

Bestimmung der Herkunft und des Alters von Kontaminationen

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
2. Möglichkeiten zur Bestimmung der Herkunft
 - 2.1 Tankstellenfremde Substanzen
 - 2.2 Tankstellentypische Substanzen
3. Möglichkeiten zur Bestimmung des Alters
 - 3.1 Altersbestimmung von Benzinkontaminationen
 - 3.2 Altersbestimmung von Mitteldestillatkontaminationen
4. Zusammenfassung
5. Beispiel

Bearbeitung: Dr. Thomas Caro
Stand: Januar 2003

1. Einleitung

Tankstellen werden häufig auf einem Gelände betrieben, welches

- ◆ durch die eigene Tätigkeit eine Belastung des Bodens oder Grundwassers aufweist
- ◆ durch einen früheren Ölunfall kontaminiert ist
- ◆ zuvor von einer anderen Gesellschaft als Tankstelle genutzt wurde
- ◆ auf einem ehemaligen Industrie- oder Gewerbegebiet liegt und entsprechende Belastungen aufweist

Umbaumaßnahmen an unterirdischen Einrichtungen oder sonstige Tiefbautätigkeiten sind an Tankstellen häufig mit Sanierungsarbeiten an Boden und Grundwasser verbunden. Da die Kosten nach dem „Verursacherprinzip“ von demjenigen zu übernehmen sind, der den Schaden herbeigeführt hat, kann es wichtig sein, Alter und Herkunft eines Schadens zu bestimmen.

Die aufkommenden Fragen können beantwortet werden, wenn vor der Übernahme eines Geländes eine entsprechende Erkundung mit historischer Recherche durchgeführt wurde. Diese kann ggf. bestehende Belastungen des Bodens und des Grundwassers erkennen und dem momentanen Besitzer bzw. dem Verursacher zuordnen.

Häufig liegen solche Unterlagen für bereits seit längerem betriebene Tankstellen nicht vor. Es besteht daher das Interesse, durch analytische Untersuchungen des Bodens und des Grundwassers auf mögliche Verursacher schließen zu können.

2. Möglichkeiten zur Bestimmung der Herkunft

An Tankstellen wird nur eine sehr begrenzte Anzahl von Stoffen gehandelt:

- ◆ Benzin
- ◆ Diesel/Heizöl
- ◆ Schmieröl

sowie in einigen Fällen

- ◆ LCKW

Sollten bei einer Erkundung „tankstellenfremde“ Stoffe¹ wie

- ◆ Schwermetalle
- ◆ chlorierte Lösemittel
- ◆ nitrierte Organika
- ◆ PAK mit mehr als 4 Ringen
- ◆ Phenole
- ◆ PCB
- ◆ Cyanide
- ◆ Säuren/Laugen

in hohen Konzentrationen gefunden werden, ist auf eine industrielle oder gewerbliche Vornutzung zu schließen.

2.1 Tankstellenfremde Stoffe

Schwermetalle (Beispiele in Klammern) lassen auf Anlagen zur Herstellung von

- ◆ Batterien und Akkumulatoren (Pb, Cd, Cr, As, Hg, Se, Zn)
- ◆ Chemikalien und Pflanzenschutz (As, Pb, Cd, Cu, Hg, Zn)
- ◆ Dünger (As, Cd)
- ◆ Kunststoff und -produkte (Pb, Cd, Cr, Cu, Hg, Se)
- ◆ Lacken (As, Pb, Cd, Cr, Hg, Zn)
- ◆ Explosivstoffen (As, Pb, Cr, Hg)
- ◆ Kokereiprodukten (As, Blei, Cr)
- ◆ Stahl und Stahlprodukten (As, Pb, Cd, Cr, Ni, Cu, Hg, V, Zn)
- ◆ Nichteisen und -produkten (Sb, As, Pb, Cd, Cr, Ni, Cu, Hg, V, Zn)
- ◆ Glas- und Glasprodukten (Sb, As, Pb, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Se, Zn)
- ◆ Holzprodukten (As, Cr, Ni, Hg, Zn)
- ◆ Papier und Textilien (Sb, As, Pb, Cr, Cu, Zn)

sowie auf ehemalige

- ◆ Schrottplätze (Pb, Cd, Cr, V, Zn)
- ◆ Bahnhöfe (Liste gemäß umgeschlagener Stoffe)
- ◆ Deponien (Liste gemäß Annahmekatalog)

schließen.

