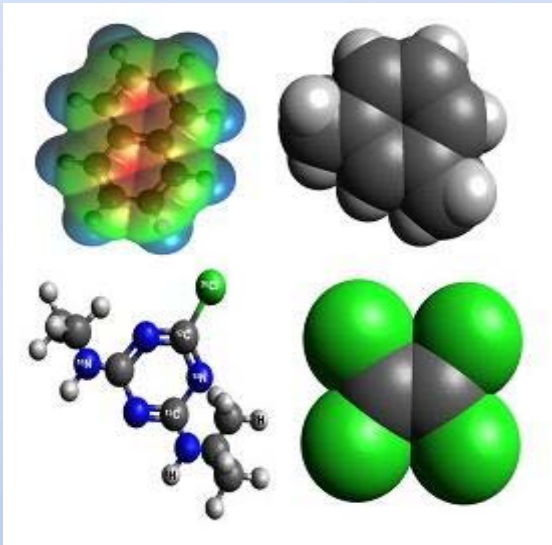


Isotopenmethoden für organische Schadstoffe



WASSER

GEOHERMIE

MARKIERVERSUCHE

SCHADSTOFFE

FILTERTECHNIK

LEBENSMITTEL

NACHWACHSENDE ROHSTOFFE

ISOTOPE

GASE

FESTSTOFFE

ANALYTIK

HYDROISOTOP GMBH
Woelkestraße 9
85301 Schweitenkirchen

Tel. +49 (0)8444 / 92890
Fax +49 (0)8444-928929
eMail info@hydroisotop.de
Web: www.hydroisotop.de

akkreditiert nach DIN EN ISO/IEC 17025:2005

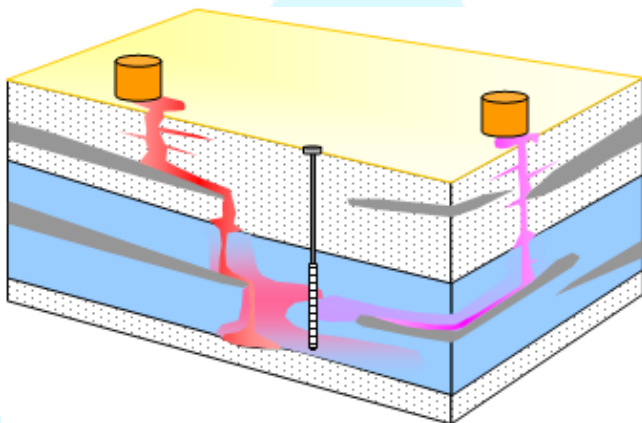
Isotopie & Chemie in Umwelthydrologie & Lebensmittel



ISOTOPENMETHODEN FÜR ORGANISCHE SCHADSTOFFE

Hintergrund

Viele der am häufigsten im Grundwasser vorliegenden Kontaminanten stehen im Verdacht gesundheitsgefährdend zu sein. Schadensfälle durch organische Kontaminanten verursachen daher im privaten und öffentlichen Sektor beträchtliche Kosten. Isotopenmethoden helfen selbst bei komplexen Schadensfällen, Aussagen zu wichtigen Fragen im Zuge der notwendigen Sanierungsmaßnahmen abzuleiten.



Einsatzbereich der Isotopenmethoden

Oft handelt es sich bei Schadstofffällen in industrialisierten Bereichen um eine Mischung unterschiedlicher Einträge. Sind mehrere Verursacher an der Kontamination beteiligt, hilft die klassische chemische Analytik zur Verursachermittlung in der Regel nicht weiter. Jedoch liefern Isotope aussagekräftige Indizien, um Verursacher zu differenzieren und komplexe Schadensfälle zu bewerten.

Aufgrund der Ineffizienz klassischer Pump & Treat Verfahren erlangt die natürliche Selbstreinigung des Grundwassers zunehmend an Bedeutung. Hier liefern Isotope wichtige Aussagen zum Vorhandensein und zur Wirksamkeit der ablaufenden Abbauprozesse.

Welche Fragen werden beantwortet ?

Verursacher/Anzahl der Schadensfälle:

Handelt es sich um eine oder mehrere Eintragsquellen ?

Welcher Verursacher ist für die Kontamination verantwortlich ?

Natural Attenuation:

Findet im Untergrund ein mikrobieller Abbau statt? Sind mikrobiologische Sanierungsverfahren erfolgreich?

