
Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung - von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

Hans-Peter Koschitzky



Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung
Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Deutschland
vegas@iws.uni-stuttgart.de; www.vegas.uni-stuttgart.de

Seminar 01/2011

Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung

Heidelberg 20. Januar 2010

fortbildungsverbund boden und altlasten
Baden-Württemberg



Veranlassung

altlastenforum

Baden-Württemberg e.V.
Flächenrecycling, Boden- und Grundwasserschutz

*Arbeitskreis Innovative Erkundungs-,
Sanierungs- und Überwachungsmethoden*

Forensische Verfahren in der Altlastenbearbeitung



E. Schweizerbart
Science publishers



© VEGAS



Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung –
von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

fortbildungsverbund BW
Heidelberg, 20. Januar 2011 2

Definitionen - Begriffe

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.



Zusätzlich: Quantifizierung des natürlichen Abbaus organischer Schadstoffe → MNA
Förderschwerpunkt (2004-2008)

VEGAS



Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung –
von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

fortbildungsverbund BW
Heidelberg, 20. Januar 2011

3

Definitionen - Begriffe

Forensik in der Altlastenbearbeitung

- interdisziplinäres Arbeitsgebiet
- Physiker, Chemiker, Biologen, Geologen, Ingenieure bis hin zu Juristen und Verwaltungsleute
- verschiedene „Einzelmethoden“ erzeugen / liefern Untersuchungsergebnissen / Einzelbefunde
- Gesamtheit / Gesamtbild schaffen
- Erzeugen nützlicher und belastbarer Aussage



© VEGAS



Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung –
von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

fortbildungsverbund BW
Heidelberg, 20. Januar 2011

4

Gefährdungsabschätzung

Blick in die **Zukunft** in Raum und Zeit

- Basis: Ist-Situation „Altlastenerkundung“
- Kenntnis über Schadstoffe
 - physikalische und chemische Eigenschaften
 - Umwandlungsmöglichkeiten
 - Transportverhalten
 - Abbauverhalten

bei den jeweiligen Untergrundverhältnissen am Standort

➔ **wohin ? wie lange noch ? Betroffenheiten ?**

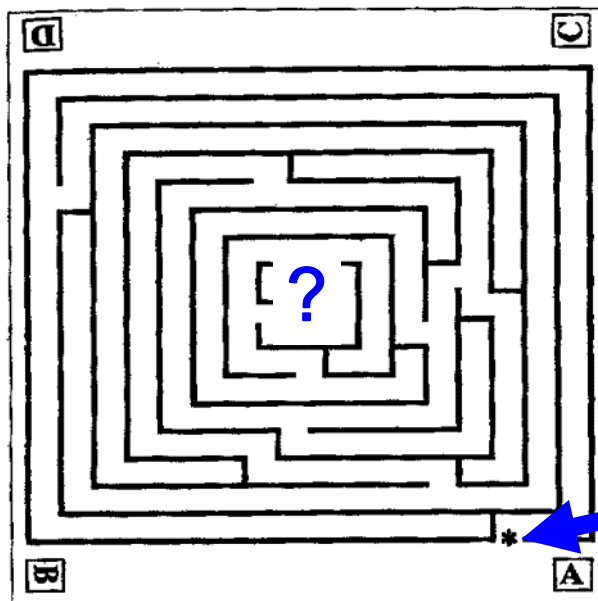
© VEGAS



Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung –
von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

fortbildungsverbund BW
Heidelberg, 20. Januar 2011 5

Gefährdungsabschätzung



© VEGAS



Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung –
von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

fortbildungsverbund BW
Heidelberg, 20. Januar 2011 6

Forensik

Blick in die **Vergangenheit**

Basis: Ist-Situation „Altlastenerkundung“

- Kenntnis über Schadstoffe
 - physikalische und chemische Eigenschaften
 - Umwandlungsmöglichkeiten
 - Transportverhalten
 - Abbauverhalten

bei den jeweiligen Untergrundverhältnissen am Standort

➔ **woher ? von wem ? seit wann ? wie lange schon ?**

© VEGAS



Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung –
von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

