

Beurteilung des Abbauverhaltens von CKWs an Altlastenstandorten mittels Einzelstoff-Isotopenanalyse (CSIA) und Grundwasserdatierung

Teil 1: Grundlagen

Christoph Aeppli, Helena I.F. Amaral, Christiane Wermeille, Christoph Wenger, Rolf Kipfer, Michael Berg

Zusammenfassung

Chlorierte Ethene wie z.B. Perchlorethen (PCE) und Trichlorethen (TCE) gehören zu den häufigsten organischen Grundwasser-Schadstoffen und können an vielen Altlastenstandorten nachgewiesen werden. Zur Beurteilung des natürlichen Selbstreinigungspotenzials solcher Standorte muss sowohl das Ausmaß wie auch die Zeitskala des mikrobiellen Schadstoffabbaus untersucht werden. Die Einzelstoffisotopenanalyse (CSIA), eine neue Methode basierend auf Verschiebungen molekularer Verhältnisse stabiler Isotopen, kann Aufschluss über Art und Ausmaß der vorherrschenden Transformationsprozesse in kontaminierten Aquiferen geben. In dieser Arbeit werden die theoretischen Grundlagen der CSIA-basierten Quantifizierung der PCE Dechlorierung an Feldstandorten besprochen. Dabei werden sowohl die einstufige (PCE-zu-TCE) wie auch die komplette PCE Dechlorierung zu Ethen diskutiert. Des Weiteren wird gezeigt, wie mittels der Kombination von CSIA und Grundwasserdatierung (^3H - ^3He Methode) PCE Abbauraten an einem Altlastenstandort *in-situ* bestimmt werden können.

1 Einleitung

Grundwasserkontaminationen durch Altlasten sind in industrialisierten Ländern ein großes Problem. In der EU wird die Anzahl der Altlastenverdachtsflächen auf nahezu 2 Millionen beziffert [1]. Oft ist dabei das Schutzgut Grundwasser betroffen, wobei ein großer Teil der Kontaminationen durch chlorierte Ethene (CEs) verursacht werden. In den USA [2] oder der Schweiz [3] wurden in rund 20 % bis 30 % aller Messstellen der nationalen Grundwasser-Überwachungsnetze PCE nachgewiesen. Da Grundwasser in vielen Fällen als Trinkwasser genutzt wird, ergibt sich der dringende Bedarf, solche Altlastenstandorte zu sanieren.

Die Sanierung von CE Altlasten ist oft komplex. Da PCE und TCE eine höhere Dichte als Wasser aufweisen, akkumulieren sie nach Havarien oft am Grunde von Aquiferen in Phase („Dense Non-Aqueous Phase Liquid“, DNAPL) und sind dementsprechend für eine Sanierung schlecht zugänglich. Deshalb gewinnen bei der Sanierung von CEs kontaminierten Aquiferen die *in-situ* Verfahren (im Vergleich zu *ex-situ* Maßnahmen) zunehmend an Bedeutung. Diese Methoden beruhen darauf, die Schadstoffe direkt im Untergrund durch natürlichen mikrobiellen Abbau zu eliminieren (oft

auch „Natural Attenuation“ oder kurz NA genannt) [4]. Dieser Vorgang kann auch durch Zugabe von Mikroorganismen oder Eisenspänen stimuliert werden. Solche NA Verfahren sind meist kostengünstiger als *ex-situ* Verfahren, wie Aushub und Reinigung des verunreinigten Bodenmaterials. In der Praxis herrscht jedoch oft Unklarheit über Wirksamkeit und Erfolgskontrolle von *in-situ* Sanierungsmassnahmen. Häufig ist es schwierig, mit herkömmlichen Untersuchungsmethoden einen schlüssigen Nachweis des Schadstoffabbaus im Grundwasser zu erbringen. So kann eine Abnahme der Schadstoffkonzentration entlang einer Verschmutzungsfahne auch die Folge von Verdünnung im Grundwasserleiter sein. Zudem ist es oft nicht trivial, die Zeitskala der natürlichen Selbstreinigung zu charakterisieren.

Für die Beurteilung des natürlichen Selbstreinigungspotenzials eines CE Altlastenstandortes ist es deshalb wichtig, alle möglichen Abbauschritte zu untersuchen. Der wichtigste NA Prozess für CEs ist die mikrobielle reduktive Dehalogenierung [5, 6]. Dabei wird PCE sequenziell via TCE, *cis*-1,2-Dichlorethen (cDCE) und Vinylchlorid (VC) zu Ethen dechloriert (Abbildung 1). Verschiedene Bakterien, welche diese Reaktion katalysieren können, wurden bisher identifiziert. Dabei konnten ausschließlich die zum Genus *Dehalococcoides* gehörigen Bakterien den letzten und wichtigsten Reaktionsschritt zu Ethen katalysieren. Da außerdem die Konkurrenz mit anderen Bakterien (Dehalogenierer, methanogene Bakterien, Sulfatreduzenten) um den in geringen Konzentrationen vorlie-

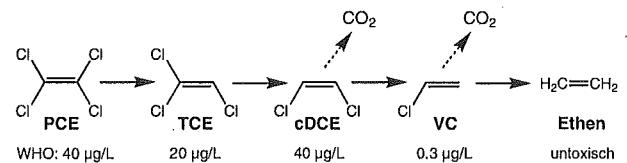


Abbildung 1:

