



TERRAQUATRON®

terraquatron.fr

Expertise pollution et forensie environnementale

Who Dunnit ? Der Einsatz umweltforensischer Methoden bei CKW- Belastungen



CHLOROFORUM

11. März 2015 – Ittigen-Papiermühle

Jacques Martelain
TERRAQUAtron
GESDEC – Genf



TERRAQUATRON®
terraquatron.fr
Expertise pollution et forensie environnementale

Einleitung

Im Vergleich zu Erdölkohlenwasserstoffen, deren chemische Zusammensetzung 7500 bis 10 000 Komponenten aufweist, die ein «Fingerprinting» begünstigen, eignen sich die chlorierten Lösungsmittel nicht sehr gut für die Umweltforensik.

Um sie in der Umwelt zu verfolgen, können jedoch ihre Abbauprodukte genutzt werden.



Mehrere forensische Methoden können angewandt werden:

1) Zur Identifikation der Quellen

- 1.1. Isotopenanalysen
- 1.2. Abbauraten
- 1.3. Signaturprodukte
- 1.4. Identifikation von undichten Stellen im Abwassernetz
- ...

2) Zur Datierung

- 2.1. Alter des 1,1,1-TCA
- 2.2. Dendrochronologie
- 2.3. Korrosionsmodelle für Behälter
- ...



TERRAQUATRON®
terraquatron.fr
Expertise pollution et forensie environnementale

1) Die Identifikation der Quellen



1.1. Isotopenanalysen

Zur Erstellung eines «Isotopenfingerabdrucks» wird das Verhältnis eines bestimmten Elements des untersuchten Kontaminanten verwendet, um die Belastungsquelle zu eruieren, mehrere Fahnen (falls vorhanden) zu identifizieren oder das Alter dieser Fahnen zu ermitteln.

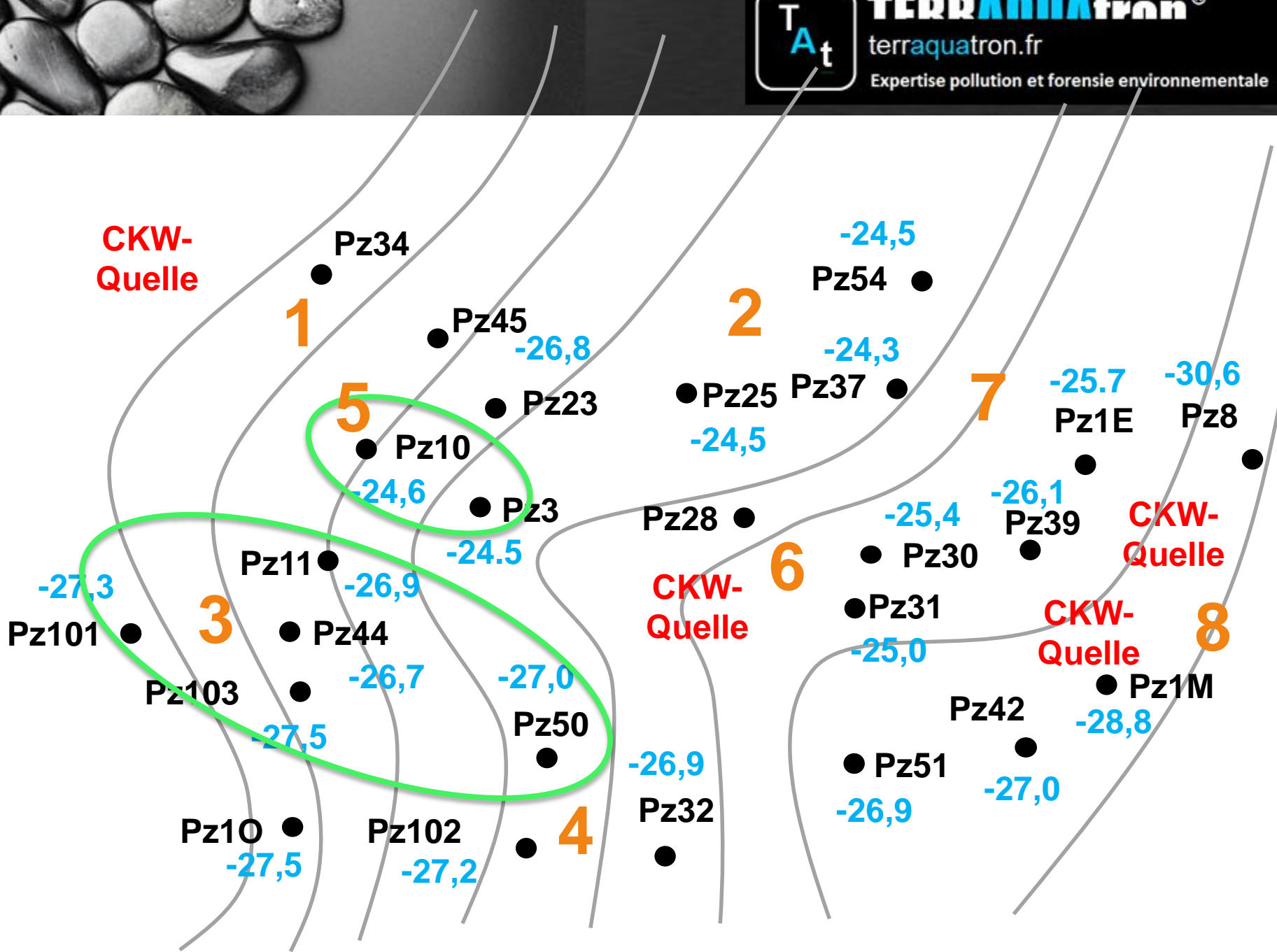
Da sich die Zusammensetzung stabiler Isotope mit der Zeit infolge verschiedener Abschwächungsmechanismen ändert, kann die Entwicklung des Isotopenverhältnisses verwendet werden, um das Vorhandensein von biologischem oder natürlichem Abbau zu bestätigen.



