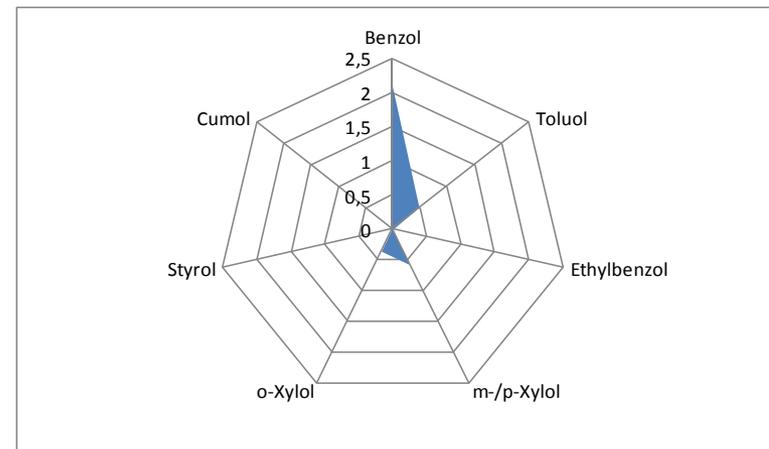
BTEX im Benzin



Benzin BTEX im Wasser gelöst

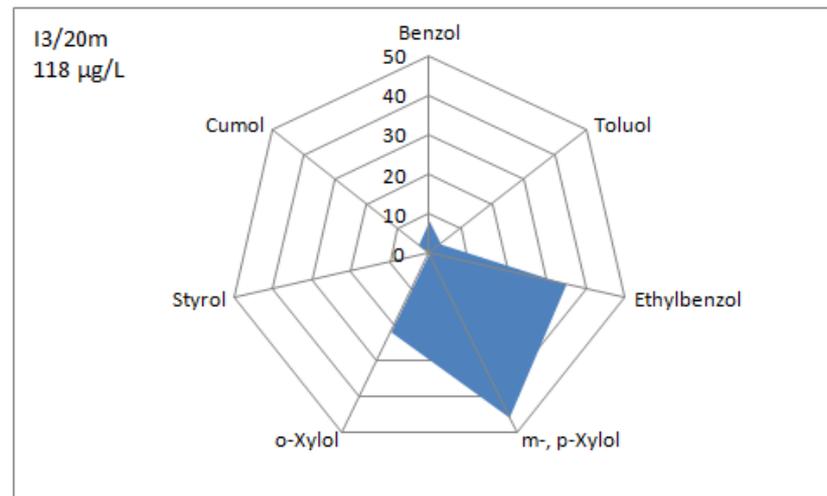
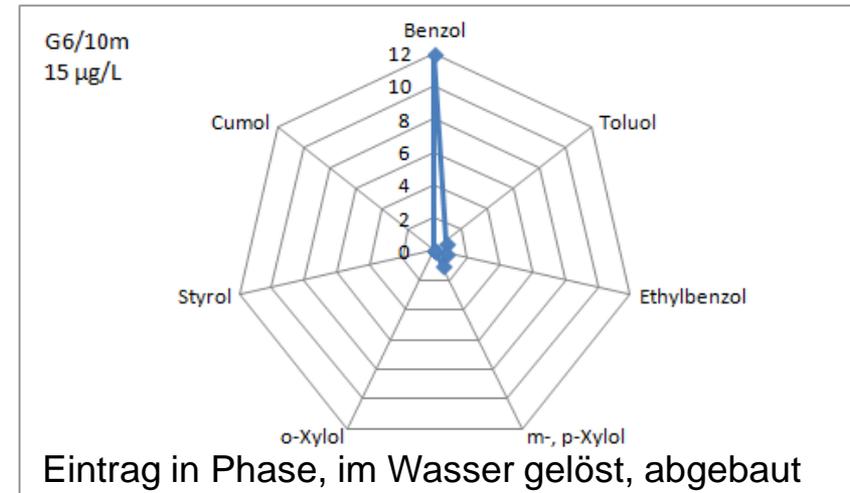
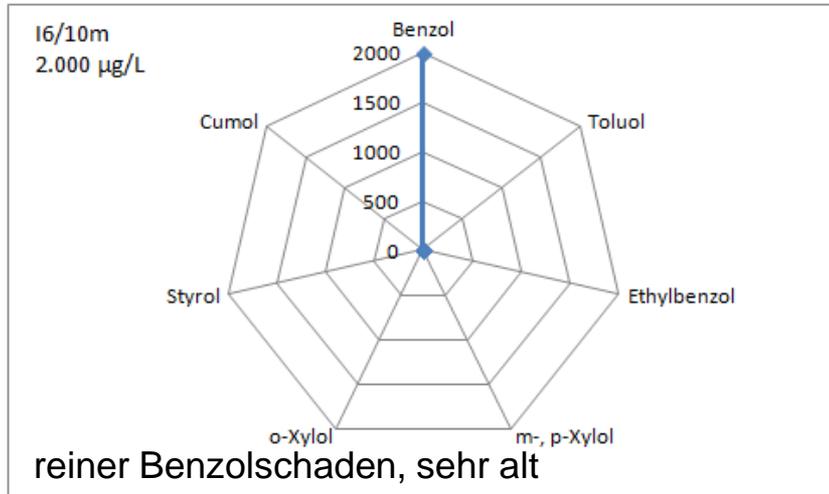


