



# Stoffeigenschaften CKW:

## Was gibt es schon auf dem Internet?

**Dr. Christoph Munz**

**BMG Engineering AG**  
[www.bmgeng.ch](http://www.bmgeng.ch)

1. Fachtagung ChloroNet, Bern, 14.5.2008 Stoffeigenschaften CKW



### Definition CKW im Leitfaden

- **Aliphatische chlorierte Kohlenwasserstoffe des Anhangs 1 AltIV, d.h. die „klassischen“, meist leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW)**
  - 1,2-Dibromethan
  - 1,1-Dichlorethan
  - 1,2-Dichlorethan
  - 1,1-Dichlorethen
  - Cis-1,2-Dichlorethen
  - Trans-1,2-Dichlorethen
  - Dichlormethan
  - 1,2-Dichlorpropan
  - 1,1,2,2-Tetrachlorethan
  - Tetrachlorethen
  - Tetrachlormethan
  - 1,1,1-Trichlorethan
  - Trichlorethen
  - Trichlormethan
  - Vinylchlorid
- **Nicht behandelt werden:**
  - Chlorierte aromatische Verbindungen (z.B. Chlorbenzole, PCBs)
  - Mit anderen funktionellen Gruppen (z.B. Amine) substituierte aliphatische chlorierte Verbindungen

1. Fachtagung ChloroNet, Bern, 14.5.2008 Stoffeigenschaften CKW

## Ziel und Inhaltsübersicht

- Erstellen eines praxistauglichen Nachschlagwerks in Form eines kurzen und prägnanten Leitfadens für das Internet

### 1. Einsatz von CKW

- Geschichtliches, Produktionsmengen und Anwendungen

### 2. Stoffeigenschaften

- Molare Masse, Dichte, Dampfdruck, Wasserlöslichkeit, Luft/Wasser-Verteilung und Feststoff/Wasser-Verteilung

### 3. Umweltverhalten

- Verteilung im gesättigten und ungesättigten Untergrund
- Transportverhalten (im ungesättigten Untergrund, im GW, DNAPL)
- Biologische Abbaubarkeit
- Empfehlungen für Felduntersuchungen

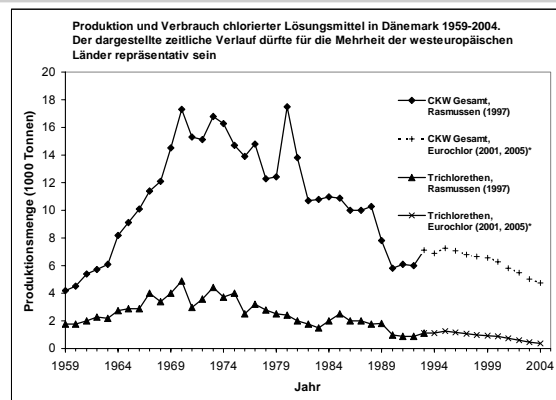
### 4. Richt- und Grenzwerte (inkl. toxikologische Grundlagen und Herleitung)

### 5. Informationsquellen

### 6. Stoffdatenblätter

## 1. Einsatz von chlorierten Kohlenwasserstoffen (CKW)

- Kommerzielle Nutzungen von CKW ab ca. 1920
- Produktionsmengen



- Aus Sicht der Altlastenbearbeitung:

Wichtig sind Standorte mit relevanten Betriebstätigkeiten zwischen etwa 1920 bis maximal 1990;  
Die kritischste Periode ist die Zeit von 1950 - 1985

## 1. Einsatz von chlorierten Kohlenwasserstoffen (CKW)

### • Anwendungen von CKW

- Als Reinigungs- und Lösungsmittel (Entfetten, Chemische Reinigung)
- Als Lösungsmittel in der chemischen Produktion
- Als Lösungsmittel in Produkten (z.B. Farben, Klebstoffe)
- Zur Herstellung von Kunststoffen (PVDC (Polyvinylidenchlorid) und insbesondere PVC (Polyvinylchlorid))