Alter und Abbauraten:

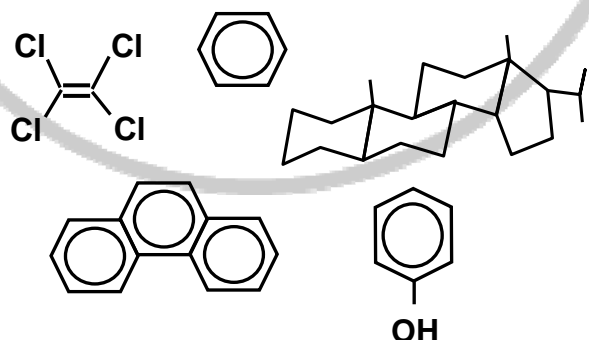
Wann fand der Eintrag statt und wie schnell werden die Kontaminanten abgebaut ?

Anwender

Eigentümer kontaminierter Grundstücke, Ingenieurbüros, Versicherungen, Behörden, Firmen mit dem Tätigkeitsfeld Altlasten,

Schadstoffspektrum

- Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LCKW)
- Aromaten (BTEX)
- Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW)
- Polyaromaten (PAK)
- Phenole





ISOTOPENMETHODEN FÜR ORGANISCHE SCHADSTOFFE

Welche Isotope untersuchen wir ?

Isotopen sind Atome eines Elementes mit unterschiedlicher Masse, unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften, aber gleichen chemischen Eigenschaften. **Kohlenstoff** z.B. besitzt zwei stabile Isotope mit den Massenzahlen 12 (^{12}C) und 13 (^{13}C). Die Bestimmung des $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisses an organischen Schadstoffen erfolgt durch Purge-and-Trap und GC Combustion Isotope Ratio Mass Spectroscopy (P&T-GC-C-IRMS). **Dieses Verfahren ist nach DIN EN ISO/IEC 17025:2005 akkreditiert.** Die Analytik kann durch die Isotopenverhältnisse von **Wasserstoff** ($^2\text{H}/^1\text{H}$) und **Chlor** ($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$) ergänzt werden.



Analytische Anforderungen

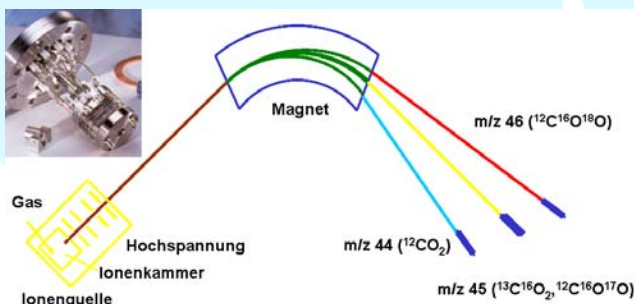


Die Probenahme erfolgt in der Regel durch den Auftraggeber. Behälter inkl. Stabilisierung für Wasserproben werden zur Verfügung gestellt. Die für die Analytik erforderlichen Probenmengen sind je nach Schadstoffklasse in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Mindestmenge pro Einzelkomponente:

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	Wasserproben		Bodenproben	
	($\mu\text{g}/\text{L}$)	(L)	(mg/kg)	(kg)
LCKW	> 5	0,2	0,1	1 - 2
Aromate	> 5	0,2	0,1	1 - 2
MKW	> 5	5	0,1	1 - 2

Die Anforderungen für eine Analyse der stabilen Chlorisotope ($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$) an LCKW und Wasserstoffisotope ($^2\text{H}/^1\text{H}$) an Kohlenwasserstoffen können auf Anfrage mitgeteilt werden.



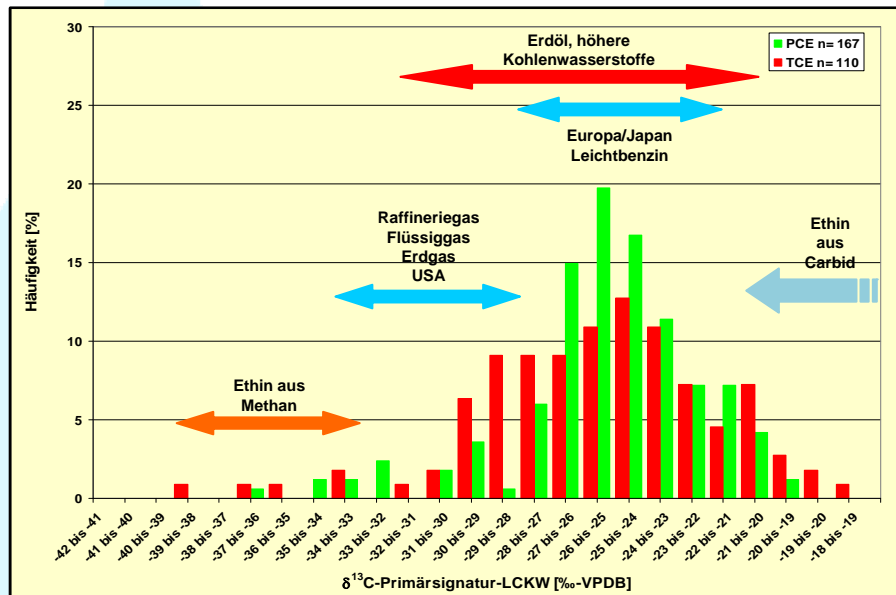
Die Akkreditierung des Verfahrens für
 ^{13}C -LCKW erfolgte nach
DIN EN ISO/IEC 17025:2005