fortbildungsverbund BW
Heidelberg, 20. Januar 2011 7

Weitere Anwendungsbereiche Forensik

- ✓ **Landwirtschaft**
zur Ermittlung der Quellen und des Zeitpunkts des Eintrags
von Nitrat oder Pestiziden ins Grundwasser
- ✓ **Lebensmittelindustrie**
zur Identifikation der räumlichen Herkunft von Lebensmitteln
oder Lebensmittelzusätzen und Bestandteilen
- ✓ **Luftschadstoffe**
zur Identifikation von diffusen Einträgen in Boden und
Grundwasser
- ✓ **Gewässerschutz**
zur Identifikation von diffusen Einträgen von Arzneimitteln bzw.
Arzneimittelrückständen ins Grundwasser

© VEGAS



Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung –
von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

fortbildungsverbund BW
Heidelberg, 20. Januar 2011 8

Fragestellungen forensischer Methoden

- × Zeitpunkt (Zeitraum) des Schadstoffeintrags
- × Räumliche Herkunft / Ort des Schadstoffeintrags
- × Stoffliche Herkunft Einzel- / Ausgangssubstanz
- × Möglicher natürlicher Abbau (NA)

➔ nicht alle Fragen können für die verschiedenen altlastenrelevanten Schadstoffe mit den Methoden geklärt werden

© VEGAS



Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung –
von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

fortbildungsverbund BW
Heidelberg, 20. Januar 2011

9

Anwendungsmöglichkeiten forensischer Methoden

	MKW/ AKW	PAK	LHKW	Schwer- metalle	MTBE
Alter	+	Δ	O	O	-
räumliche Herkunft	+	Δ	+	+	O
stoffliche Herkunft	+	+	-	+	-
Abbau (NA)	+	+	+	-	+

+ Anwendung möglich

- Anwendung nicht möglich

O in Einzelfällen

Δ nicht relevant

Heft 14, Schriftenreihe Altlastenforum
Baden-Württemberg e.V. (2009)

© VEGAS



Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung –
von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

fortbildungsverbund BW
Heidelberg, 20. Januar 2011

10

Nutzbare Prozesse für forensische Methoden

- **Transportprozesse im Boden und Grundwasser**
 - **Verdünnung**
 - **Mikrobiologische Transformation / Abbau**
 - **Chemische/physikalische Transformation**
- ➔ **Kenntnis/Erforschung im Untergrund ablaufender Prozesse → Entwicklung forensischer Methoden**
- ➔ **Methoden ermöglichen Analyse zur Entstehung durch „Rekonstruktion der Prozesse“**

© VEGAS

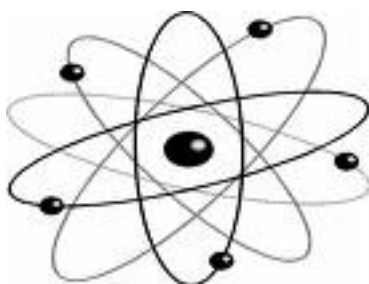


Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung –
von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

fortbildungsverbund ¹¹BW
Heidelberg, 20. Januar 2011 11

Die wichtigsten forensischen Methoden

**GC- und GC-MS Analytik zum
Fingerprinting mineralölbürtiger
Kohlenwasserstoffe**



**Isotopenanalytik (Kohlenstoff,
Wasserstoff, Stickstoff)**

© VEGAS



Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung –
von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

fortbildungsverbund BW
Heidelberg, 20. Januar 2011 12

GC- und GC-MS Analytik zum Fingerprinting mineralölbürtiger Kohlenwasserstoffe



Fingerprinting zur Identifikation der Herkunft und der Alterung von MKW in Böden, Stefan Stegmaier, Dr. Jörg Müller

© VEGAS



Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung – von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

fortbildungsverband BW Heidelberg, 20. Januar 2011 13

GC und GC-MS Analytik zum Fingerprinting



Rohöldestillation

→ Fraktionierung von Mineralölprodukten nach Siedepunkten

Zahl der C-Atome	Siedepunkt [°C]
5	36
8	126
9	151
10	174
11	196
12	216
13	235
14	253
15	271
16	287
17	302
18	317
20	344
22	369
24	391
25	402
29	441
30	450
35	491
40	525
44	548

