

Isotopenfraktionierung als Indikator für den biotischen und abiotischen Abbau von Xenobiotika in Grundwasserleitern

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich
Geowissenschaften
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Alfred Steinbach

aus
Trier

Hamburg, 2003

Als Dissertation angenommen vom Fachbereich Geowissenschaften der Universität Hamburg
auf Grund der Gutachten von Prof. Dr. Walter Michaelis
und Dr. Richard Seifert.

Hamburg, den 25. November 2003

Prof. Dr. H. Schleicher

Dekan
des Fachbereichs Geowissenschaften

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-------------|
| Vorwort | IV |
| Danksagung | VII |
| Abkürzungsverzeichnis..... | VIII |
| 1 Einleitung..... | 1 |
| 1.1 Zielsetzung | 4 |
| 2 Theoretische Grundlagen..... | 6 |
| 2.1 Isotope und Isotopenfraktionierung..... | 6 |
| 2.2 Grundwasserkontaminationen | 10 |
| 2.3 Schadstofffahnen im Grundwasser | 11 |
| 2.4 Immissionspumpversuche | 14 |
| 2.5 Sanierungsstrategien..... | 16 |
| 2.5.1 Ex-situ-Sanierung..... | 16 |
| 2.5.2 In-situ-Sanierung | 16 |
| 2.5.2.1 In-situ-Bioremediation (Natural Attenuation)..... | 16 |
| 2.5.2.2 Reaktive Wände | 21 |
| 2.6 Nachweis des biologischen Abbaus | 23 |
| 2.6.1 Drei Beweisniveaus (Lines of evidence) | 23 |
| 2.6.2 Nachweis des biologischen Abbaus im Feld mittels Isotopenfraktionierung und Immissionspumpversuchen | 24 |
| 3 Material und Methoden..... | 26 |
| 3.1 Probennahme..... | 26 |
| 3.1.1 Punktbeprobung Feld..... | 26 |
| 3.1.2 Immissionspumpversuche | 27 |
| 3.1.3 Säulenversuche | 27 |
| 3.2 Methodenentwicklung | 27 |
| 3.2.1 Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE)..... | 28 |
| 3.2.2 Festphasenmikroextraktion (SPME) | 34 |
| 3.3 Geräte und Chemikalien | 46 |
| 4 Untersuchungsgebiete..... | 51 |
| 4.1 Testfeld Süd | 51 |
| 4.1.1 Lage und historische Erkundung | 51 |
| 4.1.2 Geologie und Hydrogeologie..... | 52 |
| 4.2 Feldstandort Rheine..... | 53 |
| 5 Combined $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ monitoring of in situ biodegradation of aromatic hydrocarbons in a contaminated aquifer..... | 55 |
| 5.1 Introduction | 56 |
| 5.2 Method | 57 |
| 5.2.1 Test site..... | 57 |
| 5.2.2 Sampling methods | 58 |
| 5.2.3 Compound specific isotope analysis..... | 59 |
| 5.3 Results | 60 |
| 5.3.1 Carbon isotopes | 60 |
| 5.3.2 Hydrogen isotopes | 63 |
| 5.4 Discussion..... | 63 |
| 5.5 Conclusions..... | 65 |
| 5.6 Acknowledgements | 65 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 6 | Hydrogen and carbon isotope fractionation during anaerobic biodegradation of aromatic hydrocarbons - a field study..... | 66 |
| 6.1 | Abstract..... | 67 |
| 6.2 | Introduction..... | 67 |
| 6.3 | Materials and methods | 69 |
| 6.3.1 | Field site | 69 |
| 6.3.2 | Chemicals | 70 |
| 6.3.3 | Groundwater sampling and extraction..... | 71 |
| 6.3.4 | Gas chromatography (GC) and GC-mass spectrometry (GC-MS) | 71 |
| 6.3.5 | Compound specific isotope analysis..... | 72 |
| 6.3.6 | Rayleigh calculations..... | 73 |
| 6.4 | Results | 74 |
| 6.4.1 | Carbon isotopes | 76 |
| 6.4.2 | Hydrogen isotopes | 78 |
| 6.5 | Discussion..... | 80 |
| 6.5.1 | Isotopic fractionation..... | 80 |
| 6.5.2 | Biodegradation, dilution and dissolution processes in the Rayleigh model | 81 |
| 6.5.3 | Implications | 86 |
| 6.6 | Acknowledgements | 86 |
| 7 | Assessing microbial degradation of <i>o</i> -xylene at field-scale from the reduction in mass flow rate combined with compound-specific isotope analyses | 87 |
| 7.1 | Abstract..... | 88 |
| 7.2 | Introduction | 88 |
| 7.3 | Site description | 92 |
| 7.4 | Methods..... | 94 |
| 7.4.1 | Integral Groundwater Investigation method | 94 |
| 7.4.2 | Compound specific isotope analysis (CSIA) | 97 |
| 7.4.3 | Combination of Integral Groundwater Investigation method with CSIA (ICSLA) | 99 |
| 7.5 | Results and discussion | 104 |
| 7.5.1 | Integral Goundwater Investigation method | 104 |
| 7.5.2 | Point scale application of the CSIA..... | 110 |
| 7.5.3 | Integral scale compound specific isotope analysis (ICSLA) | 111 |
| 7.6 | Method comparison and conclusions | 113 |
| 7.7 | Acknowledgements | 115 |
| 8 | Stable carbon isotope fractionation during the reductive dehalogenation of tetrachloroethene (PCE) by zero valent iron: a tool to map the efficiency of iron treatment walls..... | 116 |
| 8.1 | Abstract..... | 117 |
| 8.2 | Introduction | 117 |
| 8.3 | Materials and methods | 119 |
| 8.3.1 | Experimental set up | 119 |
| 8.3.2 | Groundwater sampling | 121 |
| 8.3.3 | Concentration analysis..... | 121 |
| 8.3.4 | Compound specific isotope analysis..... | 122 |
| 8.4 | Results | 124 |
| 8.4.1 | Column experiments..... | 124 |
| 8.4.2 | Monitoring results | 127 |
| 8.5 | Interpretation of the monitoring results | 130 |
| 8.6 | Discussion..... | 134 |

| | | |
|---------------|-------------------------------|------------|
| 8.6.1 | Laboratory studies | 134 |
| 8.6.2 | Field monitoring | 135 |
| 8.7 | Conclusions..... | 137 |
| 8.8 | Acknowledgements | 137 |
| 9 | Zusammenfassung | 138 |
| 10 | Literatur | 143 |
| Anhang | | 160 |

Vorwort

Die vorliegende Dissertationsschrift basiert zum großen Teil auf den Ergebnissen, die im Teilprojekt „Schadstoffmobilität durch Bindung an natürliche makromolekulare organische Stoffe im Sicker- und Grundwasser“ im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms „Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflussten Grund- und Sickerwasser“ erarbeitet wurden. Mit dem Ziel, den im Untergrund eines ehemaligen Gaswerks (Testfeld Süd) ablaufenden mikrobiologischen Schadstoffabbau quantitativ zu erfassen, erfolgte nach der Entwicklung einer hinreichend empfindlichen und exakten Anreicherungstechnik eine flächendeckende Charakterisierung von Isotopen in der identifizierten Schadstofffahne. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurden in einer gemeinsam mit der Geowissenschaftlichen Fakultät der Universität Tübingen (A. Peter, G. Teutsch) durchgeführten Probennahmekampagne erstmals Isotopenuntersuchungen an integral bepumpten Brunnen durchgeführt.

Der zweite Teil dieser Arbeit beinhaltet die Resultate der Isotopenmessungen der vom Geowissenschaftlichen Institut der Universität Kiel (E. Ebert, A. Dahmke) im Rahmen des Forschungsverbundprojekts „RUBIN“ (Reaktionswände und -barrieren im Netzwerkverbund) im Labor durchgeführten Säulenabbaupersuche. Darauf basierend wurde am Standort Rheine erstmalig versucht, mittels Isotopenmessungen Aussagen über die Langzeitstabilität einer im Feld installierten Eisen-Reaktionswand zu treffen.

Der Ergebnisteil dieser Dissertation (Kapitel 5–8) besteht, wie nachfolgend aufgelistet, aus bereits veröffentlichten oder zur Veröffentlichung in internationalen Fachzeitschriften eingereichten Manuskripten und ist daher in englischer Sprache verfasst:

Kapitel 5: Combined $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ monitoring of in situ biodegradation of aromatic hydrocarbons in a contaminated aquifer

Steinbach A. and Michaelis W. (2003) Combined $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ monitoring of in situ biodegradation of aromatic hydrocarbons in a contaminated aquifer. In *Geochemical Processes in Soil and Groundwater, Measurement - Modelling - Upscaling* (eds. H. D. Schulz and A. Hadeler), Wiley-VCH, Weinheim, pp. 169-181.

Kapitel 6: Hydrogen and carbon isotope fractionation during anaerobic biodegradation of aromatic hydrocarbons - a field study

Steinbach A., Seifert R., Annweiler E., and Michaelis W. (2004) Hydrogen and carbon isotope fractionation during anaerobic biodegradation of aromatic hydrocarbons - a field study. *Environ. Sci. Technol.* **in press**.

Kapitel 7: Assessing microbial degradation of *o*-xylene at field-scale from the reduction in mass flow rate combined with compound-specific isotope analyses

Peter A., Steinbach A., Liedl R., Ptak T., Michaelis W., and Teutsch G. (2003) Assessing microbial degradation of *o*-xylene from the reduction in mass flow rate combined with compound specific isotope analyses. *J. Contam. Hydrol.* **in press**.

Kapitel 8: Stable carbon isotope fractionation during the reductive dehalogenation of tetrachloroethene (PCE) by zero valent iron: a tool to map the efficiency of iron treatment walls

Ebert M., Steinbach A., Michaelis W., and Dahmke A. Stable carbon isotope fractionation during the reductive dehalogenation of tetrachloroethene (PCE) by zero valent iron: a tool to map the efficiency of iron treatment walls. *Chemosphere* **submitted**.

Ferner wurden Teilergebnisse in folgenden Tagungsbänden vorab veröffentlicht:

Annweiler E., Steinbach A., and Michaelis W. (2001) Compound specific stable isotope fractionation to assess intrinsic biodegradation in tar oil contaminated aquifers. In *Proceedings of the 20th International Meeting on Organic Geochemistry. Abstracts Volume 1*, Nancy, France, pp. 222-223.

Steinbach A., Annweiler E., Meckenstock R. U., Richnow H. H. und Michaelis W. (2000) Stabile Isotopen organischer Schadstoffe – Indikatoren für Natural Attenuation. In *Resümee und Beiträge zum 2. Symposium Natural Attenuation: Neue Erkenntnisse, Konflikte und Anwendungen, 07. bis 08. Dezember 2000* (Ed. G. Kreysa, T. Track, J. Michels und J. Wiesner), DECHEMA Gesellschaft für chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt am Main, pp. 255-256.

Steinbach A. and Michaelis W. (2002) Carbon and hydrogen isotope fractionation of organic pollutants in aquifers. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, A739.

Steinbach A. und Michaelis W. (2002) Isotopenfraktionierung als Indikator für den mikrobiellen Abbau von aromatischen Verbindungen in Grundwasserleitern – eine Feldstudie. In *Kurzfassungen zur Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft – Fachgruppe in der Gesellschaft deutscher Chemiker*, Eichstätt/Altmühltaal, pp. 103-106.

Steinbach A., Schellig F., and Michaelis W. (2003) Isotope fractionation of organic groundwater pollutants during biotic and abiotic degradation processes. In *Proceedings of the 21th International Meeting on Organic Geochemistry. Book of Abstracts Part I*, Kraków, Poland, pp. 142-143.

Danksagung

An aller erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Walter Michaelis für die Themenstellung, die ständige Diskussionsbereitschaft und die zahlreichen wertvollen Anregungen sowie die mir gewährte Freiheit bei der wissenschaftlichen Bearbeitung danken. Ein ganz herzliches Dankeschön für die Einarbeitung in die biogeochemische Thematik gilt meiner Vorgängerin Dr. Eva Annweiler. Herrn Dr. Martin Blumberg danke ich besonders für die Einführung in die „Geheimnisse“ der Isotopenmassenspektrometrie und die vielen fruchtbaren Diskussionen. Ebenso sei Dr. Siegmund Ertl für die vielen analytischen Anregungen gedankt. Dr. Richard Seifert danke ich für seine ständige Diskussionsbereitschaft und für seine zahlreichen fachlichen Ratschläge.

Herrn Frank Schellig danke ich ganz besonders für den Spaß und die Hilfe bei den zahlreichen Probennahmen. Meinen Kolleginnen und Kollegen des Instituts für Biogeochemie und Meereschemie, Sabine Beckmann, Dr. Sabine Brasse, Dr. Oliver Christof, Dr. Nikolaj Delling, Michael Holzwarth, Thomas Pape, Oliver Schmale, Ariane Seraphin, Claudia Sill, Peggy Widder sowie allen namentlich nicht erwähnten Mitarbeitern danke ich besonders für die außerordentlich angenehme Arbeitsatmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft. Ganz besonders danke ich auch Frau Gabriele Thal für die kritische Durchsicht des Dokuments.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung der Mittel zur Durchführung dieser Arbeit (Mi 157/11).

Besonderen Spaß machte mir die Arbeit mit meinen Kooperationspartnern, welche die vorliegende Arbeit in dieser Form erst ermöglichten. Besonderer Dank gilt Frau Dr. Anita Peter (Universität Tübingen) für die gemeinsame Durchführung der Integralen Pumpversuche, für die Bereitstellung von diversen Probennahmeutensilien und für die vielen hydrogeologischen Ratschläge. Dr. Markus Ebert (Universität Kiel) danke ich für die äußerst angenehme Zusammenarbeit und für die ständige Diskussionsbereitschaft.

Nicht versäumen will ich es, mich bei den Mitarbeitern der TWS Gaisburg, insbesondere bei Herrn Dettenmeyer und Dr. Schwarz für die Benutzung des Labors während der Probennahme zu bedanken.

Mein letzter Dank gilt jenen, denen ich am meisten zu verdanken habe und ohne die die vorliegende Arbeit nie entstanden wäre, meinen Eltern und meinem Bruder Rudolf sowie meiner Lebensgefährtin Adriana.

Abkürzungsverzeichnis

Allgemein

| | |
|---------------|--|
| BN | Beweisniveau |
| C_t, C_0 | Konzentration zur Zeit t bzw. zur Zeit 0 (Rayleigh-Gleichung) |
| C_x | Konzentration einer Komponente in der Phase x (Verteilungsgleichgewichte) |
| C_i | Konzentration der Komponente i (Quantifizierung) |
| (95%) CI | 95% Confidence Interval |
| DNAPL | Dense Nonaqueous Phase Liquid |
| DVWK | Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V. |
| ECD | Electron Capture Detector |
| EPA | Environmental Protection Agency |
| ESF | Frischer Eisenschwamm |
| ESV | Eisenschwamm aus dem Anstrombereich der Reaktionswand |
| GGV | Graugussgranulat aus dem Anstrombereich der Reaktionswand |
| FID | Flammenionisationsdetektor (bei der Gaschromatographie) |
| GBS | Geschwindigkeitsbestimmender Schritt |
| IS | Interner Standard |
| K_{FG} | Faser-Gas-Verteilungskoeffizient |
| K_{FW} | Faser-Wasser-Verteilungskoeffizient |
| K_{fr} | Freundlich-Koeffizient in $L \text{ kg}^{-1}$ |
| K_{GW} | Gas-Wasser-Verteilungskoeffizient |
| K_H | Henry-Koeffizient in $\text{atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$ |
| K_{ow} | Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient |
| $\log K_{ow}$ | Dekadischer Logarithmus des Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten |
| LNAPL | Low Nonaqueous Phase Liquid |
| N | Neutronenzahl |
| NAPL | Nonaqueous Phase Liquid |
| NRC | National Research Council |
| $1/n_{fr}$ | Freundlich-Exponent |
| PF_x | Peakfläche der Komponente x in Vs |
| PDMS | Polydimethylsiloxan |
| PV | Pore Volume |
| VPDB | Vienna Pee Dee Belemnite |
| VSMOW | Vienna Standard Mean Ocean Water |
| Z | Protonen- bzw. Ordnungszahl |

Immissionspumpversuche und Integral scale compound specific isotope analysis (Kapitel 7)

| | |
|--------------------|--|
| B | Aquifermächtigkeit in m |
| b1, b2 | Abstand der Grenzen der Schadstofffahne vom Pumpbrunnen in m |
| C_{12C}, C_{13C} | Konzentration der ^{12}C - bzw. ^{13}C -Isotope in $\mu\text{g L}^{-1}$ |
| C_C | Kohlenstoffkonzentration in $\mu\text{g L}^{-1}$ |
| $C_{well(t)}$ | Die zum Zeitpunkt t in einem abstromigen Brunnen gemessene Konzentration in $\mu\text{g L}^{-1}$ |
| C_{plume} | Konzentration einer idealisierten Fahne |

| | |
|--|---|
| \bar{C} | Nach Anwendung des Inversionsalgorithmus räumlich gemittelte Konzentrationen in $\mu\text{g L}^{-1}$ |
| $\bar{C}_{12\text{C}}, \bar{C}_{13\text{C}}$ | Mittlere Konzentration der ^{12}C - bzw. ^{13}C -Isotope in $\mu\text{g L}^{-1}$ |
| \hat{C}_i | Mittlere Schadstoffkonzentration an der Kontrollebene in $\mu\text{g L}^{-1}$ |
| $C(r, \phi)$ | Räumliche Konzentrationsverteilung in Zylinderkoordinaten |
| k | Hydraulische Leitfähigkeit in m s^{-1} |
| M | Massenflussrate in g d^{-1} |
| n | Zahl der Konzentrationsmessungen an einem bestimmten Brunnen |
| n_e | Effektive Porosität eines Grundwasserleiters |
| Q_i | Natürlicher Grundwasserabfluss in $\text{m}^3 \text{ min}^{-1}$ |
| Q_p | Pumprate in $\text{m}^3 \text{ min}^{-1}$ |
| \bar{R} | Mittleres Isotopenverhältnis des selteneren zum häufigsten Isotop an einer Kontrollebene |
| r | Radius der Isochrone in m |
| t | Pumpdauer in min |
| t_{tot} | Gesamte Pumpdauer in min |
| $ \nabla h $ | Hydraulischer Gradient |

Reaktive Wände (Kapitel 8)

| | |
|------------------|------------------------------------|
| C_F | Gesamtkonzentration einer Mischung |
| C_{M1}, C_{M2} | Konzentration der Lösung 1 bzw. 2 |
| x | Molenbruch der Lösung M1 |
| y | Molenbruch der Lösung M2 |

Kontaminanten

| | |
|-------------------|---|
| BTEX | Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole |
| CE | Chlorierte Ethene |
| CHC | Chlorinated Hydrocarbons |
| <i>cis</i> -DCE | <i>cis</i> -Dichlorethen |
| <i>trans</i> -DCE | <i>trans</i> -Dichlorethen |
| 1,1-DCE | 1,1-Dichlorethen |
| CKW | Chlorierte Kohlenwasserstoffe |
| <i>i</i> -PB | <i>iso</i> -Propylbenzol |
| MKW | Mineralölkohlenwasserstoffe |
| MTBE | Methyltertiärbutylether |
| N | Naphthalin |
| <i>n</i> -BB | <i>n</i> -Butylbenzol |
| PAK, (PAH) | Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) |
| PCE | Perchlorethen bzw. Tetrachlorethen |
| ST | Styrol |
| TCE | Trichlorethen |
| TMB | Trimethylbenzol |

Methoden

| | |
|------|------------------------------------|
| AAS | Atomic Absorption Spectroscopy |
| CSIA | Compound Specific Isotope Analysis |

| | |
|------------|--|
| DI-IRMS | Dual Inlet-Isotope Ratio Monitoring Gaschromatography |
| d-SPME | Direct-Solid-Phase Microextraction |
| ENA | Enhanced Natural Attenuation |
| EA-P-IRMS | Elemental Analyses-Pyrolysis-Isotope Ratio Mass Spectrometry |
| GC | Gaschromatographie |
| GC-MS | Gaschromatographie-Massenspektrometrie |
| GC-C-IRMS | Gaschromatography-Combustion-Isotope Ratio Mass Spectrometry |
| GC-TC-IRMS | Gaschromatography-Temperature Conversion-Isotope Ratio Mass Spectrometry |
| HPLC | High Performance Liquid Chromatography |
| h-SPME | Headspace-Solid-Phase Microextraction |
| IC | Ion Chromatography |
| ICSLA | Integral Scale Compound Specific Isotope Analysis |
| LLE | Flüssig-Flüssig-Extraktion |
| MNA | Monitored Natural Attenuation |
| NA | Natural Attenuation |
| PRB | Permeable Reactive Barrier |
| SPME | Solid-Phase Microextraction |

Mathematische Variablen

| | |
|---|---|
| b | Achsenabschnitt (lineare Geradengleichung) |
| H | Heaviside-Funktion, $H(x) = 1$ für $x > 0$ und $H(x) = 0$ für $x < 0$ |
| m | Steigung (lineare Geradengleichung) |

Physikalische und chemische Größen

| | |
|-------------|---|
| a | Beschleunigung in $\text{m}^2 \text{s}^{-2}$ |
| D | Direktionskonstante oder Kraftkonstante in N m^{-1} |
| d_s | Feststoffdichte in kg L^{-1} |
| F | Kraft in N |
| f | Residuale, noch nicht abgebaute Fraktion ($= C_t C_0^{-1}$) |
| G_r° | Freie Reaktionsenthalpie in kJ mol^{-1} |
| h | Planck'sche Konstante ($6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$) |
| k | Geschwindigkeitskonstante in s^{-1} oder d^{-1} |
| m | Masse in kg |
| n | Stoffmenge n |
| R_x | Isotopenverhältnis des selteneren zum häufigsten Isotop |
| t | Zeit in s |
| V | Potenzielle Energie in J |
| V_x | Volumen der Phase x in cm^3 |
| v | Schwingungsquantenzahl |
| x | Auslenkung in m |

Griechische Variablen

| | |
|-----------------------------|--|
| α | Isotopischer Fraktionierungsfaktor |
| β | Kohlenstoffanteil in einer organischen Verbindung |
| $\bar{\delta}^{13}\text{C}$ | mittlerer aus $\bar{C}_{12\text{C}}$ bzw. $\bar{C}_{13\text{C}}$ berechneter Isotopenwert in ‰ |
| $\delta^{13}\text{C}_F$ | der aus einer Mischung resultierende Isotopenwert in ‰ |
| δ^yX | Delta-Notation in ‰, y ist die Masse des schwereren Isotops |

| | |
|-----------------|--|
| ε | Isotopischer Anreicherungsfaktor in ‰ |
| ε_p | Porosität |
| τ | Tortuosität |
| ν | Frequenz in s^{-1} |
| v_e | Neutrino |
| ω | Variable (zur Lösung der Schwingungsgleichung) |

1 Einleitung

Die Gesamtwassermenge unseres aus dem Weltall blau erscheinenden Planeten beträgt über 1,3 Milliarden Kubikkilometer. Während davon der Großteil aus Meerwasser besteht (97,4%) und als Eis in Gletschern und Polkappen eingefroren ist (2,0%), beträgt der Anteil des in Seen, Flüssen und Grundwasser gespeicherten Süßwassers gerade mal 0,6% (FRATER, 2000). Diese dem Menschen potenziell zur Verfügung stehenden Trinkwasserreserven sind auf der Erde sehr ungleichmäßig verteilt. So berichtet die UNO in ihrem Weltwasserreport von 2003 (UNESCO, 2003), dass schon jetzt mehr als zwei Milliarden Menschen unter Wasserknappheit leiden und dass diese Zahl bis Mitte des Jahrhunderts – wenn keine Gegenmaßnahmen ergriffen werden – bis auf sieben Milliarden anwachsen kann.

Deutschland dagegen gehört mit 182 Milliarden jährlich zur Verfügung stehenden Kubikmetern Süßwasser (FRATER, 2000) zu den wasserreichsten Ländern der Erde. Zudem, so denkt man, garantieren die 10.500 bundesweit installierten Kläranlagen (UMWELTBUNDESAMT, 2001) und eine der strengsten Trinkwasserverordnungen der Welt eine hervorragende Wasserqualität. Umso erstaunlicher ist die Tatsache, dass im kürzlich veröffentlichten ersten Weltwasserbericht der UNESCO das deutsche Wasser im internationalen Vergleich der Gewässergüte gerade mal auf dem 57. Rang – hinter Ecuador und vor Simbabwe – landete (UNESCO, 2003). Die Bewertungskriterien für die Wasserqualität der untersuchten 122 Länder waren Faktoren wie Menge und Güte des Süßwassers, insbesondere des Grundwassers, die Abwasserbehandlung und das Einhalten der Umweltgesetze. Obwohl diese Einstufung des bundesdeutschen Trinkwassers in vielen Fachkreisen auf Unverständnis stößt, verdeutlicht sie doch einen konkreten Handlungsbedarf im Wassersektor. Insbesondere das gegenüber anthropogenen Verunreinigungen durch mächtige Bodenschichten lange geschützt geglaubte Grundwasser, das hierzulande 70% des Trinkwasserbedarfs deckt, ist vielerorts stark mit Schadstoffen belastet. Verantwortlich dafür sind vor allem unsachgemäße Lagerungs- und Transporttechniken, der zum Teil sorglose Umgang mit wassergefährdenden Stoffen und ungeeignete Entsorgungstechniken. Der überwiegende Teil der beobachteten Schadensfälle besteht aus Kontaminationen mit organischen Verbindungen: an erster Stelle stehen die chlorierten Kohlenwasserstoffe (CKW), gefolgt von den Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW), die zu einem beträchtlichen Teil die zumeist sehr toxischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xyole (BTEX) enthalten. Vornehmlich bei Verunreinigungen, bei denen die Kontaminanten im Untergrund als hydrophobe Phase vorliegen, waren Sanierungen in der Vergangenheit nur mit großem

finanziellen und technischen Aufwand möglich und im Hinblick auf das Erreichen von vorgegebenen Sanierungszielen häufig nicht erfolgreich. So wird im Rahmen der vielfach eingesetzten „Pump-and-Treat“-Maßnahme verunreinigtes Grundwasser an die Oberfläche gepumpt, dort physiko-chemisch gereinigt und wieder in den Aquifer eingeleitet. Aufgrund der geringen Löslichkeit vieler hydrophober Substanzen, dem Vorhandensein einer residualen Schadstoffphase, der Rückdiffusion aus der Gesteinsmatrix und des häufig sehr heterogenen Untergrunds muss mit sehr langen Betriebszeiten und damit mit sehr hohen Kosten gerechnet werden (TEUTSCH *et al.*, 1996). Diese Nachteile konnten bisher weder durch den zusätzlichen Einsatz von Tensiden, Alkoholen oder Peroxiden noch durch physikalische Methoden wie die Verwendung von erhöhten Temperaturen mittels Dampfeinleitung oder Ultraschall beseitigt werden (DAHMKE, 1997).

Vor diesem Hintergrund rückt der Einsatz von so genannten passiven In-situ-Sanierungsstrategien zunehmend in den Mittelpunkt des Interesses. Diese Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass sie die im Grundwasser gelösten Schadstoffe durch natürliche oder stimulierte Prozesse, ohne wesentliche Energiezufuhr von außen, vor Ort degradieren. In den zurzeit erfolgversprechendsten Verfahren werden die im Grundwasser gelösten Xenobiotika beim Natural-Attenuation (NA-)Konzept durch die natürliche Selbtreinigungskraft des Aquifers (WIEDEMEIER *et al.*, 1999) und bei der Technologie der „Reaktionswände“ (GILLHAM and O'HANNESIN, 1994) durch die Degradation am reaktiven Wandmaterial entfernt. Der NA-Ansatz beruht – neben den nichtdestruktiven Konzentrationssenken wie Sorption, Dispersion, Verdünnung oder Verdampfung – vor allem auf dem mikrobiologischen Schadstoffabbau, während für die Mehrzahl der Reaktionswände elementares Eisen als Reduktionsmittel eingesetzt wird. Somit bietet sich für die durch Bakterien relativ leicht abbaubaren MKW und BTEX eine Sanierung mittels NA und für die oftmals nur unter speziellen Bedingungen abbaubaren CKW eine Reduktion an einer mit Eisengranulat gefüllten Reaktionswand an.

Für Prognosen zur Langzeitentwicklung eines Schadensfalls ist es unerlässlich, die im Untergrund ablaufenden Abbauprozesse so exakt wie möglich zu beschreiben. Vor allem die Unzugänglichkeit des Aquifers und die Vielfalt der dort vorhandenen potenziellen Reaktionspartner erschweren genauere Aussagen. So ist der Nachweis des mikrobiologischen Abbaus im Feld derzeit noch sehr schwierig, da in der Regel nicht zweifelsfrei bewertet werden kann, inwiefern nichtdestruktive Prozesse am beobachteten Konzentrationsrückgang beteiligt sind (MANCINI *et al.*, 2002). Gleichermaßen kann noch nicht eindeutig beurteilt

werden, inwiefern die teilweise hinter einer Reaktionswand beobachteten erhöhten Schadstoffkonzentrationen auf einer Passivierung der Reaktionswand, auf dem Umfließen derselben oder auf Desorptionsprozessen beruhen. Zur Zeit existieren nur wenige verlässliche, anerkannte Prognoseinstrumente, mit denen die Abbauprozesse von Xenobiotika im Grundwasser direkt nachgewiesen werden können. Zur Quantifizierung der Schadstoffdegradation wurde bisher eine Kombination unterschiedlicher Konzepte benutzt, die vom einfachen Nachweis abnehmender Schadstoffkonzentrationen entlang des Fließpfads über den Verbrauch an Elektronenakzeptoren (COZZARELLI *et al.*, 2000) bzw. -donatoren (CARR and HUGHES, 1998) bis hin zur Bildung von kontaminantspezifischen Metaboliten (BELLER, 2000) und CO₂ als Mineralisationsprodukt reichen. Obgleich diese Methoden sehr wichtige Informationen liefern, ist ihre Aussagekraft im Hinblick auf eine Quantifizierung der Abbauprozesse nur unzureichend.

Eine viel versprechende direkte Methode zur Charakterisierung des In-situ-Abbaus ist die Bestimmung der stabilen Isotopenzusammensetzung der einzelnen Schadstoffe. Die Methode beruht auf der Tatsache, dass Bindungen zwischen leichteren Isotopen schneller gespalten werden als die zwischen schwereren Isotopen. Demzufolge kommt es während der Abbaureaktion im noch nicht abgebauten Substrat zu einer Anreicherung des schwereren Isotops. Diese Verschiebung (Fraktionierung) der Isotopenverhältnisse gegenüber dem Ausgangsstoff ist proportional der abgebauten Menge (MARIOTTI *et al.*, 1981) und lässt sich über die „Gaschromatography-Combustion-Isotope Ratio Mass Spectrometry“ (GC-C-IRMS) bestimmen. Da für nichtdestruktive abiotische Konzentrationssenken bisher keine signifikanten Fraktionierungen beobachtet wurden (HARRINGTON *et al.*, 1999; SLATER *et al.*, 2000; SCHÜTH *et al.*, 2003b), kann sowohl die durch Bakterien katalysierte Degradation von BTEX (RICHNOW *et al.*, 2003) als auch die abiotische reduktive Dechlorierung von CKW an elementarem Eisen (DAYAN *et al.*, 1999) unabhängig von Prozessen wie Sorption, Verdampfung oder Verdünnung bestimmt werden.

Eine weitere Methode zur Quantifizierung des NA-Potenzials ist die Bestimmung von Schadstofffrachten und deren Abnahme mit zunehmender Transportstrecke vom Schadensherd. Die an der Universität Tübingen speziell für heterogene Schadensfälle entwickelte leistungsfähige Erkundungsmethode (Immissionspumpversuche) erlaubt die integrale Quantifizierung von Schadstofffrachten und mittleren Schadstoffkonzentrationen an senkrecht zur Grundwasserfließrichtung im Abstrom der Schadensfläche installierten Kontrollebenen (TEUTSCH *et al.*, 2000). Durch die aus mehreren Kontrollebenen berechnete

Massenflussdifferenz kann die mikrobiologische Abbauleistung unter Zuhilfenahme von reaktiven Transportmodellen direkt und mit hoher Sicherheit quantifiziert werden (PETER, 2002).

1.1 Zielsetzung

Als in den 90er Jahren die ersten Isotopenstudien zu Laborabbauversuchen von Toluol (MECKENSTOCK *et al.*, 1999), Tetrachlorethen und Trichlorethen (ERTL *et al.*, 1996; SHERWOOD LOLLAR *et al.*, 1999) erschienen, erkannte man im Bereich der Umweltwissenschaften sofort das große Potenzial von komponentenspezifischen Isotopenanalysen (Compound Specific Isotope Analysis, CSIA). Als nachteilig erwies sich jedoch die geringe Messempfindlichkeit der Isotopenmassenspektrometer, die dafür verantwortlich war, dass sich der Einsatz der CSIA in Feldstudien nur auf den unmittelbaren Bereich der Kontaminationsquellen beschränkte. Zudem treten insbesondere für Kohlenstoff signifikante Isotopenfraktionierungen bei aromatischen Kohlenwasserstoffen erst nach einem deutlichen Abbau der anfänglich vorhandenen Schadstofffraktion auf (HUNKELER *et al.*, 2001a). Somit war speziell der für Prognosen zum Langzeitverhalten der Kontamination so bedeutsame Randbereich der Schadstofffahne der CSIA häufig nicht zugänglich.

Vor diesem Hintergrund galt es im Rahmen der vorliegenden Dissertation zunächst eine für die isotopische Erfassung des Randbereichs der Schadstofffahne ausreichend empfindliche Analysetechnik zu entwickeln. Dazu wurden bekannte Anreicherungsverfahren wie die Flüssig-Flüssig-Extraktion (liquid-liquid extraction, LLE) sowie die Festphasenmikroextraktion (solid-phase microextraction, SPME) für die Isotopenbestimmungen von BTEX, polzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und CKW im Feld validiert (Kapitel 3). Mit Hilfe dieser modifizierten Methoden sollte diese Arbeit über die Bestimmung der stabilen Isotopenverhältnisse ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^2\text{H}$) vorrangig eine detailliertere Beurteilung des biotischen und abiotischen Abbaus im Feld und damit eine vermehrte Anwendung von In-situ-Sanierungen ermöglichen.

In diesem Zusammenhang beschäftigen sich die Kapitel 5 und 6 vorwiegend mit der Frage, welche Kontaminanten unter Feldbedingungen biologisch abgebaut werden, ob dabei Isotopenfraktionierungen messbar sind und inwiefern diese zur Aufklärung der im Untergrund ablaufenden Abbau- und Fixierungsprozesse genutzt werden können. Aufgrund der äußerst heterogenen Untergrundverhältnisse und der komplexen Kontaminationssituation im Testfeld stellte sich anschließend die Frage nach der Erkundungsunsicherheit der auf regionalisierten Punktmessungen beruhenden Ergebnisse. Zur Klärung dieses Sachverhalts wurde ein auf der

Grundlage der Isotopenfraktionierung und der Immissionspumpversuche basierendes neues Konzept zur Erfassung des mikrobiologisch abgebauten Schadstoffanteils (integral scale compound specific isotope analysis, ICSIA) entwickelt und unter Feldbedingungen evaluiert (Kapitel 7). Dazu wurden in Kooperation mit der Universität Tübingen erstmals Isotopenbestimmungen an integral beprobten Messstellen durchgeführt. Zusätzlich wurden die aus der ICSIA abgeleiteten Ergebnisse mit den Daten aus den punktuellen Isotopenuntersuchungen und aus dem kombinierten integralen Mess- und Modellieransatz verglichen.

Abschließend sollte das in den vorangegangenen Kapiteln erarbeitete Konzept der Isotopenfraktionierung auf die reduktive Dechlorierung von Perchlorethen (PCE) an mit Eisen gefüllten Reaktionswänden angewendet werden (Kapitel 8). Dabei sollten Isotopensignaturen aus Grundwasserproben vor, in und hinter der Reaktionswand Rückschlüsse auf das Abbauverhalten liefern.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Isotope und Isotopenfraktionierung

Isotope

Isotope (griechisch Isos: gleich, topos: Ort; „am gleichen Ort“ im Periodensystem) oder Nuklide sind Atome desselben Elements, die aufgrund der unterschiedlichen Anzahl von Neutronen eine unterschiedliche Nukleonmasse besitzen. Die Neutronen reduzieren als elektrisch neutrale Kernteilchen die zwischen Protonen wirkende Abstoßung und sind für die Vielzahl der stabilen Isotope ein und desselben Elements in der Natur verantwortlich. Bei den stabilen Isotopen reicht das Verhältnis von Protonen- zu Neutronenzahl (Z:N) von 1:1 (H bis Ca) bis zu 1:1,5 (Ca bis Au). Übersteigt jedoch die Neutronenanzahl in einem Atomkern diese bei den stabilen Isotopen beobachteten Verhältnisse, so zerfällt ein Kernneutron (n) unter Emission eines Elektrons (e^-) und eines Neutrinos (ν_e) in ein Kernproton p^+ ($n \rightarrow p^+ + e^- + \nu_e + 0,783\text{MeV}/\text{Teilchen}$). Umgekehrt kann, unter der Voraussetzung, dass weniger Neutronen als Protonen vorhanden sind, auch ein Kernproton in ein Kernneutron umgewandelt werden (β^+ -Zerfall). Diese instabilen Isotope werden als Radionuklide bezeichnet und werden gesondert in der Radiochemie behandelt.

Prominentester und einfachster Vertreter im Periodensystem ist das Element Wasserstoff mit seinen stabilen Isotopen Wasserstoff ${}^1\text{H}$ ($Z = 1, N = 0$) und Deuterium ${}^2\text{H}$ ($Z = 1, N = 1$). Letzteres ist in der Natur mit einer Häufigkeit von ca. 0,01% gegenüber dem normalen Wasserstoff ${}^1\text{H}$ (ca. 99,99%) vorhanden. Kohlenstoff als Grundgerüstbildner in der organischen Chemie besitzt zwei stabile Isotope: ${}^{12}\text{C}$ und ${}^{13}\text{C}$. Das leichtere Kohlenstoffisotop ist in der Natur wesentlich häufiger zu finden (ca. 98,9%) als das schwerere (ca. 1,1%). Zur Charakterisierung der Zusammensetzung der stabilen Isotope der leichten Elemente H, C, N, O und S wird gemäß internationaler Konvention das Verhältnis R des schwereren (selteneren; y) zum häufigsten Isotop X ($R_{\text{Probe}} = {}^2\text{H} / {}^1\text{H}, {}^{13}\text{C} / {}^{12}\text{C}, {}^{15}\text{N} / {}^{14}\text{N}, {}^{18}\text{O} / {}^{16}\text{O}$ bzw. ${}^{34}\text{S} / {}^{32}\text{S}$) in Beziehung zu einem Vergleichsstandard ausgedrückt:

$$\delta^y X [\text{\%}] = \left(\frac{R_{\text{Probe}} - R_{\text{Standard}}}{R_{\text{Standard}}} \right) \cdot 1000. \quad (2-1)$$

Kohlenstoffisotope werden gegen den Standard VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) und Wasserstoffisotope gegen VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) in der Einheit

Promille angegeben. Diese so genannte „Delta-Notation“ besitzt den Vorteil, dass sehr kleine Differenzen in der Isotopenzusammensetzung bis in die zweite und dritte Stelle angezeigt werden. Je positiver ein δ -Wert ist, desto stärker ist die untersuchte Probe mit dem jeweils schwereren Isotop angereichert (siehe Abbildung 2.1).

Faktionierung

Die klassische Chemie lehrt, dass die chemischen Eigenschaften eines Atoms oder eines Moleküls nur von der Elektronenhülle, d.h. von der Anzahl der Elektronen (bzw. Protonen) und nicht von der Anzahl der ungeladenen Neutronen abhängen (HOLLEMANN und WIEBERG, 1985). Für die meisten Bereiche der Chemie mag diese Betrachtungsweise korrekt sein. Jedoch zeigen leistungsfähige Isotopenmassenspektrometer, dass Moleküle, die unterschiedliche Isotope ein und desselben Elements enthalten (Isotopomere), nicht nur physikalisch, sondern auch chemisch leicht unterschiedlich reagieren. Diesen Effekt bezeichnet man als Isotopenfraktionierung. Handelt es sich dabei um so genannte Austauschreaktionen, d.h. Reaktionen ohne Nettoumsatz wie im Fall des Phasenübergangs zwischen Wasser und Wasserdampf in einem geschlossenen System, so spricht man von einer thermodynamischen Isotopenfraktionierung (HOEFS, 1997). Liegt dagegen eine unvollständige, nur in eine Richtung verlaufende Reaktion vor, so bezeichnet man diese als kinetische Isotopenfraktionierung. Zu letzterem Typus gehört der Verdampfungsprozess von Wasser bei sofortiger Entfernung des entstandenen Wasserdampfes, die Absorption und Diffusion von Gasen sowie irreversible chemische Reaktionen wie die Karbonatfällung oder der mikrobiologische Abbau von organischer Materie. Im Allgemeinen übersteigt das Ausmaß der kinetischen das der thermodynamischen Isotopenfraktionierung.

Kinetische Isotopeneffekte sind auf die unterschiedlichen Dissoziationsenergien und die damit verbundenen unterschiedlichen Reaktionsraten der verschiedenen an der Bindung beteiligten Isotope eines Elements zurückzuführen. Bindungen, die aus den leichteren Isotopen aufgebaut sind (z.B. ^{12}C - ^{12}C , ^{12}C - ^1H), werden schneller gespalten als die Bindungen, die das schwerere Isotop des gleichen Elements (z.B. ^{12}C - ^{13}C , ^{12}C - ^2H , ^{13}C - ^1H) enthalten (siehe Anhang A2.1). Dadurch kommt es während einer chemischen Reaktion zu einer Verschiebung der Isotopenverhältnisse im Vergleich zum Ausgangsstoff. Ein bekanntes Beispiel ist die CO_2 -Fixierung in der Photosynthese (O'LEARY, 1981). Ausgehend von einem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von -7 bis -8,5‰ für das CO_2 in der Atmosphäre und einem Wert von ca. 0‰ für das Hydrogencarbonat (HCO_3^-) in der Hydrosphäre, bedingt die biochemische Diskriminierung von $^{13}\text{CO}_2$ eine, im Vergleich zu den anorganischen Kohlenstoffquellen, signifikante ^{13}C -Abreicherung im

Pflanzenmaterial (Abbildung 2.1). Dabei ist das Ausmaß der Diskriminierung abhängig vom Photosyntheseweg. C₃-Pflanzen weisen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen -34 und -24‰ auf, C₄-Pflanzen wie Mais und Zuckerrohr zwischen -16 und -10‰. CAM-Pflanzen (Crassulacean Acid Metabolism) benutzen beide Arten der CO₂-Fixierung und zeigen ^{13}C -Abreicherungen mit $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen zwischen -30 und -12‰. Gleichermaßen zeigt das aus mikrobieller Produktion stammende Methan durch die bevorzugte Verwendung der leichteren ¹²C-Edukte eine deutliche ^{13}C -Abreicherung, die sich in Isotopenwerten zwischen -50 und -100‰ manifestiert.

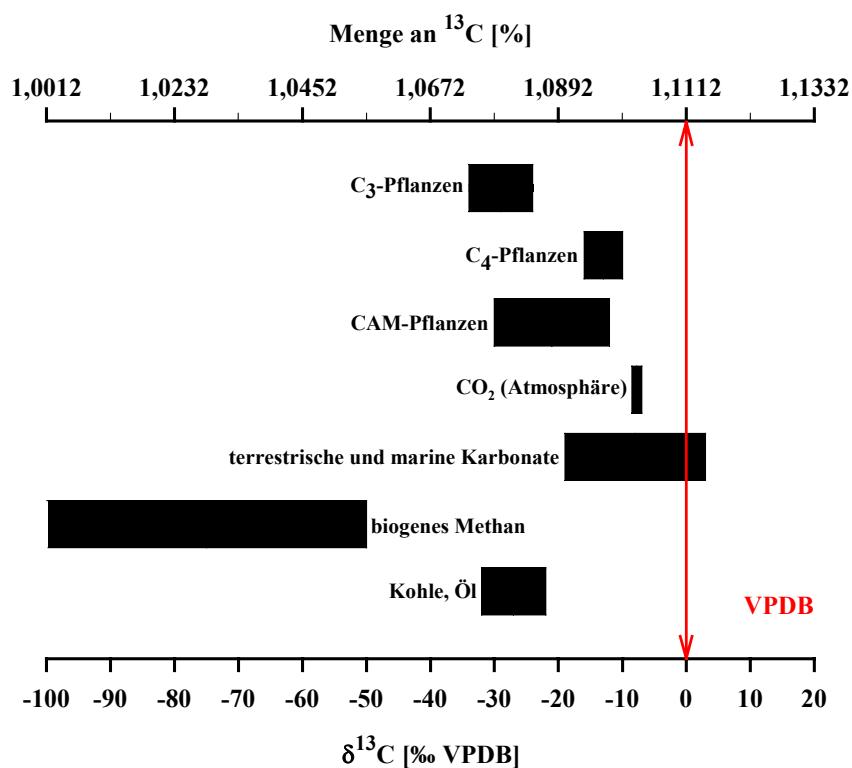


Abbildung 2.1 Natürliche Variationen der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des in der Natur vorkommenden Kohlenstoffs (modifiziert nach HOEFS, 1997 und ERTL, 1997).

Die Diskriminierung eines bestimmten Isotopomers während des Umwandlungsprozesses Substrat (S) → Produkt (P) führt in einem geschlossenen System sowohl im Produkt als auch im noch nicht umgewandelten Substrat zu einer kontinuierlichen Veränderung der Isotopenverhältnisse. Die Zusammensetzung des anfänglich infinitesimal gebildeten Produktes P ist durch einen sehr großen Anteil der bevorzugt transformierten Isotopomere gekennzeichnet. Mit zunehmendem Umsatz der Letzteren und dem daraus folgenden nachlassenden Angebot werden dann auch die bisher diskriminierten Moleküle zunehmend in das Produkt P umgewandelt. Am Ende der Reaktion muss die Isotopenverteilung des Produkts P, gemäß den Regeln der Massenerhaltung, der des Substrats S entsprechen. Dies bedeutet,

dass die Intensität, also das quantitative Ausmaß der Fraktionierung zeitabhängig ist und somit nicht durch die alleinige Angabe des Isopenverhältnisses charakterisiert werden kann. Vielmehr beschreibt man die Isopenfraktionierung mit dem stoffspezifischen Fraktionierungsfaktor α :

$$\alpha = R_p / R_s . \quad (2-2)$$

R_p und R_s bezeichnen die Isopenverhältnisse des selteneren zum häufigsten Isotop im Produkt bzw. Substrat. Unter der Voraussetzung, dass die Häufigkeit des nachzuweisenden Isotops (z.B. ^{13}C , ^2H) gegenüber der des leichteren (^{12}C , ^1H) vernachlässigbar ist, kann ausgehend von Gleichung (2-2), wie im Anhang (Kapitel A.2.2) detailliert beschrieben, ein Zusammenhang zwischen der Konzentrationsabnahme des Substrats S und dessen Änderung des Isopenverhältnisses relativ zu dem des Ausgangssubstrats abgeleitet werden:

$$\ln\left(\frac{R_{S,t}}{R_{S,0}}\right) = (\alpha - 1) \ln f . \quad (2-3)$$

$R_{S,t}$ und $R_{S,0}$ stehen für das Isopenverhältnis des Restsubstrats zum Zeitpunkt t bzw. des Ausgangssubstrats zum Zeitpunkt t = 0. Der Faktor f bezeichnet den Quotienten aus der Substratkonzentration nach dem Zeitpunkt t (C_t) und der Konzentration des Substrats zu Beginn des Abbaus (C_0). Der Fraktionierungsfaktor wird in der Literatur häufig durch den anschaulicheren Anreicherungsfaktors ε ausgedrückt:

$$\varepsilon = (\alpha - 1) \cdot 1000 . \quad (2-4)$$

Mit Gleichung (2-4) folgt aus Gleichung (2-3):

$$1000 \cdot \ln\left(\frac{R_{S,t}}{R_{S,0}}\right) = \varepsilon \ln f . \quad (2-5)$$

Gleichungen (2-3) und (2-5) werden in der Isopengeochemie allgemein als Rayleigh-Gleichung bezeichnet (HOEFS, 1997). Sie wurden von Lord Rayleigh für die Beschreibung der fraktionierten Destillation gemischter Flüssigkeiten abgeleitet und werden in jüngerer Zeit auf die während des Abbaus einiger Grundwasserkontaminanten beobachtete Isopenfraktionierung angewendet (siehe Kapitel 5–8).

2.2 Grundwasserkontaminationen

Nach Angaben der Energy-Information-Administration stieg der weltweite Bedarf an Rohöl in nur 30 Jahren von 51,7 (1971) auf 76,7 Millionen Barrel (1 Barrel = 158,98 L) pro Tag an (2001) (EIA, 2001). Aufgrund der Tatsache, dass die Hauptkonsumenten nicht mit den Öl produzierenden Ländern übereinstimmen, hat der Transport und die Lagerung von Rohöl und der daraus hergestellten Veredlungsprodukte demzufolge weltweit massiv zugenommen (CRAWFORD and CRAWFORD, 1996). Insbesondere in den hochindustrialisierten Nationen führen die z.T. unsachgemäßen Produktions-, Lagerungs- und Entsorgungstechniken zu einem steigenden Eintrag von organischen Substanzen in die Umwelt.

Über die ungesättigte Zone können die teilweise kanzerogenen und mutagenen Verbindungen in den Grundwasserleiter gelangen und somit dessen Nutzung als Trinkwasserreservoir gefährden bzw. verhindern. Die häufigsten Kontaminanten im Grundwasserabstrom von Schadensfällen stellen hierbei die CKW und die MKW inklusive der BTEX dar (SCHIEDEK *et al.*, 1997). Neben den schon seit mehreren Jahren im Grundwasser nachgewiesenen PAK (HAESELER *et al.*, 1999), den sprengstoffspezifischen Nitroaromaten (WEISSMAHR *et al.*, 1999; GRUPE und RÖßNER, 2000), einer großen Anzahl von Pestiziden (KOLPIN *et al.*, 1996) und Phenolen (FLYVBJERG *et al.*, 1993) konnten in jüngster Vergangenheit zunehmend auch oktanzahlerhöhende Benzininhaltstoffe wie Methyltertiärbutylether (MTBE; DAKHEL *et al.*, 2003) sowie Pharmakainhaltstoffe (HALLING-SØRENSEN *et al.*, 1997) nachgewiesen werden. Dabei lagen die Konzentrationen häufig über den Grenzwerten der Trinkwasserverordnung (MENDEL *et al.*, 2001). Dies impliziert in erster Linie die Notwendigkeit der Vermeidung von Grundwasserverunreinigungen und einen akuten Handlungsbedarf für die schon kontaminierten Standorte. Jedoch können geeignete Sanierungsmaßnahmen erst zur Anwendung kommen, wenn das Transport- und Abbauverhalten von Xenobiotika im Grundwasser hinreichend bekannt ist.

2.3 Schadstofffahnen im Grundwasser

Der Eintrag eines Schadstoffs in den Grundwasserleiter wird vornehmlich durch seine Wasserlöslichkeit bestimmt. Je wasserlöslicher eine Verbindung ist, desto größer ist die Freisetzungsraten aus den i.a. als Reinphasen (Nonaqueous Phase Liquid, NAPL) vorhandenen Schadstoffpools, und je schneller ist ihre Ausbreitung im Untergrund. Indessen führen Sorptionsprozesse aufgrund der Wechselwirkung mit der organischen Fraktion der Bodenmatrix zu einer Verteilung der Schadstoffe auf die wässrige und die feste Phase, was einer Erniedrigung der Transportgeschwindigkeit gleichkommt. Diese Verteilung wird mit Hilfe des Nernst'schen Verteilungssatzes beschrieben, nach dem das Verhältnis der Konzentration eines gelösten Stoffes in Phase x (C_x) und y (C_y) einer dimensionslosen Konstanten K_{xy} entspricht:

$$K_{xy} = \frac{C_x}{C_y}. \quad (2-6)$$

Im betrachteten Fall der Adsorption steht C_x für die Konzentration der aus der Wasserphase y an der Aquifermatrix sorbierten Spezies. Da *n*-Oktanol häufig als Surrogat für die organische Bodenfraktion benutzt wird, kann die Sorptionsfähigkeit einer Komponente im Aquifer auch annäherungsweise durch den Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{OW} ($= C_{Oktanol}/C_{Wasser}$) bzw. durch seinen dekadischen Logarithmus $\log K_{OW}$ abgeschätzt werden (SCHWARZENBACH *et al.*, 2002). Der Zusammenhang zwischen Ausbreitung (Wasserlöslichkeit) und Rückhaltekapazität (Sorption), ausgedrückt durch den K_{OW} , ermöglicht eine erste Abschätzung der Mobilität von verschiedenen Schadstoffgruppen im Grundwasserleiter. Vereinfacht lässt sich feststellen, dass Stoffe mit geringer Wasserlöslichkeit und hohem K_{OW} nur sehr langsam im Aquifer transportiert werden. Wie aus Abbildung 2.2 ersichtlich, sind die ausgewählten PAK (Acenaphthen, Phenanthren, Pyren) relativ immobil und sollten demzufolge nur in geringer Entfernung vom jeweiligen Schadensherd anzutreffen sein. Anders verhalten sich die mobilen Schadstoffgruppen wie z.B. die Phenole, das MTBE, die BTEX oder die chlorierten Ethene (CE), die, sofern sie nicht abgebaut werden, über weite Strecken im Aquifer transportiert werden können.

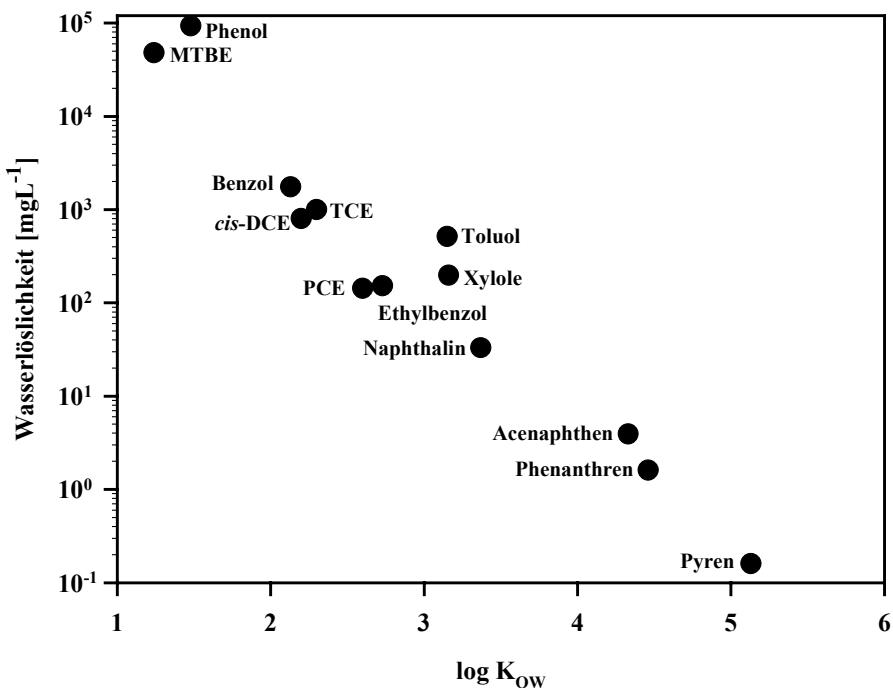


Abbildung 2.2 Logarithmischer Oktanol-Wasser-Koeffizient ausgewählter Schadstoffe versus Wasserlöslichkeit (logarithmisch) nach WIEDEMEIER *et al.* (1999) und SCHWARZENBACH *et al.* (2002).

Ein weiterer, in Abbildung 2.2 noch nicht berücksichtigter Aspekt ist der natürlicherweise im Untergrund ablaufende Biobau. Trotz der im Arzneimittelbereich erzielten Erfolge in der Vorhersage der biologischen Abbaubarkeit aufgrund von quantitativen Struktureigenschaftsbeziehungen (KÜMMERER *et al.*, 2003) ist es bisher noch nicht gelungen, die biologische Abbaubarkeit der gängigen Grundwasserkontaminanten mit einer der Löslichkeit oder dem K_{ow} entsprechenden numerischen Größe zu charakterisieren. Somit gestaltet sich eine realistische Abschätzung der Ausbreitungstendenz, die alle drei Parameter (NAPL-Eintrag, Sorption, Bioabbau) einschließt, als sehr schwierig. Erst die Beobachtung, dass die meisten Schadstofffahnen im Grundwasser, trotz eines permanenten Eintrags durch NAPL-Lösungsprozesse, nur eine begrenzte Ausdehnung annehmen, legte es nahe, alternativ alle in wissenschaftlichen Publikationen veröffentlichten Fahnenlängen zu erfassen und nach Schadstoff- und Standorttyp zu klassifizieren (TEUTSCH und RÜGNER, 1999). Das Ergebnis einer von der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg finanzierten und von der Universität Tübingen durchgeföhrten Literaturstudie (Abbildung 2.3) verdeutlicht, dass die mobilen und relativ schlecht abbaubaren CE am weitesten im Grundwasserleiter transportiert werden. Demgegenüber bilden besser oder sehr gut abbaubare Verbindungen wie die Phenole (SCHINK *et al.*, 2000) oder die BTEX (CRAWFORD and CRAWFORD, 1996) deutlich kürzere Schadstofffahnen aus (SCHIEDEK *et al.*, 1997). Die Wasserlöslichkeit, die Retardationskapazi-

tät und das Ausmaß des mikrobiellen Abbaus nehmen im Fall der PAK mehrere Größenordnungen ein, und verlässliche Daten über die Länge von PAK-Schadstofffahnen sind kaum vorhanden. Naphthalin als mobilster Vertreter der PAK wird sowohl unter aeroben (CERNIGLIA, 1992; ANNWEILER *et al.*, 2000b) als auch anaeroben Bedingungen (MECKENSTOCK *et al.*, 2000; KARTHIKEYAN and BHANDARI, 2001) abgebaut. Dennoch wird Naphthalin im Wasser weiter transportiert als die immer weniger bioverfügaren und somit auch schlechter abbaubaren Verbindungen mit höherer Ringzahl. Innerhalb der Gruppe der PAK ist besonders der 3-Ring Acenaphthen auffällig. Die vergleichsweise schlechte Adsorptionsneigung und Abbaufähigkeit erklären die beobachteten überdurchschnittlich langen Acenaphthenfahnen (siehe Kapitel 6 und 7).

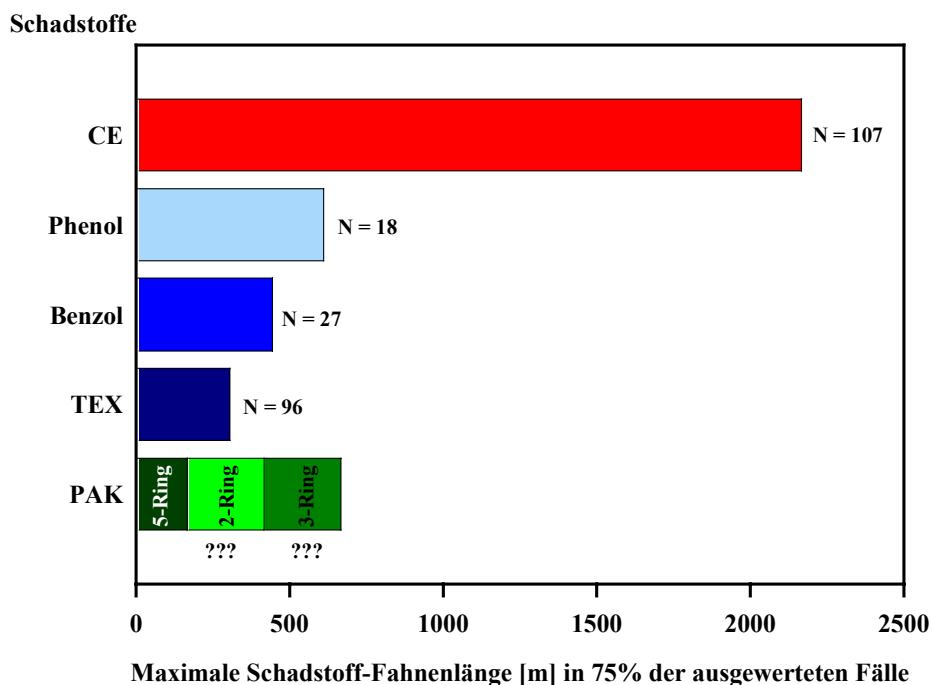


Abbildung 2.3 Beobachtete maximale Länge der Schadstofffahne von ausgewählten Schadstoffen (nach SCHIEDEK *et al.*, 1997). Bei vergleichbarer Mobilität (gute Wasserlöslichkeit und geringe Retardation) werden die CE im Vergleich zum Phenol und den BTEX, die sehr gut abbaubar sind, nur sehr langsam enzymatisch degradiert. Von PAK-kontaminierten Standorten lagen zum Zeitpunkt der Studie nur wenig verwertbare Felddaten vor, so dass keine genauen Angaben über Fahnenlängen möglich waren.

Aufgrund fehlender geeigneter Feldstudien konnte das Kraftstoffadditiv MTBE zum Zeitpunkt der Datenerhebung noch nicht in der Studie von Schiedek berücksichtigt werden. Die hohe Wasserlöslichkeit und die im Vergleich zu anderen Schadstoffen extrem geringe Retardation verleihen dem MTBE eine sehr hohe Mobilität im Grundwasser (Abbildung 2.2). Zudem ist die schlechte biologische Abbaubarkeit für eine maximale Ausdehnung der

Schadstofffahne verantwortlich, die annähernd mit der eines konservativen Tracers wie dem Chloridion vergleichbar ist. Die beobachtete maximale Länge von MTBE-Schadstofffahnen liegt somit mindestens im Bereich der Fahnenlänge der CE. MTBE ist aus diesen Gründen einer der problematischsten Grundwasserkontaminanten, für den sicherlich differenziertere Sanierungsstrategien als ein einfaches NA-Konzept eingesetzt werden müssen (SCHIRMER *et al.*, 2000).

2.4 Immissionspumpversuche

Die Erkundung eines Aquifers im Abstrom einer Verdachtsfläche basiert in der Regel auf den einzelnen Proben der am Standort abgeteuften Grundwassermessstellen. Auf der Grundlage von meist wenigen Punktewerten wird unter Verwendung von Interpolationsansätzen auf die Gesamtbelastung an einem Standort geschlossen (BOCKELMANN *et al.*, 2000). Besonders für heterogene Grundwasserleiter mit komplexer Hydrogeologie und multiplen sowie häufig nicht genau lokalisierten Kontaminationsquellen ist eine auf einzelnen Messpunkten beruhende Charakterisierung der Schadstofffahne mit sehr großen Unsicherheiten behaftet. Dieses Problem wird schematisch in Abbildung 2.4 am Beispiel eines Standorts mit diffus verteilten Schadstoffquellen, deren Lage nicht genau bekannt ist, dargestellt. Trotz der hohen Messstellendichte von 15 Brunnen wird die kleinere, von einer weiteren Quelle ausgehende Schadstofffahne nicht erfasst.

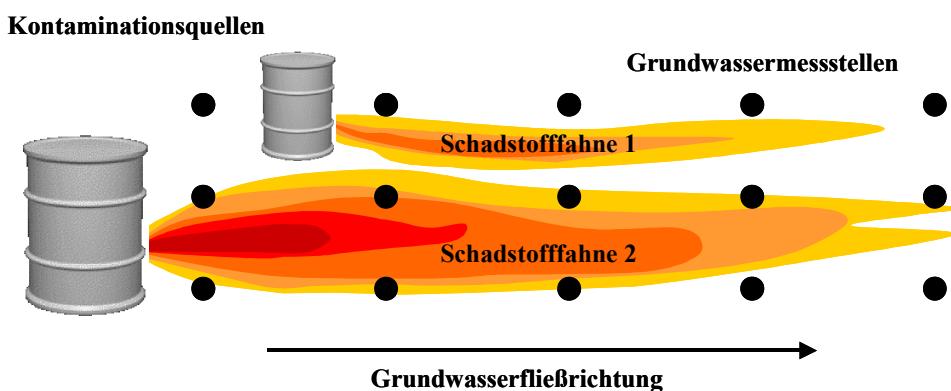


Abbildung 2.4 Schematische Darstellung der Schadstoffverteilung im Grundwasserabstrom zweier Schadensherde (modifiziert nach TEUTSCH und RÜGNER, 1999). Trotz der hohen Messstellendichte von 15 abgeteuften Brunnen wird Schadstofffahne 1 nicht detektiert.

Daraufhin entstand der Gedanke, anstelle der einfachen Konzentrationsmessungen Bestimmungen von Massenflüssen an Kontrollebenen durchzuführen (BORDEN *et al.*, 1997). Allerdings führte die bei einer hohen Dichte von Multilevelmessstellen auftretende starke Erkundungsunsicherheit zu dem Ansatz, nicht die Anzahl der Brunnen, sondern das

Probennahmenvolumen zu vergrößern (TEUTSCH *et al.*, 2000). An senkrecht zur mittleren Grundwasserfließrichtung eingerichteten Kontrollquerschnitten innerhalb der Schadstofffahne werden die Förderraten so eingerichtet, dass der Abstrom der Verdachtsfläche komplett über seine gesamte Breite erfasst wird (Abbildung 2.5). Für die Pumpbrunnen werden stoffspezifische Konzentrationsganglinien gemessen, die unter Einsatz eines Inversionsalgorithmus (SCHWARZ, 2000) in die für den untersuchten Kontrollquerschnitt charakteristische Schadstofffracht und mittlere Konzentration umgerechnet werden. Aus dem Vergleich der an verschiedenen Kontrollflächen ermittelten Schadstofffrachten erfolgt die Bestimmung der stoffspezifischen NA-Raten (BOCKELMANN, 2001; BOCKELMANN *et al.*, 2003). Die Kombination dieses Verfahrens mit Transportmodellen oder – wie in der vorliegenden Arbeit geschehen – mit der isotopischen Untersuchungsmethode ermöglicht es (siehe Kapitel 7), den relativen Beitrag von Bioabbau und Adsorption an der Schadstoffreduktion zu quantifizieren.