VERURSACHER VON LCKW-SCHÄDEN

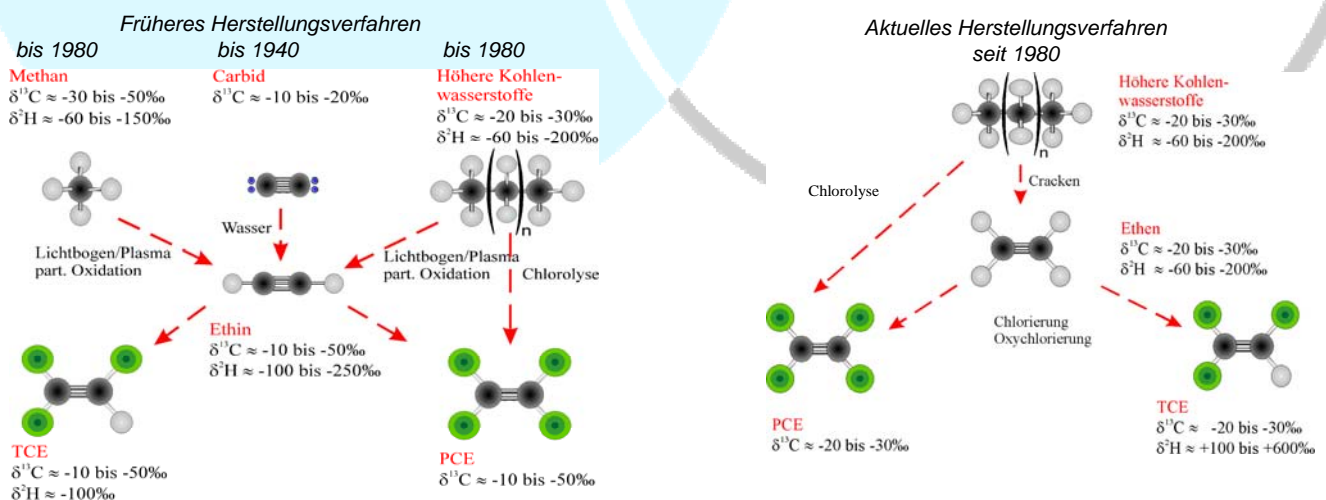
Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LCKW) zählen zu den Hauptverschmutzern des Grundwassers. Am verbreitetsten sind die Primärkontaminanten Tetrachlorethen (PCE) und Trichlorethen (TCE) sowie deren Abbauprodukte cis-1,2-Dichlorethen (cDCE) und Vinylchlorid (VC).

Die Isotopensignatur der Primärkontaminanten PCE und TCE weist in der Regel für unterschiedliche LCKW-Einträge verschiedene Werte auf. Deutlich wird dies aus der unten gezeigten Häufigkeitsverteilung für mehr als 250 Fallstudien. Diese Unterschiede können bei der Zuordnung eines Verursachers zu einer Kontamination genutzt werden.



Warum diese Unterschiede ?

Chlorierte Kohlenwasserstoffe weisen je nach Herstellungsverfahren unterschiedliche Isotopensignaturen auf. Dabei erhalten die LCKW durch Unterschiede in Art und Isotopensignatur der Ausgangssubstanz den sogenannten isotopischen Fingerprint.