↑ Benzin
ca. C₅ bis C₁₂
Siedebereich 35 bis 210 °C

↑ Kerosin
ca. C₉ bis C₁₆
Siedebereich 150 bis 280 °C

↑ Diesel, Heizöl
ca. C₉ bis C₂₄
Siedebereich 160 bis 390 °C

↑ Schmieröl
>C₁₇
Siedebereich >300 °C

HLUG 2005: Handbuch Altlasten 3, Teil 5:
Auswertung von Mineralöl-Gaschromatogrammen



Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung – von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

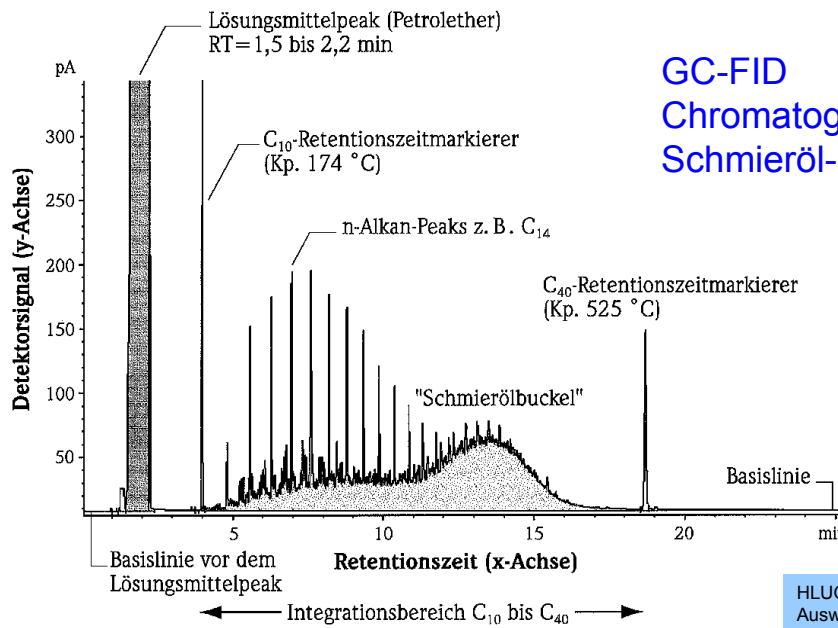
fortbildungsverband BW Heidelberg, 20. Januar 2011 14

Gas-Chromatographie fürs Fingerprinting



Gas-Chromatographie (GC)

Injizierte flüssige Probe im GC verdampft → Trennung der Moleküle in einer Kapillarsäule durch unterschiedliche Dauer Übergang flüssig → gasförmig → Aufenthaltsdauer in der Kapillarsäule und damit Detektion des jeweiligen Peak-Maximums = **Retentionszeit**