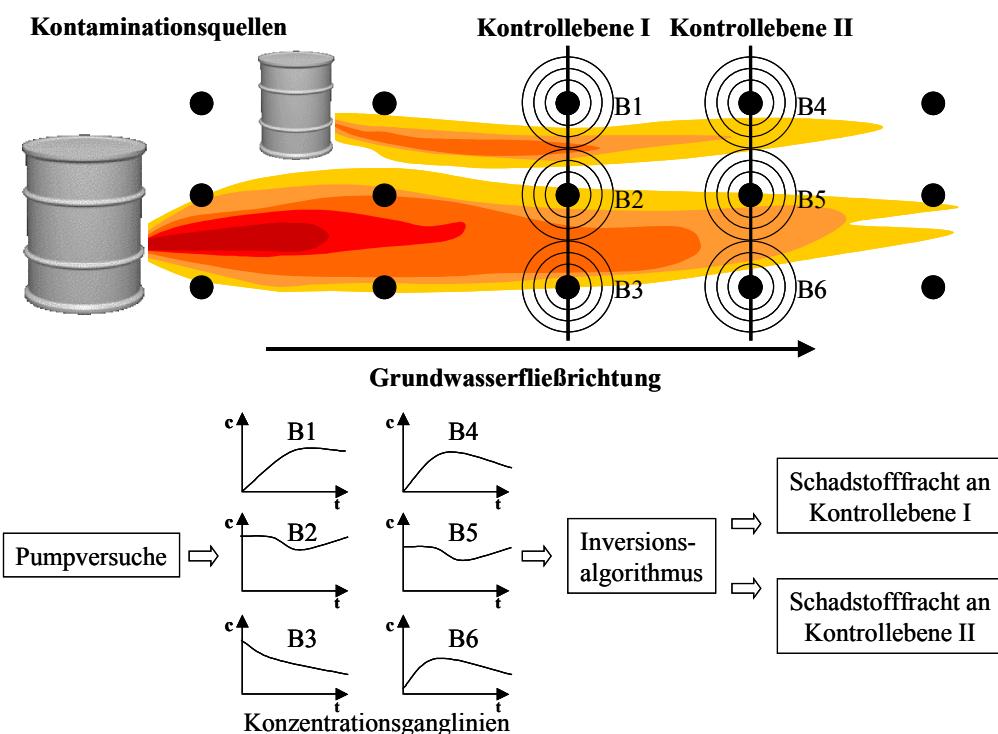


Abbildung 2.5 Prinzip der integralen Bestimmung der Schadstofffracht an zwei definierten Kontrollebenen im Abstrom eines Schadensherdes (modifiziert nach BOCKELMANN *et al.*, 2001). Über den Vergleich der Schadstofffrachten an den beiden Kontrollebenen lassen sich die NA-Prozesse im Untergrund quantifizieren.

2.5 Sanierungsstrategien

Grundsätzlich unterscheidet man bei Boden- und Grundwassersanierungsverfahren zwischen Ex-situ- (mit Bodenaushub) und In-situ-Techniken (ohne Bodenaushub).

2.5.1 Ex-situ-Sanierung

Ex-situ-Sanierungen werden je nach Ort der Behandlungsanlage als On-site- (am Ort) oder Off-site-Verfahren (außerhalb des Sanierungsorts) betrieben. Klassische Ex-situ-Verfahren wie z.B die Mietentechnik oder die Reaktorverfahren sind ungeachtet der Tatsache, ob sie in der On-site- oder Off-site-Variante angewendet werden, mit der Bewegung von großen Mengen an kontaminiertem Material verbunden und stellen demnach ein hohes Gefährdungspotenzial für Mensch und Umwelt dar. Die hydraulischen Sanierungsmaßnahmen, bei denen das kontaminierte Wasser nach oben gepumpt, dort behandelt und wieder in den Aquifer eingeleitet wird (“Pump-and-Treat”), weisen auch nach langen Betriebszeiten noch hohe Schadstoffrestkonzentrationen auf (MACKAY and CHERRY, 1989; WIEDEMEIER *et al.*, 1999). Zudem ist der durch das permanente Pumpen von Wasser bedingte Energiebedarf erheblich.

Diese Beispiele und die Erfahrungen der letzten 20 Jahre verdeutlichen, dass die aufwändigen, meist sehr kostspieligen Ex-situ-Sanierungsmaßnahmen nur in seltenen Fällen zum Erfolg führen.

2.5.2 In-situ-Sanierung

Aufgrund der o.g. Nachteile von Ex-situ-Sanierungen werden zunehmend passive In-situ-Sanierungsverfahren, welche die Verunreinigungen durch natürliche oder stimulierten Prozesse direkt im Untergrund behandeln, als viel versprechende Alternativen diskutiert. Für die biologisch leicht abbaubaren Xenobiotika sind speziell die Sanierungsmethoden, die auf der Selbstreinigungskraft der Natur beruhen, von besonderer Bedeutung. Im Fall von nur sehr langsam abbaubaren Schadstoffen gelten Reinigungswände gegenwärtig als eine der erfolgsversprechenden Technologien zur Sanierung von Grundwasserkontaminationen.

2.5.2.1 In-situ-Bioremediation (Natural Attenuation)

Im Jahr 1993 kam eine Kommission des amerikanischen nationalen Forschungsrates (National Research Council, NRC), die mit der Untersuchung und Anwendbarkeit der natürlicherweise im Untergrund ablaufenden Abbauprozesse beauftragt war, zu dem Ergebnis, dass

Mikroorganismen einen Großteil der in den Grundwasserleiter eingebrachten Kontaminanten abbauen können (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1993). In dieser Studie wurde strikt zwischen natürlicher (Intrinsic- oder In-Situ-Bioremediation) und technischer Bioremediation (Engineered Bioremediation) unterschieden. Seinerzeit war das Vertrauen in die natürliche Reinigungskraft des Aquifers nicht allzu groß, und in den Anwendungen beschränkte man sich fast ausschließlich auf die Stimulierung, Verstärkung und Erweiterung des natürlichen Bioremediationspotenzials. Daher ist es nicht verwunderlich, dass speziell zu dieser Zeit diverse Infiltrations- und Belüftungsverfahren eingesetzt wurden. Dennoch wurde Intrinsic-Bioremediation in den Jahren nach 1993 bei einer zunehmenden Zahl von Schadensfällen als Sanierungsstrategie akzeptiert. Diese Entwicklung wurde durch die Tatsache begünstigt, dass neben den Abbauprozessen zunehmend auch nichtdestruktive Rückhalteprozesse wie Dispersion, Verdünnung, Sorption, und Verflüchtigung als Schadstoffsenken erkannt wurden. Die Gesamtheit dieser In-situ-Prozesse, inklusive dem in natürlichen Systemen vernachlässigbaren chemischen Abbau, wurden unter dem Begriff NA zusammengefasst. Die einsetzende, teilweise unkritische Anwendung von NA als Sanierungstechnik für kontaminiertes Grundwasser sorgte in den USA für kontroverse Diskussionen. Kritiker des NA-Konzepts warfen den Sanierungspflichtigen vor, sich durch die Berufung auf die Selbstreinigungskraft des Aquifers aus der Verantwortung stehlen zu wollen. Es sei nicht damit getan, so lautete der Vorwurf, das Nichtstun mit einem wohlwollenden Namen zu versehen (WIENBERG, 1997). In der Zwischenzeit wird NA in den USA schon seit ein paar Jahren in Verbindung oder im Anschluss an aktive Maßnahmen für eher kleinräumige, leicht abbaubare Dieselölkontaminationen angewendet. Der Übergang zwischen NA und aktiven Sanierungsmaßnahmen ist dort fließend. Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung von NA als Sanierungsoption (ohne menschlichen Einfluss) war sicherlich die aus der Diskussion hervorgegangene Forderung der amerikanischen Umweltbehörde (Environmental Protection Agency, EPA) nach einer Langzeitüberwachung der Prozesse (Monitored Natural Attenuation, MNA; TRACK und MICHELS, 1999).

Ende der 90er Jahre erreichte diese Diskussion auch Deutschland. Hier stieß das MNA-Konzept anfänglich allerdings auf wenige Anhänger. Die hier gültigen gesetzlichen Regelungen standen bisher der Nutzung von MNA als Sanierungsstrategie entgegen (MEIER-LÖHR und BATTERMANN, 2000). Zudem fehlten neben einer eindeutigen Begrifflichkeit und Definition Konzepte für die sinnvolle Aufeinanderfolge der Planungsschritte. Gegenwärtig besteht Einigkeit darüber, dass die natürlicherweise im Untergrund ablaufenden Prozesse

verstanden werden müssen. Vor diesem Hintergrund sollte diskutiert werden, inwieweit die natürlichen Prozesse in eine, wie auch immer geartete Sanierungsstrategie integriert werden können.

NA-Prozesse

Wie schon erwähnt, wird der Begriff NA verwendet, um sämtliche natürlichen Prozesse zu beschreiben, die eine Erniedrigung der Schadstoffkonzentration bewirken. Nachfolgend werden die wichtigsten Parameter diskutiert, die einen Einfluss auf die Ausbreitung der Schadstoffe im Untergrund besitzen.

Xenobiotika gelangen überwiegend als NAPL-Phase in die ungesättigte Zone und sinken unter dem Einfluss der Schwerkraft bis zur wassergesättigten Zone, wo sie entsprechend ihrer Wasserlöslichkeit und Lösungskinetik im Grundwasser gelöst werden. Je nach physikalischer Dichte der Xenobiotika verbleibt die Reinphase auf der Grundwasseroberfläche (Low NAPL, LNAPL; z.B. BTEX) oder sinkt weiter durch die Grundwassersäule bis auf den Aquitard ab (Dense NAPL, DNAPL; z.B. CKW). Physikalische Prozesse wie die Advektion und die hydrodynamische Dispersion transportieren die gelösten Kontaminanten in Grundwasserfließrichtung. Die permanente Nachlösung aus den NAPL ist für die weitere Ausbreitung der Schadstofffahne verantwortlich. Allerdings können Sorptionsprozesse, d.h. die Wechselwirkung zwischen der organischen Aquifermatrix und den gelösten Kontaminanten, diesen Transport verlangsamen.

Prozesse wie die Verdampfung sowie der biotische und der abiotische Abbau bewirken eine Erniedrigung der Konzentration der Schadstoffe im Grundwasser und können im Idealfall die Nachlieferung von Kontaminanten (durch Advektion, Dispersion, Diffusion und Sorption) kompensieren. Man spricht in diesem Fall von einer räumlich und zeitlich stationären Schadstofffahne. Dadurch, dass die Verdampfung im Allgemeinen nur zu einem geringen Anteil zur Schadstoffreduktion im Grundwasser beiträgt (WEBER, 2002) und der chemische Abbau der Kontaminanten sehr langsam verläuft, stellt die biologische Degradation die wichtigste Schadstoffsenke innerhalb des NA-Konzepts dar. Zudem wirkt sie destruktiv auf die Xenobiotika und reduziert somit ihre Masse im Aquifer. Dagegen sind die abiotischen Prozesse (Sorption, Dispersion, Verdünnung und Verdampfung) hinsichtlich ihrer Wirkung auf den Schadstoff nichtdestruktiv. Der beobachtete Konzentrationsrückgang beruht auf einer Umverteilung der Schadstoffe, ohne ihre eigentliche Masse im Untergrund zu reduzieren. Nachfolgend wird auf den einzigen bedeutenden destruktiven Teil von NA, den Bioabbau, näher eingegangen.

Bioabbau

Gelangen organische Schadstoffe in den Grundwasserleiter, so werden diese meist aufgrund der raschen Vermehrung der autochtonen (standorteigenen) Bakterien relativ schnell unter Verwendung des im Wasser molekular gelösten Sauerstoffs, d.h. unter aeroben Bedingungen, abgebaut. Die Mikroorganismen benutzen den Schadstoff als Kohlenstoffquelle und gewinnen die für das Wachstum und die biologische Aktivität benötigte Energie aus den Elektronenübergängen (primärer Metabolismus). Reine Kohlenwasserstoffe dienen dabei in der Regel als Elektronendonatoren und werden vom Elektronenakzeptor Sauerstoff oxidiert. Nach dem Verbrauch des nur begrenzt vorhandenen elementaren Sauerstoffs stellen sich bei Grundwasserkontaminationen relativ rasch anaerobe Milieuverhältnisse ein ($< 0,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$), und Sauerstoff steht nur noch in gebundener Form zur Verfügung. Dann veratmen fakultativ oder obligat anaerobe Mikroorganismen zunächst die Elektronenakzeptoren Nitrat, dann die Mangan- und Eisenoxide und zuletzt Sulfat. Dabei liefern die verschiedenen Redoxprozesse der Zelle unterschiedliche Mengen an Energie. So ist die Sauerstoffreduktion thermodynamisch günstiger als die Nitratreduktion; diese wiederum liefert mehr Energie als die Mangan-, Eisen- oder die Sulfatreduktion. Bei Verfügbarkeit der entsprechenden Elektronenakzeptoren und Bakterienkulturen läuft der Prozess ab, der den Zellen den höchsten Energiebetrag liefert (Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1 Stöchiometrische Bilanzen (nach WIEDEMEIER *et al.*, 1999) und die berechneten freien Reaktionsenthalpien für den oxidativen Abbau von organischen Schadstoffen unter Verbrauch verschiedener Elektronenakzeptoren. Als Modellsubstanz wurde Benzol gewählt.

| Redoxbedingungen | Stöchiometrie | ΔG_r° ^{a)} [kJ mol ⁻¹] | Akzeptor/ C ₆ H ₆ ^{c)} |
|----------------------------|--|---|--|
| Sauerstoffreduktion | C ₆ H ₆ + 7,5 O ₂ → 6 CO ₂ + 3 H ₂ O | -3202 | 3,1 |
| Nitratreduktion | C ₆ H ₆ + 6 NO ₃ + 6 H ⁺ → 6 CO ₂ + 3 N ₂ + 6 H ₂ O | -2998 | 4,8 |
| Manganreduktion | C ₆ H ₆ + 15 MnO ₂ + 30 H ⁺ → 6 CO ₂ + 15 Mn ²⁺ + 18 H ₂ O | -2459 | 1,1 |
| Eisenreduktion | C ₆ H ₆ + 30 Fe(OH) ₃ + 60 H ⁺ → 6 CO ₂ + 30 Fe ²⁺ + 78 H ₂ O | n.b. | 41,1 |
| Sulfatreduktion | C ₆ H ₆ + 3,75 SO ₄ ²⁻ + 7,5 H ⁺ → 6 CO ₂ + 3,75 H ₂ S ^{b)} + 3 H ₂ O | -205 | 4,6 |
| Methanogenese | C ₆ H ₆ + 6 H ₂ O → 3 CH ₃ COOH + 3 H ₂ | | |
| | 3 CH ₃ COOH → 3 CH ₄ + 3 CO ₂ | | |
| | 3 H ₂ + 0,75 CO ₂ → 0,75 CH ₄ + 1,5 H ₂ O | | |
| | C ₆ H ₆ + 4,5 H ₂ O → 3,75 CH ₄ + 2,25 CO ₂ | -135 | 1,0 |

a) Die freie Reaktionsenthalpie ΔG_r° wurde nach $\Delta G_r^{\circ} = \Sigma \Delta G_{f,\text{Produkte}}^{\circ} - \Sigma \Delta G_{f,\text{Edukte}}^{\circ}$ aus den freien Bildungsenthalpien der Produkte ($\Sigma \Delta G_{f,\text{Produkte}}^{\circ}$) und Edukte ($\Sigma \Delta G_{f,\text{Edukte}}^{\circ}$) nach WIEDEMEIER *et al.* (1999) berechnet.

b) Freie Bildungsenthalpie für die in Wasser gelöste Spezies.

c) Menge an Elektronenakzeptoren in mg, die benötigt wird, um 1 mg Benzol komplett zu mineralisieren.

n.b. nicht bestimmt.

Wenn alle diese externen Reaktionspartner verbraucht sind, setzen Gemeinschaften von fermentativen und methanogenen Organismen den Abbau fort. Wie in Tabelle 2.1 dargestellt, wird die organische Substanz in einem ersten Schritt zu Essigsäure und Wasserstoff

fermentiert. In einem weiteren Schritt setzen die methanogenen Bakterien H₂ (Elektronendonator) mit im Aquifer vorhanden CO₂ (Elektronenakzeptor) zu CH₄ und H₂O um. Ein anderer Teil des CH₄ stammt aus der Disproportionierung der Essigsäure (SCHLEGEL und ZABOROSCH, 1992).

Eine besondere Rolle kommt den CE zu, da sie durch direkte aerobe und anaerobe Oxidation, durch Halorespiration sowie kometabolisch degradiert werden können (WIEDEMEIER *et al.*, 1999). Der Abbauweg wird neben den im Aquifer herrschenden geo- und biochemischen Randbedingungen durch die Oxidationszahl der entsprechenden Verbindung bestimmt. Speziell der biologische Abbau von höher chlorierten Verbindungen läuft nur unter strikt anaeroben Bedingungen ab. Im Zuge des kometabolischen Abbaus werden von der Degradation des Auxiliarsubstrats stammende Elektronen nahezu beliebig auf die CE übertragen, die dabei reduktiv dechloriert werden. Im Unterschied zu den in Tabelle 2.1 besprochenen Kohlenwasserstoffen werden die CE dabei weder als Kohlenstoff- noch als Energiequelle zum Wachstum der Bakterien genutzt. Während beim kometabolischen Abbau die Elektronen noch vom Auxiliarsubstrat stammen, werden sie bei der Halorespiration, wie aus Abbildung 2.6 ersichtlich, vom elementaren Wasserstoff geliefert.

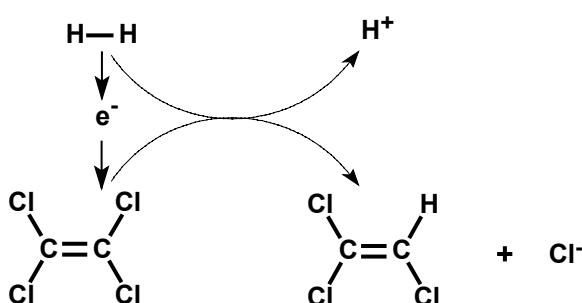


Abbildung 2.6 Reduktive Dechlorierung von Perchlorethen (PCE) zu Trichlorethen (TCE). Die bei der Halorespiration benötigten Elektronen stammen vom zuvor durch Fermentation produzierten Wasserstoff. Da der elementare Sauerstoff und Nitrat eine stärkere Elektronenaffinität als die CE besitzen, setzt die Halorespiration erst nach vollständigem Verbrauch dieser Elektronenakzeptoren ein.

Da der Wasserstoff zuvor von fermentativen Mikroorganismen erst produziert werden muss, setzt die Halorespiration wie die Methanogenese die simultane Existenz von diversen Bakterienstämmen voraus (WIEDEMEIER *et al.*, 1999).

Nieder chlorierte Ethene (ab *cis*-Dichlorethen, *cis*-DCE) können neben diesen oben beschriebenen anaeroben Abbauwegen auch durch die direkte aerobe Oxidation degradiert werden. Innerhalb des NA-Konzepts spielt diese allerdings nur eine untergeordnete Rolle, da die Relevanz eines Redoxprozesses im Grundwasserleiter neben energetischen Aspekten in erster Linie von der Verfügbarkeit der Elektronenakzeptoren abhängt. Aufgrund der

limitierten Nachlieferung des Sauerstoffs ins Fahneninnere, beschränkt sich der aerobe Schadstoffabbau in den meisten Feldstudien auf den Fahnenrandbereich. So beträgt z.B. die relative, aus 38 Feldstudien berechnete Abbaukapazität des aeroben BTEX-Abbaus nur 3% der gesamten mikrobiell abgebauten BTEX-Masse (WIEDEMEIER *et al.*, 1999). Sulfatreduzierer oder methanogene Konsortien sind nach den Ergebnissen dieser Studie für 70 bzw. 16% der abgebauten BTEX-Masse verantwortlich.

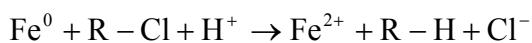
2.5.2.2 Reaktive Wände

Die langsame und unvollständig verlaufende kometabolische Dechlorierung und die nur unter speziellen biogeochemischen Bedingungen begünstigte reduktive Halorespiration haben zur Folge, dass sich an sehr vielen Standorten lange CE-Fahnen im Aquifer ausbilden (siehe Abbildung 2.3). Aus diesen Gründen erweist sich eine Sanierung dieser Standorte mit dem NA-Konzept, speziell für die höher chlorierten Spezies, oft als problematisch (WIEDEMEIER *et al.*, 1999). Entsprechend bemerkte das NRC im Jahr 2000:

„Natural Attenuation of chlorinated solvents is not given, many sites are inappropriate for this technique“ (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 2000).

Als viel versprechende In-situ-Alternative gelten die “Permeablen Reaktiven Barrieren“ (PRB), auch Reaktionswand, geochemische Barriere oder auch “Funnel-and-Gate-System“ genannt. PRB sind permeable Reaktorsegmente, die quer zum Grundwasserabstrom eines Schadstoffherdes in den Untergrund installiert werden (siehe Abbildung 2.7).

Sobald das kontaminierte Grundwasser die mit durchlässigem Material gefüllte Wand durchströmt, werden die Schadstoffe je nach Füllmaterial entweder abgebaut, gefällt oder adsorbiert. Die Entfernung der im Wasser gelösten CE geschieht durch das Einbringen von nullwertigem Eisen (in Form von Eisenschwamm oder -granulat) in den Untergrund. Dabei werden die bei der Oxidation des elementaren Eisens frei werdenden Elektronen von den CE unter Chloridabspaltung (Reduktion) nach



aufgenommen. Der mit dieser Reaktion verbundene hohe Energiegewinn (z.B. PCE \rightarrow TCE: -161 kJ mol^{-1}) bewirkt, dass die Dehalogenierung von CE spontan (MATHESON and TRATNYEK, 1994) und ohne die Notwendigkeit einer enzymatischen Katalyse durch Mikroorganismen abläuft (GILLHAM and O'HANNESIN, 1994). Es handelt sich um einen rein abiotischen Prozess, der durch eine Kinetik pseudo-erster Ordnung beschrieben werden kann.

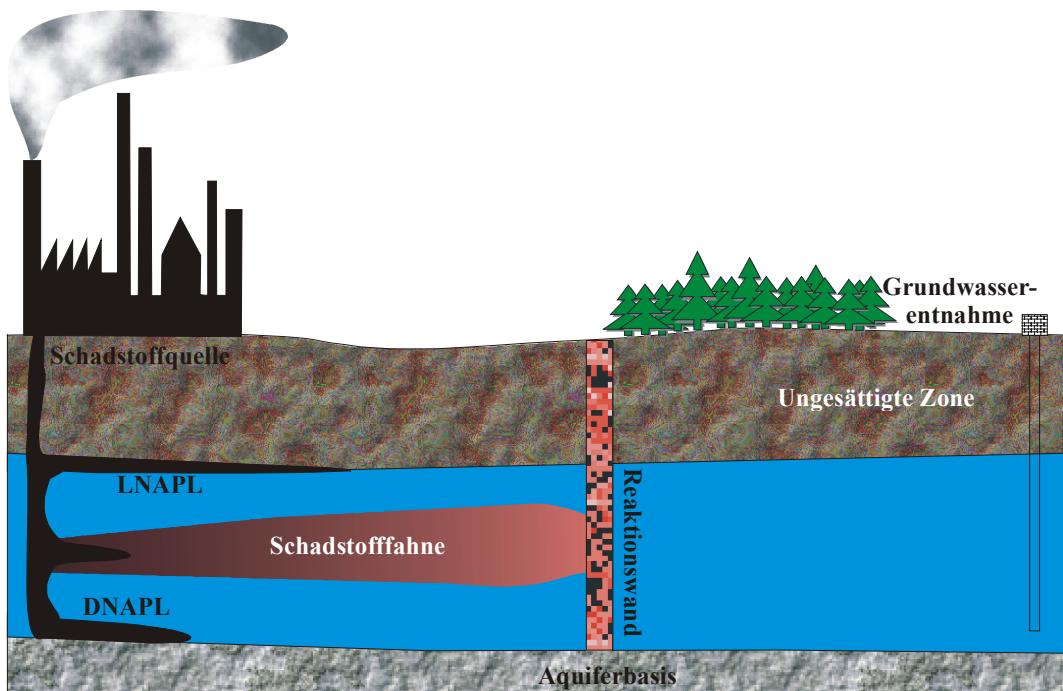


Abbildung 2.7 Schematische Darstellung einer Reaktionswand.

Obwohl die Verwendung von elementaren Metallen als Dehalogenierungsmittel bei der Synthese organischer Substanzen schon auf das Jahr 1874 zurückgeht (MARCH and SMITH, 2000), erkannte erst Gillham im Jahre 1989 die Bedeutung dieser Reaktion für mit CE kontaminierte Grundwasserleiter. Seitdem werden PRB vor allem in den USA und Kanada in steigendem Maße entwickelt, untersucht und angewendet.

2.6 Nachweis des biologischen Abbaus

2.6.1 Drei Beweisniveaus (Lines of evidence)

Voraussetzung für die Nutzung des intrinsischen Abbaupotenzials innerhalb des NA-Konzepts ist ein schlüssiger Nachweis des In-situ-Abbaus von Schadstoffen. Da Degradationsprozesse selbst in Fällen mit überschaubaren hydrogeologischen Bedingungen aufgrund der Vielfalt der im Untergrund vorhandenen potenziellen Reaktionspartner und der schlechten Zugänglichkeit des Grundwassers oft nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden können, forderte das NRC 1993 den Nachweis des Bioabbaus durch drei voneinander unabhängige Beweisniveaus (BN; NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1993).

BN1: Das erste BN umfasst Konzentrationsmessungen über einen längeren Zeitraum, die eine Abnahme der Schadstoffmasse oder -konzentration belegen.

BN2: Das zweite BN stellt sicher, dass die unter BN1 festgestellte Schadstoffreduktion auch tatsächlich auf dem enzymatischen Abbau des Schadstoffs beruht. Dieser Nachweis kann z.B. indirekt über die Erhebung biogeochemischer Daten wie des Verbrauches von Elektronenakzeptoren oder der Entstehung von abbauspezifischen Metaboliten erbracht werden. Als direkter Nachweis gilt der mikrobiologische Abbau des betreffenden Schadstoffs in Batch- und Säulenversuchen mit Standortmaterial.

BN3: Ungleich schwieriger ist die Erfüllung des dritten BNs, welches sicherstellen soll, dass die im Labor unter kontrollierten Bedingungen abbaubaren Xenobiotika auch **im Feld** mikrobiell degradiert werden.

Die Wichtigkeit von BN3 wird vor allem am Beispiel des Benzin Zusatzes MTBE deutlich. Während MTBE in mehreren Laborstudien von verschiedenen, überwiegend aeroben Mikroorganismen degradiert wird (SALANITRO *et al.*, 1994; BRADLEY *et al.*, 1999; SCHIRMER *et al.*, 2003), ist der Nachweis des mikrobiologischen Abbaus unter Feldbedingungen äußerst schwierig (SCHMIDT *et al.*, 2002).

2.6.2 Nachweis des biologischen Abbaus im Feld mittels Isotopenfraktionierung und Immissionspumpversuchen

Art und Ausmaß des biologischen In-situ-Abbaus von Xenobiotika haben einen entscheidenden Einfluss darauf, ob die Sanierung eines kontaminierten Aquifers durch die Nutzung der natürlichen Selbstreinigungskraft (MNA), durch gezielte Stimulierung derselben (Enhanced Natural Attenuation, ENA) oder durch andere In-situ-Verfahren (z.B. PRB) erfolgen kann. Im Rahmen dieser Fragestellung ist es erforderlich, die mikrobielle Degradation **im Feld** mit wissenschaftlich fundierten und allseits anerkannten Methoden nachzuweisen. Dafür sind neben der klassischen Berechnung der Abbaukapazität über den Verbrauch an Elektronenakzeptoren (KAMPBELL *et al.*, 1995) vor allem die in den Kapiteln 2.1 und 2.4 beschriebenen isotopischen und integralen Untersuchungsmethoden von großer Bedeutung.

Isotopenfraktionierung während des biologischen Abbaus

Neuere Untersuchungen zeigen, dass Fraktionierungen auch bei der biotischen Degradation von Grundwasserkontaminanten auftreten können. So wurde während des mikrobiellen Abbaus von Alkanen (STAHL, 1980), aromatischen (MECKENSTOCK *et al.*, 1999; RICHNOW *et al.*, 2003) und chlorierten Kohlenwasserstoffen (HUNKELER and ARAVENA, 2000a; SHERWOOD LOLLAR *et al.*, 2001) sowie dem Benzinadditiv MTBE (HUNKELER *et al.*, 2001b; GRAY *et al.*, 2002; KOLHATKAR *et al.*, 2002) eine Fraktionierung der Kohlenstoffisotope im noch nicht abgebauten Substrat beobachtet. Aufgrund der Tatsache, dass abiotische Konzentrationssenken wie Verdampfung (HARRINGTON *et al.*, 1999; HUANG *et al.*, 1999; POULSON and DREVER, 1999), Adsorption (HARRINGTON *et al.*, 1999; SLATER *et al.*, 2000; SCHÜTH *et al.*, 2003b) und Verdünnung (MARIOTTI *et al.*, 1981) die Isotopensignatur nur unwesentlich verändern, kann der biologische In-situ-Abbau vieler Schadstoffe somit durch Isotopenmessungen erfasst werden. Neben den Kohlenstoffisotopen lässt sich auch das stabile Isotopenpaar des Wasserstoffs nutzen, um Aussagen über die im Aquifer ablaufenden Prozesse zu erhalten. In zahlreichen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die mit dem Bioabbau verbundene Fraktionierung der stabilen Wasserstoffisotope die der Kohlenstoffisotope um mehr als eine Größenordnung übersteigt (WARD *et al.*, 2000; GRAY *et al.*, 2002; MANCINI *et al.*, 2003).

Es sei noch erwähnt, dass sich das Konzept der Isotopenfraktionierung nicht nur auf mikrobiologisch katalysierte Reaktionen beschränkt. Sowohl bei der abiotischen Oxidation von TCE (POULSON and NARAOKA, 2002; HUNKELER *et al.*, 2003) als auch bei der

Dechlorierung von CE an elementarem Eisen (DAYAN *et al.*, 1999; BILL *et al.*, 2001; SLATER *et al.*, 2002) traten signifikante ^{13}C -Anreicherungen im residualen Produkt auf.

Nach der Rayleigh-Gleichung (2-3) stehen diese beobachteten isotopischen Fraktionierungen mit der Konzentrationsabnahme eines Schadstoffs über den Fraktionierungsfaktor α in Relation. Diese Korrelation ermöglicht es, den durch biotische (siehe Kapitel 5–7) bzw. abiotische Abbauprozesse (siehe Kapitel 8) degradierten Schadstoffanteil (1-f) über die Änderung der Isotopensignatur und den in Laborexperimenten bestimmten Fraktionierungsfaktor α , unabhängig von abiotischen Konzentrationssenken wie Verflüchtigung, Verdünnung oder Sorption, zu berechnen (SHERWOOD LOLLAR *et al.*, 2001; MANCINI *et al.*, 2002; RICHNOW *et al.*, 2003).

Immissionspumpversuche

Die an zwei Kontrollebenen senkrecht zur mittleren Grundwasserfließrichtung bestimmten Massenflüsse im Abstrom einer Schadstoffquelle erlauben eine komponentenspezifische Bestimmung der Massenflussabnahme. Diese kann direkt mit den NA-Prozessen Verdampfung, Sorption und Bioabbau korreliert werden. Eine anschließende Transportmodellierung und die Abschätzung der Verdampfungsrate erlauben die Erfassung des biologischen Schadstoffabbaus (siehe Kapitel 7).

3 Material und Methoden

3.1 Probennahme

3.1.1 Punktbeprobung Feld

Testfeld Süd

Die Vorgehensweise bei der Probennahme orientierte sich an den Richtlinien des Deutschen Verbandes für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V. (DVWK; DVWK, 1992). Die Beprobung an den Grundwassermessstellen erfolgte mittels Hochleistungstauchpumpen (CONRAD BWV 01, Hamburg), während bei den Multilevelmessstellen Peristaltikpumpen (WATSON MARLOW 303D, Fulmouth, England) eingesetzt wurden. Die Entnahmetiefe bei allen konventionellen Grundwassermessstellen lag bei 1 m unter dem Grundwasserspiegel. Der Ruhewasserspiegel wurde mit Hilfe eines Lichtlotes bestimmt. Das blasenfrei geförderte Wasser wurde mittels eines Tygonschlauches CR 100 (CARL ROTH GmbH & Co. KG, Karlsruhe) in eine Durchflussmesszelle geleitet, in der die physiko-chemischen Parameter Temperatur, pH-Wert, Redoxpotenzial und elektrische Leitfähigkeit (WTW pH 91 und WTW LF 91; WTW GmbH & Co. KG, Weilheim) im Förderstrom gemessen wurden. Erst als diese Parameter konstante Werte anzeigen, erfolgte die Entnahme der Probe nach zweimaligem Spülen der Probengefäße durch Eintauchen des Schlauches bis zum Gefäßboden. Die Proben wurden sofort im Anschluss an die Probennahme auf 2°C gekühlt und innerhalb der nächsten Stunden mit *n*-Pantan extrahiert (siehe Kapitel 3.2.1). Alle benutzten Glasgeräte wurden vor Gebrauch 4 h bei 400°C geblüht.

Standort Rheine

Die Grundwasserprobennahme am Standort Rheine erfolgte nach den DVWK-Richtlinien durch das Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel. Die Förderrate der eingesetzten Tauchpumpen (GRUNDFOS MP1, Erkrath) wurde so eingeregelt, dass die Absenkung des Grundwasserspiegels maximal 10% der Aquifermächtigkeit betrug. Die Proben wurden entsprechend ihrer weiteren Aufbereitung direkt in geeignete Vials überführt und bis zu ihrer Analyse bei 4°C im Dunkeln aufbewahrt. Die Konzentrationsbestimmungen übernahm das Geowissenschaftliche Institut der Universität Kiel. Die Verhältnisse der stabilen Kohlenstoffisotope wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit mittels SPME (Kapitel 3.2.2) bestimmt.

3.1.2 Immissionspumpversuche

Die Beprobung von zwei Messstellen des Testfelds Süd im Rahmen der integralen Pumpversuche erfolgte zu definierten Zeiten (siehe Kapitel 7) unter Nutzung der rechnergestützten Messeinrichtungen der Universität Tübingen. Das in erheblichen Mengen anfallende kontaminierte Grundwasser wurde in zwei hintereinander geschalteten Aktivkohlefässern (PRANTNER GMBH Verfahrenstechnik, Reutlingen) gereinigt. Für die Probenaufbereitung gilt das in Kapitel 3.2.1 Gesagte. Weitere Einzelheiten zu der Durchführung der integralen Pumpversuche sind dem Kapitel 7 zu entnehmen.

3.1.3 Säulenversuche

Nach 79 (frischer Eisenschwamm), 56 (Eisenschwamm aus Reaktionswand) und 93 (Graugusseisengranulat aus Reaktionswand) ausgetauschten Porenvolumina wurden Proben an den entlang der Säule installierten Probeports (siehe Anhang A.3) entgegen der Fließrichtung von oben nach unten entnommen und über Celluloseacetat-Filter (0,2 mm) filtriert. Fraktionen für die Isotopenbestimmung wurden wie schon bei den Feldversuchen sofort abgefüllt und bis zur Festphasenmikroextraktion bei 4°C im Dunkeln gelagert (siehe Kapitel 8).

3.2 Methodenentwicklung

Die Bestimmung der Konzentrationen (BRUZZONITI *et al.*, 2000) und des Isotopengehalts (DEMPSTER *et al.*, 1997; HUNKELER and ARAVENA, 2000b) von in Wasser gelösten organischen Substanzen erfordert spezielle Methoden zur Abtrennung und Anreicherung der interessierenden Analyten. Speziell die Bestimmung der Isotopenverhältnisse von organischen Verbindungen beschränkte sich in den bislang veröffentlichten Arbeiten (DEMPSTER *et al.*, 1997; DAYAN *et al.*, 1999) aufgrund der geringen Empfindlichkeit der CSIA nur auf Konzentrationen in der unmittelbaren Nähe von Kontaminationsquellen. Umfassende Informationen über das Schicksal von Kontaminanten erhält man allerdings nur durch Messungen über den gesamten Bereich der Schadstofffahne. Somit müssen herkömmliche Anreicherungsverfahren wie die LLE (DEMPSTER *et al.*, 1997), die SPME (PAWLISZYN, 1997; HUNKELER and ARAVENA, 2000b; MÜLLER *et al.*, 2000), die Purge-and-Trap-Extraktion (BIANCHI *et al.*, 2002; MARTÍNEZ *et al.*, 2002) und die Head-Space-Methode (SLATER *et al.*, 1999) in ihrer Empfindlichkeit weiter verbessert werden. Weiterhin muss über die übliche Methodenvalidierung hinaus überprüft werden, inwiefern Anreicherungs- und Trenntechniken eine Isotopenfraktionierung verursachen.

Die Trennung der meist komplex zusammengesetzten Analytengemische in die Einzelkomponenten wird zunehmend durch instrumentelle physikalisch-chemische Verfahren wie die Gaschromatographie (GC; EICEMAN, 2002) und die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) übernommen.

Die Auswahl des richtigen Detektorsystems richtet sich nach Art und Menge der im Analytengemisch vorliegenden Zielstoffgruppen. Man unterscheidet zwischen Summendetektoren, die alle Stoffe erfassen (Wärmeleitfähigkeitsdetektor, Massenspektrometer), und gruppen- sowie stoffspezifischen Detektoren (z.B. Flammenionisations-, Elektroneneinfang- oder Stickstoff-Phosphordetektor) für das selektivere Schadstoffscreening.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die leicht automatisierbare und feldtaugliche Flüssig-Flüssig-Extraktion (für BTEX und PAK) und die Festphasenmikroextraktion (für CE) im Hinblick auf die Bestimmung der Isotopensignatur evaluiert.

3.2.1 Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE)

Die klassische LLE dient der Überführung und Aufkonzentrierung des Analyten aus einer Wasserprobe in eine organische Phase und basiert auf der unterschiedlichen Gleichgewichtsverteilung des Analyten in der nicht miteinander mischbaren wässrigen und organischen Phase. Je hydrophober die zu extrahierende Substanz, d.h. je größer der Kow, desto stärker ist der Anreicherungsgrad in der organischen Phase.

Bei der Auswahl des Extraktionsmittels erhielt *n*-Pantan den Vorzug vor seinem lipophileren und deutlich weniger flüchtigen höheren Homolog *n*-Hexan, da es als einziges bei Raumtemperatur flüssiges *n*-Alkan unter gaschromatographischen Bedingungen deutlich vor Benzol eluiert (DEMPSTER *et al.*, 1997). Vorversuche zur Auswahl der Extraktionstechnik zeigten weiterhin, dass der Überkopfmischer Reax 20 (HEIDOLPH, Schwabach) effizienter und vor allem reproduzierbarer extrahiert als konventionelle Laborschüttler.

Das im Testfeld zwischen Kontaminationszentrum und nördlicher Abstromfahne beobachtete starke Konzentrationsgefälle (ANNWEILER, 1999) wurde in Anlehnung an die DIN-Norm (DIN 38407 T9, Ausgabe 5/1991) in mehrere Konzentrationsbereiche unterteilt. Allerdings mussten aufgrund der höheren Anforderungen an die Nachweisgrenze die in der DIN-Norm angegebenen Verhältnisse der Extraktionsvolumina in Richtung größerer $V_{\text{Probe}}/V_{n\text{-Pantan}}$ -Quotienten verschoben werden (Tabelle 3.1).

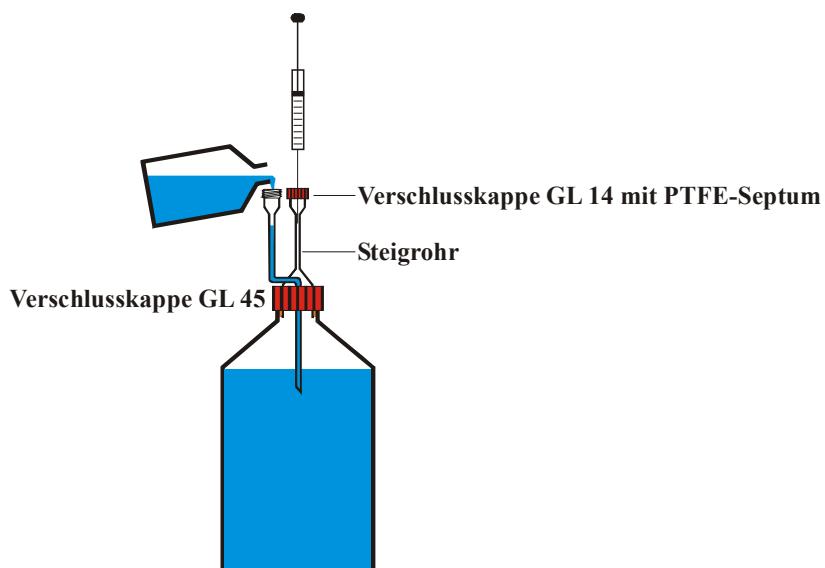
Tabelle 3.1 Verhältnisse der Extraktionsvolumina und Wiederfindungsraten für einige ausgewählte Schadstoffe.

| Volumen Probe [mL] | V _{Probe} /V _{n-Pentan} [mL] | C _{BTEX/PAK} [µg L ⁻¹] | Benzol [%] | Wiederfindungsrate ^{a)} Toluol [%] | o-Xylol [%] | Naphthalin [%] |
|--------------------------|---|--|---------------|---|----------------|-------------------|
| 1000 | 1 | 1000 | 0–3 | n.b. | n.b. | n.b. |
| 1000 | 2 | 500 | 4–9 | 29 | 55 | 74 |
| 500 | 5 | 100 | 10–99 | 56 | 64 | 68 |
| 250 | 5 | 50 | 100–999 | 61 | 61 | 75 |
| 100 | 10 | 10 | 1000–9999 | 105 | 96 | 77 |
| 10 | 10 | 1 | > 9999 | n.b. | n.b. | 103 |

^{a)} Die angegebenen Wiederfindungsraten wurden für Konzentrationen von 8, 80, 800 und 4000 µg L⁻¹ berechnet.

n.b. nicht bestimmt.

Entsprechend den zu erwartenden Analytenkonzentrationen im Testfeld Süd (ANNWEILER, 1999; ZAMIFIRESCU, 2000) wurden die in Tabelle 3.1 angegebenen Probenvolumina mit definierten *n*-Pantanvolumina versetzt und 30 min mit dem Überkopfmischer bei 16 U min⁻¹ ausgeschüttelt. Nach Kühlung auf 0°C und nach Aufsatz eines für diesen Zweck konzipierten Mikroseparators (RETTBERG, Göttingen) wurde die organische Phase durch Wasserzugabe (0°C) in das Steigrohr gedrückt (Abbildung 3.1).

**Abbildung 3.1** Schematische Darstellung des eingesetzten Mikroseparators. Nach dem Ausschütteln wird das *n*-Pantan durch Wasserzugabe in das Steigrohr gedrückt. Die Spritze dient während der Wasserzugabe dem Druckausgleich.

Die sich dort deutlich separierende *n*-Pantanphase wurde mit einer Pasteurpipette entnommen und zur Entfernung reduzierter Schwefelspezies sofort in ein mit elementarem Kupfer (THERMOQUEST, Egelsbach) bestücktes Mikrovial überführt. Die Extrakte wurden bis zur gaschromatographischen Analyse bei -36°C im Dunkeln aufbewahrt. Ab einem

Wasser/*n*-Pantan-Verhältnis von 50/1 lag eine ausgezeichnete Phasentrennung vor, so dass auf die Verwendung des Mikroseparators verzichtet werden konnte.

Quantifizierung

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden über die Fläche der im GC-C-IRMS erzeugten $^{12}\text{CO}_2$ -Signale ($m/z = 44$) durch Kalibrierung des Gesamtverfahrens mit Phenanthren d_{10} (10 mg L^{-1}) als interner Standard quantifiziert. Die Bestimmung der komponentenspezifischen Bezugsfunktion erfolgte für jeden der in Tabelle 3.1 aufgelisteten sechs Konzentrationsbereiche. Ausgehend von einer methanolischen Stammlösung (EPA VOC-Mix 2, SUPELCO), die zehn aromatische Kohlenwasserstoffe enthielt, wurden für jeden Messbereich jeweils vier unterschiedlich konzentrierte wässrige Lösungen der Zielkomponenten in Doppelbestimmung angesetzt. Nach der gaschromatographischen Analyse der *n*-Pantan-Extrakte und der anschließenden Integration der erhaltenen Peakflächen wurden die Bezugsfunktionen über die Regression der Peakflächenverhältnisse als Funktion der Konzentrationsverhältnisse nach folgender Gleichung berechnet:

$$\frac{\text{PF}_i}{\text{PF}_{\text{Ph}}} = m \cdot \frac{C_i}{C_{\text{Ph}}} + b \quad (3-1)$$

Hierbei bedeuten:

PF_i Peakfläche der Komponente i in Vs

PF_{Ph} Peakfläche des internen Standards (Phenanthren d_{10}) in Vs

C_i Konzentration der Komponente i in $\mu\text{g L}^{-1}$ (bezogen auf den C-Gehalt von Phenanthren d_{10})

C_{Ph} Konzentration des internen Standards ($10000 \mu\text{g L}^{-1}$)

m Steigung der Bezugsgleichung (wird meist als Responsefaktor der Komponente angegeben)

b Achsenabschnitt der Bezugsgleichung auf der Ordinate

Mit Hilfe der ermittelten komponentenspezifischen Bezugsfunktion konnten die Peakflächenquotienten $\text{PF}_i/\text{PF}_{\text{Ph}}$ für jedes Extraktionsvolumenverhältnis in die entsprechende Konzentration umgerechnet werden. Da allerdings nicht für jeden im Grundwasser identifizierten Schadstoff eine Bezugsfunktion ermittelt wurde, erfolgte die Quantifizierung teilweise über die Responsefaktoren von Komponenten mit ähnlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften. So wurden die Konzentrationen von *ortho*-Xylol über die

Bezugsfunktion des *meta*-Xylols berechnet. Entsprechend wurden alle identifizierten PAK unter Berücksichtigung des unterschiedlichen Kohlenstoffgehalts über den Responsefaktor des Naphthalins bestimmt. Die Richtigkeit und Präzision der Methode lag zwischen 8 und 12%.

Verhalten der stabilen Kohlenstoffisotope während der Anreicherung über LLE

Isotopenfraktionierungen setzen unvollständige chemische bzw. biologische Umsetzungen oder Phasenübergänge voraus. Da die verschiedenen Extraktionstechniken meist nur einen Teil der in der Probenmatrix befindlichen Analyten aufkonzentrieren und ein anderer Teil in der Probe verbleibt (siehe Tabelle 3.1), sind Isotopenfraktionierungen bei Phasenübergängen grundsätzlich nicht auszuschließen. Es musste also überprüft werden, inwieweit Phasenübergänge einen Einfluss auf die Isotopensignatur haben. Dafür wurden die Kohlenstoffisopenverhältnisse ausgewählter aromatischer Kohlenwasserstoffe direkt aus *n*-Pantan sowie nach erfolgter LLE mit *n*-Pantan aus der wässrigen Phase bestimmt und miteinander verglichen. Die Ergebnisse für die sechs untersuchten Konzentrationsbereiche zeigen, dass die Isotopensignatur während des Phasenübergangs für die zehn untersuchten aromatischen Kohlenwasserstoffe innerhalb der Fehlgrenzen erhalten blieb (Abbildung 3.2). Zum gleichen Ergebnis kamen auch DEMPSTER et al. (1997), die während einer „headspacefreien“ LLE von BTEX über einen Konzentrationsbereich von 100 bis 100000 µg L⁻¹ ebenfalls keine nennenswerte Fraktionierung beobachteten. In der vorliegenden Arbeit konnte diese Nachweisgrenze von 100 µg L⁻¹ durch Verwendung des Mikroseparators und des Kaltaufgabesystems KAS 4 (GERSTEL, Mülheim) um zwei Größenordnungen gesenkt werden. Allerdings zeigen die aus der wässrigen Phase extrahierten aromatischen Kohlenwasserstoffe im Konzentrationsbereich von 0–3 µg L⁻¹ eine leichte Verschiebung zu schwereren δ¹³C- Werten (Abbildung 3.2a). Dies ist weniger auf einen bevorzugten Übergang der ¹³C-Isotope in die organische Phase als vielmehr auf die ungenauere Isotopenbestimmung des IRMS bei geringen Signalintensitäten zurückzuführen. Konzentrationen zwischen 0,5 und 2 µg L⁻¹ erzeugen nach der LLE im GC-C-IRMS Peakflächen zwischen 0,3 und 0,4 Vs (5 µL Injektionsvolumen) und erlaubten die Bestimmung der Kohlenstoffisopenverhältnisse mit einer Standardabweichung von ca. 2‰. Die Extraktion höherer Schadstoffkonzentrationen garantierte aufgrund der damit verbundenen größeren Peakflächen geringere Standardabweichungen (0,5–1‰).

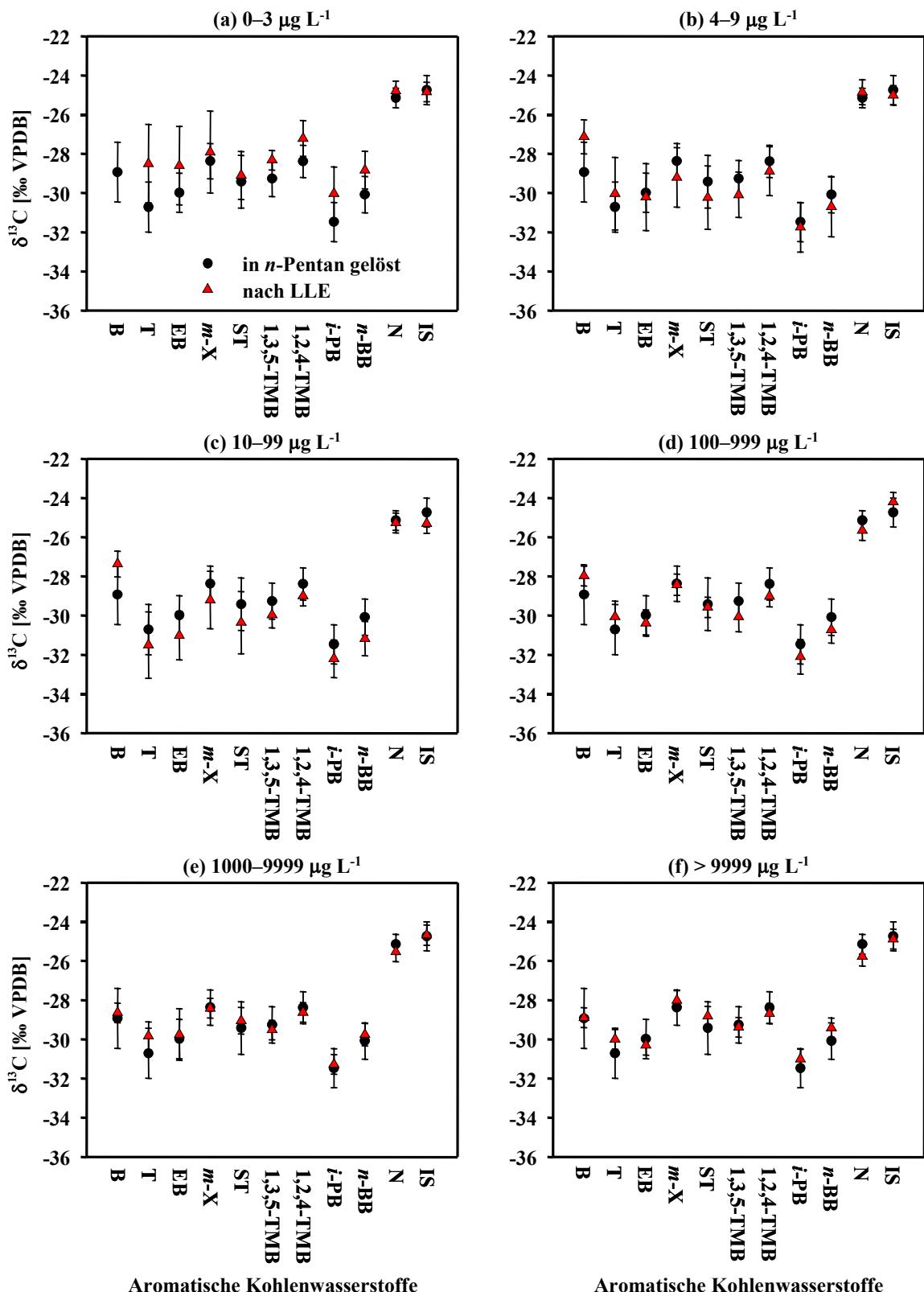


Abbildung 3.2 Gegenüberstellung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der direkt in *n*-Pentan gelösten und der aus Wasser mit *n*-Pentan extrahierten aromatischen Kohlenwasserstoffe für die Konzentrationsbereiche (a) $0\text{--}3 \mu\text{g L}^{-1}$, (b) $4\text{--}9 \mu\text{g L}^{-1}$, (c) $10\text{--}99 \mu\text{g L}^{-1}$, (d) $100\text{--}999 \mu\text{g L}^{-1}$, (e) $1000\text{--}9999 \mu\text{g L}^{-1}$, (f) $> 9999 \mu\text{g L}^{-1}$. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur wurde nach der LLE aus jeweils vier unterschiedlichen Konzentrationen innerhalb eines jeden Konzentrationsbereichs in Doppelbestimmung ermittelt. B = Benzol, T = Toluol, EB = Ethylbenzol, *m*-X = meta-Xylool, ST = Styrol, 1,3,5-TMB = 1,3,5-Trimethylbenzol, 1,2,4-TMB = 1,2,4-Trimethylbenzol, *i*-PB = *iso*-Propylbenzol, *n*-BB = *n*-Butylbenzol, N = Naphthalin, IS = Interner Standard (Phenanthren d_{10}).

Verhalten der stabilen Wasserstoffisotope während der Anreicherung über LLE

Wie schon oben für die Kohlenstoffisotopie beschrieben, wurde auch die LLE auf mögliche Wasserstoffisotopenfraktionierungen während des Phasenübergangs untersucht. Im Vergleich zu den direkt in *n*-Pentan gelösten aromatischen Kohlenwasserstoffen waren die $\delta^2\text{H}$ -Werte nach der Extraktion zwischen 5 und 10‰ zu schwereren Werten hin verschoben (Abbildung 3.3). In der gleichen Größenordnung und Richtung bewegt sich auch die Fraktionierung während der LLE von E-2-Hexenal und E-2-Hexenol mit *n*-Pentan (HÖR *et al.*, 2001). Im Vergleich zu der während des Bioabbaus von monoaromatischen Kohlenwasserstoffen beobachteten starken Fraktionierung der stabilen Wasserstoffisotope von bis zu 60‰ (WARD *et al.*, 2000; GRAY *et al.*, 2002; MANCINI *et al.*, 2002) sind diese mit der Probenaufbereitung verbundenen Isotopeneffekte allerdings vernachlässigbar.

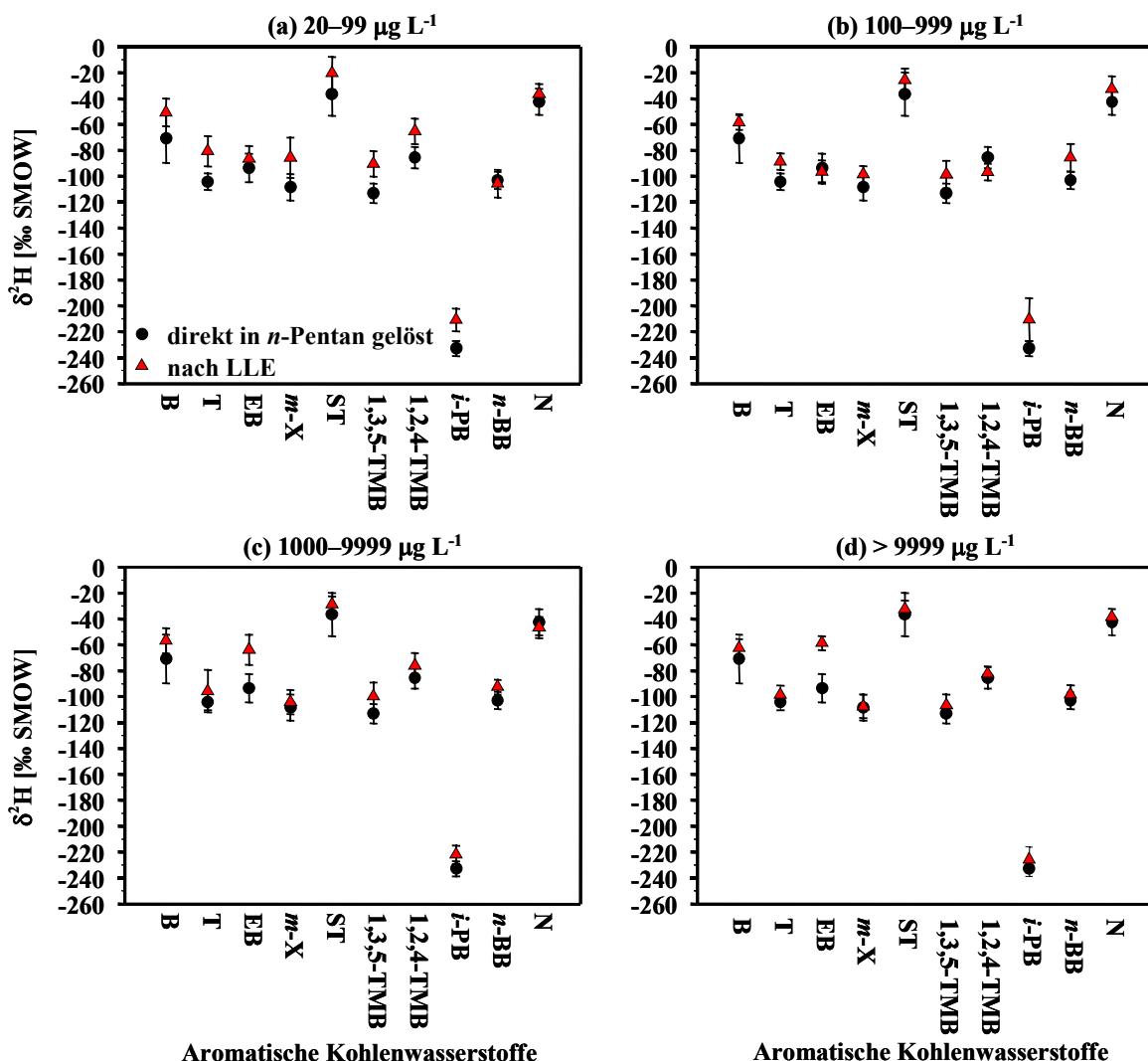


Abbildung 3.3 Gegenüberstellung der $\delta^2\text{H}$ -Werte der direkt in *n*-Pentan gelösten und der aus Wasser mit *n*-Pentan extrahierten aromatischen Kohlenwasserstoffe für die Konzentrationsbereiche (a) 20–99 $\mu\text{g L}^{-1}$, (b) 100–999 $\mu\text{g L}^{-1}$, (c) 1000–9999 $\mu\text{g L}^{-1}$, (d) > 9999 $\mu\text{g L}^{-1}$.

3.2.2 Festphasenmikroextraktion (SPME)

Aufgrund einer unzureichenden chromatographischen Trennung von Lösungsmittel und Zielkomponenten scheidet die LLE als Anreicherungstechnik für in Wasser gelöste CE aus. Darüber hinaus erfordern die bei den Säulenversuchen (Kapitel 8) anfallenden geringen Probenvolumina ein leistungsstarkes Extraktionsverfahren, das mit nur wenigen Millilitern Probe auskommt. Eine interessante Alternative bietet die Ende der 80er Jahre an der Universität Waterloo (Ontario, Kanada) von Pawliszyn (ARTHUR and PAWLISZYN, 1990; PAWLISZYN, 1997) entwickelte SPME. Nach den ersten viel versprechenden Vorversuchen mit auf Quarzglas aufgebrachten festen oder flüssigen Polymerphasen wurde in der nächsten Entwicklungsphase der Kolben einer HAMILTON-Mikrospritze (7000) zur besseren Handhabung durch eine Mikrokanüle mit inkorporierter beweglicher Quarzglasfaser ersetzt (ARTHUR and PAWLISZYN, 1990). Dieses Grundprinzip wurde in den folgenden Jahren alleinig vom Hersteller SUPELCO modifiziert und anschließend kommerzialisiert. Die derzeit im Handel angebotenen Fasern sind über einen (in einer Feder gelagerten) Metalldraht mit dem Stempel des Faserhalters verbunden, über den sie während der Adsorption bzw. Desorption aus einer Hohlnadel herausgeschoben werden können. Die Beprobung erfolgt, nach dem Durchstechen des Probenseptums mit der Hohlnadel, durch das Eintauchen der Faser in die flüssige (Direct-SPME, d-SPME) oder gasförmige (Headspace-SPME, h-SPME) Phase der Probe. Entsprechend ihrem Verteilungskoeffizienten werden die Analyten aus der Wasser- oder Gasphase auf der Faser konzentriert. Nach Abschluss der Extraktion wird die Faser wieder in die Nadel eingezogen, aus dem Probengefäß herausgezogen und zur Desorption direkt in den heißen Injektor des GC (Abbildung 3.4) oder das Interface des HPLC eingeführt. Nach der kurzen Erläuterung einiger für die Optimierung wichtiger Einflussgrößen wird im Folgenden untersucht, inwieweit die SPME-Methode für die Bestimmung der Kohlenstoffisotopenverhältnisse für in Wasser gelöste CE herangezogen werden kann. Dabei stehen, wie schon im Kapitel 3.2.1 für die LLE beschrieben, niedrige Nachweisgrenzen und annähernd fraktionierungsfreie Phasenübergänge im Vordergrund. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte über die Headspace-Methode und wurde vom Geowissenschaftlichen Institut der Universität Kiel übernommen (siehe Kapitel 8).

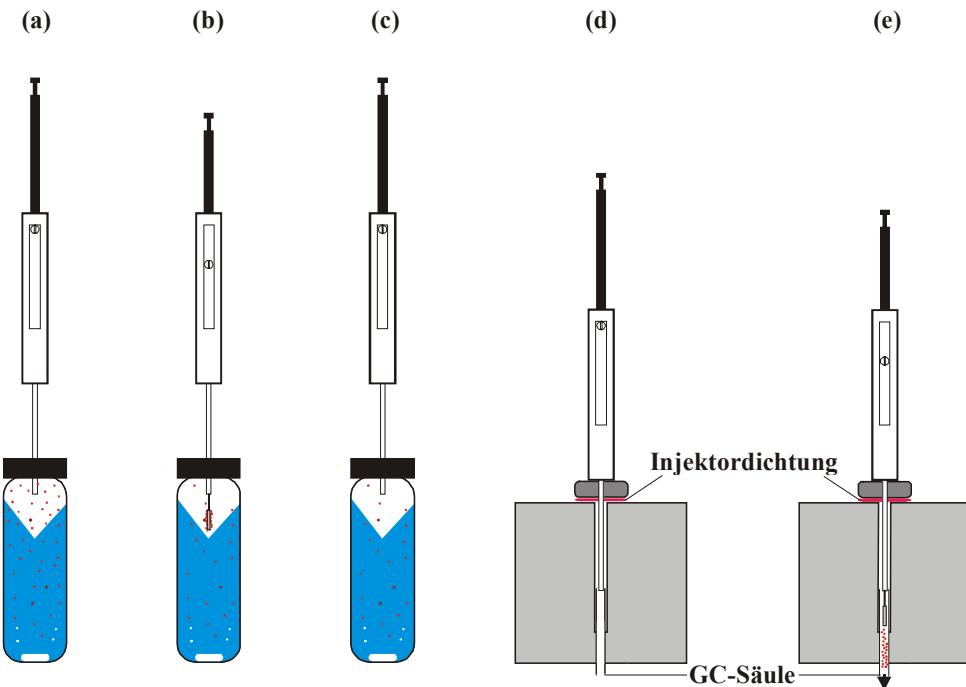


Abbildung 3.4 Schematische Darstellung des Verlaufs einer h-SPME-Analyse. (a) Das Septum des Probenbehälters wird mit der Hohlnadel durchstochen. (b) Die Faser wird mit Hilfe des Stempels aus der Hohlnadel herausgeschoben. Anschließend erfolgt die Sorption der Analyten. (c) Nach der Anreicherung der Analyten wird die Faser wieder in die Hohlnadel eingezogen. (d) Unmittelbar darauf erfolgt die Injektion der Hohlnadel in den geheizten Injektor des GC. (e) Die Analyten werden nach dem Ausfahren der Faser thermisch desorbiert und mittels Trägergas auf die Säule überführt.

Theorie der SPME

Die SPME-Technik beruht auf der Gleichgewichtsverteilung eines Analyten zwischen drei (h-SPME) bzw. zwei (d-SPME) Phasen. Für das Dreiphasensystem Faser/Gas/Wasser kann im Gleichgewichtszustand auf der Grundlage der Massenbilanz des Analyten für die an der Faser adsorbierte Analytenmasse n folgende Gleichung abgeleitet werden (ZHANG and PAWLISZYN, 1993):

$$n = \frac{K_{FG} K_{GW} \cdot V_F \cdot V_W \cdot C}{K_{FG} \cdot K_{GW} \cdot V_f + K_{GW} \cdot V_G + V_W}. \quad (3-2)$$

Dabei bedeuten:

K_{FG} Verteilungskoeffizient des Analyten zwischen der stationären (Faser) und der Gasphase

K_{GW} Verteilungskoeffizient des Analyten zwischen der Gas- und der Wasserphase

V_F Volumen der stationären Phase (Faser)

V_G Volumen der Gasphase

V_W Volumen der Wasserprobe

C Konzentration des Analyten in der Wasserprobe

Ist der Dampfdruck des Lösungsmittels vernachlässigbar, so kann $K_{FG} \cdot K_{GW}$ durch K_{FW} , den Verteilungskoeffizienten des Analyten zwischen der stationären (Faser) und der wässrigen Phase, substituiert werden (SPORKERT, 2002). Somit folgt aus Gleichung (3-2):

$$n = \frac{K_{FW} \cdot V_F \cdot V_W \cdot C}{K_{FW} \cdot V_F + K_{GW} \cdot V_G + V_W}. \quad (3-3)$$

Ausgehend von der Annahme, dass das Gasvolumen V_G gegenüber dem Probenvolumen V_W klein gehalten wird und dass K_{GW} entsprechend dem Henry-Koeffizienten ebenfalls klein ist, wird der Term $K_{GW}V_G$ vernachlässigbar und Gleichung (3-3) geht in die das Zweiphasensystem (Faser/Wasser) charakterisierende Gleichung (3-4) über:

$$n = \frac{K_{FW} \cdot V_F \cdot V_W \cdot C}{K_{FW} \cdot V_F + V_W}. \quad (3-4)$$

Da sich das Faservolumen V_F im μL -Bereich bewegt (Faserlänge: 1 cm, Faserbeschichtung: 7–100 μm) ist der Faktor $K_{FW}V_F$ auch bei hohen Faser-Wasser-Verteilungskoeffizienten gegenüber dem Volumen der Wasserprobe V_W vernachlässigbar. Diese Vereinfachung ($V_W \gg K_{FW}V_F$) führt zu:

$$n = K_{FW} \cdot V_F \cdot C. \quad (3-5)$$

Demnach ist die extrahierte Stoffmenge direkt proportional zum Verteilungskoeffizienten K_{FW} , zum Faservolumen V_F und zur Analytenkonzentration C in der Probe. Gleichung (3-5) verdeutlicht, dass unter den oben gemachten Annahmen die von der Faser extrahierte Menge an Analyt unabhängig vom Probenvolumen V_W ist.