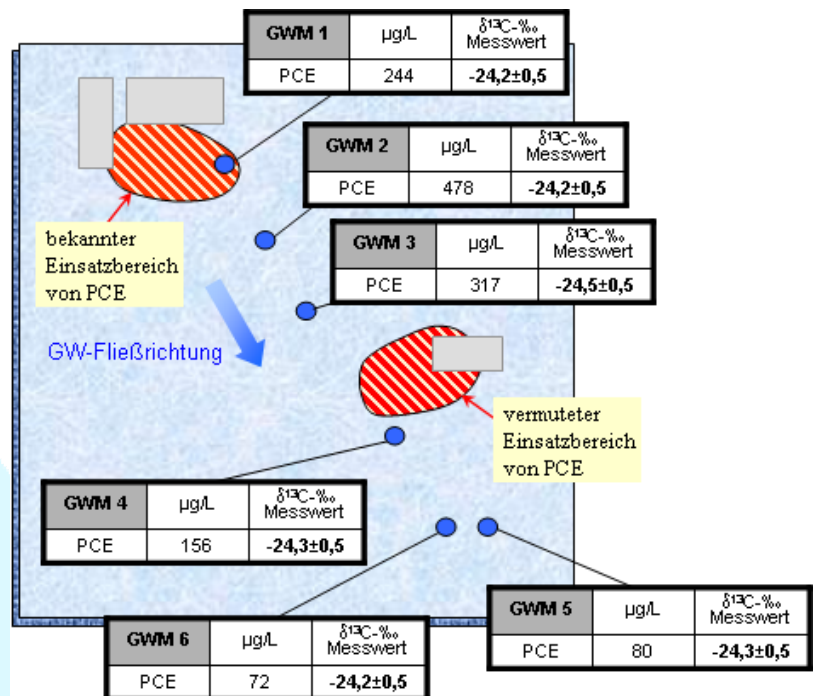


VERURSACHER VON LCKW-SCHÄDEN

Beispiel F-1: Zuordnung zum Schadensherd

Frage: Handelt es sich um eine einheitliche PCE-Schadstofffahne ausgehend vom Gelände nahe der GWM 1 oder liegt im Bereich der GWM 4 ein weiterer PCE-Eintrag vor?

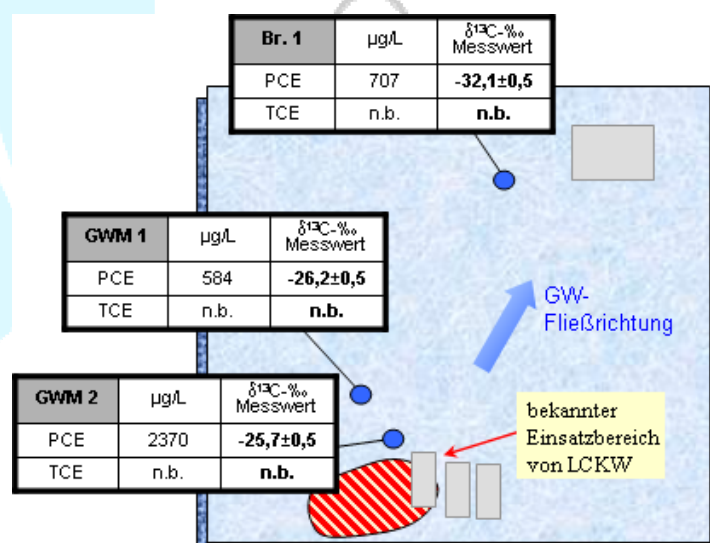
Antwort: Die identischen ^{13}C -Isotopensignaturen im gesamten Grundwasserabstrom zeigen deutlich, dass kein weiterer PCE-Eintrag bei der GWM 4 vorliegt. Es handelt es sich um eine einheitliche PCE-Schadstofffahne ausgehend vom bekannten Schadensherd.



Beispiel F-2: Abgrenzung unterschiedlicher Schäden

Frage: Stehen die LCKW in Br. 1 im Zusammenhang mit dem bekannten PCE-Eintrag im Bereich der GWM 2?

Antwort: Aufgrund der signifikanten Unterschiede in der ^{13}C -Isotopensignatur ist im Bereich von Br. 1 auf einen vom bekannten LCKW-Eintrag unabhängigen und bislang nicht lokalisierten PCE-Eintrag zu schließen.



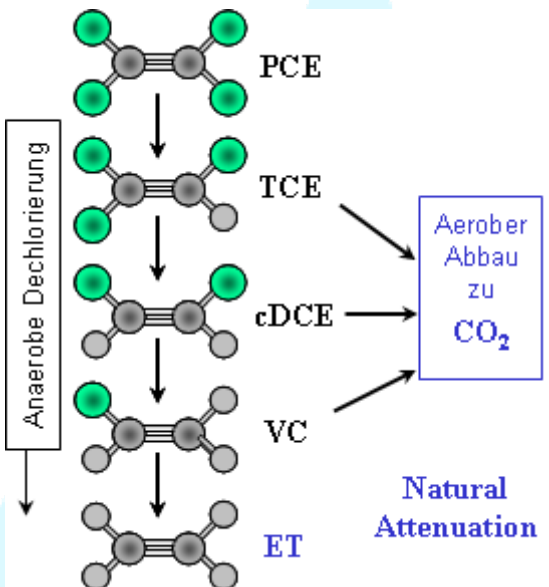
Alle hier dargestellten Beispiele beruhen auf tatsächlichen Praxisfällen, die aus Datenschutzgründen vereinfacht und anonymisiert wurden



NACHWEIS DES LCKW-ABBAUS (NATURAL ATTENUATION)