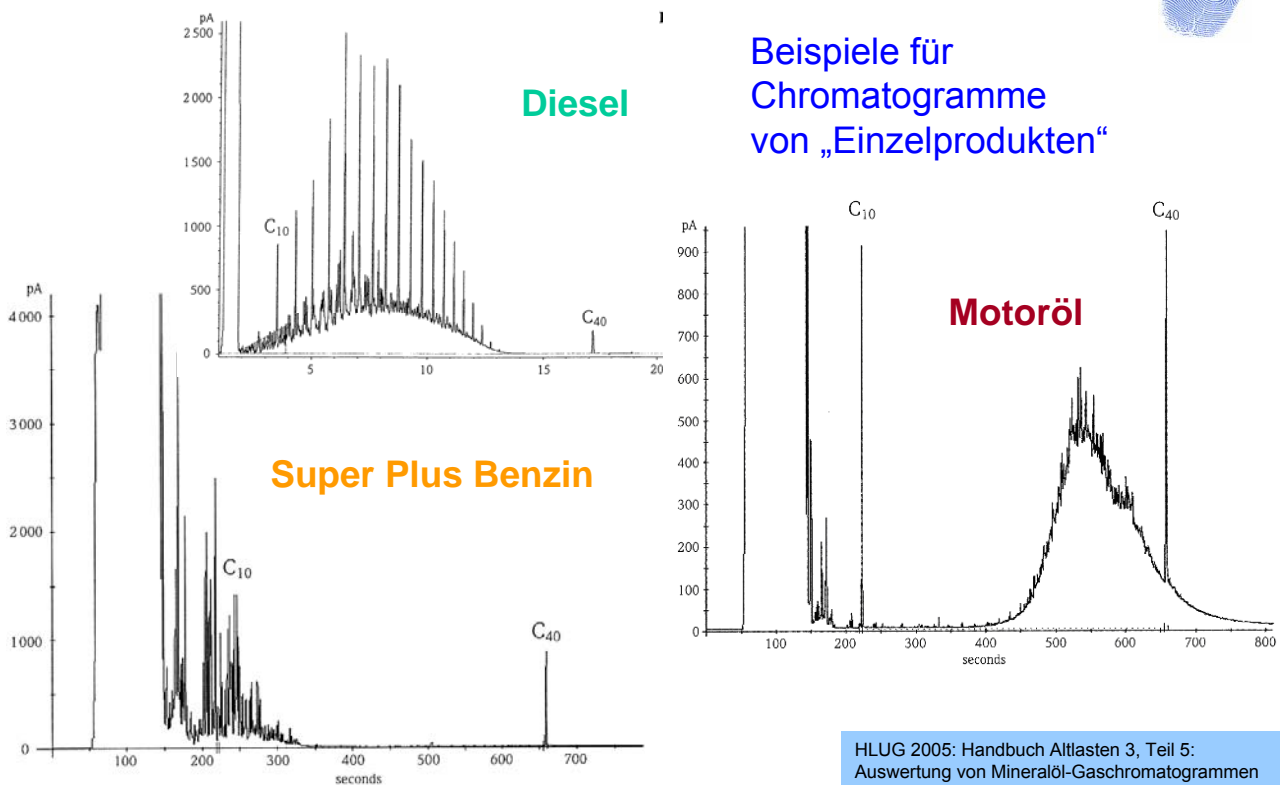
HLUG 2005: Handbuch Altlasten 3, Teil 5:
Auswertung von Mineralöl-Gaschromatogrammen



Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung –
von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

fortbildungsverband BW
Heidelberg, 20. Januar 2011 15

Chromatogramme für Mineralölprodukte



Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung –
von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

fortbildungsverband BW
Heidelberg, 20. Januar 2011 16



Kopplung mit Massenspektrometrie (MS)

Kopplung von **GC** und **MS** ermöglicht weitergehende Zuordnung des chemischen Musters → **Fingerprinting**

GC-MS erfasst die Kohlenwasserstoffe gruppenweise über charakteristische Molekülmassen

Molekülmassen unterschiedlicher wichtiger Stoffgruppen

- n-Alkane (Masse 85)
- Alkylcyclohexane (Masse 83)
- Isoprenoide (mehrfach verzweigte Alkane, Masse 113)
- Alkylbenzole (Masse 134)
- Sterane und Terpane (Massen 191, 217 und 231)
- Pyrogene PAK (Masse 252)
- Vielzahl weitere PAK, HET und Alkyl-PAK mit 2-5 Ringen

© VEGAS



Prozesse im Untergrund



GC-MS-Fingerprinting

- Identifizierung von Verunreinigungen des Untergrundes mit Mineralölerzeugnissen anhand charakteristischer Verteilungsmuster der Ausgangsprodukte

ABER

- Durch Aufenthalt und Transport der Stoffe im Untergrund unterliegen Mineralölerzeugnisse vielfältigen physikalisch-chemischen und biologischen Prozessen (Verdampfung, Lösung / Verdünnung, NA)
- Prozesse vermindert die Gehalte im Boden und Grundwasser und verändert chemische Zusammensetzung
- **Chromatogramme verändern sich**
- **Anhand der charakteristischen Verteilungsmuster kann eine Klassifizierung des Abbaus von Mineralölprodukten erfolgen**
- **Frische PAK-Verunreinigung → PAK-Probe mit mikrobiol. Abbau**