Optimierung der SPME-Parameter

Der erste Schritt bei der Optimierung der SPME-Methode bestand in der Bestimmung einer geeigneten Extraktionsstrategie. Diese umfasste die Auswahl des Fasertyps und des richtigen Extraktionsmodus (h-SPME oder d-SPME). Anschließend wurde untersucht, inwieweit die Ergebnisse durch Salzzugabe und Rühren sowie durch richtige Dimensionierung der entsprechenden Phasen verbessert werden konnten. Erst als diese Parameter festgelegt waren, erfolgte die eigentliche Optimierung der Sorptions- bzw. Desorptionsbedingungen.

Faserpolarität

Gemäß dem alten empirischen Leitsatz der Chemiker „*Similia similibus solventur*“ (Gleiches löst sich in Gleichen) werden unpolare Analyten am effektivsten mit nichtpolaren Fasern extrahiert. Für die unpolare Polydimethylsiloxan-Faser (PDMS) kann somit der Verteilungskoeffizient K_{FW} in den Gleichungen (3-3) bis (3-5) sehr gut durch den K_{OW} -Wert, als Maß für die Hydrophobie einer Verbindung, ersetzt werden (CHAI *et al.*, 1993). Je größer der K_{OW} -Wert, desto größer ist in der Regel auch die Affinität zu der PDMS-Faser. Dementsprechend nahm die Anreicherung auf der 100 µm-PDMS-Faser in der Reihenfolge abnehmender log K_{OW} -Werte vom PCE zum *cis*-DCE ab (Tabelle 3.2). Eine Erhöhung der Empfindlichkeit wurde durch die Faserkombination Carboxen/PDMS erzielt (POPP and PASCHKE, 1997). Hierbei handelt es sich um eine aus graphitiertem Ruß und PDMS bestehende Faser mit sehr großer spezifischer Oberfläche. Gemäß den Ergebnissen aus Tabelle 3.2 zeigten speziell die kleineren Moleküle eine hohe Affinität zu dieser Faser.

Tabelle 3.2 Die für die Fasertypen Carboxen/PDMS bzw. PDMS mit dem GC-C-IRMS-System bestimmten Peakflächen (PF) nach der Extraktion einer jeweils 1000 µg L⁻¹ enthaltenden wässrigen Lösung von PCE, TCE und *cis*-DCE. Sorptions- und Desorptionsparameter sind der Zusammenstellung am Ende dieses Kapitels zu entnehmen.

| Analyt | log K _{OW} | PF [Vs] | | PF _{Carboxen/PDMS} / PF _{Carboxen} |
|-----------------|---------------------|---------------------|-------------|--|
| | | 75 µm-Carboxen/PDMS | 100 µm-PDMS | |
| <i>cis</i> -DCE | 2,2 ^{a)} | 87,7 ± 11,9 | 1,1 ± 0,3 | 80 |
| TCE | 2,4 ^{b)} | 88,3 ± 7,0 | 2,6 ± 0,2 | 34 |
| PCE | 2,9 ^{b)} | 76,7 ± 9,4 | 5,6 ± 0,7 | 14 |

^{a)} EPA, 1998.

^{b)} SCHWARZENBACH *et al.*, 2002.

Aus Tabelle 3.2 geht hervor, dass unter den am Ende dieses Kapitels angegebenen Extraktionsbedingungen die 75 µm-Carboxen/PDMS-Faser eine um den Faktor 80 höhere Affinität zum *cis*-DCE aufweist als die 100 µm-PDMS-Faser. Die Extraktion von PCE konnte entsprechend um den Faktor 14 verbessert werden. Folglich wurden Proben mit hoher PCE-Konzentration mit der PDMS- und die schwächer konzentrierten Proben mit der Carboxen/PDMS-Faser extrahiert.

d-SPME im Vergleich zu h-SPME

Die Wahl für einen speziellen SPME-Modus (h-SPME oder d-SPME) hängt entscheidend von der vorliegenden Probenmatrix sowie den Verteilungskoeffizienten K_{GW} und K_{FW} der Analyten ab. Da K_{GW} in erster Näherung durch den Henry-Koeffizienten K_H (ZHANG and PAWLISZYN, 1993) und K_{FW} durch K_{OW} approximiert werden kann, lässt sich die Empfindlichkeit für die zwei SPME-Modi anhand der für die meisten Analyten bekannten

K_{OW} - und K_H -Werte abschätzen. Für die CE mit $\log K_{OW}$ -Werten zwischen 2 und 3 (Tabelle 3.2) empfiehlt sich eine Extraktion im Headspace-Modus (PAWLISZYN, 1997). Ein weiterer Vorteil der h-SPME liegt in der Vermeidung des direkten Kontakts zwischen Fasermaterial und Probenmatrix, da dieser bei stark kontaminierten Proben die chromatographische Auflösung negativ beeinflussen kann. Außerdem besteht beim d-SPME-Modus die Gefahr, dass in der Probe gelöste Elektrolyte oder Schwebstoffe in die Hohlnadel gelangen und somit den Bewegungsmechanismus der Faser beschädigen (CASSADA *et al.*, 2000).

Salzzugabe, Phasenvolumina und Agitation

Eine weitere Steigerung der Extraktionsausbeute im Headspace-Modus konnte durch Aussalzen der Probenlösung mit Natriumchlorid ($NaCl$) erzielt werden. Der Zusatz von starken Elektrolyten zur Probe bewirkt, dass diese im Wasser sehr stark hydratisieren, den gelösten Analyten die Hydrathülle entziehen und somit deren Löslichkeit in der Probe erniedrigen. Dadurch wird die Analytenkonzentration im Gasraum erhöht (Dampfdruckerhöhung) und die Extraktionsausbeute gesteigert. Dabei ist die extrahierte Menge der Analyten direkt proportional zur Anzahl der in der Probe gelösten $NaCl$ -Teilchen (PAWLISZYN, 1997). Da die Überschreitung der Löslichkeitskonzentration zu keiner weiteren Empfindlichkeitssteigerung führt und da Salzkristalle im System aus den o.g. Gründen vermieden werden sollten, erfolgte die Salzzugabe in der Form (5,3 g $NaCl$ auf 15 mL Probe), dass die maximale Wasserlöslichkeit von 358 g L^{-1} (20°C) knapp unterschritten wurde.

Eine zusätzliche Erhöhung des Verteilungskoeffizienten K_{GW} konnte durch die Erniedrigung des Phasenverhältnisses V_G/V_W auf 1/3 erzielt werden. Eine weitere Reduzierung des Gasvolumens scheiterte an der Dimensionierung der SPME-Faser, da die 1 cm lange Faser im h-SPME-Modus keinen direkten Kontakt zur Wasseroberfläche haben durfte. Weitere Sensitivitätssteigerungen wurden durch Rühren der Probe mittels Magnetrührer und durch die Auswahl geeigneter Rührfische erzielt. Durch die höhere Konvektion in der Probe wird der infolge des Verdampfens auftretende Konzentrationsgradient in der Probenoberfläche durch Rühren annähernd ausgeglichen.

Aufnahme der Extraktionszeitprofile

Beachtung verdient auch der Massentransfer von der Gasphase in die inneren Schichten der Polymerfaser. Nach Gleichung (3-5) steigt die aus der Probe extrahierbare Stoffmenge n mit zunehmendem Faservolumen und zunehmendem Verteilungskoeffizienten K_{FW} an. Aufgrund der sehr kleinen Diffusionskoeffizienten in der Faser läuft jedoch der Transport der auf der

Faseroberfläche adsorbierten Analytenmoleküle in das Innere der Faser sehr langsam ab. Daher wird der zu Beginn der Extraktion sich rasch aufbauende Konzentrationsgradient in der Faser nur langsam bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes abgebaut. Die Massendiffusion in der Faser stellt somit den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Extraktion dar, da frei werdende Plätze an der Faseroberfläche aufgrund der hohen Diffusionskoeffizienten in der Gasphase schnell wieder besetzt werden. Dies bedeutet, dass die Menge n der auf der Faser angereicherten Analyten bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands durch Verlängerung der Adsorptionszeit maximiert werden kann. Demzufolge muss bei der Entwicklung einer SPME-Methode ein Kompromiss zwischen erforderlicher Analyseempfindlichkeit und vertretbarer Analysezeit ermittelt werden. Dies geschieht über die Bestimmung des Zeitpunktes der Gleichgewichtseinstellung zwischen Probe und Faser mit Hilfe von experimentell bestimmmbaren Extraktionszeitprofilen. Führt eine unendliche Verlängerung der Adsorptionszeit zu keiner nennenswerten Zunahme der extrahierten Analytenmenge, dann befindet sich das System im Gleichgewicht. Wässrige Lösungen, welche die zu untersuchenden CE in einer Konzentration von $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ (für die PDMS-Faser) und $100 \mu\text{g L}^{-1}$ (für die Carboxen/PDMS-Faser) enthalten, wurden, unter Variation der Adsorptionszeiten bei sonst konstanten Messbedingungen, extrahiert. Aus Abbildung 3.5 geht hervor, dass die extrahierte *cis*-DCE-, TCE- und PCE-Menge mit zunehmender Adsorptionszeit für beide Fasertypen bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands ansteigt. Je größer die Affinität der Analyten zu der Faser, desto mehr Moleküle diffundieren in das Fasermaterial und desto länger dauert die Gleichgewichtseinstellung. Das polarere *cis*-DCE wird auf der polareren Carboxen/PDMS-Faser wesentlich stärker angereichert als auf der unpolaren PDMS-Faser (siehe Tabelle 3.2). Entsprechend unterschiedlich ist auch der Zeitpunkt der Gleichgewichtseinstellung. Während die maximale Anreicherung des *cis*-DCE auf der PDMS-Faser bereits nach 5 min erzielt wurde, stellte sich der Gleichgewichtszustand im Fall der Carboxen/PDMS-Faser erst nach ca. 90 min ein. Eine Erhöhung der Analytenkonzentration von 100 auf $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ würde eine weitere Verlängerung der Adsorptionszeit für die Carboxen/PDMS-Faser verursachen. Solche langen Adsorptionszeiten sind aus ökonomischen Aspekten und aufgrund des hohen Probenaufkommens allerdings nicht sehr sinnvoll. Somit stellt sich die Frage nach einer möglichen Verkürzung der Extraktionszeit. In diesem Zusammenhang ist die Abhängigkeit der auf der Faser angereicherten Stoffmenge n von der Extraktionszeit von zentraler Bedeutung. Auf der Grundlage des ersten Fickschen Diffusionsgesetzes kann gezeigt werden,

dass eine lineare Proportionalität zwischen der extrahierten Stoffmenge n und der Anfangskonzentration C besteht (SPORKERT, 2002).

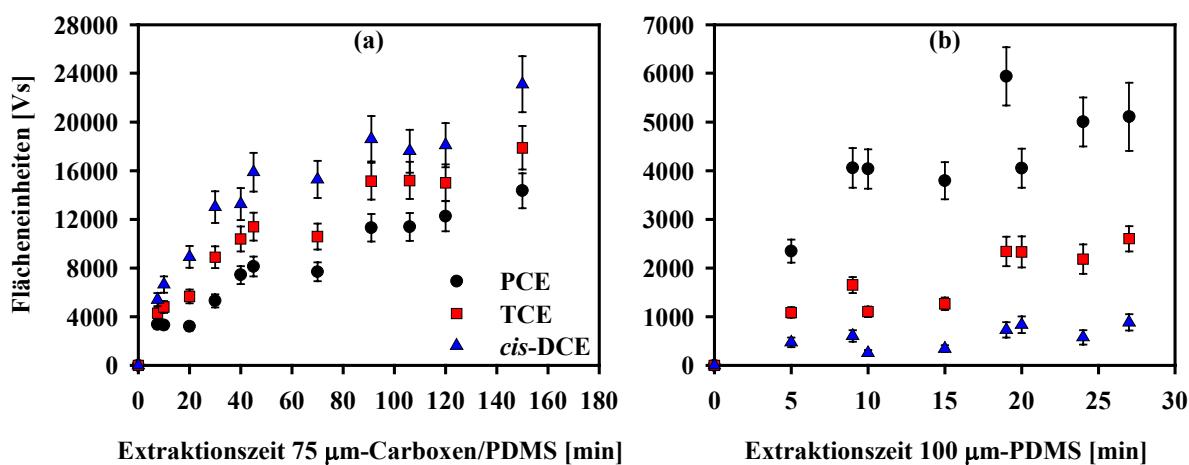


Abbildung 3.5 Adsorptionszeitprofile von PCE, TCE und *cis*-DCE für (a) 75 µm-Carboxen/PDMS- und (b) 100 µm-PDMS-Faser. Die Messbedingungen sind der Zusammenstellung am Ende dieses Kapitels zu entnehmen.

Dies bedeutet, dass bei konstanter Adsorptionszeit nicht bis zum Erreichen des Gleichgewichts extrahiert werden muss und die Adsorptionszeit somit der erforderlichen Methodenempfindlichkeit angepasst werden kann. Für die Bestimmung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte lieferten Extraktionszeiten von 30 (Carboxen/PDMS) und 15 min (PDMS) noch gute Extraktionsausbeuten. Die hinter den reaktiven Wänden auftretenden geringeren PCE-Konzentrationen (siehe Kapitel 8) konnten durch Exposition der Carboxen/PDMS-Faser über einen Zeitraum von 120 min erfasst werden.

Desorption

Die korrekte Bestimmung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte erfordert eine schnelle und vollständige Desorption der Substanzen vom Coating. Analyten werden dabei vom Inneren der Faser zur Faseroberfläche transportiert und von dort an die Gasphase abgegeben. Treibende Kraft dieses Prozesses ist die Zunahme der Diffusionskoeffizienten der Analyten in der Faser und die Abnahme der Verteilungskoeffizienten mit steigender Temperatur. Folglich wurde die Injektortemperatur auf die vom Hersteller maximal empfohlene Fasertemperatur von 250°C (PDMS-Faser) und 300°C (Carboxen/PDMS-Faser) eingestellt. Anschließend erfolgte die Minimierung der Desorptionszeit durch die Erfassung der desorbierten und der auf der Faser verbleibenden Analyten. Es konnte gezeigt werden, dass 2 min Desorptionszeit ausreichen, um die auf beiden Fasern adsorbierten Analytenmoleküle quantitativ zu desorbieren (POPP and PASCHKE, 1997). Die Vermeidung von Peakverbreiterungen infolge von im Injektor

auftretenden Verwirbelungen wurde durch die Verwendung eines speziell für SPME-Anwendungen konzipierten Liners (GERSTEL, Mülheim/Ruhr) umgangen. Der im Vergleich zu herkömmlichen Linern geringere Innendurchmesser von 1 mm erhöht die lineare Trägergasgeschwindigkeit im Injektor und garantiert nach der Desorption die rasche Überführung der Analyten auf die chromatographische Säule. Durch die Verwendung des septumfreien Aufgabekopfes (GERSTEL, Mülheim) konnten Injektorverunreinigungen und Beschädigungen am Bewegungsmechanismus der Faser minimiert werden.

Zusammenfassung der SPME-Parameter

Die manuelle Durchführung der SPME erfolgte mit einem SPME-Faserhalter der Firma GERSTEL (Mühlheim/Ruhr). Für die in diesem Kapitel beschriebenen Anreicherungen wurden folgende Fasertypen von der Firma SUPELCO (Deisenhofen) bezogen:

- 100 µm-PDMS
- 75 µm-Carboxen/PDMS.

Adsorption:

| | |
|-----------------------|---|
| SPME-Modus | h-SPME |
| Probengefäß | 20 mL-SPME-Vial, 75,5×22,5 mm (IVA Analysentechnik e.K., Meerbusch) |
| Probenvolumen | 15 mL |
| Gasvolumen | 5 mL |
| Natriumchloridzugabe | 5,3 g auf 15 mL Probe (353,3 g L ⁻¹) |
| Rührmodus | Magnetrührer (IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen) |
| Rührgeschwindigkeit | 1200 min ⁻¹ |
| Magnetrührstab | zylindrisch, PTFE-ummantelt, Abmessungen: 15×6 mm |
| Extraktionstemperatur | 20°C |
| Adsorptionszeit | 30 min (Carboxen/PDMS-Faser) 15 min (PDMS-Faser) |

Desorption:

| | |
|-----------------------|---|
| Insertliner | 1 mm I.D. (GERSTEL, Mülheim) |
| Desorptionstemperatur | 300°C (Carboxen/PDMS-Faser) 250°C (PDMS-Faser) |
| Desorptionszeit | 2 min (für beide Fasertypen) |

Die Position des SPME-Vials relativ zum Faserhalter und zum Rührer wurde mit Hilfe von Stativklemmen über ein Stativ fixiert (Abbildung 3.6). Dadurch war eine konstante Durchmischung der Proben gewährleistet. Eine Schieblehre diente zur Einstellung der Eintauchtiefe der Faser in den Gasraum.

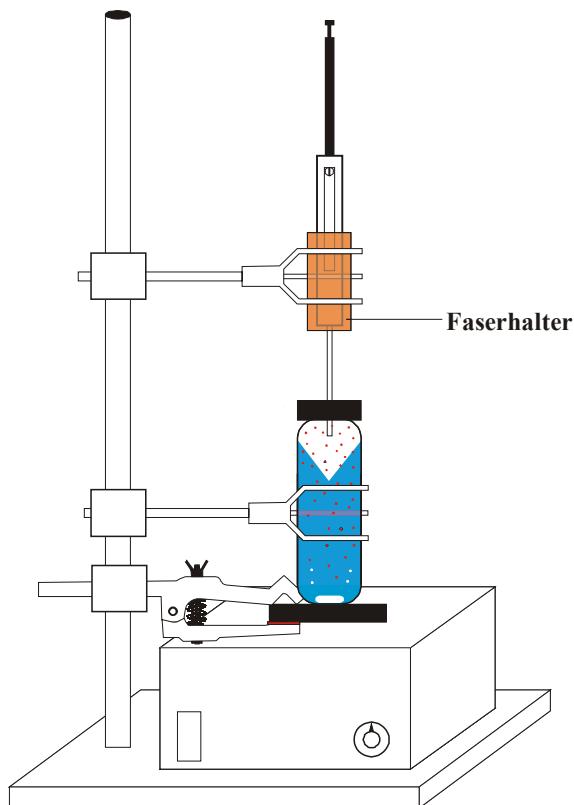


Abbildung 3.6 Schematische Darstellung des Aufbaus für die Durchführung der manuellen h-SPME. Der selbst konzipierte Faserhalter und die Stativklemmen garantieren eine konstante Extraktionsanordnung und annähernd gleiche Durchmischungsbedingungen. Die Eintauchtiefe der Faser in den Gasraum wurde mit Hilfe einer Schieblehre über den Stempel eingestellt.

Verhalten der stabilen Kohlenstoffisotope während der Anreicherung über h-SPME

Als chromatographischen oder inversen Isotopeneffekt bezeichnet man die Beobachtung, dass das schwerere Isotopomer etwas schneller über eine Trennsäule wandert und somit früher eluiert als das leichtere Isotopomer (BRUNER *et al.*, 1966; CHERRAH *et al.*, 1987; MATUCHA *et al.*, 1991). Verantwortlich dafür ist die Tatsache, dass während des Übergangs vom gasförmigen in den kondensierten Zustand die Schwingungsenergie der leichteren Moleküle stärker abnimmt als bei den schwereren (RICCI *et al.*, 1994). Dies führt bei den ^{13}C -angereicherten Molekülen zu einer Dampfdruckerhöhung in der Gasphase (HUANG *et al.*, 1999) und somit zum vorzeitigen Eluieren von der chromatographischen Säule (MEIER-AUGENSTEIN, 1999). Dementsprechend sollte der Übergang der Analytenmoleküle von der

Gasphase auf die PDMS-Faser ebenfalls mit einer Isotopenfraktionierung verbunden sein (HARRIS *et al.*, 1999).

Über den Vergleich der zwischen den vor und nach der SPME-Extraktion bestimmten $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen kann Größe und Richtung der Isotopendiskriminierung bestimmt werden. Dazu wurden die drei Zielkomponenten (PCE, TCE, *cis*-DCE) mit Hilfe von Methanol in Wasser gelöst, unter den oben angegebenen Bedingungen extrahiert und anschließend isotopisch vermessen. Der Referenzwert der Einzelkomponenten wurde anhand der Dual Inlet-Isotope Ratio Mass Spectrometry-Technik (DI-IRMS) bestimmt (ERTL and SPITZY, 2003). Aus Abbildung 3.7 geht hervor, dass sowohl die Carboxen/PDMS- als auch die PDMS-Faser die isotopisch schwereren Moleküle offensichtlich bevorzugt anreichert. Ein in die gleiche Richtung wirkender Isotopenshift (maximal 0,8‰) wurde bei der Extraktion von Toluol, Hexanol und Methylcyclohexan mittels einer PDMS-Faser im d-SPME-Modus bestimmt (DIAS and FREEMAN, 1997). Dagegen beobachteten HUNKELER and ARAVENA (2000b) und DAYAN *et al.* (1999) eine schwache Anreicherung der isotopisch leichteren PCE-Moleküle auf der PDMS-Faser ($\leq 0,3\%$). Für TCE sowie *cis*-DCE konnte dagegen in den genannten Studien keine messbare Isotopenfraktionierung festgestellt werden. Das liegt nach Ansicht der Autoren darin begründet, dass die Größe dieser beiden (inversen) Isotopeneffekte für die Übergänge Probe/Gasphase sowie Gasphase/Faser annähernd gleich sind und sie sich somit gegenseitig kompensieren. Prinzipiell sind inverse Isotopenfraktionierungen in diesem Zusammenhang die Regel, jedoch können unterschiedliche Aktivitätskoeffizienten in der Probe Größe und Richtung der Fraktionierung beeinflussen (DIAS and FREEMAN, 1997).

Die teilweise in verschiedene Richtungen wirkenden Isotopeneffekte können auch durch Fraktionierungen in der chromatographischen Einheit verursacht werden. Unterschiedliche Aufheizraten und Trägergasflüsse bei der gaschromatographischen Trennung können die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte um bis zu 3‰ verschieben (MEIER-AUGENSTEIN *et al.*, 1996; MEIER-AUGENSTEIN, 1997) und somit die mit dem Phasenübergang (Wasser/Faser) verbundene Fraktionierung überdecken. Da sich diese Arbeit (Kapitel 8) weniger mit den absoluten $\delta^{13}\text{C}$ -Werten als vielmehr mit Differenzen der Isotopenverhältnisse beschäftigte, waren die in Abbildung 3.7 beobachteten Verschiebungen nur von theoretischem Interesse und auf eine $\delta^{13}\text{C}$ -Korrektur wurde daher verzichtet. Wichtiger war, dass die Bestimmung der Isotopenverhältnisse, nach entsprechender SPME-Anreicherung von sowohl externen (*cis*-DCE, TCE, PCE) als auch internen (1,1,1-TCA) Standards, reproduzierbar war (0,3–0,5‰) und sie somit die Genauigkeit der Messungen garantierte.

Die entwickelte SPME-Methode ist eine genaue, leicht durchführbare Anreicherungstechnik, die die Bestimmung der Kohlenstoffisotopenverhältnisse von CE bis zu einer Konzentration von $4 \mu\text{g L}^{-1}$ aus einem Probenvolumen von nur 15 mL erlaubt.

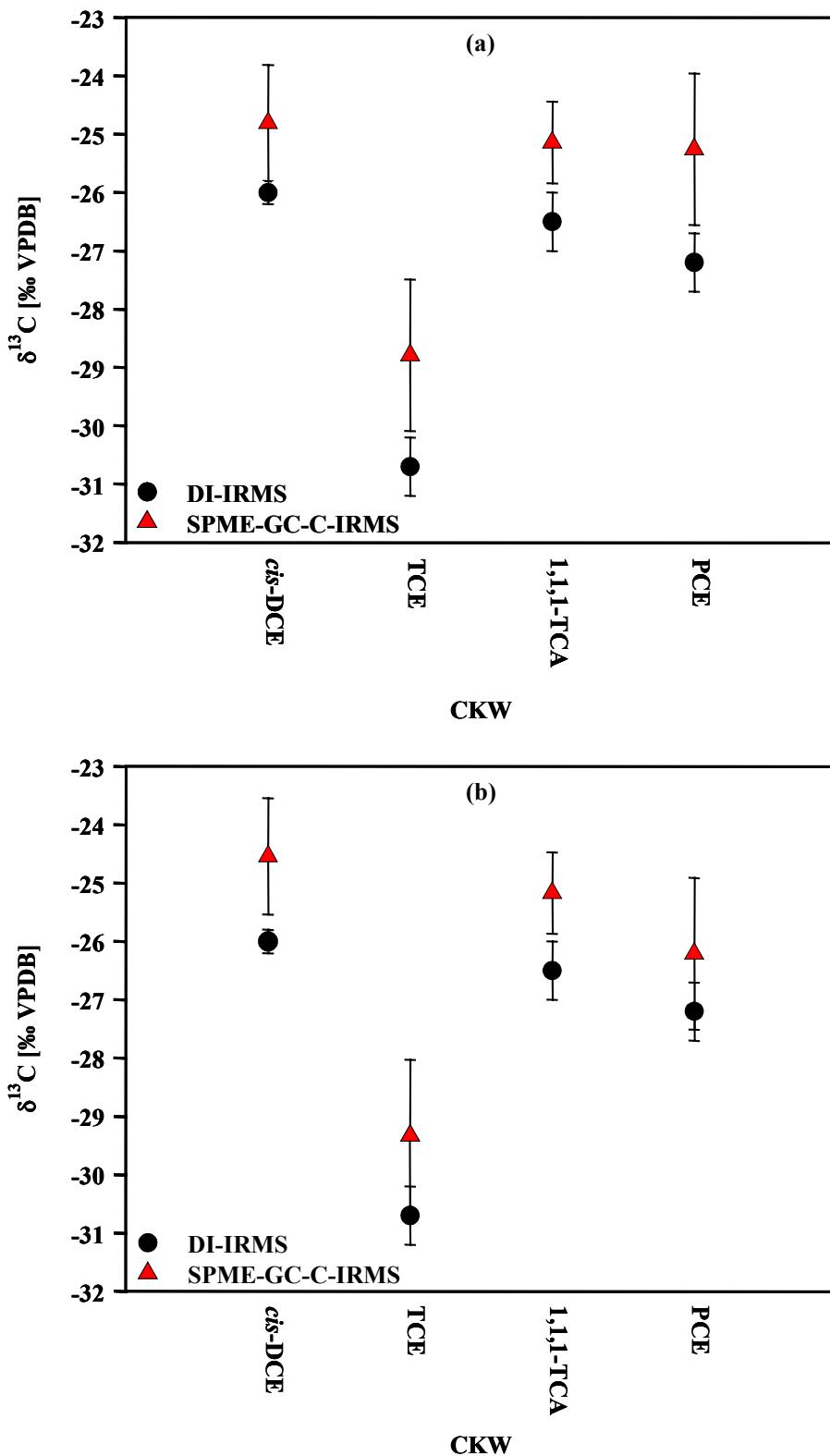


Abbildung 3.7 Vergleich der mit der DI-IRMS-Technik direkt aus den Standards und der nach der Anreicherung auf der (a) Carboxen/PDMS- und (b) PDMS-Faser aus wässriger Matrix bestimmten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte. Die Kohlenstoffisotopenverhältnisse von *cis*-DCE, TCE und PCE entsprechen dem arithmetischen Mittelwert des täglich gemessenen externen Standards. Der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des internen Standards 1,1,1-TCA repräsentiert den arithmetischen Mittelwert der gemessenen Labor- und Feldproben.

3.3 Geräte und Chemikalien

Identifizierung

Die Identifizierung der im Grundwasser gelösten Schadstoffe erfolgte durch den Vergleich der Retentionszeiten der Probensignale mit den Retentionszeiten von externen Standards. Eine weitere Identifizierungsmöglichkeit waren die substanzspezifischen Fragmentierungsmuster der Massenspektren.

Kapillargaschromatographie

Die Gaschromatographie ist eine Trennmethode, bei der ein Stoffgemisch mit Hilfe eines inerten Trägergasstroms über eine flüssige stationäre Phase geleitet und dabei in die Einzelkomponenten aufgetrennt wird (EICEMAN, 2002). Grundvoraussetzung für die gaschromatographische Trennung ist, dass der Analyt in einem bestimmten Temperaturfenster (bis 330°C) unzersetzt verdampfbar ist.

Vorversuche zur Bestimmung der Extraktionstechnik bzw. -effizienz wurden unter folgenden Analysebedingungen durchgeführt:

| | |
|------------------------------|--|
| Detektor | FID |
| Gaschromatograph | GC-6000 Vega Series 2 (CARLO ERBA Instruments, Milan) |
| Injektor | On column |
| Injektionsvolumen | 0,1–1,0 µL (per Hand) |
| Trägergas | Wasserstoff |
| Trennsäule | DB-5 (Länge 50 m, I.D. 0,32 mm, Filmdicke 0,25 µm, J&W Scientific) |
| Temperaturprogramm | 40°C (10 min) → 4°C min ⁻¹ → 240°C → 10°C min ⁻¹ → 280°C (10 min) |
| Datenaufzeichnung/Auswertung | ChromStar (BRUKER-FRANZEN Analytik GmbH, Bremen) |

Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)

Für den Nachweis und die Identifizierung von unbekannten Kontaminanten in Substanzgemischen wurde die kombinierte Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) eingesetzt. Nach der gaschromatographischen Auf trennung und der nachfolgenden massenspektrometrischen Fragmentierung der Einzelkomponenten erfolgt die Identifizierung

über den Vergleich des Spektrums der unbekannten Verbindung mit Referenzspektren aus der Spektrenbibliothek. Die Aufnahme der Spektren erfolgte unter folgenden Bedingungen:

| | |
|------------------------------|--|
| Massenspektrometer | Quattro II (MICROMASS, Attrincham, UK) |
| Gaschromatograph | HP 6890 GC |
| Injektor | On column |
| Injektionsvolumen | 0,3–1,0 µL (per Hand) |
| Trägergas | Helium |
| Trennsäule | DB-5 (Länge 30 m, I.D. 0,32 mm, Filmdicke 0,25 µm, J&W Scientific) |
| Temperaturprogramm | 40°C (10 min) → 4°C min⁻¹ → 240°C → 10°C min⁻¹ → 280°C (10 min) |
| Ionisierungsenergie | 70 eV |
| Emmissionsstrom | 200 µA |
| Ionenquelltemperatur | 250°C |
| Datenaufzeichnung/Auswertung | MassLynx Version 3.4 (MICROMASS, Attrinchham, UK) |

Bestimmung der Kohlenstoffisotopenverhältnisse $\delta^{13}\text{C}$ mittels GC-C-IRMS

Die Kopplung zwischen Gaschromatograph und Isotopenmassenspektrometer erlaubt die Bestimmung des Verhältnisses der stabilen Kohlenstoffisotope einzelner organischer Verbindungen aus komplexen Stoffgemischen. Nach gaschromatographischer Auftrennung werden die eluierenden Komponenten in einem Oxidationsreaktor bei 940°C zu CO₂ und H₂O umgesetzt. Nach Entfernung des Wassers in einer mit Helium durchströmten Nafion-Membran wird das CO₂ on-line über ein Splitsystem einem Massenspektrometer zugeführt. Die Bestimmung der ¹³C/¹²C-Isotopenverhältnisse erfolgt durch die kontinuierliche Aufnahme der Massenspuren m/z 44, 45 und 46. Das zur Kalibrierung verwendete Kohlendioxid ($\delta^{13}\text{C} = -22,2\text{\textperthousand} \pm 0,2\text{\textperthousand}$) ist relativ zum VPDB-Standard geeicht. Die Überprüfung der gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte erfolgte routinemäßig durch externe und interne Standards mit bekannter Isotopensignatur.

$\delta^{13}\text{C}$ -Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffen

Die im Grundwasser gelösten BTEX und PAK wurden mittels LLE (Kapitel 3.2.1) angereichert und unter folgenden Bedingungen am GC-C-IRMS vermessen.

| | |
|------------------------------|---|
| Massenspektrometer | MAT Delta ^{plus} -XL (FINNIGAN MAT, Bremen) |
| Gaschromatograph | HP 6890 GC |
| Injektor | GERSTEL KAS 4 (Kaltaufgabesystem) |
| Programm Kaltaufgabesystem | 16°C (0 s) → 12°C s ⁻¹ → 300°C (600 s) |
| Injectivolumen | 0,3–5,0 µL (Autoinjektion mit CTC A 200S-Autosampler) |
| Trägergas | Helium |
| Trennsäule | HP-PONA (Länge 60 m, I.D. 0,2 mm, Filmdicke 0,2 µm, HEWLETT PACKARD Company) |
| Temperaturprogramm | 30°C (10 min) → 6°C min ⁻¹ → 245°C → 10°C min ⁻¹ → 280°C (10 min) |
| Oxidationsreaktor | NiO/CuO/Pt (940°C) |
| Datenaufzeichnung/Auswertung | ISODAT TM (FINNIGAN, Bremen) |

 $\delta^{13}\text{C}$ -Bestimmung chlorierter Kohlenwasserstoffe

Im Grundwasser gelöste CE wurden mittels SPME aufkonzentriert (Kapitel 3.2.2) und unter folgenden Bedingungen am GC-C-IRMS vermessen.

| | |
|------------------------------|--|
| Massenspektrometer | MAT Delta ^{plus} -XL (FINNIGAN MAT, Bremen) |
| Gaschromatograph | HP 6890 GC |
| Injektor | GERSTEL KAS 4 (Kaltaufgabesystem) |
| Injectortemperatur | 250°C (PDMS-Faser), 300°C (Carboxen/PDMS-Faser) |
| Injectivweise | Thermodesorption der Analyten im Injektor (SPME) |
| Trägergas | Helium |
| Trennsäule | GS-GasPro (Länge 30 m, I.D. 0,32 mm, J&W Scientific) |
| Temperaturprogramm | 30°C (2 min) → 6°C min ⁻¹ → 220°C (5 min) |
| Oxidationsreaktor | NiO/CuO/Pt (1010°C) |
| Datenaufzeichnung/Auswertung | ISODAT TM (FINNIGAN, Bremen) |

$\delta^2\text{H}$ -Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffen

Für die Bestimmung der $\delta^2\text{H}$ -Werte der im Grundwasser gelösten aromatischen Kohlenwasserstoffe wird das oben beschriebene GC-C-IRMS-System auf den Thermokonversionsmodus (GC-TC-IRMS) umgestellt. Die von der Säule eluierenden Kohlenwasserstoffe werden in einem Hochtemperaturkeramikofen bei 1440°C zu C, CO und H₂ umgesetzt (SESSIONS *et al.*, 1999) und zur Aufzeichnung der Massenspuren m/z 2 und 3 dem Massenspektrometer über ein Splitsystem zugeführt (HILKERT *et al.*, 1999). Die Eichung erfolgt gegen Wasserstoffgas (MESSER, Frankfurt) mit bekannter Isotopensignatur ($\delta^2\text{H} = -208\text{\textperthousand} \pm 5\text{\textperthousand}$). Ein H₃-Korrekturfaktor, der die Bildung von H₃⁺-Ionen in der Ionenquelle berücksichtigt (SESSIONS *et al.*, 2000; SESSIONS *et al.*, 2001), wurde täglich bestimmt.

| | |
|------------------------------|---|
| Massenspektrometer | MAT Delta ^{plus} -XL (FINNIGAN MAT, Bremen) |
| Gaschromatograph | HP 6890 GC |
| Injecteur | GERSTEL KAS 4 (Kaltaufgabesystem) |
| Programm Kaltaufgabesystem | 16°C (0 s) → 12°C s ⁻¹ → 300°C (600 s) |
| Injectivolumen | 1,0–5,0 µL (Autoinjektion mit CTC A 200S-Autosampler) |
| Trägergas | Helium |
| Trennsäule | HP-PONA (Länge 60 m, I.D. 0,2 mm, Filmdicke 0,2 µm, HEWLETT PACKARD Company) |
| Temperaturprogramm | 30°C (10 min) → 6°C min ⁻¹ → 245°C → 10°C min ⁻¹ → 280°C (10 min) |
| Hochtemperaturofen | Al ₂ O ₃ (1440°C) |
| Datenaufzeichnung/Auswertung | ISODAT TM (FINNIGAN, Bremen) |

Untersuchungen zur Richtigkeit und Präzision der Messungen im Thermokonversionsmodus zeigten in gewissen Konzentrationsbereichen eine Abhängigkeit der $\delta^2\text{H}$ -Werte von der in das MS injizierten Analytenmenge. Die mittels GC-TC-IRMS ermittelten $\delta^2\text{H}$ -Signaturen der direkt in *n*-Pentan gelösten aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden für verschiedene Konzentrationen bestimmt und mit dem durch EA-P-IRMS ermittelten $\delta^2\text{H}$ -Wert (Arbeitsgruppe Prof. Dr. Schreier, Universität Würzburg) der reinen Phase verglichen. Wie aus Abbildung 3.8 ersichtlich, stimmen die durch den Elementaranalysator und durch den

Thermokonversionsmodus bestimmten $\delta^2\text{H}$ -Werte erst ab einer stoffspezifischen Mindestmenge an Analyten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Reproduzierbare und präzise Werte wurden für *ortho*-Xylol, *i*-Propylbenzol, Naphthalin und 2-Methylnaphthalin erst ab einer Analytenkonzentration von jeweils 420, 230, 250 und 480 ng bestimmt. Wurden diese Mindestmengen unterschritten, so verschob sich das Isotopenverhältnis zu deutlich leichteren $\delta^2\text{H}$ -Werten. Der gleiche Zusammenhang wurde bei der $\delta^2\text{H}$ -Bestimmung von Benzaldehyd von RUFF *et al.* (2000) beobachtet.

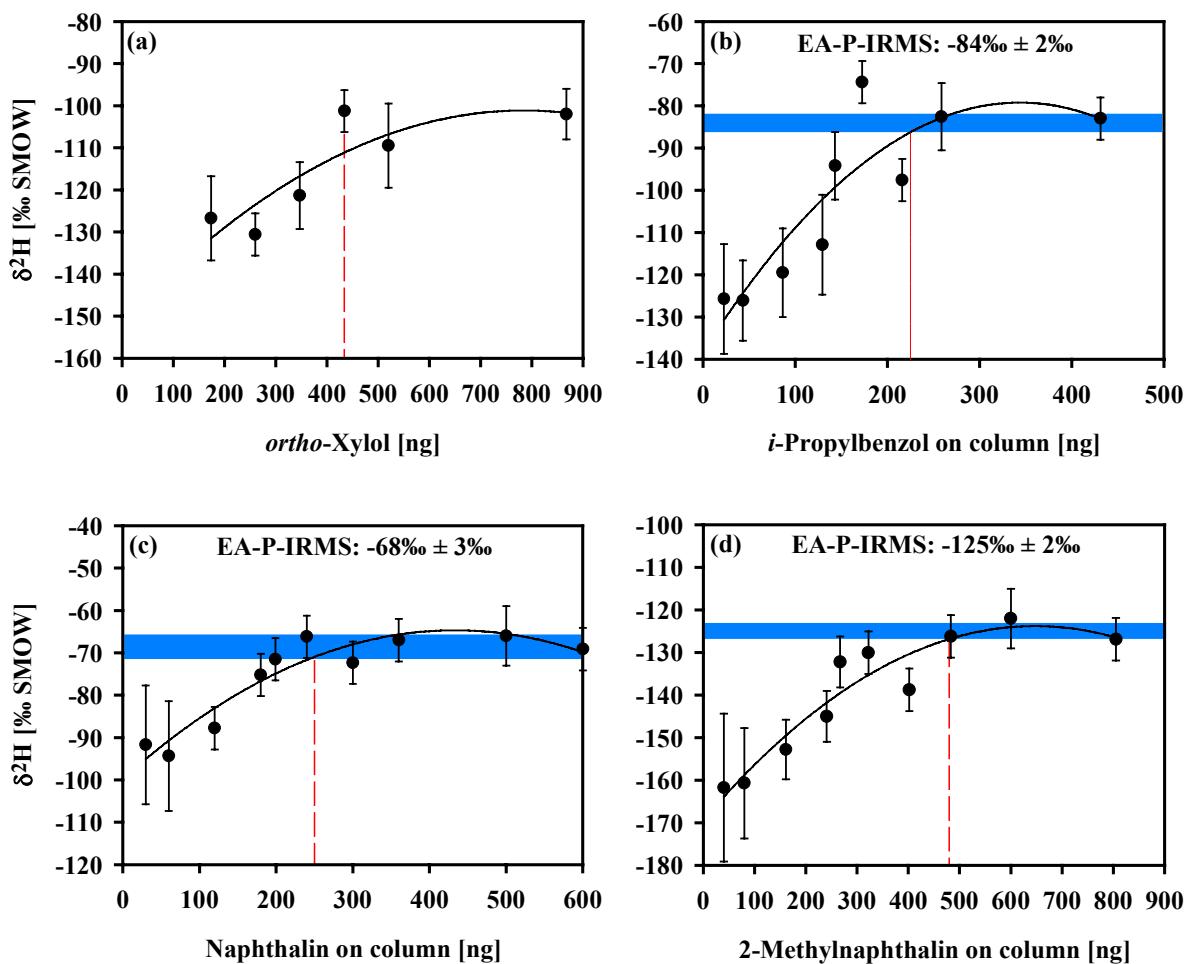


Abbildung 3.8 Abhängigkeit der $\delta^2\text{H}$ -Signatur von der in das GC-TC-IRMS-System injizierten, in *n*-Pentan gelösten Menge an (a) *ortho*-Xylol, (b) *i*-Propylbenzol, (c) Naphthalin und (d) 2-Methylnaphthalin. Der blau unterlegte Bereich kennzeichnet die von der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Schreier (Universität Würzburg) mittels EA-P-IRMS in ihrem Fehlerbereich gemessenen $\delta^2\text{H}$ -Referenzsignaturen. Für *ortho*-Xylol wurde kein Referenzwert bestimmt.

Chemikalien

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen ALDRICH, MERCK und FLUKA in der höchst erhältlichen Reinheitsstufe bezogen. Die zur Extraktion benutzten Lösungsmittel (p.A. Qualität) wurden vor Gebrauch durch Destillation gereinigt.

4 Untersuchungsgebiete

4.1 Testfeld Süd

4.1.1 Lage und historische Erkundung

Das Untersuchungsgebiet „Testfeld Süd“ liegt auf einem ehemaligen Gaswerksstandort im Neckartal bei Stuttgart-Gaisburg. Die natürliche Begrenzung des ca. 600 m langen und zwischen 160 und 400 m breiten Geländes erfolgt im Westen durch einen Talrand und im Osten und Nordosten durch den Neckar (Abbildung 4.1). Zwischen 1875 und 1969 wurde auf dem Gelände des Testfelds Süd Stadtgas aus der Verkokung von Steinkohle hergestellt. Wichtige Nebenprodukte der Gasproduktion waren neben Koks, Teer und Ammoniak insbesondere das Benzol. Ab dem Jahr 1956 erfolgte zur Deckung des permanent steigenden Bedarfs an Stadtgas der zusätzliche Einsatz von Mineralöl. Mit der einsetzenden Umstellung der Energieversorgung von Stadt- auf Erdgas begann 1968 der Abriss der meisten Produktionsanlagen. Heute dient das Werksgelände den Technischen Werken Stuttgart-Gaisburg (TWS) weitgehend als Lager- und Umschlagplatz für geliefertes Erdgas.



Abbildung 4.1 Luftbild des Testfelds Süd. Die weiße Umrandung zeigt das auf der Basis der vorliegenden Konzentrationsverhältnisse und der Störungszonen ausgewählte Arbeitsgebiet.

Die Errichtung des 10 m tief im Untergrund verankerten Flüssiggasspeichers (Abbildung 4.1) sowie zahlreiche Bohrungen im Zentrum des Testfeldes deckten die Präsenz von mehreren

NAPL-Phasen an Basis und/oder Top des Grundwasserleiters auf. Dieser massive Schadstoffaustrag in die Umgebung rührte, neben dem unsachgemäßen Betrieb der Steinkohleverkokung und der damit verbundenen Begleitprozesse, vor allem von der nahezu kompletten Zerstörung der gesamten Produktionsanlagen und Speichergebäude durch Bombenangriffe während des zweiten Weltkrieges her. Auf der Grundlage von vorliegenden Altlastengutachten und der geochemischen Befunde von mehreren im Testfeld tätigen Arbeitsgruppen konnte im Abstrom der Verdachtsfläche eine etwa 280 m lange und etwa 120 m breite, nach Norden gerichtete Kontaminationsfahne kartiert werden (BOCKELMANN, 2001). Hauptbestandteile sind BTEX, PAK und Phenole.

4.1.2 Geologie und Hydrogeologie

Die hydrogeologischen Verhältnisse im Testfeld sind durch einen ausgeprägten Stockwerkbau der beiden erschlossenen Grundwasserleiter gekennzeichnet. Das untere Stockwerk besteht aus Ton- und Mergelsteinen des unteren und mittleren Gipskeupers, dessen einzelne wasserführende Horizonte teilweise im Untersuchungsgebiet ausstreichen (HERFORT *et al.*, 1998). Bei einer Restmächtigkeit des Gipskeupers von ca. 5 bis 17 m liegt die Tiefenlage der Gipskeuper-Tonsteine im Mittel 8,5 m unter der Geländeoberkante. Der im Talbereich überlagernde, teilweise stark durchlässige quartäre Grundwasserleiter besitzt eine Mächtigkeit zwischen 3,4 und 6,1 m und besteht hauptsächlich aus Mittelkies und eingelagerten Anteilen feinkörnigen Materials. Infolge der Überschwemmungsergebnisse des Neckars steht über dem Neckarkies der quartäre Auelehm an. Dieser wird durch anthropogene Auffüllungen aus lehmigem Material, Gipskeuperfragmenten oder Bauschutt überdeckt.

Eine lokale Besonderheit im Zentrum des Testfeldes stellt der in der Sohle des Neckarkieses verankerte Flüssiggasspeicher dar. Sowohl die durch die Stickstoffkühlung verursachte Temperaturniedrigung in den umliegenden Messstellen als auch die reduzierte Aquifermächtigkeit besitzen einen starken Einfluss auf das Transport- und Abbauverhalten der aus den südlichen Kontaminationsquellen stammenden Schadstoffe. Des Weiteren wurde aus dem oberen Muschelkalk aufsteigendes hochmineralisiertes Wasser in den im Quartär verfilterten Messstellen nachgewiesen (EISWIRTH *et al.*, 1998). Diese speziell im Nordosten beobachteten punktuellen Zumischungen beeinflussen die Grundwasserströmung und den Wasserchemismus und könnten nachhaltige Auswirkungen auf den mikrobiologischen Abbau organischer Schadstoffe haben. Zuflüsse von nitrathaltigem Hangwasser aus dem Keupergestein des Talrandes in den Aquifer wurden für die (süd)westlichen Messstellen im Testfeld beobachtet (SCHÄFLE, 1997). Auch hier ist eine Beeinflussung des enzymatischen

Schadstoffabbaus durch die Zumischung von elektronenakzeptorreichem Wasser möglich. Für die im Osten liegenden Messstellen konnte eine Infiltration des Grundwasserleiters mit Neckarwasser nachgewiesen werden. Dagegen kann eine Grundwassererneubildung durch von Niederschlägen herrührenden Zuflüssen aufgrund der flächenhaften Oberflächenversiegelung des Geländes (siehe Abbildung 4.1) weitgehend ausgeschlossen werden. Eine detaillierte Beschreibung der hydrogeologischen Verhältnisse wird an den jeweiligen Stellen in dieser Arbeit, an denen sie für das Verständnis wichtig ist, geliefert.

In Anbetracht der zahlreichen Störungszonen und der vorliegenden Konzentrationsverteilung der Schadstoffe (ANNWEILER, 1999) beschränken sich die Kapitel 5–7 der vorliegenden Arbeit auf den in Abbildung 4.1 markierten Abschnitt des Testfeldes.

4.2 Feldstandort Rheine

Auf dem Gelände des Feldstandorts Rheine (NRW) wurde im Abstrom einer ehemaligen chemischen Wäscherei eine erhebliche Kontamination des Grundwasserleiters mit PCE als Hauptkontaminante (ca. $16000 \mu\text{g L}^{-1}$) festgestellt. Daraufhin wurde im Rahmen eines Pilotprojektes im Juni 1998 eine Reaktionswand (Durchmesser zwischen 60 und 88 cm) als überschnittene Bohrpfahlwand quer zur Grundwasserfließrichtung in der Mitte der Schadstofffahne installiert und 6 m unter Flur in den Grundwasserstauer eingebunden (Abbildung 4.2; EBERT *et al.*, 2003).

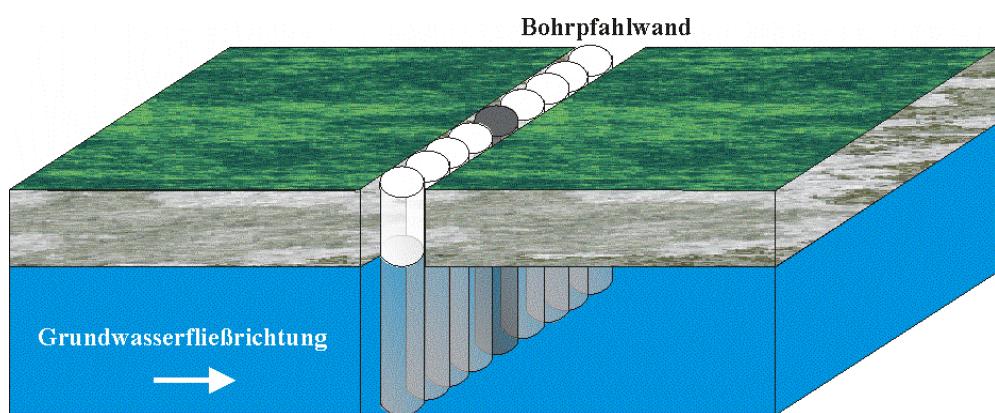


Abbildung 4.2 Die am Standort Rheine aus Bohrpfahlwänden bestehende kontinuierliche Reaktionswand.

Das Grundwasser strömt über die gesamte Breite der Wand durch das reaktive Material. Zwecks Vergleichs der Wirksamkeit verschiedener reaktiver Materialien wurden zwei Sektionen der Reaktionswand mit unterschiedlichen Materialien verfüllt. Wie aus Abbildung 4.3 zu ersehen ist, besteht ein 12,5 m langer Abschnitt aus Eisenschwamm und ein

10 m langer Abschnitt aus einer Mischung aus Perlkies und 33 Gewichtsprozent Graugusseisengranulat. Die Füllung der Bohrpfähle mit reaktivem Material erfolgte bis zu einer Höhe von 3,5 m und überstieg die mittlere Aquifermächtigkeit von 3 m. Die hydraulische Trennung der beiden Abschnitte der Reaktionswand erfolgte durch einen mit Beton gefüllten Bohrpfahl. Eine aus jeweils drei voll verfilterten Messstellen bestehende Monitoringtransekte ermöglichte für beide Wandabschnitte die Überprüfung der Reduktionseffizienz. An- und Abstrompegel wurden in ca. 2,5 m Entfernung von der Reaktionswand eingerichtet. Der dritte im Rahmen dieser Arbeit beprobte Beobachtungspegel befindet sich im unmittelbaren Anstrombereich der Wand (siehe Anhang A.3).

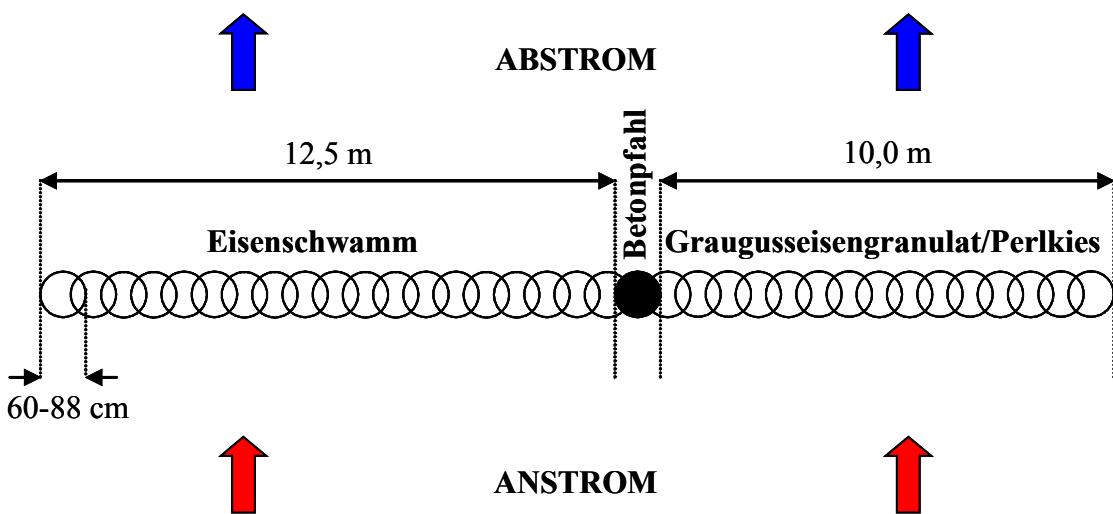


Abbildung 4.3 Aufbau und Abmessungen der aus überschnittenen Bohrpfahlwänden bestehenden Reaktionswand (modifiziert nach EBERT *et al.*, 1999a).

Combined $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ monitoring of in situ biodegradation of aromatic hydrocarbons in a contaminated aquifer

In Geochemical Processes in Soil and Groundwater,
Measurement - Modelling - Upscaling,
pp. 169-181

Steinbach A. and Michaelis W.

5.1 Introduction

Petroleum hydrocarbons are involved in major industrial processes. Consequently, their extraction, transport and refinement lead inevitably to the entry into the groundwater. In particular the light aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, ethylbenzene, and the xylenes (BTEX) are of major concern. In the vadose zone these highly mobile compounds percolate vertically downward until they reach the groundwater table, where they form a contaminant plume in groundwater flow direction.

Due to various performance limitations of other commonly applied remedial technologies natural attenuation has recently received increased attention (WIEDEMEIER *et al.*, 1999). But for its acceptance it is essential to predict the fate of contaminants and to differentiate between destructive (biodegradation) and nondestructive (dispersion, sorption, volatilisation and dilution) attenuation processes. Instead of destroying, the latter processes only transfer contaminants from one medium to another or just cause dilution. Attempts to assess the biodegradation potential in aquifers actually encompass the measurement of contaminants, their metabolites formed, and the geochemical indicators of biodegradation activity. Although these approaches provide important information, the difficulty of assessing the extent of biodegradation in heterogeneous subsurface environments still exists.

Recent studies on compound specific isotope analysis (CSIA) have shown that isotope fractionation is a powerful new tool to trace biodegradation of hydrocarbons (MECKENSTOCK *et al.*, 1999; WARD *et al.*, 2000; HUNKELER *et al.*, 2001a; MANCINI *et al.*, 2002; STEINBACH *et al.*, 2004). The method relies on the preferential reaction of the lighter isotope (^1H , ^{12}C) during biodegradation, leading to an enrichment of the heavier isotope (^2H , ^{13}C) in the nondegraded residual hydrocarbon fraction. As described in the Rayleigh equation

$$\ln \left[\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_t}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_0} \right] = \left(\frac{1}{\alpha_C} - 1 \right) \ln f \quad (5-1)$$

the isotopic fractionation can be related to the remaining fraction f of the reactant via the fractionation factor α_C . $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_t$ is the isotopic composition at any value of f and $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_0$ is the isotopic composition at the beginning of the reaction ($f = 1$). Provided that the fractionation factor and the variation in the isotopic composition of the substrate is known,

this correlation allows to estimate the extent of microbial degradation (SHERWOOD LOLLAR *et al.*, 2001). However, the application presumes the absence of abiotic fractionation processes, a constant fractionation factor for different redox conditions and a unique source in a roughly closed system. Toluene degradation studies with four distinct toluene-degrading bacterial strains grown in batch cultures revealed that the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratio of the residual toluene fraction increased significantly with decreasing concentration, providing similar kinetic fractionation factors α_{C} for varying redox conditions. In control experiments with aquifer material no carbon isotope fractionation from soil-hydrocarbon interactions, like sorption or other physical processes, were observed (MECKENSTOCK *et al.*, 1999). This suggests that isotope fractionation during biodegradation can be used to identify the microbial degradation, independent of nonfractionating, abiotic processes.

Combined specific carbon and hydrogen isotope analyses were applied to assess intrinsic biodegradation in the aquifer of a former manufactured gas plant heavily contaminated with monocyclic, heterocyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons. In the present study a sensitive method for the determination of stable carbon and hydrogen isotope ratios of various hydrocarbons in the ppb range was developed, and the occurrence and magnitude of carbon and hydrogen isotope fractionation due to biodegradation was evaluated in relation to natural attenuation processes.

5.2 Method

5.2.1 Test site

The study site is a former manufactured gas plant located in a Quaternary valley in the southwest of Germany. Coal gasification was performed between 1875 and 1969. Multiple spills during the manufacturing process and the destruction during World War II led to a wide spread contamination all over the site. Consequently, nonaqueous phase liquids could be detected in many parts of the aquifer. Hydrogeology is highly heterogeneous and preferential streamlines could be observed. A more detailed site description is given elsewhere (HERFORT, 2000).

This study focuses on the contaminant plume in the north-west of the test site (Figure 5.1) with mono-, hetero- and polycyclic aromatic hydrocarbons as the main contaminants. Decreasing concentrations, the highly negative redox potential and a considerable sulfate depletion (EISWIRTH *et al.*, 1998) along the groundwater flow path point to significant microbiological degradation activity.

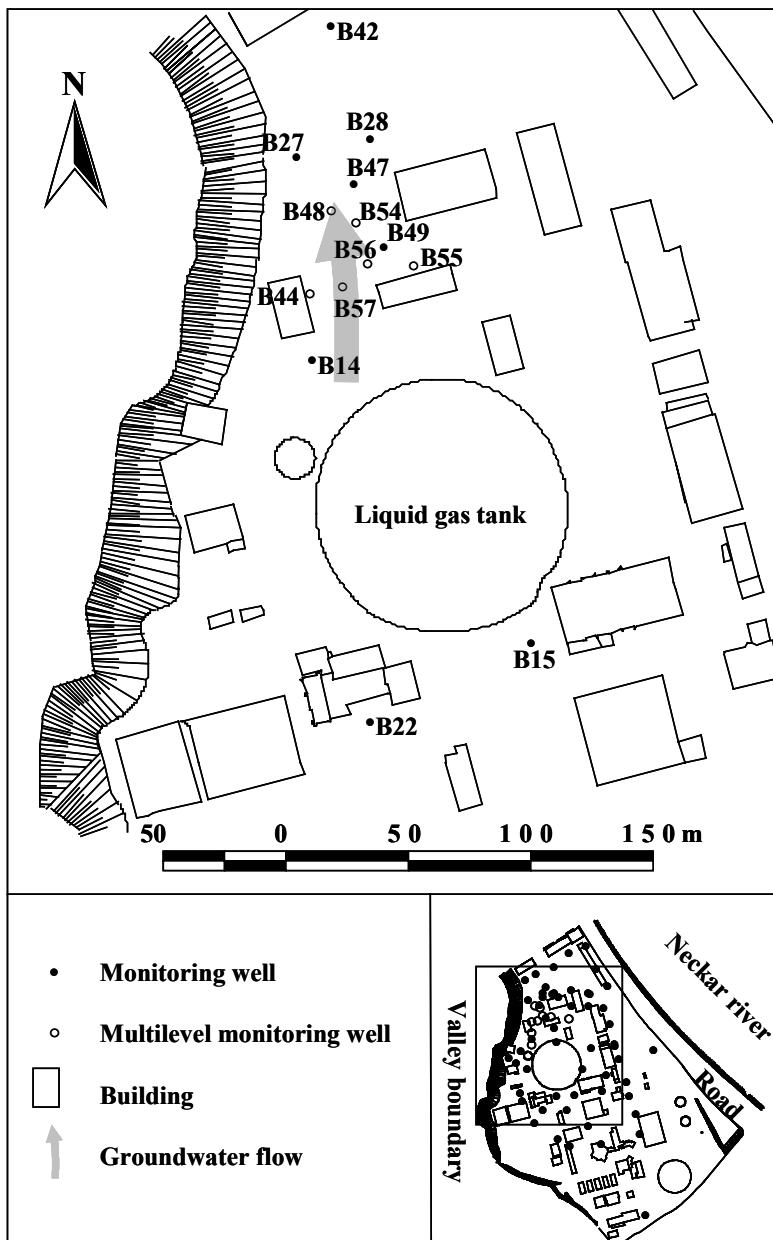


Figure 5.1 Map of the former manufactured gas plant site showing the sampled groundwater wells.

5.2.2 Sampling methods

Groundwater was sampled with submersible electrical and peristaltic pumps. During sampling, temperature, pH, redox potential and electric conductivity were monitored. After the well had been purged at least once and constant field parameters could be measured samples were filled into glass bottles (0.1-1.0 L) and were immediately extracted with *n*-pentane. Perdeuterated phenanthrene (10 mg L⁻¹) was applied as an internal standard (IS) for carbon isotope measurements, and various *n*-alkanes (300-600 mg L⁻¹) were used as IS for hydrogen isotope analyses. Preconcentration of the hydrocarbons in downgradient samples

was achieved by extracting large water volumes (1.0 L) with small *n*-pentane volumes (0.5-1.0 mL). A microseparator facilitated the *n*-pentane separation. Reduced copper was added to the *n*-pentane extract to remove elemental sulfur.

5.2.3 Compound specific isotope analysis

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratios of the extracted aromatic hydrocarbons were measured using a gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry (GC-C-IRMS) system. In this technique a HP 6890 gas chromatograph is connected to a combustion furnace ($\text{CuO}/\text{NiO}/\text{Pt}$, 940°C). Water was removed via a Nafion® membrane. The isotopic composition of the purified carbon dioxide (atomic masses of 45 for $^{13}\text{CO}_2$ and 44 for $^{12}\text{CO}_2$) is continuously analysed using a FINNIGAN MAT Delta^{plus}-XL mass spectrometer. Differences in isotopic composition are expressed in terms of the conventional delta notation ($\delta^{13}\text{C}$), giving the per mil (‰) deviation of the isotope ratio of the sample relative to the Vienna PeeDee Belemnite (VPDB) standard

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \cdot 1000 \quad (5-2)$$

where R_{sample} is the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of the corresponding aromatic hydrocarbon and R_{standard} is the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of the standard reference material.

Hydrogen isotope measurements were performed using a gas chromatography-thermo conversion-isotope ratio mass spectrometry (GC-TC-IRMS) system. The effluent from the chromatographic system was transferred to a ceramic tube (Al_2O_3) held at 1440°C, where the hydrocarbons were quantitatively converted to graphite, CO and H₂ gas (HILKERT *et al.*, 1999). The Delta^{plus}-XL mass spectrometer simultaneously recorded the masses 2 ($^1\text{H}^1\text{H}$) and 3 ($^1\text{H}^2\text{H}$), correcting automatically for contributions of H₃⁺ ions. Hydrogen isotope data are reported using the conventional $\delta^2\text{H}$ notation

$$\delta^2\text{H} = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \cdot 1000 \quad (5-3)$$

where R_{sample} and R_{standard} are the $^2\text{H}/^1\text{H}$ isotope ratios corresponding to the sample and the conventional standard mean ocean water (SMOW), respectively.

For both carbon and hydrogen isotope analyses aliquots of 0.5-5.0 µL samples were injected splitless at 16°C in a cooled injection system with subsequent heating to 300°C at a rate of

12°C s⁻¹ with a final holding time of 10 min. Separation was achieved on a fused silica capillary column (50 m × 0.20 mm i.d., HP-PONA). The following oven temperature program was used: 30°C for 10 min, 6°C min⁻¹ to 245°C, 10°C min⁻¹ to 280°C, 280°C for 10 min. The reproducibility and accuracy of the CSIA was evaluated routinely using isotopic standards with known carbon and hydrogen isotopic composition. Additionally, phenanthrene *d*₁₀ for carbon isotope analysis and three alkanes (*n*-octane, *n*-nonadecane, and *n*-docosane) for hydrogen isotope analysis were added to the samples to provide a further data control. The applied liquid-liquid extraction technique with *n*-pentane provided accurate, reproducible and linear relationships for isotopic results in the investigated concentration range.

5.3 Results

5.3.1 Carbon isotopes

Samples from the wells adjacent to the liquid gas tank (B22, B15, B14) reveal the highest concentrations of dissolved *ortho*-xylene (1324, 1107 and 579 µg L⁻¹) and the least enriched δ¹³C signatures (-24.2, -25.3 and -25.3‰) of the site, emphasising their source character. The liquid gas tank (10 m deep) is constituting a perturbation for the groundwater flow and prevents an evaluation of the contaminant plume originating from the southern source areas. Therefore, the following study considers the indicated downgradient wells of well B14 (Figure 5.1).

In the investigated area the highly complex hydrogeology and the unclear contamination situation obviates the definition of a well-defined transect representing the plume centreline. Hence, in a first approximation concentration and isotope data are plotted without considering the respective well position within the plume.

During the migration along the groundwater passage some investigated aromatic hydrocarbons reveal a pronounced concentration decrease without changing their isotopic composition. For instance, 1-methylnaphthalene concentrations declined from 1004 µg L⁻¹ in well B14 to 32 µg L⁻¹ in well B54 while the carbon isotope ratios remained almost constant at -24.0‰ (Figure 5.2a). In contrast, the concentration decrease of 2-methylnaphthalene between B14 (822 µg L⁻¹) and B48 (12 µg L⁻¹) was accompanied by a ¹³C enrichment of 4.0‰ (Figure 5.2b). The *ortho*-xylene isomer migrated slightly further in the aquifer than the methylnaphthalenes. Concentrations decreased along the groundwater flow path from 579 µg L⁻¹ at well B14 to 2 µg L⁻¹ at well B27 (Figure 5.3). The carbon isotope ratio changed from -25.3‰ to -13.6‰, exhibiting an increase in δ¹³C of 11.7‰. Other compounds such as

toluene and the coeluting *para*-, and *meta*-xylene (not presented) became enriched in ^{13}C by 10.5‰ and 11.7‰, respectively (STEINBACH *et al.*, 2004).