¹ Die Liste der Analyseparameter sollte auf der Basis der historischen Recherche festgelegt werden. Allzu umfangreiche Meßprogramme verursachen erhebliche Kosten, ohne dabei neue Erkenntnisse herbeizuführen.

Chlorierte Lösemittel (Beispiele in Klammern) wurden verwendet bei der Herstellung von

- ◆ Kunststoff und -produkten (Dichlorethen, Dichlorethan, Dichlormethan, Dichlorpropan, Tetrachlorethan, Tetrachlorethen, Tetrachlormethan, Trichlormethan, Trichlorethan, Trichlorethen)
- ◆ Chemikalien und Pflanzenschutz (Chlorbenzol, Chlorphenol, Dichlorphenol, Dichlorpropan, Hexachlorbenzol, Tetrachlor-methan, Trichlorbenzol, Trichlorphenol, Trichlormethan)
- ◆ Lacken (Dichlorethan, Dichlorethen, Dichlorpropan, Tetrachlormethan, Trichlormethan, Vinylchlorid)
- ◆ Stahlprodukten (Tetrachlorethen, Tetrachlormethan, Trichlor-ethan, Trichlorethen, Trichlormethan)
- ◆ Holzprodukten (Dichlormethan, Tetrachlormethan, Trichlor-ethen)
- ◆ Papier und Textilien (Tetrachlorethen, Trichlorbenzol, Trichlorethan, Trichlorethen)
- ◆ Leder (Tetrachlormethan)
- ◆ Speiseöl und Fette (Dichlorethan, Dichlormethan, Tetrachlorethen, Tetrachlormethan, Trichlorethen, Trichlormethan)
- ◆ Chemische Reinigungen (Dichlorethan, Tetrachlorethen, Trichlorethan, Trichlorethen, Trichlormethan)

sowie auf ehemalige

- ◆ Schrottplätze (Tetrachlorethen, Trichlorethen)
- ◆ Lösemittelaufbereitungen (Liste gemäß behandelter Stoffe)
- ◆ Bahnhöfe (Liste gemäß umgeschlagener Stoffe)
- ◆ Chemikalienhändler (Liste gemäß umgeschlagener Stoffe)

schließen.

Nitrierte organische Chemikalien (Beispiele in Klammern) fanden Verwendung bei der Erzeugung von:

- ◆ Kunststoff und -produkten (Dinitrotoluol)
- ◆ Chemikalien und Pflanzenschutz (Dinitrophenol, Nitrobenzol)
- ◆ Lacken (Dinitrotoluol, Nitrobenzol)
- ◆ Holzprodukten (Dinitrophenol)
- ◆ Explosivstoffen (Dinitrobenzol, Dinitrophenol, Dinitrotoluol, Nitrobenzol, Nitrophenole, Trimethylen-trinitroamin, Trinitrotoluol)

sowie auf einen ehemaligen

- ◆ Bahnhof (Liste gemäß umgeschlagener Stoffe)
- ◆ Chemikalienhandel (Liste gemäß umgeschlagener Stoffe)

PAK (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) können entstehen bei der Produktion von:

- ◆ Kunststoff und -erzeugnissen (Naphthalin, Benzo-a-Pyren u.a.)
- ◆ Pflanzenschutzmitteln (Naphthalin u.a.)
- ◆ Lacken (Naphthalin u.a.)
- ◆ Kokereiprodukten (Naphthalin, Benzo-a-Pyren u.a.)
- ◆ Holzprodukten (Naphthalin u.a.)
- ◆ Leder (Naphthalin u.a.)

sowie beim Betrieb eines

- ◆ Bahnhofs (Liste gemäß umgeschlagener Stoffe)
- ◆ Chemikalienhandels (Liste gemäß umgeschlagener Stoffe)

ins Erdreich gelangen.

Cyanide fanden Verwendung bei der Herstellung von:

- ◆ Kunststoff und -produkten
- ◆ Chemikalien
- ◆ Lacken
- ◆ Stahl- und Metallprodukten
- ◆ Papier und Textilien
- ◆ Glasprodukten

und wurden an

- ◆ Bahnhöfen

und bei

- ◆ Chemikalienhändlern

umgeschlagen.