© VEGAS



Abbauschema Mineralölprodukte für Fingerprinting



Mineralöl- produkte	Abbau- grad	Chemische Zusammensetzung
↓ Schweröl ↓ Diesel, Heizöl ↓ Benzin	1	n-Alkane unverändert
	2	Leichtflüchtige Alkane fehlen
	3	Alkane im mittleren Bereich, Olefine, Benzol, Toluol fehlen
	4	> 90% der n-Alkane fehlen
	5	Alkylcyclohexane und Alkylbenzole fehlen, Isoprenoide und Naphthaline fehlen teilweise
	6	Isoprenoide, C1-Naphthaline, Benzothiophene, Alkylbenzothiophene fehlen, C2-Naphthaline fehlen teilweise
	7	Dibenzothiophene, Phenanthrene und andere PAK fehlen teilweise
	8	Tricyclische Terpane angereichert; reguläre Sterane fehlen; C31-C35 Homohopane fehlen teilweise
	9	Tricyclische Terpane, Diasterane und aromatische Sterane sind angereichert
	10	Aromatische Sterane und demethylierte Hopane vorherrschend

zunehmender Abbau

Heft 14, Schriftenreihe Altlastenforum Baden-Württemberg e.V. (2009)

Abbauschema für typischen Mineralölprodukte

© VEGAS

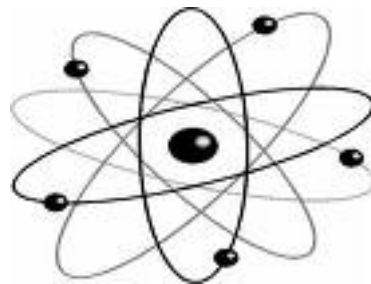


Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung – von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

fortbildungsverbund BW Heidelberg, 20. Januar 2011 19

Isotopenanalytik

Isotopenanalytik (Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff)



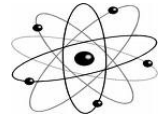
Ursachenanalyse bei LCKW Schadensfällen mit Hilfe von C-Isotopen, Dr. Siegmund Ertl

© VEGAS



Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung – von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

fortbildungsverbund BW Heidelberg, 20. Januar 2011 20



	${}^1\text{H}$ Atomgewicht 1,00782 relative Häufigkeit 99,9885%	${}^2\text{H}$ Atomgewicht 2,0141 relative Häufigkeit 0,0115%	${}^3\text{H}$ $t_{1/2} = 13,3 \text{ J}$
	${}^{12}\text{C}$ Atomgewicht 12,0000 relative Häufigkeit 98,93%	${}^{13}\text{C}$ Atomgewicht 13,0033 relative Häufigkeit 1,107%	${}^{14}\text{C}$ $t_{1/2} = 5730 \text{ J}$
	${}^{14}\text{N}$ Atomgewicht 14,0031 relative Häufigkeit 99,632%	${}^{15}\text{N}$ Atomgewicht 15,0001 relative Häufigkeit 0,368%	
	${}^{16}\text{O}$ Atomgewicht 15,9949 relative Häufigkeit 98,93%	${}^{17}\text{O}$ Atomgewicht 16,9991 relative Häufigkeit 0,038%	${}^{18}\text{O}$ Atomgewicht 17,9991 relative Häufigkeit 0,205%
	${}^{32}\text{S}$ Atomgewicht 31,97207 relative Häufigkeit 94,39%	${}^{33}\text{S}$ Atomgewicht 32,97146 relative Häufigkeit 0,76%	${}^{34}\text{S}$ Atomgewicht 33,96787 relative Häufigkeit 4,29%
			${}^{36}\text{S}$ Atomgewicht 35,96708 relative Häufigkeit 0,02%

Isotop (stabile)

Atom eines Elements
mit unterschiedlicher Anzahl
Protonen und Neutronen
→ **unterschiedliche Masse**

Kompetenzzentrum Stabile Isotope
Universität Göttingen 2011

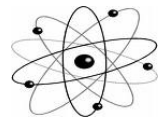
© VEGAS



Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung –
von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

fortbildungsverbund BW
Heidelberg, 20. Januar 2011 21

Isotopenverhältnis



Isotopenverhältnis (Isotopensignatur oder Isotopenwert)

