

Probenahme von CKW-belasteten Feststoffen

Best Practice Anleitung

Arbeitsgruppe ChloroNet*praktisch*:

Dr. Jasmin Mertens, Amt für Wasser, Energie und Luft (AWEL), Kanton Zürich

Silvio Cuccodoro, Office cantonal de l'environnement (OCEV), République et Canton de Genève

Dr. Isabel Baur, arv Baustoffrecycling Schweiz / Jäckli Geologie AG, Zürich

1. Ausgangslage

Bei der Probenahme von Feststoffen für die Analyse von chlorierten Kohlenwasserstoffen (CKW) bestehen aufgrund der hohen Flüchtigkeit von Einzelstoffen dieser Stoffgruppe grosse Unsicherheiten. Je nach CKW-Einzelsubstanz, Untergrund, Handhabung und Methode bei Probenahme und Transport kann es zu hohen Verlusten und damit zu falschen Interpretationen kommen, z.B. bei der Ausdehnung des belasteten Standortes. In der folgenden Tabelle werden die Unsicherheiten bei der CKW-Probenahme aus dem Bericht¹ im Auftrag des BAFU zusammengefasst und ergänzt:

Unsicherheitsparameter	Herausforderungen	Lösungen
Probenahme	CKW-Verluste durch Störung der Struktur der Bodenmatrix und Exposition mit Luft während Probenabfüllung	Die Störung der Struktur der Bodenmatrix und den Kontakt mit Luft bei jedem Arbeitsschritt minimieren, Dauer der Probenahme durch eine gut geplante Probenahmekampagne minimieren.
Temperatur	CKW-Verluste durch Erhöhung der Temperatur	Aufwärmen der Proben durch eine gut funktionierende Kühlkette vermeiden, Lagerung bei max. 4°C.
Korngrösse	Umso grösser die Korngrösse desto höher sind die CKW-Verluste durch Verflüchtigung	Die Proben sind unmittelbar nach der Entnahme in luftdicht verschliessbare Behälter abzufüllen und bis zur Analyse kühl zu lagern (4°C).
Material Probenahmebehälter, Füllvolumen	CKW-Verflüchtigung im Probenahmebehälter	Head-Space Vials oder luftdichte Glasbehälter verwenden, Probenahmebehälter wenn möglich bis oben füllen.
Sondiermethode	CKW-Verflüchtigung durch starkes Erhitzen der Grenzschicht zwischen Probe und Bohrer/Sonde. Störung des Materials (z.B. aus der Seitenwand eines Baggerschlitzes)	Nur den inneren Kern des Bohrgutes in den Probenahmebehälter abfüllen und zur weiteren Analyse verwenden. Bei Baggerschlitzes: Beprobung direkt aus der Baggerschaufel in einer Zone mit wenig Strukturstörung.

In der Schweiz wird vor allem das Abfüllen der Feststoffprobe in luftdichte Glasbehälter mit schnellstmöglichem Transport der ab der Probenahme durchwegs gekühlten Probe zum Labor praktiziert. Im Labor wird daraus eine repräsentative Menge (ca. 40 g) entnommen und für die Analyse fixiert. Im europäischen Ausland (Deutschland, Österreich, Frankreich) sowie in den USA und Kanada ist die Konservierung von CKW in der Probe mit Methanol bei der Probenahme die

¹ Olaf Haag, Felix Bühler, Bernhold Hahn (2015). Chlorierte Kohlenwasserstoffe CKW - Kritische Punkte bei der Probenahme und Messung von Feststoffproben im Falle von CKW-Belastungen.

bevorzugte Methode. Die zwei Methoden unterscheiden sich durch die Probenmenge und die Zeitdauer zwischen Probenahme und Fixierung. Vergleichsstudien mit PER haben meist deutliche Verluste bei Probenahmen aus siltigem bis sandigem Material ohne Konservierung mit Methanol gezeigt (Faktor 2-130). Bei tonig-siltigem Material wurden jedoch ähnliche Gehalte gemessen^{2,3}.

2. Ziel

Diese Anleitung soll den «State-of-the-Art» für die Wahl der CKW-Probenahme unter Einbezug der Schweizer Praktiken und rechtlichen Anforderungen aufzeigen. Dafür werden internationale Erkenntnisse einbezogen und die Literatur übersichtlich aufgezeigt. Die Laborpraktiken sind nicht Teil dieser Ausführungen.