Mikrobielle Transformation von PCE und TCE (Primärkontamination) zu den untoxischen Abbauprodukten Ethen und CO_2 via reduktiver (horizontaler Pfad) oder oxidativer Transformation (diagonale Pfade). PCE und TCE können unter natürlichen Bedingungen nicht oxidiert werden. Kritisch ist die mögliche Akkumulation des hoch toxischen Zwischenproduktes VC. WHO: Richtwerte für Trinkwasser der World Health Organization [11].

genden Wasserstoff (H_2) kritisch werden kann [7–9], wird an Feldstandorten mit anaeroben Bedingungen oft eine Akkumulation von VC beobachtet. In Anbetracht der ca. 100-fach höheren Toxizität von VC als PCE [10, 11] kann mikrobielle Schadstofftransformation an einem CE Altlastenstandort auch zur Erhöhung der Schadstoff-Toxizität führen. Im Gegensatz zu PCE und TCE können VC und cDCE auch oxidiert werden [12]. Solche oxische Bedingungen sind jedoch an kontaminierten Standorten mit PCE/TCE Transformation oft nur begrenzt vorhanden.

Eine neuere Methode zur Identifikation und Quantifizierung von Schadstofftransformation an Altlastenstandorten ist die Einzelstoffisotopenanalyse (Compound-specific Stable Isotope Analysis, CSIA), welche auf der Bestimmung von molekularen Isotopenverhältnissen der Schadstoffe beruht [13, 14]. Mit CSIA können Abbauprozesse entkoppelt von Schadstoffkonzentration und Massenbilanz identifiziert und quantifiziert werden. Die Methode basiert auf Verschiebungen (verursacht durch Abbaureaktionen) der molekularen Isotopenverhältnisse der Schadstoffmoleküle. Da chemische Bindungen mit schweren Isotopen (z. B. ^{13}C , 2H , ^{37}Cl) geringfügig stabiler sind als solche mit leichten Isotopen (^{12}C , 1H , ^{35}Cl), werden *schwere* Verbindungen in der Regel chemisch langsamer umgesetzt. Folglich wird bei chemischen und biologischen Reaktionen das Substrat mit schweren Isotopen angereichert, während das Reaktionsprodukt entsprechend weniger schwere Isotope als das Substrat enthält. Man kann also im Verlauf einer Reaktion eine Isotopenfraktionierung d.h. eine Veränderung der Isotopenverhältnisse ($^{13}C/^{12}C$, $^2H/^1H$, $^{37}Cl/^{35}Cl$) im Substrat feststellen. Die in der Natur vorliegenden Isotopenverhältnisse von rund 0.011, 0.00015 und 0.32 für $^{13}C/^{12}C$, $^2H/^1H$, $^{37}Cl/^{35}Cl$ verändern sich bei Abbauprozessen jedoch nur im Promille-Bereich. Da physikalische Prozesse wie Sorption, Verdampfung, Lösevorgänge oder Phasentransfer keine signifikante Isotopenfraktionierung zur Folge haben [15–18], kann man mit CSIA direkt Transformationsprozesse nachweisen.

Das isotopenbasierte Konzept wurde in den letzten Jahren erfolgreich zur Identifikation von Abbauprozessen an kontaminierten CE Standorten eingesetzt [19–25]. Dieser Nachweis ist mit herkömmlichen Methoden oft nur sehr aufwändig zu erbringen. Dabei erlaubt CSIA nicht nur die Identifizierung des Abbaus („Abbau ja oder nein?“) sondern auch die Quantifizierung des vorherrschenden Abbaus („Wie weit ist der Abbau fortgeschritten?“). Kennt man zudem die mittlere Fließgeschwindigkeit des Grundwassers, können sogar Abbauraten *in-situ* bestimmt werden [19, 22]. Dies erlaubt eine Prognose über die Zeitskala des natürlichen Selbstreinigungspotenzials (NA).

In dieser Arbeit werden die Grundlagen der CSIA-basierten Quantifizierung von PCE Transformation an Feldstandorten präsentiert. Des Weiteren wird gezeigt, wie mittels der Kombination von CSIA mit Grundwasserdatierung (3H - 3He Methode) PCE Abbauraten *in-situ*

bestimmt werden können. Ein begleitender Artikel zeigt die praktische Anwendung der besprochenen Konzepte an fünf geochemisch und hydrogeologisch unterschiedlichen Feldstandorten auf [26]. Obwohl sich die vorliegende Arbeit auf Kohlenstoff-Isotopensignaturen beschränkt, sind die erläuterten Prinzipien auch auf andere Substanzklassen und weitere Isotopensysteme, wie z. B. $^{37}Cl/^{35}Cl$, anwendbar.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Delta (δ) Notation und Rayleigh-Gleichung

Die isotopische Zusammensetzung einer Substanz wird üblicherweise auf einen internationalen Standard normiert. Aufgrund der sehr kleinen Isotopenverschiebungen gibt man die Isotopenverhältnisse in der *Delta-Notation* mit der Einheit Promill (‰) an (Gleichung 1).

$$(1) \quad \delta^{13}C = \left(R^{\text{Probe}} / R^{\text{Standard}} - 1 \right) \cdot 1000\text{‰}$$

wobei R^{Probe} und R^{Standard} den Verhältnissen des schweren Isotops zum leichten Isotop in der Probe und im Standard entsprechen ($^{13}C/^{12}C$). Die Normierung auf einen internationalen Standard gewährleistet den universellen Vergleich von Messwerten. Eine Substanz mit einem negativen $\delta^{13}C$ Wert enthält demzufolge weniger ^{13}C als der internationale Standard für Kohlenstoff, Vienna Pee-Dee Belemnit (VPDB, $R_{\text{VPDB}} = 0.011237$).