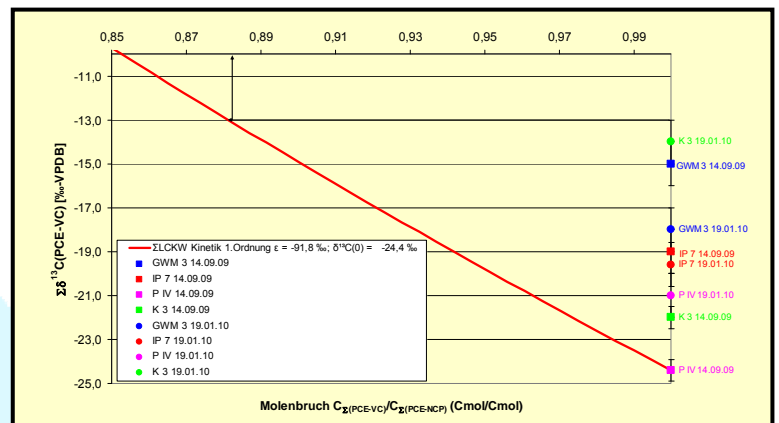
Mikrobieller Abbau

Die natürliche Selbstreinigung ("Natural Attenuation") erlangt zunehmend Bedeutung als Sanierungsalternative, da sowohl unter reduzierenden als auch oxidierenden Bedingungen ein effektiver Abbau von PCE und TCE stattfindet.



Wie erfolgt die Auswertung ?

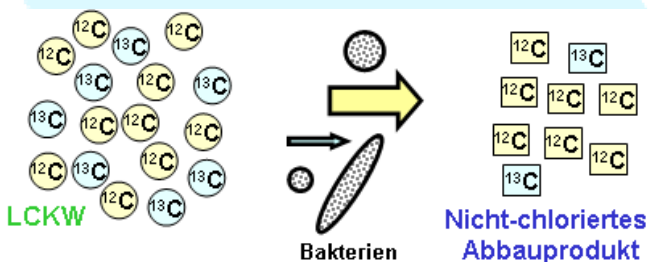
Isotopenfraktionierung lässt sich in den meisten Fällen mit einem Modell der Kinetik erster Ordnung beschreiben. Ein Vergleich von Messwert und Modellwert liefert dann Aussagen zum LCKW-Abbau. Mit Hilfe des Summensignaturmodells lassen sich konservative Aussagen zum Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe bzw. Schadstoffe treffen:



- NCP – nicht-chlorierte Produkte \Rightarrow NA
- Ursprüngliche Isotopensignatur: abzuleiten z.B. von Probe (Boden, Wasser, Gas) aus dem Schadensherd
- Fraktionierungsfaktoren: Literaturwerte

Was ist Isotopenfraktionierung ?

Aus energetischen Gründen wird von den Mikroorganismen bevorzugt LCKW mit ^{12}C -Atomen abgebaut. Folge davon ist, dass sich ^{13}C im restlichen LCKW anreichert, während das Abbauprodukt an ^{13}C -Atomen abgereichert ist.



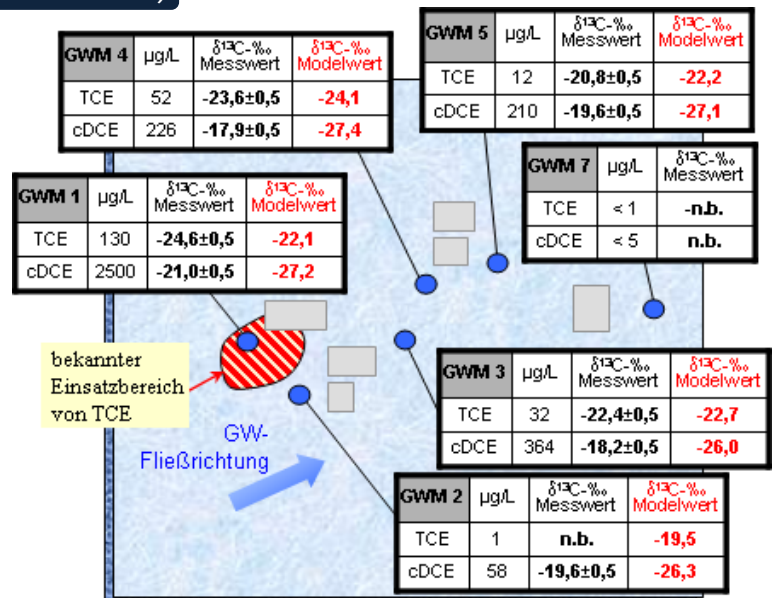


NACHWEIS DES LCKW-ABBAUS (NATURAL ATTENUATION)

Beispiel B-1: Natural Attenuation

Frage: Wird die geringe Ausdehnung der LCKW-Fahne durch einen Abbau des TCE über cDCE hinaus verursacht ?

Antwort: Die Unterschiede zwischen den Messwerten der ^{13}C -Isotopensignatur und den Modellwerten, insbesondere für das Zwischenprodukt cDCE, lassen auf einen weit fortgeschrittenen oxidativen Abbau des cDCE zu nicht-chlorierten Produkten schließen. Die geringe Ausdehnung der LCKW-Fahne wird durch NA-Prozesse verursacht.