Verdunstung



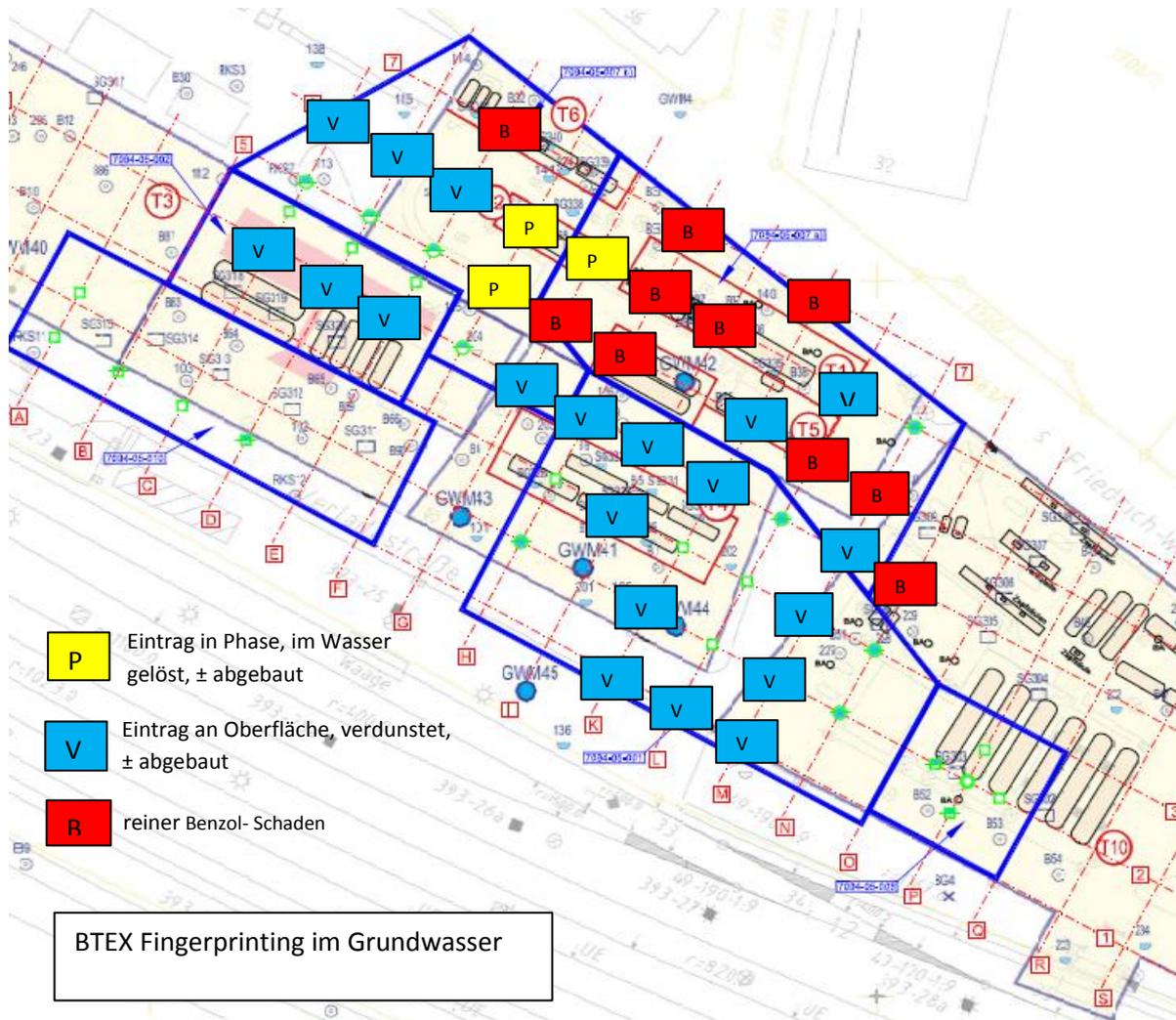
Mikrobiologischer Abbau

BTEX - Fingerprints



Eintrag an der
Oberfläche,
Verdunstungseinfluss

Verteilung der BTEX- Fingerprints im Grundwasser



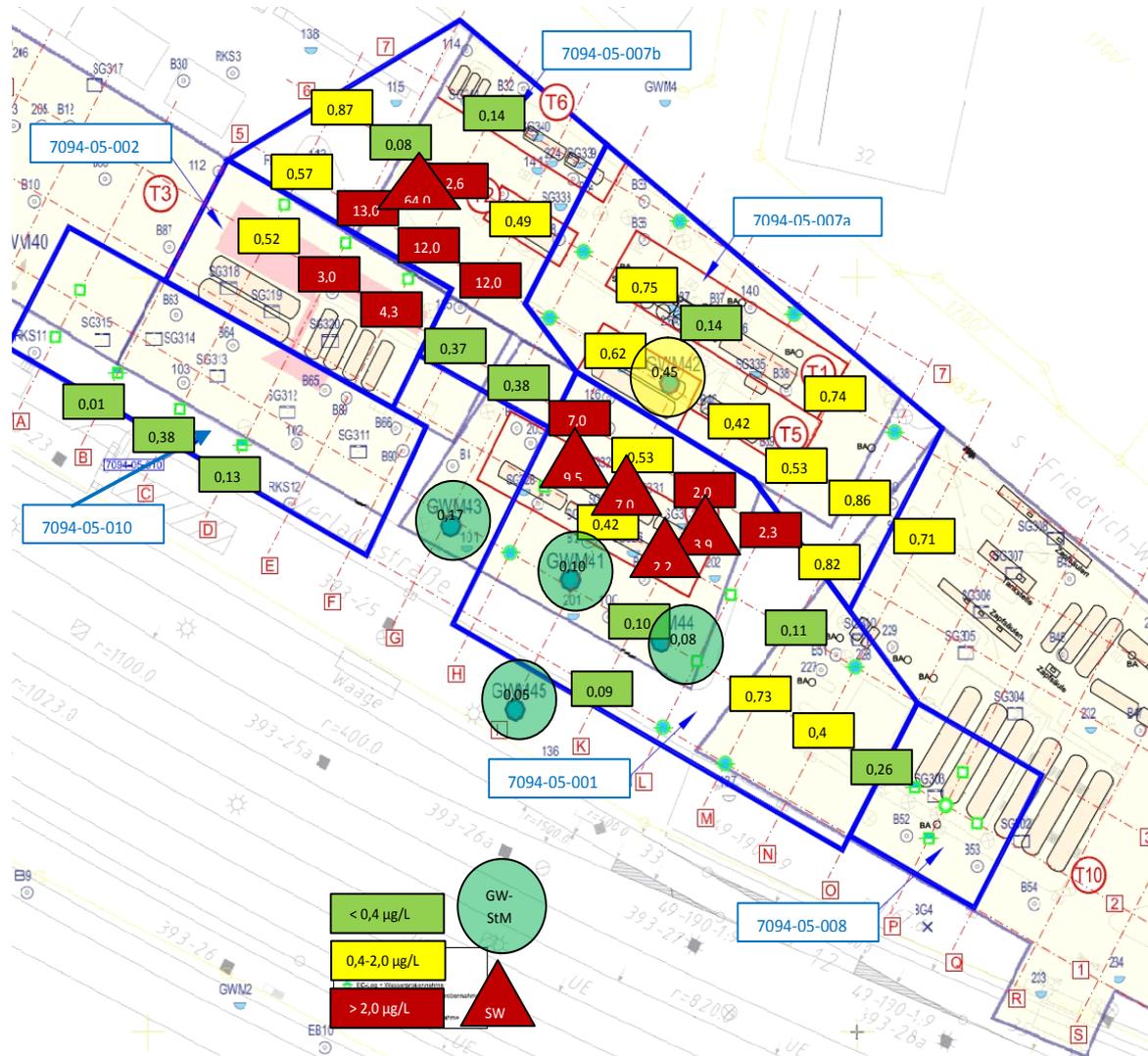
Beispiel

Untersuchung von Additiven - MTBE -

Untersuchung von Additiven

- MTBE löst Benzinblei als Antiklopfmittel ab