Die Isotopenfraktionierung einer Substanz kann in einer Schadstofffahne durch den Anreicherungsfaktor ϵ („Epsilon“) beschrieben werden, der sich aus der Gleichung zur Beschreibung einer fraktionierten Destillation ableiten lässt (Rayleigh-Ansatz; detaillierte Angaben zur Herleitung sowie zu den Limitierungen dieser Gleichung sind in [27] und [28] beschrieben). In (Gleichung 2) ist die Rayleigh-Gleichung am Beispiel der ^{13}C Fraktionierung bei der PCE Transformation wiedergegeben,

$$(2) \quad \ln \left(\frac{\delta^{13}C_{\text{PCE}} + 1000\text{‰}}{\delta^{13}C_{\text{PCE}}^{\text{Herd}} + 1000\text{‰}} \right) = \ln \left(\frac{\text{Konz}_{\text{PCE}}}{\text{Konz}_{\text{PCE}}^{\text{Herd}}} \right) \cdot \epsilon_{\text{PCE}} / 1000\text{‰}$$

wobei $\delta^{13}C^{\text{Herd}}$ und $\delta^{13}C$ die gemessene Kohlenstoff-Isotopensignaturen im Schadstoffherd und an einem bestimmten Ort in der Schadstofffahne sind, und ϵ_{PCE} dem isotopischen Anreicherungsfaktor der PCE Transformation entspricht.

2.2 Ausmaß der einstufigen Transformation PCE zu TCE

Durch Umformung der Rayleigh-Gleichung (Gleichung 2) kann das Ausmaß der einstufigen Transformation von PCE zu TCE (B_{PCE}) berechnet werden:

$$(3) \quad B_{\text{PCE}} = 1 - \left(\frac{\delta^{13}C_{\text{PCE}} + 1000\text{‰}}{\delta^{13}C_{\text{PCE}}^{\text{Herd}} + 1000\text{‰}} \right)^{1000\text{‰}/\epsilon_{\text{PCE}}}$$

dabei ist $B_{PCE} = 1 - (\text{Konz}_{PCE} / \text{Konz}_{PCE}^{\text{Herd}})$. Aus der Verschiebung der PCE Isotopensignatur entlang eines Fließpfades und der Kenntnis des isotopischen Anreicherungsfaktors der PCE-zu-TCE Transformation ϵ_{PCE} lässt sich somit das Ausmaß der auf diesem Fließpfad erfolgten Transformation bestimmen.

2.3 Komplette Dechlorierung

Um die komplette Dechlorierung von PCE bis Ethen gemäß *Abbildung 1* zu beurteilen, benötigt man die isotopische Massenbilanz über die vier CEs (*Gleichung 4*) [19]:

(4)

$$\delta^{13}C_{\Sigma(CEs)} = \delta^{13}C_{PCE} \cdot x_{PCE} + \delta^{13}C_{TCE} \cdot x_{TCE} + \delta^{13}C_{cDCE} \cdot x_{cDCE} + \delta^{13}C_{VC} \cdot x_{VC}$$

wobei x_i der Konzentration von i normiert mit der Totalkonzentration der CEs entspricht. Die isotopische Massenbilanz kann qualitativ oder quantitativ eingesetzt werden. Wenn die isotopische Massenbilanz entlang eines Fließpfades steigt, ist dies ein qualitativer Hinweis darauf, dass VC abgebaut wird. Setzt man die isotopische Massenbilanz in die Rayleigh-Gleichung (*Gleichung 3*) ein, kann (mit der Kenntnis des isotopischen Anreicherungsfaktors für die vierstufige Transformation PCE zu Ethen, $\epsilon_{\Sigma(CEs)}$) das Ausmaß der kompletten PCE Dechlorierung zu untoxischen Produkten $B_{\Sigma(PCE,VC)}$ quantifiziert werden:

$$(5) \quad B_{\Sigma(CEs)} = 1 - \left(\frac{\delta^{13}C_{\Sigma(CEs)} + 1000\text{‰}}{\delta^{13}C_{\Sigma(CEs)}^{\text{Herd}} + 1000\text{‰}} \right)^{1000\text{‰} / \epsilon_{\Sigma(CEs)}}$$