Messwert = Modellwert:
Alle festgestellten Einzelkomponenten sind Abbauprodukte des identifizierten Primärkontaminanten

Messwert (Abbauprodukte) > Modellwert:
Es findet eventuell ein weiterer Abbau zu nicht-chlorierten, nicht-toxischen Komponenten (z.B. Ethen oder CO_2) statt

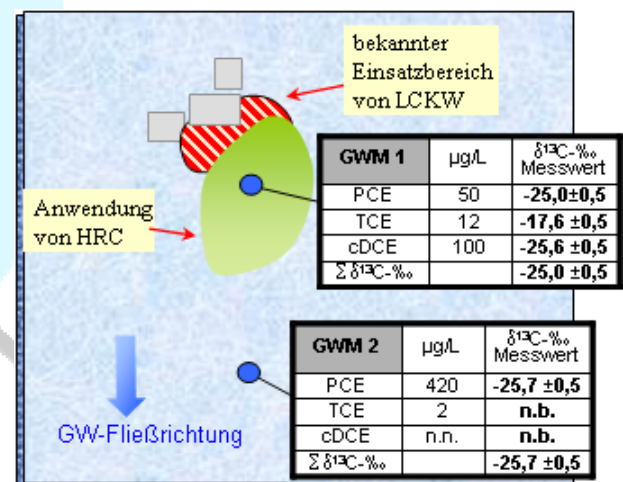
alle anderen Fälle:
Unterschiede in der Isotopensignatur sind nicht (nur) abbaubedingt; in vielen Fällen handelt es sich um unabhängige LCKW-Einträge

Beispiel B-2: Enhanced Natural Attenuation

Eine weitere Möglichkeit für die Auswertung ist die Berechnung der Summensignatur der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte. Bei bekannter Ausgangssignatur und geschlossener C-Bilanz ist so die Zuordnung zu einer Primärkontamination und die Einschätzung des Abbaugrades möglich.

Frage: Wird durch den Einsatz von HRC ein vollständiger (reduktiver) Abbau des PCE-Schadens zu nicht-chlorierten Verbindungen erreicht ?

Antwort: Die Probe aus GWM 2 zeigt die von HRC unbeeinflusste Zusammensetzung und Isotopensignatur. Aus dem $\Sigma \delta^{13}\text{C}$ -Wert von -25 ‰ für GWM 1 lässt sich schließen, dass der stimulierte Abbau nur bis zum cDCE verläuft. Ein Abbau zu nicht-chlorierten Verbindungen findet nur untergeordnet statt.



Alle hier dargestellten Beispiele beruhen auf tatsächlichen Praxisfällen, die aus Datenschutzgründen vereinfacht und anonymisiert wurden



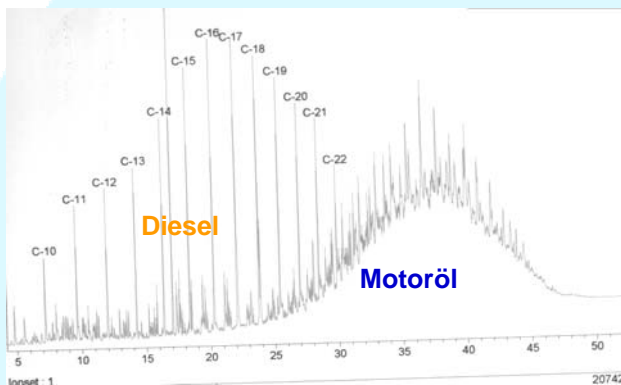
CHARAKTERISIERUNG VON MKW-SCHÄDEN

Merkmale eines MKW-Schadens

Bei einem Mineralölkohlenwasserstoff (MKW)-Schaden handelt es sich um ein Gemisch unterschiedlichster Kohlenwasserstoffe, die in erster Linie aus der Erdölraffination stammen. Die jeweilige Zusammensetzung und Isotopensignatur ist charakteristisch für einen Schaden und wird daher als Fingerprint bezeichnet. Man unterscheidet u.a. folgende Produkte:

- Benzin
- Petroleum/Kerosin
- Heizöl/Diesel
- Spindelöl
- Motoröl

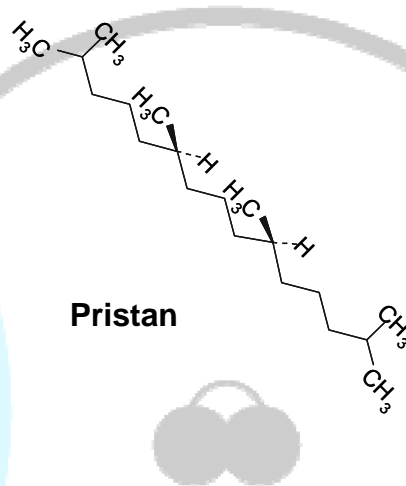
Nachfolgendes GC-Spektrum zeigt z.B. wie ein **Heizöl-/Diesel**-Schaden von einem **Motoröl-/Schweröl**-Schaden unterschieden werden kann.