- Verhältnis von einem schweren und einem leichten Isotop eines Elements (z. B. ${}^{13}\text{C} / {}^{12}\text{C}$)
- Angabe als δ -Notation → Unterschied (in Tausendstel) zum Isotopenverhältnis einer weltweit definierten Referenzsubstanz (V-PDB, Vienna-Pee Dee Belemnite, fossiles Kalkgestein am Pee Dee River, South Carolina, USA)

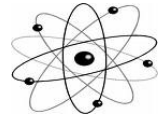
$$\delta^{13}\text{C} [\text{‰}] = \left(\left(\frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}} \right)_{\text{Probe}} / \left(\frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}} \right)_{\text{Standard}} - 1 \right) \times 1000$$

© VEGAS



Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung –
von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

fortbildungsverbund BW
Heidelberg, 20. Januar 2011 22



- Ausgangsisotopenverhältnis eines Schadstoffes zum Zeitpunkt eines Kontaminationsereignisses
→ **Primärisotopensignatur**
- **Quellisotopensignatur** = analytisch bestimmtes Isotopenverhältnis im Schadensherd (unbeeinflusst = Primärisotopensignatur)
- Durch biologische Abbau verändert sich das Isotopenverhältnis → wird „isotopisch schwerer“
- Veränderung des Isotopenverhältnisses
→ **Isotopenfraktionierung**

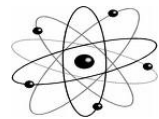
© VEGAS



Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung –
von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

fortbildungsverbund BW
Heidelberg, 20. Januar 2011 23

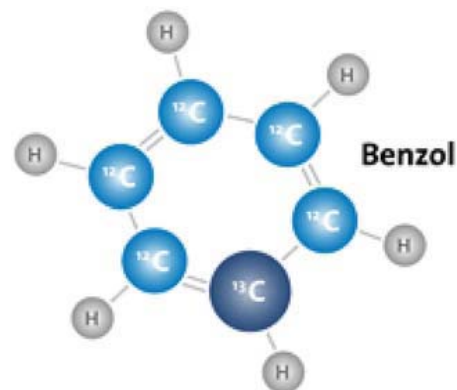
Isotopensignaturen



Isotopensignaturen aller Elemente einer chemischen Verbindung oder eines Substanzgemisches werden als „isotopischer Fingerabdruck“ bezeichnet.

(z. B. für Benzol $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ und $^2\text{H}/^1\text{H}$).

Die schwerere Isotope (^{13}C) sind stärker im Molekül gebunden als Leichtere (^{12}C)



Schema eines Benzolmoleküls mit einem „schweren“ ^{13}C -Isotop. Da ca. 1 % aller C-Atome aus ^{13}C bestehen, enthält etwa jedes 17. Benzolmolekül ein ^{13}C -Isotop

Abbildung: Eisenmann, Heinrich und Fischer, Anko (2010) Isotopenuntersuchungen in der Altlastenbewertung. HdA, 60. Auflage 2010

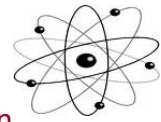
© VEGAS



Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung –
von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

fortbildungsverbund BW
Heidelberg, 20. Januar 2011 24

Isotopensignaturen



Mögliche primäre ■■ und abbaubedingte (—) Isotopensignaturen von Schadstoffen.
 PAK mit mehr als 11 C-Atomen → Isotopenfraktionierung in der Regel nicht erfassbar.
 DCE und VC haben als Metaboliten im Grundwasser keine primären Isotopensignaturen