 - Produktionsbeginn in D ab 1976
 - Markteinführung bis Anfang/Mitte 1980er Jahre
- Findet man MTBE: Schaden ist etwa ab Ende der 1970er Jahre bzw. ab etwa Anfang der 1980er Jahre eingetreten.
- Findet man kein MTBE: Eintrag ist vor Beginn der 1980er Jahre eingetreten.

MTBE im Schicht- und Grundwasser



MTBE- Bilanz

- MTBE- Konzentrationen sind räumlich stark abgegrenzt, auch in der Tiefe.
- Gesamtmenge MTBE im Grundwasser $M = 36 \text{ g}$
- MTBE- Gehalt im Benzin etwa 2,5 %
- Mittlere Benzinmenge etwa 1,4 kg bzw. 2 Liter Benzin (ohne die bereits verdunstete Benzinmenge).

Projektbeispiel

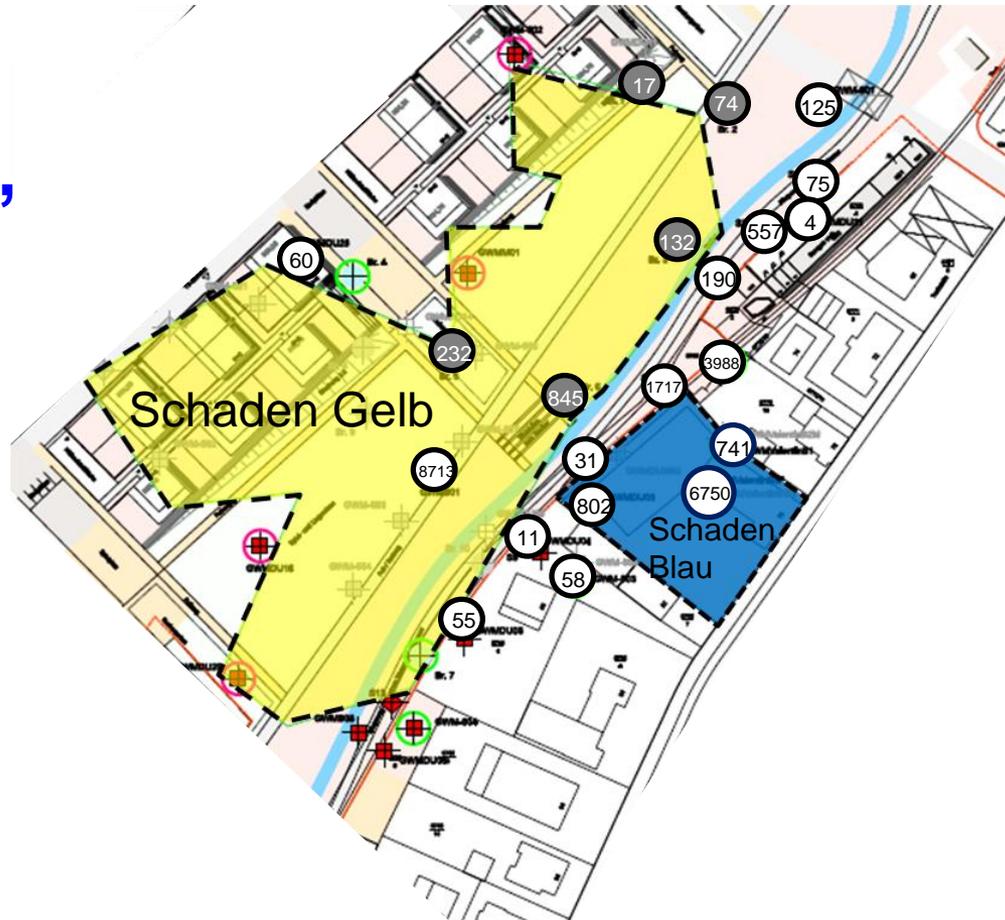
**Hydraulische Sanierung
eines LCKW-
Grundwasserschadens.
Wird ein Nachbarschaden
mitsaniert?**