### • Tabellarische Übersicht der möglichen CKW Anwendungen nach Branchen (Branchenliste gemäss BAFU) für die 15 Einzelstoffe

- Wahrscheinlich, möglich, unwahrscheinlich

### • Tabellarische Übersicht der möglichen CKW Anwendungen nach Prozessen (gemäss AWEL, Kt. ZH, erweitert) für die 15 Einzelstoffe

- Wahrscheinlich, möglich, unwahrscheinlich

## 2. Stoffeigenschaften

### • Relevante physikalisch-chemische Stoffeigenschaften für das Verständnis und Abschätzung des Umwelt- und Transportverhaltens der CKW:

- Molare Masse, Dichte, Dampfdruck, Wasserlöslichkeit, Luft/Wasser-Verteilung und Feststoff/Wasser-Verteilung

### • Molare Masse

- Von 62 (Vinylchlorid) bis 188 g/mol (1,2-Dibromethan)
- 1 Mol Tetrachlorethen (PER) kann zu 1 Mol Trichlorethen (TRI) abgebaut werden
- Der Abbau von 1 Gramm PER kann aber höchstens zu 0.79 Gramm TRI führen

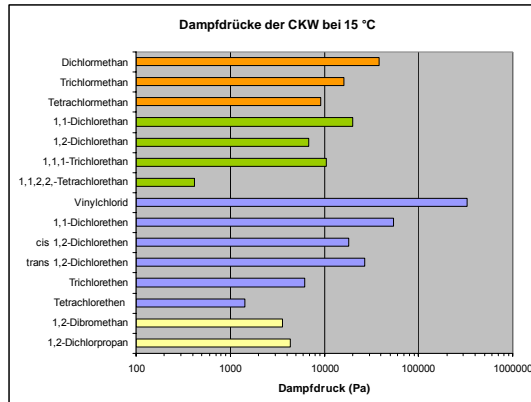
### • Dichte

- Von ~1.2 (Dichlorethane) bis ~1.6 kg/L (Tetrachlorethen);  $\Rightarrow$  DNAPL (1,2-Dibromethan = 2.5 kg/L)

## 2. Stoffeigenschaften

### • Dampfdruck

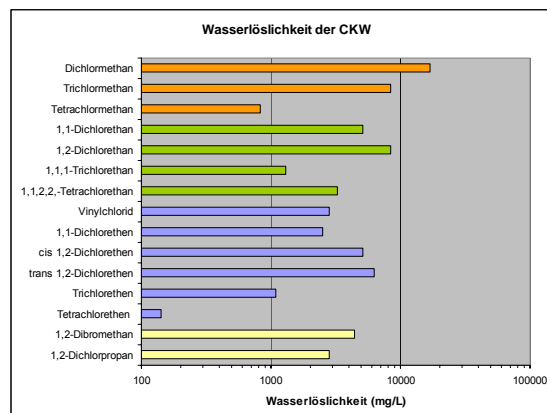
- Flüchtigkeit des reinen Stoffs
- stark temperatur-abhängig
- Faustregel (CKW): je kleiner die molare Masse, desto grösser der Dampfdruck
- Dampfdruck  $> 10^5$  Pa (bzw.  $> 1$  atm)  
⇒ reiner Stoff liegt als Gas vor (VC)



## 2. Stoffeigenschaften

### • Wasserlöslichkeit

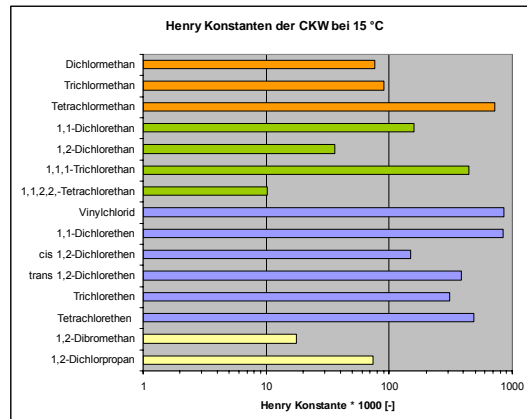
- Keine signifikante Temperatur-Abhängigkeit (10 – 25 °C)
- Faustregel: mit zunehmender Anzahl Cl-Atome sinkt die Löslichkeit
- Chlorethene i.d.R. weniger löslich als Chlorethane
- „Mobilität“ nimmt mit zunehmender Löslichkeit ebenfalls zu