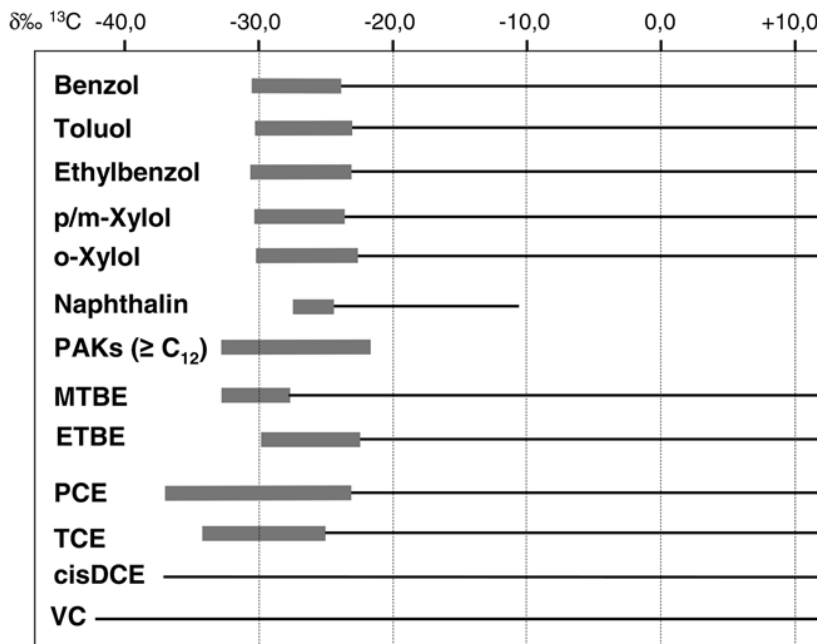
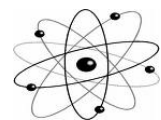


Abbildung: Eisenmann, Heinrich und Fischer, Anko (2010) Isotopenuntersuchungen in der Altlastenbewertung. HdA, 60. Auflage 2010

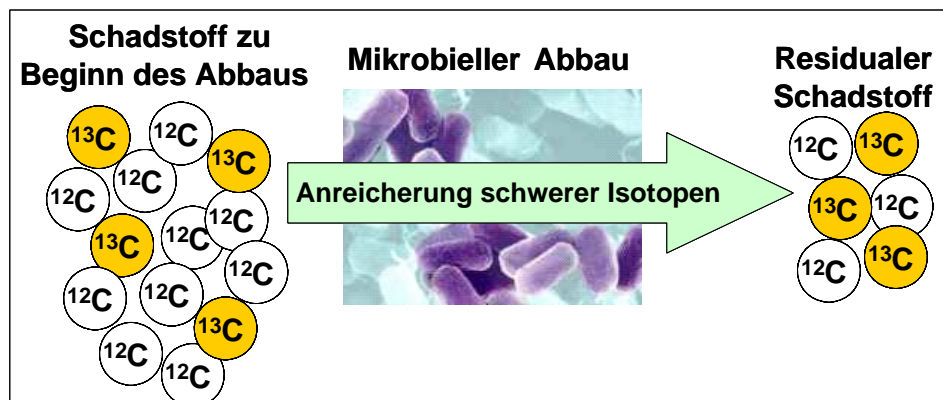


Isotopenanalytik BTEX und PAK



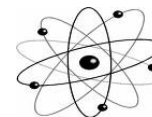
Mikrobieller In-situ-Abbau von BTEX und PAK

Mikroorganismen verwerten die leichten Isotopen schneller als die schweren → Isotopenverhältnis ändert sich



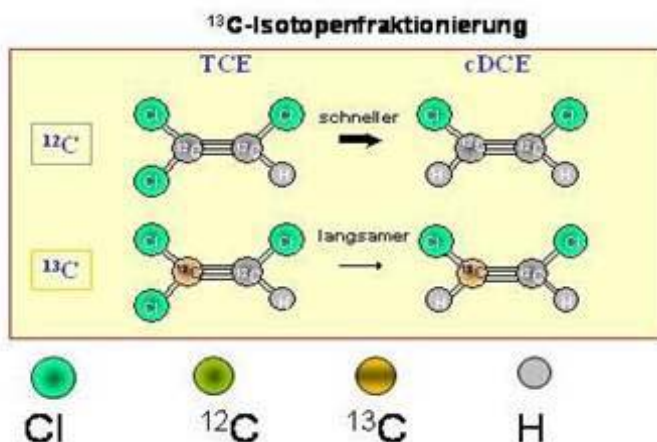
Bestimmung der Isotopenverhältnisse von BTEX und PAK erfordert eine hochpräzise, komponenten-spezifische Analysetechnik (Kopplung Gaschromatograph (GC) mit Isotopenverhältnis-Massenspektrometer (IRMS))