Standortbeschreibung

- Ehemaliger Umschlag und Lagerplatz für Lösungsmittel,
- Bodensanierung ist abgeschlossen,
- Am Standort findet eine hydraulische Sicherung eines CKW- Grundwasserschadens statt.
- Sanierungsüberwachung: Verdacht, dass ein Fremdschaden erfasst und mitgesichert wird.

CKW- Konzentrationen im OGWL

**ΣCKW
in µg/L,
Juni
2012**



Fragestellung

- Kann man mit Forensischen Methoden den Fremdschaden identifizieren?
- Zu welchen Anteilen wird der Fremdschaden mitgesichert?
- Eingesetzte Methode: Rekonstruktion der ^{13}C - LCKW Primärsignaturen durch Analysen der ^{13}C Gehalte der CKW- Einzelsubstanzen

Grundlagen

- Rekonstruktion der Primärsignatur = isotopische Zusammensetzung des Schadstoffs beim Eintritt in den Grundwasserleiter.
- Eingesetzte Lösemittel können eine unterschiedliche Primärsignatur besitzen (anderer Hersteller, andere Produkte)
- Unterschiedliche Primärsignaturen können trotz gleicher Produkte bei der Verwendung, der Lagerung und bei Schadenshergang entstehen
 - Isotopentrennung bei der Verdunstung

Bestimmung der Primärsignatur

- Voraussetzung
 - Massenerhaltung, abgeschlossenes System,
 - Isotope können nicht aus dem System entweichen.
- Durch Abbauprozesse werden die C-Isotope auf die einzelnen CKW- Spezies umverteilt.
- Rechnerische Rekonstruktion der Primärsignatur