## 2. Stoffeigenschaften

### • Luft-/Wasserverteilung (oder Henry Konstante)

- Mass für die „Flüchtigkeit“ des in Wasser gelösten Stoffs
- $\sim$  Dampfdruck/Wasserlöslichkeit
- stark temperatur-abhängig



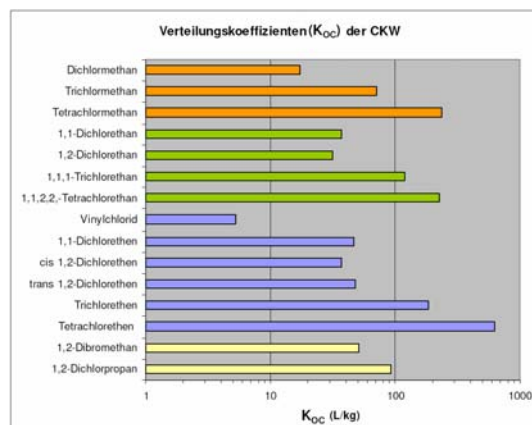
1. Fachtagung ChloroNet, Bern, 14.5.2008

Stoffeigenschaften CKW

## 2. Stoffeigenschaften

### • Feststoff-/Wasserverteilung

- Verteilung des Stoffs im Gleichgewicht zwischen dem org. Kohlenstoff auf dem Feststoff und dem Wasser =  $K_{OC}$  (L/kg)
- $K_d$  (L/kg) =  $f_{OC} \cdot K_{OC}$
- Mass für Adsorptionsfähigkeit eines Stoffs am Feststoff
- Keine signifikante Temperatur-Abhängigkeit (10 – 25 °C)
- „Mobilität“ nimmt mit zunehmenden  $K_{OC}$  ab



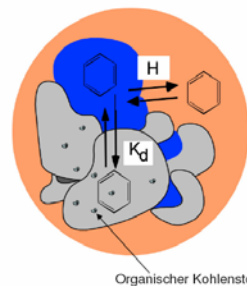
1. Fachtagung ChloroNet, Bern, 14.5.2008

Stoffeigenschaften CKW

### 3. Umweltverhalten

#### 3.1 (Stoff-)Verteilung im gesättigten und ungesättigten Untergrund

Berechnung der Phasenverteilung von CKW im ungesättigten Untergrund



**Virtuelles Eluat** (Siehe Vollzugshilfe BUWAL):  
Richtlinie für die Durchführung von Eluattests  
gemäss Altlastenverordnung, BUWAL, März 2000