2.4 Grundwasserdatierung liefert Zeitskala und Abbauraten

Die Aufenthaltszeit τ_{gw} eines Wasserpaketes im Aquifer seit seiner Infiltration kann mittels der Konzentrationen von Tritium (^3H) und dem durch den radioaktiven ^3H -Zerfall gebildeten („tritiogenem“) Helium-3 ($^3\text{He}_{\text{trit}}$) bestimmt werden. ^3H gelangte durch die Ther-

monuklearbombentests der 1950er und 1960er Jahre in grossen Mengen in die Atmosphäre und erreichte seine maximale Konzentration („Bomben-Peak“) um 1963–1964. Die „ $^3\text{H}/^3\text{He}$ -Uhr“ beginnt zu laufen, nachdem tritiumhaltige Wassermoleküle den gesättigten Teil eines Aquifers erreicht haben und sich das aus dem Tritiumzerfall gebildete $^3\text{He}_{\text{trit}}$ somit im Grundwasser anreichert. Man kann, wenn man die ^3H und ^3He -Konzentrationen eines Wasserpaketes kennt, dessen Aufenthaltszeit τ_{gw} bestimmen, da die ^3H und $^3\text{He}_{\text{trit}}$ -Konzentrationsverläufe durch die folgenden Beziehungen gegeben sind:

$$(6) \quad ^3\text{H} = ^3\text{H}_0 \cdot e^{-\lambda \cdot \tau_{gw}}$$

$$(7) \quad ^3\text{He}_{\text{trit}} = ^3\text{H}_0 \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot \tau_{gw}})$$

wobei $^3\text{H}_0$ die ^3H -Konzentration bei $\tau_{gw} = 0$ und λ die Zerfallskonstante von ^3H ist ($\lambda = \ln(2)/T_{1/2} = 5.57 \cdot 10^{-2} \text{ yr}^{-1}$). Da $^3\text{H}_0$ der Summe von $^3\text{H}(\tau_{gw})$ und $^3\text{He}_{\text{trit}}(\tau_{gw})$ entspricht, führt die Kombination von (*Gleichung 6*) und (*Gleichung 7*) zur Aufenthaltszeit des Wassers im Untergrund (τ_{gw}) [29]:

$$(8) \quad \tau_{gw} = \frac{T_{1/2}}{\ln(2)} \cdot \ln \left(1 + \frac{^3\text{He}_{\text{trit}}}{^3\text{H}} \right)$$

Kombiniert man das Grundwasseralter (*Gleichung 8*) mit dem Ausmaß an Schadstoff-Abbau (*Gleichung 3*), können Abbauraten berechnet werden. Für die einstufige Reaktion von PCE zu TCE gilt nach einem Abbaugesetz erster Ordnung:

$$(9) \quad \ln(1 - B_{PCE}) = -k_{PCE} \cdot R_f (\tau_{gw} - \tau_{gw}^{\text{Herd}})$$

wobei k_{PCE} die Abbauraten erster Ordnung und R_f der Retardationsfaktor von PCE ist (Retardation von PCE durch Sorption am Aquifermaterial). Für CEs in Aquif-

Reaktion	Reinkulturen	Anzahl Studien	Mischkulturen ^{b)}	Anzahl Studien
PCE → TCE	-0.4±0.2 bis -16.4±4.5	5	-2 bis -7.1±0.7	4
TCE → cDCE	-3.3±0.3 bis -18.8±0.6	12	-4 bis -16.0±0.6	6
cDCE → VC	-16.9±1.4 und -21.1±1.8	2	-12 bis -29.7±1.6	6
VC → Ethen	-24.0±2.0	1	-22.4±1.8 bis -31.1±0.4	6
PCE → Ethen ^{c)}	-24.0 bis -80		-22 bis 84	

Tabelle 1: Kohlenstoff ϵ -Werte (in ‰) aus mikrobiellen Laborexperimenten für die verschiedenen reduktiven Dechlorierungsschritte von PCE zu Ethen ^{a)}

a) Literaturangaben zu den Studien, siehe [14, 19] und darin zitierte Referenzen.

b) Anreicherungskulturen aus Sedimenten von kontaminierten Feldstandorten.

c) Berechnet nach [19].

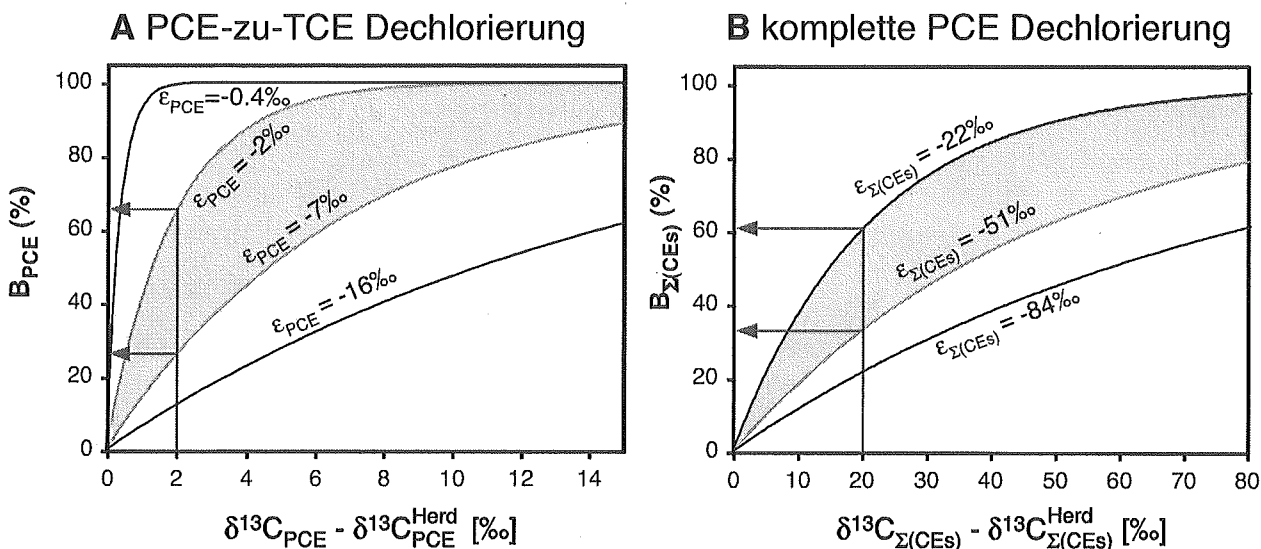


Abbildung 2:

Berechnung des Ausmaßes der Transformation B aus Isotopenshifts. (A) PCE-zu-TCE Transformation; ϵ -Werte zwischen -0.4‰ und -16‰ (hell schraffierter Bereich; Werte für Reinkulturen) und -2 bis -7‰ (dunkel schraffierter Bereich; Werte für Mischkulturen aus Aquifersedimenten). Lesebeispiel: ein im Feld gemessener Isotopenshift von 2‰ zwischen Quelle und Messstelle entspricht einer PCE Transformation von 26–64% (ϵ -Werte für Mischkulturen). (B) Totale PCE Dechlorierung zu Ethlen; ϵ -Werte von -22‰ bis -84‰ (hell schraffierter Bereich; kompletter Bereich von publizierten ϵ -Werten) und -22‰ bis -51‰ (dunkel schraffierter Bereich; Wertebereich für einen Feldstandort [19]). Ein im Feld gemessener Isotopenshift von 20‰ entspricht dem Fortschritt der kompletten PCE Dechlorierung von 33–61%.

fersedimenten mit geringem Anteil an organischem Kohlenstoff (<1 mg/g) liegen typische Werte für R_f zwischen 1 und 3 [4]. Somit kann mittels CSIA und Grundwasserdatierung die PCE Abbaurate k_{PCE} direkt bestimmt werden. Die Herleitung von Gleichung 9 sowie die Bestimmung der Abbauraten erster Ordnung für komplette Dechlorierung wird in [19] ausführlich besprochen.

3 Kombination von CSIA und Grundwasserdatierung

3.1 Bestimmung von Abbau mittels CSIA

In Laborexperimenten wurde gezeigt, dass sich CE $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in Abhängigkeit des Ausmaßes an Biotransformation gemäß einer Rayleigh-Typ Gleichung (Gleichung 2) verändern. Dabei konnten typische ϵ -Werte für die unterschiedlichen PCE Dechlorierungsschritte bestimmt werden, (s. Tabelle 1, sowie die CSIA Empfehlungen der US-EPA [14]). Man beachte, dass für identische Reaktionschritte unterschiedliche Anreicherungsfaktoren ϵ beobachtet wurde (z.B. PCE-zu-TCE, ϵ_{PCE} zwischen -0.4‰ bis -16‰). Grundsätzlich ist diese Variabilität für mikrobielle Reinkulturen größer als für Mischkulturen aus kontaminierten Aquiferen (Tabelle 1), wobei die letzteren für die Altlastenbeurteilung repräsentativer sein dürften.

Da die Rayleigh Gleichung grundsätzlich auch Gültigkeit für Schadstoffabbau in Aquiferen hat [28, 30], gelten die ϵ -Werte aus dem Labor auch für die Berechnung von CE Abbau mittels an Altlastenstandorten gemessenen Isotopenverschiebungen ($\delta^{13}\text{C} - \delta^{13}\text{C}^{\text{Herd}}$) gemäß (Gleichung 3 und 5). In Abbildung 2 sind diese beiden Gleichungen grafisch dargestellt.

Wie aus Abbildung 2 hervorgeht, sind gewisse Unsicherheiten mit der CSIA-basierten Berechnung von Schadstoffabbau verbunden. Dafür verantwortlich ist einerseits die oben erwähnte Variabilität der ϵ -Werte. Andererseits ist die Messungenauigkeit von $\delta^{13}\text{C}$ rund $\pm 0.5\text{‰}$, was ebenfalls zu Unsicherheit in gemessenen Isotopenverschiebungen führt. In den CSIA Empfehlungen der EPA wird deshalb vorgeschlagen, Isotopenshifts erst ab 2‰ als signifikant zu betrachten [14].

3.2 Grundwasserdatierung liefert Zeitskala der Schadstoff-Transformation

Um Prognosen über das Selbstreinigungspotenzials eines Altlastenstandortes zu erstellen, müssen neben der Quantifizierung der Schadstofftransformation auch Informationen zur Zeitskala des Abbaus vorliegen. Diese können aus Grundwasser-Fliessgeschwindigkeiten bestimmt werden. Herkömmlich werden hydraulische (Tracer)Test über kurze Distanzen und bei relativ hohen Fliessgeschwindigkeiten durchgeführt. Im Gegensatz dazu erlaubt die Grundwasserdatierung mittels der ^3H - ^3He Methode die Ermittlung von Fliessgeschwindigkeiten unter natürlichen Fliessverhältnissen über Zeitskalen von mehreren Jahren bis Jahrzehnten, sowie entlang Fließstrecken von mehreren 100 m.