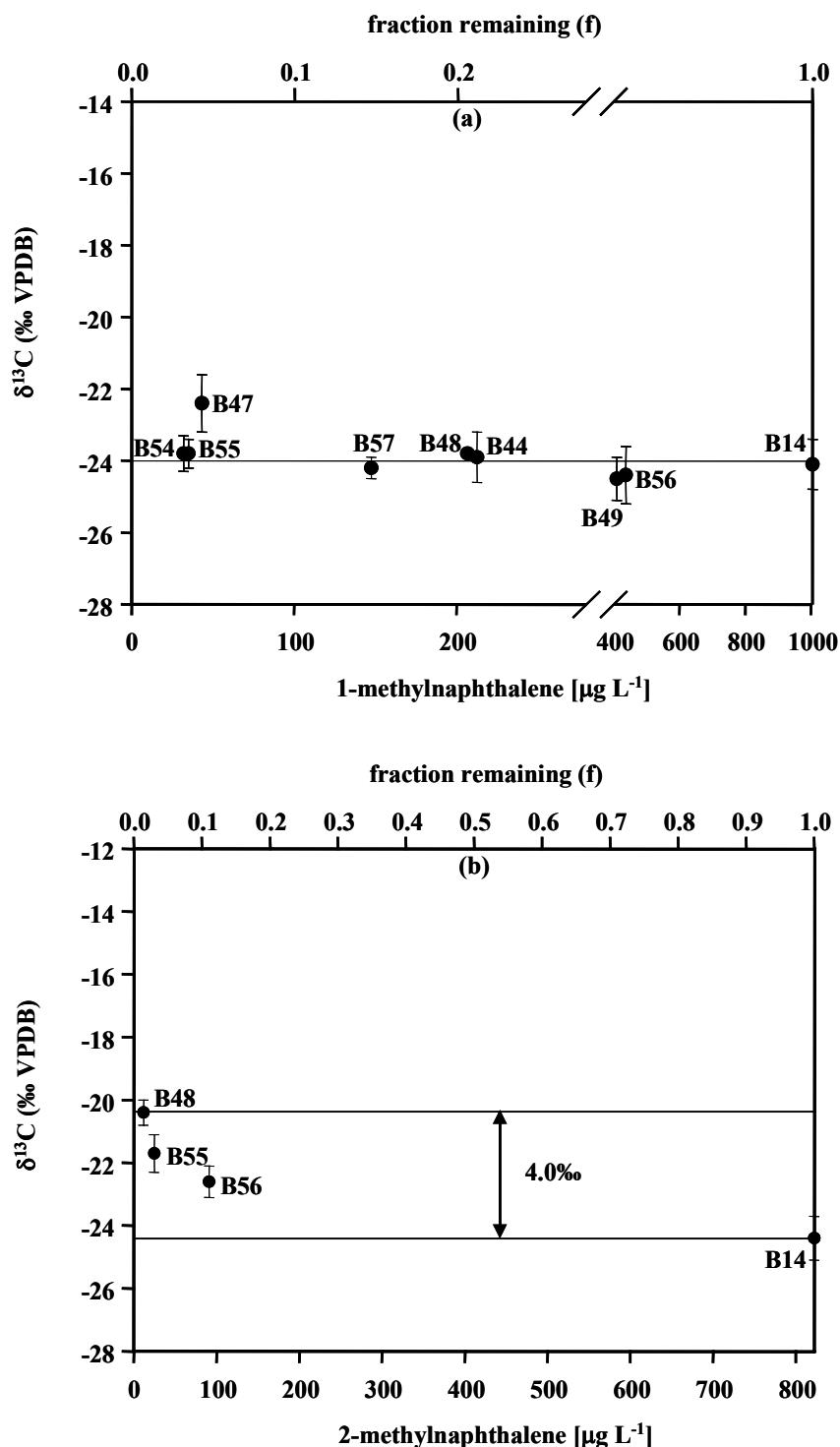


Figure 5.2 Stable carbon isotope values ($\delta^{13}\text{C}$ in ‰) versus concentrations of (a) dissolved 1-methylnaphthalene and (b) dissolved 2-methylnaphthalene (top axis indicates the remaining methylnaphthalene fraction).

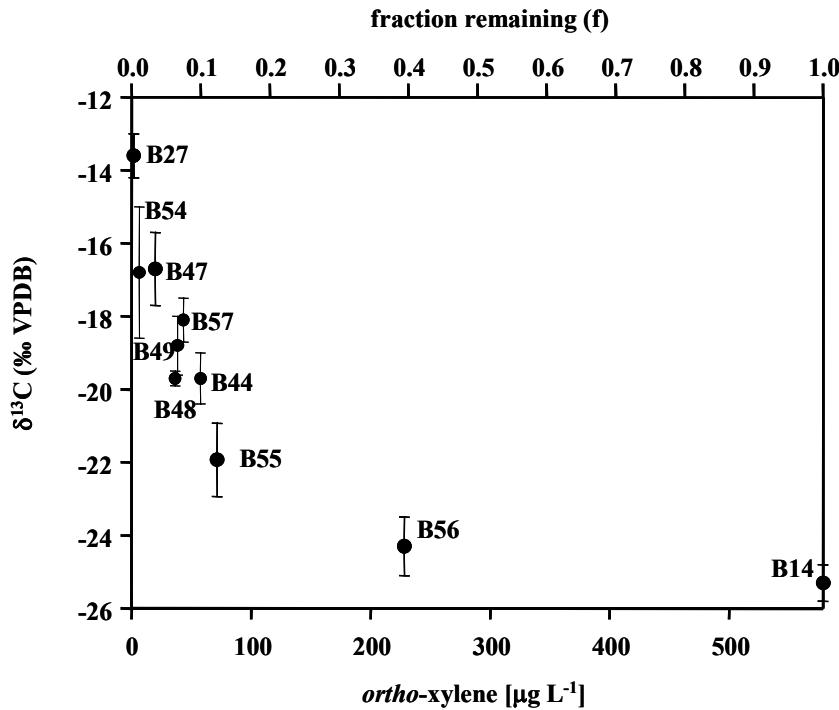


Figure 5.3 Stable carbon isotope values ($\delta^{13}\text{C}$ in ‰) versus concentration of the dissolved *ortho*-xylene isomer (top axis indicates the remaining *ortho*-xylene fraction).

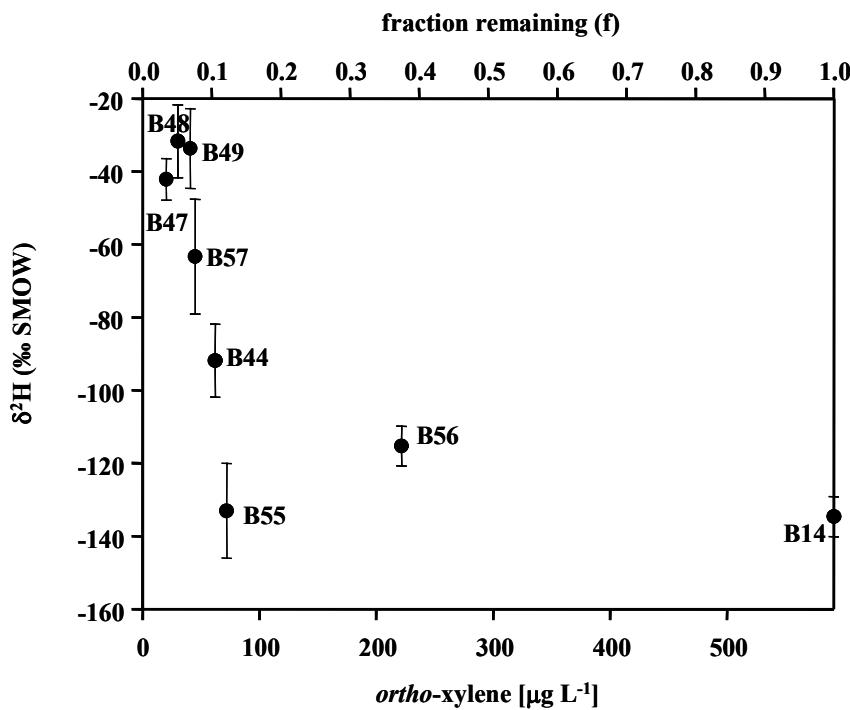


Figure 5.4 Stable hydrogen isotope values ($\delta^2\text{H}$ in ‰) versus concentration of the dissolved *ortho*-xylene isomer (top axis indicates the remaining *ortho*-xylene fraction).

5.3.2 Hydrogen isotopes

The relatively negative $\delta^2\text{H}$ value of -135‰ observed in groundwater samples of well B14 supports the source character already anticipated by the $\delta^{13}\text{C}$ values. With decreasing concentrations an isotopic ^2H enrichment (103‰) in the residual, nondegraded *ortho*-xylene was observed (Figure 5.4). The concentrations of toluene and 2-methylnaphthalene in the aquifer beyond well B56 were too low for providing reproducible hydrogen isotope data.

5.4 Discussion

The conservative behaviour of the majority of the investigated aromatic hydrocarbons, illustrated by means of the 1-methylnaphthalene isomer, points to the fact that neither soil hydrocarbon interaction nor biodegradation cause an isotope fractionation in the aquifer. This finding is consistent with data from other studies (MARIOTTI *et al.*, 1988; HARRINGTON *et al.*, 1999; MECKENSTOCK *et al.*, 1999; SLATER *et al.*, 1999; SLATER *et al.*, 2000), supporting the assumption that nondestructive natural attenuation processes do not change the isotope ratio within reproducibility limits. In contrast, 2-methylnaphthalene, which is supposed to exhibit a similar behaviour in the subsurface environment like 1-methylnaphthalene, displays a carbon isotope fractionation. With decreasing concentrations the residual 2-methylnaphthalene fraction is enriched in ^{13}C by 4.0‰, indicating that the degradation rate for molecules containing the light isotopes is slightly faster than that of compounds containing the heavy isotopes. ANNWEILER *et al.* (2000a) showed that during the anaerobic degradation of 2-methylnaphthalene by a sulfate reducing enrichment culture fumarate is added to the methyl group in a first activation step. But very little information exists on the anaerobic biodegradation of 1-methylnaphthalene and to date a fumarate addition has not been observed. However, biodegradation for this compound cannot be excluded, since the steep concentration decrease along the flow path cannot be explained solely by abiotic attenuation processes. Consequently, the lack of fractionation during the concentration decrease of the 1-methylnaphthalene points to a different degradation mechanism.

The observed isotopic ^{13}C (Figure 5.2b and 5.3) and ^2H enrichment (Figure 5.4) along the groundwater flow path provide evidence of biodegradation for 2-methylnaphthalene and *ortho*-xylene. For a more detailed illustration of the contaminant behaviour the Rayleigh model (Eq. (5-1)) is applied. The resulting plots (Figure 5.5) demonstrate a significant correlation between isotope signatures and concentrations.

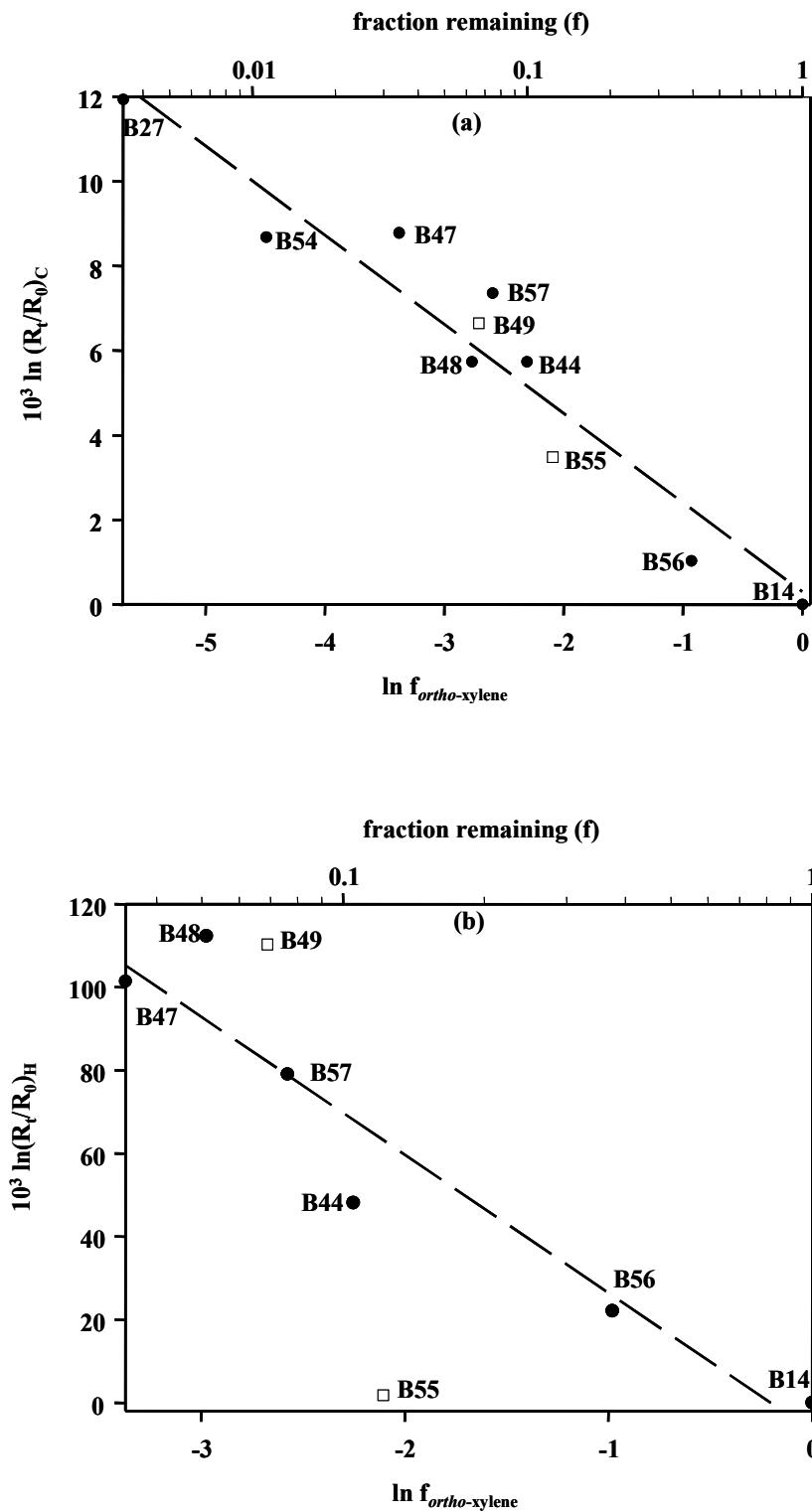


Figure 5.5 Rayleigh models for the (a) carbon and (b) hydrogen isotope fractionation for the dissolved *ortho*-xylene isomer. The plots represent the isotope enrichment $10^3 \ln(R_t/R_0)$ versus the nondegraded *ortho*-xylene fraction ($\ln f$) according to Eq. (5-1). For wells B55 and B49 (open squares) a hydraulic connection with the other wells (filled circles) could not be confirmed.

However, there are some striking deviations. Samples from well B56, although located downstream of the wells B44 and B57, reveal a higher concentration of *ortho*-xylene.

Moreover, the isotope values for *ortho*-xylene show a depletion in ^{13}C (Figure 5.5a) and ^2H (Figure 5.5b) compared to wells B44 and B57. Obviously the influence of an additional source of marginally biodegraded *ortho*-xylene accounts for the shifts observed in the application of the Rayleigh model. This finding conflicts with the assumption of closed system conditions and thus obviates the quantitative assessment of biodegradation in this area. However, between wells B44 and B47 dilution and mixing processes could be largely excluded (STEINBACH *et al.*, 2004), indicating that the observed concentration decrease for *ortho*-xylene (66%) is nearly exclusively due to biodegradation.

Stable hydrogen isotope analysis as an additional tool not only substantiates the results of the carbon isotope study but also provides useful additional information. For example in the Rayleigh plot for the hydrogen isotopes of *ortho*-xylene (Figure 5.5b) data of well B55 deviate from the general trend, whereas carbon isotope fractionation (Figure 5.5a) lies in the expected linearity of the Rayleigh plot. *Ortho*-xylene in wells B14 and B55 exhibits similar $\delta^2\text{H}$ values (-135‰ and -133‰, respectively) though the observed ^{13}C enrichment at well B55 (-21.9‰) relative to well B14 (-25.3‰) points to an advanced biodegradation. A possible explanation for this behaviour is that well B55 is a downgradient well of an additional northern source area with a more negative $\delta^2\text{H}$ than that observed at well B14. It can be assumed that *ortho*-xylene in well B55 is not derived from the supposed source well B14. This finding could only be recognised by analysis of the hydrogen isotopes and would not have been detected by consideration of the carbon isotopes alone.

5.5 Conclusions

The results of this study suggest that isotope fractionation provide excellent evidence for biodegradation of aromatic hydrocarbons in the field. In zones where mixing and dilution processes can be excluded a quantitative assessment of biodegradation can be given. The example of well B55 illustrates that combined analyses of carbon and hydrogen isotopes may be a more promising approach to discriminate between different contaminant plumes than only measuring carbon isotopes.

5.6 Acknowledgements

We acknowledge financial support from the DFG. The measurements of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ of our standards by Siegmund Ertl and Peter Schreier (Universität Würzburg) are gratefully acknowledged. We thank the two anonymous reviewers for constructive comments, which improved the quality of the paper.

**Hydrogen and carbon isotope fractionation during anaerobic
biodegradation of aromatic hydrocarbons - a field study**

Environmental Science and Technology

in press

Steinbach A., Seifert R., Annweiler E., and Michaelis W.

6.1 Abstract

The aquifer of a former manufactured gas plant site, highly contaminated by dissolved monocyclic, heterocyclic, and polycyclic aromatic hydrocarbons, was studied to evaluate the applicability of carbon and hydrogen isotope fractionation to prove ongoing biodegradation of these compounds even in complex aquifer settings. The loss of toluene, *o*-xylene, *p*, *m*-xylene, and 2-methylnaphthalene was accompanied by a considerable carbon isotope fractionation. Additionally, a strong ^2H enrichment in residual *o*-xylene was detected. All isotope fractionations observed could be related to established biochemical degradation mechanisms, each involving a C-H bond cleavage in the rate-determining step. In contrast, other compounds such as 1-methylnaphthalene, methylbenzofuran, and acenaphthene exhibited a uniform stable carbon isotope composition. However, a decrease in concentration for these compounds was observed in the flowpath of the aquifer. High threshold concentrations of acenaphthene downgradient indicate that this contaminant is, if at all, only marginally biodegraded. Detailed analyses of xylenes provided support that compound specific isotope analyses and subsequent application of the Rayleigh model may provide a valuable basis to distinguish between different biodegradation mechanisms as well as dissolution processes in heterogeneous aquifers.

6.2 Introduction

Groundwater contamination with aromatic hydrocarbons is a widespread environmental problem. Major contributions arise from leaking underground storage tanks and pipelines, accidental spills, inappropriate disposal techniques, and industrial discharges (CHRISTENSEN *et al.*, 1994; CONRAD *et al.*, 1999; DAVIS *et al.*, 1999; AHEL and TEPIC, 2000). Due to the lack of efficient, cost-effective active remediation technologies, passive remediation strategies have emerged as promising alternatives (WIEDEMEIER *et al.*, 1999). Already in 1993 the National Research Council's Committee on in situ bioremediation concluded that intrinsic bioremediation is a scientifically valid and technically feasible method (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1993). Recently, the natural attenuation (NA) concept gained increasing attention (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 2000). Besides intrinsic bioremediation, NA includes natural abiotic processes (volatilization, dilution, dispersion, and sorption) that reduce the concentration of dissolved contaminants in a groundwater plume. NA was considered as a remediation strategy for a steadily growing number of polluted sites and contaminants. However, a crucial drawback to the widespread acceptance of NA is the difficulty to provide

evidence that decreasing contaminant concentrations in groundwater truly result from destructive (biodegradation) rather than from nondestructive processes. At present, quantification of biodegradation relies on a broad basis of hydrogeological, geochemical and microbiological data. The main difficulties are to establish accurate mass balances of contaminants, electron donors and end products in heterogeneous groundwater systems.

Compound specific isotope analysis provides a powerful tool to assess in situ biodegradation rates in aquifers. The two elements in hydrocarbons with their stable isotopes (^{13}C , ^{12}C ; ^2H , ^1H) allow a combination of isotopic studies which can enhance the understanding of biodegradation in field studies. Bonds involving the heavier isotopes are more difficult to break. Consequently, bonds in hydrocarbons consisting of the lighter isotopes are degraded preferentially and cause an enrichment of the heavier isotopes in the residual, nondegraded substrate, while the product is depleted in the heavy isotopes. This shift in the isotope ratios is denoted as isotope fractionation. The preferential use of the lighter ^{12}C isotope has been shown for multiple biochemical reactions, for example the bacterial formation (GAMES *et al.*, 1978) and oxidation (COLEMAN *et al.*, 1981) of methane. Recent laboratory and field studies have illustrated, that microbial degradation can lead to carbon isotope fractionation also for compounds of higher molecular mass such as alkanes (STAHL, 1980), chlorinated ethenes (HUNKELER *et al.*, 1999; SHERWOOD LOLLAR *et al.*, 1999; SLATER *et al.*, 2001), methyl *tert*-butyl ether (MTBE; HUNKELER *et al.*, 2001b; GRAY *et al.*, 2002; KOLHATKAR *et al.*, 2002), and some aromatic hydrocarbons (AHAD *et al.*, 2000; WILKES *et al.*, 2000; PETER *et al.*, 2003). In contrast, abiotic nondegrading processes such as sorption (HARRINGTON *et al.*, 1999; SLATER *et al.*, 2000), dispersion, dilution (MARIOTTI *et al.*, 1988), and volatilization (HUANG *et al.*, 1999; SLATER *et al.*, 1999) do not change the isotope ratio within reproducibility limits. Therefore, isotope fractionation can be used to distinguish biodegradation in the aquifer from nondestructive processes.

Improvements in the sensitivity of isotope ratio mass spectrometers facilitated the investigation of carbon isotope signatures at very low concentrations and, moreover, the on-line analysis of $^2\text{H}/^1\text{H}$ isotope ratios for individual compounds. Recent laboratory studies showed that the biodegradation of benzene (MANCINI *et al.*, 2003), toluene (WARD *et al.*, 2000; MORASCH *et al.*, 2001), and MTBE (GRAY *et al.*, 2002) involves large hydrogen isotope effects. However, the applicability of combined carbon and hydrogen isotope analyses in field studies has rarely been tested for aromatic hydrocarbons (MANCINI *et al.*, 2002).

The major objective of the present study was to evaluate the occurrence and magnitude of carbon and hydrogen isotope fractionation during biodegradation of aromatic hydrocarbons at a field site. Observed isotope fractionations were analysed with regard to established biochemical degradation mechanisms. The second objective was to test if $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ values have the potential to elucidate the interaction of biodegradation, dilution, and dissolution processes in a highly heterogeneous aquifer. To meet these objectives, data of *o*-xylene were interpreted by using a Rayleigh distillation model.

6.3 Materials and methods

6.3.1 Field site

The investigated former manufactured gas plant site is located in the Neckar Valley near Stuttgart in the south-west of Germany. The site is limited by Triassic hills in the west and the river Neckar in the east (Figure 6.1). Between 1875 and 1969, town gas was produced by coal gasification. During this period soil and groundwater was contaminated by leaking tar pits, pipelines, and storage tanks and accidental spills as well as by a severe destruction during the end of World War II. Consequently, various nonaqueous phase liquids (NAPL) still persist in the subsurface and continue to leach into the through-flowing groundwater. The replacement of the produced town gas by natural gas was completed in 1974 when the old production facilities were destructed and a subsurface gas storage tank for liquid gas was built.

The ca. 3.5 m thick Quaternary aquifer consists mainly of gravels and sands with interbedded layers of sand and silt leading to heterogeneous geochemical and hydraulic properties. The groundwater table is generally between 2 and 4 m below ground surface. The average hydraulic conductivity at the site determined by pumping tests is $2.5 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$, and the effective porosities vary between 0.06 and 0.37 (HERFORT, 2000). The groundwater flow direction is from south to north/north-west with flow velocities between 4.2 and 2.0 m d^{-1} (BÖSEL *et al.*, 2000). The average transmissivity is $9 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and the hydraulic gradient ranges between 0.036% and 1% (ZAMIFIRESCU, 2000).

The field site is equipped with a network of conventional groundwater monitoring wells (125-150 mm i.d.) that are fully screened within the Quaternary aquifer and multilevel groundwater monitoring wells which are equipped with a multilevel packer system (150 mm i.d., vertical spacing between 50 and 100 cm; SCHIRMER *et al.*, 1995). The major zones of contamination by mono- and polyaromatic hydrocarbons (MAH and PAH) as well as

oxygen-containing heterocyclic aromatic compounds were determined around the former tar pits (well B15 and B22) and the benzene distillery (B49).

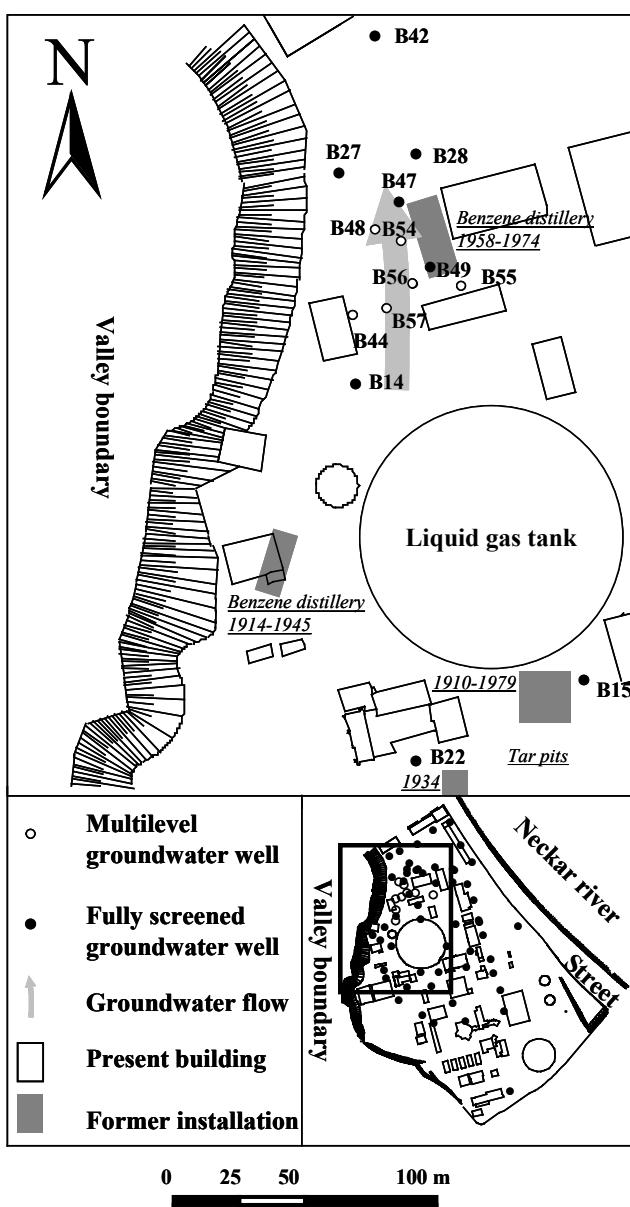


Figure 6.1 Map of the former manufactured gas plant site with the wells in the anaerobic part of the plume providing concentrations generally above the detection limit of carbon isotope analysis (enlarged section). Locations of former sources of contamination are indicated by filled rectangles.

6.3.2 Chemicals

All used chemicals were of analytical grade or the highest available purity. Individual aromatic hydrocarbons, alkanes, and perdeuterated standards were obtained from SUPELCO, (Bellefonte, PA) and SIGMA ALDRICH GmbH, (Steinheim, Germany). Solvents were purchased from MERCK KGaA, (Darmstadt, Germany).

6.3.3 Groundwater sampling and extraction

Groundwater samples were taken in November 2000 ($\delta^{13}\text{C}$) and March 2001 ($\delta^2\text{H}$) from fully screened groundwater wells using submersible electrical pumps (CONRAD BWV 01, Hamburg, Germany) with Tygon tubing CR (R-1000; CARL ROTH GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Germany). Peristaltic pumps (WATSON MARLOW, Falmouth, England) were used for multilevel groundwater wells. Depending on the sampling depth, pumping rates varied between 10 and 18 L min⁻¹ for the submersible pumps and 1 and 5 L min⁻¹ for the peristaltic pumps. The Tygon® tubing was connected to an in-line flow cell and the field parameters temperature, pH, redox potential (WTW pH 91; WTW GmbH & Co. KG, Weilheim, Germany), and specific conductivity (WTW LF 91; WTW GmbH & Co. KG, Weilheim, Germany) were registered. After the wells had been purged at least with one well volume and all the measured parameters reached constant values, samples were taken, spiked with internal standards, and immediately extracted with *n*-pentane (liquid-liquid extraction, LLE) for 30 min on an overhead mixer (HEIDOLPH Instruments, Schwabach, Germany). Phenanthrene d_{10} (10 mg L⁻¹) was applied as the internal standard for carbon isotope measurements; *n*-octane (600 mg L⁻¹) and *n*-nonadecane (400 mg L⁻¹) were used as internal standards for hydrogen isotope analyses. Since low contaminant concentrations in the groundwater required the extraction of a large water volume (1000 mL) with a very small *n*-pentane volume (0.5-1 mL), a microseparator for the recovery of the *n*-pentane phase was used. Reduced copper was added to the *n*-pentane extract to remove elemental sulfur. Samples were stored at -30°C in the dark until analysis. The relative standard uncertainty of the concentration measurement was ±10%.

6.3.4 Gas chromatography (GC) and GC-mass spectrometry (GC-MS)

Identification of aromatic hydrocarbons was based on mass spectra and retention times of authentic standards. Gas chromatographic analyses of solvent extracts were performed on a GC-6000 Vega Series 2 (CARLO ERBA Instruments, Milan, Italy) equipped with a fused silica capillary column (DB-5, 50 m length, 0.32 mm i.d., 0.25 µm film thickness, J&W Scientific, USA) and a flame ionization detector. The temperature program was 40°C (10 min isothermal), 40-240°C (4°C min⁻¹), 240-280°C (10°C min⁻¹), and 280°C (10 min isothermal). Hydrogen was used as carrier gas. The injection mode was on column. GC-MS measurements were performed with a HP 6890 GC (HEWLETT PACKARD Company, Wilmington, DE) coupled to the MS (Quattro II, MICROMASS, U.K.) using a 30 m capillary column (DB-5, 0.32 mm i.d., 0.25 µm film thickness, J&W Scientific, USA) with helium as the carrier gas.

The temperature program was the same as for the GC analyses. MS conditions were as follows: ionization mode, electron impact; ionization energy, 70 eV; emission current, 200 µA. The source temperature was 250°C, and the mass range covered *m/z* 50 to 400.

6.3.5 Compound specific isotope analysis

Carbon isotope ratios were determined by gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry (GC-C-IRMS). The system consists of a HP 6890 GC connected via a combustion unit (combustion interface; FINNIGAN, Bremen, Germany) to a FINNIGAN MAT Delta^{plus}-XL mass spectrometer (FINNIGAN, Bremen, Germany). Aliquots of 0.5–5 µL of the *n*-pentane extracts were injected in splitless mode at 16°C in a cooled injection system (CIS 4; GERSTEL, Muelheim, Germany) with subsequent heating to 300°C at a rate of 12°C s⁻¹ with a final holding time of 10 min. Baseline separation of most of the aromatic hydrocarbons was achieved on a 50 m fused silica column (HP-PONA, 0.25 mm i.d., 0.5 µm film thickness, HEWLETT PACKARD Co.) with helium as the carrier gas. The GC temperature program was 30°C for 10 min, 6°C min⁻¹ to 245°C, 10°C min⁻¹ to 280°C, 280°C for 10 min. The separated aromatic hydrocarbons and helium carrier gas eluting from the column were carried via deactivated fused silica capillary tubing to the combustion furnace, where they were successively oxidised to CO₂ and H₂O. After water separation the effluent stream was transferred on-line via an open split to the mass spectrometer (MERRIT *et al.*, 1995). For isotopic standardization, CO₂ reference gas (MESSER, Frankfurt, Germany) with a known isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -22.2\text{\textperthousand} \pm 0.2\text{\textperthousand}$) was automatically introduced into the mass spectrometer in a series of pulses at the beginning and the end of each analysis. Isotopic values of the individual aromatic hydrocarbons are reported in the delta notation ($\delta^{13}\text{C}$) in per mil (‰) units referenced to VPDB (Vienna Peepee Belemnite).

Hydrogen isotope ratios were determined by using a gas chromatography-thermoconversion-isotope ratio mass spectrometry (GC-TC-IRMS) system. After the chromatographic separation, the eluting compounds pass through an alumina tube, which is heated to 1440°C to quantitatively convert organic hydrogen to H₂ (BURGOYNE and HAYES, 1998). The H₂ gas is then introduced into the FINNIGAN MAT Delta^{plus}-XL mass spectrometer simultaneously recording the masses 2 (¹H¹H) and 3 (¹H²H). Since the formation of H₃⁺ ions contributes to the mass-3 signal, a correction factor was determined daily. Samples were run against external H₂ isotopic standards (MESSER, Frankfurt, Germany) with a known isotopic composition

($\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}} = -208\text{\textperthousand} \pm 5\text{\textperthousand}$). The hydrogen isotope ratio is expressed in the delta notation ($\delta^2\text{H}$) in per mil (‰) units referenced to VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water).

The parameters of the cooled injection system and of the GC were identical to those used for carbon isotope determination.

Assessing reproducibility and accuracy

$\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ values of selected MAH and PAH standards after *n*-pentane extraction were identical to those analysed after direct dissolution in *n*-pentane without extraction. HÖR *et al.* (2001) reported negligible hydrogen isotope fractionation during the LLE of 2-hexenal and 2-hexenol with *n*-pentane, and DEMPSTER *et al.* (1997) did not observe any significant carbon isotope fractionation during the LLE of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX) with *n*-pentane.

The GC-C-IRMS system was checked with a mixture of 15 *n*-alkanes (available from A. Schimmelmann, Biogeochemical Laboratories, Indiana University; USA) with known carbon and hydrogen isotopic composition. Additionally, phenanthrene d_{10} (-24.4‰) for carbon isotope analysis and two alkanes (*n*-octane, -91‰; *n*-nonadecane, -51‰) for hydrogen isotope analysis were added to the samples to provide a further control of data quality. Due to the dependence of stable isotope signatures on the amount of injected sample, the concentration range providing accurate and reproducible data had to be determined for each individual compound. A series of experiments with MAH and PAH standards of known isotopic composition revealed that for reliable hydrogen isotope measurements, approximately 200-400 ng (signal areas ≥ 2.5 Vs) of the individual compound was required. The accuracy and precision of $\delta^2\text{H}$ determinations was between 4 and 15‰. For stable carbon isotopes, the same procedure revealed that for reproducible and accurate measurements, peak areas in the range of 0.3-50 Vs are needed. Accordingly, the *n*-pentane/sample ratio and the injection volumes (0.3-5 ml) were varied to produce the required signal areas. Compound concentrations of $2 \mu\text{g L}^{-1}$ produced signal areas of approximately 0.35 Vs and resulted in standard deviations between 0.6 and 2‰.

6.3.6 Rayleigh calculations

Isotope fractionation during biodegradation can be quantified using the Rayleigh model. If the advancement of the reaction is depicted as the fraction f of substrate remaining, then the classical equation of Rayleigh is expressed as

$$\ln\left(\frac{R_t}{R_0}\right) = (\alpha - 1)\ln f \quad (6-1)$$

where R_t and R_0 represent the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios at any value of f and at $f = 1$, respectively (MARIOTTI *et al.*, 1981; CLARK and FRITZ, 1997). The isotopic fractionation factor α can be determined by using linear regression based on Eq. (6-1) and is indicated as an enrichment factor ε (in ‰) that is related to the fractionation factor α by

$$\varepsilon = (\alpha - 1) \cdot 1000. \quad (6-2)$$

6.4 Results

Concentrations of dissolved MAHs (benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes, propylbenzenes, and trimethylbenzenes) and PAHs (including heterocyclic aromatic compounds) are illustrated in Figure 6.2a-b. The hot spots of the contamination are located close to well B15 with up to 20 mg L^{-1} for the MAHs and around well B22 and B15 with up to 32 mg L^{-1} for the PAHs. Along the groundwater flow path a pronounced concentration decrease was observed. While the concentration of the MAHs dropped below the detection limit beyond wells B27 and B28, the PAHs migrate until the northern boundary of the site. Local variations of the contaminant concentration probably point to the occurrence of additional entries (B14, B56, B49) or infiltration with pristine water (B12, B27) from the adjacent hills. These assumptions agree with the location of the former benzene distillery near well B49 (Figure 6.1), NAPL of different composition present in waters from wells B14, B15, B22, B49, B55, and B56 (ZAMFIRESCU and GRATHWOHL, 2001), and the enhanced nitrate and oxygen concentrations in wells B12 and B27 (SCHÄFLE, 1997).

The redox potential E_h increased along the groundwater flow path from -350 mV in the south of the site (B22) to -100 mV in well B42 mirroring anaerobic conditions for the entire investigated part of the plume (Figure 6.2c).

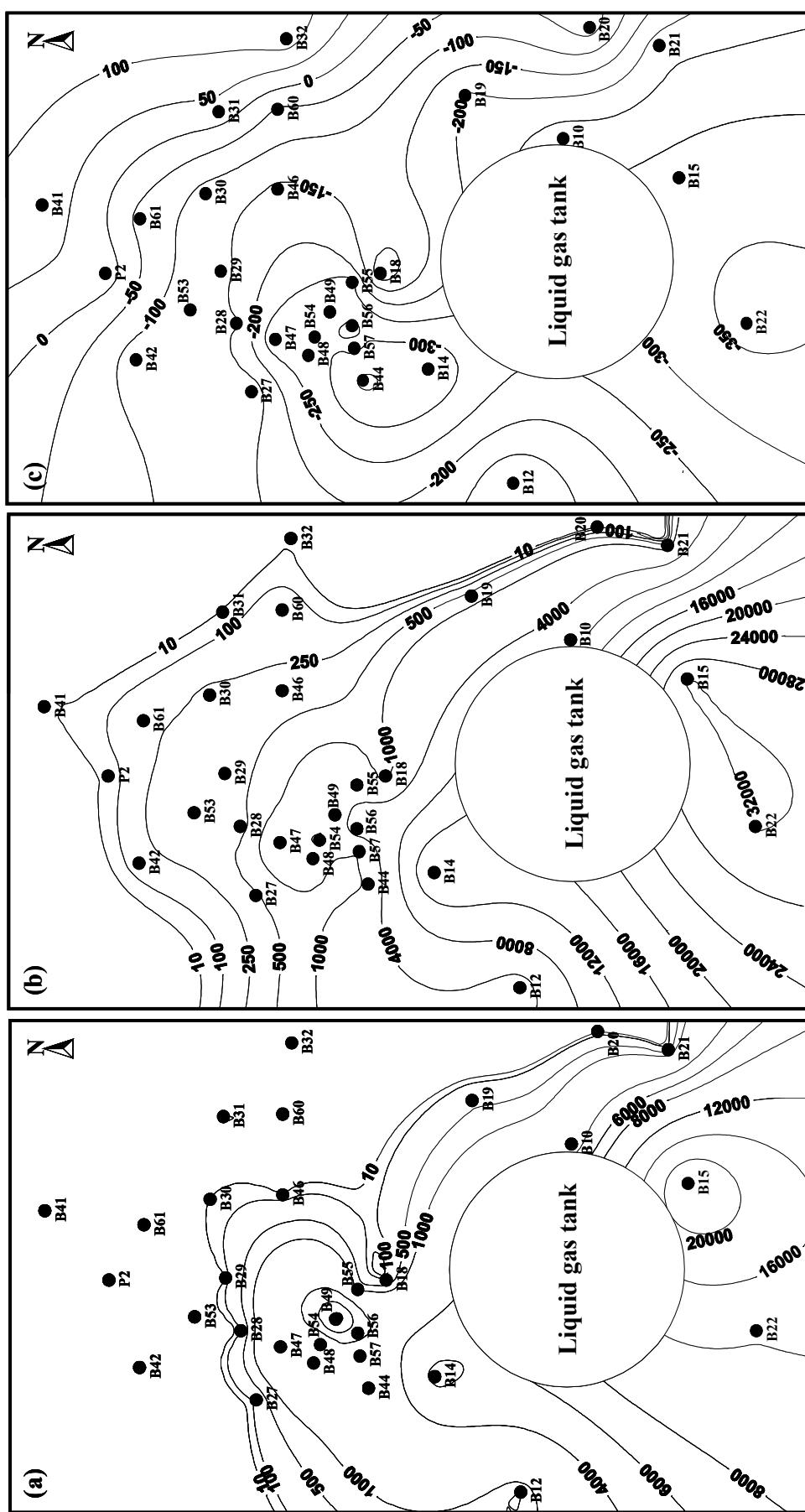


Figure 6.2 Map of the study site showing contour lines of (a) total dissolved MAH concentrations in $\mu\text{g L}^{-1}$ (benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes, propylbenzenes, and trimethylbenzenes), (b) total dissolved PAH concentrations in $\mu\text{g L}^{-1}$ (PAHs and polycyclic heterocyclic compounds), and (c) the redox potential E_h in mV. Contour lines were calculated by applying the kriging algorithm (Surfer 7.0 for Windows) to the groundwater data of the illustrated wells.

6.4.1 Carbon isotopes

The concentration of characteristic hydrocarbons and their corresponding $\delta^{13}\text{C}$ values are depicted in Table 6.1 and in Figure 6.3.

Table 6.1 Concentrations and stable carbon isotope signatures ($\delta^{13}\text{C}$) of selected aromatic hydrocarbons for groundwater samples at the site taken in November 2000.

| monitoring well | 1-methylnaphthalene | | methylbenzofuran ^{a)} | | acenaphthene | |
|-----------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| | conen. ($\mu\text{g L}^{-1}$) | $\delta^{13}\text{C}$ (‰ VPDB) | conen. ($\mu\text{g L}^{-1}$) | $\delta^{13}\text{C}$ (‰ VPDB) | conen. ($\mu\text{g L}^{-1}$) | $\delta^{13}\text{C}$ (‰ VPDB) |
| B14 | 1004 ± 120 | -24.1 ± 0.7 | 179 ± 19 | -19.8 ± 0.5 | 482 ± 45 | -23.6 ± 0.6 |
| B15 | 958 ± 94 | -23.4 ± 1.8 | 489 ± 48 | -20.7 ± 1.9 | 920 ± 92 | -22.7 ± 1.4 |
| B22 | 421 ± 35 | -24.1 ± 1.5 | 226 ± 18 | -20.4 ± 1.4 | 582 ± 51 | -23.3 ± 1.6 |
| B27 | - | < d.l. | 62 ± 6 | -20.4 ± 0.3 | 211 ± 17 | -24.4 ± 0.3 |
| B28 | - | < d.l. | 30 ± 4 | -20.7 ± 0.8 | 181 ± 18 | -24.5 ± 0.8 |
| B42 | - | < d.l. | 3 ± 1 | -20.4 ± 1.1 | 148 ± 10 | -23.7 ± 0.3 |
| B44 | 213 ± 18 | -23.9 ± 0.7 | 84 ± 7 | -20.3 ± 0.8 | 214 ± 17 | -23.7 ± 0.3 |
| B47 | 43 ± 6 | -22.4 ± 0.8 | 169 ± 15 | -20.7 ± 0.5 | 400 ± 33 | -24.0 ± 0.5 |
| B48 | 207 ± 21 | -23.8 ± 0.3 | 206 ± 22 | -20.8 ± 0.6 | 463 ± 42 | -24.0 ± 0.3 |
| B49 | 410 ± 45 | -24.5 ± 0.6 | 146 ± 14 | -20.6 ± 0.7 | 541 ± 46 | -23.7 ± 0.3 |
| B54 | 32 ± 2 | -23.8 ± 0.5 | 137 ± 11 | -21.0 ± 0.4 | 278 ± 25 | -23.7 ± 0.9 |
| B55 | 35 ± 4 | -23.8 ± 0.4 | 37 ± 5 | -20.4 ± 0.3 | 522 ± 44 | -24.0 ± 0.3 |
| B56 | 437 ± 46 | -24.4 ± 0.8 | 149 ± 11 | -19.8 ± 0.8 | 495 ± 45 | -23.6 ± 0.3 |
| B57 | 148 ± 12 | -24.2 ± 0.3 | 99 ± 8 | -21.0 ± 0.4 | 193 ± 19 | -23.8 ± 0.3 |

a) isomer not identified.

< d.l. below detection limit for isotope analysis.

- not detected.

Groundwaters from wells B22, B15, and B14 reveal the highest concentrations of dissolved toluene, *o*-xylene, *p*, *m*-xylene (coeluting pair of *p* and *m*-xylene) and 2-methylnaphthalene and the lowest $\delta^{13}\text{C}$ values found in samples of the site (Table 6.2) and thus can be regarded as source wells.

Table 6.2 Stable carbon ($\delta^{13}\text{C}$) and hydrogen ($\delta^2\text{H}$) isotope signatures of selected aromatic hydrocarbons for groundwater samples taken from the monitoring wells B14, B15 and B22.

| Compound | B14 | | B15 | | B22 | |
|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| | $\delta^2\text{H}$ (‰ SMOW) | $\delta^{13}\text{C}$ (‰ VPDB) | $\delta^2\text{H}$ (‰ SMOW) | $\delta^{13}\text{C}$ (‰ VPDB) | $\delta^2\text{H}$ (‰ SMOW) | $\delta^{13}\text{C}$ (‰ VPDB) |
| toluene | -143 ± 15 | -24.9 ± 1.0 | -104 ± 10 | -25.3 ± 0.3 | -157 ± 4 | -24.8 ± 0.5 |
| <i>o</i> -xylene | -135 ± 6 | -25.3 ± 0.5 | -95 ± 6 | -25.3 ± 0.3 | -111 ± 9 | -24.2 ± 0.7 |
| <i>p</i> , <i>m</i> -xylene | -141 ± 9 | -24.1 ± 0.7 | -121 ± 5 | -25.0 ± 0.3 | -137 ± 5 | -23.8 ± 0.5 |
| 2-methylnaphthalene | -74 ± 10 | -24.4 ± 0.7 | -87 ± 5 | -23.5 ± 0.3 | -65 ± 6 | -22.7 ± 1.6 |

The presence of a 10 m deep liquid gas tank (ca. 100 m diameter) downstream of wells B15 and B22 significantly reduces the aquifer thickness and thus seriously complicates the groundwater flow conditions (HERFORT, 2000). Hence, we focused on the area downgradient of well B14.

The concentration of toluene decreased from $1050 \mu\text{g L}^{-1}$ to $16 \mu\text{g L}^{-1}$ between wells B14 and B48 (Figure 6.3a). Concomitantly, the carbon isotope ratio in residual toluene increased by $10.5\text{\textperthousand}$ from $-24.9\text{\textperthousand}$ to $-14.4\text{\textperthousand}$. The concentration of *o*-xylene changed from $579 \mu\text{g L}^{-1}$ (B14) to $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (B27) and dropped below the detection limit beyond well B27 (Figure 6.3b). The carbon isotope ratio in *o*-xylene increased from $-25.3\text{\textperthousand}$ (B14) to $-13.6\text{\textperthousand}$ (B27). The concentration decline of *p, m*-xylene from $1014 \mu\text{g L}^{-1}$ (B14) to $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (B28) was accompanied by a carbon isotope shift of $10.5\text{\textperthousand}$ (Figure 6.3c). 2-Methylnaphthalene concentrations declined from $822 \mu\text{g L}^{-1}$ (B14) to $12 \mu\text{g L}^{-1}$ (B48; Figure 6.3d). In contrast to toluene and the xylenes, the carbon isotope shift was only $4.0\text{\textperthousand}$ between wells B14 and B48.

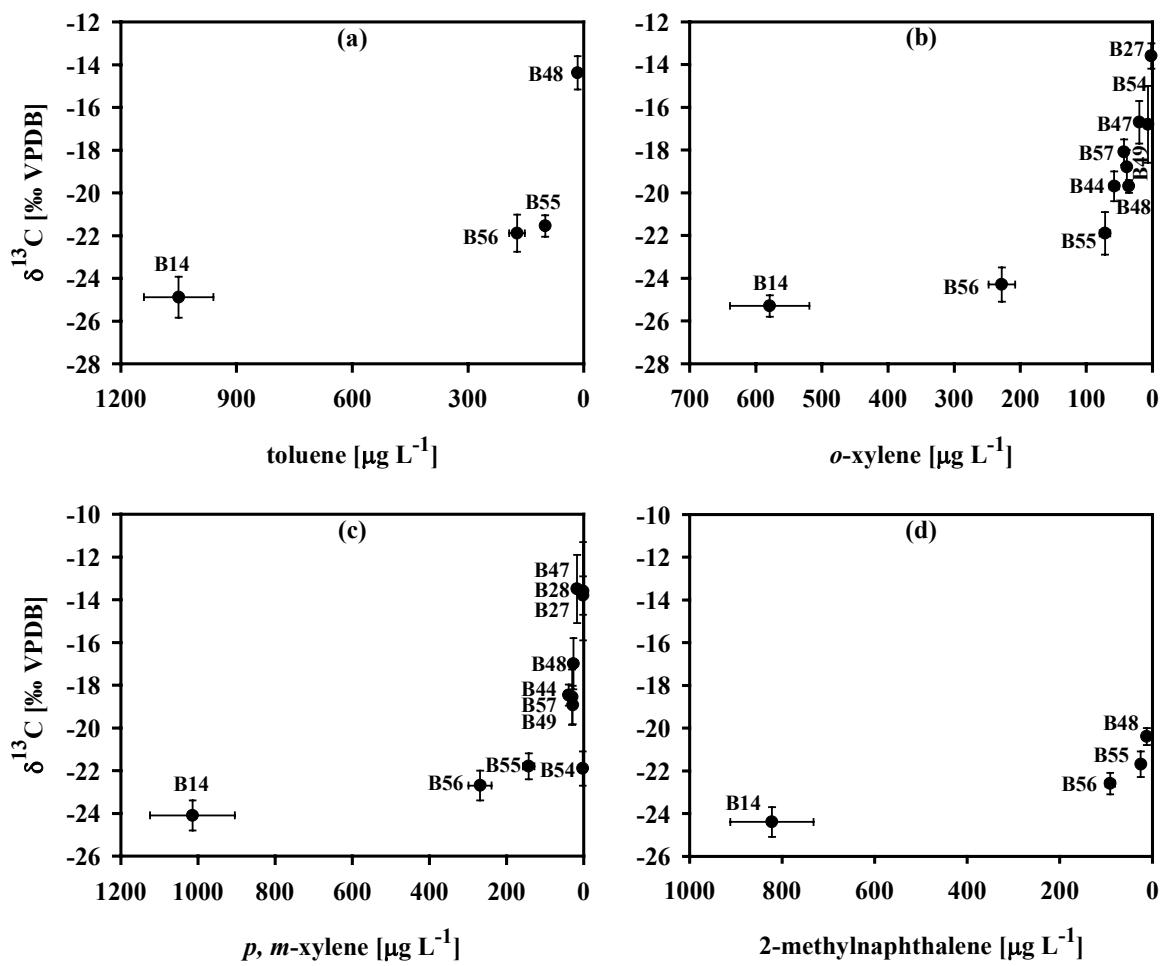


Figure 6.3 $\delta^{13}\text{C}$ values (in ‰) versus concentration ($\mu\text{g L}^{-1}$) of (a) toluene, (b) *o*-xylene, (c) *p, m*-xylene, and (d) 2-methylnaphthalene. For *p, m*-xylene, total concentration and isotope data are reported. Error bars represent standard deviations of 2 (concentrations) and of 6 ($\delta^{13}\text{C}$) replicates, respectively.

Though 1-methylnaphthalene showed a strong concentration decrease, its isotopic signature remained nearly constant at about $-24.0\text{\textperthousand}$ (Table 6.1). Methylbenzofuran (isomer not identified) and acenaphthene could be observed in all investigated groundwater samples and

showed an almost constant isotopic signature of -20.0‰ and -24.0‰, respectively (Table 6.1). δ¹³C signatures of other compounds, like propylbenzenes, isomers of trimethylbenzene, methylindane, methylbenzothiophene, dibenzofuran, and fluorine revealed the same conservative behaviour (not shown).

6.4.2 Hydrogen isotopes

The relatively constant groundwater flow directions (HERFORT, 2000) and the age of the contamination point to the fact that the plume obviously has reached steady-state conditions (ZAMIFIRESCU, 2000). This conclusion is supported by randomly revised contaminant concentrations determined in March 2001, which coincided well with the concentration measurements of November 2000. Assuming temporally constant concentrations at the site, δ²H values from the march sampling campaign were plotted against the concentrations measured in November.

Toluene revealed a δ²H of -143‰ at B14 and reached a δ²H value of -112‰ in B56. Beyond B56, concentrations were already below the detection limit for hydrogen isotope analyses. The hydrogen isotope signature of *o*-xylene strongly increased from -135‰ (B14) to -32‰ (B48; Figure 6.4). Chromatographic interferences prevented the assessment of the hydrogen isotope signatures of *p*, *m*-xylene downgradient from well B14. δ²H values of 2-methylnaphthalene were -74‰ in well B14 and -79‰ in well B56. Beyond this well concentrations were again below the detection limit. While the basis of δ²H values of methylbenzofuran allowed no detailed conclusions, other compounds such as acenaphthene and 1-methylnaphthalene exhibited no significant ²H enrichment.

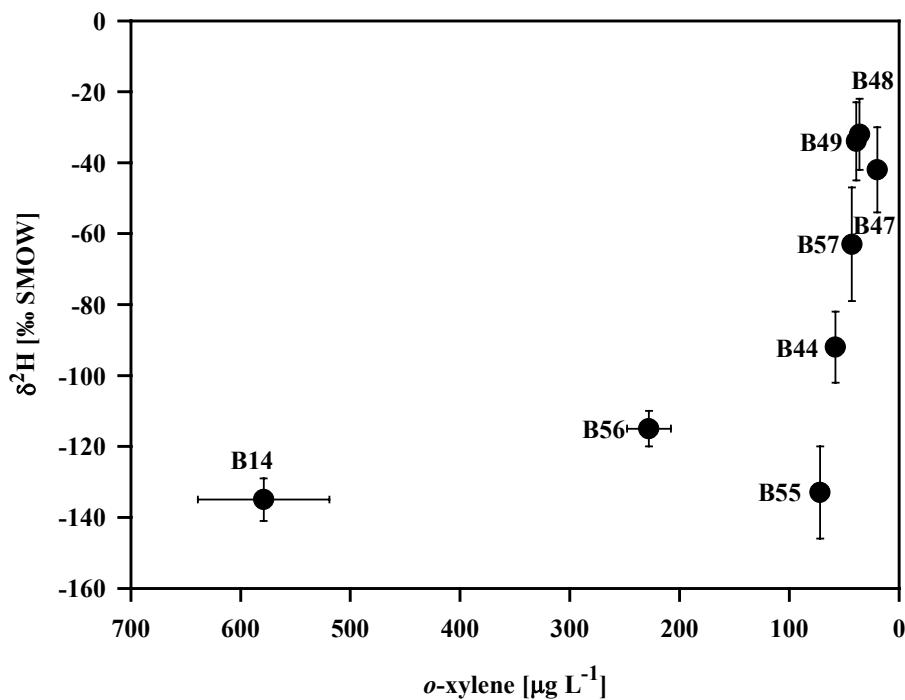


Figure 6.4 $\delta^2\text{H}$ values (in ‰) versus concentration ($\mu\text{g L}^{-1}$) of *o*-xylene. Error bars represent standard deviations of 2 (concentrations) and of 6 ($\delta^2\text{H}$) replicates, respectively.

In summary, concentration decreases of the compounds 2-methylnaphthalene, *o*-xylene, *p*, *m*-xylene and toluene were accompanied by a significant carbon isotope fractionation. *o*-Xylene furthermore showed a significant ^2H enrichment in the residual fraction. Hence, the application of combined carbon and hydrogen isotope analysis within the Rayleigh model focused on *o*-xylene.

6.5 Discussion

6.5.1 Isotopic fractionation

The occurrence of an isotope effect in the rate-determining step is considered as a prerequisite for isotopic fractionation. A strong primary kinetic isotope effect with respect to an element occurs if in the rate-limiting step a bond containing this element is formed or broken (HUNKELER *et al.*, 2003). Additionally, weaker, secondary isotope effects are observed when the element in question is adjacent to the bond that is broken or formed (HUNKELER *et al.*, 2001b; GRAY *et al.*, 2002; KOLHATKAR *et al.*, 2002). In a former study we found that under sulfate-reducing conditions 2-methylnaphthalene is activated by fumarate addition to the methyl group, which includes a preceding C-H bond breakage in the rate-limiting step (ANNWEILER *et al.*, 2000a). Consistently, in our study biodegradation of 2-methylnaphthalene was associated with a carbon isotope fractionation (Figure 6.3d). Similarly, we observed a significant ^{13}C enrichment during the biodegradation of toluene (Figure 6.3a), *o*-xylene (Figure 6.3b), and *p, m*-xylene (Figure 6.3c). Probably these fractionations were also caused by a C-H bond cleavage (KRIEGER *et al.*, 1999) during the enzymatic attack of fumarate on the methyl group(s) of both, toluene and xylenes (BIEGERT *et al.*, 1996; BELLER and SPORMANN, 1997a; BELLER, 2000; BELLER and EDWARDS, 2000). This conclusion is also supported by the large ^2H enrichment in the residual *o*-xylene fraction (Figure 6.4). Conversely, we did not observe any resolvable isotope fractionation for the concentration decrease of 1-methylnaphthalene (Table 6.1). Either 1-methylnaphthalene was not biodegraded or the degradation was not initiated by benzylsuccinate synthase with a corresponding preliminary C-H bond scission in the rate-determining step. For several reasons the latter possibility is favoured: (1) 1-methylnaphthalene displayed a concentration decrease similar to 2-methylnaphthalene, that apparently was biodegraded. (2) In several studies biodegradation of 1-methylnaphthalene under anaerobic conditions was observed (SHARAK GENTHNER *et al.*, 1997; ROTHERMICH *et al.*, 2002). (3) To our knowledge, the addition of fumarate to the methyl group of 1-methylnaphthalene in the rate-determining step could not be demonstrated by laboratory studies. Due to additional entries (B49) and the slow concentration decrease along the groundwater flow path, acenaphthene could be detected in significant concentrations ($148 \mu\text{g L}^{-1}$) until the northern boundary of the site (B42). This finding agrees with the frequently observed resistance of 3-ring PAH to anaerobic biodegradation (ARONSON and HOWARD, 1997). The lack of an observable isotope effect in these samples (Table 6.1) may also be explained by the

fact that particularly for the small enrichment factors expected for large molecules (HARRINGTON *et al.*, 1999), significant isotopic shifts can only be detected when a large percentage of the contaminant is degraded.

Although we observed a pronounced concentration decrease for methylbenzofuran from 489 to 3 µg L⁻¹, derivatives of benzofuran, containing a ring-ether bond, are considered to be recalcitrant in anaerobic groundwaters (ROCKNE and STRAND, 1998; ZAMFIRESCU and GRATHWOHL, 2001). At this point, we can only conclude that the data for both acenaphthene and methylbenzofuran are consistent with either no biodegradation, or no observable isotope effect associated with biodegradation. However, further laboratory studies, elucidating the biochemical degradation pathways are needed at this point.

6.5.2 Biodegradation, dilution, and dissolution processes in the Rayleigh model

The application of the Rayleigh model can lead to a successful evaluation of biodegradation in field studies. If other processes, like dissolution from NAPL or dilution, are involved, the typical Rayleigh behaviour is not detected. Concentration and isotope data of several wells (Figure 6.5, field site well numbers in brackets) either show a strong Rayleigh behaviour or suggest major influences from other processes than biodegradation. Biodegradation is associated with decreasing concentrations ($\ln f$ is shifted to more negative values) as well as increasing R_t values [$10^3 \ln(R_t/R_0)$ is increasing] resulting in the indicated shift (Figure 6.5a). In contrast, concurrent dissolution from NAPL (with identical isotope signature as the presumed source) shows a trend toward the original $\delta^{13}\text{C}$ value [$10^3 \ln(R_t/R_0)$ is decreasing] and elevates the concentration ($\ln f$ is increasing; Figure 6.5b). Processes other than biodegradation (e.g., dilution, sorption, dispersion) causing a decrease of concentration are thought to induce hardly any isotope effect (HARRINGTON *et al.*, 1999; SLATER *et al.*, 2000). Thus, in the Rayleigh plot these processes would shift the position of resulting data points horizontally to a position of lower concentration to the right (Figure 6.5c).

In general, if the presence of NAPLs can be excluded, data points at the extreme left side of the diagram represent the wells least influenced by sorption, dispersion, or dilution.

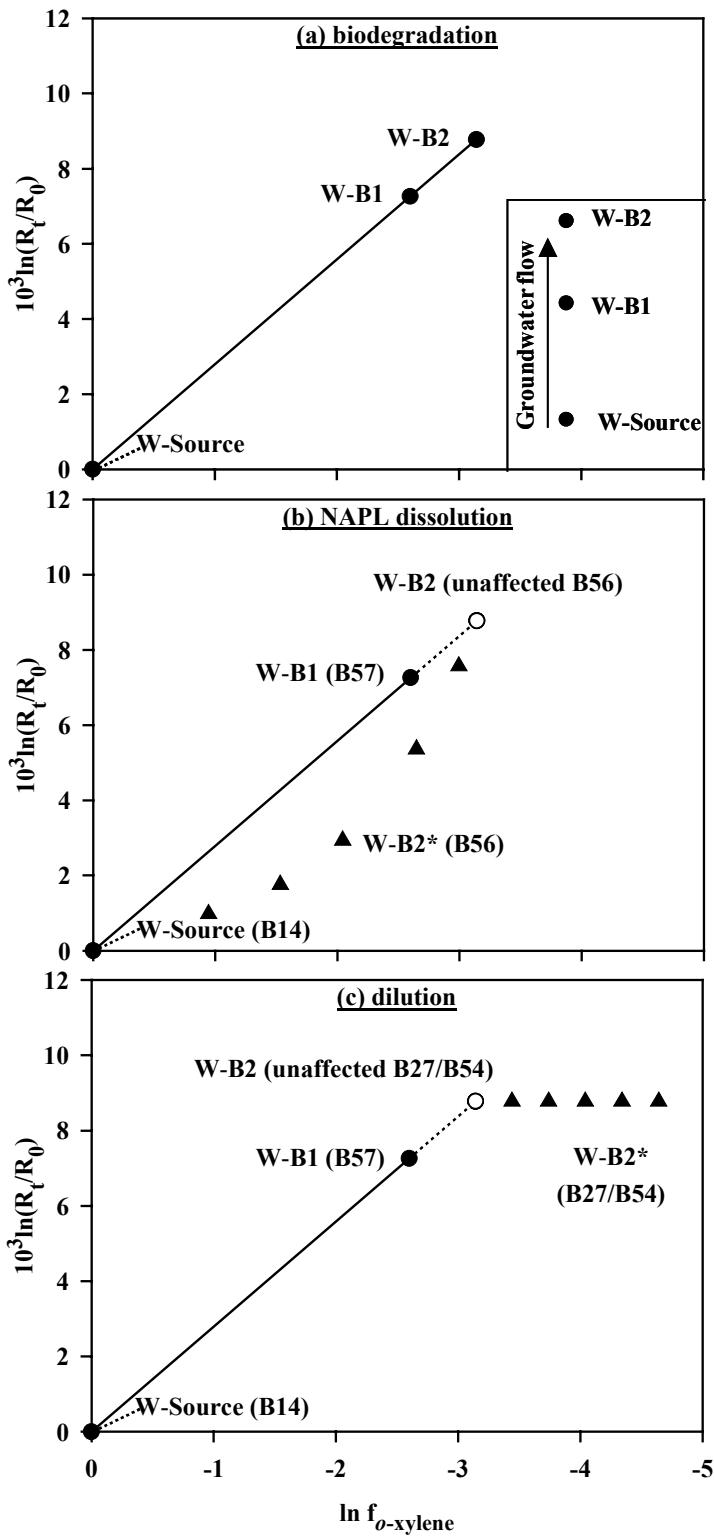


Figure 6.5 Conceptual draft demonstrating how different processes (at well W-B2) will shift the isotopic composition [indicated as $10^3 \ln(R_t/R_0)$] and the concentration of dissolved *o*-xylene (indicated as $\ln f$) in the Rayleigh plot (open circles for the unaffected and filled triangles for the shifted position). At W-Source the contaminant enters the aquifer. (a) Between wells W-Source, W-B1, and W-B2 (filled circles) biodegradation ($\epsilon_C = -2.6\text{\textperthousand}$) results in a decrease of contaminant concentration and an enrichment of the heavier isotope (Rayleigh behaviour). (b) Dissolution of NAPL with the same isotopic signature as W-Source at well W-B2 results in the displayed shifts (W-B2*), depending on the degree of NAPL dissolution. (c) Nonfractionating attenuation processes such as dilution, sorption, or dispersion shift the data point of well W-B2 to the right (W-B2*). Well numbers in brackets illustrate examples from the field study (see text for discussion).

For *o*-xylene, $\ln(R_t/R_0)$ of our field data was plotted versus $\ln f$ according to Eq. (6-1) (Figure 6.6a). Recent studies indicate that the subsurface area at wells B44, B57, and B47 was nearly free of NAPLs (ZAMFIRESCU and GRATHWOHL, 2001; BOCKELMANN *et al.*, 2003). Consequently, starting from B14, the effect of biodegradation is best illustrated at these four wells. Using least-squares linear regression, a carbon isotope enrichment factor of $\varepsilon_C = -2.6\% \pm 0.7\%$ was calculated. While the consideration of all data points in Figure 6.6a provides a similar carbon isotope enrichment factor ($\varepsilon_C = -2.2\% \pm 0.5\%$), the resulting correlation factor r^2 (0.96) is inferior to that calculated from the four-well approach (0.99). These findings suggest that despite the complexity of the site, the enrichment factors calculated by using only four wells, or using them all are quite robust. However, the better correlation between isotope and concentration data strengthens the performed exclusion of particular wells. Hence, quantifications should be restricted to the wells lying on the transect B14-B47. Accordingly, *o*-xylene loss from $58 \mu\text{g L}^{-1}$ (B44) to $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (B47) is almost exclusively caused by biodegradation. The carbon isotope enrichment factor $\varepsilon_C = -2.6\% \pm 0.7\%$ (Figure 6a) calculated from our field study data (wells B14, B44, B57, B47) is much larger than that observed for the biodegradation of *o*-xylene in laboratory studies ($\varepsilon_C = -1.1\%$; VIETH *et al.*, 2001). A very similar enrichment factor of -2.1% for *o*-xylene was obtained by GRIEBLER *et al.* (2003) for the same field site. This underlines the difficulties in extrapolating laboratory derived enrichment factors to field situations. While the anaerobic toluene degradation by distinct bacterial strains was associated with a similar enrichment factor (MECKENSTOCK *et al.*, 1999), recent studies on the anaerobic degradation of chlorinated ethenes (SLATER *et al.*, 2001) and benzene (MANCINI *et al.*, 2003) by different microbial consortia revealed a considerable variability in carbon isotope fractionation. Additionally, the determination of a-field derived enrichment factor comprehends various sources of error. Unlike the controlled conditions in the laboratory, where decreasing concentrations are exclusively caused by biodegradation, abiotic processes in field studies (even if biodegradation is the dominant process) cannot be ruled out and might alter the observed enrichment factor.