Phasengleichgewicht

$$H = \frac{C_g}{C_w} \quad K_d = \frac{C_s}{C_w} = f_{oc} \cdot K_{oc}$$

Massenbilanz

$$C_t = (C_s \cdot \rho + C_w \cdot \Phi_w + C_g \cdot \Phi_g) / \rho$$

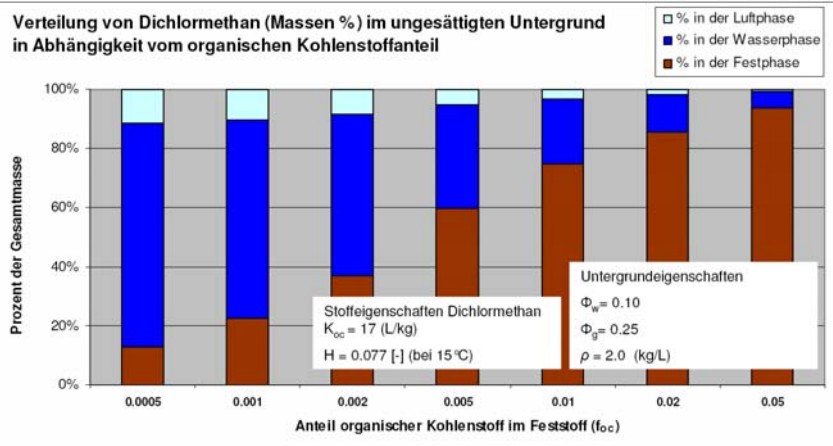
- $C_t$  = Gesamtgehalt (mg/kg)
- $C_s$  = Gehalt im Feststoff (mg/kg)
- $C_w$  = Konzentration im Porenwasser (mg/L)
- $C_g$  = Konzentration in der Porenluft (mg/L)
- $H$  = Henry-Konstante (-)
- $K_d$  = Verteilungskoeffizient Feststoff/Wasser (L/kg)
- $\rho$  = Dichte des Untergrunds (kg/L)
- $\Phi_w$  = Wassergefüllte Porosität (-)
- $\Phi_g$  = Luftgefüllte Porosität (-)
- $K_{oc}$  = Verteilungskoeffizient Org. Kohlenstoff/Wasser (L/kg)
- $f_{oc}$  = Anteil organischer Kohlenstoff im Feststoff (-)

1. Fachtagung ChloroNet, Bern, 14.5.2008

Stoffeigenschaften CKW

### 3. Umweltverhalten

Verteilung von Dichlormethan (Massen %) im ungesättigten Untergrund  
in Abhängigkeit vom organischen Kohlenstoffanteil



- Starke Abhängigkeit vom  $f_{oc}$  bzw. von der Art des Untergrundmaterials

1. Fachtagung ChloroNet, Bern, 14.5.2008

Stoffeigenschaften CKW

### 3. Umweltverhalten

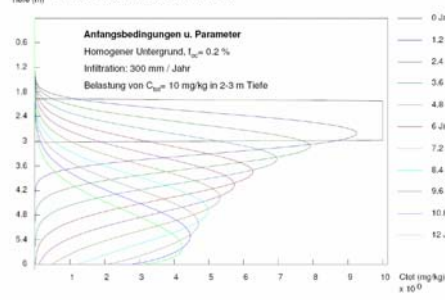
#### 3.2 Transportverhalten (im ungesättigten Untergrund, im GW, DNAPL)

- **Im ungesättigten Untergrund**

- Transport via Infiltration und Verflüchtigung
- ⇒ Beispiele mittels TransSim Modell (BAFU, 2002)

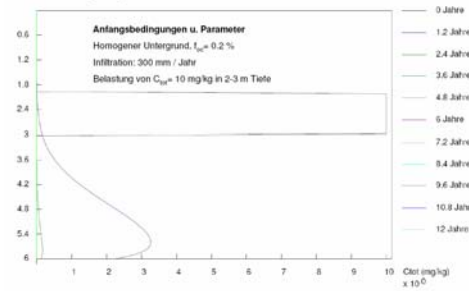
Transport im ungesättigten Bereich durch Infiltration:

Verlagerung von Tetrachlorethen



Transport im ungesättigten Bereich durch Infiltration:

Verlagerung von Dichlormethan



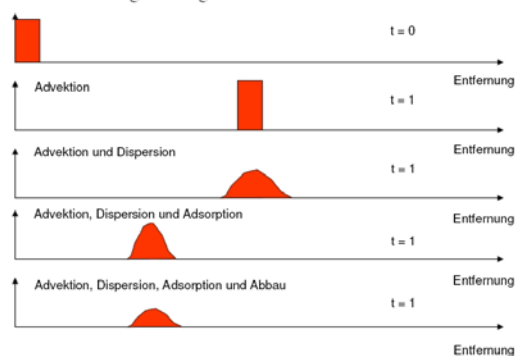
1. Fachtagung ChloroNet, Bern, 14.5.2008