Ist die Grundwasser-Fließgeschwindigkeit bekannt, läßt sich die Aufenthaltszeit der gelösten Schadstoffe und somit ihre Reaktionszeit an einem bestimmten Ort in der Schadstofffahne ermitteln. Die Kombination dieser Information mit dem (mittels CSIA bestimmten) Ausmaß an Biotransformation B erlaubt

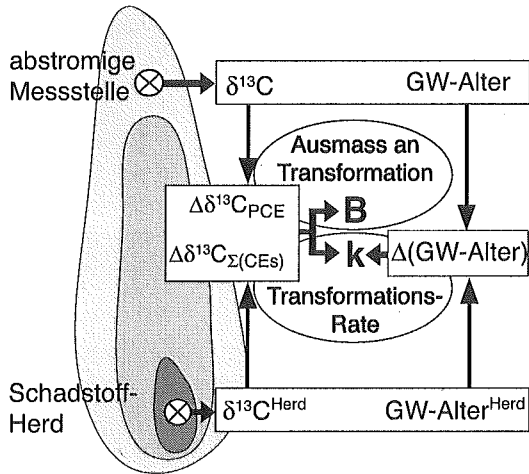


Abbildung 3:

Konzept der Kombination von CSIA und Grundwasserdatierung zur Bestimmung der Zeitskala eines Schadstoffabbaus. Entlang eines Fließpfades wird das Ausmaß des Schadstoffabbaus B_{PCE} anhand der Änderung der Isotopenverhältnisse ermittelt (Gl. 3). Ebenso kann aus der isotopischen Massenbilanz das Ausmass der kompletten PCE Dechlorierung $B_{\Sigma(\text{CEs})}$ berechnet werden (Gl. 5). Aus dem Grundwasseralter ergibt sich die Grundwasser-Fließzeit zwischen den Messstellen. Aus der Kombination dieser Werte können in-situ Abbauraten k gem. Gl. 9 bestimmt werden.

somit die feldmaßstäbliche Bestimmung der Transformationsgeschwindigkeiten in der Schadstoffe [19]. In *Abbildung 3* ist das Konzept der Kombination von CSIA und Grundwasserdatierung illustriert. Die Erfassung der Zeitskala des natürlichen Selbstreinigungsprozesses ist essentiell für die Wahl von angepassten Sanierungsmassnahmen an Altlastenstandorten.

4 Schlussfolgerungen und Ausblick

4.1 Schlussfolgerungen

Die kombinierte Anwendung von CSIA und Grundwasserdatierung erlaubt, ein vertieftes Verständnis des Schadstoffabbauverhaltens zu entwickeln. Folgende Informationen können gewonnen werden:

- Gemessenen Isotopenverschiebungen ermöglichen die qualitative Beurteilung und Identifikation von ablaufenden CE Transformationen („Transformation ja/nein?“).
- Die Verschiebung der Isotopensignaturen quantifiziert das Ausmass B der Transformation („Wie viel wird abgebaut?“, „Ist die Transformation effizient?“). B kann sowohl für die PCE-zu-TCE Transformation (Gleichung 3), aber auch – unter Zuhilfenahme von isotopischen Massenbilanzen – für die komplette Dechlorierung bis Ethen berechnet werden (Gleichung 5).
- Die Grundwasserdatierung liefert die charakteristische Zeitskala für den (möglichen) Abbau und führt zusammen mit CSIA zur *in-situ* Bestimmung der Transformationsraten, resp. der Zeitskala des Schadstoffabbaus (Gleichung 9).

4.2 Ausblick

Um die CSIA basierte CE Altlastenbeurteilung zu verbessern, wäre es von großem Nutzen neben Kohlenstoff auch Chlor-Isotopenverhältnisse zu quantifizieren. Eine solcher CSIA multi-Element (oder 2D-CSIA) Ansatz erlaubt einerseits, standortspezifische ϵ -Werte genauer zu bestimmen, und andererseits verschiedene Transformationspfade (z.B. Oxidation und Reduktion) an Feldstandorten zu identifizieren [31, 32]. Dies würde zu einer signifikanten Eingrenzung der mit der Berechnung von B -Werten verbundenen Unsicherheiten führen. Die dazu benötigten analytische Methoden zur Analyse von Chlor-Isotopenverhältnissen wurden neulich entwickelt [33, 34], und erstmals an Feldstandorten angewendet [35].

Danksagung

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Bundesamt für Umwelt (BAFU), Sektion Boden finanziert und begleitet. René P. Schwarzenbach (ETH Zürich, Departement Umweltwissenschaften), Thomas B. Hofstetter, Eduard Höhn (Eawag, Dübendorf/Schweiz) und Olaf A. Cirpka (Universität Tübingen/Deutschland) haben wertvolle wissenschaftliche Impulse zu dieser Arbeit gegeben.