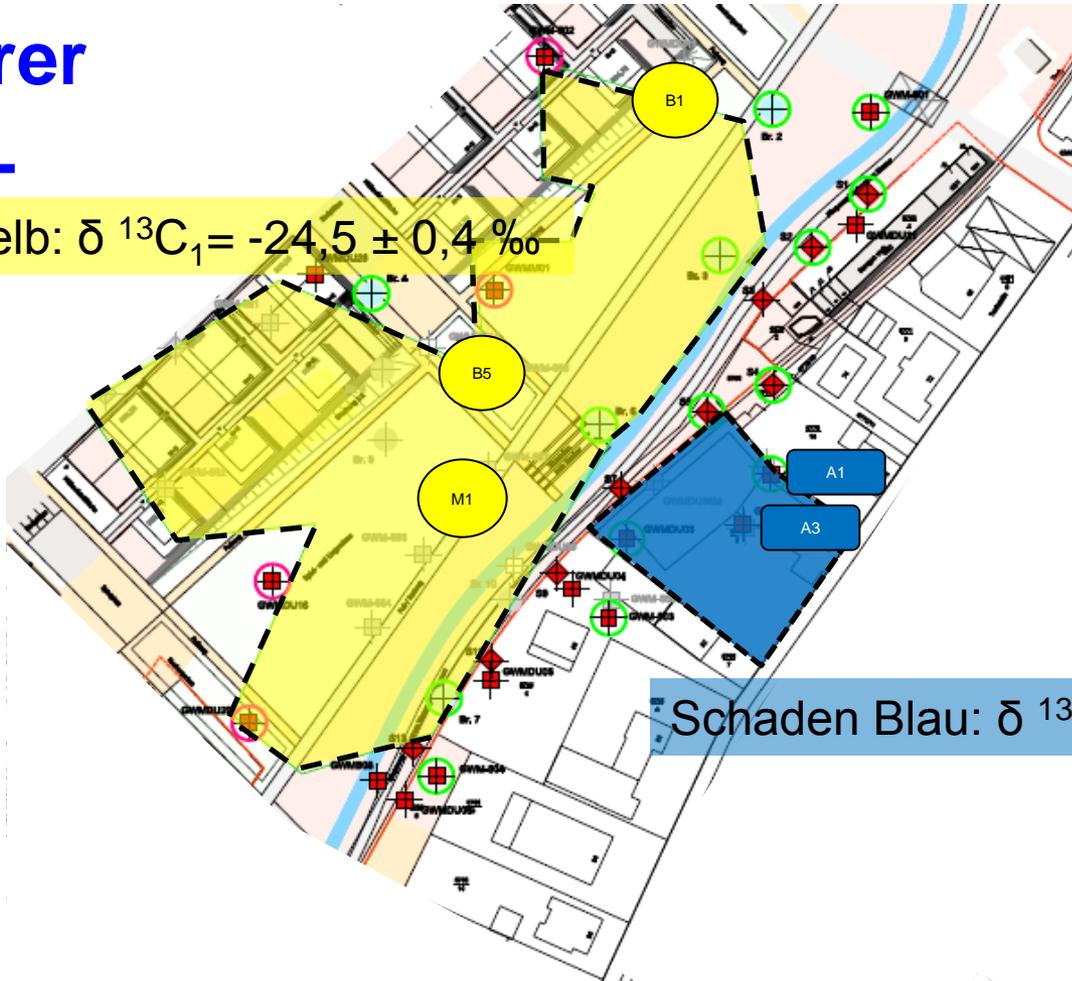
$$\delta^{13}\text{C}_{\text{primär}} = M_{\text{PCE}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{PCE}} + M_{\text{TCE}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{TCE}} + M_{\text{DCE}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{DCE}} + M_{\text{VC}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{VC}} + M_{\text{Ethen}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{Ethen}}$$

M ist der relative Anteil der jeweiligen Einzelkomponente an der molaren Gesamtkonzentration