Stoffeigenschaften CKW

### 3. Umweltverhalten

- **Transportprozesse im Grundwasser**

→ Strömungsrichtung



$$R = \frac{v_w}{v_{CKW,W}} = 1 + \frac{\rho \cdot K_d}{\Phi_w} [-]$$

- **Retardationsfaktor, R:**

- CKW fließen um den Faktor 1.1 bis ca. 3 langsamer als das Grundwasser

1. Fachtagung ChloroNet, Bern, 14.5.2008

Stoffeigenschaften CKW

### 3. Umweltverhalten

- **DNAPL**

- **Dense Non-Aqueous Phase Liquid** = nicht-wässrige, organische flüssige Phase, welche dichter bzw. schwerer als Wasser ist
- Eine CKW-Fahne, d.h. im Grundwasser gelöste CKW, von einigen 100 µg/L oder gar einigen mg/L ist weder schwerer als Wasser und auch kein DNAPL
- Faustregel für das Vorhandensein von DNAPL in der Nähe einer GW-Messstelle
  - $C_w > 10\%$  der Wasserlöslichkeit → DNAPL sicher vorhanden
  - $C_w > 1\%$  der Wasserlöslichkeit → DNAPL wahrscheinlich vorhanden
  - $C_w > 0.1\%$  der Wasserlöslichkeit → DNAPL möglich

### 3. Umweltverhalten

- **DNAPL**

- Entstehung
  - Plötzlicher Eintrag von grösseren Mengen reiner CKW, oder
  - Über längere Zeit (Monate, Jahre) werden am gleichen Ort „kontinuierlich“ geringe Mengen als reine organische Phase in den Untergrund eingetragen
- Grössere Dichte, geringere Viskosität → vertikale und horizontale präferentielle Fliesswege
  - Tropfen, Ganglien, manchmal auch geringmächtige lokale Lachen (einige cm) bleiben in den Poren des Untergrundes zurück
- Quantitative Erfassung des DNAPL-Transports ist praktisch nicht möglich
- Können über sehr lange Zeiträume (Jahre, Jahrzehnte) zu relevanten GW Belastungen führen
  - Dies wegen der limitierten „Verfügbarkeit“ der DNAPL (oft isoliert und weitgehend immobil, langsame Auflösung, usw.)



### 3. Umweltverhalten

#### ● Biologische Abbaubarkeit

- Übersicht und Abbauege
- Im Feld ist der biologische Abbau jedoch oft ungenügend, weil die Prozesse zu langsam oder unvollständig ablaufen, bzw. weil im Feld selten die notwendigen idealen Randbedingungen vorliegen

#### Biologische Abbaubarkeit der CKW

Stoff	aerob		anaerob		
	ED	CoM	ED	EA	CoM
Dichlormethan	++	++	++	?	?
Trichlormethan	-	++	-	?	++
Tetrachlormethan	-	-	-	?	++
1,1-Dichlorethan	?	++	-	?	++
1,2-Dichlorethan	++	++	-	++	++
1,1,1-Trichlorethan	-	++	-	++	++
1,1,2,2-Tetrachlorethan	-	+	-	?	++
Vinylchlorid	++	++	+/-	++	++
1,1-Dichlorethen	?	++	-	++	++
Cis-1,2-Dichlorethen	+	++	+/-	++	++
Trans-1,2-Dichlorethen	?	++	-	+	++
Trichlorethen	-	++	-	++	++
Tetrachlorethen	-	+/-	-	++	++

ED = Bakterienwachstum verbunden mit Verwendung der Verbindung als Elektronendonator  
 EA = Bakterienwachstum verbunden mit Verwendung der Verbindung als Elektronenakzeptor  
 CoM = Cometalismus (ohne Bakterienwachstum)  
 (-) = Kein biologischer Abbau beobachtet  
 (+/-) = In vielen Fällen wird kein biologischer Abbau beobachtet  
 (+) = Biologischer Abbau vereinzelt beobachtet  
 (++) = Biologischer Abbau wiederholt beobachtet  
 (?) = Keine Studien vorhanden