1.1. Isotopenanalysen

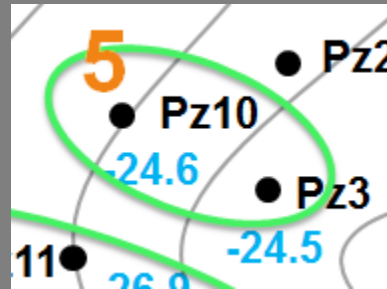
Es gibt keinen Bezug zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Isotopenzusammensetzung. Die Isotopendaten sind spezifischer für die Verschmutzung.





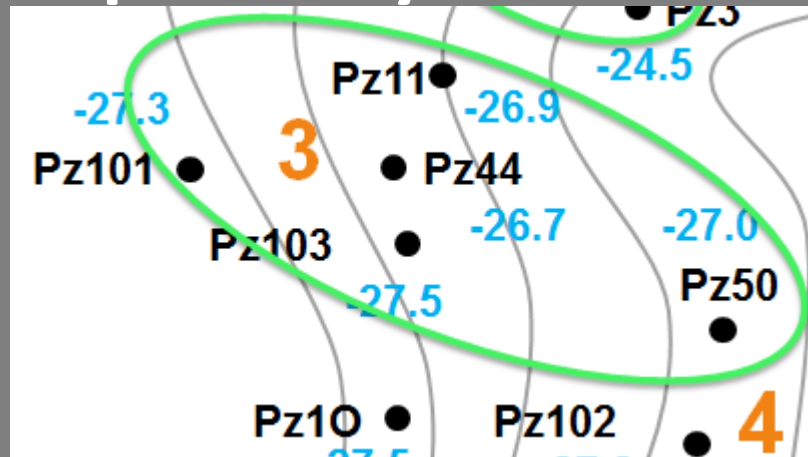


1.2. Isotopenanalysen



In Zone 5 beträgt $\delta^{13}\text{C}$ des PCE in den Bohrlöchern Pz10 und Pz3 $-24,6$ und $-24,5$ ‰. In diesem Sektor ist das Wasser aerob und führt nicht zum Abbau des PCE. Diese Werte werden daher als repräsentativ für den ursprünglichen Schadstoffgehalt erachtet.

1.2. Isotopenanalysen



In Zone 3 ist das Wasser leicht anaerob, und es sind Abbauprodukte feststellbar (Cis-DCE und CV). Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte schwanken zwischen $-27,5$ und $-26,7$ ‰. Weil eine reduktive Dechlorierung stattgefunden hat, müssen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte stärker im positiven Bereich liegen als die Quelle.