Well B56, although located downstream of the wells B44 and B57, shows a higher *o*-xylene concentration and ^{13}C depleted isotope values (-24.3‰) compared to wells B44 (-19.7‰) and B57 (-18.1‰). The trend toward the original $\delta^{13}\text{C}$ value (-25.3‰) and enhanced concentrations relative to wells B57 and B44 indicates the influence of an additional source of *o*-xylene at (or close to) well B56 (compare to Figure 6.5b). This is substantiated by the

reported presence of NAPL in well B56 (ZAMFIRESCU and GRATHWOHL, 2001; BOCKELMANN *et al.*, 2003) and our data, suggesting $\delta^{13}\text{C}$ values in the range from -25.3‰ to -24.2‰ for the *o*-xylene sources (Table 6.2). Data points of wells B54 and B27 are shifted to lower concentrations, suggesting dilution processes. Dilution is also indicated by a relatively low dissolved organic carbon content (DOC) for both wells (ANNWEILER, 1999) and enhanced nitrate concentration at well B27 (SCHÄFLE, 1997). Apparently, at well B27 the contaminated groundwater is diluted by pristine water from the adjacent Keuper hills. For well B49 tracer tests demonstrated the lack of a hydraulic connection with the majority of the other wells shown in Figure 6.6a (HERFORT, 2000). For well B55 no tracer tests are available, but due to the determined groundwater flow direction from south to north/northwest, a hydrologic conjunction with the other considered wells is very unlikely.

The Rayleigh plot for the stable hydrogen isotopes of the *o*-xylene (Figure 6.6b), while substantiating the presence of NAPL phase close to well B56, provides useful additional information. The stable hydrogen isotope enrichment factor for the *o*-xylene biodegradation between wells B14, B44, B57, and B47 accounts for $\epsilon_{\text{H}} = -29.6\text{\textperthousand}$ and is very similar to that (-29‰) determined by MANCINI *et al.* (2003) for benzene biodegradation under nitrate-reducing conditions. *o*-xylene in samples from the wells B14 and B55 shows similar $\delta^2\text{H}$ values (-135‰ and -133‰, respectively) however, the measured ^{13}C enrichment at well B55 (-21.9‰) points to an advanced biodegradation. Unlike the $\delta^{13}\text{C}$ values, the $\delta^2\text{H}$ signatures of hydrocarbons from different sources can cover a wide isotopic range (HUNKELER *et al.*, 2001a; POND *et al.*, 2002). This applies also for the $\delta^2\text{H}$ values of possible *o*-xylene sources in our field study (Table 6.2). Hence, well B55 may be influenced by an additional source in the north, characterized by lower hydrogen isotope values than those observed at well B14, B15, or B22. The hydrogen isotope signature suggests that there is no hydraulic connection between wells B55 and B14.

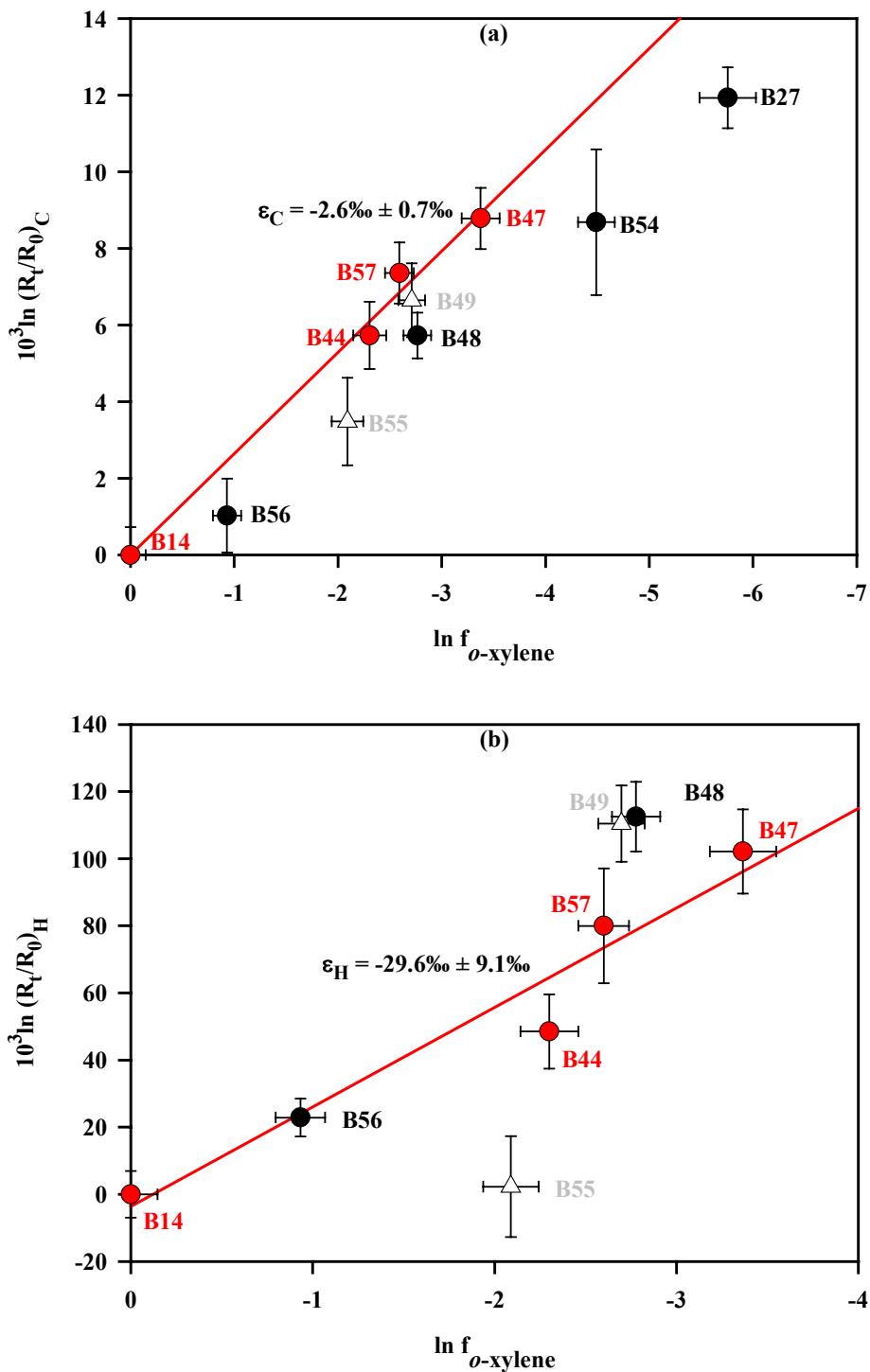


Figure 6.6 Rayleigh model plot for the anaerobic biodegradation of *o*-xylene in the field: (a) carbon isotopes and (b) hydrogen isotopes. Wells B55 and B49 (open triangles) are excluded from the Rayleigh calculations (see text). The enrichment factors ϵ_C and ϵ_H derive from the slope (red regression lines calculated on basis of the data for wells B14, B44, B57, and B47) and are indicated within their 95% confidence interval. Error bars are calculated by error propagation.

6.5.3 Implications

Major goal of the present study was to apply simultaneous carbon and hydrogen isotope analyses of contaminants in a complex field site. The method was expected to provide useful information on different processes influencing the dynamics of the spilled compounds: (1) extent of biodegradation, (2) microbiological degradation pathways, (3) dissolution from NAPL, and (4) dilution by uncontaminated groundwater. Recent reports on laboratory studies postulated that the initial step in the enzymatic transformation of benzene and toluene determines the isotope fractionation (HUNKELER *et al.*, 2001a; MORASCH *et al.*, 2001; MANCINI *et al.*, 2003). This suggestion appears to be also appropriate for the biotic and abiotic degradation of trichloroethene (BARTH *et al.*, 2002; POULSON and NARAOKA, 2002; HUNKELER *et al.*, 2003) and the aerobic transformation of 1,2-dichloroethane (HUNKELER and ARAVENA, 2000a). Our field data provided evidence for this concept in the case of the anaerobic in situ degradation of toluene. In addition, the isotope fractionations observed for *o*-xylene, *p*, *m*-xylene, and 2-methylnaphthalene could well be related to established biochemical degradation pathways, each involving a C-H bond cleavage in the rate-determining step. In contrast, the conservative isotopic behaviour of 1-methylnaphthalene suggests, that the supposed biodegradation probably is not initiated by benzylsuccinate synthase as in the case of 2-methylnaphthalene. Data of acenaphthene and methylbenzofuran do not allow the use of isotopic fractionation for mechanistic interpretations at present. Furthermore, the approach can be successfully applied even in complex aquifer systems with effects such as dissolution from NAPL, infiltration of pristine water, and the lack of hydraulic connections between wells.

6.6 Acknowledgements

This paper represents a publication of the Priority Program 546 "Geochemical processes with long-term effects in anthropogenically-affected seepage- and ground-water". Financial support was provided by the Deutsche Forschungsgemeinschaft. The authors thank Dr. Siegmund Ertl for measuring $\delta^{13}\text{C}$ values of organic standards, Frank Schellig for his support during the sampling campaigns, and Martin Blumenberg for technical support. Furthermore, the authors thank Prof. Dr. Peter Schreier for $\delta^2\text{H}$ measurements of our standards via EA-P-IRMS. We also thank the anonymous reviewers, whose comments have improved the quality of this paper.

**Assessing microbial degradation of *o*-xylene at field-scale from the
reduction in mass flow rate combined with compound-specific
isotope analyses**

Journal of Contaminant Hydrology
in press

Peter A., Steinbach A., Liedl R., Ptak T., Michaelis W., and Teutsch G.

7.1 Abstract

In recent years Natural Attenuation (NA) has evolved into a possible remediation alternative, especially in the case of BTEX spills. In order to be approved by the regulators, biodegradation needs to be demonstrated which requires efficient site investigation and monitoring tools. Three methods - the Integral Groundwater Investigation method, the compound specific isotope analysis and a newly developed combination of both - were used in this work to quantify at field scale the biodegradation of *o*-xylene at a former gasworks site which is heavily contaminated with BTEX and PAHs. First, the Integral Groundwater Investigation method (SCHWARZ *et al.*, 1998; TEUTSCH *et al.*, 2000) was applied, that allows the determination of mass flow rates of *o*-xylene by integral pumping tests. Concentration time series obtained during pumping at two wells were used to calculate inversely contaminant mass flow rates at the two control planes that are defined by the diameter of the maximum isochrone. A reactive transport model was used within a Monte Carlo approach to identify biodegradation as the dominant process for reduction in the contaminant mass flow rate between the two consecutive control planes. Secondly, compound-specific carbon isotope analyses of *o*-xylene were performed on the basis of point-scale samples from the same two wells. The Rayleigh equation was used to quantify the degree of biodegradation that occurred between the wells. Thirdly, a combination of the Integral Groundwater Investigation method and the compound-specific isotope analysis was developed and applied. It comprises isotope measurements during the integral pumping tests and the evaluation of $\delta^{13}\text{C}$ time series by an inversion algorithm to obtain spatially integrated mean isotope values at the control planes. It was shown that the Rayleigh equation is applicable to spatially integrated mean isotope values in order to obtain the mean biodegradation between the consecutive control planes. All three approaches yielded consistently a 98-99% degradation of *o*-xylene.

7.2 Introduction

The growing importance of natural attenuation (NA) as part of an overall site remediation strategy requires the development of tools to confirm the evidence that NA is occurring at a specific site. Several strategies, such as dense spatial and temporal monitoring of contaminant and electron acceptor concentrations at the considered sites have been applied (e.g. GIEG *et al.*, 1999). However, due to subsurface heterogeneity, the investigation by point-scale measurements of groundwater head or concentration obtained at single wells might lead to unacceptable levels of uncertainty with respect to the flow and/or contamination situation. In

contrast to concentration measurements, mass flow rates determined at several control planes consecutively downgradient of the contaminant source allow an estimate on the mass decrease over space and/or time. Mass flow rates can be determined for instance by sampling a “fence” of densely located multilevel wells across the suspected contaminant plume (BORDEN *et al.*, 1997; KING *et al.*, 1999). Summing up the product of the contaminant concentration and the respective volumetric discharge at each sampling point then yields a contaminant mass flow rate for the complete groundwater fence or control plane. However, even a spatially highly resolved monitoring network may not allow the determination of mass flow rates at a high level of certainty due to subsurface heterogeneity as pointed out before. Alternatively, the Integral Groundwater Investigation method increases the reliability and requires only a reduced number of monitoring wells. The idea of this method is to increase the sampling volume by pumping and sampling over a considerable period of time at each well (TEUTSCH *et al.*, 2000). This enlargement of the sampling volume reduces the uncertainty by sampling the heterogeneous flow system without resolving it spatially. Thus, also low conductivity zones contribute according to their flow weighted discharge to the sampled water. By applying an inversion algorithm, the concentration time series obtained during pumping is transformed into a spatial concentration distribution along the control plane (SCHWARZ *et al.*, 1998; TEUTSCH *et al.*, 2000). The control plane is defined by the diameter of the maximum isochrone perpendicular to groundwater flow. The spatial concentration distribution at the control plane allows the determination of a spatially averaged concentration and consequently of the mass flow rate across the control plane. The Integral Groundwater Investigation method was successfully applied e.g. by BOCKELMANN *et al.* (2001) and BAUER *et al.* (2003). At a former gasworks site in Southwest Germany, BOCKELMANN *et al.* (2001) could demonstrate a significant decrease in BTEX and PAH mass flow rates at distances of 140 and 280 m downgradient of the source. A method comparison between the groundwater fence method and the Integral Groundwater Investigation method was performed at the Borden site (BÉLAND-PELLETIER *et al.*, 2003). The total BTEX mass flow rates determined by both methods deviated by 33%, which lay within the calculated range of uncertainty of, in this case, 34-41% for both methods.

The reduction of contaminant mass in the plume along the flow path is a direct proof of natural attenuation at field scale. A further method to demonstrate microbial degradation directly at field scale is the compound-specific isotope analysis (CSIA). During the microbial degradation of benzene (HUNKELER *et al.*, 2001a), toluene (MECKENSTOCK *et al.*, 1999; AHAD

et al., 2000; STEINBACH *et al.*, 2004), methyl *tert*-butyl ether (HUNKELER *et al.*, 2001b; KOLHATKAR *et al.*, 2002) and chlorinated compounds (HUNKELER *et al.*, 1999; SLATER *et al.*, 2001) an enrichment of the ^{13}C isotope in the remaining nondegraded contaminant fraction was observed. This kinetic isotope effect occurs because molecular bonds formed by ^{12}C have a higher vibrational energy than those containing ^{13}C and hence are easier to break. Accordingly, the resulting differences in reaction rates lead to an enrichment of the heavy isotopes in the remaining contaminant fraction, while the product is enriched in ^{12}C . The relation between the changed isotope ratio R of a compound caused by biodegradation and the decreased concentration C compared to the initial isotope ratio R_0 and concentration C_0 can be expressed by the Rayleigh equation (MARIOTTI, 1986):

$$\frac{R}{R_0} = \left(\frac{C}{C_0} \right)^{\alpha-1} \quad (7-1)$$

where α denotes the fractionation factor.

Two major prerequisites have to be fulfilled for a field-scale application of CSIA in combination with the Rayleigh equation as a means for demonstrating and quantifying biodegradation: First, biodegradation has to be the only process that causes a significant fractionation of the considered isotopes and secondly, for quantifying biodegradation the appropriate fractionation factor α for field conditions has to be known. Several studies revealed that physico-chemical processes like volatilisation from both the aqueous and the organic phase as well as sorption do not produce significant isotope fractionation (HARRINGTON *et al.*, 1999; SLATER *et al.*, 2000). Furthermore, SLATER *et al.* (1999) and HUNKELER and ARAVENA (2000b) demonstrated that analytical sampling and preconcentration techniques do not produce measurable changes in the isotope ratios. The second important prerequisite for the application of the Rayleigh model is that the laboratory derived fractionation factors can be transferred to field-scale. HUNKELER *et al.* (1999) investigated fractionation during dechlorination of perchloroethylene (PCE) in both microcosm and field studies. Although they did not quantify the fractionation using the Rayleigh equation, fractionation patterns of PCE and its products corresponded well, so that they concluded that microcosm data can be used for the interpretation of isotope data obtained in the field. Toluene degradation studies with four distinct toluene-degrading bacterial strains provided a similar fractionation factor for varying redox conditions (MECKENSTOCK *et al.*, 1999). Since the anaerobic toluene degradation with different bacteria is initiated by benzylsuccinate

synthase (BELLER, 2000), the carbon isotope fractionation factor for toluene apparently depends on the first enzyme reaction in the degradation pathway (MORASCH *et al.*, 2001). The initial activation step for *o*-xylene degradation with sulfate reducing and denitrifying bacteria comprises - like for toluene - the addition of fumarate to the methyl group (BELLER and SPORMANN, 1997b; WILKES *et al.*, 2000). Accordingly, the only so far available fractionation factor for the anaerobic *o*-xylene degradation, determined under sulfate reducing conditions (VIETH *et al.*, 2001), should also be valid for other anoxic redox conditions. Recently, this fractionation factor was successfully applied to quantify the extent of in situ biodegradation of *o*-xylene in a contaminated anoxic aquifer (RICHNOW *et al.*, 2003). Additionally, it could be proven that variations in temperature had no influence on the isotope fractionation (MORASCH *et al.*, 2001). SHERWOOD LOLLAR *et al.* (2001) measured carbon isotope ratios of PCE and trichloroethylene (TCE) at the Dover Air Force Base along a transect and observed a significant ^{13}C enrichment in the nondegraded fraction. By using fractionation factors from the literature, they quantified the degree of biodegradation of TCE using the Rayleigh equation to be between 40.5-66.2%.

The application of the compound specific isotope analysis requires that the hydraulic conditions at a field site are well known in order to ensure that the contaminant observed at single wells indeed originate from the suspected upstream source. Furthermore, as in the case of point-scale concentration measurements, the point-scale isotope values obtained from single well sampling need to be representative for the aquifer system. Here again the hydraulic as well as the hydrogeochemical heterogeneity of the system may require a very large number of observation wells, which is usually not found at a field site in practice. A reliable and representative determination of the degree of biodegradation based on CSIA therefore requires a dense monitoring network that covers both the fringes and the centre of the contaminant plume(s).

To overcome these limitations, in this paper a combined approach comprising the CSIA and the Integral Groundwater Investigation method is developed and demonstrated in the field. Combining both methods increases the applicability and reliability of the commonly used CSIA as the sampling volume for the isotope measurements is enlarged due to pumping and, thus, the data derived is more representative than point-scale measurements in a potentially heterogeneous aquifer. These integral scale compound-specific isotope analyses then allow the determination of spatially integrated mean isotope concentrations at individual control planes by applying the inversion algorithm. By comparing the change of mean isotope values

between consecutive control planes positioned along the groundwater flow direction, it is possible to assess the microbial degradation between the control planes.

The aim of this paper is twofold: first, the combination of the compound-specific isotope analyses with the Integral Groundwater Investigation method, called integral scale compound specific isotope analysis (ICSIA), is presented. Secondly, the results for biodegradation derived from the ICSIA approach are compared to those from the two other methods, the Integral Groundwater Investigation method and the point-scale CSIA.

For this method comparison, integral pumping tests were performed at a former gasworks site in Southwest Germany to assess biodegradation of *o*-xylene. A short description of the site is given in section 7.3, the three methods applied are described in detail in section 7.4. Section 7.5 and 7.6 present the results and the comparison of the three approaches, respectively.

7.3 Site description

The investigated field site is located in the densely populated Neckar valley in Stuttgart, Southwest Germany. It is limited by Triassic hills in the West and the river Neckar in the East (Figure 7.1). The Quaternary aquifer consists mainly of fluvial gravel and sand deposits with various embedded sand and silt lenses. This leads to a distinct heterogeneity with respect to hydraulic and hydrogeochemical properties. The average thickness of the gravel and sand deposits of the aquifer is 3.2 m with a standard deviation of 1.3 m. Hydraulic conductivities of the Quaternary aquifer based on pumping tests have a mean value of $9.4 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ and their natural logarithms have a variance $\sigma_{\ln K_f}^2$ of 1.55 (HERFORT, 2000). The gravel deposits are covered by loamy overbank deposits of low permeability, which cause confined conditions in the underlying aquifer. Above the alluvial loam, anthropogenic fill (e.g. demolition debris and war rubble) is found, which partially replaces the alluvial loam. In areas, where the alluvial loam is missing, unconfined groundwater conditions prevail. An average seepage velocity of 2 m d^{-1} was determined by a multitracer test (BÖSEL *et al.*, 2000).

From 1875 to 1969 the site served as a gasworks site to produce town gas from coal, later on from heavy oil. During World War II the site was severely destroyed, which probably caused the main spill of tar oils and other organic by-products of gas production. During construction works in the 1970s subsurface contamination with nonaqueous phase liquids (NAPLs) was found. The main source zone is located between the former tar distilleries in the South (approximately 100 m south of monitoring well B10) and the former benzene distilling plants (close to monitoring well B49), covering an area of approximately 20,000 m² (Figure 7.1).

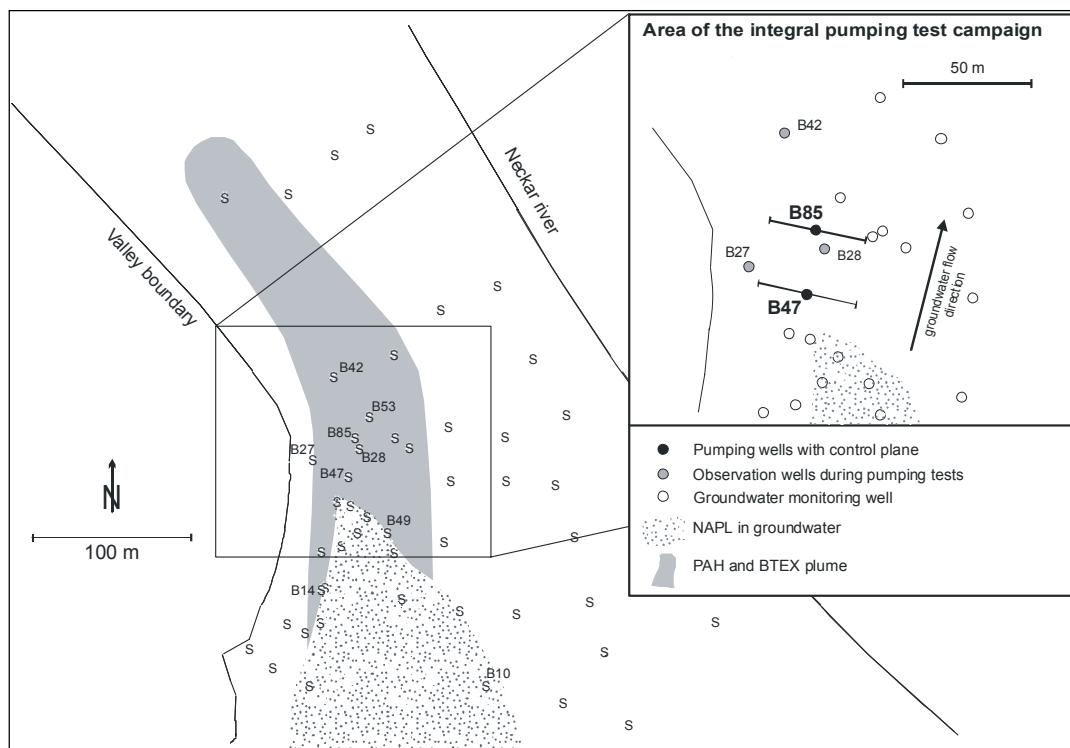


Figure 7.1 Former gasworks site with monitoring wells, source zone and contaminant plume. The detailed map shows the location of the wells at which the integral pumping tests and the stable isotope analyses were performed.

The contaminants of greatest concern are aliphatic hydrocarbons, monoaromatic, heterocyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons as well as phenols (ZAMIFIRESCU and GRATHWOHL, 1998). They constitute, according to their individual source areas, a number of plumes of different composition. Due to insufficient information on the exact location of the sources, accurate mapping of the source zones and their corresponding plumes is difficult. Concerning the BTEX compounds, highest concentrations were determined with $1800 \mu\text{g L}^{-1}$ for benzene, $1400 \mu\text{g L}^{-1}$ for the xylenes and $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ for indene near one of the sources (B49). Approximately 90 m further downstream (B42), only benzene showed significant concentrations of about $30 \mu\text{g L}^{-1}$. With respect to PAHs, highest concentrations were found in the source area near B49 for naphthalene with approximately $2300 \mu\text{g L}^{-1}$, followed by acenaphthene with $750 \mu\text{g L}^{-1}$. The total concentration of the other 14 PAHs of the 16 US-EPA PAHs was 500 to $600 \mu\text{g L}^{-1}$, decreasing within 90 m to less than $20 \mu\text{g L}^{-1}$. In contrast, naphthalene was found in a monitoring well 110 m downgradient with concentrations of $150 \mu\text{g L}^{-1}$, whereas acenaphthene was monitored throughout the whole site with significant concentrations of 150 to $300 \mu\text{g L}^{-1}$ and $180 \mu\text{g L}^{-1}$ at distances of 100 and 240 m from the source, respectively (BOCKELMANN *et al.*, 2001).

7.4 Methods

7.4.1 Integral groundwater investigation method

Principles

The idea of the Integral Groundwater Investigation method is to increase the sampling volume during pumping of selected wells positioned downgradient the presumed contaminant source along a line perpendicular to the groundwater flow direction (TEUTSCH *et al.*, 2000). During pumping, contaminant concentrations are measured in the withdrawn groundwater that comprises water from increasing distances to the well. The position of the wells as well as the pumping rate and the pumping period are designed in a way that the capture zones of the consecutively pumped wells touch or overlap.

The measured concentration time series in a pumped well depends on the spatial distribution of the contaminant within the undisturbed aquifer under natural gradient conditions, i.e. on the plume concentration and plume position (Figure 7.2).

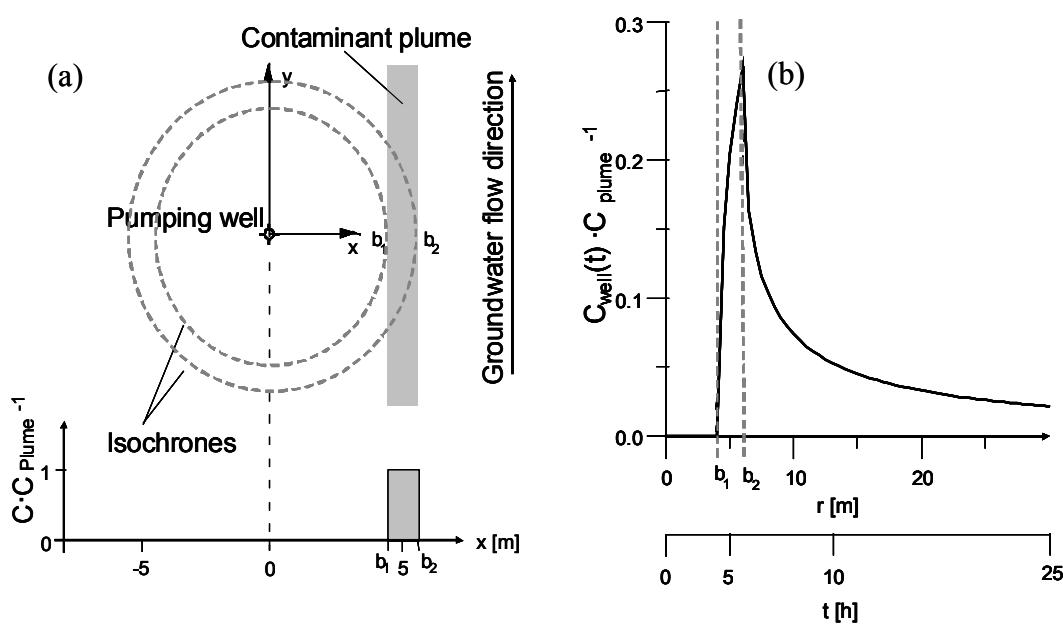


Figure 7.2 (a) Idealized 2D plume and pumping well with two isochrones at radii b_1 and b_2 . The relative spatial concentration distribution at the control plane is plotted below. (b) Concentrations over time measured in the pumping well, normalized to the concentration in the plume (adapted from SCHWARZ *et al.*, 1998).

Neglecting the deformation of the isochrones due to the natural groundwater flow, the depth averaged concentration in the pumping well, $C_{\text{well}}(t)$, is given by SCHWARZ *et al.* (1998):

$$C_{\text{well}}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} C(r(t), \varphi) d\varphi \quad (7-2)$$

with

$$r(t) = \sqrt{\frac{Q_p t}{\pi B n_e}} \quad (7-3)$$

$C(r, \varphi)$ describes the spatial distribution of the solute contaminant in spherical coordinates, where r denotes the radius of the isochrone at time t , Q_p the pumping rate, B the aquifer thickness and n_e the effective porosity. The diameter of the maximum isochrone defines the width of the control plane, i.e. $2 \cdot r(t_{\text{tot}})$ with t_{tot} being the total pumping time.

Assuming an idealized plume of the concentration C_{plume} in a homogeneous aquifer (Figure 7.2a), the concentration distribution in the aquifer $C(r, \varphi)$ can be described by:

$$C(r, \varphi) = C_{\text{plume}} (H(r \cos \varphi - b_1) - H(r \cos \varphi - b_2)) \quad (7-4)$$

H represents the Heaviside function that is defined as $H(x) = 1$ for $x > 0$ and $H(x) = 0$ for $x < 0$. b_1 and b_2 denote the distances from the well that limit the plume (Figure 7.2a). SCHWARZ *et al.* (1998) developed an analytical solution for Eq. (7-2) where $C(r, \varphi)$ is substituted from Eq. (7-4). Thus, the spatial distribution of the depth averaged concentration in the undisturbed aquifer can be inversely determined from the measured concentration time series $C_{\text{well}}(t)$ in the well (Figure 7.2b). The analytical solution is applicable when no or only linear concentration gradients are assumed within the well capture zone along the groundwater flow direction. However, the solution is not unique, as an equivalent concentration distribution could exist on either side or both sides of the pumping well. Thus, $\hat{C}_i = \hat{C}(r(t_i))$ denotes the average concentration of both streamtubes of the natural groundwater flow field located on the left and right side from the pumping well at a distance r with $r_{i-1} < r < r_i$:

$$\hat{C}_i = \frac{C_{\text{well},i} \frac{\pi}{2} - \sum_{k=1}^{i-1} \hat{C}_k \left(\arccos \frac{r_{k-1}}{r_i} - \arccos \frac{r_k}{r_i} \right)}{\arccos \left(\frac{r_{i-1}}{r_i} \right)} \quad (7-5)$$

with $C_{\text{well},i} = C_{\text{well}}(t_i)$ and $r_i = r(t_i)$. The mass flow rate M perpendicular to the control plane in the undisturbed aquifer is then given by SCHWARZ *et al.* (1998) and TEUTSCH *et al.* (2000):

$$M = 2 \sum_{i=1}^n \hat{C}_i Q_i \quad (7-6)$$

with

$$Q_i = k |\nabla h| B (r_{i-1} - r_i), \quad (7-7)$$

where n denotes the total number of concentration measurements at the well, Q_i the volumetric discharge perpendicular to the control plane within the left respective the right streamtube, k the hydraulic conductivity and $|\nabla h|$ the hydraulic gradient of the undisturbed aquifer. The radius r_i is defined by Eq. (7-3). From the mass flow rate obtained in the control plane (Eq. (7-6)), a mean flux averaged concentration can be calculated by dividing the contaminant mass flow rate by the volumetric discharge of water across the entire control plane.

Design of pumping tests for the Integral Groundwater Investigation approach

The integral pumping tests were performed at two control planes along a transect in groundwater flow direction (Figure 7.1). At the centre of each control plane one pumping well was located. The wells were positioned so that the capture zone of the downgradient well comprises all streamlines of the capture zone of the upgradient well. Information from a multitracer experiment (BÖSEL *et al.*, 2000) helped to determine the well positions and the maximum isochrone extent. The wells had to be located not too close to the source area, to avoid pumping of the NAPL present, but also not too far downgradient, as concentrations may drop rapidly below the detection limit for the carbon isotope analysis. As indicated in Figure 7.1, the two wells B47 and B85 were selected for the integral pumping tests combined with isotope measurements. Both wells are fully screened within the Quaternary aquifer, i.e. the screened intervals reach from 4.5 to 7.2 m (B47) and 4.3 to 7.3 m (B85) below ground surface.

Both wells were pumped subsequently for approximately 1.5 days each, with a pumping rate of 3.97 L s^{-1} . In order to minimize a possible disturbance of the contaminant plume, the downgradient well B85 was pumped first. After two days of recovery, pumping at B47 was started. With each 2 m increment of the isochrone radius samples for both, the contaminant concentration and the contaminant specific isotope analyses were taken. Under the assumption of no natural groundwater flow which is a prerequisite for the application of the inversion algorithm, a maximum isochrone radius of about 20 m would be reached for each well after

approximately 37 hours of pumping. Although the seepage velocity is high in the respective area (see also section 7.5.1), the maximum isochrones are not expected to deviate strongly from circular shape if groundwater flow was considered. Using the formula provided by BEAR and JACOBS (1965) to calculate the shape of the maximum isochrone in consideration of the seepage velocity, the maximum isochrone radius perpendicular to the groundwater flow is less than 5% smaller than the isochrones assuming no natural groundwater flow.

During pumping, the drawdown was automatically recorded at the pumping well and at two additional observation wells. Furthermore, standard parameters like temperature, pH, redox potential, electrical conductivity and oxygen concentration of the pumped groundwater were automatically monitored during the entire experiment. Ten groundwater samples were taken during each pumping test and analysed for BTEX, PAHs (16 EPA-PAHs, 1-methyl-naphthalene, 2-methylnaphthalene) and inorganic ions at the laboratory of the University of Tübingen (Germany). The samples were taken in brown glass bottles equipped with PTFE septums and stored at 4°C to minimize microbial activity. BTEX compounds were analysed within 24 hours by Purge-and-Trap/GC-MS. PAHs were extracted with cyclohexane and also analysed via GC-MS. The detection limit for BTEX and PAH compounds was 0.02 µg L⁻¹ and 0.025 µg L⁻¹, respectively. A detailed description of the BTEX and PAH analyses is given by ZAMFIRESCU and GRATHWOHL (2001). Ions except for iron and manganese were analysed using ion chromatography (IC), whereas iron and manganese analysis was performed using atomic absorption spectroscopy (AAS).

7.4.2 Compound specific isotope analysis (CSIA)

Principles

Microbial degradation of a considerable number of compounds leads to an enrichment of the heavier carbon isotopes ¹³C in the remaining nondegraded contaminant fraction. The isotopic ratio R is defined as the ratio of ¹³C and ¹²C concentrations, i.e. $R = C_{13C}/C_{12C}$. The shift of the isotopic ratio in the nondegraded contaminant fraction compared to the initial isotope ratio is described by the Rayleigh equation (Eq. (7-1)). Thus, if the fractionation factor α is known, the extent of biodegradation can be determined by analysing the isotopic ratio R_0 of the initial substrate and the isotopic ratio R of the remaining fraction f:

$$f = \left(\frac{R}{R_0} \right)^{\frac{1}{\alpha-1}} \quad (7-8)$$

where f is the remaining fraction of the contaminant and $(1-f) \cdot 100\%$ is the percentage of the original contaminant mass that was removed by biodegradation.

The application of the Rayleigh equation for the quantification of biodegradation at field sites generally implies that the temporal dependency of biodegradation, that is reflected by the isotope ratios R and R_0 , can be transferred to a spatial dependency, i.e. that the isotope ratio R of a sample taken downgradient of a source zone with a known ratio R_0 follow the Rayleigh equation (Eqs. (7-1) and (7-8)). In several studies this assumption was used and biodegradation was determined at field-scale (STURCHIO *et al.*, 1998; SHERWOOD LOLLAR *et al.*, 2001; VIETH *et al.*, 2001; RICHNOW *et al.*, 2003; STEINBACH and MICHAELIS, 2003).

In order to use this standard isotope investigation approach, samples at both wells B47 and B85 were taken after approximately 20-30 min of pumping. In contrast to the integral samples taken over longer time periods these samples represent point-scale values of concentration and isotope ratios, respectively.

Analytical techniques

Prior to extraction with *n*-pentane, samples were spiked with phenanthrene d_{10} as an internal standard. Since low contaminant concentrations in the groundwater required the extraction of large water volumes with small *n*-pentane volumes (0.3-1.0 mL) a microseparator (RETTBERG, Goettingen, Germany) for the *n*-pentane separation was used. Reduced copper was added to remove elemental sulphur. Extracts were stored on ice and transported to the Isotope Mass Spectrometry Unit at the Institute of Biogeochemistry and Marine Chemistry (University of Hamburg).

Stable carbon isotope analyses of extracted aromatic hydrocarbons were performed using a gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry system (GC-C-IRMS). In this technique, a gas chromatograph (HEWLETT-PACKARD Company, Wilmington, DE, USA) was coupled via a combustion unit (Combustion interface; FINNIGAN, Bremen, Germany) to a FINNIGAN MAT Delta^{plus}-XL mass spectrometer (FINNIGAN, Bremen, Germany). Aliquots of 0.5-5.0 μ L of *n*-pentane extracts were injected in splitless mode at 16°C in a cooled injection system (CIS 4; GERSTEL, Muelheim, Germany) with subsequent heating up to 300°C at a rate of 12°C s⁻¹ with a final holding time of 10 min. Baseline separation of target compounds was achieved on a HP-PONA column (50 m \times 0.2 mm i.d. \times 0.5 μ m film thickness, HEWLETT PACKARD Company, USA). The initial column oven temperature was held at 30°C for 10 min and then ramped at 6°C min⁻¹ to 245°C and at 10°C min⁻¹ to 280°C, where it was held for 10 min. The 940°C combustion furnace equipped with NiO, Pt and CuO wires oxidized the

separated hydrocarbons successively to CO₂ and H₂O. After the cogenerated water vapour was removed via a Nafion® dryer, the CO₂ was swept via an open split assembly into the isotope ratio mass spectrometer, where the carbon isotope composition of separated hydrocarbons was measured. All isotope data are reported in terms of the conventional delta notation ($\delta^{13}\text{C}$), giving the per mil (‰) deviation of the isotope ratio of the sample relative to the Vienna Peepee Belemnite (VPDB) standard:

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{R}{R_s} - 1 \right) \cdot 1000 \quad (7-9)$$

where R and R_S are the ¹³C/¹²C isotope ratios corresponding to the sample and the standard, respectively. The Vienna Peepee Belemnite (VPDB) standard ratio R_S is defined as 0.0112372 (CLARK and FRITZ, 1997).

Reproducibility and accuracy of the measurements were evaluated routinely using an aromatic hydrocarbon standard with known carbon isotopic compositions. Additionally, the $\delta^{13}\text{C}$ value (-24.4‰) of the internal standard (phenanthrene d_{10}) provided a further data control for each analysed sample.

Carbon isotope ratios as shown in Figure 7.6 and Figure 7.7 represent mean values of at least six replicates. Reproducibility and accuracy of isotope analyses range between 0.5-1.0‰ for concentrations $\geq 4.0 \mu\text{g L}^{-1}$ and 1.0-2.2‰ for concentrations $\leq 4.0 \mu\text{g L}^{-1}$. The newly developed extraction technique in combination with the cooled injection system significantly improved the sensitivity of the method as reported so far (DEMPSTER *et al.*, 1997). The lower detection limit (0.3-0.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ for *o*-xylene) facilitates the measurement of carbon isotope ratios in zones of low dissolved contaminant concentration (e.g. the fringe zones of a plume) and thus improves the spatial resolution.

7.4.3 Combination of Integral Groundwater Investigation method with CSIA (ICSLA)

The combination of the Integral Groundwater Investigation method and the CSIA allows a spatially integrated quantification of mass flow rates and biodegradation based on isotope analyses at the control planes. With respect to the isotope analyses, this combination implies that the sampling volume for the isotope analyses is enlarged to obtain an integrated value of isotope ratios at a control plane. This enlargement of the observation scale increases the reliability and representativity of the results when compared to point-scale samples. Furthermore, the time series of concentrations and isotope ratios measured during pumping

allow a qualitative evaluation of the plume extent and plume position relative to the well, as well as an indication of microbial activity at the plume fringes.

For this integral scale CSIA method (ICSIA), the analytical inversion algorithm presented in Eqs. (7-5)-(7-7) is applied to the time series of the isotope concentrations for each compound. The isotope concentrations of ^{13}C and ^{12}C are calculated from the isotope ratios R and the compound concentration C :

$$C_{^{12}\text{C}} = \frac{C_C}{1 + R} \quad (7-10)$$

and

$$C_{^{13}\text{C}} = \frac{C_C}{1 + \frac{1}{R}} \quad (7-11)$$

with

$$C_C = C \cdot \beta \quad (7-12)$$

where $C_{^{12}\text{C}}$ and $C_{^{13}\text{C}}$ denote the concentrations of the isotopes ^{12}C and ^{13}C of the specific compound, C_C is the carbon concentration of the compound and β denotes the weight fraction of carbon to the total molecular weight.

Applying the inversion algorithm to the $C_{^{13}\text{C}}$ and $C_{^{12}\text{C}}$ time series results in spatially averaged isotope concentrations \bar{C} of ^{13}C and ^{12}C at the control plane. From these, a mean isotope ratio \bar{R} and, according to Eq. (7-9), a mean $\bar{\delta}^{^{13}\text{C}}$ value can be determined.

Two questions arise in conjunction with the determination of mean isotope ratios at control planes and their application in the Rayleigh model.

- (1) Does the inversion algorithm provide reasonable results for \bar{R} and $\bar{\delta}^{^{13}\text{C}}$ if contaminant concentrations and correspondingly the isotope ratios change along a pathline within the area of the captured groundwater?
- (2) Is the Rayleigh equation valid for mean isotope ratios and mean concentrations obtained from the inversion algorithm?

Concerning the first question, a numerical scenario was set up that simulates a contaminant plume with contaminant concentrations and isotope values as close as possible to the situation found at the site (PETER, 2002). Assuming a linear concentration gradient in flow direction, it

was possible to show that mean isotope values obtained from the integral pumping test and the inversion of the data lead to an overall accuracy of 0.1‰ for the isotope values synthetically measured at the control plane (PETER, 2002).

The second question deals with the validity of the Rayleigh equation applied to mean isotope ratios obtained by the analytical inversion algorithm. Assuming streamtubes of different concentrations that are captured in the well by the maximum isochrone, the mean isotope ratio \bar{R} at the control plane is defined by the unknown concentrations C_i and unknown isotope ratios R_i of the different streamtubes i :

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \cdot R_i}{\sum_{i=1}^n C_i} \quad (7-13)$$

where n is the number of streamtubes.

Assuming that the differences in isotope ratios within the various streamtubes i are not caused by an isotopically heterogeneous source zone, but are due to biodegradation, R_i in Eq. (7-13) can then be replaced by the Rayleigh equation (Eq. (7-1)). Rearranging of Eq. (7-13) yields:

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^n \left(C_i \cdot R_0 \cdot \left(\frac{C_i}{C_0} \right)^{\alpha-1} \right)}{\sum_{i=1}^n C_i} = \frac{R_0}{C_0^{\alpha-1}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n C_i^\alpha}{\sum_{i=1}^n C_i} = \frac{R_0}{C_0^{\alpha-1}} \cdot \frac{1}{n} \frac{\sum_{i=1}^n C_i^\alpha}{\bar{C}} \quad (7-14)$$

where \bar{C} denotes the mean concentration at the control plane, and C_0 and R_0 the concentration and isotope ratio of the source, respectively. To obtain an approximation of the sum of C_i^α on the right hand side of Eq. (7-14), a Taylor series expansion is performed for C_i^α and \bar{C}^α with $\alpha = 1$ as centre of expansion:

$$C_i^\alpha \approx C_i + (\alpha - 1) \cdot C_i \ln C_i \quad (7-15)$$

$$\bar{C}^\alpha \approx \bar{C} + (\alpha - 1) \cdot \bar{C} \ln \bar{C} \quad (7-16)$$

Calculating the arithmetic mean for C_i^α in Eq. (7-15) leads to:

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_i^\alpha \approx \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_i + \frac{\alpha-1}{n} \sum_{i=1}^n (C_i \ln C_i) \quad (7-17)$$

Subtracting Eq. (7-17) from Eq. (7-16) results in:

$$\begin{aligned} \bar{C}^\alpha - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_i^\alpha &\approx \bar{C} - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_i + (\alpha-1) \left[\bar{C} \ln \bar{C} - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (C_i \ln C_i) \right] \\ &= \frac{\alpha-1}{n} \left[\sum_{i=1}^n (C_i \ln \bar{C}) - \sum_{i=1}^n (C_i \ln C_i) \right] \\ &= \frac{\alpha-1}{n} \sum_{i=1}^n [C_i (\ln \bar{C} - \ln C_i)] \end{aligned} \quad (7-18)$$

As fractionation factors α are generally very close to unity, the first factor on the right hand side of Eq. (7-18) tends towards zero. In addition, also the sum on the right hand side will be very small as the sum contains positive as well as negative deviations from $(\ln \bar{C} - \ln C_i)$.

Thus, it can be assumed that:

$$\bar{C}^\alpha \approx \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_i^\alpha \quad (7-19)$$

Substituting Eq. (7-19) in Eq. (7-14) yields:

$$\bar{R} \approx \frac{R_0}{C_0^{\alpha-1}} \cdot \frac{\bar{C}^\alpha}{\bar{C}} = R_0 \cdot \left(\frac{\bar{C}}{C_0} \right)^{\alpha-1} \quad (7-20)$$

Eq. (7-20) resembles the Rayleigh equation (Eq. (7-1)) but uses spatially averaged concentrations and mean isotope ratios instead of concentrations and isotope ratios of a single streamtube. Thus, under the aforementioned assumption, the application of the Rayleigh equation to mean isotope values obtained from the analytical inversion algorithm is valid.

To demonstrate the qualitative effect of varying concentrations with time during an integral pumping test and its influence on the isotope values measured during pumping, Figure 7.3 shows two simplified scenarios of pumping tests and the corresponding concentration and $\delta^{13}\text{C}$ time series of the remaining contaminant fraction. Scenario 1 reveals rising concentrations with time which can be interpreted by isochrones that expand from the pumping well into the contaminant plume. As low concentrations at the fringes are correlated with a higher microbial activity due to a better supply of electron acceptors compared to the plume centre, isotope values of the first samples will show an enrichment of ^{13}C . Consequently, with

increasing concentrations towards the plume centre the isotope values will be depleted in ^{13}C . Although the last sample of the pumping test comprises water from all streamtubes that pass the control plane, isotope ratios from the high concentration zone will dominate the total isotopic signature of the sample, as these mainly contribute to the total mass of ^{12}C and ^{13}C . This means, that for scenario 1 the late time samples fairly well represent the isotopic signature of the plume.

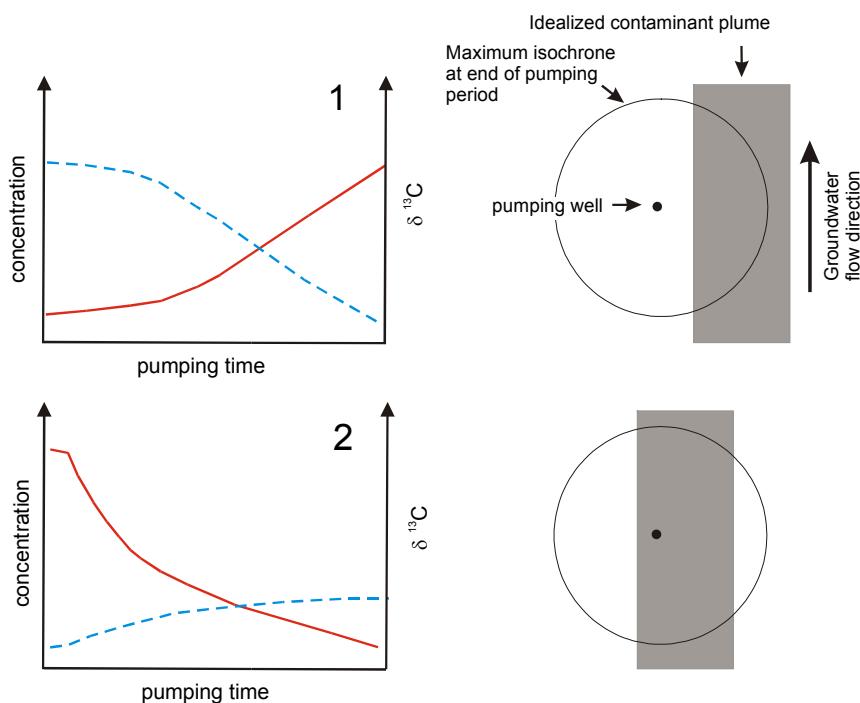


Figure 7.3 Two simplified scenarios of concentration time series (solid line) and $\delta^{13}\text{C}$ time series (dotted line) during an integral pumping test (left) and possible interpretations of plume position (right).

In scenario 2 (Figure 7.3) the pumping well is located within the plume and consequently contaminant concentrations start at a high level. During pumping, the concentrations decrease and the fringe of the plume is reached. Consequently, the first isotope values will show no significant ^{13}C enrichment, as very little degradation is expected within the core of the plume. With increasing isochrone radius, lower contaminant concentrations with a ^{13}C -enriched isotopic signature will be pumped, but the isochrone also will still cover the centre of the plume with high concentrations. The mixing of groundwater of high contaminant concentrations and ^{13}C -depleted isotopic values with water of low concentrations and ^{13}C -enriched isotopic values will therefore result in an isotopic ratio that is clearly dominated by the isotopic ratio of the water fraction with high contaminant concentrations. Consequently, with increasing pumping time, isotope values will not rise to the extent in scenario 2 as they decrease in scenario 1.

7.5 Results and discussion

7.5.1 Integral Groundwater Investigation method

Before pumping at the two selected wells B85 and B47, groundwater levels were measured at the pumping and observation wells. The mean groundwater flow direction was determined to be from south/southwest to north/northeast (Figure 7.1). The flow direction as well as the results from tracer tests (BÖSEL *et al.*, 2000; HERFORT, 2000) give evidence that the pathlines passing the upgradient control plane were captured in the downgradient control plane. Before the pumping tests were started the mean local hydraulic gradient was 5‰. This very steep gradient was also observed during earlier measurements (HERFORT *et al.*, 1998; HERFORT, 2000) and is primarily caused by a considerable reduction in lateral aquifer width, i.e. by a bottleneck effect. Transmissivities and hydraulic conductivities were evaluated using the time drawdown measurements at the pumping wells. Maximum drawdowns observed in the pumping wells were 1.29 and 0.6 m, respectively, resulting in hydraulic conductivities of $1.7 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ (B47) and $2.9 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ (B85).

Using the hydraulic gradient, an averaged hydraulic conductivity of B47 and B85 and the porosity from tracer tests, the local mean groundwater flow velocity is estimated to 7.6 m d^{-1} . This is almost four times higher than the regional groundwater velocity of approximately 2 m d^{-1} (HERFORT, 2000). However, high local flow velocities in this narrow aquifer area were confirmed also by tracer tests (BÖSEL *et al.*, 2000; HERFORT, 2000).

Inorganic compounds were analysed at both pumping wells in order to identify potential electron acceptors indicating the degradation of organic compounds. There was no oxygen in both wells ($\leq 0.1 \text{ mg L}^{-1}$) during the whole pumping tests. Also nitrate was depleted; in B47 it was below the detection limit of 0.3 mg L^{-1} and in B85 it was found only in three out of ten samples at very low concentrations ($0.3\text{-}0.9 \text{ mg L}^{-1}$). Compared to well B47 ($0.45\text{-}0.53 \text{ mg L}^{-1}$), the groundwater at well B85 showed increased Fe(II) concentrations ($1.01\text{-}2.3 \text{ mg L}^{-1}$), indicating iron reduction occurring between the two wells. Sulfate concentrations ranged from 130 to 285 mg L^{-1} at B47 and from 230 to 360 mg L^{-1} at B85. Due to a widespread ascending of sulfate-rich groundwater from an underlying gypsum aquifer, it was not possible to assess the sulfate mass balance at the site.

In Figure 7.4 concentration time series of benzene and *o*-xylene are shown for both wells. Benzene was found at high concentrations around $1000\text{-}1200 \mu\text{g L}^{-1}$ in the upgradient well B47 for the entire duration of the pumping test (Figure 7.4a). This indicates that the

isochrones did not reach beyond the boundary of the contaminant plume. In contrast, at the downgradient well B85 a decrease of benzene concentrations was observed with pumping time. Thus, it can be assumed that the isochrones at B85 start from inside the contaminant plume and then with increasing distance begin to reach beyond the fringe of the plume (compare also Figure 7.3, scenario 2). It should be further noticed that the concentrations at the downgradient well B85 were 3 to 20 times smaller than at the upgradient well B47.

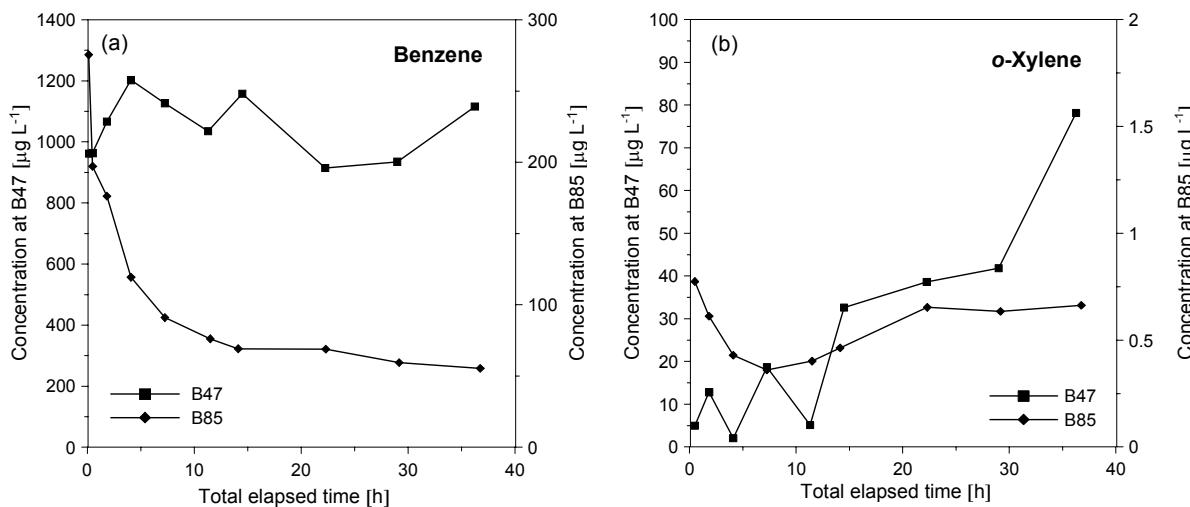


Figure 7.4 Measured concentration time series at both wells for (a) benzene and (b) *o*-xylene.

Concentrations of *o*-xylene in the upgradient well B47 increased with pumping time from almost zero to $80 \mu\text{g L}^{-1}$ (Figure 7.4b). It is therefore likely, that the well B47 is located outside the *o*-xylene plume, which is only reached by the late-time isochrones during the pumping test (compare also Figure 7.3, scenario 1). In the downgradient well B85, *o*-xylene concentrations were between $0.4 \mu\text{g L}^{-1}$ and $0.8 \mu\text{g L}^{-1}$.

The differences in concentration time series observed for the two compounds at the two wells reflect the complex plume geometry at the site. It can be assumed that the different contaminants originate from two separate source areas. This is supported by the fact that the benzene and *o*-xylene plumes are not or only partly mixed. Furthermore, a considerable drop in concentrations was observed between B47 and B85, which may indicate high natural attenuation rates. This qualitative statement can be substantiated through a detailed quantitative analysis which follows hereafter.

The calculation of the mean contaminant concentrations and the total contaminant mass flow rates from the concentration time series using the analytical inversion algorithm (Eqs. (7-5) and (7-6)) requires the hydraulic parameters characterising the aquifer under undisturbed, natural gradient flow conditions. The arithmetic mean of hydraulic parameters from B47 and

B85 were used in the inversion algorithm. The area of the control plane was calculated based on the maximum isochrone diameter and the aquifer thickness. Thus, the groundwater discharge under natural gradient flow conditions could be calculated across the control plane (Table 7.1).

Table 7.1 Hydraulic parameters for B47 and B85, as used in the analytical inversion algorithm.

| | |
|--|---------------------|
| Aquifer thickness [m] | 3.15 |
| Hydraulic conductivity [m s^{-1}] | $2.3 \cdot 10^{-3}$ |
| Hydraulic gradient [-] | $5.0 \cdot 10^{-3}$ |
| Effective porosity [-] | 0.13 |
| Pumping rate [L s^{-1}] | 3.97 |
| Maximum isochrone radius [m] | 20 |
| Discharge [L s^{-1}] | 1.5 |
| Flow velocity [m d^{-1}] | 7.6 |

The mean concentration multiplied by the groundwater discharge yielded the mass flow rate across the control plane. Mean concentrations and mass flow rates for BTEX and PAH compounds, as well as chloride (conservative tracer) are summarized in Table 7.2 for both control planes.

At the upgradient control plane B47, 75% (312 g d^{-1}) of the total contaminant mass flow rate (419 g d^{-1}) was made up by BTEX compounds. Within the BTEX compounds, benzene (131 g d^{-1}) and ethylbenzene (60 g d^{-1}) dominated, while for the PAH compounds acenaphthene (52 g d^{-1}) and naphthalene (29 g d^{-1}) showed highest mass flow rates.

At the downgradient control plane B85, the BTEX compounds represented only 30% (12.5 g d^{-1}) of the total contaminant mass flow rate (42 g d^{-1}). Benzene contributed 9 g d^{-1} , followed again by ethylbenzene with almost 1 g d^{-1} . Within the PAH compounds, acenaphthene and naphthalene added up to mass flow rates of 28 g d^{-1} and 1 g d^{-1} , respectively.

As expected, the contribution of BTEX compounds to the complete contaminant mass flow rate decreased from 75% (B47) to 30% (B85) with the PAHs increasing from 25% to 70%. This shows that the monoaromatics are more prone to natural attenuation than the PAH compounds. But it is important to note that the composition of the contaminant mass flow rate changed significantly between the two control planes. Especially benzene increased from 42% (B47) to 71% (B85) contribution to the total BTEX mass flow rate and acenaphthene increased from 49% (B47) to 94% (B85) contribution to the total PAH mass flow rate.

Table 7.2 Mass flow rates and mean concentrations of BTEX, PAH compounds, and chloride calculated at the control planes of wells B47 and B85. The relative mass flow rate at B85 is normalized by the mass flow rate of the specific compound at the upgradient control plane B47.

| Compound | B47 | | B85 | | Relative mass flow rate at B85 [%] | Mass flow rate reduction at B85 [%] |
|---------------------|-------------------------------------|--|-------------------------------------|--|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Mass flow rate [g d ⁻¹] | Mean concentration [µg L ⁻¹] | Mass flow rate [g d ⁻¹] | Mean concentration [µg L ⁻¹] | | |
| Benzene | 130.92 | 1045.0 | 8.86 | 70.3 | 6.8 | 93.2 |
| Toluene | 20.11 | 160.6 | 0.16 | 1.3 | 0.8 | 99.2 |
| Ethylbenzene | 59.87 | 477.9 | 0.64 | 5.1 | 1.1 | 98.9 |
| <i>m,p</i> -Xylene | 27.47 | 219.3 | 0.32 | 2.5 | 1.1 | 98.9 |
| <i>o</i> -Xylene | 5.93 | 47.3 | 0.08 | 0.6 | 1.3 | 98.7 |
| Σ BTEX | 311.99 | 2490.4 | 12.52 | 99.2 | 4.0 | 96.0 |
| Naphthalene | 29.05 | 231.9 | 1.03 | 8.2 | 3.5 | 96.5 |
| Acenaphthene | 51.91 | 414.3 | 27.62 | 219.0 | 53.2 | 46.8 |
| Σ PAH ^{a)} | 106.82 | 852.6 | 29.49 | 233.8 | 27.6 | 72.4 |
| Chloride | 14 650 | 116 660 | 14 990 | 118 540 | 102.3 | - |

^{a)} Σ PAH: 16 EPA-PAH, 1-methylnaphthalene, 2-methylnaphthalene.

Relative mass flow rates were obtained by relating the mass flow rates for each compound at the up- and downgradient control planes (Table 7.2). This allowed an estimation of the compound specific mass flow rate reduction due to natural attenuation (NA) processes such as biodegradation and sorption. Due to a layer of overbank loam above the Quaternary aquifer, volatilisation could be neglected at the site (EISWIRTH *et al.*, 1998). The mass flow rate reductions reveal that benzene and acenaphthene are the most recalcitrant contaminants among the BTEX and PAH compounds, respectively. These showed mass flow rate reductions of 93% and 47%, respectively. The BTEX compounds toluene, ethylbenzene and the xylenes exhibited reductions of approximately 99%. The overall BTEX and PAH mass flow rate reduction was 96% and 72%, respectively. The abundance of sulfate as electron acceptor would allow the complete contaminant reduction observed. From the stoichiometric ratios given in WIEDEMEIER *et al.* (1999) the observed BTEX reduction would require only about 5% of the available sulfate.

The measured mass flow rate reduction between the control planes B47 and B85 may be caused by biodegradation and/or sorption processes. In order to determine the individual contributions of these two processes to the observed total mass flow rate reduction, an inverse reactive transport model was developed. *o*-Xylene was chosen as model compound as it allowed a comparison between the isotope methods and the mass flow rate measurements.

The method comparison required, that (a) the compound was detected at both control planes in significant amounts, (b) the compound showed a considerable isotopic fractionation and (c) a fractionation factor for anaerobic conditions was known (e.g. from laboratory experiments).

Reactive transport was simulated for *o*-xylene within the sub-domain bounded by the two control planes at B47 and B85 (Figure 7.1). It was assumed, that all streamlines starting at the control plane B47 will also reach the control plane B85. A Lagrangian streamtube model (FINKEL, 1999) was used to simulate the reactive transport of *o*-xylene using a Monte Carlo approach. The model incorporated kinetic sorption as intra-particle diffusion and biodegradation as a decay of n^{th} order. A detailed description of the model is given by FINKEL *et al.* (1998) and FINKEL (1999).

The description of the heterogeneous nature of the aquifer system in the model domain was based on a lithological facies approach which distinguished three facies types from sieve analyses and borehole information (HERFORT, 2000). Hydraulic parameters were related to each facies (HERFORT, 2000). The spatial structure of the facies was investigated by geostatistical means (PETER, 2002) using indicator variogram analyses for categorical variables. Based on this data equiprobable aquifer realisations were generated by a sequential indicator simulation approach for categorical variables (DEUTSCH and JOURNEL, 1992). Eight realisations were used to simulate flow and conservative transport between the considered control planes in order to obtain probability density functions of nonreactive arrival times that served as input for the reactive streamtube model.

For a process based description of kinetic sorption an intra-particle diffusion concept was employed (BALL and ROBERTS, 1991; GRATHWOHL, 1998). Therefore, the lithological composition of each grain size fraction in each facies observed at the site was determined (HERFORT, 2000). For each lithological component physico-chemical parameters were analysed in laboratory experiments using phenanthrene (RÜGNER *et al.*, 1997; KLEINEIDAM *et al.*, 1999). As sorption isotherms had not been determined for *o*-xylene, they were estimated using the solubility of *o*-xylene and measured isotherms of phenanthrene and acenaphthene for the same lithological components as suggested by GRATHWOHL and PESCHIK (1997). All physico-chemical parameters used for the reactive transport modelling are given in Table 7.3.

Table 7.3 Physico-chemical parameters of the lithological components (ϵ_p : intraparticle porosity; τ : tortuosity; d_s : solid density). Isotherm parameters are valid for *o*-xylene (K_{fr} : Freundlich coefficient; $1/n_{fr}$: Freundlich exponent).

| Lithological component | ϵ_p [-] | τ [-] | d_s [kg·L ⁻¹] | K_{fr} [L·kg ⁻¹] ^{a)} | $1/n_{fr}$ [-] |
|---------------------------|---------------------|---------------|--------------------------------|---|-------------------|
| G_effective ^{b)} | 0.013 | 61.8 | 2.72 | 0.21 | 0.8 |
| Limestone ^{c)} | 0.012 | 59.0 | 2.73 | 0.35 | 0.82 |
| Quartz ^{d)} | 0.0005 | 9.0 | 2.65 | 0.0035 | 1 |

^{a)} K_{fr} determined for solute concentrations in mg·L⁻¹ and sorbed concentrations in mg kg⁻¹.

^{b)} An effective composite lithological component to describe the openframe work gravel (HERFORT, 2000).

^{c)} RÜGNER *et al.*, 1997.

^{d)} GRATHWOHL and KLEINEIDAM, 1995.

A constant *o*-xylene input concentration of 47.3 µg L⁻¹, i.e. a constant mass flow rate of 5.93 g d⁻¹ was assumed as boundary condition at the upgradient control plane B47 (Table 7.2). This resulted in a first-order biodegradation rate of 2.1 d⁻¹ which was inversely estimated by minimizing the difference between simulated ensemble averaged mass flow rate and the observed mass flow rate at the downgradient control plane at B85. This degradation rate constant is approximately ten times higher than the maximum first-order degradation rate of *o*-xylene under anaerobic conditions (0.214 d⁻¹) as reported in the review of biodegradation rates by SUAREZ and RIFAI (1999). However, also NALES *et al.* (1998) observed at 5 out of 6 investigated sites anaerobic benzene degradation rates that are more than a factor of 50 higher than the maximum anaerobic benzene degradation rates reported by SUAREZ and RIFAI (1999). The high degradation rate observed at the gasworks site may have been achieved because the site is very old and fully adopted to anaerobic processes, and because adequate concentrations of sulfate are available throughout the plume. This high rate constant leads to a mass flow rate reduction from 5.93 g d⁻¹ at the upgradient control plane to 0.08 g d⁻¹ at the downgradient control plane, as shown in Figure 7.5 and causes a linear increase in the cumulative mass degraded over time.