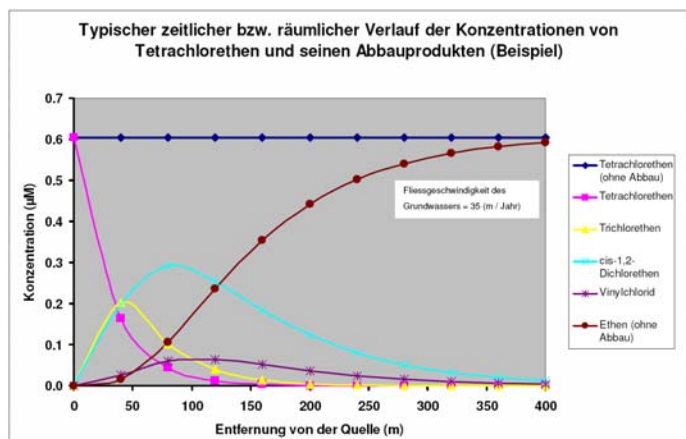
1. Fachtagung ChloroNet, Bern, 14.5.2008

Stoffeigenschaften CKW

### 3. Umweltverhalten

#### ● Biologische Abbaubarkeit

- Lokale und/oder vorübergehende Akkumulation von Zwischenprodukten möglich, z.B. beim anaeroben Abbau von PER → TRI → CIS → VC → Ethen



1. Fachtagung ChloroNet, Bern, 14.5.2008

Stoffeigenschaften CKW

### 3. Umweltverhalten

#### Empfehlungen für Felduntersuchungen

- Probenmaterial direkt in Behälter transferieren (randvoll; Ausnahme Head-space Vials) und möglichst rasch analysieren lassen
- Zusammenstellen von Mischproben nicht empfehlenswert
- Analytische Bestimmung von  $f_{OC}$  in verschiedenen Horizonten von Fall zu Fall empfehlenswert
- Bei DNAPL-Verdacht: Vorsicht beim Bohren durch wenig durchlässige Schichten
- Im Grundwasser von Fall zu Fall auch Redoxparameter ( $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Fe^{3+}$ ) bestimmen

### 4. Richt- und Grenzwerte

#### Übersicht

Übersichtstabelle Grenzwerte

Stoff	K-Wert AltIV Wasser (mg/L)	Trinkwasser- Grenzwert FIV (mg/L)	Trinkwasser- Grenzwert WHO (mg/L)	Trinkwasser- Grenzwert US-EPA (mg/L)	K-Wert AltIV Luft (mg/m <sup>3</sup> )	MAK- Wert CH (mg/m <sup>3</sup> )
1,2-Dibromethan	0.0005	-	0.0004	-	-	0.8
1,1-Dichlorethan	3	-	-	-	100	400
1,2-Dichlorethan	0.003	0.003	0.03	0.005	5	20
1,1-Dichlorethan	0.03	0.03	-	0.007	2	8
cis 1,2-Dichlorethan	0.05*	0.05*	0.05*	0.07	200	790*
trans 1,2-Dichlorethan	0.05*	0.05*	0.05*	0.1	200	790*
Dichlormethan	0.02	0.02	0.02	0.005	100	360
1,2-Dichlorpropan	0.005	-	0.04	0.005	75	350
1,1,2,2-Tetrachlorethan	0.001	-	-	-	1	7
Tetrachlorethan	0.04	0.04	0.04	0.005	50	345
Tetrachlormethan	0.002	0.002	-	0.005	5	3.2
1,1,1-Trichlorethan	2	2	-	0.2	200	1080
Trichlorethan	0.07	0.07	0.02	0.005	50	260
Trichlormethan	0.04	0.04	0.3	0.08**	10	2.5
Vinylchlorid (VC)	0.0001	-	0.0003	0.002	2	5.2