Säuren und Laugen kamen zum Einsatz bei der Fabrikation von

- ◆ Batterien und Akkumulatoren
- ◆ Kunststoff und -produkten
- ◆ Chemikalien
- ◆ Lacken
- ◆ Dünger
- ◆ Kokereiprodukten
- ◆ Stahlprodukten
- ◆ Holzprodukten
- ◆ Papier und Textilien
- ◆ Speiseölen und Fetten

und wurden an

- ◆ Bahnhöfen

und bei

- ◆ Chemikalienhändlern

gelagert und transportiert

Phenole und PCB (polychlorierte Biphenyle) kamen zum Einsatz bei der Herstellung von

- ◆ Chemikalien und Pflanzenschutzmitteln
- ◆ Kunststoff und -produkten
- ◆ Lacken
- ◆ Explosivstoffen
- ◆ Kokereiprodukten
- ◆ Stahl und Stahlprodukten
- ◆ Nichteisen und -produkten
- ◆ Holzprodukten
- ◆ Papier und Textilien
- ◆ Leder

sowie auf ehemaligen

- ◆ Schrottplätzen
- ◆ Bahnhöfen
- ◆ Deponien.

2.2 Tankstellentypische Stoffe

Die Unterscheidung von tankstellentypischen Stoffen aus eigener und aus fremder Produktion ist wichtig, wenn Zapfanlagen von anderen Betreibern übernommen und unter der eigenen Farbe weitergeführt wurden. Theoretisch besteht die Möglichkeit, aufgrund unterschiedlicher Qualitäten der umgeschlagenen Produkte eine Abgrenzung herbeizuführen. Ansatzpunkte könnten dabei sein:

- ◆ die Zusammensetzung der verwendeten Rohstoffe (= Rohöl)
- ◆ typische Stoffgemische, die aufgrund spezieller Herstellungsverfahren entstehen
- ◆ besondere Additive zur Verbesserung der Produkteigenschaften (z.B. dopes)
- ◆ weitere Additive zur Kennzeichnung der Produkte (z.B. Farbstoffe)

In der praktischen Anwendung schlugen diese Ansätze bisher fehl da:

- ◆ Rohöle sämtlicher Provenienzen von jedem Raffineriebetreiber verarbeitet wurden
- ◆ sich die Herstellungsverfahren nicht so deutlich unterscheiden, als daß deutlich differierende Produkte entstehen könnten,
- ◆ Produkte bisweilen ausgetauscht wurden
- ◆ Additive und dopes als Firmengeheimnis gehandhabt werden und auch für Identifikationszwecke nicht offengelegt werden,
- ◆ kennzeichnende Farbstoffe und sonstige Zusätze nur in geringsten Mengen beige-mischt werden und in der Regel im Boden und Grundwasser analytisch nicht nachweisbar sind,
- ◆ durch chemische und biochemische Veränderungen der möglicherweise vorhandenen Produktunterschiede eine weitere Unberechenbarkeit hinzukommt.

3. Möglichkeiten zur Bestimmung des Alters

Bisweilen wird eine Station von einem anderen Betreiber übernommen und mit den eigenen Produkten weitergeführt. Falls in das Übernahmeprotokoll keine Informationen zum Zustand des Bodens oder des Grundwassers aufgenommen wurden, kann die Erfordernis entstehen, das Entstehungsdatum der vorhandenen Kontamination zu ermitteln.

3.1 Altersbestimmung von Benzinkontaminationen

Seit etwa der Mitte der 80er Jahre wird in Mitteleuropa dem Ottokraftstoff MTBE als Additiv zugesetzt. Die zugefügten Mengen sind mit 3% bis über 10% so groß, daß sie im Boden und Grundwasser wiedergefunden werden. MTBE ist hochflüchtig aber sehr resistent gegen biologischen Abbau. Besonders im gesättigten Bereich wird MTBE über längere Zeit nachgewiesen, sofern es nicht durch einen schnellen Grundwasserstrom ausgetragen wird.

Findet man also MTBE im Boden oder im Grundwasser so ist eine Eintrag nach der Mitte der 80er erfolgt.