Was sind Biomarker ?

Als Biomarker werden organische Moleküle bezeichnet, welche charakteristisch für die jeweiligen Erdölprodukte sind. Da sie nur sehr schwer abgebaut werden, geben sie wichtige Hinweise auf die Herkunft und das Alter eines MKW-Schadens. Gebräuchliche Biomarker sind:

- Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)
- Diasterane
- Triterpene
- Pristan
- Phytan



Woran unterscheidet man MKW-Schäden ? - Isotopenverhältnisse

Mineralölkohlenwasserstoffe gleicher Herkunft weisen in der Regel ein charakteristisches Kohlenstoff-Isotopenverhältnis- $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$ auf. Somit lassen sich Kontaminationen einem gemeinsamen Verursacher zuordnen bzw. auf verschiedene Verursacher zurückführen.

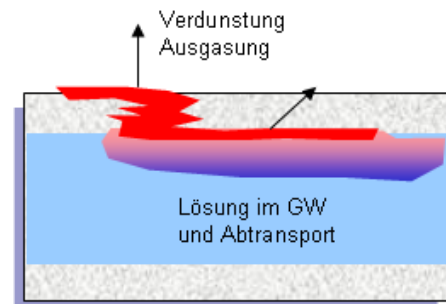


ALTERSABSCHÄTZUNG VON MKW-SCHÄDEN

Alterungsprozesse

Bei der Freisetzung in die Umwelt sind die MKW's vielfältigsten Einflüssen ausgesetzt. Die Geschwindigkeit der Alterungsprozesse ist für die unterschiedlichen Komponenten des Vielkomponenten-Gemisches MKW sehr unterschiedlich. Die Prozesse sind zudem standortabhängig und von einer Reihe von Umweltparametern abhängig:

- Zusammensetzung der Ausgangsprodukte
- Hydrogeologie
- Geologie
- Temperatur
- Sauerstoffgehalt
- Wassergehalt



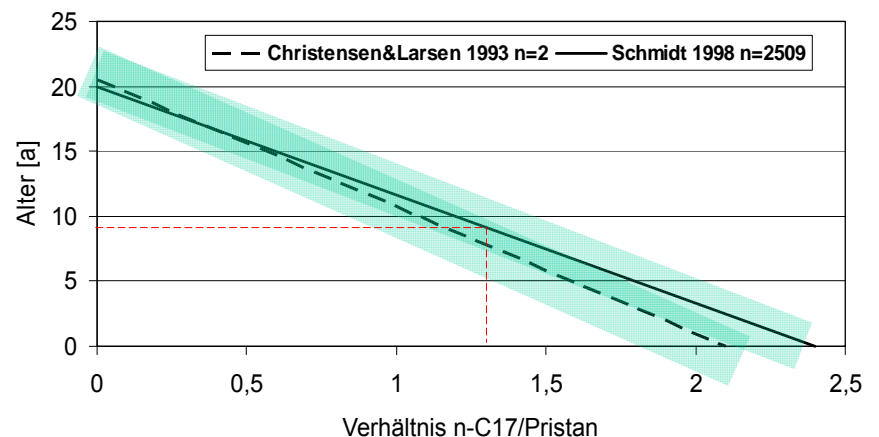
Abbauzustand und Alter des Schadens

Die charakteristischen Änderungen der Zusammensetzung eines Mineralölprodukts werden anhand des in nebenstehender Tabelle dargestellten schematischen Ablaufs des mikrobiellen Abbaus von MKW als Maßstab zur Altersabschätzung eines Schadensfalls eingesetzt.

1	n-Alkane unverändert	Zunahme der Biodegradierung
2	Leichtflüchtige Alkane wurden entfernt	
3	Alkane im mittleren Bereich, Olefine, Benzol und Toluol wurden entfernt	
4	Mehr als 90% der n-Alkane wurden entfernt	
5	Alkylcyclohexane und Alkylbenzole wurden entfernt; Isoprenoide und Naphthalin teilweise entfernt	
6	Isoprenoide, C ₁ -Naphthaline, Benzothiophen und Alkylbenzothiophene wurden entfernt; C ₇ -Naphthaline selektiv teilweise entfernt	
7	Dibenzothiophene, Phenanthren und andere PAK selektiv teilweise entfernt	
8	Tricyclische Terpene angereichert; ausgewählte reguläre Sterane wurden entfernt; C ₃₁ -C ₃₃ Homohopane teilweise entfernt	
9	Tricyclische Terpene, Diasterane und aromatische Sterane sind angereichert	

Wie kann das Alter quantifiziert werden ?