\* Grenzwert bezieht sich auf die Summe von cis- und trans-1,2-Dichlorethan

\*\* Grenzwert bezieht sich auf die Summe aller Trihalomethane

## 4. Richt- und Grenzwerte

### ● Grundlagen und Herleitung der K-Werte der AltIV

- FIV- oder LMB Grenz- oder Toleranzwert vorhanden → = K-Wert
- Oder aus toxikologische Basisdaten
  - Chronisch toxische Wirkungen (RfD od. TDI)
  - Karzinogene Wirkungen (SF, Risiko < 10<sup>-5</sup>)
- Expositionsszenario: lebenslange Aufnahme von 2 L Trinkwasser pro Tag und 70 kg Körpergewicht → Beispiele

### ● Grundlagen zur Abschätzung von ökotoxikologisch unbedenkliche Konzentrationen (PNEC)

- Aus normierten Laborversuchen mit verschiedenen aquatischen Testorganismen (Algen, Daphnien, Fische)


## 6. Stoffdatenblätter



### ● Pro Stoff ein Datenblatt

- Strukturformel, Synonyme
- Stoffeigenschaften
- Biologische Abbaubarkeit
- Toxikologie
- Richt- und Grenzwerte
- Verwendung
- Bemerkungen

### ● Alle Gruppen verlinkt

### 1,1-Dichlorethan

Strukturformel		
Synonyme, Abkürzungen		Ethylendichlorid, 1,1-DCA
CAS Nr.		75-34-3
<b>Stoffeigenschaften</b>		
Molare Masse (g/mol)	98.96	
Dichte bei 20°C (kg/L)	1.19	
Dampfdruck bei 25°C (Pa = kg m <sup>-1</sup> s <sup>-2</sup> )	30900	
Wasserlöslichkeit 25°C (mg/L)	5080	
Henry Konstante 25°C (-)	0.245	
K <sub>ow</sub> (L/kg)	38	
<b>Biologische Abbaubarkeit</b>		
Aerob (-, +, ++)	+	
Anaerob (-, +, ++)	+	
<b>Toxikologie</b>		
Slope Factor, oral (mg/kg/Tag) <sup>1</sup>	Keine karzinogene Wirkung bekannt	
RfD (oder TDI), oral (mg/kg/Tag)	0.1	
Slope Factor, inhalativ (mg/kg/Tag) <sup>1</sup>	Keine karzinogene Wirkung bekannt	
RfD (oder TDI), inhalativ (mg/kg/Tag)	0.14	
IARC-Gruppe	-	
Ökotox.: PNEC (mg/L)	0.2-0.02*	
<b>Richt- u. Grenzwerte</b>		
K-Wert, AltIV (mg/L Wasser)	3	WHO: -
Trinkwassergrenzwerte (mg/L)	FIV: - EU: -	US-EPA: -
Anforderung an Grundwasser: GSDV (mg/L)	< 0.001 (je Einzelstoff)	
	100 (AOX)	
K-Wert AltIV, (mL/m <sup>3</sup> Porenluft)	400	
Maximale Arbeitsplatz Konzentration: MAK-CH (mg/m <sup>3</sup> Luft)		
<b>Verwendung</b>		
Verwendet als (Prozesse, Branche)	Entfettung u. Reinigung, chem. Produktion, Schädlingsbekämpfung, Abbeizen von Farben	
<b>Bemerkungen</b>		
* Nur Fische: vorhanden. Wert geschätzt unter der Annahme des Wirkmechanismus Narkose/Basistoxizität. Bereich entspricht zusätzlichem Schutzniveau von 10.		



- **DAS ALLES GIBT'S SCHON AUF DEM INTERNET**
- **SCHAUEN SIE DOCH SELBER REIN:**

**WWW.BAFU.ADMIN.CH/CHLORONET**

- **Besten Dank für Ihre Aufmerksamkeit**

1. Fachtagung ChloroNet, Bern, 14.5.2008

Stoffeigenschaften CKW