Beurteilung des Abbauverhaltens von CKWs an Altlastenstandorten

Literatur

- [1] EEA, Europe's environment. The fourth assessment. European Environmental Agency: Copenhagen, 2007;
- [2] Squillace, P. J.; Moran, M. J.; Price, C. V., VOCs in shallow groundwater in new residential/commercial areas of the United States. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, (20), 5327-5338.
- [3] Murali, R.; Kilchenmann, S.; Guhl, F.; Cornaz, S.; Herold, T.; Clavien, D.; Kozel, R., NAQUA - Grundwasserqualität in der Schweiz. Bundesamt fuer Umwelt, Wald und Landschaft / Bundesamt fuer Wasser und Geologie (Hrsg.): Bern, 2004;
- [4] Wiedmeier, T. H.; Rifai, H. S.; Newell, C. J.; Wilson, J. T., Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. John Wiley & Sons: New York, 1999;
- [5] Smidt, H.; de Vos, W. M., Anaerobic microbial dehalogenation. *Annu. Rev. Microbiol.* 2004, 58, 43-73.
- [6] Holliger, C.; Regeard, C.; Diekert, G., Dehalogenation by anaerobic bacteria. In: Dehalogenation - Microbial Processes and Environmental Applications, Haeggblom, M. M.; Bossert, I. D., Eds. Kluwer Academic Publishers: 2003; pp 115-157.
- [7] Aulenta, F.; Beccari, M.; Majone, M.; Papini, M. P.; Tandoi, V., Competition for H₂ between sulfate reduction and dechlorination in butyrate-fed anaerobic cultures. *Process Biochem.* 2008, 43, (2), 161-168.
- [8] Fennell, D. E.; Gossett, J. M., Modeling the production of and competition for hydrogen in a dechlorinating culture. *Environ. Sci. Technol.* 1998, 32, (16), 2450-2460.
- [9] Becker, J. G., A modeling study and implications of competition between Dehalococcoides ethenogenes and other tetrachloroethene-respiring bacteria. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, (14), 4473-4480.
- [10] Kielhorn, J.; Melber, C.; Wahnschaffe, U.; Aitio, A.; Mangelsdorf, I., Vinyl chloride: Still a cause for concern. *Environ. Health Perspect.* 2000, 108, (7), 579-588.
- [11] WHO, Guidelines for drinking-water quality. 3rd ed.; World Health Organization: Geneva, 2004; Vol. 1: Recommendations,
- [12] Bradley, P. M., Microbial degradation of chloroethenes in groundwater systems. *Hydrogeol. J.* 2000, 8, (1), 104-111.
- [13] Schmidt, T. C.; Zwank, L.; Elsner, M.; Berg, M.; Meckenstock, R. U.; Haderlein, S. B., Compound-specific stable isotope analysis of organic contaminants in natural environments: A critical review of the state of the art, prospects, and future challenges. *Anal. Bioanal. Chem.* 2004, 378, (2), 283-300.
- [14] Hunkeler, D.; Meckenstock, R. U.; Lollar, B. S.; Schmidt, T. C.; Wilson, J. T. A Guide for assessing biodegradation and source identification of organic ground water contaminants using compound specific isotope analysis (CSIA); EPA 600/R-08/148 US EPA: Ada, Oklahoma/US, Jan 20, 2009; <http://www.epa.gov/nrmrl/pubs/600r08148/600r08148.pdf>.
- [15] Hunkeler, D.; Aravena, R., Determination of compound-specific carbon isotope ratios of chlorinated methanes, ethanes, and ethenes in aqueous samples. *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, (13), 2839-2844.
- [16] Kopinke, F.-D.; Georgi, A.; Voskamp, M.; Richnow, H. H., Carbon isotope fractionation of organic contaminants due to retardation on humic substances: Implications for natural attenuation studies in aquifers. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, (16), 6052-6062.
- [17] Slater, G. F.; Ahad, J. M. E.; Sherwood Lollar, B.; Allen-King, R.; Sleep, B., Carbon isotope effects resulting from equilibrium sorption of dissolved VOCs. *Anal. Chem.* 2000, 72, (22), 5669-5672.
- [18] Slater, G. F.; Dempster, H. S.; Sherwood Lollar, B.; Ahad, J., Head-space analysis: A new application for isotopic characterization of dissolved organic contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 1999, 33, (1), 190-194.
- [19] Aeppli, C.; Hofstetter, T. B.; Amaral, H. I. F.; Kipfer, R.; Schwarzenbach, R. P.; Berg, M., Quantifying in situ transformation rates of chlorinated ethenes by combining compound-specific stable isotope analysis, groundwater dating, and carbon isotope mass balances. *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, (10), 3705-3711.
- [20] Hunkeler, D.; Aravena, R.; Butler, B. J., Monitoring microbial dechlorination of tetrachloroethene (PCE) in groundwater using compound-specific stable carbon isotope ratios: Microcosm and field studies. *Environ. Sci. Technol.* 1999, 33, (16), 2733-2738.
- [21] Sherwood Lollar, B.; Slater, G. F.; Sleep, B.; Witt, M.; Klecka, G. M.; Harkness, M.; Spivack, J., Stable carbon isotope evidence for intrinsic bioremediation of tetrachloroethene and trichloroethene at area 6, Dover Air Force Base. *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, (2), 261-269.