3.2 Altersbestimmung von Mitteldestillatkontaminationen

Die im Boden befindlichen Mineralölprodukte unterliegen im Laufe der Zeit einer allmählichen Umwandlung. Biologische Prozesse spielen dabei für Mitteldestillate eine besondere Rolle. Die Geschwindigkeit der Veränderung ist überwiegend abhängig von:

- ◆ der Art und dem Umfang des Produkteintrags
- ◆ der Zusammensetzung des Produktes
- ◆ der Bodenart
- ◆ der Temperatur des Bodens
- ◆ der Sauerstoffversorgung
- ◆ der Feuchtigkeit des Bodens
- ◆ dem Vorhandensein und der Aktivität der Bodenorganismen
- ◆ der Versorgung mit wachstumsfördernden Substanzen (N, P usw.)
- ◆ der Durchlässigkeit des Bodens
- ◆ der Verteilung der Kohlenwasserstoffe im Boden
- ◆ dem Säuregehalt und weiteren chemisch-physikalischen Einflüssen.

Die Vielzahl der Einflußfaktoren und die durch natürliche Prozesse oft eintretenden Veränderungen machen es sehr schwer, die Kinetik des Abbaus und der Umwandlung zu bestimmen. Zu Beginn der 90er Jahre wurde eine umfangreiche Studie durchgeführt, die Aufschluß über die Interpretierbarkeit der GC-Analysen einer Bodenkontamination geben sollte².

² Christensen L.B., Hauerberg Larsen T. 1993 GWMR S.142 ff

Die Autoren untersuchten dazu auf der Basis früherer Arbeiten³ die Änderung der Verhältnisse

- ◆ des C-17 n-Alkans (Heptadecan) zu dem C-17 Isoalkan (Pristan)
- ◆ des C-18 n-Alkans (Octadecan) zu dem C-18 Isoalkan (Phytan)
- ◆ weiterer n-Alkane zu benachbarten Isoalkanen
- ◆ an 12 Standorten
- ◆ mit einmaligem KW-Eintrag
- ◆ von Mitteldestillat

Forschungen hatten ergeben, daß sich diese Relationen durch den fortschreitenden mikrobiellen Abbau ändern. Die n-Alkane werden bedingt durch ihre Kettenstruktur biologisch besser abgebaut als die verzweigten Isoalkane. Dadurch wird der Quotient n-Alkan : iso-Alkan mit der Zeit kleiner. Aufgrund der höchsten Zuverlässigkeit wurde das Verhältnis

- ◆ Heptadecan : Pristan

zur Altersbestimmung bevorzugt. Bei frischem Produkt liegt das Verhältnis bei

- ◆ $\geq 2,2 : 1$

Die unterschiedlichen Verhältnisse des frischen Produktes werden u.a. beeinflusst durch:

- ◆ unterschiedliche Herkunft des Rohöls (Mittlerer Osten, Nordsee)
- ◆ Zusatz von Crackprodukten
- ◆ Zusatz von Additiven

In der Praxis sollten an den zu bewertenden Standorten folgende Voraussetzungen eingehalten sein:

- ◆ sandige Böden
- ◆ ungesättigter Boden
- ◆ Temperaturen um 10°C
- ◆ Tiefen zwischen 1 m und 5 m uGOK
- ◆ einmaliger Schadstoffeintrag
- ◆ unterhalb einer befestigten Fläche (kein offenes Feld)
- ◆ Kontamination mit Mitteldestillat (Diesel/Heizöl)
- ◆ disperse Verteilung (keine freie Phase)
- ◆ Konzentrationen > 100 mg KW/kg Boden

³ Senn R.B., Johnson M.S. 1987 GWMR 7.1 S.58 ff
Glaser J.A. ed Hinchee and Olfenbittel 1991
Flatman et al. ed Hinchee and Olfenbittel 1991

Die folgende Tabelle zeigt die in der Studie ermittelte Zuordnung, der eine 95%ige Wahrscheinlichkeit zugeschrieben wird.