In Anbetracht der Tatsache, dass die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des PCE in Zone 3 weniger positiv sind als in Zone 5, kann Zone 5 nicht die Quelle von Zone 3 sein.



1.2. Isotopenanalysen

Andere mögliche Anwendungen

- ✓ Eine Kreuzkontamination zwischen Grundwasserleitern feststellen
- ✓ Die ursprüngliche Isotopenzusammensetzung einer PCE-Belastung schätzen
- ✓ Zwischen TCE aus dem Abbau von PCE und industriell erzeugtem TCE unterscheiden
- ✓ Verschmutzungen aus verschiedenen DNAPL-Quellen unterscheiden
- ✓ PCE-Dämpfe aus dem Untergrund von denjenigen, die in einem Gebäude entstehen, unterscheiden



1.2. Isotopenanalysen

Andere mögliche Anwendungen

- ✓ Auf die Luftverschmutzung aus einer undichten Stelle beim Abwasser hinweisen
- ✓ Zwischen natürlichen (in Waldböden) und anthropogenen Chloroformquellen unterscheiden
- ✓ Verschiedene Hersteller dieser Produkte identifizieren
- ✓ ...

1.2. Abbauraten

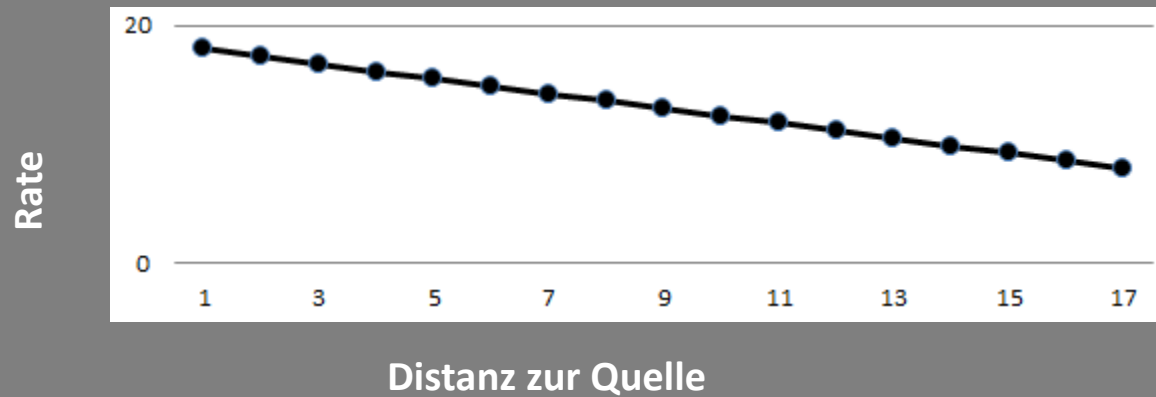
Ein typisches Beispiel für die Untersuchung von CKW-Quellen besteht darin, die «Eltern» und die Abbauprodukte in unterschiedlichen Distanzen stromabwärts der Quelle zu analysieren.

Bei dieser Methode wird das Molverhältnis gemessen von $[DCE] / ([TCE] + [PCE])$ im Grundwasser.

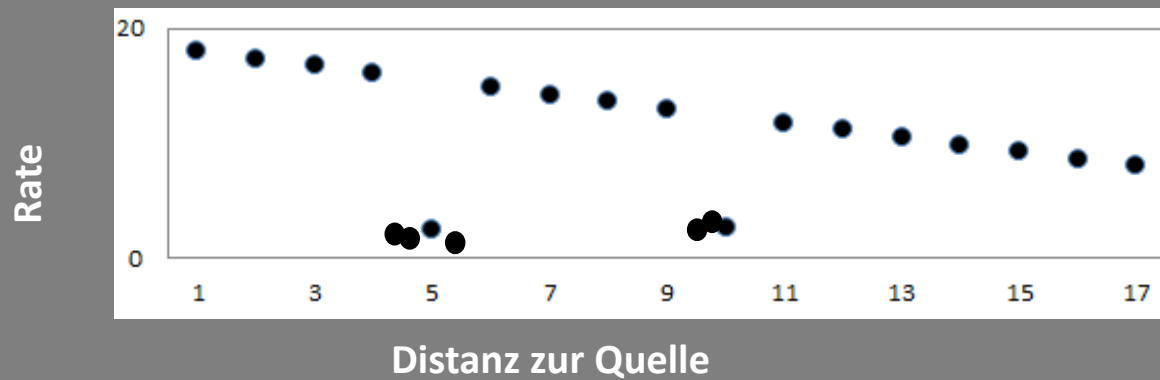
So kann jeder plötzliche Rückgang der gemessenen Rate eine frische Zufuhr von Lösungsmitteln aus einer gesonderten Quelle andeuten.