- [22] Morrill, P. L.; Lacrampe-Couloume, G.; Slater, G. F.; Sleep, B. E.; Edwards, E. A.; McMaster, M. L.; Major, D. W.; Sherwood Lollar, B., Quantifying chlorinated ethene degradation during reductive dechlorination at Kelly AFB using stable carbon isotopes. *J. Contam. Hydrol.* 2005, 76, (3-4), 279-293.
- [23] Hirschorn, S. K.; Grostern, A.; Lacrampe-Couloume, G.; Elizabeth, A. E. B.; MacKinnon, L.; Repta, C.; Major, D. W.; Sherwood Lollar, B., Quantification of biotransformation of chlorinated hydrocarbons in a biostimulation study: Added value via stable carbon isotope analysis. *J. Contam. Hydrol.* 2007, 94, (3-4), 249-260.
- [24] Nijenhuis, I.; Nikolausz, M.; Koth, A.; Felfolfi, T.; Weiss, H.; Drangmeister, J.; Grossmann, J.; Kastner, M.; Richnow, H. H., Assessment of the natural attenuation of chlorinated ethenes in an anaerobic contaminated aquifer in the Bitterfeld/Wolfen area using stable isotope techniques, microcosm studies and molecular biomarkers. *Chemosphere* 2007, 67, (2), 300-311.
- [25] Amaral, H. I. F.; Aeppli, C.; Berg, M.; Kipfer, R., Assessing the transformation of chlorinated ethenes in aquifers with limited potential for natural attenuation: added values of compound-specific carbon isotope analysis and groundwater dating. *Chemosphere* 2011, in press.
- [26] Aeppli, C.; Amaral, H. I. F.; Kipfer, R.; Berg, M.; Wermeille, C.; Wenger, C., Beurteilung des Abbauverhaltens von CKWs an Altlastenstandorten mittels Einzelstoff-Isotopenanalyse (CSIA) und Grundwasserdatierung. Teil 2: Fallstudien. altlasten spektrum 2011, in press.
- [27] Mariotti, A.; Germon, J. C.; Hubert, P.; Kaiser, P.; Letolle, R.; Tardieux, A.; Tardieux, P., Experimental-Determination of nitrogen kinetic isotope fractionation - some principles - illustration for the denitrification and nitrification processes. *Plant Soil* 1981, 62, (3), 413-430.
- [28] Abe, Y.; Hunkeler, D., Does the Rayleigh equation apply to evaluate field isotope data in contaminant hydrogeology? *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, (5), 1588-1596.
- [29] Schlosser, P.; Stute, M.; Sonntag, C.; Munnich, K. O., Tritiogenic He-3 in shallow groundwater. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 1989, 94, (3-4), 245-256.
- [30] Fischer, A.; Bauer, J.; Meckenstock, R. U.; Stichler, W.; Griebler, C.; Maloszewski, P.; Kastner, M.; Richnow, H. H., A multitracer test proving the reliability of Rayleigh equation-based approach for assessing biodegradation in a BTEX contaminated aquifer. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, (13), 4245-4252.
- [31] Zwank, L.; Berg, M.; Elsner, M.; Schmidt, T. C.; Schwarzenbach, R. P.; Haderlein, S. B., New evaluation scheme for two-dimensional isotope analysis to decipher biodegradation processes: Application to groundwater contamination by MTBE. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, (4), 1018-1029.
- [32] Hofstetter, T. B.; Reddy, C. M.; Heraty, L. J.; Berg, M.; Sturchio, N. C., Carbon and chlorine isotope effects during abiotic reductive dechlorination of polychlorinated ethanes. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, (13), 4662-4668.
- [33] Aeppli, C.; Holmstrand, H.; Andersson, P.; Gustafsson, O., Direct compound-specific stable chlorine isotope analysis of organic compounds with quadrupole GC/MS using standard isotope bracketing. *Anal. Chem.* 2010, 82, (1), 420-426.
- [34] Shouakar-Stash, O.; Drimmie, R. J.; Zhang, M.; Frape, S. K., Compound-specific chlorine isotope ratios of TCE, PCE and DCE isomers by direct injection using CF-IRMS. *Appl. Geochem.* 2006, 21, (5), 766-781.
- [35] Hunkeler, D.; Abe, Y.; Broholm, M. M.; Jeannotat, S.; Westergaard, C.; Jacobsen, C. S.; Aravena, R.; Bjerg, P. L., Assessing chlorinated ethene degradation in a large scale contaminant plume by dual carbon, Aichlorine isotope analysis and quantitative PCR. *J. Contam. Hydrol.* 2011, 119, (1-4), 69-79.

Anschrift der Autoren:

Michael Berg, Rolf Kipfer
Eawag, Wasserforschungs-Institut des ETH-Bereichs,
CH-8600 Dübendorf, Schweiz
Tel. +41-1-823 5078, E-Mail: michael.berg@eawag.ch

Christoph Aeppli
Dept of Marine Chemistry and Geochemistry, Woods Hole Oceanographic Institution,
Woods Hole, MA 02543, USA
Tel.: +1-508-289 3698, E-Mail: caeppli@whoi.edu

Helena I. F. Amaral
National Laboratory of Energy and Geology (LNEG), Alfragide,
2721-866 Amadora, Portugal
Tel. +351-210 924 626, E-Mail: helena.amaral@ineti.pt

Christoph Wenger, Christiane Wermeille
Bundesamt für Umwelt BAFU, CH-3003 Bern, Schweiz
Tel.: +41-31-322 9371, E-Mail: christoph.wenger@bafu.admin.ch