The simulations were performed for a period of ten years and results are shown in terms of degraded and sorbed mass (Figure 7.5). Evidently, after ten years almost steady-state conditions are achieved with respect to sorption kinetics, as the sorbed mass does not increase significantly any more. The sorption rate decreases within the first ten years over more than two orders of magnitude to 6·10⁻⁴ g d⁻¹. Thus, after approximately 10 years, mass flow rates become almost time independent at the downgradient control plane. As the contamination is known to be at least 30 years old, it can be concluded from the model results that today

sorption does not contribute any more to the observed mass flow rate reduction. Therefore, the observed mass flow rate reduction of 99% for *o*-xylene results almost completely from biodegradation.

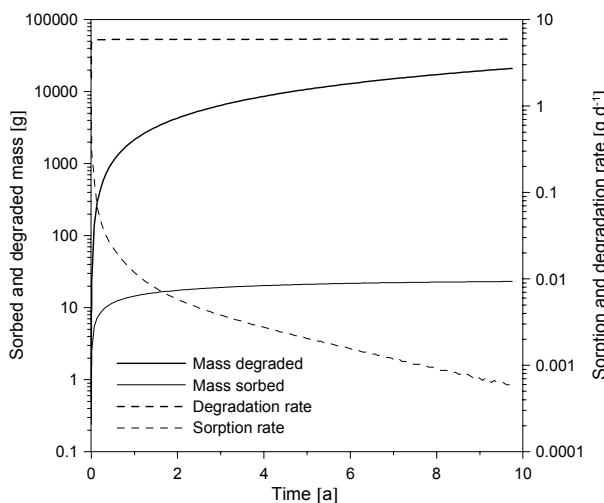


Figure 7.5 Simulated mass balance and sorption/degradation rates with time.

7.5.2 Point scale application of the CSIA

The point-scale $\delta^{13}\text{C}$ values at the two wells showed a shift from -13.8 (B47) to -9.8‰ (B85). Due to the fact, that for *o*-xylene all identified contaminant sources at the site revealed almost identical $\delta^{13}\text{C}$ values ranging from $-25.3\text{\textperthousand} \pm 0.5\text{\textperthousand}$ to $-24.2\text{\textperthousand} \pm 0.7\text{\textperthousand}$ (STEINBACH and MICHAELIS, 2003), this change in the carbon isotopic composition obviously cannot derive from conservative mixing processes. Additionally, the observed $\delta^{13}\text{C}$ values at B47 and B85 are far beyond the common isotopic range of typical gas works hydrocarbons (MCRAE *et al.*, 1999). This indicates that the observed isotopic shifts derive from microbial *o*-xylene degradation. In cases where significant carbon isotope fractionations were observed, it was postulated that the reaction mechanisms involve the cleavage of a bond to carbon in the rate-limiting step (MANCINI *et al.*, 2003; STEINBACH *et al.*, 2004). Consistently, the biodegradation of *o*-xylene probably proceeds via a C-H bond cleavage during the enzymatic attack of fumarate on one of the methyl groups in the rate-determining step (BELLER, 2000). Hence, the observed isotope fractionation coincides well with the postulated degradation mechanism.

The application of the Rayleigh equation allowed the determination of biodegradation between the two wells. Based on the point-scale measurements the degradation between the wells B47 and B85 was determined. VIETH *et al.* (2001) and RICHNOW *et al.* (2003) performed column experiments filled with soil material from the gasworks site to determine a

fractionation factor for *o*-xylene under sulfate reducing conditions. Using this fractionation factor of 0.9989 (VIETH *et al.*, 2001; RICHNOW *et al.*, 2003), the $\delta^{13}\text{C}_0$ value of -13.8‰ at well B47 and the $\delta^{13}\text{C}$ of -9.8‰ at well B85, the biodegradation of *o*-xylene was calculated to be 98% (Eq. (7-8)).

7.5.3 Integral scale compound specific isotope analysis (ICSLA)

Prior to a quantitative evaluation of the $\delta^{13}\text{C}$ time series obtained during pumping, a qualitative interpretation of the $\delta^{13}\text{C}$ and concentration time series already provides useful information on plume positions and microbial activity.

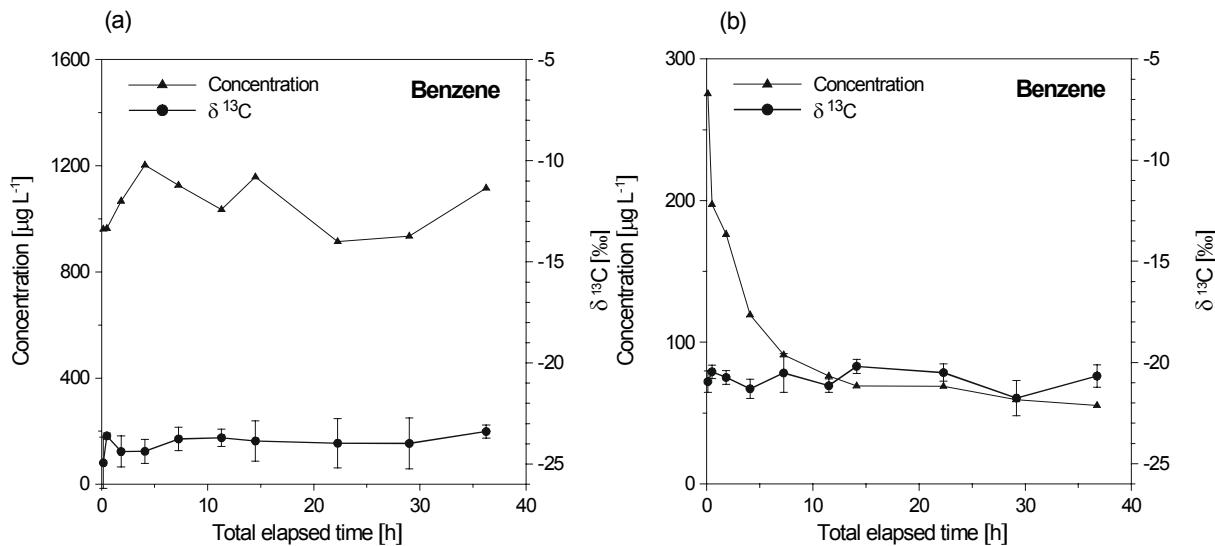


Figure 7.6 $\delta^{13}\text{C}$ isotope signature with standard deviation and concentration of dissolved benzene (a) at upgradient well B47 and (b) at downgradient well B85.

As shown in Figure 7.6, the carbon isotope ratios of benzene were relatively constant in both wells, but the $\delta^{13}\text{C}$ values at B47 ranged from -23.4‰ to -24.9‰ (Figure 7.6a), whereas the $\delta^{13}\text{C}$ values at B85 ranged between -20.2‰ and -21.8‰ (Figure 7.6b). Thus, the δ -shift between both wells varied from 1.6‰ to 4.7‰. This significant enrichment of the ^{13}C isotopes in the remaining benzene fraction along the groundwater flow path from B47 to B85 was associated with a concentration decrease by a factor of 5 to 10, which is strongly indicative of biological degradation. However, in B85 (Figure 7.6b), the decreasing benzene concentrations were not reflected by a significant ^{13}C enrichment. It is important to remember that a groundwater sample taken at the pumping well represents a mixture of various groundwater volumes located on the specific isochrone. In this case, at late pumping times water of high benzene concentrations and depleted $\delta^{13}\text{C}$ values was mixed with water of low benzene concentrations and enriched $\delta^{13}\text{C}$ values. This mixed sample is clearly dominated by

the isotope ratio of the water of high benzene concentration as it provides most of the ^{13}C and ^{12}C atoms present in the mixed sample (compare also Figure 7.3, scenario 2).

In contrast to benzene, *o*-xylene (Figure 7.7) showed an isotopic shift not only from the upgradient well to the downgradient well, but also within the concentration time series. In the upgradient well B47 (Figure 7.7a) concentrations increased with time, indicating that the contaminant plume was reached with increasing pumping time (compare also Figure 7.3, scenario 1). At the beginning of the pumping, low concentrations of *o*-xylene were associated with isotope values of up to $-13.8\text{\textperthousand}$. This suggests an enrichment of ^{13}C at the plume fringes compared to the rather nondegraded plume centre. Towards the centre of the plume concentrations increased and the isotope ratios ranged between $-21.1\text{\textperthousand}$ and $-21.9\text{\textperthousand}$. This finding strongly implies an increased microbial activity at the plume fringes compared to the centre of the plume. Furthermore, from the upgradient well B47 to the downgradient well B85, an isotopic shift of the nondegraded *o*-xylene was observed (Figure 7.7b). Concentrations fell below $1 \mu\text{g L}^{-1}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values ranged from $-14.3\text{\textperthousand}$ to $-7.0\text{\textperthousand}$. The isotopic shifts observed between the wells as well as within each $\delta^{13}\text{C}$ time series were about $7\text{-}8\text{\textperthousand}$. Both isotopic shifts can be associated with biodegradation processes, as concentrations decreased within the B47 concentration time series and along the flowpaths from B47 to B85.

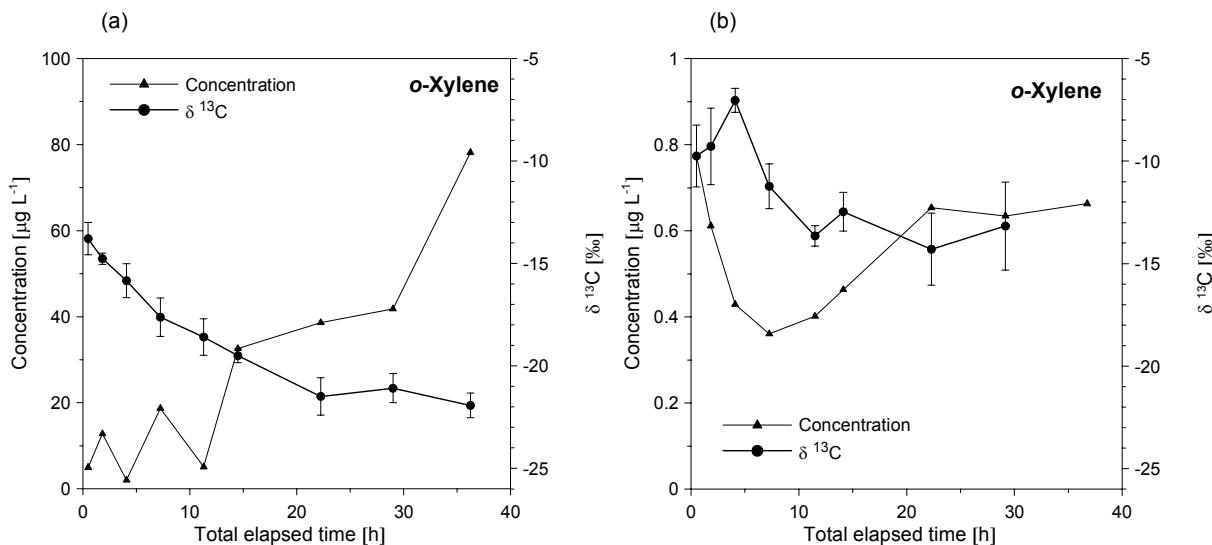


Figure 7.7 $\delta^{13}\text{C}$ isotope signature with standard deviation and concentration of dissolved *o*-xylene (a) at upgradient well B47 and (b) at downgradient well B85.

For a quantitative evaluation, spatially integrated or mean compound-specific concentrations of ^{13}C and ^{12}C were determined using the analytical inversion algorithm described in Eqs. (7-5) - (7-7). As explained in section 7.5.1, calculations were performed for *o*-xylene. Identical hydraulic parameters were assumed as before for the determination of the

contaminant mass flow rates (Table 7.1). Using Eq. (7-9) mean $\delta^{13}\text{C}$ values of *o*-xylene were calculated based on the mean carbon isotope concentrations at the control planes (Table 7.4). The mean isotopic shift between both control planes amounted to 5.3‰ which clearly indicates microbial degradation between the control planes.

Table 7.4 Mean isotope concentrations for *o*-xylene as derived from the application of the analytical inversion algorithm and mean $\bar{\delta}^{13}\text{C}$ values.

| Control plane | $\bar{C}_{13\text{C}}$ [ng L ⁻¹] | $\bar{C}_{12\text{C}}$ [ng L ⁻¹] | $\bar{\delta}^{13}\text{C}$ [%] |
|---------------|---|---|------------------------------------|
| B47 | 466.3 | 42405.5 | -21.4 |
| B85 | 5.9 | 533.7 | -16.1 |

Using the mean isotope ratios determined at both control planes as input for the Rayleigh equation (Eq. (7-20)), the mean contaminant reduction due to biodegradation was determined. As derived in section 7.4.3, the application of the Rayleigh equation to mean isotope ratios using the same fractionation factor as for point-scale isotope ratios is valid. Based on a fractionation factor of 0.9989 for *o*-xylene as determined by VIETH *et al.* (2001) and $\bar{\delta}^{13}\text{C}_0$ and $\bar{\delta}^{13}\text{C}$ values of -21.4‰ and -16.1‰, respectively, the fraction of the remaining contaminant is calculated to be about 1%. In other words, 99% of the *o*-xylene detected at the upgradient control plane was biodegraded along the flowpaths to the downgradient control plane.

7.6 Method comparison and conclusions

Three different, independently applied methods were used to assess the biodegradation of *o*-xylene between two wells. Those were (1) the Integral Groundwater Investigation method combined with reactive transport modelling, (2) the point-scale compound-specific isotope analysis (CSIA) and (3) the newly developed compound-specific isotope analysis at integral scale (ICSIA). All three methods yielded consistent results, suggesting that 98-99% of the *o*-xylene was biodegraded between the considered wells or the respective control planes. It is important to see that the quantification of the mass flow rate reduction between consecutive control planes in combination with a reactive transport modelling led to the same results as the entirely different approach using the isotope fractionation. The combination of the Integral Groundwater Investigation method and compound specific isotope analyses led to an even more reliable estimate because local scale heterogeneities and preferential flow paths are

mostly averaged out. Because of the overall consistency of the three results, the methods can be considered as field validated.

In summary, the advantages and drawbacks of the three methods are as follows. Method 1, the Integral Groundwater Investigation method, provides contaminant mass flow rates at control planes. For the field case presented the mass flow rates of *o*-xylene were determined at two consecutive control planes along the natural flow path, downgradient of the source area. As the total mass flow rates were measured by capturing all groundwater passing the control planes, the reliability of the results is far superior to individual point-scale concentration measurements which will vary based on the heterogeneity of the flow field and the plume geometry. Thus, the integral scale mass flow rates compare to point-scale concentration measurements in the same way as hydraulic conductivities from pumping tests compare to hydraulic conductivities obtained from e.g. flowmeter measurements in a well. The significant larger scale of observation leads in both cases to far more representative results.

One of the drawbacks of the Integral Groundwater Investigation method is that the costs for the treatment of the contaminated groundwater at the well may be considerable. However, when compared to the classical contaminant plume mapping with numerous wells, the smaller number of boreholes required will most likely compensate these extra costs. Limitations of the inversion algorithm used to determine mass flow rates from the measured concentration time series might arise if concentration gradients within the captured isochrone strongly deviate from a linear shape, i.e. if higher-order degradation processes prevail. Furthermore, it should be mentioned that it is not sufficient to demonstrate mass flow rate reductions in order to prove or quantify biodegradation to occur. Other processes like kinetic sorption and volatilisation need to be considered as well and might require additional measurements and interpretation work (e.g. reactive transport modelling). However, depending on the type of contaminant and the age of the contamination, sorption and/or volatilization might be neglected.

In comparison to the integral mass flow rate measurements, the point-scale compound-specific isotope analysis is relatively easy to perform. Instead of several days of pumping and a possible treatment of the pumped water, the compound-specific isotope data provide a first evidence of biodegradation occurring at a field site. In order to calculate the extent of biodegradation, it is necessary to know the isotopic ratio of the source, or the ratio in a well that is definitely located upgradient. This implies an a priori knowledge of the hydraulic flow conditions at the site. One should be aware of the fact that the representativeness of the point-

scale isotope samples can be very limited, because the sample is a product of subsurface heterogeneity and contaminant distribution. The method is restricted to compounds that are subject to fractionation during biodegradation. Some compounds, like e.g. 1-methyl-naphthalene, apparently biodegrade without any fractionation (STEINBACH *et al.*, 2004). Another limitation of the method is the usually higher detection limit for the isotope analyses compared to contaminant concentration analyses. That restriction is accompanied by the fact that specifically for carbon isotope analyses a reliable and significant isotope fractionation can only be detected after a considerable removal of the original contaminant mass.

The integral scale compound-specific isotope analysis provides to a large extent the advantages of both aforementioned methods. In a qualitative way, important information on the plume position and microbial activity can be obtained by evaluating the time series of isotope values during pumping. Enrichment in ^{13}C isotopes originating from the plume fringes clearly indicate high microbial activity and furthermore the relative location of the well with respect to the plume can be assessed. A quantitative evaluation of the isotope time series allows the determination of the spatially integrated $\delta^{13}\text{C}$ values at the control planes. One further advantage is that due to the direct association to a single process, the method directly leads to a quantification of biodegradation, i.e. it does not require a further tool like reactive transport modelling to quantify biodegradation. As both integral methods provide an equivalent degree of reliability and representativeness, this advantage may be crucial. However, the additional costs for pumping and possibly treating the contaminated water needs to be considered as well.

From a practical perspective, the approach to be recommended is to use the Integral Groundwater Investigation method to directly quantify the mass flow rate reduction along the groundwater flow path and at the same time to monitor and analyse the compound specific $\delta^{13}\text{C}$ values in order to obtain an additional and independent data set which provides a consistency check or validation for the results obtained.

7.7 Acknowledgements

This work was part of the Priority Program 546 “Geochemical processes with long-term effects in anthropogenically affected seepage- and groundwater”. Financial support was kindly provided by the Deutsche Forschungsgemeinschaft. We also thank the reviewers for their helpful comments on the manuscript.

**Stable carbon isotope fractionation during the reductive
dehalogenation of tetrachloroethene (PCE) by zero valent iron: a
tool to map the efficiency of iron treatment walls**

Chemosphere

submitted

Ebert M., Steinbach A., Michaelis W., and Dahmke A.

8.1 Abstract

Stable carbon isotope fractionation during reductive dehalogenation of chlorinated ethenes was suggested currently for the performance evaluation of permeable reactive barriers under field conditions. Actually field applications are missing. Three column experiments were performed to determine isotope fractionation factors for PCE. The columns were filled with aged granular zero valent iron excavated from the pilot scale PRB at Rheine (Germany) and with unaltered reference material. Groundwater from the site spiked with 12 mg L^{-1} PCE was used as input solution. In all column experiments an isotope fractionation of PCE during reductive dechlorination consistent to a Rayleigh model was observed. While the observed pseudo first order rate constants varied between $1.64 \cdot 10^{-2}$ and $4.02 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$, a mean enrichment factor (ε) of $-11.6\% \pm 0.7\%$ was determined for all experiments within a 95% confidence interval. Field results from the Rheine site showed a decrease of PCE concentrations along two monitoring transects from 2795 to $5.1 \mu\text{g L}^{-1}$ and 6177 to $1583 \mu\text{g L}^{-1}$ between upgradient and downgradient monitoring wells at two sections of the PRB. Simultaneously, the remaining PCE fractions were significantly enriched in ^{13}C , indicating ongoing reductive degradation. However, the enrichment factors were not consistent with the laboratory results. A mixture of different degraded PCE fractions within the barrier and a desorption of PCE downgradient of the barrier was the most reasonable explanation. Both processes led to $\delta^{13}\text{C}$ values that are smaller than expected from the concentration measurements. Although an exact quantification of the extent of PCE degradation was therefore not possible, isotope fractionation is a powerful monitoring tool for elucidating the origin of contaminants within or downgradient the wall.

8.2 Introduction

Permeable reactive barriers (PRBs) to remediate groundwater contaminations are of increasing interest as they are efficient and cost effective alternatives compared to traditional pump-and-treat techniques. Since the initial work by GILLHAM and O'HANNESIN (1994) iron treatment walls for the clean up of dissolved chlorinated hydrocarbons (CHC) by reductive dehalogenation are the most applied PRBs (EPA, 1999). In the past many studies focused on reaction mechanisms, kinetics and reaction by-products (ARNOLD and ROBERTS, 2000). By now monitoring of PRB applications has become of main interest because the number of installations has increased world wide. Monitoring the performance of a PRB is quite a serious problem, because the interpretation of concentration patterns in terms of reactivity and

effectiveness is often insufficient. Changing concentrations within a PRB are not obligatorily indicative of a variable reactivity because variations in inflow concentrations or flow directions may affect the processes. Furthermore, an increase in downgradient CHC concentrations may also result from bypassing of the PRB as well as desorption processes behind the PRB or incomplete reaction within the reactive zone. Thus, a quantitative assessment of the efficiency by the comparison of concentration measurements along a monitoring transect is questionable and will be rather an approximation.

In this context stable carbon isotope measurements seem to be a potential tool to improve the usual monitoring and to achieve a more detailed efficiency assessment. A strong shift in carbon isotopic composition during the reductive dechlorination by zero valent iron was shown for tetrachloroethene (PCE), trichloroethene (TCE) and dichloroethene (DCE; SLATER *et al.*, 1998; DAYAN *et al.*, 1999; BILL *et al.*, 2001; SLATER *et al.*, 2002; SCHÜTH *et al.*, 2003a). Other degradation processes like oxidation by permanganate (e.g. POULSON and NARAOKA, 2002; HUNKELER *et al.*, 2003) or biodegradation (e.g. ARAVENA *et al.*, 1998; HUNKELER *et al.*, 1999; SHERWOOD LOLLAR *et al.*, 1999; SLATER *et al.*, 2001; BARTH *et al.*, 2002; SONG *et al.*, 2002; STEINBACH and MICHAELIS, 2003) also result in a change of the isotopic composition, while nondegrading processes such as evaporation (HUANG *et al.*, 1999; POULSON and DREVER, 1999; SLATER *et al.*, 1999), sorption (SCHÜTH *et al.*, 2003b) or dissolution (SLATER *et al.*, 1998) show only minor or no effects within 95% confidence intervals.

Because different isotope fractionations were found for the dechlorination of the same contaminant at different iron granulates and at different experimental conditions, it was suggested that prior to the application of this method to field scale the fractionation factor should be determined for a particular system (DAYAN *et al.*, 1999; SLATER *et al.*, 2002; SCHÜTH *et al.*, 2003b).

The aim of this paper is to evaluate the quantitative assessment for the performance of a PRB using isotope measurements. PCE fractionation factors were determined from laboratory experiments using iron granulates excavated from the pilot scale continuous iron PRB at the Rheine site (Germany) 3.5 years after installation. Additionally, an experiment with reference material was used to determine potential differences between the unused and the aged iron from the PRB. Furthermore, this paper outlines a new convenient solid-phase micro extraction (SPME) technique, that has the potential to assess $\delta^{13}\text{C}$ values of dissolved chlorinated hydrocarbons at low concentration levels.

8.3 Materials and methods

Three column experiments were performed to examine differences in iron reactivity due to aging effects under field conditions. For this reason vertical core drillings (10 cm i.d.) were carried out at the Rheine site PRB 3.5 years after installation. The pilot scale continuous PRB was constructed in June 1998 using two different reactive materials (MÖLLER, 1998; EBERT *et al.*, 1999b), i.e. iron sponge (ISPAT AG, Hamburg, Germany) and a mixture of 30 vol.% cast iron granulate (GOTTHART-MAYER AG, Rheinfelden, Germany) and gravel. Two vertical drillings were carried out in each section of the PRB covering the transition between the aquifer and the iron fillings at the upgradient and downgradient end. Core analyses and sediment sampling were done directly after drilling within a glove-box at an inert argon atmosphere. The sampled material was stored in glass bottles with oxygen free groundwater and without headspace at 4°C. Prior to the filling of the columns the material was carefully sieved (1 mm) using oxygen free water at argon atmosphere in a glove-box. In addition to the columns filled with aged reactive material, unaltered reference material from the PRB construction was used in the column experiments. This material has been stored in a dry atmosphere since PRB construction and was treated in the same way as the aged material during column construction. Results from the experiments with iron sponge reference material (experiment 1) and with material from the upgradient drillings, i.e. aged iron sponge (experiment 2) and aged mixture of cast iron and gravel (experiment 3) are presented.

8.3.1 Experimental set up

Chemicals

All solvents and chemicals used were of the highest purity commercially available. Standards of PCE, TCE and 1,1,1-Trichloroethane (TCA) were purchased from FLUKA (Buchs, Switzerland). *Cis*-dichloroethene (*cis*-DCE), vinyl chloride (VC) and monochlorobenzene (MCB) were obtained from SUPELCO (Bellefonte, USA). A set of standard solutions for concentration measurements were prepared from mixed stock solutions supplied by PROMOCHEM (Wesel, Germany). PCE (Merck, Darmstadt, Germany) stock solution for the column experiments was prepared by adding a surplus of PCE phase to groundwater deriving from the site and stirring permanently until saturation.

Solutions (isotope measurements)

A mixed external standard stock solution containing PCE, TCE, *cis*-DCE (1000 ng μL^{-1}) and MCB (200 ng μL^{-1}) was prepared from the neat compounds in methanol (analytical-reagent grade). Aqueous calibration standards were prepared daily by dissolving an aliquot of the stock solution in 15 mL of bidistilled degassed water. A solution of TCA in methanol (401 $\mu\text{g mL}^{-1}$) served as an internal stock solution for isotope measurements.

Column systems

The set up of the column experiments is described in detail in DAHMKE *et al.* (2000). In brief, the used HDPE (high density polyethylene) columns with a length of 112 cm, an inner diameter of 10 cm, and a wall thickness of 13 mm were packed with 12 cm to 15 cm gravel (S40T; SCHLINGMEIER Quartsand GmbH, Braunschweig, Germany) followed by 97 cm to 100 cm of the reactive material. Whereas nine sampling ports (stainless steel) were installed along the column an influent sampling port allowed the determination of the initial contaminant concentration. All experiments were performed at room temperature (21°C).

A peristaltic pump (ISMATEC Laboratoriumstechnik, Wertheim-Mondfeld, Germany) was used to percolate the columns from the bottom to the top with groundwater from the field site spiked with PCE. The mean flow rates varied between 1.0 and 1.25 mL min^{-1} . The groundwater from the site was stored in 30 L HDPE canisters until using and was transferred into 40 L Tedlar® bags for the experiments. The PCE concentration within the Tedlar® bag reservoirs was determined, afterwards aliquots of PCE saturated groundwater were spiked to reach a final PCE concentration of 12 mg L^{-1} . Degradation products of PCE were also detected in the groundwater but no additional spiking was done. All used tubes were of Viton® to minimize sorption and diffusion effects.

Sampling was performed at regular intervals (3-4 weeks) to observe alterations of the reactivity. Samples were taken against the flow direction from the top to the bottom of the columns using a syringe. For gas chromatography analyses 5 mL samples were filled in a 20 mL headspace vial and the vial was sealed with Teflon faced septa. Usually three parallel samples were taken from each sampling port. For isotopic analyses three vials were filled headspace free and were sent to the University of Hamburg. Usually samples for anion and cation analyses were also taken but results are not presented here. All samples were stored at 4°C until concentration measurements. The results herein presented are from sampling events after 79 exchanged pore volumes (PV) for the fresh iron sponge column, 56 PV for aged iron sponge and 93 PV for aged cast iron gravel mixture.

8.3.2 Groundwater sampling

A monitoring transect along the flow direction almost at the middle of each section of the Rheine site PRB was used for the performance assessment. Each transect consists of three wells. One was ~ 2.5 m in front of the PRB (upgradient), one was directly within the reactive filling (PRB), and one ~ 2.5 m behind the PRB (downgradient). An immersion pump (GRUNDFOS MP1, Erkrath, Germany) was positioned at the lower end of the full screened monitoring wells (2") for groundwater sampling. The pumping rate was between 0.5 and 1 L min⁻¹ and the drawdown of the water table was smaller than 10% of the aquifer thickness. Samples were taken after the on-line measurements of pH, E_h, temperature, oxygen content and electrical conductivity reached constant values. Samples were handled in the same way as described for column experiments and were immediately transported to the laboratory for analysis.

8.3.3 Concentration analysis

A HEWLETT PACKARD 6890 Plus II gas chromatograph equipped with a HEWLETT PACKARD 7694 Headspace autosampler was used for the measurement of PCE and its by-products TCE, *trans*- and 1,1-dichloroethene (1,1-DCE) and VC as well as the concentration of methane, ethane, ethene, ethyne, propane, propene, *i*-butane, *n*-butane, *i*-butene, *cis*-2-butene, *trans*-2-butene, *n*-pentane and *n*-hexane. The chromatograph was equipped with a ALLTECH AT-Q capillary column (30 m length, 0.53 mm i.d.) combined with a back splitter (Y-PressFit-Splitter, deactivated) and a ⁶³Ni μ-electron capture detector (μECD) as well as a flame ionisation detector (FID). Samples were equilibrated at an injection temperature of 80°C shaking them for 30 min. Injection loop and transfer line temperature was 90°C and the split/splitless inlet temperature was 230°C (split ratio 10:1, split flow 40 mL min⁻¹). The gas chromatograph temperature program used was 35°C hold for 4 min, increase to 170°C at 20°C min⁻¹, hold for 2 min then increase to 220°C at 20°C min⁻¹ and hold for 10 min. The μECD temperature was 230°C with a N₂-makeup flow of 48 mL min⁻¹. The FID temperature was 230°C and the flow rates were H₂: 35 mL min⁻¹, air: 400 mL min⁻¹, N₂-makeup: 20 mL min⁻¹. The carrier gas was helium. External standards were prepared having the same volume of liquid and headspace as the experimental vials and covering the range of concentration observed in the samples. Reproducibility on standard analyses was typically within ± 5%.

8.3.4 Compound specific isotope analysis

SPME injections were performed using a SPME manual sampling holder equipped with a 100 µm polydimethylsiloxan (PDMS) or a 75 µm Carboxen/PDMS fiber (SUPELCO, Bellefonte, USA). Since the latter revealed a higher sensitivity for the target compounds PCE, TCE and *cis*-DCE, it was applied only to samples of low concentrations. Accordingly, high concentrated PCE samples were extracted using the 100 µm PDMS fiber. Before first experimental use and after each 10th analysis coatings were conditioned for 60 min at 250°C (PDMS) and 30 min at 280°C (Carboxen/PDMS). Between 60 and 80 injections could be performed with the fibers without any observed performance impairment.

Prior to extraction, 15 mL of sample were placed in a 20 mL vial (IVA Analysentechnik e.K., Meerbusch, Germany) with 5.3 g NaCl and a 15 mm magnetic stirring bar. Subsequently, the sample was spiked with 100 µL (40.1 µg) of the methanolic TCA stock solution (internal isotope standard) and tightly sealed with a PTFE-faced silicone septum (SUPELCO, Bellefonte, USA). Chlorinated hydrocarbons were extracted by submerging the fibers for 15 min (PDMS) and 30 min (Carboxen/PDMS) into the headspace of the samples. For the assessment of very low chlorinated hydrocarbon concentrations (e.g. field samples) the extraction time for the Carboxen/PDMS fiber was extended to 180 min. All extractions were performed at the same fiber position at 20°C in continuously stirred samples (1200 min⁻¹). For SPME injections, the standard splitless liner in the split/splitless GC injection port was replaced with a narrow 1 mm i.d. liner (GERSTEL, Muelheim, Germany). The reduced volume increased the linear gas velocity through the liner and thus significantly improved peak shape and height. Thermal desorption of the extracted analytes was achieved by inserting the PDMS and Carboxen/PDMS fiber in the GC injection port (CIS 4; GERSTEL, Muelheim, Germany), held at 250°C and 300°C, respectively. Under these conditions a desorption time of 2 min excluded carryover of analytes from both fiber types. The injection port was operated in the splitless injection mode and during injection the split vent was closed for 1 min.

¹³C/¹²C isotope ratios were determined by gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry (GC-C-IRMS). The system consists of a HP 6890 GC connected via a combustion unit (Combustion interface; FINNIGAN, Bremen, Germany) to a FINNIGAN MAT Delta^{plus}-XL mass spectrometer (FINNIGAN, Bremen, Germany). Baseline separation of the chlorinated hydrocarbons was achieved on a 30 m fused silica column (GS-GasPro, 0.32 mm i.d., J&W Scientific, USA) with helium as carrier gas. The initial column temperature was 30°C, which was held for 2 min, followed by an increase to 220°C at 6°C min⁻¹ and a final

5 min hold at 220°C. The separated chlorinated hydrocarbons and helium carrier gas eluting from the column were carried via deactivated fused silica capillary tubing to the combustion furnace (CuO/NiO/Pt wires, 1010°C), where they were successively oxidised to CO₂ and H₂O. After water separation the effluent stream was transferred on-line via an open split to the mass spectrometer (MERRIT *et al.*, 1995). For isotopic standardization, CO₂ reference gas (MESSER, Frankfurt, Germany) with a known isotopic composition was automatically introduced into the mass spectrometer in a series of pulses at the beginning and the end of each analysis. The carbon isotope ratio is expressed in a permil deviation from the Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) standard in the usual delta notation (Eq. (8-1))

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = \left(\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{standard}}} - 1 \right) \cdot 1000. \quad (8-1)$$

According to outlined studies reductive dehalogenation of chlorinated aliphatics by zero valent iron was associated with significant ¹³C enrichments in the nondegraded fraction, successfully described by the Rayleigh model. The latter can be applied if the fractionation factor alpha (α) is constant in an irreversible one step process (MARIOTTI *et al.*, 1981). Due to the independency of the fractionation factor to the course of the reaction, α can be used for the comparison of changes in isotopic compositions in different experiments. In case of a Rayleigh model the relationship of the remaining fraction of the chlorinated contaminant ($f = C/C_0$) to $\delta^{13}\text{C}$ can be delineated using Eq. (8-2):

$$1000 \cdot (\alpha - 1) \ln f = \varepsilon \ln f = \ln \left(\frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{CHC}} + 1000}{\delta^{13}\text{C}_{\text{CHC}_0} + 1000} \right) \cdot 1000 \quad (8-2)$$

where $\delta^{13}\text{C}_{\text{CHC}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{CHC}_0}$ are the isotopic compositions of the chlorinated contaminant at a given time and the initial time, respectively. The fractionation factor α can be determined by using least square regression based on Eq. (8-2) and can be indicated as an enrichment factor ε ($\varepsilon = (\alpha - 1) \cdot 1000$). By means of this correlation, a degradation reaction can be proven and the progress of a reaction can be quantified based on the extent of the isotopic shift.

Assessing reproducibility and accuracy

The chlorinated hydrocarbons extracted with the PDMS and the Carboxen/PDMS fiber were slightly enriched (0.5-1.5‰) in $\delta^{13}\text{C}$ relative to the isotope signatures of the neat compounds determined by Dual-Inlet-IRMS. This isotopic fractionation was not observed to vary systematically as a function of the applied fiber or the extraction time. Since this study is dealing with relative differences between samples analysed under identical conditions no corrections of the observed $\delta^{13}\text{C}$ values were made.

Before sample analysis the GC-C-IRMS system was checked daily using an aqueous mixture of four chlorinated hydrocarbons (calibration standard) with known carbon isotopic composition. Additionally, TCA (-26.3‰) was added to each sample as an internal standard to check reproducibility and internal consistency of the data. Standard deviations for *cis*-DCE, TCE, PCE, MCB, and TCA accounted for 0.5, 0.4, 0.4, 0.5 ($n = 40$), and 0.7‰ ($n = 110$), respectively.

The detection limit for the determination of $\delta^{13}\text{C}$ values was assessed by varying the concentrations of our aqueous calibration standard. A 180 min extraction of PCE with the Carboxen/PDMS fiber from aqueous solutions containing $4 \mu\text{g L}^{-1}$ produced peak areas of about 0.9 Vs in our analytical system. Since this area is still within the linear range of our analytical unit (0.3-50 Vs), reliable $\delta^{13}\text{C}$ values can be determined in this concentration range.

8.4 Results

8.4.1 Column experiments

For the three column experiments the observed degradation products TCE and *cis*-DCE (Figure 8.1) were consistent with those reported in the literature. The 1,1-DCE and VC concentrations along the flow path were usually smaller than $1 \mu\text{g L}^{-1}$ and $2 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The PCE degradation can be described by a pseudo-first order kinetic model indicated by the high correlation of a linear regression of $\ln(C/C_0)$ versus time. The determined pseudo-first order rate constants (k_{obs}) as well as the correlation coefficients are shown in Table 8.1. Within a 95% confidence interval (95% CI) the PCE degradation rate in experiment 1 with fresh iron sponge was nearly identical to that determined in experiment 2 using aged iron sponge from the PRB. The rate constant for the PCE degradation in experiment 3 (column with mixture of cast iron and gravel) was ~2.5 times smaller than in the other experiments.

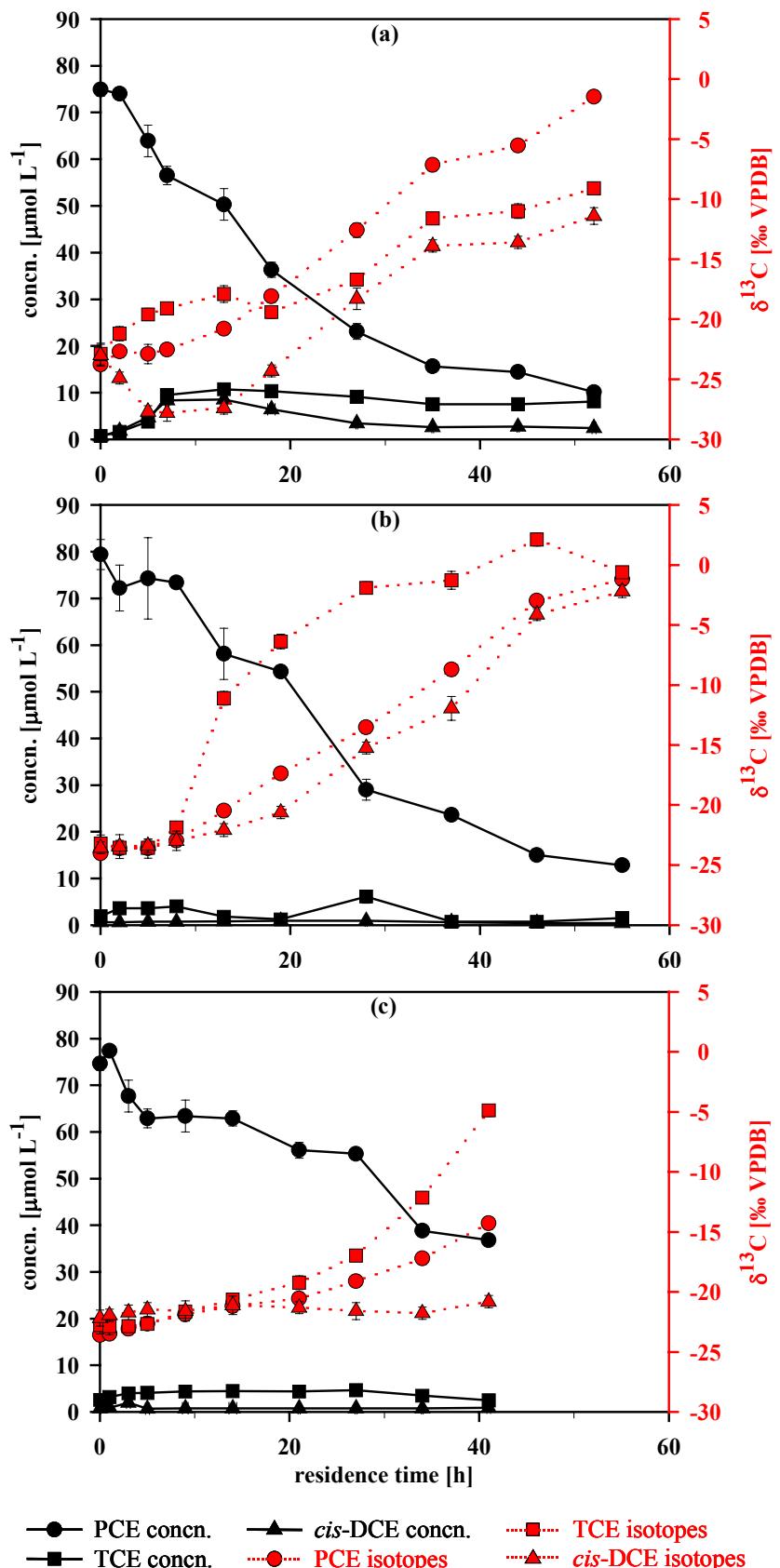


Figure 8.1 Concentration profiles and carbon isotopic composition of PCE, TCE and *cis*-DCE. (a) After 79 PV in column experiment 1 (fresh iron sponge), (b) after 56 PV in experiment 2 (aged iron sponge from the Rheine site PRB), and (c) after 93 PV in experiment 3 (aged mixture of cast iron and gravel from the Rheine site PRB). Concentration error bars are standard deviation from triple samples and δ¹³C error bars represent the standard deviation of 4 replicates.

Table 8.1 Observed pseudo-first order rate constants (k_{obs}) and enrichment factors (ε) during PCE degradation in the column experiments with correlation coefficients of the regressions (r^2) and 95% confidence intervals (95% CI).

| Experiment | $k_{\text{obs}} [\text{h}^{-1}]$ | r^2 | 95% CI | $\varepsilon [\text{\textperthousand}]$ | r^2 | 95% CI |
|----------------------------|----------------------------------|-------|---------------------|---|-------|-----------|
| Exp. 1: fresh iron sponge | 4.02e-2 | 0.98 | $\pm 4.6\text{e-}3$ | -11.3 | 0.98 | ± 1.2 |
| Exp. 2: aged iron sponge | 3.59e-2 | 0.98 | $\pm 4.7\text{e-}3$ | -12.6 | 0.99 | ± 1.2 |
| Exp. 3: cast iron / gravel | 1.64e-2 | 0.91 | $\pm 4.2\text{e-}3$ | -12.0 | 0.93 | ± 2.6 |
| all data combined | - | - | - | -11.6 | 0.97 | ± 0.7 |

Isotopic results

In all three experiments, the residual PCE became more and more enriched in the heavier isotope (^{13}C) as concentrations decreased (Figure 8.1). The isotopic composition of the residual PCE at the last sampling port became 22.8‰, 22.3‰ and 9.3‰ more positive in experiment 1, experiment 2 and experiment 3, respectively. The increase in heavier isotopes in the residual PCE indicates that the reaction rate for molecules containing the ^{12}C isotopes is slightly faster than that for molecules containing the ^{13}C isotope(s). The relation of the remaining PCE fraction ($f = C/C_0$) to $\delta^{13}\text{C}$ shows an exponential trend in each of the column experiments (Figure 8.2a-c). The enrichment in heavier isotopes is consistent to a Rayleigh model (Eq. (8-2)) indicated by high correlation factors (r^2) between 0.93 and 0.99 (Table 8.1). Furthermore within the 95% confidence interval the enrichment factors are the same which means that the isotope fractionation is independent from the iron type used as well as from the reactivity of the iron within the range observed. Using all data an overall enrichment factor of -11.6‰ can be calculated with $r^2 = 0.97$ and a 95% confidence interval of $\pm 0.7\text{\textperthousand}$ (Figure 8.2d).

An increase in $\delta^{13}\text{C}$ was also observed for TCE and *cis*-DCE even if their concentration does not change significantly in all experiments. These findings indicate that these intermediate products are affected by a production and a consumption process which occur at the same time. The first is due to the degradation of the higher chlorinated components and the latter is due to the dechlorination at the iron fillings. A more complex reaction model has been used to interpret the concentration profiles of TCE and *cis*-DCE as well as the shift in their isotopic compositions in terms of kinetic and fractionation. This may lead to a validation of a degradation model but it is not the objective of this paper and will be done in a further study.

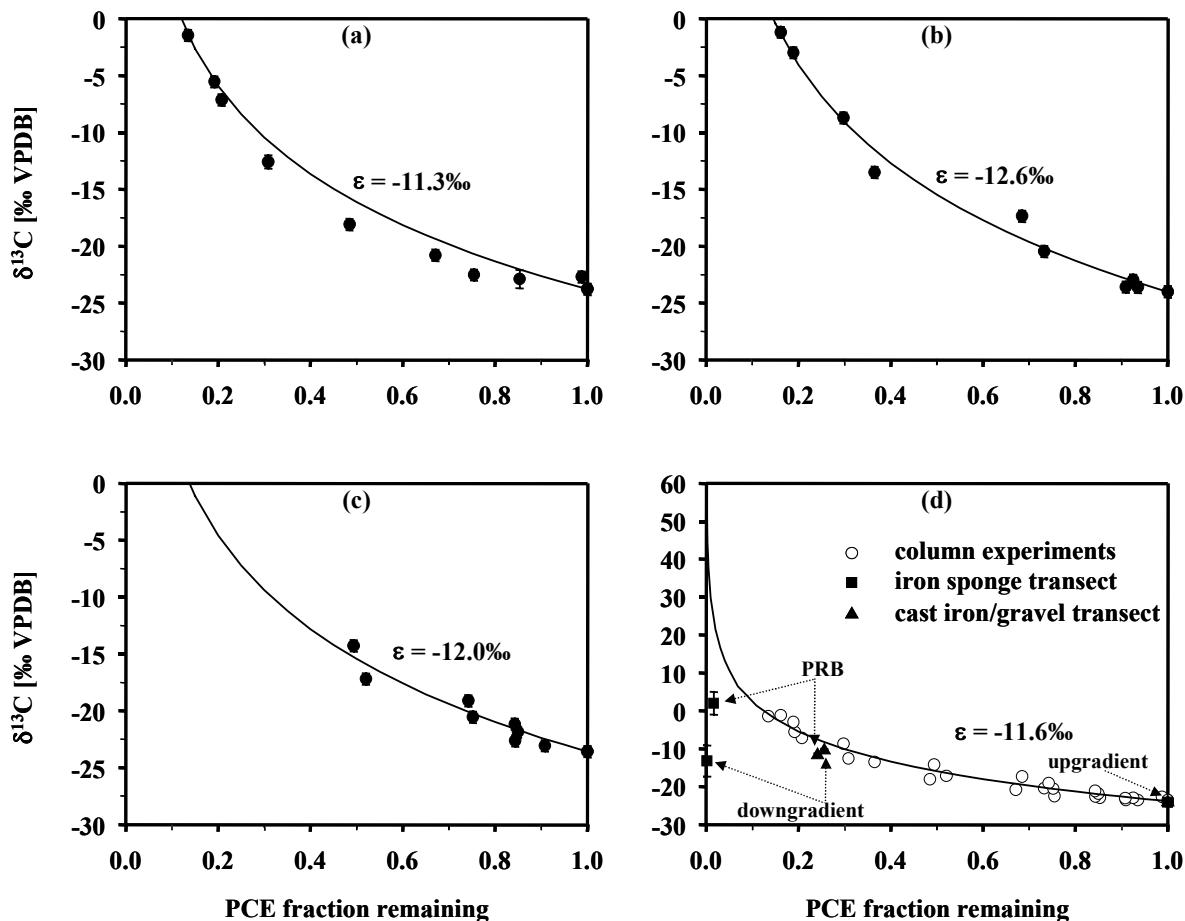


Figure 8.2 Carbon isotopic composition of PCE versus fraction of PCE remaining during reductive dechlorination by Fe^0 in column experiments 1-3 and data from field monitoring at the Rheine site PRB. (a) Fresh iron sponge, (b) altered iron sponge, and (c) altered mixture of gravel and cast iron, both from the Rheine site PRB. (d) Combined column experiment data and results from the two monitoring transects at the Rheine PRB. Lines represent Rayleigh model curves based on enrichment factors determined from each experiment (a)-(c) and from combined experimental data (d) using Eq. (8-2).

8.4.2 Monitoring results

The PCE concentrations decrease by 99.8% and 74.4% along the monitoring transects at the iron sponge section and the cast iron/gravel section, respectively. A decrease can also be observed for the TCE and *cis*-DCE concentrations (Table 8.2). The carbon isotope composition of PCE becomes enriched in ^{13}C as the concentration decreases between the upgradient and the PRB monitoring well at both transects (Figure 8.3). In case of the iron sponge transect a reduction in PCE concentrations between the PRB and the downgradient well was accompanied by decreasing $\delta^{13}\text{C}$ values. In case of the transect along the cast iron/gravel section the PCE concentration and the isotopic composition between the PRB and the downgradient monitoring wells slightly increased. Both is not consistent with the results of the column experiments. Furthermore, the isotopic composition of the samples from the

iron sponge transect is clearly lighter than expected from the laboratory derived Rayleigh model curves with the enrichment factor of -11.6‰ (Figure 8.2d, C₀ = upgradient concn.). The difference between laboratory and field results is not that apparent in case of the samples from the cast iron/gravel transect. Here, the PCE isotopic composition is nearly consistent to the enrichment factor within the error ranges. Nevertheless, a similar tendency is observed at both transects.

Table 8.2 Concentration of PCE, TCE and *cis*-DCE and their isotopic composition for the two different iron transects at the Rheine site. The concentration error corresponds to the standard deviation of three parallel samples. The δ¹³C error represents the standard deviation of six replicates.

| Sample | PCE | | TCE | | <i>cis</i> -DCE | |
|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| | concn. [µg L ⁻¹] | δ ¹³ C [%‰] | concn. [µg L ⁻¹] | δ ¹³ C [%‰] | concn. [µg L ⁻¹] | δ ¹³ C [%‰] |
| <u>iron sponge transect</u> | | | | | | |
| upgradient | 2795 ± 29.0 | -24.1 ± 0.5 | 21.3 ± 0.1 | -24.2 ± 0.5 | 27.6 ± 0.5 | -21.7 ± 0.7 |
| PRB | 46.1 ± 3.6 | +2.0 ± 3.0 | 4.2 ± 0.3 | - | 14.2 ± 0.3 | -9.4 ± 0.6 |
| downgradient | 5.1 ± 0.7 | -13.2 ± 4.1 | < 1 | - | < 1 | - |
| <u>cast iron/gravel transect</u> | | | | | | |
| upgradient | 6177 ± 148 | -24.1 ± 0.5 | 57.6 ± 1.3 | -25.5 ± 0.5 | 83.6 ± 5.1 | -22.5 ± 0.5 |
| PRB | 1492 ± 42 | -11.7 ± 0.5 | 20.5 ± 0.6 | -19.3 ± 1.5 | 38.9 ± 0.7 | -14.2 ± 0.1 |
| downgradient | 1583 ± 4 | -10.5 ± 0.5 | 42.5 ± 0.4 | -14.6 ± 1.0 | 68.9 ± 2.0 | -14.8 ± 0.5 |

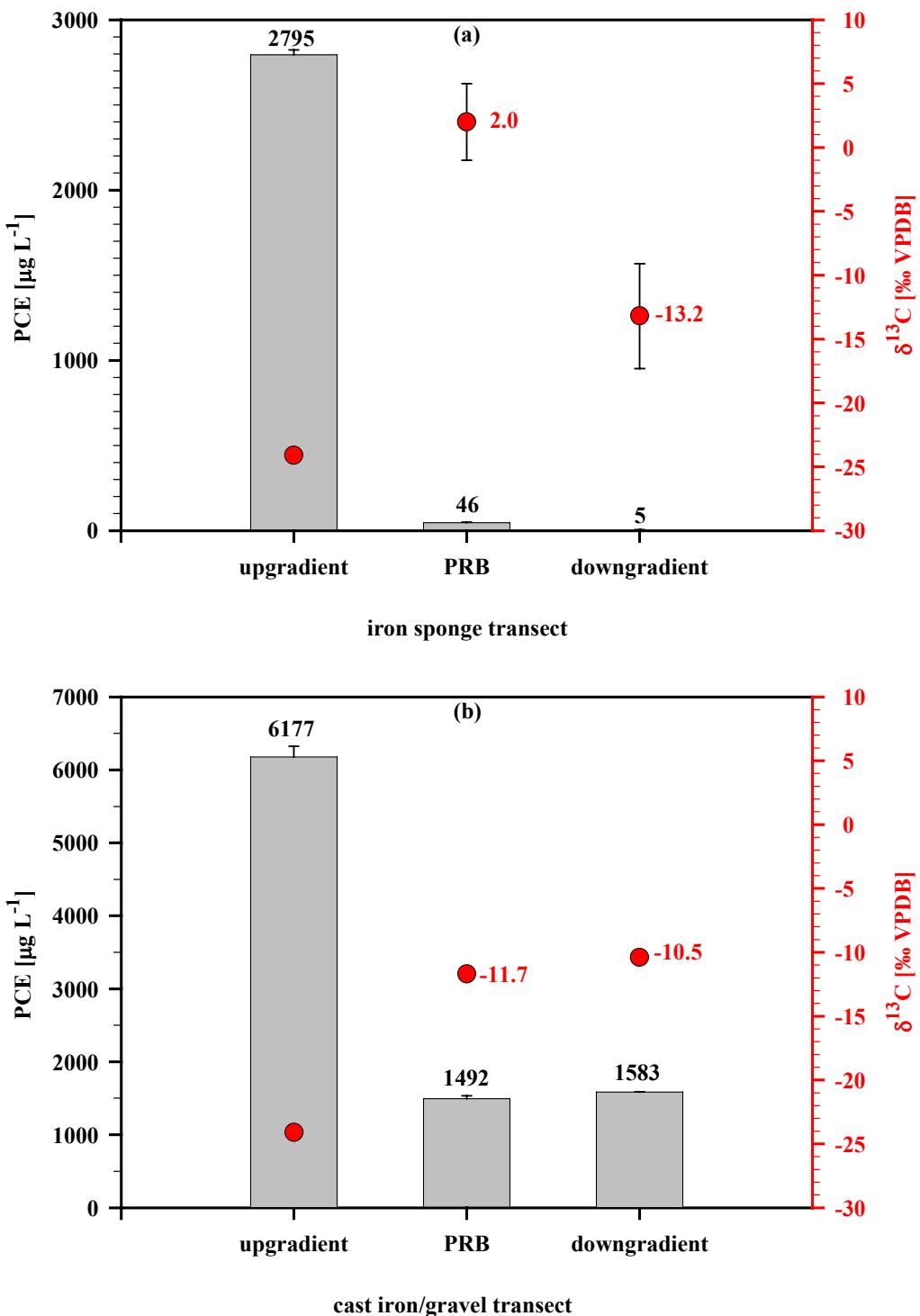


Figure 8.3 Concentration and carbon isotopic composition of PCE along the two monitoring transects at the Rheine site PRB. (a) Iron sponge transect and (b) cast iron/gravel transect. The monitoring wells are located ~ 2.5 m upstream of (upgradient), directly within (PRB) and ~ 2.5 m downstream of (downgradient) the PRB. Concentration error bars represent standard deviation from triple samples, isotopic composition error bars indicate the standard deviation of 6 replicates.

8.5 Interpretation of the monitoring results

Due to the higher difference between the results deriving from the iron sponge transect and the laboratory, only this case will be examined in detail. Besides different fractionation factors which are discussed later, a mixture of PCE at different stages of degradation is the most reasonable established explanation for the lighter isotopic composition at the PRB monitoring point. Simplifying the problems of heterogeneity, a two-component mixture scheme can be used to describe the system. A mixture of two different solutions M1 and M2 with the concentrations C_{M1} and C_{M2} is described by Eq. (8-3):

$$x \cdot C_{M1} + y \cdot C_{M2} = C_F \text{ and } x + y = 1 \quad (8-3)$$

where x and y are the mixing fractions of solution M1 and M2, respectively. C_F is the concentration of the final solution. The isotopic composition of the solutions M1 and M2 can be calculated using Eq. (8-4):

$$\delta^{13}C_{M1,2} = f^{\frac{\varepsilon}{1000}} \cdot (\delta^{13}C_{0_M1,2} + 1000) - 1000 \quad (8-4)$$

where $\delta^{13}C_{0_M1,2}$ is the isotopic composition of the initial solutions M_{1_0} and M_{2_0} with PCE concentrations of C_{0_M1} and C_{0_M2} , respectively. So $f = C_{M1,2}/C_{0_M1,2}$ is the PCE fraction remaining. The isotopic composition of the final solution, $\delta^{13}C_F$, can be calculated using Eq. (8-5):

$$\begin{aligned} \delta^{13}C_F = & \frac{C_{M1} \cdot C_{M2} \cdot (\delta^{13}C_{M1} - \delta^{13}C_{M2})}{(x \cdot C_{M1} + y \cdot C_{M2}) \cdot (C_{M2} - C_{M1})} + \\ & \frac{(\delta^{13}C_{M2} + 1000) \cdot C_{M2} - (\delta^{13}C_{M1} + 1000) \cdot C_{M1}}{C_{M2} - C_{M1}} - 1000 \end{aligned} \quad (8-5)$$

At given C_0 and C_F concentrations as well as initial and final isotopic compositions and a known enrichment factor, six unknown variables are within only five independent equations. The simple two-component mixture scheme is under-determined due to the different mixing relations of concentration and isotopic composition. Nevertheless, not every mixing ratio fulfills the boundary conditions and a miscibility range can be calculated. Assuming the same enrichment factor for PCE at field conditions as determined from the column experiments and

assuming furthermore a flow path between the upgradient and the PRB monitoring point and a constant $\delta^{13}\text{C}$ signature of PCE upgradient the barrier as well as a homogeneous PCE concentration in the aquifer, the boundary conditions are $\delta^{13}\text{C}_0 = -24.1\text{\textperthousand}$, $C_{0_M1} = C_{0_M2} = 3000 \mu\text{g L}^{-1}$, $C_F = 46.1 \mu\text{g L}^{-1}$, $\delta^{13}\text{C}_F = 2\text{\textperthousand}$ and $\varepsilon = -11.6\text{\textperthousand}$. Consistent to these conditions, Figure 8.4 shows the possible two-component mixing scheme calculated for a system analogous to the iron sponge transect between the upgradient and the PRB monitoring point. The left boundary of the mixing scheme is defined with $C_{M1} = 0$ and $\delta^{13}\text{C}_{M2} = \delta^{13}\text{C}_F = 2\text{\textperthousand}$, the mixing ratio then can be calculated from Eq. (8-3). The right boundary of the mixing range can be calculated with the condition $C_{M2} = C_{0_M2}$ numerically using the Eq. (8-3) to Eq. (8-5). For all discrete conditions between these boundaries a solution is determinable. For example, the mixture of 95% solution M1, degraded to $C_{M1} = 9.58 \mu\text{g L}^{-1}$, and 5% of solution M2, degraded to $C_{M2} = 740 \mu\text{g L}^{-1}$, results in a final concentration of $46.1 \mu\text{g L}^{-1}$ and a $\delta^{13}\text{C}_F = 2\text{\textperthousand}$.

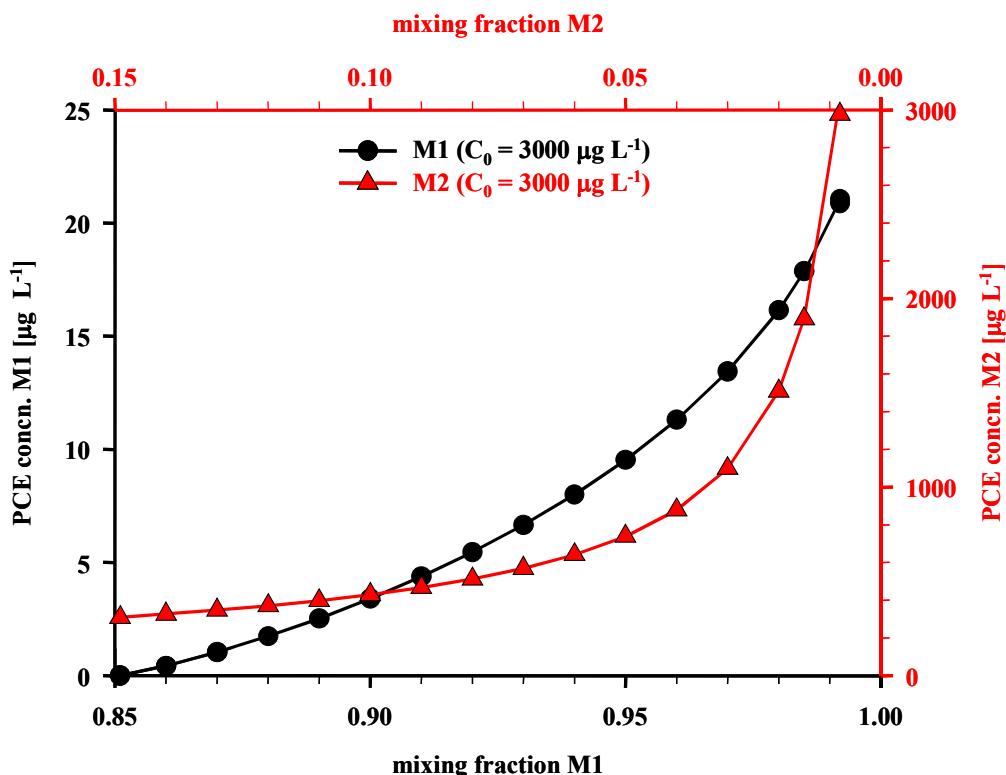


Figure 8.4 Possible mixing scheme to reach a final solution with $\text{PCE} = 46.1 \mu\text{g L}^{-1}$ and $\delta^{13}\text{C} = 2\text{\textperthousand}$ in a two-component mixture and equal concentrated initial solutions. The C_0 -concentration of each of the two initial solutions M1 and M2 is $3000 \mu\text{g L}^{-1}$, the initial $\delta^{13}\text{C}$ is $-24.1\text{\textperthousand}$ and a permil enrichment factor $\varepsilon = -11.6\text{\textperthousand}$ was used for the calculation.

The former assumptions suggest a homogeneous upgradient contamination but heterogeneous flow conditions or different reactivity within the PRB. This would lead to different extents of

PCE degradation along different flow paths and consequently to a mixture of different solutions during groundwater sampling. Furthermore, in an ideal homogeneous system the radial flow conditions around a well during groundwater sampling within a PRB already will result in a mixture of solutions with different PCE concentrations.

The PCE concentrations at the two upgradient monitoring wells imply a more heterogeneous pattern of the contamination which is also suggested by the site history (EBERT *et al.*, 1999a; DAHMKE, 2000). To accommodate different upgradient concentrations a two-compound mixing scheme was calculated for solutions with initial concentrations of $5000 \mu\text{g L}^{-1}$ and $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ (Figure 8.5). The large variation of the initial concentration of $\pm 2000 \mu\text{g L}^{-1}$ leads to a smaller miscibility gap compared to the more homogeneous system. The possible mixing range would further increase in case of an initial concentration smaller than $1000 \mu\text{g L}^{-1}$, but this low contamination level is not supported by the site history.

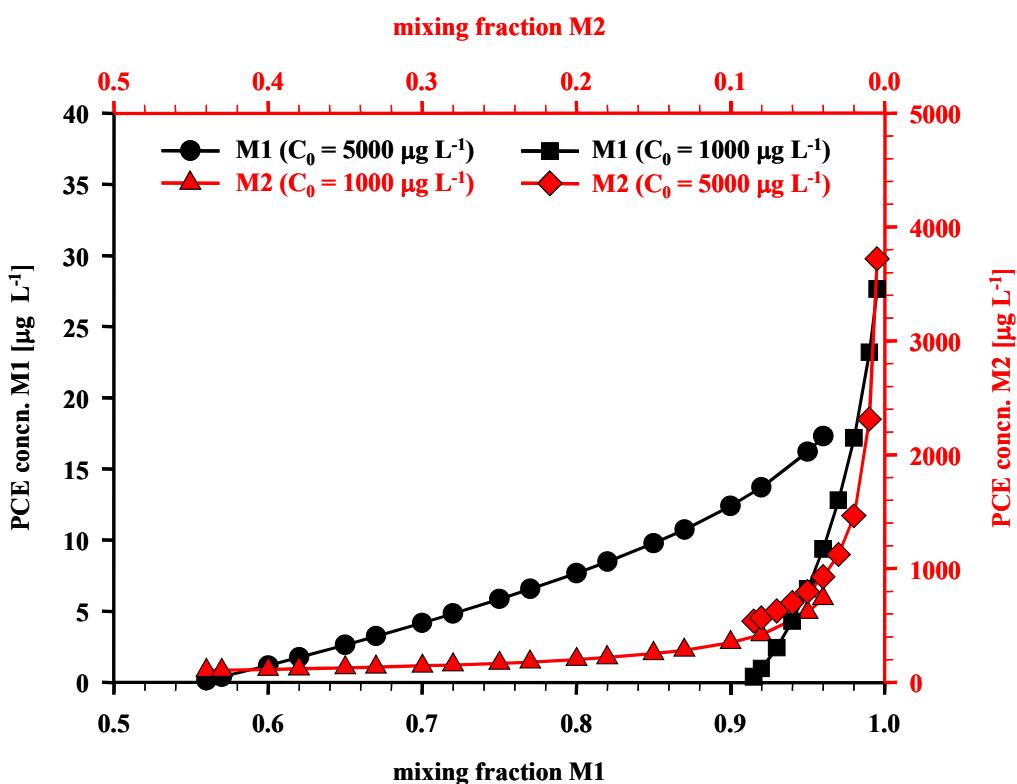


Figure 8.5 Possible mixing scheme to reach a final solution with $\text{PCE} = 46.1 \mu\text{g L}^{-1}$ and $\delta^{13}\text{C} = 2\text{\textperthousand}$ in a two-component mixture with unequal concentrated initial solutions. The C_0 -concentration of the initial solutions are $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ and $5000 \mu\text{g L}^{-1}$, the initial $\delta^{13}\text{C}$ is $-24.1 \text{\textperthousand}$ and a permil enrichment factor $\varepsilon = -11.6 \text{\textperthousand}$ was used for the calculation.

At the downgradient monitoring point (iron sponge transect) the concentration was around 10 times smaller than within the PRB whereas the isotopic composition became lighter. For this reason the mixing range of a two-component mixture becomes extremely small. Figure 8.6

shows the mixing scheme to reach a final solution with $C_F = 5.1 \mu\text{g L}^{-1}$ and $\delta^{13}\text{C}_F = -13.2\text{\textperthousand}$ using the same assumptions as for Figure 8.4. With $C_{0,\text{M1,M2}} = 3000 \mu\text{g L}^{-1}$ the mixture of 99.56% to 99.85% of a solution with $0.0 \mu\text{g L}^{-1}$ to $0.55 \mu\text{g L}^{-1}$ and 0.44% to 0.15% of a solution with $1158.6 \mu\text{g L}^{-1}$ to $3000 \mu\text{g L}^{-1}$ will fulfil the boundary conditions. This means that more than 99.5% of the groundwater has to be almost completely dehalogenated and that afterwards it has to be blended with a very small fraction of quasi untreated groundwater to reach the PCE concentration as well as the isotopic composition measured downgradient along the iron sponge transect. The variation of the initial concentrations of $\pm 2000 \mu\text{g L}^{-1}$ does not extend the possible mixing range significantly (results not shown). Even if there is not really a verification, we believe that such a mixing scheme is not very probable for a PRB application. In fact, simply a source of the original PCE has to be present behind the PRB to explain the isotopic composition measured downgradient along the transect. In this case the probable source is a desorption process of PCE from the aquifer matrix.