Ideale Abbautendenz (1 Quelle)



Abbautendenz (3 Quellen)



1.3. Signaturprodukte

Die Technik der Signaturprodukte basiert auf chemischen Analysen.

Es handelt sich um Chemikalien, die im Allgemeinen als Zusatzstoffe einer Grundchemikalie verwendet werden.

Daher können sie in Verbindung mit einer spezifischen Quelle stehen oder im Gegensatz dazu dort nicht vorhanden sein.

- Sie stellen nicht den Hauptschadstoff dar.
- Normalerweise sind sie keine Tracer des Risikos.



1.3. Signaturprodukte

Anwendungen

- ✓ **Identifikation der Quelle – überlagerte Fahnen:** Die Signaturchemikalie liefert einen physischen Beweis für ein allfälliges (Nicht-)Vorhandensein von Beiträgen aus mutmasslichen Quellen
- ✓ **Datierung:** Schätzung des Alters der Verschmutzung, basierend auf der Verfügbarkeit des Produkts im Handel.
- ✓ **Den Unterschied zwischen den industriell hergestellten Komponenten und den natürlich entstandenen Stoffen hervorheben**



1.3. Signaturprodukte

Anwendungen

✓ Schätzung der Masse der ausgetretenen Schadstoffe

Beispiel: 1,4-Dioxan (ist sehr sorptionsunempfindlich und äusserst stabil hinsichtlich abiotischer und biologischer Umwandlungen) kann genutzt werden, um die Masse des freigesetzten Lösungsmittels zu bestimmen, in dem es enthalten war

(Vgl. INTERSOL Conference vom 24. bis 26. März in Paris – *1,4-Dioxane, an emergent pollutant which can be useful*)



1.3. Signaturprodukte

Ein schrittweises Vorgehen

- ✓ **Identifikation des chemischen Signaturprodukts** dank einer äusserst detaillierten Prüfung von Dokumenten und historischen Fakten (Sicherheitsdatenblätter der Produkte ...)
- ✓ **Validierung des festgestellten chemischen Signaturprodukts** anhand seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften, die sein Verhalten in der Umwelt beeinflussen können im Zusammenhang mit den Eigenschaften des gesuchten Schadstoffs

1.3. Signaturprodukte

Ein schrittweises Vorgehen (Fortsetzung)

- ✓ Beschaffung der Analysedaten
- ✓ Analyse und Validierung der Daten
 - Darstellung der Daten der Konzentration von chemischem Signaturprodukt/gesuchtem Schadstoff
 - Kurven der räumlichen Verteilung (horizontal und vertikal)



1.3. Signaturprodukte

Eigenschaften eines «idealen» chemischen Signaturprodukts

- ✓ Mit dem gesuchten Schadstoff assoziiert und in der Umwelt persistent
- ✓ Nachweisbare Menge vorhanden, einfach festzustellen
- ✓ Kein weit verbreiteter Schadstoff (Metalle, BTEX ...), seine physikalisch-chemischen Eigenschaften sind ähnlich wie die des gesuchten Schadstoffs (Verhalten, Transport ...)
- ✓ Zunahme der Konzentration im Bilderrätsel des gesuchten Schadstoffs nach der Verwendung (z. B. höherer Siedepunkt, schwächerer Dampfdruck)
- ✓ Genügend mobil, um in den Fahnen nachweisbar zu sein



Lösungsmittel	Zusatzstoffe	Beispiele
TCE	Antioxidantien	Amine (0,001–0,01 %) Epichlorhydrin und Ester (0,2–2 %)
PCE	Stabilisatoren	Amine Epichlorhydrin und Ester (0,2–2 %)
1,1,1-TCA	Stabilisatoren (3–8 %)	1,4-Dioxan (0–4 % in Gewicht) Nitromethan, n-Methylpyrrol Butylenoxid 1,3-Dioxolan ...
Chloroform	Stabilisatoren	Bromchlormethan, CCl ₄ Dibromchlormethan, 1,1-DCA, 1,2-DCA, Dichlormethan, Ethylbenzol, TCE, Xylole ...
Dichlormethan	Stabilisatoren (0,0001–1 %)	Phenol, Hydrochinon, <i>p</i> -Kresol, Thymol, 1-Naphthol, Amine ...