Heptadecan : Pristan	mittleres Alter ± ca. 2,1 Jahre
2,0 : 1	3 Jahre
1,8 : 1	5 Jahre
1,6 : 1	6,5 Jahre
1,4 : 1	8 Jahre
1,2 : 1	9,5 Jahre
1,0 : 1	11,5 Jahre
0,8 : 1	13 Jahre
0,6 : 1	14,5 Jahre
0,4 : 1	16 Jahre
0,2 : 1	18 Jahre
0,0 : 1	≥ 20 Jahre

Hier soll nochmal daran erinnert werden, daß diese Zuordnung nur für einmalige Einträge unter den oben definierten Bedingungen gilt. Folgende Einflüsse führen zu anderen Ergebnissen.

Situation	Effekt	Auswirkung	Schaden erscheint
schluffige Böden	weniger Sauerstoffeintrag	weniger Bioaktivität	jünger
kiesige Böden	größere Oberfläche, mehr Sauerstoffeintrag	mehr Bioaktivität	älter
Kapillarsaum	weniger Sauerstoffeintrag	weniger Bioaktivität	jünger
gesättigter Boden	sehr wenig Sauerstoffeintrag	keine Datierung	-
freie Phase im Bodengefüge	sehr wenig Sauerstoffeintrag	keine Datierung	-
unversiegelte Fläche	mehr Sauerstoffeintrag	mehr Bioaktivität	älter
Temperaturen > 10°C	günstigere Bedingungen für Mikroorganismen	mehr Bioaktivität	älter
Tiefen oberhalb 1 m uGOK	mehr Sauerstoffeintrag	mehr Bioaktivität	älter
Tiefen unterhalb 5 m uGOK	weniger Sauerstoffeintrag	weniger Bioaktivität	jünger
wiederholter Schadstoffeintrag	Zufuhr von Produkt mit höherem Heptadec:Prist-Verhältnis	Überlagerung des erreichten Abbaus	jünger

4. Zusammenfassung

- ◆ Tankstellenfremde Kontaminationen können mit einer geeigneten Parameterliste sicher erfaßt und einem möglichen Vorbesitzer des Geländes zugeordnet werden.
- ◆ Tankstellentypische Kontaminationen anderer Hersteller sind kaum von den eigenen Produkten zu unterscheiden. Die eindeutige Zuordnung eines vom Vorbetreiber verursachten Schadens ist durch Analysen zur Produktidentifikation bisher nicht gelungen.
- ◆ Die Bestimmung des Alters einer Bodenkontamination kann auf der Basis der allmählichen biologischen Zersetzung der n-Alkane und dem deutlich langsameren Abbau der iso-Alkane gelingen. Voraussetzung ist die Einhaltung von definierten Verhältnissen. Abweichungen davon führen zu einer erheblichen Beeinflussung des Ergebnisses.

5. Beispiel

An einer Betriebstankstelle trat Kraftstoff aus und gelangte in das Erdreich. Die Erkundung und Laboranalyse erbrachte folgende Informationen:

- | | |
|-------------------------|--------------------------------------|
| ◆ Bodenart: | Mittelsand |
| ◆ Erdoberfläche: | befestigt (Pflaster, Asphalt) |
| ◆ Bodentemperatur: | ca. 10° C |
| ◆ Eindringtiefe: | nur ungesättigter Boden |
| ◆ Kontamination: | Diesel |
| ◆ Konzentration: | bis 25.500 mg/kg (keine freie Phase) |
| ◆ Entnahmetiefe | 2,5 m uGOK (Referenzprobe) |
| ◆ Heptadecan / Pristan: | 1,3 : 1 |

Wendet man das oben beschriebene System der Altersbestimmung für Mitteldestillate an, so ergibt sich gemäß dem Heptadecan / Pristan - Verhältnis von

- ◆ 1,3 : 1

ein mittleres Alter von ca.

- ◆ 9 Jahren

Das zu bestimmende Höchstalter liegt bei ca. 11 Jahren, das Mindestalter bei ca. 7 Jahren.

Vergleicht man die vorliegenden Rahmenbedingungen mit denen der Studie, so zeigt sich, daß sie eingehalten sind. Offen ist lediglich, ob es sich um einen einmaligen Schaden oder um mehrere Ereignisse handelt. Das Verhältnis vom 1,3 : 1 beschreibt den Zustand nach dem letzten relevant großen Eintrag. Eine ältere Kontamination könnte also überlagert sein.