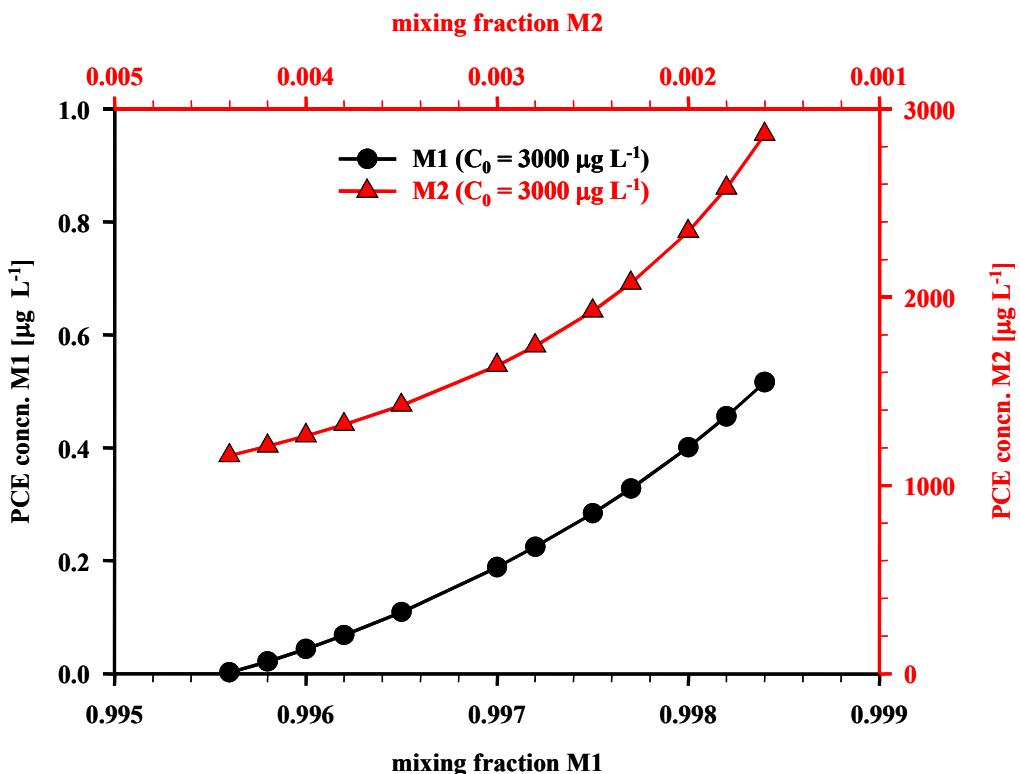


Figure 8.6 Possible mixing scheme to reach a final solution with $\text{PCE} = 5.1 \mu\text{g L}^{-1}$ and $\delta^{13}\text{C} = -13.2\text{\textperthousand}$ in a two-component mixture and identical initial solutions. The C_0 -concentration of each of the two initial solutions M1 and M2 is $3000 \mu\text{g L}^{-1}$, the initial $\delta^{13}\text{C}$ is $-24.1\text{\textperthousand}$ and a permil enrichment factor $\varepsilon = -11.6\text{\textperthousand}$ was used for the calculation.

8.6 Discussion

8.6.1 Laboratory studies

A few studies were outlined on stable carbon isotope fractionation of PCE during degradation under different conditions. More investigations were done concerning lower chlorinated ethenes particularly TCE and *cis*-DCE. Table 8.3 compares enrichment factors determined in this study to those obtained by others. Enrichment factors determined from biodegradation experiments are smaller than those calculated from experiments with zero valent iron or permanganate oxidation. The enrichment factor for PCE during reductive dehalogenation at zero valent iron derived from DAYAN *et al.* (1999) is more than twice as high than the results presented here and the reasons for this high variety are not clear. Probably the differences in the two experimental set ups cause diverse preferred PCE degradation pathways (hydrogenolysis and β -elimination) which may lead to distinct enrichment factors. DAYAN *et al.* (1999) used pre-treated electrolytic iron (methanol washed, acid cleaned) in batch experiments with unbuffered nanopure water and the initial pH (5.6) drifted to 5.2 during the course of the reaction. In the column experiments presented the initial pH of the site groundwater was usually between 7.1 and 7.4 and increased to values of 9.9 and 10.8 at the last sampling ports. DAYAN *et al.* (1999) suppose a preference of hydrogenolysis in their experiments due to the lower pH relating to a difference in degradation rates compared to other studies (GILLHAM and O'HANNESIN, 1994). The lack in 1,1-DCE and VC as breakdown products in our column experiments is consistent to a preference of the β -elimination degradation pathway of the higher chlorinated ethenes as it was shown by ARNOLD and ROBERTS (2000). However, without a clear evidence of diverse degradation pathways, it is comprehensible that the preference of another rate limiting step may lead to different isotope fractionation factors.

Different surface conditions compared to the acid-cleaned electrolytic iron used by DAYAN *et al.* (1999) might be another reason for the observed variability in ε . SLATER *et al.* (2002) found a significant effect of surface pre-treatment (acid cleaned and autoclaved) for the carbon isotopic fractionation during dehalogenation of TCE by electrolytic iron in batch experiments. They showed a relation between surface oxidation and the alternation in fractionation factor and hypothesised a connection between required activation energy and differences in enrichment factors. However, SLATER *et al.* (2002) did not find a significant variation in ε during TCE dehalogenation by Perles iron in batch reactors nor by Connally cast iron in

column experiments. But there is also a high variety in outlined enrichment factors for the reductive TCE dechlorination by different zero valent iron granulates between -8.6‰ and -24.8‰ (SLATER *et al.*, 1998; DAYAN *et al.*, 1999; BILL *et al.*, 2001; SLATER *et al.*, 2002; SCHÜTH *et al.*, 2003a) and the reasons are not understood up to now.

Table 8.3 Enrichment factors of PCE during different destructive processes.

| Process | ϵ [%] | source |
|--------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| degradation by Fe ⁰ | -11.6 | this study |
| degradation by Fe ⁰ | -25.3 | DAYAN <i>et al.</i> , 1999 |
| biodegradation | -2 ^{a)} | HUNKELER <i>et al.</i> , 1999 |
| biodegradation | -5.2 (-2.7 / -5.5 ^{b)}) | SLATER <i>et al.</i> , 2001 |
| permanganate oxidation | -17 (-12.9 / -22.1 ^{c)}) | POULSON and NARAOKA, 2002 |

^{a)} roughly estimated.

^{b)} enrichment factors with low correlation.

^{c)} probable variety during reaction.

However, in our experiments the isotopic fractionation of PCE appears to be independent of the observed degradation rates, at least within the presented range. Additionally the different iron types and their surface specification regarding aging as well as the course of the reaction show no effect on the fractionation. This is indicative of comparable reaction mechanisms comprising identical rate-limiting steps. Furthermore, this points to the fact that differences in surface conditions like precipitations and impurities had no influence on the isotopic fractionation in our experiments. SCHÜTH *et al.* (2003a) present similar results concerning isotope fractionation during TCE dehalogenation by aged iron granulates from field sites in Belfast (Ireland) and Tübingen (Germany). This observation is important for the application of isotope measurements for the performance monitoring at the field site. The enrichment factor determined in the laboratory can be considered to be at least as site specific because it was determined from column experiments using iron granulates as well as groundwater from the particular field site.

8.6.2 Field monitoring

The shift in PCE isotopic composition from -24.1‰ to +2‰ (iron sponge) and to -11.7‰ (cast iron/gravel) proves that degradation of PCE is responsible for the decreasing contaminant concentrations along the monitoring transects at the Rheine site PRB. Nevertheless, the quantitative verification of degradation is not successful by using simply the change in the isotopic composition and the enrichment factor of -11.6‰. The $\delta^{13}\text{C}$ value of 2‰ within the iron sponge PRB section corresponds to a remaining PCE fraction of 0.103. For a homogeneous system this would correspond to an initial upgradient PCE concentration of $\sim 450 \mu\text{g L}^{-1}$. A contamination at such a low level is not supported by the site history

(Table 8.2). Similarly, the downgradient PCE concentration and the corresponding $\delta^{13}\text{C}$ values require a PCE start concentration of $\sim 13 \mu\text{g L}^{-1}$. These considerations indicate more complex processes taking place at field conditions. An effect of biodegradation may have led to smaller enrichment factors (ARAVENA *et al.*, 1998; HUNKELER *et al.*, 1999; SLATER *et al.*, 2001). However, the microbial characterisation of material withdrawn from core samples from the PRB does not suggest a significant influence of bacteria on dehalogenation of PCE in the PRB (STEIOF, 2002). Even the application of another enrichment factor for the field conditions than that derived from our laboratory experiments cannot explain the results. Hence, a mixture of different degraded PCE fractions is the most probable explanation for the monitoring results. The shown two-component mixing schemes certainly simplify the real conditions but they illustrate that within the PRB the required mixing ratio is within a realistic range, even more in case of a heterogeneous C_0 -concentration. The required mixing ratio downgradient of the PRB is certainly not in a potential range for a PRB application. Therefore we assume that a desorption of small amounts of original undegraded PCE downgradient of the PRB effects the measurements. SCHÜTH *et al.* (2003b) show that sorption of TCE, DCE and VC on carbonaceous material does not result in a noticeable $\delta^{13}\text{C}$ isotope fractionation and this may also be valid for PCE sorption processes.

Slight heterogeneities can be presumed in almost every PRB application. Different flow patterns, erratic contaminant loads, irregular passivation along single flow paths or simple mixing during groundwater sampling are inherent at natural systems. Whatever heterogeneities may affect the measurement, the $\delta^{13}\text{C}$ value will always be lower than expected from the concentration in case of mixed fractions of different degraded chlorinated ethenes. Therefore more information is required to interpret isotope measurements in terms of quantitative performance monitoring. For example, the isotope composition of the breakdown products may be useful if a degradation model can be applied to the data. A relationship between the degree of CHC degradation and the change of inorganic groundwater composition was suggested by Ebert *et al.* (2002) concerning reactivity assessment of PRB's. Such a correlation, when validated, can be used to improve mixing calculations. Additionally, isotope fractionation of chlorine or hydrogen isotopes might be a promising option for the assessment of degradation pathways. However, the observed strong carbon isotopic effect during PCE degradation by zero valent iron indicates the high potential to monitor the performance of a PRB, even if not only the isotope fractionation has to be more investigated but also the effects of heterogeneity have to be considered for the application at field sites.

8.7 Conclusions

The dehalogenation of PCE and its breakdown products by zero valent iron leads to a strong isotope fractionation which in case of PCE can be described by a Rayleigh model. The determined enrichment factors appear to be independent of the aging conditions of the used granular iron from the Rheine site PRB. Therefore an assignment of the enrichment factor from the laboratory experiments to field conditions is regarded to be possible. The stable carbon isotope composition of groundwater samples can be used to prove if dehalogenation occurs at the PRB. A quantitative monitoring using only the isotope composition and the influent concentration of PCE is not feasible because heterogeneities inherent at natural systems effect the measurements. Within a PRB the mixture of differential degraded PCE and downgradient of a PRB additional desorption processes in the aquifer lead to $\delta^{13}\text{C}$ values that are smaller than expected from the concentration measurements.

8.8 Acknowledgements

The research was founded by the German Federal Ministry for Education and Research (BMBF), Project number: 02WR0208. The project is part of the German PRB network RUBIN. We would like to thank also the laboratory technical staff as well as the students for their assistance.

9 Zusammenfassung

Die zunehmende Verarbeitung von Wasser gefährdenden organischen Substanzen und die Überschätzung des Reinigungs- und Rückhaltevermögens der das Grundwasser überlagernden Bodenschichten haben speziell in den hoch industrialisierten Ländern zu starken Grundwasserverunreinigungen geführt. Aufgrund der Tatsache, dass sich aktive Ex-situ-Sanierungen weder unter ökologischen noch unter ökonomischen Aspekten bewährt haben, avancierten passive In-Situ-Ansätze wie Natural Attenuation und die reaktiven Wände zu viel versprechenden Alternativen. Allerdings setzt die Anwendung einer wie auch immer gearteten In-situ-Sanierung die Kenntnis der im Untergrund ablaufenden Transformationsprozesse voraus. Da dies jedoch selbst in Schadensfällen mit überschaubaren hydrogeologischen Bedingungen schon eine große Herausforderung ist, besteht ein Bedarf an direkten Methoden, die sowohl biotische als auch abiotische Abbauprozesse unabhängig von anderen Schadstoffsenken wie Verdünnung oder Sorption standortspezifisch erfassen.

Neben der Entwicklung einer ausreichend empfindlichen Isotopenanalytik demonstriert die vorliegende Dissertationsschrift am Beispiel von zwei Schadensfällen, dass die im Untergrund ablaufenden biotischen und abiotischen Transformationsprozesse über die Isotopenfraktionierung direkt charakterisiert werden können.

Die erste Feldstudie ist ein mit vorwiegend aromatischen Kohlenwasserstoffen kontaminierte Grundwasserleiter eines ehemaligen Gaswerksgeländes (Testfeld Süd). Die Anreicherung der im Wasser gelösten BTEX und PAK erfolgte durch die Flüssig-Flüssig-Extraktion mit *n*-Pentan. Sowohl die Kohlenstoff- als auch die Wasserstoffisotopenverhältnisse ausgewählter aromatischer Verbindungen unterlagen während des Phasenübergangs Wasser/*n*-Pentan für die überprüften Konzentrationsbereiche keiner Fraktionierung. Des Weiteren konnte die Nachweisgrenze für die komponentenspezifische Isotopenbestimmungen von BTEX um zwei Größenordnungen von 100 (DEMPSTER *et al.*, 1997) auf 0,5 µg L⁻¹ gesenkt werden. Verantwortlich dafür war zum einen die Verwendung eines speziell konzipierten Mikroseparators, der Extraktionen bis zu einem *n*-Pentan/Wasser-Volumenverhältnis von 1:1000 ermöglichte. Zum anderen gestattete der Einsatz eines Kaltaufgabesystems die Splitless-Injektion von 5 µL Lösungsmittelextrakt. Die Nachweisgrenze für die Bestimmung der δ²H-Signatur war stark komponentenabhängig (ca. 20 µg L⁻¹ für *ortho*-Xylol), erlaubte aber zumindest für das *ortho*-Xylol eine isotopische Kartierung der Hauptschadstofffahne.

Für den nordöstlichen Teil des Aquifers des Testfelds Süd konnte trotz der heterogenen hydrogeologischen Verhältnisse und der multiplen Schadstoffeinträge ein ausgeprägtes Konzentrationsgefälle für fast alle identifizierten BTEX und PAK festgestellt werden. Nur Acenaphthen und Methylbenzofuran waren noch bis zur nördlichsten untersuchten Messstelle B42 des Untersuchungsgebiets detektierbar. Die Konzentrationen aller anderen Verbindungen in diesem Bereich lagen unter der Nachweisgrenze für Isotopenbestimmungen von $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ($\delta^{13}\text{C}$). Für Toluol, die Xyole und 2-Methylnaphthalin konnte mit abnehmender Konzentration entlang des Fließpfads eine zunehmende Anreicherung des ^{13}C -Isotops in der noch nicht abgebauten Schadstofffraktion nachgewiesen werden. Damit wird ein biologischer Abbau deutlich gekennzeichnet. Von besonderem Interesse war, dass für den anaeroben enzymatischen Abbau der fraktionierenden Komponenten die gleiche Initialisierungsreaktion – die Spaltung einer Kohlenstoff-Wasserstoffbindung mit anschließender Anlagerung eines Fumarsäuremoleküls unter Bildung eines Derivats der Benzylbernsteinsäure – nachgewiesen werden konnte (ANNWEILER *et al.*, 2000a; BELLER, 2000). Wird im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (GBS) der Reaktion eine Bindung zu einem aus mehreren Isotopen bestehenden Element gebildet oder gebrochen, so induzieren die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten für die verschiedenen Isotopen (primärer Isotopeneffekt) eine Isotopenfraktionierung bezüglich des betreffenden Elements. Im Umkehrschluss bedeutet dies für die konservativen – keine Fraktionierung zeigenden – Schadstoffe, dass sie entweder nicht bzw. nur zu einem geringen Teil biologisch abgebaut wurden, oder dass während ihrer Biotransformation kein Isotopeneffekt im GBS auftrat. Während Acenaphthen als persistenter Schadstoff im Testfeld der ersten Kategorie zugeordnet wurde, konnte für das 1-Methylnaphthalin postuliert werden, dass der zugehörige – bisher nur in Ansätzen aufgeklärte – Abbaumechanismus im Untergrund des Testfelds weder über eine C-H- noch eine C-C-Bindungsspaltung im GBS verlief. Die Bedeutung von Isotopenstudien für die Aufklärung von Reaktionsmechanismen wird damit besonders verdeutlicht.

Zusätzlich zu diesen mechanistischen Informationen konnte im Rahmen der Arbeit zum ersten Mal nachgewiesen werden, dass der Schadstofftransport im Testfeld neben dem biologischen Abbau in einigen Bereichen außerdem durch abiotische Lösungs- und Verdünnungsprozesse beeinflusst wurde. Insbesondere mit Hilfe der kombinierten Anwendung von $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Messungen ist es gelungen, die Vermischung einer schon wesentlich vom Bioabbau gekennzeichneten Schadstofffraktion mit noch nicht oder nur geringfügig abgebauten Kontaminanten aus NAPL-Löseprozessen qualitativ nachzuweisen. Die gemessene

Isotopensignatur wird sowohl durch den biologischen Abbau als auch durch die Schadstoffnachlieferung beeinflusst. Quantifizierungen des enzymatischen Abbaus auf Grundlage der gemessenen Isotopenwerte müssen sich daher auf den NAPL-freien Bereich der nördlichen Schadstofffahne beschränken. Jedoch stellt sich auch hier die Frage, inwieweit eine auf der Regionalisierung von isotopischen Punktmessungen beruhende Bewertung der intrinsischen Abbauleistung für das untersuchte, äußerst heterogene Testfeld gerechtfertigt ist. Um dieser Frage nachzugehen, wurde das für die Modellsubstanz *ortho*-Xylol über Isotopenmessungen bestimmte Ausmaß des mikrobiologischen Abbaus zwischen den Brunnen B47 und B85 mit dem aus dem kombinierten integralen Mess- und Modellieransatz verglichen. Darüber hinaus wurde eine Methode entwickelt, die „Integral Scale Compound Specific Isotope Analysis“, die im Rahmen von Isotopenuntersuchungen an integral bepumpten Brunnen erstmals mittlere Isotopenwerte an senkrecht zur mittleren Grundwasserfließrichtung, im Abstrom der Schadensfläche, eingerichteten Kontrollquerschnitten bestimmte. Auf Basis der an den Kontrollquerschnitten bestimmten mittleren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von -21,4‰ (B47) und -16,1‰ (B85), konnte unter Verwendung des im Labor bestimmten Fraktionierungsfaktors (VIETH *et al.*, 2001) der mikrobiologische *ortho*-Xylol-Abbau auf 99% bestimmt werden. Sowohl die auf Punktmessung beruhende Rayleigh-Anwendung als auch der kombinierte integrale Mess- und Modellieransatz bestätigen dieses Ergebnis. Die Quantifizierung der natürlichen Abbauleistung ermöglicht fundierte Prognosen zum Langzeitverhalten der Kontamination und erlaubt somit die Auswahl einer geeigneten Sanierungsstrategie.

Ein Vergleich der Gesamtschadstofffrachten zwischen den beiden Kontrollebenen B47 und B85 ergab für die BTEX eine Frachtreduktion von 96% und für die PAK von 72,4%. Dabei sanken die relativen Anteile an der Gesamtschadstofffracht für die BTEX von 75% (B47) auf 30% (B85), während sie umgekehrt für die PAK von 25% (B47) auf 70% (B85) anstiegen. Dieses Ergebnis stimmt mit der aus vielen Untersuchungen bekannten leichteren Abbaubarkeit der BTEX überein (siehe Kapitel 2.3) und erlaubt zumindest für diese Komponentenklasse eine Sanierung mittels Monitored Natural Attenuation. Der Anteil des Acenaphthens an der PAK-Schadstofffracht von 49% (B47) erhöhte sich auf 94% (B85) und verdeutlicht die schlechte Abbaubarkeit des Acenaphthens. Das NA-Konzept erweist sich somit für diesen Schadstoff als ungeeignet. Vielmehr bietet sich für die Sanierung von resistenten organischen Schadstoffen wie die PAK der Einsatz von Sorptionswänden an (DAHMKE, 1997).

Eine viel versprechende Variante – die Eisen-Reaktionswand – ist Gegenstand des zweiten im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schadensfalles. Untersuchungsgebiet ist der Standort Rheine (NRW) mit einer quer zum PCE-kontaminierten Grundwasserabstrom einer ehemaligen chemischen Reinigung installierten Reaktionswand. Da die bisherigen, teilweise widersprüchlichen Erkenntnisse zum Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit des Eisens auf den Dehalogenierungsverlauf einen ausgeprägten testfeldabhängigen Charakter besitzen (EBERT *et al.*, 2003), setzt die isotopische Interpretation der Feldergebnisse die Bestimmung von **standortspezifischen** Fraktionierungsfaktoren voraus. Dazu wurden neben der Verwendung von PCE-kontaminiertem Grundwasser aus dem Feldstandort zwei verschiedene Eisenspezies aus den beiden Abschnitten der Reaktionswand in Laborsäulenversuchen eingesetzt. Zusammen mit Abbauversuchen an unverbrauchtem Eisenmaterial kann so die Abhängigkeit des Fraktionierungsfaktors von der Oberflächenbeschaffenheit des Eisens und damit von der Betriebsdauer der Eisenwand ermittelt werden.

Die Bestimmung der Kohlenstoffisotopenverhältnisse der PCE-Fraktion und der entstandenen Metaboliten erfolgte über die Festphasenmikroextraktion. Abgesehen von den ökologischen und ökonomischen Vorteilen, überzeugt diese Anreicherungstechnik speziell durch die aus nur wenigen Millilitern Probe (Laborversuche) erzielbaren niedrigen Nachweisgrenzen für $\delta^{13}\text{C}$ -Messungen ($4 \mu\text{g L}^{-1}$ für PCE) und die nahezu fraktionierungsfreien Phasenübergänge. Obwohl in den Laborsäulenversuchen die reduktive Dehalogenierung von PCE an fünf Jahre altem Graugussgranulat ($k = 1,64 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$) langsamer verlief als an gleichaltrigem Eisenschwamm ($k = 3,59 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$) und neuem Eisenschwamm ($k = 4,02 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$), war der ermittelte Anreicherungsfaktor ε innerhalb der Fehlergrenzen mit $-11,6\% \pm 0,7\%$ für die drei Eisenspezies gleich. Dies deutet auf eine identische Initialisierungsreaktion im GBS und damit auf einen ähnlichen, wenn nicht sogar identischen Abbaumechanismus. Infolgedessen konnte für die isotopische Interpretation der Abbauleistung der Reaktionswand, unabhängig vom Alterungsgrad und der Oberflächenbeschaffenheit, der gleiche Anreicherungsfaktor eingesetzt werden.

Beim Durchfließen der mit Eisenschwamm bzw. Eisengranulat gefüllten Wandabschnitte wurde für die noch nicht abgebauten PCE-Fraktion eine signifikante ^{13}C -Anreicherung beobachtet. Diese Fraktionierung konnte jedoch aufgrund von feldinhärenten Heterogenitäten nicht zur Quantifizierung des PCE-Abbaus herangezogen werden. Insbesondere im Fall der PCE-Dehalogenierung am Eisenschwamm stimmten die beobachteten Isotopenfraktionierungen und residualen Konzentrationen weder in der Reaktionswand noch im Abstrom mit dem

in Laborsäulenversuchen bestimmten Anreicherungsfaktor überein. Dennoch konnte auf Grundlage von binären Mischungsrechnungen und der Kontaminationssituation im Feld auf eine Mischung von unterschiedlich abgebauten PCE-Faktionen in der PRB geschlossen werden. Entsprechend erklärt sich die hinter der Reaktionswand bei abnehmender Konzentration wieder leichter werdende $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur durch eine Vermischung von schon sehr stark abgebautem, ^{13}C -angereichertem PCE mit aus der Gesteinsmatrix desorbiertem PCE mit Ausgangsisotopensignatur (-24,1‰). Innerhalb der mit Eisengranulat gefüllten Reaktionswand korrelieren die gemessenen Konzentrations- und Isotopendaten im Rahmen der Fehlergrenzen mit dem in den Säulenabbauversuchen bestimmten Anreicherungsfaktor. Allerdings ist auch in diesem Wandsegment die Desorption von PCE (-24,1‰) für die leichteren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte hinter der PRB verantwortlich.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zur Isotopenfraktionierung tragen wesentlich zum Verständnis der in kontaminierten Aquiferen ablaufenden biotischen und abiotischen Abbauprozesse von Schadstoffen bei und stellen somit ein sehr gutes Instrument für die Implementierung von passiven In-situ-Sanierungstechnologien bereit. Neben der Möglichkeit, Hinweise auf die Präsenz von NAPL und Abbaumechanismen zu erhalten, besitzen Isotopenuntersuchungen bei Kenntnis der Fließstrecke das Potenzial, den Abbau quantitativ zu erfassen. Während dies bei homogenen Aquiferverhältnissen noch durch die punktuelle CSIA geleistet werden kann, empfiehlt sich für Standorte mit ausgeprägter Aquiferheterogenität und inhomogener Verteilung der Kontaminanten die integrale Erfassung der Isotopensignatur.

10 Literatur

- Ahad J. M. E., Sherwood Lollar B., Edwards E. A., Slater G. F., and Sleep B. E. (2000) Carbon isotope fractionation during anaerobic biodegradation of toluene: implications for intrinsic bioremediation. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 892-896.
- Ahel M. and Tepic N. (2000) Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a municipal solid waste landfill and underlying soil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **65**, 236-243.
- Annweiler E. (1999) Untersuchungen zur Aufklärung und Bewertung der Transformation organischer Schadstoffe in einem Aquifer. Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg.
- Annweiler E., Materna A., Safinowski M., Kappler A., Richnow H. H., Michaelis W., and Meckenstock R. U. (2000a) Anaerobic degradation of 2-methylnaphthalene by a sulfate reducing enrichment culture. *Appl. Environ. Microbiol.* **66**, 5329-5333.
- Annweiler E., Richnow H. H., Antranikian G., Francke W., Franke S., Garms C., Hebenbrock S., and Michaelis W. (2000b) Naphthalene degradation and incorporation of naphthalene derived carbon into biomass by the thermophilic *Bacillus thermoleovorans*. *Appl. Environ. Microbiol.* **66**, 518-523.
- Aravena R., Beneteau K. M., Frape S. K., and Butler B. J. (1998) Application of isotopic fingerprinting for biodegradation studies of chlorinated solvents in groundwater. In *Risk, Resource, and Regulatory Issues: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds* (eds. G. B. Wickramanayake and R. E. Hinchee), Battelle Press, Columbus, OH, pp. 67-71.
- Arnold W. A. and Roberts A. L. (2000) Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1794-1805.
- Aronson D. and Howard P. H. (1997) *Anaerobic Biodegradation of Organic Chemicals in Groundwater: A Summary of Field and Laboratory Studies*. American Petroleum Institute, Washington, DC, pp. 263.
- Arthur C. L. and Pawliszyn J. (1990) Solid phase microextraction with thermal desorption fused silica optical fibres. *Anal. Chem.* **62**, 2145-2148.
- Ball W. P. and Roberts P. V. (1991) Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticle diffusion. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1237-1249.
- Barth J. A. C., Slater G. F., Schüth C., Bill M., Downey A., Larkin M. J., and Kalin R. M. (2002) Carbon isotope fractionation during aerobic biodegradation of trichloroethene

- by *Burkholderia cepacia* G4: a tool to map degradation mechanisms. *Appl. Environ. Microbiol.* **68**, 1728-1734.
- Bauer S., Holder T., Bayer-Raich M., Ptak T., Kolesar C., and Müller D. (2003) Quantification of groundwater contamination in an urban area using integral pumping tests. *J. Contam. Hydrol.* submitted.
- Bear J. and Jacobs M. (1965) On the movement of water bodies injected into aquifers. *J. Hydrol.* **3**, 37-57.
- Béland-Pelletier C., Barker J. F., Bockelmann A., and Ptak T. (2003) The use of contaminant mass discharge estimates in natural attenuation assessment: a comparison of two approaches. *J. Contam. Hydrol.* submitted.
- Beller H. R. and Spormann A. M. (1997a) Benzylsuccinate formation as a means of anaerobic toluene activation by sulfate-reducing strain PRTOL1. *Appl. Environ. Microbiol.* **63**, 3729-3731.
- Beller H. R. and Spormann A. M. (1997b) Anaerobic activation of toluene and *o*-xylene by addition to fumarate in denitrifying strain T. *J. Bacteriol.* **179**, 670-676.
- Beller H. R. (2000) Metabolic indicators for detecting *in situ* alkylbenzene degradation. *Biodegradation* **11**, 125-139.
- Beller H. R. and Edwards E. A. (2000) Anaerobic toluene activation by benzylsuccinate synthase in a highly enriched methanogenic culture. *Appl. Environ. Microbiol.* **66**, 5503-5505.
- Bianchi F., Careri M., Marengo E., and Musci M. (2002) Use of experimental design for the purge-and-trap-gas chromatography-mass spectrometry determination of methyl *tert*-butyl ether, *tert*-butyl alcohol and BTEX in groundwater at trace level. *J. Chromat. A* **975**, 113-121.
- Biegert T., Fuchs G., and Heider J. (1996) Evidence that anaerobic oxidation of toluene in the denitrifying bacterium *Thauera aromatica* is initiated by formation of benzylsuccinate from toluene and fumarate. *Eur. J. Biochem.* **238**, 661-668.
- Bill M., Schüth C., Barth J. A. C., and Kalin R. M. (2001) Carbon isotope fractionation during abiotic reductive dehalogenation of trichloroethylene (TCE). *Chemosphere* **44**, 1281-1286.
- Bockelmann A., Ptak T. und Teutsch G. (2000) Quantifizierung des natürlichen Rückhalte- und Abbaupotentials im Feldmaßstab am Beispiel des Testfelds Süd. In *Resümee und Beiträge zum 2. Symposium Natural Attenuation: Neue Erkenntnisse, Konflikte und*

- Anwendungen, 07. bis 08. Dezember 2000* (Ed. G. Kreysa, T. Track, J. Michels und J. Wiesner), DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt am Main, pp. 121-128.
- Bockelmann A. (2001) Natural attenuation of organic contaminants: integral mass flux estimation and reactive transport modelling in heterogeneous porous media. Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, Tübingen.
- Bockelmann A., Ptak T., and Teutsch G. (2001) An analytical quantification of mass fluxes and natural attenuation rate constants at a former gasworks site. *J. Contam. Hydrol.* **53**, 429-453.
- Bockelmann A., Zamfirescu D., Ptak T., Grathwohl P., and Teutsch G. (2003) Quantification of mass fluxes and natural attenuation rates at an industrial site with a limited monitoring network: a case study. *J. Contam. Hydrol.* **60**, 97-121.
- Borden C. R., Daniel R. A., LeBrun L. E., and Davis C. W. (1997) Intrinsic biodegradation of MTBE and BTEX. *Water Resour. Res.* **33**, 1105-1115.
- Bösel D., Herfort M., Ptak T., and Teutsch G. (2000) Design, performance, evaluation and modeling of a natural gradient multitracer transport experiment in a contaminated heterogeneous porous aquifer. In *Tracers and Modelling in Hydrogeology: Proceedings of TrAM`2000 Conference, May 2000, Liège, Belgium* (ed. A. Dassargues), IAHS Publication 262, pp. 45-51.
- Bradley P. M., Landmeyer J. E., and Chapelle F. H. (1999) Aerobic mineralization of MTBE and *tert*-butyl alcohol by stream-bed sediment microorganisms. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1877-1879.
- Bruner F., Cartoni G. P., and Liberti A. (1966) Gas chromatography of isotopic molecules on open tubular columns. *Anal. Chem.* **38**, 298-303.
- Bruzzoniti M. C., Sarzanini C., and Mentasti E. (2000) Preconcentration of contaminants in water analysis. *J. Chromat. A* **902**, 289-309.
- Burgoyne T. W. and Hayes J. M. (1998) Quantitative production of H₂ by pyrolysis of gas chromatographic effluents. *Anal. Chem.* **70**, 5136-5141.
- Carr C. and Hughes J. B. (1998) High-rate dechlorination of PCE: comparison of lactate, methanol and hydrogen as electron donors. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1817-1824.
- Cassada D. A., Zhang Y., Snow D. D., and Spalding R. F. (2000) Trace analysis of ethanol, MTBE, and related oxygenate compounds in water using solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.* **72**, 4654-4658.

- Cerniglia C. E. (1992) Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodegradation* **3**, 351-368.
- Chai M., Arthur C., Pratt K., Pawliszyn J., and Belardi R. (1993) Determination of volatile chlorinated hydrocarbons in air and water with solid-phase microextraction. *Analyst* **118**, 1501.
- Cherrah Y., Falconnet J. B., Desage M., Brazier J. L., Zini R., and Tillement J. P. (1987) Study of deuterium isotope effects on protein binding by gas chromatography/mass spectrometry. Caffeine and deuterated isotopomers. *Biomed. Environ. Mass Spectrom.* **14**, 653-657.
- Christensen T. H., Kjeldsen P., Albrechtsen H. J., Heron G., Nielson P. H., Bjerg P. L., and Holm P. E. (1994) Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 119-202.
- Clark I. D. and Fritz S. P. (1997) *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, pp. 352.
- Coleman D. D., Risatti J. B., and Schoell M. (1981) Fractionation of carbon and hydrogen isotopes by methane-oxidizing bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 1033-1037.
- Conrad M. E., Templeton A. S., Daley P. F., and Alvarez-Cohen L. (1999) Isotopic evidence for biological controls on migration of petroleum hydrocarbons. *Org. Geochem.* **30**, 843-859.
- Cozzarelli I. M., Suflita J. M., Ulrich G. A., Harris S. H., Scholl M. A., Schlottmann J. L., and Christenson S. (2000) Geochemical and microbiological methods for evaluating anaerobic processes in an aquifer contaminated by landfill leachate. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 4025-4033.
- Crawford D. L. and Crawford R. L. (1996) *Bioremediation: Principles and Applications*. Cambridge University Press, New-York, pp. 412.
- Dahmke A. (1997) Aktualisierung der Literaturstudie „Reaktive Wände“ pH-Redox-reaktive Wände. In *Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung*, 33, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, pp. 72.
- Dahmke A. (2000) Konstruktion und Optimierung von passiven geochemischen Barrieren zur In-situ-Sicherung und Sanierung CKW-kontaminiertter Aquifere. *WT9546/2 BMBF*.
- Dakhel N., Pasteris G., Werner D., and Höhener P. (2003) Small-volume releases of gasoline in the vadose zone: impact of the additives MTBE and ethanol on groundwater quality. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 2127-2133.

- Davis G. B., Barber C., Power T. R., Thierrin J., Patterson B. M., Rayner J. L., and Wu Q. (1999) The variability and intrinsic remediation of a BTEX plume in anaerobic sulphate-rich groundwater. *J. Contam. Hydrol.* **36**, 265-290.
- Dayan H., Abrajano T., Sturchio N. C., and Winsor L. (1999) Carbon isotopic fractionation during reductive dehalogenation of chlorinated ethenes by metallic iron. *Org. Geochem.* **30**, 755-763.
- Dempster H. S., Sherwood Lollar B., and Feenstra S. (1997) Tracing organic contaminants in groundwater: a new methodology using compound-specific isotopic analysis. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 3193-3197.
- Deutsch C. V. and Journel A. G. (1992) *GSLIB-Geostatistical Software Library and User's Guide*. Oxford University Press, Oxford, pp. 340.
- Dias R. F. and Freeman K. H. (1997) Carbon isotope analyses of semivolatile organic compounds in aqueous media using solid-phase microextraction and isotope ratio monitoring GC/MS. *Anal. Chem.* **69**, 944-950.
- DIN 38407 T9 (Ausgabe 5/1991) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten mittels Gaschromatographie (F 9). Beuth Verlag GmbH, Berlin, pp. 36.
- DWK (1992) Entnahme und Untersuchungsumfang von Grundwasserproben: Grundwasseruntersuchung und Probennahme. In *Regeln zur Wasserwirtschaft 128*, Kommissionsvertrieb Verlag Paul-Parey, Hamburg, Berlin.
- Ebert M., Möller W. und Wegener M. (1999a) F+E-Vorhaben Reaktive Wand in Rheine – aktuelle Ergebnisse. *Altlasten Spektrum* **2**, 109-112.
- Ebert M., Möller W. und Wegener M. (1999b) Abiotischer Abbau von chlorierten Kohlenwasserstoffen in Eisengranulaten. *DBU*.
- Ebert M., Dahmke A., Köber R., Silva S. R. und Parbs A. (2002) Bewertung und Weiterentwicklung von Voruntersuchungs-Monitoring und Qualitätsmanagement-ansätzen für Reaktionswände – eine vergleichende Labor- und Standortstudie unter besonderer Berücksichtigung vollständiger, stoffspezifischer Bilanzen des Schadstoffumsatzes beim Einsatz reaktiver Wände. In *BMBF-Antrag*, Kiel, pp. 39.
- Ebert M., Wegner M., Parbs A., Plagenz V., Schäfer D., Köber R. und Dahmke A. (2003) Prognostizierte und tatsächliche Langzeitstabilität von Fe^0 -Reaktionswänden. *Grundwasser accepted*.

- EIA (2001) World oil supply. In *International Petroleum Monthly* (<http://www.eia.doe.gov/ipm>).
- Eiceman G. A. (2002) Gas chromatography. *Anal. Chem.* **74**, 2771-2780.
- Eiswirth M., Hötzl H., Reichert B. und Weber K. (1998) Grundwasser- und Bodenluftuntersuchungen im Testfeld Süd. *Grundwasser* **4**, 151-158.
- EPA Office of Ground Water and Drinking Water (1998) Technical Factsheet on: 1,2-Dichloroethylene. In *National Primary Drinking Water Regulations*.
- EPA (1999) Field applications of *in situ* remediation technologies: permeable reactive barriers. EPA 542-R-99-002. Washington, DC.
- Ertl S., Seibel F., Eichinger L., Frimmel F. H., and Kettrup A. (1996) Determination of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratio of organic compounds for the biological degradation of tetrachlorethene (PCE) and trichlorethene (TCE). *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **24**, 16-21.
- Ertl S. (1997) Herkunftsbestimmung organischer Schadstoffe durch Untersuchung des natürlichen Isotopengehaltes. Dissertation, Technische Universität München, München.
- Ertl S. and Spitz A. (2003) Low temperature sealed tube combustion of gaseous, liquid and solid organic compounds for $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -ratio and ^{14}C analysis. *Isotopes Environ. Health Stud.* in press.
- Finkel M., Liedl R., and Teutsch G. (1998) Modelling surfactant influenced PAH migration. *Phys. Chem. Earth* **23**, 245-250.
- Finkel M. (1999) Quantitative Beschreibung des Transports von polzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und Tensiden in porösen Medien. Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, Tübingen.
- Flyvbjerg J., Arvin E., Jensen B. K., and Olsen S. K. (1993) Microbial degradation of phenols and aromatic hydrocarbons in creosote-contaminated groundwater under nitrate-reducing conditions. *J. Contam. Hydrol.* **12**, 133-150.
- Frater H. (2000) *Phänomene der Erde: Wasser & Eis*. Springer, Heidelberg.
- Games L. M., Hayes J. M., and Gunsalus R. P. (1978) Methane-producing bacteria: natural fractionations of the stable carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 1295-1297.

- Gieg L. M., Kolhatkar R., McInerney M. J., Tanner R. S., Harris S. H., Sublette K. L., and Suflita J. M. (1999) Intrinsic bioremediation of petroleum hydrocarbons in a gas condensate-contaminated aquifer. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 2550-2560.
- Gillham R. W. and O'Hannesin S. F. (1994) Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. *Ground Water* **32**, 958-967.
- Grathwohl P. and Kleineidam S. (1995) Impact of heterogeneous aquifer materials on sorption capacities and sorption dynamics of organic contaminants. In *GQ'95 Groundwater Quality: Remediation and Protection* (eds. K. Kovar and J. Krasny), IAHS Publication 225, pp. 79-86.
- Grathwohl P. and Peschik G. (1997) Permeable sorptive walls for treatment of hydrophobic organic contaminant plumes in groundwater. In *Conference Proceedings on International Containment Technology*, U.S. Dep. of Energy, DuPont Company and U.S. EPA, St. Petersburg, Florida, USA, pp. 711-717.
- Grathwohl P. (1998) *Diffusion in Natural Porous Media: Contaminant Transport, Sorption, Desorption and Dissolution Kinetics*. Kluwer Academic Publishers, Boston, pp. 228.
- Gray J. R., Lacrampe-Couloume G., Gandhi D., Scow K. M., Wilson R. D., Mackay D. M., and Sherwood Lollar B. (2002) Carbon and hydrogen isotope fractionation during biodegradation of methyl *tert*-butyl ether. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 1931-1938.
- Griebler C., Safinowski M., Vieth A., Richnow H. H., and Meckenstock R. U. (2004) Combined application of stable carbon isotope analysis and specific metabolites determination for assessing *in situ* degradation of aromatic hydrocarbons in a tar oil-contaminated aquifer. *Environ. Sci. Technol.* in press.
- Grupe S. und Rößner U. (2000) Quantifizierung des in-situ Transformationspotentials sprengstofftypischer Verbindungen im Grundwasserleiter. In *Resümee und Beiträge zum 2. Symposium Natural Attenuation: Neue Erkenntnisse, Konflikte und Anwendungen, 07. bis 08. Dezember 2000* (Ed. G. Kreysa, T. Track, J. Michels und J. Wiesner), DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt am Main, pp. 35-47.
- Haeseler F., Blanchet D., Druelle V., Werner P., and Vandecasteele J.-P. (1999) Analytical characterization of contaminated soils from former manufactured gas plants. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 825-830.

- Halling-Sørensen B., Nielsen S. N., Lanzky P. F., Ingerslev F., Lutzhof H. C. H., and Jørgensen S. E. (1997) Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - a review. *Chemosphere* **36**, 357-393.
- Harrington R. R., Poulsen S. R., Drever J. I., Colberg P. J. S., and Kelly E. F. (1999) Carbon isotope systematics of monoaromatic hydrocarbons: vaporization and adsorption experiments. *Org. Geochem.* **30**, 765-775.
- Harris S. A., Whiticar M. J., and Eek M. K. (1999) Molecular and isotopic analysis of oils by solid phase microextraction of gasoline range hydrocarbons. *Org. Geochem.* **30**, 721-737.
- Herfort M., Ptak T., Hümmel O., Teutsch G. und Dahmke A. (1998) Testfeld Süd: Einrichtung der Testfeldinfrastruktur und Erkundung hydraulisch-hydrogeochemischer Parameter. *Grundwasser* **4**, 159-166.
- Herfort M. (2000) Reactive transport of organic compounds within a heterogeneous porous aquifer. Dissertation, Eberhardt Karls Universität Tübingen, Tübingen.
- Hilkert A. W., Douthitt C. B., Schlüter H. J., and Brand W. A. (1999) Isotope ratio monitoring gas chromatography/mass spectrometry of D/H by high temperature conversion isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **13**, 1226-1230.
- Hoefs J. (1997) *Stable Isotope Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 208.
- Hollemann A. F. und Wieberg E. (1985) *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin-New York, pp. 1451.
- Hör K., Ruff C., Weckerle B., König T., and Schreier P. (2001) Flavor authenticity studies by $^2\text{H}/^1\text{H}$ ratio determination using on-line gas chromatography pyrolysis isotope ratio mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* **49**, 21-25.
- Huang L., Sturchio N. C., Abrajano T. Jr., Heraty L. J., and Holt B. D. (1999) Carbon and chlorine isotope fractionation of chlorinated aliphatic hydrocarbons by evaporation. *Org. Geochem.* **30**, 777-785.
- Hunkeler D., Aravena R., and Butler B. J. (1999) Monitoring microbial dechlorination of tetrachloroethene (PCE) in groundwater using compound-specific stable carbon isotope ratios: microcosm and field studies. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 2733-2738.
- Hunkeler D. and Aravena R. (2000a) Evidence of substantial carbon isotope fractionation among substrate, inorganic carbon, and biomass during aerobic mineralization of 1,2-dichloroethane by *Xanthobacter autotrophicus*. *Appl. Environ. Microbiol.* **66**, 4870-4876.

- Hunkeler D. and Aravena R. (2000b) Determination of compound-specific carbon isotope ratios of chlorinated methanes, ethanes, and ethenes in aqueous samples. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2839-2844.
- Hunkeler D., Anderson N., Aravena R., Bernasconi S. M., and Butler B. J. (2001a) Hydrogen and carbon isotope fractionation during aerobic biodegradation of benzene. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 3462-3467.
- Hunkeler D., Butler B. J., Aravena R., and Barker J. F. (2001b) Monitoring biodegradation of methyl *tert*-butyl ether (MTBE) using compound-specific carbon isotope analysis. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 676-681.
- Hunkeler D., Aravena R., Parker B. L., Cherry J. A., and Diao X. (2003) Monitoring oxidation of chlorinated ethenes by permanganate in groundwater using stable isotopes: laboratory and field studies. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 798-804.
- Kampbell D. H., Wiedemeier T. H., and Hansen J. E. (1995) Intrinsic bioremediation of fuel contamination in ground water at a field site. *J. Hazard. Mater.* **49**, 197-204.
- Karthikeyan R. and Bhandari A. (2001) Anaerobic biotransformation of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in soil microcosms: a review. *J. Hazard. Subst. Res.* **3**, 1-19.
- King M. W. G., Barker J. F., Devlin J. T., and Butler B. J. (1999) Migration and natural fate of a coal tar creosote plume 2. Mass balance and biodegradation indicators. *J. Contam. Hydrol.* **39**, 281-307.
- Kleineidam S., Rügner H., Ligouis B., and Grathwohl P. (1999) Organic matter facies and equilibrium sorption of phenanthrene. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1637-1644.
- Kolhatkar R., Kuder T., Philp R., Allen J., and Wilson J.-T. (2002) Use of compound-specific stable carbon isotope analyses to demonstrate anaerobic biodegradation of MTBE in groundwater at a gasoline release site. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 5139-5146.
- Kolpin D. W., Thurman E. M., and Goolsby D. A. (1996) Occurrence of selected pesticides and their metabolites in near-surface aquifers of the midwestern United States. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 335-340.
- Krieger C. J., Beller H. R., Reinhard M., and Spormann A. M. (1999) Initial reactions in anaerobic oxidation of *m*-xylene by the denitrifying bacterium *Azoarcus* sp. strain T. *J. Bacteriol.* **181**, 6403-6410.
- Kümmerer K., Klopman G. und Saiakhov R. (2003) Quantitative Struktureigenschaftsbeziehungen zur Berechnung der biologischen Abbaubarkeit von Arzneimitteln im

- Closed Bottle Test (OECD 301D). In *Kurzfassungen zur Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft – Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker*, Stade, pp. 346-348.
- Mackay D. M. and Cherry J. A. (1989) Groundwater contamination: limits of pump-and-treat remediation. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 630-636.
- Mancini S. A., Lacrampe-Couloume G., Jonker H., van Breukelen B. M., Groen J., Volkering F., and Sherwood Lollar B. (2002) Hydrogen isotopic enrichment: an indicator of biodegradation at a petroleum hydrocarbon contaminated field site. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 2464-2470.
- Mancini S. A., Ulrich A. C., Lacrampe-Couloume G., Sleep B., Edwards E. A., and Sherwood Lollar B. (2003) Carbon and hydrogen isotopic fractionation during anaerobic biodegradation of benzene. *Appl. Environ. Microbiol.* **69**, 191-198.
- March J. and Smith M. B. (2000) *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*. John Wiley & Sons, New York, pp. 2112.
- Mariotti A., Germon J. C., Hubert P., Kaiser P., Letolle R., Tardieu A., and Tardieu P. (1981) Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: some principles, illustration for the denitrification and nitrification processes. *Plant Soil* **62**, 413-430.
- Mariotti A. (1986) La dénitrification dans les eaux souterraines; principes et méthodes de son identification: une revue. *J. Hydrol.* **88**, 1-23.
- Mariotti A., Landreau A., and Simon B. (1988) ^{15}N isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: application to the chalk aquifer of northern France. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1869-1878.
- Martínez E., Lacorte S., Llobet I., Viana P., and Barceló D. (2002) Multicomponent analysis of volatile organic compounds in water by automated purge and trap coupled to gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromat. A* **959**, 181-190.
- Matheson L. J. and Tratnyek P. G. (1994) Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 2045-2053.
- Matucha M., Jockisch W., Verner P., and Anders G. (1991) Isotope effect in gas-liquid chromatography of labelled compounds. *J. Chromat. A* **588**, 251-258.
- McRae C., Sun C.-G., Snape C. E., Fallick A. E., and Taylor D. (1999) $\delta^{13}\text{C}$ values of coal-derived PAHs from different processes and their application to source apportionment. *Org. Geochem.* **30**, 881-889.

- Meckenstock R. U., Morasch B., Warthmann R., Schink B., Annweiler E., Michaelis W., and Richnow H. H. (1999) $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope fractionation of aromatic hydrocarbons during microbial degradation. *Environ. Microbiol.* **1**, 409-414.
- Meckenstock R. U., Annweiler E., Michaelis W., Richnow H. H., and Schink B. (2000) Anaerobic naphthalene degradation by a sulfate-reducing enrichment culture. *Appl. Environ. Microbiol.* **66**, 2743-2747.
- Meier-Augenstein W., Watt P. W., and Langhans C.-D. (1996) Influence of gas chromatographic parameters on measurement of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratios by gas-liquid chromatography-combustion isotope ratio mass spectrometry. *J. Chromat. A* **752**, 233-241.
- Meier-Augenstein W. (1997) The chromatographic side of isotope ratio mass spectrometry: pitfalls and answers. *LC/GC* **15**, 244-252.
- Meier-Augenstein W. (1999) Applied gas chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry (review). *J. Chromat. A* **842**, 351-371.
- Meier-Löhr M. und Battermann G. (2000) Sanierung durch überwachte Selbstreinigung am Beispiel einer Kerosinverunreinigung. *TerraTech* **1**, 39-44.
- Mendel B., Ließfeld R. und Castell-Exner C. (2001) Die neue Trinkwasserverordnung, Teil 2. *Energie Wasser Praxis* **5**, 32-37.
- Merrit D. A., Freeman K. H., Ricci M. P., Studley S. A., and Hayes J. M. (1995) Performance and optimization of a combustion interface for isotope ratio monitoring gas chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.* **67**, 2461-2473.
- Möller W. (1998) Bau einer „Reaktiven Wand“ als F+E Vorhaben in Rheine. *TerraTech* **4**.
- Morasch B., Richnow H. H., Schink B., and Meckenstock R. U. (2001) Stable hydrogen and carbon isotope fractionation during microbial toluene degradation: mechanistic and environmental aspects. *Appl. Environ. Microbiol.* **67**, 4842-4849.
- Müller L., Górecki T., and Pawliszyn J. (2000) Solid-phase microextraction in analysis of pollutants in the field. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (ed. R. A. Meyers), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, pp. 3815-3831.
- Nales M., Butler B. J., and Edwards E. A. (1998) Anaerobic benzene biodegradation: a microcosm survey. *Bioremed. J.* **2**, 125-144.
- National Research Council (1993) *In Situ Biodegradation: When Does it Work?* National Academy Press, Washington, DC, pp. 224.

- National Research Council (2000) *Natural Attenuation for Groundwater Remediation*. National Academy Press, Washington, DC, pp. 292.
- O'Leary M. H. (1981) Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry* **20**, 553-567.
- Pawliszyn J. (1997) *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*. Wiley-VCH, New York, pp. 248.
- Peter A. (2002) Assessing natural attenuation at field scale by stochastic reactive transport modelling. Dissertation (<http://w210.ub.uni-tuebingen.de/dbt/volltexte/2002/580>), Eberhard Karls Universität Tübingen, Tübingen.
- Peter A., Steinbach A., Liedl R., Ptak T., Michaelis W., and Teutsch G. (2003) Assessing microbial degradation of *o*-xylene at field-scale from the reduction in mass flow rate combined with compound-specific isotope analyses. *J. Contam. Hydrol.* in press.
- Pond K. L., Huang Y., Wang Y., and Kulpa C. F. (2002) Hydrogen isotopic composition of individual *n*-alkanes as an intrinsic tracer for bioremediation and source identification of petroleum contamination. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 724-728.
- Popp P. and Paschke A. (1997) Solid-phase microextraction of volatile organic compounds using carboxen-polydimethylsiloxane fibers. *Chromatographia* **6**, 419-424.
- Poulson S. R. and Drever J. I. (1999) Stable carbon (C, Cl, and H) fractionation during vaporization of trichloroethylene. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 3689-3694.
- Poulson S. R. and Naraoka H. (2002) Carbon isotope fractionation during permanganate oxidation of chlorinated ethylenes (cDCE, TCE, PCE). *Environ. Sci. Technol.* **36**, 3270-3274.
- Ricci M. P., Merritt D. A., Freeman K. H., and Hayes J. M. (1994) Acquisition and processing of data for isotope-ratio-monitoring mass spectrometry. *Org. Geochem.* **21**, 561-571.
- Richnow H. H., Annweiler E., Michaelis W., and Meckenstock R. U. (2003) Microbial in situ degradation of aromatic hydrocarbons in a contaminated aquifer monitored by carbon isotope fractionation. *J. Contam. Hydrol.* **65**, 101-120.
- Rockne K. J. and Strand S. E. (1998) Biodegradation of bicyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons in anaerobic enrichments. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3962-3967.
- Rothermich M. M., Hayes L. A., and Lovley D. R. (2002) Anaerobic, sulfate-dependent degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum-contaminated harbor sediment. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 4811-4817.

- Ruff C., Hör K., Weckerle B., and Schreier P. (2000) $^2\text{H}/^1\text{H}$ ratio analysis of flavor compounds by on-line gas chromatography pyrolysis isotope ratio mass spectrometry (HRGC-P-IRMS): benzaldehyde. *J. High Resol. Chromatogr.* **23**, 357-359.
- Rügner H., Kleineidam S. und Grathwohl P. (1997) Sorptionsverhalten organischer Schadstoffe in heterogenem Aquifermaterial am Beispiel des Phenanthrens. *Grundwasser* **3**, 133-138.
- Salanitro J. P., Diaz L. A., Williams M. P., and Wisniewski H. L. (1994) Isolation of a bacterial culture that degrades methyl t-butyl ether. *Appl. Environ. Microbiol.* **60**, 2593-2596.
- Schäfle B. (1997) Regionale und saisonale Veränderungen im Grundwasser der Technischen Werke Stuttgart-Gaisburg (TWS). Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, Karlsruhe.
- Schiedek T., Teutsch G. und Grathwohl P. (1997) Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt/Abbau von Schadstoffen im Grundwasser – Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 35/97. In *Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle*, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe, pp. 52.
- Schink B., Philipp B., and Müller J. (2000) Anaerobic degradation of phenolic compounds. *Naturwissenschaften* **87**, 12-23.
- Schirmer M., Jones I., Teutsch G., and Lerner D. N. (1995) Development and testing of multiport sock samplers for groundwater. *J. Hydrol.* **171**, 239-257.
- Schirmer M., Effenberger M., Popp P. und Weiß H. (2000) Methyltertiärbutylether (MTBE) als Benzininhaltstoff – Probleme mit dem „Natural-Attenuation“ – Ansatz bei Benzin-schadensfällen. In *Resümee und Beiträge zum 2. Symposium Natural Attenuation: Neue Erkenntnisse, Konflikte und Anwendungen, 07. bis 08. Dezember 2000* (Ed. G. Kreysa, T. Track, J. Michels und J. Wiesner), DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt am Main, pp. 35-47.
- Schirmer M., Butler B. J., Church C. D., Barker J. F., and Nadarajah N. (2003) Laboratory evidence of MTBE biodegradation in Borden aquifer material. *J. Contam. Hydrol.* **60**, 229-249.
- Schlegel H. G. und Zaborosch C. (1992) *Allgemeine Mikrobiologie*. Thieme, Stuttgart-New York, pp. 634.
- Schmidt T., Haderlein S. B. und Zwank L. (2002) Gefährdet der Benzinzusatz Methyl-tert-butylether (MTBE) das Grundwasser? *EAWAG news* **53d**, 18-20.

- Schüth C., Bill M., Barth J. A. C., Slater G. F., and Kalin R. M. (2003a) Carbon isotope fractionation during reductive dehalogenation of TCE in batch-experiments with iron samples from reactive barriers. *J. Contam. Hydrol.* **66**, 25-37.
- Schüth C., Taubald H., Bolano N., and Maciejczyk K. (2003b) Carbon and hydrogen isotope effects during sorption of organic contaminants on carbonaceous materials. *J. Contam. Hydrol.* **64**, 269-281.
- Schwarz R., Ptak T., Holder T., and Teutsch G. (1998) Groundwater risk assessment at contaminated sites: a new investigation approach. In *GQ'98 Groundwater Quality: Remediation and Protection. IAHS Publication 250* (eds. M. Herbert and K. Kovar), pp. 68-71.
- Schwarz R. (2000) Grundwasser-Gefährdungsabschätzung durch Emmissions- und Immissionsmessungen an Deponien und Altlasten. Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, Tübingen.
- Schwarzenbach R. P., Gschwend P., and Imboden D. M. (2002) *Environmental Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, New York, pp. 1314.
- Sessions A. L., Burgoyne T. W., Schimmelmann A., and Hayes J. M. (1999) Fractionation of hydrogen isotopes in lipid biosynthesis. *Org. Geochem.* **30**, 1193-1200.
- Sessions A. L., Burgoyne T. W., and Hayes J. M. (2000) Determination of the H_3 factor in hydrogen isotope ratio monitoring mass spectrometry. *Anal. Chem.* **73**, 200-207.
- Sessions A. L., Burgoyne T. W., and Hayes J. M. (2001) Correction of H_3^+ contributions in hydrogen isotope ratio monitoring mass spectrometry. *Anal. Chem.* **73**, 192-199.
- Sharak Gentner B. R., Townsend G. T., Lantz S. E., and Mueller J. G. (1997) Persistence of polycyclic aromatic hydrocarbon components of creosote under anaerobic enrichment conditions. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **32**, 99-105.
- Sherwood Lollar B., Slater G. F., Ahad J. M. E., Sleep B., Spivack J., Brennan M., and MacKenzie P. (1999) Contrasting carbon isotope fractionation during biodegradation of trichloroethylene and toluene: implications for intrinsic bioremediation. *Org. Geochem.* **30**, 813-820.
- Sherwood Lollar B., Slater G. F., Sleep B., Witt M., Klecka G. M., Harkness M., and Spivack J. (2001) Stable carbon isotope evidence for intrinsic bioremediation of tetrachloroethene and trichloroethene at area 6, Dover Air Force Base. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 261-269.

- Slater G. F., Dempster H. S., and Sherwood Lollar B. (1998) Isotopic tracers of degradation of dissolved chlorinated solvents. In *Natural Attenuation: Chlorinated and Recalcitrant Compounds* (eds. G. B. Wickramanayake and R. E. Hinchee), Battelle Press, Columbus, OH, pp. 133-138.
- Slater G. F., Dempster H. S., Sherwood Lollar B., and Ahad J. M. E. (1999) Headspace analysis: a new application for isotopic characterization of dissolved organic contaminants. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 190-194.
- Slater G. F., Ahad J. M. E., Sherwood Lollar B., Allen-King R., and Sleep B. (2000) Carbon isotope effects resulting from equilibrium sorption of dissolved VOCs. *Anal. Chem.* **72**, 5669-5672.
- Slater G. F., Sherwood Lollar B., Sleep B. E., and Edwards E. A. (2001) Variability in carbon isotopic fractionation during biodegradation of chlorinated ethenes: implications for field applications. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 901-907.
- Slater G. F., Sherwood Lollar B., Allen King R., and O'Hannesin S. (2002) Isotopic fractionation during reductive dechlorination of trichloroethene by zero-valent iron: influence of surface treatment. *Chemosphere* **49**, 587-596.
- Song D. L., Conrad M. E., Sorenson K. S., and Alvarez-Cohen L. (2002) Stable carbon isotope fractionation during enhanced in situ bioremediation of trichloroethylene. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 2262-2268.
- Sporkert F. (2002) Anwendungen der Headspace-Festphasenmikroextraktion in der forensischen Analytik unter besonderer Berücksichtigung der Haaranalyse. Dissertation, Humboldt Universität zu Berlin, Berlin.
- Stahl W. J. (1980) Compositional changes and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ fractionations during the degradation of hydrocarbons by bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1903-1907.
- Steinbach A. and Michaelis W. (2003) Combined $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ monitoring of in situ biodegradation of aromatic hydrocarbons in a contaminated aquifer. In *Geochemical processes in soil and groundwater, Measurement - Modelling - Upscaling* (eds. H. D. Schulz and A. Hadeler), Wiley-VCH, Weinheim, pp. 169-181.
- Steinbach A., Seifert R., Annweiler E., and Michaelis W. (2004) Hydrogen and carbon isotope fractionation during anaerobic biodegradation of aromatic hydrocarbons - a field study. *Environ. Sci. Technol.* in press.
- Steiof M. (2002) Personal communication, Technische Universität Berlin.

- Sturchio N. C., Clausen J. L., Heraty L. J., Huang L., Holt B. D., and Abrajano T. A., Jr. (1998) Chlorine isotope investigation of natural attenuation of trichloroethene in an aerobic aquifer. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3037-3042.
- Suarez M. P. and Rifai H. S. (1999) Biodegradation rates for fuel hydrocarbons and chlorinated solvents in groundwater. *Bioremed. J.* **3**, 337-362.
- Teutsch G., Grathwohl P., Schad H. und Werner P. (1996) In-situ-Reaktionswände – ein neuer Ansatz zur passiven Sanierung von Boden- und Grundwasserverunreinigungen. *Grundwasser* **1**, 12-20.
- Teutsch G. und Rügner H. (1999) Quantifizierung von Natural Attenuation im Feldmaßstab – Möglichkeiten und Grenzen. In *Resümee und Beiträge zum 1. Symposium Natural Attenuation: Möglichkeiten und Grenzen naturnaher Sanierungsstrategien, 27. bis 28. Oktober 1999* (Ed. G. Kreysa, T. Track, J. Michels und J. Wiesner), DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt am Main, pp. 43-58.
- Teutsch G., Ptak T., Schwarz R. und Holder T. (2000) Ein neues integrales Verfahren zur Quantifizierung der Grundwasserimmission, Teil I: Beschreibung und Grundlagen. *Grundwasser* **4**, 170-175.
- Track T. und Michels J. (1999) Resümee des 1. Symposiums „Natural Attenuation – Möglichkeiten und Grenzen naturnaher Sanierungsstrategien“. In *Resümee und Beiträge zum 1. Symposium Natural Attenuation: Möglichkeiten und Grenzen naturnaher Sanierungsstrategien, 27. bis 28. Oktober 1999* (Ed. G. Kreysa, T. Track, J. Michels und J. Wiesner), DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt am Main, pp. 3-15.
- Umweltbundesamt (2001) *Der Wassersektor in Deutschland – Methoden und Erfahrungen*. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Berlin, pp. 150.
- UNESCO (2003) Water for people, Water for life. In *United Nations World Water Development Report, Executive summary*, UNESCO Publishing, Berghahn Books, Paris, France, pp. 36.
- Vieth A., Kästner M., Morasch B., Meckenstock R. U. und Richnow H. H. (2001) Charakterisierung des biologischen Abbaus von BTEX im Grundwasser über Isotopenfraktionierung – Feldstudien. *TerraTech* **5**, 37-41.
- Ward J. A. M., Ahad J. M. E., Lacrampe-Couloume G., Slater G. F., Edwards E. A., and Sherwood Lollar B. (2000) Hydrogen isotope fractionation during methanogenic

- degradation of toluene: potential for direct verification of bioremediation. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 4577-4581.
- Weber K. (2002) Bilanzierung und Modellierung des BTEX-Austrags aus dem Grundwasser eines Gaswerksgeländes. Dissertation, Universität Karlsruhe, Karlsruhe.
- Weissmahr K. W., Hildenbrand M., Schwarzenbach R. P., and Haderlein S. B. (1999) Laboratory and field scale evaluation of geochemical controls on groundwater transport of nitroaromatic ammunition residues. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 2593-2600.
- Wiedemeier T. H., Newell C. J., Rifai H. S., and Wilson J. T. (1999) *Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface*. John Wiley & Sons, New York, pp. 617.
- Wienberg R. (1997) Nichtstun und beobachten – eine alternative Grundwassersanierungstechnik? *Altlasten Spektrum* **6**, 55-56.
- Wilkes H., Boreham C., Harms G., Zengler K., and Rabus R. (2000) Anaerobic degradation and carbon isotopic fractionation of alkylbenzenes in crude oil by sulfate-reducing bacteria. *Org. Geochem.* **31**, 101-115.
- Zamfirescu D. and Grathwohl P. (2001) Occurrence and attenuation of specific organic compounds in the groundwater plume at a former gasworks site. *J. Contam. Hydrol.* **53**, 407-427.
- Zamfirescu D. and Grathwohl P. (1998) Release of various organic pollutants by dissolution and desorption: long-term impact on groundwater quality. In *GQ'98 Groundwater Quality: Remediation and Protection. IAHS Publication 250* (eds. M. Herbert and K. Kovar), pp. 57-59.
- Zamfirescu D. (2000) Release and fate of specific organic contaminants at a former gasworks site. Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, Tübingen.
- Zhang Z. and Pawliszyn J. (1993) Headspace solid-phase microextraction. *Anal. Chem.* **65**, 1843-1852.