Die Altersabschätzung von MKW-Schäden kann z.B. über das n-C17/Pristan-Verhältnis erfolgen. Bei Mitteldestillaten in Böden nimmt das Verhältnis unter guten Abbaubedingungen über einen Zeitraum von 18-25 Jahren auf Null ab.





ALTERSABSCHÄTZUNG VON MKW-SCHÄDEN

Beispiel F-1: Zuordnung zu einem Verursacher über Alterseinschätzung

Frage: Welcher der beiden Pächter hat den MKW-Schaden verursacht?

Antwort: Aus dem n-C17/Pristan- Wert lässt sich ein Alter zwischen 15-17 Jahren ableiten. Dies passt auch zu den weiteren analytischen Ergebnissen, bei denen das Fehlen der leichtflüchtigen Alkane und eines Großteils der n-Alkane festgestellt wurde. Somit kann dem Schaden anhand der vorhergehenden Tabelle ein Abbaugrad 4 zugeordnet werden.



Bei dem MKW-Schaden handelt es sich um eine Kontamination aus der Zeit Ende der 1980er Jahre.

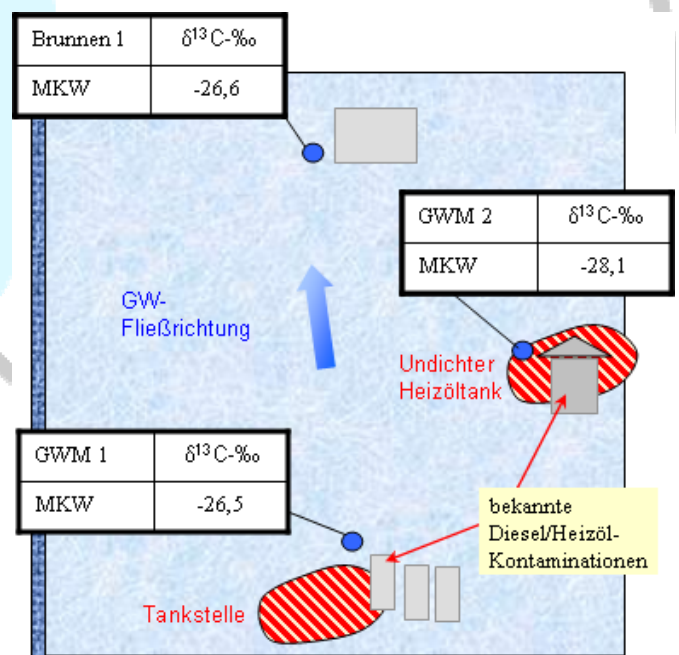
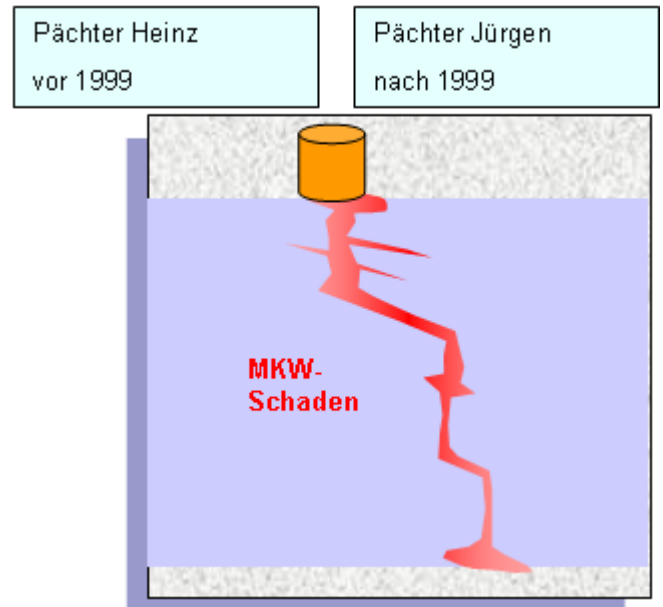


Verursacher der Kontamination ist der Pächter Heinz.

Beispiel F-2: Abgrenzung unterschiedlicher Schäden – Zuordnung zu einem Verursacher über die Isotopensignatur

Frage: Wird die Dieselkontamination im Brunnen 1 durch die Tankstelle bei GWM 1 oder den undichten Heizöltank bei GWM 2 verursacht ?

Antwort: Aufgrund der im Rahmen der Messgenauigkeit identischen $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopensignaturen, ist im Bereich von Brunnen 1 auf einen durch die Tankstelle bei GWM 1 zurückgehenden Schaden zu schließen. Die Kontamination aus dem Heizöltank weist eine signifikant andere $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopensignaturen auf.



Alle hier dargestellten Beispiele beruhen auf tatsächlichen Praxisfällen, die aus Datenschutzgründen vereinfacht und anonymisiert wurden