Mikrobieller In-situ-Abbau von CKW

Durch mikrobiellen CKW Abbau findet eine Isotopenfraktionierung statt



Bestimmung der Isotopenverhältnisse mit GC-IRMS

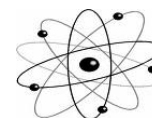
© VEGAS



Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung –
von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

fortbildungsverband BW
Heidelberg, 20. Januar 2011 27

Stand der Isotopenanalytik



- Entwickelt und in der Forschung angewandt seit 50er Jahre
- Isotopenverhältnisse werden heute mithilfe hochpräziser Isotopenverhältnis-Massenspektrometer (IRMS) gemessen
- Früher: mit herkömmlichen Massenspektrometern
Heute: genauere Messungen, geringere Probenmengen
- Ziele: Wissenschaftliche Untersuchungen: Kohlenstoffkreislauf, Photosynthese, Bodenbildung, Interpretation von Radiokohlenstoffdatierungen (¹⁴C-Datierung von Holz (Archäologie), Grundwasser....
- **Isotopenfraktionierung in der Altlastenbearbeitung**
Nachweis zur Umsetzbarkeit von MNA – Konzepten
Etabliert erst durch KORA Förderschwerpunkt
Ständige Weiterentwicklung auch für den Umweltbereich

© VEGAS



Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung –
von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

fortbildungsverband BW
Heidelberg, 20. Januar 2011 28

Weitere Methoden

- ✘ Isotopenverhältnisse von Reinsubstanzen zur Differenzierung von Schadstoffquellen und Eintragspfaden
- ✘ Stickstoff- und Chlorisotope zur Unterscheidung natürlicher und anthropogener Quellen
- ✘ Tracer und Spurenstoffe zur Altersdatierung und Herkunftsbestimmung
- ✘ Schadstoffverteilungsmuster
- ✘ Dendroökologie

© VEGAS



Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung –
von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

fortbildungsverbund BW
Heidelberg, 20. Januar 2011 29

Fazit Möglichkeiten und Konsequenzen

- Verursacherermittlung (Sanierungspflichtiger)
- Zuordnung eines Schadens zu mehreren Verursachern (gerechte Kostenaufteilung)
- Aufklärung mikrobiologische Abbauvorgänge und Auswahl eines optimalen, kostengünstigen Sanierungsverfahrens oder MNA Konzept
- zusätzlicher Aufwand (Zeit, Kosten)
- gestuftes Vorgehen
- spezielles Know-How und Erfahrung erforderlich
- kombinierte Auswertung mit allen Informationen aus der Altlastenbearbeitung
- multiple Beweisführung

© VEGAS



Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung –
von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

fortbildungsverbund BW
Heidelberg, 20. Januar 2011 30

Zusammenfassung

- Zuerst Machbarkeitstest an Hand verfügbarer Standortinformationen, dann Forensisches Untersuchungsprogramm (vermeidet Fehlschläge)
- Nie auf eine einzige Methode verlassen
- Multiple-Methoden-Strategie, viele Indizien aus unterschiedlichen, unabhängigen Methoden erhöhen die Beweiskraft
- Immer die Grenzen der Methoden benennen, die Aussagestärke bewerten
- Bisher war die Anwendung forensischer Methoden in Deutschland eine „exotische“ Nischenanwendung
- International anerkannter als in Deutschland ([NICOLE Workshop 25-27- Mai 2011 in Copenhagen](#))
- „Schub“ erhalten durch af Statusbericht, KORA und Seminare des *fortbildungsverbunds boden und altlasten*

© VEGAS



Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung –
von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

fortbildungsverbund BW
Heidelberg, 20. Januar 2011 31

Zum Schluss

**Danke für
Ihre Aufmerksamkeit
und Ihr Interesse**

Haben Sie Fragen ?

hans-peter.koschitzky@iws.uni-stuttgart.de

<http://www.vegas.uni-stuttgart.de>

Dr.-Ing. Hans-Peter Koschitzky, Technischer Leiter
VEGAS, Versuchseinrichtung zur Grundwasser-
und Altlastensanierung, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 61, 70569 Stuttgart
Tel.: 0711 685-64716, Fax: 0711 685-67020

© VEGAS



Forensische Methoden in der Altlastenbearbeitung –
von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung

fortbildungsverbund BW
Heidelberg, 20. Januar 2011 32