1.3. Signaturprodukte

Stabilisatoren des PCE

Säureinhibitoren

Acetylenalkohol
Alkohol
Aliphatische Amine
Aliphatische monohydrische
Alkohole
Alkaloide
Amine
Azine
Aziridine
Epoxide
Ätherische Öle
Aromatische Hydroxyverbindungen
Olefine
Oxiran
Phenole
Pyridine
Terpene
...

Metallinhibitoren

Alkohole
Amine
Aromatische Kohlenwasserstoffe
Cyanid
Epoxide
Ester
Ketone
Olefine
Peroxide
Oxazole
Oxime
Thiophen
...

Antioxidantien

Amine
Aromatische
Carbonsäuren
Borane
Buthylhydroxyanisol
Phenole
Pyridine
Thiocyanate
...

Lichtinhibitoren

Borane
Ether
Guanidin
...

1.4. Identifikation von undichten Stellen im Abwassernetz

Abwassernetze sind häufig undicht und PCE-Austritte können von einer anderen Quelle unterschieden werden durch die Präsenz von:

- ✓ Trihalogenmethanen (Chloroform ...)
- ✓ Biologischen Indikatoren (E. coli, Enterokokken, Viren ...)
- ✓ Physikalischen und chemischen Indikatoren (Koffein, Sterole und Stanole, Metabolite von Reinigungsmitteln ...)
- ✓ Isotopen



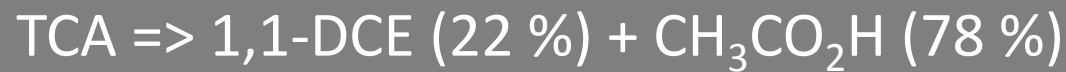
2) Die Datierung der Quellen



2.1. Die Datierung des 1,1,1-TCA

TCA ist das einzige chlorierte Lösungsmittel, das eine Datierung zulässt, da die Hydrolyse den vorherrschenden Abbaumechanismus darstellt.

Dieser abiotische Abbau hängt primär von der (Wasser-)Temperatur ab:



Nur die Konzentrationen von TCA und 1,1-DCE müssen bekannt sein und es ist folgende Gleichung anzuwenden:

2.1. Die Datierung des 1,1,1-TCA

$$t = 3,63 \times 10^{-22} \exp(54,065/(1 + 3,66 \times 10^{-3}T)) \ln(1 + 4,76[DCE]/[TCA])$$

Wobei T = Temperatur ($^{\circ}\text{F}$)

$[]$ = Konzentration (in mg/l)

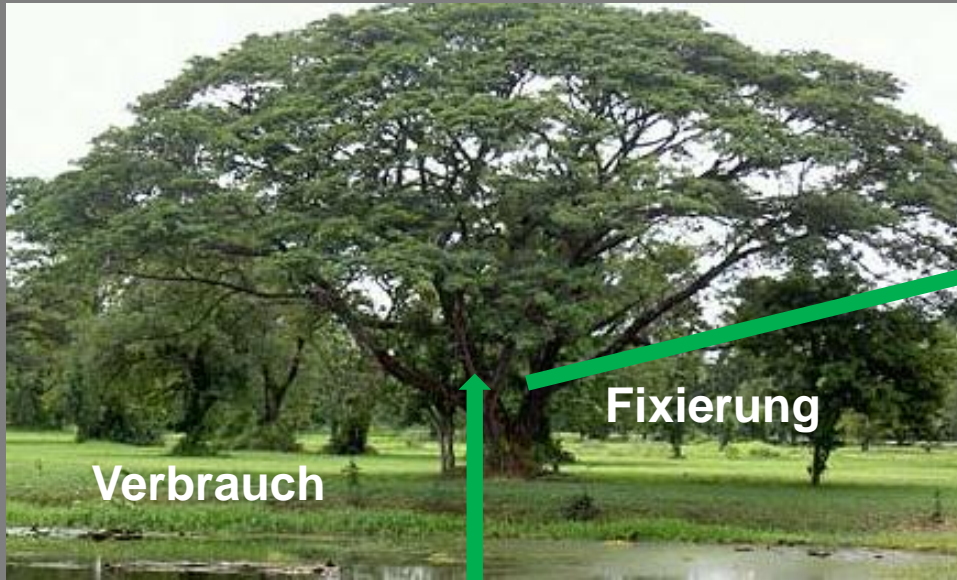
t = Zeit des Eintritts von TCA ins Grundwasser (Jahre)