Primärsignaturen der beiden Schäden

Oberer GWL

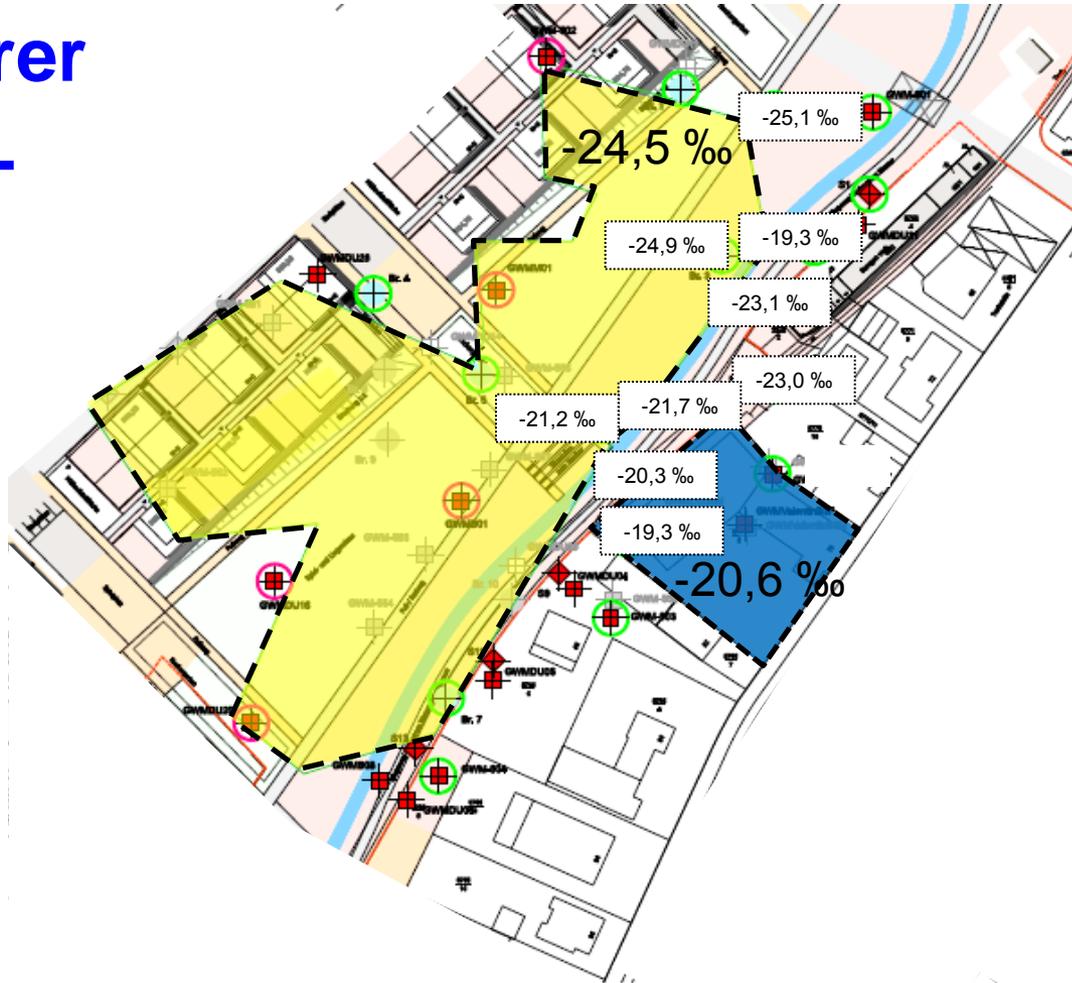
Schaden Gelb: $\delta^{13}\text{C}_1 = -24,5 \pm 0,4 \text{ ‰}$



Schaden Blau: $\delta^{13}\text{C}_2 = -20,6 \pm 1,1 \text{ ‰}$

Primärsignaturen

Oberer GWL



Mischungsrechnung

x_1 = prozentualer Anteil der LCKW aus dem Schaden 1

x_2 = prozentualer Anteil der LCKW aus dem Schaden 2,

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$x_1 \cdot P_1 + (1 - x_1) \cdot P_2 = P_M$$

$$x_1 = \frac{P_M - P_2}{P_1 - P_2}$$

P_1 und P_2 = Primärsignaturen der Schäden

P_M = Primärsignatur der Mischung

Ergebnisse

- Beide Schäden weisen unterschiedliche Primärsignaturen auf.
- Anteile können mit einer Bestimmungsgrenze von etwa 20 – 25 % identifiziert und quantifiziert werden.
- Anteile von Schaden „Blau“ sind in Brunnen des Schadens „Gelb“ und in Messstellen außerhalb des Areals der Firma „Blau“ vorhanden.

Zusammenfassung

- Zahlreiche Anwendungsfälle zeigen die Machbarkeit der Ursachen- und Verursacherklärung mit Hilfe forensischer Methoden,
- Dringend zu empfehlen:
 - Kompetente Durchführung aller Untersuchungsschritte,
 - Forensische Machbarkeitsstudie,
 - Anwendung mehrerer unabhängiger Methoden,
 - Einbeziehung aller Untersuchungsergebnisse,
 - Bewertung der Aussagesicherheit.

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Die Grundlagen und die Anwendung der forensischen Methoden sind ausführlich beschrieben im Handbuch der Altlastensanierung.

Sonderdrucke können per e-mail angefordert werden:

mail@dr-helmut-doerr-consult.de



Handbuch der Altlastensanierung und Flächenmanagement (Franzius, V., Altenbockum, M., Gerold, T. (Eds.), 3. Auflage, 66. und 67. Aktualisierung, Verlagsgruppe Hüthig Jehle Rehm München, 2012 und 2013