3. Empfehlungen

Angesichts der oben aufgeführten kritischen Punkte sollten Strategie und Methode für die CKW-Probenahme unter Einbezug der Standorteigenschaften (Lithologie, erwartete CKW-Konzentrationen, usw.) und der Fragestellung gewählt werden. Die folgende Tabelle soll dafür eine Hilfestellung liefern:

Probenahmemethode	Vorteile	Nachteile	Empfohlener Einsatz
<p>Abfüllen der Original-Probe bis zum Rand in luftdicht verschliessbarem Probenahmebehälter und Lagerung bei 4°C⁴.</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Bekannte Methode - Einfache Anwendung - Anwendbar für verschiedene Korndurchmesser 	<p>Erhöhtes Risiko der CKW-Verflüchtigung aus folgenden Gründen:</p> <ul style="list-style-type: none"> - "Lange" Probenahme (Kontakt mit Luft), 1-3 min - Starke Störung des Materials - Schwierigkeit, den Probenahmebehälter komplett zu füllen (es verbleiben Lufttaschen) 	<ul style="list-style-type: none"> - Erstbeprobung - Vorerkundungen für die Sicherheit und die Entsorgungsplanung im Rahmen eines Bauprojekts - Höhere CKW-Konzentrationen

² ADEME/BURGEAP (2015). Comparaison de protocoles de prélèvement des sols pour l'analyse des COV. Recommandations pour une homogénéisation des (bonnes) pratiques. Résumé public, 30 mars 2015.

³ Ramboll (2019). ESSAI COLLABORATIF D'ECHANTILLONNAGE, PROJET RAMBOLL/ BRGM/ MTEs, Paris, 2019 (Conclusions)

⁴ BAFU (2019). Probenahme fester Abfälle. Ein Modul der Vollzugshilfe zur Verordnung über die Vermeidung und die Entsorgung von Abfällen (Abfallverordnung, VVEA). Bern, Kap. 3.3.1, <https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/abfall/publikationen-studien/publikationen/modul-probenahme-fester-abfaelle.html>

Probenahme- methode	Vorteile	Nachteile	Empfohlener Einsatz
<p>Konservierung mit Methanol: Entnahme der Probe und «Fixierung» mit Methanol in Probenahmebehälter aus Glas, welcher vom Labor bereitgestellt wird.</p> 	<p>Geringe CKW-Verluste aus folgenden Gründen:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Minimale Störung des Materials - "Kurze" Probenahme (Exposition mit Luft): 15 s bis 1 min <p>Auf Kühlung kann verzichtet werden</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Anwesenheit von Methanol auf dem Standort (Exposition ProbenehmerIn / Transportbeschränkungen) - Nicht geeignet für Korn-durchmesser > 1 cm bei Probenahme mit einer Spritze oder mit einem Glas mit kleiner Öffnung. - Mehrkosten / -aufwand gegenüber obgenannter Methode - Bei quellenden Tonen wird das Methanol komplett «aufgesaugt» wenn dem vorhandenen Methanol zu viel Materialmenge zugefügt wird. 	<ul style="list-style-type: none"> - Für die Ermittlung präziser CKW-Gehalte (z.B. für möglichst genaue Quantifizierung Schadenherd und Fracht) <p>Hinweise:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Koordination mit dem Labor erforderlich - Das gesamte Probenmaterial muss von Methanol überdeckt sein
<p>Vor-Ort-Messung mittels Photoionisationsdetektor (PID)</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Liefert qualitative Ersteinschätzung der vorhandenen Kontamination - Vielseitig einsetzbar 	<ul style="list-style-type: none"> - Eignet sich nicht für quantitative Aussagen - Gibt nur die Summe der flüchtigen Verbindungen an 	<ul style="list-style-type: none"> - Für die Sicherheit der Arbeiter auf der Baustelle - Für die Festlegung weiterer Probenahmestellen auf dem Standort

Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, sollte die gewählte Probenahmemethode zwischen verschiedenen Probenahmekampagnen resp. Materialien beibehalten werden, ausser bei unterschiedlichen Fragestellungen (iterative Untersuchungen).

Für die Entnahme, den Transport und die Lagerung von CKW-haltigen Feststoffproben gelten die Empfehlungen des ChloroNet Expertenberichts (2016)⁵:

- Strukturstörung des Untergrundes geringhalten, d.h. möglichst „ungestörte“ Probenahme,
- sofortige luftdichte Probenabpackung,
- durchwegs gekühlter und lichtgeschützter Transport (Kühltasche mit Kühlelementen),
- sofortige Lieferung ins Labor (= möglichst am gleichen Tag),
- Probenlagerung und Behandlung (mit Lösungsmittel) durch das Labor bis zur Analyse im möglichst tief gekühlten, aber nicht gefroren Zustand, anschliessend Analyse möglichst innerhalb von 24 Stunden.

Für die Nachvollziehbarkeit und die Interpretation der Resultate muss ein detailliertes Probenahmeprotokoll geführt werden, welches u.a. die Sondiermethode, die Uhrzeiten der Materialentnahme und der Probenahme dokumentiert. Dafür kann die Vorlage von ChloroNet*praktisch* und arv Baustoffrecycling Schweiz genutzt werden (siehe Beilage). Im Untersuchungsbericht sind die Ergebnisse unter Berücksichtigung der geologischen Verhältnisse und der Probenahmebedingungen zu diskutieren.

⁵ ChloroNet (2016). Untersuchung von CKW-Belastungen, Expertenbericht im Auftrag des Bundesamts für Umwelt (BAFU), ChloroNet, Oktober 2016, Kap. 7.3, S. 44-46