Abgrenzungen

- ✓ Achtung: Es kann auch DCE vorhanden sein, das nicht aus TCA stammt (sondern aus PCE oder TCE)
- ✓ Gilt nur für ein einziges Ereignis
- ✓ ...



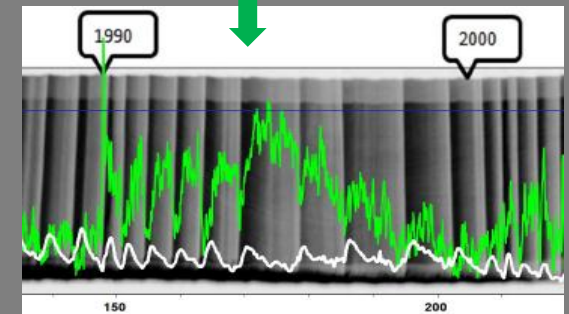
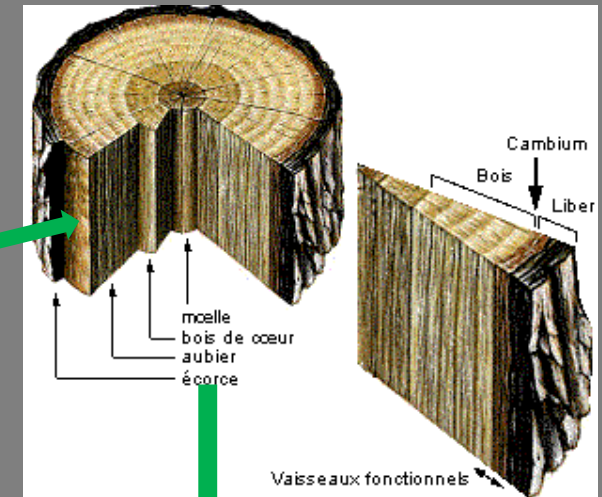
2.2. Dendrochronologie



Verbrauch

Fixierung

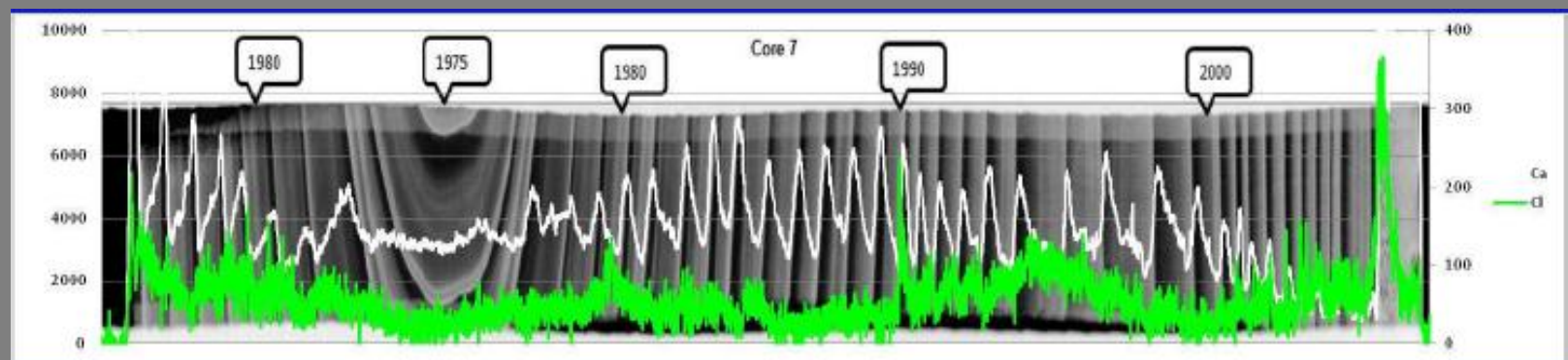
Schadstoff





2.2. Dendrochronologie

Die Datierung der Quellen



Vgl. Vortrag von Chris Balouet

2.3. Korrosionsmodell für Behälter

Korrosion wird definiert als Zersetzung von Metall infolge Reaktionen mit seiner Umgebung. Sie steht im Zusammenhang mit dem ohmschen Gesetz:

$$I = V/R$$

- I ist der durch den Leiter hindurchfliessende Strom (Ampere)
- V ist die im Leiter gemessene Potenzialdifferenz (Ampere)
- R ist der Widerstand des Leiters (Ohm)

2.3. Korrosionsmodell für Behälter

Rossum-Modell

Rossum schlug 1969 eine Formel vor, um das Datum eines ersten Lecks an einer unterirdischen Wanne abzuschätzen:

$$T_1 = \left(\frac{\rho}{10 - \text{pH}} \right) \left(\frac{z}{K_n K_a} \right)^{1/n} \left(\frac{1}{A} \right)^{a/n}$$

- T_1 ist der Zeitpunkt des ersten Lecks
- A ist die Oberfläche der Wanne
- ρ ist die Widerstandsfähigkeit in Ohm-Zentimeter
- pH ist der gemessene Säuregehalt des Bodens
- Z ist die Dicke des Wannenblechs in mil (1 mil = 0,001 Zoll)
- K_n und n sind empirische Konstanten, die auf der Bodenbelüftung basieren [gut: $n = 16$ und $K_n = 170$, mittel: $n = 1/3$ und $K_n = 222$ oder schwach: $n = 1/2$ und $K_n = 355$]
- a und K_a sind in Tabelle ① vorgegeben

①

	Geschmiedeter Stahl	Stahl	Guss-eisen
Wert von a	0,259	0,321	0,425
K_a	1,00	1,06	1,40

2.3. Korrosionsmodell für Behälter

MTCF-Modell (Mean Time to Corrosion Model)

Gilt für unterirdische Wannen ohne kathodischen Schutz
(durchgeführt an über 30 000 Wannen)

$$T_f = 5,75 (R^{0,05})(S^{-0,017}) \exp(0,12 \text{pHsol}) - 0,42M - 0,26\text{Su}$$

- T_f ist das mittlere Alter des Lecks
- R ist die Widerstandsfähigkeit des Bodens in Ohm-Zentimeter
- S ist die Kapazität der Wanne (in Gallonen)
- M ist abhängig von der Bodenfeuchtigkeit (1 = gesättigt; 0,5 = nass; 0 = trocken)
- pH ist der gemessene Säuregehalt des Bodens
- Su ist ein Faktor, der vom Sulfidgehalt des Bodens abhängt (1 = sulfidhaltig; 0,5 = Sulfidspuren vorhanden; 0 = kein Sulfid)



Fazit und Ausblick

Die Umweltforensik ist ein sehr leistungsstarkes Instrument, wenn sie richtig eingesetzt wird, aber:

- Sie kann leider nicht «Papa, Mama» sagen
- Sie ist in der Regel teuer und soll nur in Fällen eingesetzt werden, wo hohe Schadenwerte vorliegen
- Sie ist immer nur ein Puzzleteil
- Sie muss sich auf seriöse Erfahrungswerte stützen



Fazit und Ausblick

- Falls die Ergebnisse verschiedener Techniken voneinander abweichen, müssen mehr Resultate beschafft und die Untersuchungen wieder aufgenommen werden
- Immer mit dem Einfachsten beginnen
- Präsuppositionen sind zu vermeiden
- Es sind immer kombinierte Techniken einzusetzen
- Das Ganze betrachten, ohne einzelne Teile davon zu vernachlässigen

Vielen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit!



TERRAQUATRON®

terraquatron.fr

Expertise pollution et forensie environnementale

Jacques Martelain

61, route de Saint Romain

69450 Saint Cyr au Mont d'Or (Lyon), Frankreich

Mob. + 33 (0) 6 72 73 53 40 (FR)

Mob. + 41 (0) 78 842 34 11 (CH)

j.martelain@orange.fr

jacques.martelain@etat.ge.ch