Anhang

| | |
|--|------------|
| A.1 Abbildungs- und Tabellenverzeichnis..... | 161 |
| A.1.1 Abbildungsverzeichnis | 161 |
| A.1.2 Tabellenverzeichnis | 163 |
| A.2 Mathematische Herleitungen | 164 |
| A.2.1 Dissoziationsenergien verschiedener Isotopomere..... | 164 |
| A.2.2 Rayleigh-Gleichung..... | 167 |
| A.3 Säulenaufbau..... | 171 |
| A.4 Messergebnisse | 173 |
| A.4.1 Punkmessungen Testfeld Süd (Kapitel 5 und 6) | 173 |
| A.4.2 Immissionspumpversuche (Kapitel 7) | 175 |
| A.4.2.1 Physiko-chemische Parameter | 175 |
| A.4.2.2 Ionen..... | 177 |
| A.4.2.3 Organik | 178 |
| A.4.3 Laborsäulenversuche (Kapitel 8)..... | 183 |

A.1 Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

A.1.1 Abbildungsverzeichnis

| | | |
|----------------------|---|----|
| Abbildung 2.1 | Natürliche Variationen der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des in der Natur vorkommenden Kohlenstoffs. | 8 |
| Abbildung 2.2 | Logarithmischer Oktanol-Wasser-Koeffizient ausgewählter Schadstoffe versus Wasserlöslichkeit. | 12 |
| Abbildung 2.3 | Beobachtete maximale Länge der Schadstofffahne von ausgewählten Schadstoffen. | 13 |
| Abbildung 2.4 | Schematische Darstellung der Schadstoffverteilung im Grundwasserabstrom zweier Schadensherde. | 14 |
| Abbildung 2.5 | Prinzip der integralen Bestimmung der Schadstofffracht an zwei definierten Kontrollebenen im Abstrom eines Schadensherdes. | 15 |
| Abbildung 2.6 | Reduktive Dechlorierung von Perchlorethen (PCE) zu Trichlorethen (TCE). | 20 |
| Abbildung 2.7 | Schematische Darstellung einer Reaktionswand. | 22 |
| Abbildung 3.1 | Schematische Darstellung des eingesetzten Mikroseparators. | 29 |
| Abbildung 3.2 | Gegenüberstellung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der direkt in <i>n</i> -Pantan gelösten und der aus Wasser mit <i>n</i> -Pantan extrahierten aromatischen Kohlenwasserstoffe. | 32 |
| Abbildung 3.3 | Gegenüberstellung der $\delta^2\text{H}$ -Werte der direkt in <i>n</i> -Pantan gelösten und der aus Wasser mit <i>n</i> -Pantan extrahierten aromatischen Kohlenwasserstoffe. | 33 |
| Abbildung 3.4 | Schematische Darstellung des Verlaufs einer h-SPME-Analyse. | 35 |
| Abbildung 3.5 | Adsorptionszeitprofile von PCE, TCE und <i>cis</i> -DCE für (a) 75 μm -Carboxen/PDMS- und (b) 100 μm -PDMS-Faser. | 40 |
| Abbildung 3.6 | Schematische Darstellung des Aufbaus für die Durchführung der manuellen h-SPME. | 42 |
| Abbildung 3.7 | Vergleich der mit der DI-IRMS-Technik direkt aus den Standards und der nach der Anreicherung auf der (a) Carboxen/PDMS- und (b) PDMS-Faser aus wässriger Matrix bestimmten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte. | 45 |
| Abbildung 3.8 | Abhängigkeit der $\delta^2\text{H}$ -Signatur von der in das GC-TC-IRMS-System injizierten, in <i>n</i> -Pantan gelösten Menge an (a) <i>ortho</i> -Xylol, (b) <i>i</i> -Propylbenzol, (c) Naphthalin und (d) 2-Methylnaphthalin. | 50 |
| Abbildung 4.1 | Luftbild des Testfelds Süd. | 51 |
| Abbildung 4.2 | Die am Standort Rheine aus Bohrpfahlwänden bestehende kontinuierliche Reaktionswand. | 53 |
| Abbildung 4.3 | Aufbau und Abmessungen der aus überschnittenen Bohrpfahlwänden bestehenden Reaktionswand. | 54 |
| Figure 5.1 | Map of the former manufactured gas plant site showing the sampled groundwater wells. | 58 |
| Figure 5.2 | Stable carbon isotope values ($\delta^{13}\text{C}$ in ‰) versus concentration of (a) dissolved 1-methylnaphthalene and (b) dissolved 2-methylnaphthalene. | 61 |

| | | |
|-------------------|---|------------|
| Figure 5.3 | Stable carbon isotope values ($\delta^{13}\text{C}$ in ‰) versus concentration of the dissolved <i>ortho</i> -xylene. | 62 |
| Figure 5.4 | Stable hydrogen isotope values ($\delta^2\text{H}$ in ‰) versus concentration of the dissolved <i>ortho</i> -xylene isomer. | 62 |
| Figure 5.5 | Rayleigh models for the (a) carbon and (b) hydrogen isotope fractionation for the dissolved <i>ortho</i> -xylene isomer. | 64 |
| Figure 6.1 | Map of the former manufactured gas plant site. | 70 |
| Figure 6.2 | Map of the study site showing contour lines of (a) total MAH concentrations, (b) total PAH concentrations, and (c) redox potential. | 75 |
| Figure 6.3 | $\delta^{13}\text{C}$ values versus concentration of (a) toluene, (b) <i>o</i> -xylene, (c) <i>p, m</i> -xylene and (d) 2-methylnaphthalene. | 77 |
| Figure 6.4 | $\delta^2\text{H}$ values versus concentration of <i>o</i> -xylene. | 79 |
| Figure 6.5 | Conceptual Rayleigh draft. | 82 |
| Figure 6.6 | Rayleigh model plot for the anaerobic biodegradation of <i>o</i> -xylene in the field (a) carbon isotopes and (b) hydrogen isotopes. | 85 |
| Figure 7.1 | Former gasworks site. | 93 |
| Figure 7.2 | (a) Idealized 2D plume and pumping well with two isochrones at radii b_1 and b_2 . (b) Concentrations over time measured in the pumping well. | 94 |
| Figure 7.3 | Two simplified scenarios of concentration time series and $\delta^{13}\text{C}$ time series. | 103 |
| Figure 7.4 | Measured concentration time series at both wells for (a) benzene and (b) <i>o</i> -xylene. | 105 |
| Figure 7.5 | Simulated mass balance and sorption/degradation rates with time. | 110 |
| Figure 7.6 | $\delta^{13}\text{C}$ isotope signature with standard deviation and concentration of dissolved benzene (a) at upgradient well B47 and (b) at downgradient well B85. | 111 |
| Figure 7.7 | $\delta^{13}\text{C}$ isotope signature with standard deviation and concentration of dissolved <i>o</i> -xylene (a) at upgradient well B47 and (b) at downgradient well B85. | 112 |
| Figure 8.1 | Concentration profiles and carbon isotopic composition of PCE, TCE and <i>cis</i> -DCE. | 125 |
| Figure 8.2 | Carbon isotopic composition of PCE versus fraction of PCE remaining during reductive dechlorination by Fe^0 in column experiments. | 127 |
| Figure 8.3 | Concentration and carbon isotopic composition of PCE along the two monitoring transects at the Rheine site PRB. | 129 |
| Figure 8.4 | Possible mixing scheme to reach a final solution with $\text{PCE} = 46.1 \mu\text{g L}^{-1}$ and $\delta^{13}\text{C} = 2\text{\textperthousand}$ in a two component mixture and equal concentrated initial solutions. | 131 |
| Figure 8.5 | Possible mixing scheme to reach a final solution with $\text{PCE} = 46.1 \mu\text{g L}^{-1}$ and $\delta^{13}\text{C} = 2\text{\textperthousand}$ in a two component mixture with unequal concentrated initial solutions. | 132 |
| Figure 8.6 | Possible mixing scheme to reach a final solution with $\text{PCE} = 5.1 \mu\text{g L}^{-1}$ and $\delta^{13}\text{C} = -13.2\text{\textperthousand}$ in a two-component mixture and identical initial solutions. | 133 |

A.1.2 Tabellenverzeichnis

| | | |
|--------------------|--|------------|
| Tabelle 2.1 | Stöchiometrische Bilanzen und die berechneten freien Reaktionsenthalpien für den oxidativen Abbau von organischen Schadstoffen unter Verbrauch verschiedener Elektronenakzeptoren. | 19 |
| Tabelle 3.1 | Verhältnisse der Extraktionsvolumina und Wiederfindungsraten für einige ausgewählte Schadstoffe. | 29 |
| Tabelle 3.2 | Die für die Fasertypen Carboxen/PDMS bzw. PDMS mit dem GC-C-IRMS-System bestimmten Peakflächen nach der Extraktion einer jeweils $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ enthaltenden wässrigen Lösung von PCE, TCE und <i>cis</i> -DCE. | 37 |
| Table 6.1 | Concentrations and stable carbon isotope signatures of selected aromatic hydrocarbons for groundwater samples at the site taken in November 2000. | 76 |
| Table 6.2 | Stable carbon ($\delta^{13}\text{C}$) and hydrogen ($\delta^2\text{H}$) isotope signatures of selected aromatic hydrocarbons for groundwater samples taken from the monitoring wells B14, B15 and B22. | 76 |
| Table 7.1 | Hydraulic parameters for B47 and B85. | 106 |
| Table 7.2 | Mass flow rates and mean concentrations. | 107 |
| Table 7.3 | Physico-chemical parameters of the lithological components. | 109 |
| Table 7.4 | Mean isotope concentrations for <i>o</i> -xylene as derived from the application of the analytical inversion algorithm and mean $\bar{\delta}^{13}\text{C}$ values. | 113 |
| Table 8.1 | Observed pseudo-first order rate constants (k_{obs}) and enrichment factors (ε) during PCE degradation in the column experiments. | 126 |
| Table 8.2 | Concentration of PCE, TCE and <i>cis</i> -DCE and their isotopic composition for the two different iron transects at the Rheine site. | 128 |
| Table 8.3 | Enrichment factors of PCE during different destructive processes. | 135 |

A.2 Mathematische Herleitungen

A.2.1 Dissoziationsenergien verschiedener Isotopomere

Die Schwingung eines zweiatomigen Moleküls kann in erster Annäherung modellhaft durch den harmonischen Oszillatoren beschrieben werden. Die klassische Behandlung des Problems geht, wie in Abbildung A.1a dargestellt, von einer punktförmigen Masse m aus, die an einer idealen Feder aufgehängt ist und um eine Strecke x durch eine Kraft F aus ihrer Ruhelage gebracht wird.

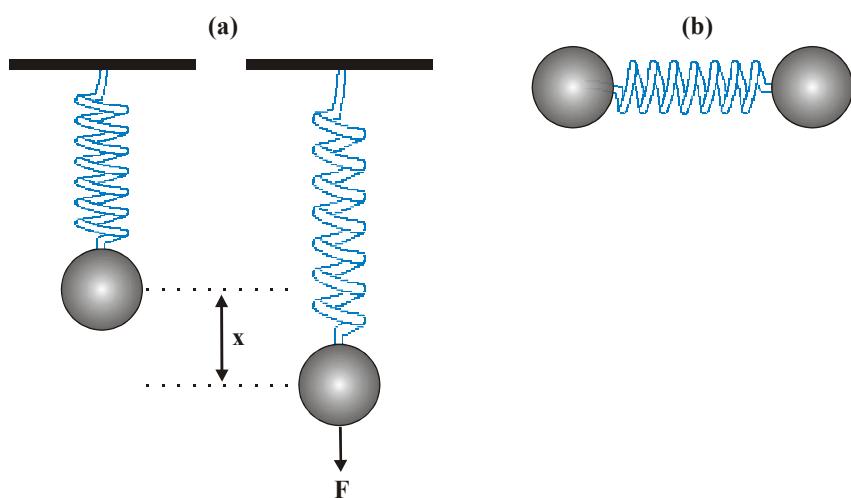


Abbildung A.1 (a) Schematische Darstellung des harmonischen Oszillators bestehend aus einer an einer starr installierten Hooke'schen Feder aufgehängten punktförmigen Masse m und (b) Kugelmodell für die Beschreibung der Schwingung eines zweiatomigen Moleküls.

In dem betrachteten konservativen, reibungsfreien System führt die Masse m nach dem Loslassen eine harmonische Schwingung um ihre Ruhelage aus. Für eine ideale Feder gilt dann das Hooke'sche Gesetz

$$F = -k \cdot x , \quad (\text{A-1})$$

nach dem die wirkende Kraft F zu der Auslenkung x proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor k wird als Direktionskonstante oder auch als Kraftkonstante bezeichnet. Die Ermittlung der Schwingungsfrequenz erfolgt über das Newton'sche Kraftgesetz

$$F = m \cdot a = m \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} , \quad (\text{A-2})$$

das die Beschleunigung a der Masse m beschreibt. Die Kombination der Gleichungen (A-1) und (A-2) liefert nach Umstellung die Differentialgleichung

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m}x = 0. \quad (\text{A-3})$$

Mit dem Lösungsansatz $x = A \cos \omega t$ erhält man

$$-A\omega^2 \cos \omega t + \frac{k}{m} A \cos \omega t = 0 \quad (\text{A-4})$$

und daraus $\omega = (k/m)^{1/2}$. Nach der Zeit

$$t = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}} \quad (\text{A-5})$$

ist die Ausgangslage wieder erreicht. Daraus folgt für die Frequenz v_0 ($v_0 = 1/t$)

$$v_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (\text{A-6})$$

Die Frequenz der harmonischen Schwingungsbewegung ist somit eine Funktion der Federkonstanten k und der Masse m . Gleichung (A-6) beschreibt die Schwingungsenergie einer Feder, an deren Ende sich eine Masse m und eine unendlich schwere Gegenmasse (die Aufhängung der Feder) befinden. Werden diese Massen durch zwei endliche Massen m_1 und m_2 ersetzt, so gilt bei Einführung einer reduzierten Masse μ ($=m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$) für die Schwingung eines zweiatomigen Moleküls (Abbildung A.1b)

$$v_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (\text{A-7})$$

Die quantenmechanische Behandlung der harmonischen Schwingung führt zu den Eigenwerten der Energie E_v

$$E_v = h v_0 (v + 1/2) \quad (\text{A-8})$$

mit der Schwingungsquantenzahl v . Im energetisch niedrigsten Zustand ($v = 0$) ist immer noch eine Schwingungsenergie vom Betrag $1/2\hbar\nu_0$, die so genannte Nullpunktsenergie, vorhanden. Substituiert man die Kraft F in Gleichung (A-1) mit

$$F = -\frac{dV}{dx}, \quad (\text{A-9})$$

wenn V die potentielle Energie darstellt und integriert nach der Auslenkung x , so erhält man den Zusammenhang zwischen der Auslenkung und der potentiellen Energie

$$V = \frac{1}{2}Dx^2. \quad (\text{A-10})$$

Für den harmonischen Oszillator bedeutet dies, dass in einem Molekül sehr hohe Energien gespeichert werden können, ohne dass dies zu einer Bindungsspaltung führt (Abbildung A.2, rot gestrichelte Kurve). Die Erfahrung lehrt uns allerdings, dass alle Moleküle dissoziieren, wenn nur genügend Energie zugeführt wird. Formalistisch wird dieser Zusammenhang im anharmonischen Oszillator (Abbildung A.2, schwarze Kurve) berücksichtigt. Empirische Ansätze sorgen dafür, dass mit zunehmendem Bindungsabstand die potentielle Energie einen konstanten Wert annimmt. Zudem muss der der Realität angepasste linke Ast der Potentialkurve wesentlich steiler verlaufen als der des harmonischen Oszillators, da sich aufgrund der Coulombschen Abstoßung zwei Atome bei großer Schwingungsenergie nicht beliebig weit nähern können.

Die Differenz zwischen den Nullpunktsenergien und dem horizontalen Ast der Potentialkurve entspricht der Dissoziationsenergie. Nach Gleichung (A-7) und (A-8) schwingen schwerere Isotopomere mit kleinerer Schwingungsfrequenz ν und besitzen demnach auch eine geringere Nullpunktsenergie E . Daraus folgt, dass für die Dissoziation des schwereren Isotopomers ein höherer Energiebetrag aufgewendet werden muss, als für die Dissoziation des leichteren Isotopomers (Abbildung A.2). Dies impliziert, dass die mit höherer Frequenz schwingenden leichteren Bindungen ($^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$, $^1\text{H}-^1\text{H}$) sowohl bei der biotischen als auch abiotischen Degradation präferentiell gespalten werden und sich somit die schwereren Isotopomere im residualen, noch nicht abgebauten Substrat anreichern.

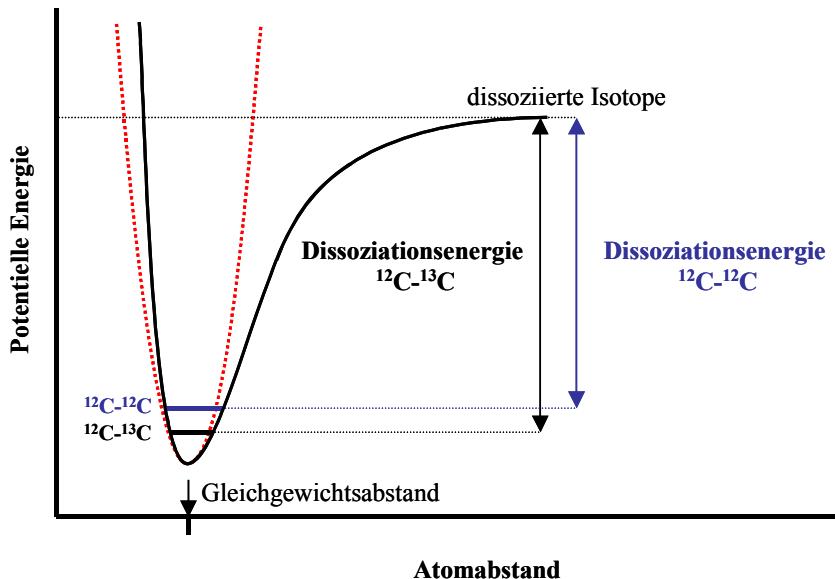


Abbildung A.2 Potentialkurve des anharmonischen Oszillators (rot gestrichelt: harmonischer Oszillator) am Beispiel der ^{12}C - ^{12}C - bzw. ^{12}C - ^{13}C -Bindung.

A.2.2 Rayleigh-Gleichung

Entwicklung nach Mariotti

Der Fraktionierungsfaktor für die unvollständige, unidirektionale Reaktion Substrat (S) → Produkt (P) ist nach MARIOTTI *et al.* (1981) definiert als

$$\alpha = R_P / R_S . \quad (\text{A-11})$$

R_P entspricht dem Isopenverhältnis ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) der unendlich kleinen Menge an Produkt, das in einer infinitesimal kurzen Zeit t gebildet wird. R_S entspricht dem Isopenverhältnis des Substrats zur gleichen Zeit. Daraus ergibt sich

$$\alpha = \frac{d^{13}\text{C}_P / d^{12}\text{C}_P}{^{13}\text{C}_S / ^{12}\text{C}_S} . \quad (\text{A-12})$$

Mit Hilfe von $d^{13}\text{C}_P = -d^{13}\text{C}_S$ und $d^{12}\text{C}_P = -d^{12}\text{C}_S$ folgt aus Gleichung (A-12)

$$\alpha = \frac{d^{13}\text{C}_S / ^{13}\text{C}_S}{d^{12}\text{C}_S / ^{12}\text{C}_S} = \frac{d \ln ^{13}\text{C}_S}{d \ln ^{12}\text{C}_S} . \quad (\text{A-13})$$

Ist der Fraktionierungsfaktor unabhängig von der Zeit, so erhalten wir durch Umstellung

$$\alpha \int_{^{12}C_{S,0}}^{^{12}C_{S,t}} d \ln ^{12}C_S = \int_{^{13}C_{S,0}}^{^{13}C_{S,t}} d \ln ^{13}C_S . \quad (A-14)$$

Die Integration dieser Gleichung zwischen $^{12}C_{S,0}$ und $^{12}C_{S,t}$ bzw. $^{13}C_{S,0}$ und $^{13}C_{S,t}$ liefert

$$\alpha \ln \left(\frac{^{12}C_{S,t}}{^{12}C_{S,0}} \right) = \ln \left(\frac{^{13}C_{S,t}}{^{13}C_{S,0}} \right), \quad (A-15)$$

wobei $^{12}C_{S,0}$ und $^{13}C_{S,0}$ die Mengen der zwei Isotope zur Zeit $t = 0$ darstellen. Die zum Zeitpunkt t noch nicht umgesetzte Menge an Substrat bezeichnen wir im Folgenden mit f ; C_S bezeichnet die gesamte Menge an Kohlenstoff zur Zeit t ($C_S = ^{12}C_S + ^{13}C_S$):

$$f = \frac{C_{S,t}}{C_{S,0}} = \frac{^{12}C_{S,t} + ^{13}C_{S,t}}{^{12}C_{S,0} + ^{13}C_{S,0}}. \quad (A-16)$$

Da in natürlichen Systemen die Häufigkeit von ^{13}C (1,11%) im Vergleich zu ^{12}C (98,89%) sehr gering ist, gilt annähernd $^{12}C \approx ^{12}C + ^{13}C$, und somit ist $f \approx ^{12}C_{S,t}/^{12}C_{S,0}$. Damit folgt für Gleichung (A-15)

$$\alpha \ln f = \ln \left(\frac{^{13}C_{S,t}}{^{13}C_{S,0}} \right), \quad (A-17)$$

und ausgedrückt durch das Isotopenverhältnis des schweren zum häufigsten Isotop R ($^{13}C/^{12}C$) folgt

$$(\alpha - 1) \ln f = \ln \left\{ \frac{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{S,t}}{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{S,0}} \right\} = \ln \left(\frac{R_{S,t}}{R_{S,0}} \right). \quad (A-18)$$

Die Substitution der Isotopenverhältnisse mit Hilfe der „Delta-Notation“ liefert für Gleichung (A-18)

$$(\alpha - 1) \ln f = \ln \left(\frac{\delta^{13}C_{S,t} + 1000}{\delta^{13}C_{S,0} + 1000} \right). \quad (A-19)$$

Entwicklung nach Coleman

Die Herleitung der Rayleigh-Gleichung nach COLEMAN *et al.* (1981) erfolgt über einen kinetischen Ansatz am Beispiel der Methanoxidation:



und



Die Geschwindigkeit mit der die Konzentration der Methanisotope abnimmt, ist proportional zu der Konzentration $[^y\text{CH}_4]$. Demnach erhalten wir

$$-\frac{d[^{12}\text{CH}_4]}{dt} = k_1 [^{12}\text{CH}_4] \quad (\text{A-22})$$

und

$$-\frac{d[^{13}\text{CH}_4]}{dt} = k_2 [^{13}\text{CH}_4]. \quad (\text{A-23})$$

Die Proportionalitätskonstanten k_1 und k_2 bezeichnen die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion für die zwei verschiedenen Isotopomere. Integration der Gleichungen (A-22) und (A-23) innerhalb der Grenzen $t = 0$ und t liefert

$$[^{12}\text{CH}_4]_t = [^{12}\text{CH}_4]_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (\text{A-24})$$

$$[^{13}\text{CH}_4]_t = [^{13}\text{CH}_4]_0 \cdot e^{-k_2 t}. \quad (\text{A-25})$$

Division der Gleichung (A-24) durch (A-25) und die Einführung der „Delta-Notation“ führen zu

$$\left[\frac{^{13}\text{CH}_4}{^{12}\text{CH}_4} \right]_t = e^{(k_1 - k_2)t} = \frac{\delta^{13}\text{C}_t + 1000}{\delta^{13}\text{C}_0 + 1000}. \quad (\text{A-26})$$

Aus $^{12}\text{CH}_4 \gg ^{13}\text{CH}_4$ folgt $f \simeq [^{12}\text{CH}_4]_t/[^{12}\text{CH}_4]_0$. Damit ergibt sich aus Gleichung (A-24)

$$t = \frac{-\ln f}{k_1}, \quad (\text{A-27})$$

und substituiert in (A-26) folgt

$$\ln \left(\frac{\delta^{13}\text{C}_t + 1000}{\delta^{13}\text{C}_0 + 1000} \right) = \left(\frac{k_2 - k_1}{k_1} \right) \ln f. \quad (\text{A-28})$$

Gleichung (A-28) ist identisch mit Gleichung (A-19), wenn k_2/k_1 dem Fraktionierungsfaktor α entspricht.

A.3 Säulenaufbau

Aufgrund des hohen Materialaufwands für die zahlreichen Säulenversuche, musste statt einer schrägen Durchbohrung der Reaktionswand, die zwar eine eindeutige Korrelation zwischen Probenmaterial und Fließrichtung ermöglicht, aber nicht genügend Säulenmaterial liefert, erstmals eine senkrechte Abteufung der Bohrung vorgenommen werden. Die einzelnen Bohrabsätze erfolgten mit Rammkernsonden, die in zwei benachbarten Bohrpählern den direkten An- und Abstrombereich der mit Eisengranulat verfüllten Reaktionswand erfassten (Abbildung A.3).

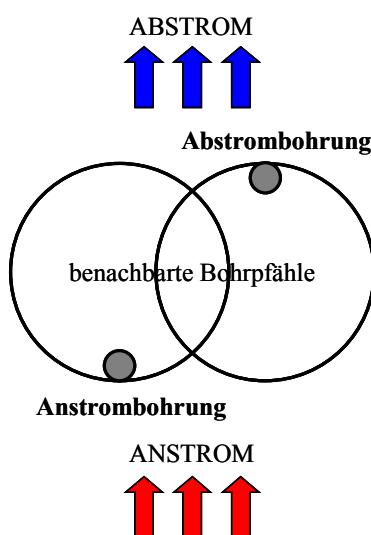


Abbildung A.3 An- und Abstrombohrung in zwei benachbarten eisenverfüllten Bohrpählern (modifiziert nach EBERT *et al.*, 2002).

Im Anschluß an die Durchteufung wurden die Bohrlöcher für die spätere Beprobung zu Grundwassermessstellen ausgebaut, so dass für die Beobachtung der Grundwasserqualität in direkter Umgebung der Reaktiven Wand weitere Probennahmestellen zur Verfügung standen. Die Proben wurden nach der Kamentnahme sofort in eine Glove-Box überführt, unter Argonatmosphäre geöffnet und nach der Sedimentansprache sowie der Probennahme in Glasflaschen unter Wasserbedeckung zur Universität Kiel transportiert. Vor der Aufbereitung und dem Einbau des Eisengranulats in die Versuchssäulen musste der durch das Bohren entstandene Feinanteil, der aufgrund seiner größeren spezifischen Oberfläche eine höhere Abbaukapazität besitzt, noch durch Abschlemmung mit verschiedenen Sieben entfernt werden. Für die Isotopenuntersuchungen wurden die Reaktionssäulen mit Eisenschwamm (ESV) und Graugussgranulat (GGV) aus dem Anstrombereich sowie mit unbenutztem Eisenschwamm (ESF) gefüllt.

Der Versuchsaufbau zur Simulation des Transport- und Abbauverhaltens gelöster CE in einer Reaktiven Wand ist in Abbildung A.4 veranschaulicht. Kernstück der Apparatur ist eine mit dem entsprechenden Eisengranulat unter Wasserbedeckung bei leichter Verdichtung gefüllte HDPE-Säule (Länge: 112 cm, I.D. 10 cm). Das in einem Tedlar®-Bag gelagerte Versuchswasser (Standortwasser Rheine und zudotierte gesättigte PCE-Lösung, Zielkonzentration: ca. 12 mg L^{-1}) wurde mittels einer regelbaren Peristaltikpumpe über Schlauchverbindungen aus Viton mit Fließraten zwischen $1,6$ und $1,8 \text{ L d}^{-1}$, entsprechend einer Abstandsgeschwindigkeit von $0,5 \text{ m d}^{-1}$, von unten nach oben durch die Säule gepumpt. Nach Passieren der Filterkiesstrecke, die eine gleichmäßige Verteilung der Schadstofflösung in der Säule garantiert, ermöglichen neun entlang der Fließstrecke angeordnete Probennahmestellen aus Edelstahl (P1–P9) eine tiefendifferenzierte Probenahme. Eine mit dem oberen Ende des Eluatauslasses verbundene Gaswaschflasche erfasst die bei Übersättigung der Versuchslösung gegenüber Wasserstoff entstehende H₂-Gasphase.

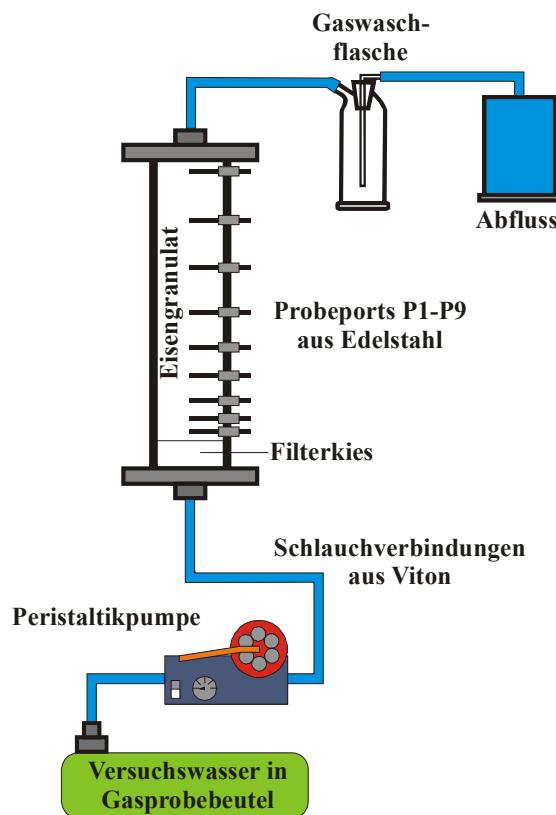


Abbildung A.4 Schematischer Aufbau der Säulenversuche mit verschiedenen Füllmaterialien aus der Reaktionswand (modifiziert nach GILLHAM and O'HANNESIN, 1994).

A.4 Messergebnisse

A.4.1 Punktmessungen Testfeld Süd (Kapitel 5 und 6)

Tabelle A.1a Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe in ausgewählten Grundwasserproben des Testfelds Süd.

| Messstelle | Benzol | | Toluol | | Ethylbenzol | |
|------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|
| | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] |
| B14 | 2412 \pm 198 | -25,5 \pm 0,4 | 1050 \pm 90 | -24,9 \pm 1,0 | 1014 \pm 116 | -23,2 \pm 1,2 |
| B15 | 10733 \pm 965 | -25,7 \pm 0,5 | 6607 \pm 518 | -25,3 \pm 0,3 | 1117 \pm 186 | -23,8 \pm 2,0 |
| B22 | 1070 \pm 80 | -25,0 \pm 1,0 | 2063 \pm 210 | -24,8 \pm 0,5 | 1760 \pm 210 | -23,1 \pm 1,0 |
| B27 | 82 \pm 10 | -25,1 \pm 1,1 | - | u.N. | 18 \pm 4 | -23,9 \pm 0,9 |
| B28 | 26 \pm 5 | -21,8 \pm 1,0 | - | u.N. | 3 \pm 2 | -19,4 \pm 1,4 |
| B42 | - | u.N. | - | u.N. | - | u.N. |
| B44 | - | -21,3 \pm 0,6 | - | u.N. | 495 \pm 70 | -22,1 \pm 1,4 |
| B47 | 1080 \pm 153 | -25,3 \pm 0,5 | - | u.N. | 842 \pm 96 | -24,8 \pm 0,5 |
| B48 | 1123 \pm 65 | -25,1 \pm 0,5 | 16 \pm 2 | -14,4 \pm 0,8 | 863 \pm 107 | -25,1 \pm 0,5 |
| B49 | 8808 \pm 1056 | -25,8 \pm 1,0 | - | u.N. | 617 \pm 83 | -23,8 \pm 0,5 |
| B54 | 772 \pm 90 | -24,9 \pm 0,8 | - | u.N. | 12 \pm 4 | -23,0 \pm 0,4 |
| B55 | 143 \pm 21 | -20,3 \pm 0,5 | 100 \pm 7 | -21,6 \pm 0,5 | 39 \pm 5 | -21,0 \pm 0,3 |
| B56 | 3242 \pm 500 | -25,5 \pm 0,4 | 173 \pm 20 | -21,9 \pm 0,9 | 251 \pm 24 | -23,6 \pm 0,8 |
| B57 | - | -22,4 \pm 0,4 | - | u.N. | 604 \pm 64 | -22,5 \pm 0,7 |

| Messstelle | <i>para, meta-Xylool^{a)}</i> | | <i>ortho-Xylool</i> | | <i>Methylbenzofuran^{b)}</i> | |
|------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|
| | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] |
| B14 | 1014 \pm 110 | -24,1 \pm 0,7 | 579 \pm 60 | -25,3 \pm 0,5 | 179 \pm 19 | -19,8 \pm 0,5 |
| B15 | 2254 \pm 184 | -25,0 \pm 0,3 | 1107 \pm 200 | -25,3 \pm 0,3 | 489 \pm 48 | -20,7 \pm 1,9 |
| B22 | 2608 \pm 214 | -23,8 \pm 0,5 | 1324 \pm 150 | -24,2 \pm 0,7 | 226 \pm 18 | -20,4 \pm 1,4 |
| B27 | 2 \pm 1 | -13,8 \pm 0,9 | 2 \pm 1 | -13,6 \pm 0,6 | 62 \pm 6 | -20,4 \pm 0,3 |
| B28 | 2 \pm 1 | -13,6 \pm 2,3 | - | u.N. | 30 \pm 4 | -20,7 \pm 0,8 |
| B42 | - | u.N. | - | u.N. | 3 \pm 1 | -20,4 \pm 1,1 |
| B44 | 39 \pm 3 | -18,5 \pm 0,5 | 58 \pm 7 | -19,7 \pm 0,7 | 84 \pm 7 | -20,3 \pm 0,8 |
| B47 | 18 \pm 2 | -13,5 \pm 1,6 | 20 \pm 3 | -16,7 \pm 1,0 | 169 \pm 15 | -20,7 \pm 0,5 |
| B48 | 27 \pm 3 | -17,0 \pm 1,2 | 36 \pm 3 | -19,7 \pm 0,3 | 206 \pm 22 | -20,8 \pm 0,6 |
| B49 | 28 \pm 3 | -18,9 \pm 0,9 | 39 \pm 3 | -18,8 \pm 0,8 | 146 \pm 14 | -20,6 \pm 0,7 |
| B54 | 3 \pm 3 | -21,9 \pm 0,8 | 7 \pm 1 | -16,8 \pm 1,8 | 137 \pm 11 | -21,0 \pm 0,4 |
| B55 | 142 \pm 15 | -21,8 \pm 0,6 | 72 \pm 8 | -21,9 \pm 1,0 | 37 \pm 5 | -20,4 \pm 0,3 |
| B56 | 268 \pm 30 | -22,7 \pm 0,7 | 228 \pm 20 | -24,3 \pm 0,8 | 149 \pm 11 | -19,8 \pm 0,8 |
| B57 | 30 \pm 3 | -18,6 \pm 1,3 | 43 \pm 4 | -18,1 \pm 0,6 | 99 \pm 8 | -21,0 \pm 0,4 |

^{a)} wegen Koelution wurden die Summenparameter der beiden Xyloolisomere bestimmt.

^{b)} Isomer nicht identifiziert.

u.N. unterhalb der Nachweisgrenze für Isotopenbestimmungen.

- nicht bestimmt.

Tabelle A.1b Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte einiger PAK in ausgewählten Grundwasserproben des Testfelds Süd.

| Mess-stelle | 2-Methylnaphthalin | | 1-Methylnaphthalin | | Acenaphthen | |
|-------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|
| | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] |
| B14 | 822 \pm 90 | -24,4 \pm 0,7 | 1004 \pm 120 | -24,1 \pm 0,7 | 482 \pm 45 | -23,6 \pm 0,6 |
| B15 | 1030 \pm 108 | -23,5 \pm 0,3 | 958 \pm 94 | -23,4 \pm 1,8 | 920 \pm 92 | -22,7 \pm 1,4 |
| B22 | 279 \pm 30 | -22,7 \pm 1,6 | 421 \pm 35 | -24,1 \pm 1,5 | 582 \pm 51 | -23,3 \pm 1,6 |
| B27 | - | u.N. | - | u.N. | 211 \pm 17 | -24,4 \pm 0,3 |
| B28 | - | u.N. | - | u.N. | 181 \pm 18 | -24,5 \pm 0,8 |
| B42 | - | u.N. | - | u.N. | 148 \pm 10 | -23,7 \pm 0,3 |
| B44 | - | u.N. | 213 \pm 18 | -23,9 \pm 0,7 | 214 \pm 17 | -23,7 \pm 0,3 |
| B47 | - | u.N. | 43 \pm 6 | -22,4 \pm 0,8 | 400 \pm 33 | -24,0 \pm 0,5 |
| B48 | 12 \pm 2 | -20,4 \pm 0,4 | 207 \pm 21 | -23,8 \pm 0,3 | 463 \pm 42 | -24,0 \pm 0,3 |
| B49 | - | u.N. | 410 \pm 45 | -24,5 \pm 0,6 | 541 \pm 46 | -23,7 \pm 0,3 |
| B54 | - | u.N. | 32 \pm 2 | -23,8 \pm 0,5 | 278 \pm 25 | -23,7 \pm 0,9 |
| B55 | 25 \pm 3 | -21,7 \pm 0,6 | 35 \pm 4 | -23,8 \pm 0,4 | 522 \pm 44 | -24,0 \pm 0,3 |
| B56 | 91 \pm 10 | -22,6 \pm 0,5 | 437 \pm 46 | -24,4 \pm 0,8 | 495 \pm 45 | -23,6 \pm 0,3 |
| B57 | - | u.N. | 148 \pm 12 | -24,2 \pm 0,3 | 193 \pm 19 | -23,8 \pm 0,3 |

u.N. unterhalb der Nachweigrenze für Isotopenbestimmungen.

- nicht bestimmt.

Tabelle A.2 Konzentrationen und $\delta^2\text{H}$ -Werte einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe in ausgewählten Grundwasserproben des Testfelds Süd.

| Mess-stelle | Toluol | | <i>ortho</i> -Xylool | | 1-Methylnaphthalin | |
|-------------|---|---------------------------------|---|---------------------------------|---|---------------------------------|
| | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^2\text{H}$ [%o SMOW] | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^2\text{H}$ [%o SMOW] | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^2\text{H}$ [%o SMOW] |
| B14 | 1050 \pm 90 | -143 \pm 15 | 579 \pm 60 | -135 \pm 6 | 1004 \pm 120 | -75 \pm 8 |
| B15 | 6607 \pm 51 | -104 \pm 10 | 1107 \pm 200 | -95 \pm 6 | 958 \pm 94 | -78 \pm 11 |
| B22 | 2063 \pm 21 | -157 \pm 4 | 1324 \pm 150 | -111 \pm 9 | 421 \pm 35 | -75 \pm 5 |
| B27 | - | u.N. | 2 \pm 1 | u.N. | - | u.N. |
| B28 | - | u.N. | - | u.N. | - | u.N. |
| B42 | - | u.N. | - | u.N. | - | u.N. |
| B44 | - | u.N. | 58 \pm 7 | -92 \pm 10 | 213 \pm 18 | -80 \pm 8 |
| B47 | - | u.N. | 20 \pm 3 | -42 \pm 12 | 43 \pm 6 | u.N. |
| B48 | 16 \pm 2 | u.N. | 36 \pm 3 | -32 \pm 10 | 207 \pm 21 | -37 \pm 5 |
| B49 | - | u.N. | 39 \pm 3 | -34 \pm 11 | 410 \pm 45 | -81 \pm 6 |
| B54 | - | u.N. | 7 \pm 1 | u.N. | 32 \pm 2 | -60 \pm 7 |
| B55 | 100 \pm 7 | -66 \pm 14 | 72 \pm 8 | -133 \pm 13 | 35 \pm 4 | -92 \pm 7 |
| B56 | 173 \pm 20 | -112 \pm 8 | 228 \pm 20 | -115 \pm 5 | 437 \pm 46 | -81 \pm 6 |
| B57 | - | u.N. | 43 \pm 4 | -63 \pm 16 | 148 \pm 12 | -65 \pm 8 |

u.N. unterhalb der Nachweigrenze für Isotopenbestimmungen.

- nicht bestimmt.

A.4.2 Immissionspumpversuche (Kapitel 7)

A.4.2.1 Physiko-chemische Parameter

Tabelle A.3a Während der Pumpversuche an der Messstelle B47 bestimmte physiko-chemische Parameter.

| B47 Datum/Uhrzeit/ Messstelle | O ₂ [µg L ⁻¹] | Elektrische Leitfähigkeit [µS cm ⁻¹] | Temperatur [°C] | pH [-] | E _h [mV] |
|-------------------------------------|---|--|--------------------|-----------|------------------------|
| 12.03/10:09/B47 | 310 | 1721,7 | 14,7 | 7,2 | -322,3 |
| 12.03/11:03/B47 | 90 | 1698,7 | 14,6 | 7,1 | -324,2 |
| 12.03/12:04/B47 | 30 | 1744,1 | 14,6 | 7,1 | -335,9 |
| 12.03/13:02/B47 | 40 | 1765,6 | 14,6 | 7,1 | -334,5 |
| 12.03/14:01/B47 | 40 | 1783,2 | 14,7 | 7,1 | -336,9 |
| 12.03/15:00/B47 | 90 | 1750,0 | 14,6 | 7,1 | -309,6 |
| 12.03/15:59/B47 | 120 | 1800,8 | 14,6 | 7,1 | -317,9 |
| 12.03/17:00/B47 | 290 | 1816,4 | 14,6 | 7,1 | -350,1 |
| 12.03/17:59/B47 | 60 | 1827,2 | 14,6 | 7,1 | -328,6 |
| 12.03/19:00/B47 | 90 | 1830,1 | 14,6 | 7,1 | -320,3 |
| 12.03/20:00/B47 | 60 | 1842,3 | 14,6 | 7,1 | -329,6 |
| 12.03/20:59/B47 | 60 | 1850,6 | 14,6 | 7,1 | -335,9 |
| 12.03/21:59/B47 | 40 | 1856,0 | 14,6 | 7,1 | -336,9 |
| 12.03/22:59/B47 | 60 | 1860,8 | 14,6 | 7,1 | -350,6 |
| 12.03/23:59/B47 | 70 | 1859,9 | 14,6 | 7,1 | -323,2 |
| 13.03/00:59/B47 | 220 | 1865,2 | 14,5 | 7,1 | -337,9 |
| 13.03/01:59/B47 | 190 | 1870,1 | 14,5 | 7,1 | -338,4 |
| 13.03/02:59/B47 | 40 | 1876,0 | 14,6 | 7,1 | -340,3 |
| 13.03/03:59/B47 | 40 | 1876,5 | 14,6 | 7,1 | -341,3 |
| 13.03/05:04/B47 | 40 | 1882,3 | 14,6 | 7,1 | -334,5 |
| 13.03/06:00/B47 | 40 | 1885,7 | 14,6 | 7,1 | -339,4 |
| 13.03/07:01/B47 | 60 | 1888,2 | 14,6 | 7,1 | -335,9 |
| 13.03/08:00/B47 | 60 | 1892,6 | 14,6 | 7,1 | -338,4 |
| 13.03/09:01/B47 | 60 | 1894,5 | 14,6 | 7,1 | -339,4 |
| 13.03/10:00/B47 | 60 | 1898,0 | 14,6 | 7,1 | -340,8 |
| 13.03/11:01/B47 | 60 | 1900,4 | 14,6 | 7,1 | -338,9 |
| 13.03/12:00/B47 | 60 | 1903,3 | 14,7 | 7,1 | -344,2 |
| 13.03/13:01/B47 | 60 | 1905,3 | 14,7 | 7,1 | -336,9 |
| 13.03/14:00/B47 | 70 | 1907,2 | 14,7 | 7,1 | -332,0 |
| 13.03/15:01/B47 | 60 | 1910,6 | 14,7 | 7,1 | -343,3 |
| 13.03/16:00/B47 | 60 | 1912,6 | 14,7 | 7,1 | -342,3 |
| 13.03/17:01/B47 | 60 | 1914,1 | 14,6 | 7,1 | -343,3 |
| 13.03/18:00/B47 | 60 | 1915,5 | 14,6 | 7,1 | -340,3 |
| 13.03/19:01/B47 | 70 | 1917,5 | 14,7 | 7,1 | -340,3 |
| 13.03/20:00/B47 | 60 | 1919,9 | 14,6 | 7,1 | -339,4 |
| 13.03/21:01/B47 | 40 | 1919,4 | 14,6 | 7,1 | -340,3 |
| 13.03/22:00/B47 | 60 | 1922,4 | 14,6 | 7,1 | -339,8 |
| 13.03/22:43/B47 | 70 | 1923,3 | 14,6 | 7,1 | -340,3 |

Tabelle A.3b Während der Pumpversuche und der Messstelle B85 bestimmte physiko-chemische Parameter.

| B85 | O₂ | Elektrische Leitfähigkeit | Temperatur | pH | Eh |
|--------------------------------------|----------------------------|----------------------------------|-------------------|------------|-------------|
| Datum/Uhrzeit/ Messstelle | [µg L⁻¹] | [µS cm⁻¹] | [°C] | [-] | [mV] |
| 08.03/10:08/B85 | 810 | 1776,0 | 14,3 | 7,0 | -170,4 |
| 08.03/11:01/B85 | 120 | 1788,1 | 14,5 | 7,0 | -191,4 |
| 08.03/12:00/B85 | 90 | 1800,8 | 14,6 | 7,0 | -199,7 |
| 08.03/13:00/B85 | 410 | 1808,1 | 14,6 | 7,0 | -223,6 |
| 08.03/14:07/B85 | 100 | 1825,7 | 14,7 | 7,0 | -208,5 |
| 08.03/15:03/B85 | 70 | 1836,4 | 14,8 | 7,0 | -207,5 |
| 08.03/15:59/B85 | 70 | 1844,7 | 14,8 | 7,0 | -210,0 |
| 08.03/16:55/B85 | 60 | 1854,0 | 14,8 | 7,0 | -216,3 |
| 08.03/18:10/B85 | 70 | 1862,8 | 14,8 | 7,0 | -217,8 |
| 08.03/19:06/B85 | 60 | 1870,1 | 14,8 | 7,0 | -225,6 |
| 08.03/20:02/B85 | 70 | 1875,5 | 14,8 | 7,0 | -231,5 |
| 08.03/20:58/B85 | 60 | 1881,8 | 14,8 | 7,0 | -239,8 |
| 08.03/21:54/B85 | 40 | 1886,2 | 14,8 | 7,0 | -247,6 |
| 08.03/23:09/B85 | 70 | 1893,6 | 14,8 | 7,0 | -254,4 |
| 09.03/00:05/B85 | 70 | 1897,5 | 14,8 | 7,0 | -253,9 |
| 09.03/01:01/B85 | 40 | 1901,4 | 14,8 | 7,0 | -259,3 |
| 09.03/01:57/B85 | 40 | 1906,7 | 14,4 | 7,0 | -264,2 |
| 09.03/02:53/B85 | 40 | 1911,1 | 14,8 | 7,0 | -271,5 |
| 09.03/04:08/B85 | 30 | 1915,5 | 14,8 | 7,0 | -267,6 |
| 09.03/05:04/B85 | 40 | 1919,4 | 14,8 | 7,0 | -268,6 |
| 09.03/06:00/B85 | 40 | 1921,9 | 14,8 | 7,0 | -276,4 |
| 09.03/06:56/B85 | 40 | 1924,3 | 14,8 | 7,0 | -259,3 |
| 09.03/07:52/B85 | 40 | 1928,7 | 14,8 | 7,0 | -260,7 |
| 09.03/09:07/B85 | 60 | 1933,6 | 14,8 | 7,0 | -255,9 |
| 09.03/10:04/B85 | 60 | 1936,0 | 14,8 | 7,0 | -254,4 |
| 09.03/11:00/B85 | 70 | 1938,5 | 14,8 | 7,0 | -256,4 |
| 09.03/11:56/B85 | 60 | 1941,4 | 14,9 | 7,0 | -258,3 |
| 09.03/12:52/B85 | 70 | 1943,9 | 14,9 | 7,0 | -257,3 |
| 09.03/14:07/B85 | 60 | 1947,8 | 14,9 | 7,0 | -262,7 |
| 09.03/15:03/B85 | 60 | 1950,7 | 14,9 | 7,0 | -259,3 |
| 09.03/15:59/B85 | 60 | 1952,6 | 14,9 | 7,0 | -264,2 |
| 09.03/16:53/B85 | 670 | 1953,6 | 14,9 | 7,0 | -270,0 |
| 09.03/18:08/B85 | 60 | 1957,0 | 14,9 | 7,0 | -269,5 |
| 09.03/19:04/B85 | 40 | 1957,5 | 14,9 | 7,0 | -273,0 |
| 09.03/20:01/B85 | 40 | 1960,0 | 14,9 | 7,0 | -275,4 |
| 09.03/20:57/B85 | 60 | 1962,9 | 14,9 | 7,0 | -274,4 |
| 09.03/21:53/B85 | 60 | 1963,9 | 14,9 | 7,0 | -275,4 |
| 09.03/22:49/B85 | 60 | 1965,8 | 14,8 | 7,0 | -266,1 |

A.4.2.2 Ionen

Tabelle A.4 Im Förderstrom der Messstellen B47 und B85 zu verschiedenen Pumpzeiten gemessene Konzentrationen der Ionen Cl^- , NO_3^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} und SO_4^{2-} .

| Datum/Uhrzeit/ Messstelle | Cl^- [mg L ⁻¹] | NO_3^- [mg L ⁻¹] | Fe^{2+} [mg L ⁻¹] | Mn^{2+} [mg L ⁻¹] | SO_4^{2-} [mg L ⁻¹] |
|------------------------------|--|--|---|---|---|
| 12.03/10:10/B47 | 105,0 | u.N. | 0,5 | 0,2 | 135,7 |
| 12.03/10:30/B47 | 100,3 | u.N. | 0,5 | 0,2 | 123,5 |
| 12.03/11:50/B47 | 103,5 | u.N. | 0,4 | 0,2 | 131,1 |
| 12.03/14:05/B47 | 108,7 | u.N. | 0,3 | 0,2 | 163,5 |
| 12.03/17:15/B47 | 112,5 | u.N. | 0,3 | 0,1 | 193,7 |
| 12.03/21:18/B47 | 114,1 | u.N. | 0,3 | 0,1 | 216,0 |
| 13.03/00:30/B47 | 114,6 | u.N. | 0,3 | 0,2 | 227,6 |
| 13.03/08:15/B47 | 116,9 | u.N. | 0,4 | 0,2 | 254,0 |
| 13.03/15:00/B47 | 119,1 | u.N. | 0,5 | 0,1 | 272,0 |
| 13.03/22:15/B47 | 119,1 | u.N. | 0,5 | 0,1 | 284,6 |
| 08.03/10:07/B85 | 98,0 | u.N. | 1,1 | 0,2 | 256,0 |
| 08.03/10:30/B85 | 105,1 | u.N. | 1,1 | 0,2 | 233,0 |
| 08.03/11:50/B85 | 101,5 | u.N. | 1,3 | 0,2 | 240,7 |
| 08.03/14:05/B85 | 113,1 | 0,3 | 1,3 | 0,2 | 257,2 |
| 08.03/17:15/B85 | 105,9 | 0,9 | 1,5 | 0,2 | 278,5 |
| 08.03/21:30/B85 | 117,0 | u.N. | 1,6 | 0,1 | 294,1 |
| 09.03/00:07/B85 | 118,7 | u.N. | 1,7 | 0,1 | 307,7 |
| 09.03/08:18/B85 | 120,3 | u.N. | 1,9 | 0,1 | 338,6 |
| 09.03/15:10/B85 | 121,3 | 0,4 | 2,1 | 0,1 | 354,1 |
| 09.03/22:45/B85 | 120,7 | u.N. | 2,2 | 0,1 | 361,9 |

u.N. unterhalb der Nachweisgrenze (< 0,3 mg L⁻¹).

A.4.2.3 Organik

Tabelle A.5a Im Förderstrom der Messstellen B47 und B85 zu unterschiedlichen Pumpzeiten gemessene Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von verschiedenen Alkylbenzolen.

| Datum/Uhrzeit/ Messstelle | Benzol | | Toluol | | Ethylbenzol | |
|------------------------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|
| | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] |
| 12.03/10:10/B47 | 961,7 | $-24,9 \pm 1,3$ | 4,4 | u.N. | 664,2 | $-24,4 \pm 0,4$ |
| 12.03/10:30/B47 | 963,4 | $-23,6 \pm 0,1$ | 4,3 | u.N. | - | $-24,3 \pm 0,3$ |
| 12.03/11:50/B47 | 1066,9 | $-24,4 \pm 0,8$ | 3,9 | u.N. | 623,8 | $-25,0 \pm 0,5$ |
| 12.03/14:05/B47 | 1202,3 | $-24,4 \pm 0,6$ | 9,9 | u.N. | 680,7 | $-25,0 \pm 0,7$ |
| 12.03/17:15/B47 | 1126,7 | $-23,8 \pm 0,6$ | 21,1 | $-19,4 \pm 1,5$ | 595,2 | $-24,3 \pm 1,0$ |
| 12.03/21:18/B47 | 1034,8 | $-23,7 \pm 0,4$ | 53,5 | $-21,9 \pm 1,0$ | 480,6 | $-23,5 \pm 0,9$ |
| 13.03/00:30/B47 | 1157,6 | $-23,9 \pm 1,0$ | 80,1 | $-23,4 \pm 1,1$ | 508,2 | $-23,8 \pm 0,8$ |
| 13.03/08:15/B47 | 914,8 | $-24,0 \pm 1,2$ | 139,2 | $-23,6 \pm 1,0$ | 494,5 | $-24,5 \pm 0,9$ |
| 13.03/15:00/B47 | 935,0 | $-24,0 \pm 1,3$ | 172,4 | $-23,5 \pm 1,4$ | 320,2 | $-24,3 \pm 1,1$ |
| 13.03/22:15/B47 | 1116,0 | $-23,4 \pm 0,3$ | 256,4 | $-23,9 \pm 0,9$ | 480,1 | $-25,0 \pm 0,5$ |
| 08.03/10:07/B85 | 275,4 | $-21,0 \pm 0,5$ | 0,5 | u.N. | 2,4 | $-19,2 \pm 5,5$ |
| 08.03/10:30/B85 | 197,2 | $-20,5 \pm 0,3$ | 0,4 | u.N. | 2,0 | $-14,4 \pm 1,8$ |
| 08.03/11:50/B85 | 176,1 | $-20,7 \pm 0,3$ | 0,3 | u.N. | 2,7 | $-16,8 \pm 0,3$ |
| 08.03/14:05/B85 | 119,3 | $-21,3 \pm 0,5$ | 0,3 | u.N. | 4,2 | $-18,9 \pm 2,6$ |
| 08.03/17:15/B85 | 91,0 | $-20,5 \pm 1,0$ | 0,4 | u.N. | 3,7 | $-19,9 \pm 2,8$ |
| 08.03/21:30/B85 | 76,1 | $-21,2 \pm 0,3$ | 0,7 | u.N. | 3,6 | $-20,3 \pm 2,6$ |
| 09.03/00:07/B85 | 69,2 | $-20,2 \pm 0,4$ | 0,9 | u.N. | 4,0 | $-23,6 \pm 1,3$ |
| 09.03/08:18/B85 | 68,8 | $-20,5 \pm 0,4$ | 1,4 | u.N. | 5,1 | $-21,0 \pm 2,6$ |
| 09.03/15:10/B85 | 59,4 | $-21,8 \pm 0,9$ | 1,5 | u.N. | 5,4 | $-21,5 \pm 2,5$ |
| 09.03/22:45/B85 | 55,3 | $-20,7 \pm 0,6$ | 1,7 | u.N. | 6,1 | $-21,0 \pm 1,7$ |

u.N. unterhalb der Nachweigrenze für Isotopenbestimmungen.

- nicht bestimmt.

Tabelle A.5a (Fortsetzung) Im Förderstrom der Messstellen B47 und B85 zu unterschiedlichen Pumpzeiten gemessene Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von verschiedenen Alkylbenzolen.

| Datum/Uhrzeit/ Messstelle | <i>para, meta-Xylool</i> ^{a)} | | <i>ortho-Xylool</i> | | <i>i</i> -Propylbenzol | |
|------------------------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|
| | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] |
| 12.03/10:10/B47 | 79,0 | -8,4 \pm 1,8 | - | -13,8 \pm 0,4 | 106,8 | -23,0 \pm 0,2 |
| 12.03/10:30/B47 | - | -10,1 \pm 1,2 | 5,0 | -13,8 \pm 0,8 | 183,9 | -23,3 \pm 0,7 |
| 12.03/11:50/B47 | 17,0 | -7,2 \pm 2,3 | 12,8 | -14,8 \pm 0,3 | 113,0 | -23,1 \pm 0,4 |
| 12.03/14:05/B47 | 47,4 | -9,0 \pm 1,8 | 2,0 | -15,8 \pm 0,8 | 140,5 | -23,6 \pm 0,4 |
| 12.03/17:15/B47 | 79,5 | -14,6 \pm 0,7 | 18,7 | -17,6 \pm 0,9 | 149,4 | -23,9 \pm 0,7 |
| 12.03/21:18/B47 | 132,8 | -18,3 \pm 2,2 | 5,1 | -18,6 \pm 0,9 | 105,0 | -22,6 \pm 0,1 |
| 13.03/00:30/B47 | 104,0 | -18,8 \pm 1,6 | 32,6 | -19,5 \pm 0,3 | 86,7 | -23,1 \pm 0,4 |
| 13.03/08:15/B47 | 180,7 | -20,1 \pm 1,8 | 38,6 | -21,5 \pm 0,9 | 82,1 | -22,9 \pm 0,4 |
| 13.03/15:00/B47 | 286,6 | -19,8 \pm 1,8 | 41,8 | -21,1 \pm 0,7 | 72,6 | -22,8 \pm 0,8 |
| 13.03/22:15/B47 | 301,6 | -20,6 \pm 0,8 | 78,2 | -21,9 \pm 0,6 | 146,1 | -23,9 \pm 0,9 |
| 08.03/10:07/B85 | 0,7 | -16,4 \pm 0,8 | 0,9 | -9,0 \pm 0,4 | 14,9 | -22,8 \pm 1,0 |
| 08.03/10:30/B85 | 0,6 | -14,3 \pm 1,3 | 0,8 | -9,8 \pm 1,5 | 11,5 | -21,8 \pm 1,0 |
| 08.03/11:50/B85 | 0,6 | -16,1 \pm 0,7 | 0,6 | -9,3 \pm 1,9 | 8,8 | -22,4 \pm 1,6 |
| 08.03/14:05/B85 | 0,8 | -17,6 \pm 0,9 | 0,4 | -7,0 \pm 0,6 | 10,3 | -21,4 \pm 0,2 |
| 08.03/17:15/B85 | 1,0 | -16,8 \pm 0,5 | 0,4 | -11,2 \pm 1,1 | 8,5 | -23,2 \pm 2,7 |
| 08.03/21:30/B85 | 1,4 | -18,4 \pm 0,2 | 0,4 | -13,7 \pm 0,5 | 7,2 | -23,6 \pm 1,4 |
| 09.03/00:07/B85 | 1,7 | -19,3 \pm 1,2 | 0,5 | -12,5 \pm 1,0 | 6,8 | -21,9 \pm 0,5 |
| 09.03/08:18/B85 | 2,6 | -20,4 \pm 1,2 | 0,7 | -14,3 \pm 1,8 | 6,3 | -21,3 \pm 0,4 |
| 09.03/15:10/B85 | 2,8 | -21,4 \pm 1,2 | 0,6 | -13,2 \pm 2,2 | 5,4 | -22,4 \pm 0,8 |
| 09.03/22:45/B85 | 3,2 | -20,5 \pm 1,4 | 0,7 | -21,6 \pm 1,0 | 5,0 | -21,6 \pm 0,9 |

^{a)} wegen Koelution wurden die Summenparameter der beiden Xyloolisomere bestimmt.
- nicht bestimmt.

Tabelle A.5b Im Förderstrom der Messstellen B47 und B85 zu unterschiedlichen Pumpzeiten gemessene Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von *n*-Propylbenzol, Indan und Inden.

| Datum/Uhrzeit/ Messstelle | <i>n</i> -Propylbenzol | | Indan | | Inden | |
|------------------------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|
| | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] |
| 12.03/10:10/B47 | 30,6 | -23,9 \pm 0,4 | 11,3 | -19,8 \pm 0,8 | 135,4 | -18,3 \pm 0,4 |
| 12.03/10:30/B47 | 31,1 | -24,0 \pm 0,4 | 10,8 | -19,7 \pm 0,8 | 103,9 | -17,6 \pm 0,3 |
| 12.03/11:50/B47 | 27,0 | -24,0 \pm 0,5 | 9,8 | -19,9 \pm 0,5 | 73,4 | -17,7 \pm 0,3 |
| 12.03/14:05/B47 | 25,2 | -24,2 \pm 0,4 | 14,4 | -20,9 \pm 0,5 | 66,7 | -17,9 \pm 0,6 |
| 12.03/17:15/B47 | 22,9 | -24,5 \pm 0,4 | 18,9 | -22,4 \pm 1,4 | 77,8 | -18,3 \pm 0,6 |
| 12.03/21:18/B47 | 21,0 | -23,4 \pm 0,3 | 24,4 | -21,7 \pm 0,3 | 106,5 | -20,4 \pm 0,4 |
| 13.03/00:30/B47 | 21,0 | -23,8 \pm 0,3 | 31,9 | -22,6 \pm 0,3 | 144,1 | -22,6 \pm 0,9 |
| 13.03/08:15/B47 | 17,5 | -23,0 \pm 0,5 | 40,5 | -23,2 \pm 0,8 | 241,0 | -21,7 \pm 1,1 |
| 13.03/15:00/B47 | 23,3 | -23,2 \pm 0,8 | 48,0 | -23,1 \pm 0,8 | 303,1 | -21,2 \pm 0,3 |
| 13.03/22:15/B47 | 16,0 | -24,8 \pm 1,1 | 53,5 | -25,1 \pm 0,8 | 365,9 | -23,9 \pm 2,2 |
| 08.03/10:07/B85 | 4,8 | -22,9 \pm 0,5 | - | -20,2 \pm 0,8 | 0,2 | -24,1 \pm 0,7 |
| 08.03/10:30/B85 | 4,8 | -21,7 \pm 1,1 | - | -19,0 \pm 0,4 | 0,2 | -23,5 \pm 0,1 |
| 08.03/11:50/B85 | 3,3 | -21,8 \pm 0,9 | - | -19,5 \pm 1,3 | 0,2 | -24,9 \pm 0,1 |
| 08.03/14:05/B85 | 2,4 | -20,3 \pm 1,1 | 0,3 | -19,4 \pm 1,0 | 0,4 | -24,8 \pm 1,6 |
| 08.03/17:15/B85 | 1,8 | -20,5 \pm 1,2 | 0,8 | -20,0 \pm 1,9 | 1,5 | -22,6 \pm 0,7 |
| 08.03/21:30/B85 | 1,6 | -20,5 \pm 1,1 | 1,2 | -20,7 \pm 0,9 | 3,4 | -21,9 \pm 0,7 |
| 09.03/00:07/B85 | 1,5 | -21,8 \pm 1,6 | 1,4 | -21,5 \pm 0,8 | 4,8 | -20,2 \pm 1,6 |
| 09.03/08:18/B85 | 1,2 | -19,5 \pm 0,8 | 2,2 | -21,7 \pm 0,3 | 9,6 | -21,4 \pm 1,3 |
| 09.03/15:10/B85 | 1,2 | u.N. | 2,3 | -21,2 \pm 1,0 | 10,7 | -18,8 \pm 1,4 |
| 09.03/22:45/B85 | 1,2 | -21,5 \pm 2,3 | 2,5 | -23,1 \pm 1,9 | 12,2 | -21,3 \pm 1,4 |

u.N. unterhalb der Nachweigrenze für Isotopenbestimmungen.

- nicht bestimmt.

Tabelle A.5c Im Förderstrom der Messstellen B47 und B85 zu unterschiedlichen Pumpzeiten gemessene Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von verschiedenen PAK.

| Datum/Uhrzeit/ Messstelle | Naphthalin | | 1-Methylnaphthalin | | 2-Methylnaphthalin | |
|------------------------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|
| | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] |
| 12.03/10:10/B47 | 3,0 | u.N. | 0,2 | -23,3 \pm 0,5 | 22,4 | -21,1 \pm 0,2 |
| 12.03/10:30/B47 | 2,8 | u.N. | 0,2 | -22,8 \pm 0,5 | 21,2 | u.N |
| 12.03/11:50/B47 | 5,2 | u.N. | 0,3 | -22,8 \pm 0,5 | 26,0 | -20,5 \pm 1,0 |
| 12.03/14:05/B47 | 15,9 | -24,8 \pm 1,1 | 0,6 | -23,8 \pm 0,3 | 34,8 | -19,8 \pm 1,1 |
| 12.03/17:15/B47 | 38,9 | -24,5 \pm 1,2 | 1,5 | -23,5 \pm 0,6 | 42,3 | -21,2 \pm 1,7 |
| 12.03/21:18/B47 | 81,7 | -24,7 \pm 0,1 | 4,2 | -23,8 \pm 0,3 | 48,8 | -22,1 \pm 0,7 |
| 13.03/00:30/B47 | 113,0 | -25,4 \pm 0,4 | 6,6 | -23,8 \pm 0,2 | 51,0 | -22,2 \pm 0,4 |
| 13.03/08:15/B47 | 239,3 | -25,2 \pm 0,4 | 17,3 | -23,9 \pm 0,3 | 65,3 | -23,2 \pm 0,4 |
| 13.03/15:00/B47 | 294,2 | -25,4 \pm 0,2 | 22,4 | -23,7 \pm 0,3 | 71,4 | -22,8 \pm 0,8 |
| 13.03/22:15/B47 | 326,0 | -25,6 \pm 0,6 | 25,2 | -23,9 \pm 0,6 | 65,2 | -23,4 \pm 1,0 |
| 08.03/10:07/B85 | 0,2 | u.N. | 0,1 | -23,9 \pm 0,3 | 0,6 | u.N |
| 08.03/10:30/B85 | 0,2 | u.N. | 0,1 | u.N. | 0,6 | u.N |
| 08.03/11:50/B85 | 0,2 | u.N. | 0,1 | -24,5 \pm 0,7 | 0,6 | u.N |
| 08.03/14:05/B85 | 0,7 | u.N. | 0,1 | -24,0 \pm 0,5 | 0,6 | u.N |
| 08.03/17:15/B85 | 1,5 | u.N. | 0,1 | -24,7 \pm 0,3 | 0,5 | u.N |
| 08.03/21:30/B85 | 1,6 | -22,7 \pm 0,6 | 0,1 | -24,0 \pm 0,3 | 0,3 | u.N |
| 09.03/00:07/B85 | 1,9 | -25,5 \pm 0,6 | 0,1 | -24,3 \pm 0,2 | 0,2 | u.N |
| 09.03/08:18/B85 | 8,4 | -24,4 \pm 0,4 | 0,1 | -24,0 \pm 0,6 | 0,6 | -20,7 \pm 0,4 |
| 09.03/15:10/B85 | 10,3 | -23,9 \pm 0,4 | 0,1 | -24,1 \pm 1,0 | 0,6 | u.N |
| 09.03/22:45/B85 | 11,9 | -24,4 \pm 1,3 | 0,1 | -23,6 \pm 0,8 | 0,7 | -21,8 \pm 0,6 |

u.N. unterhalb der Nachweisgrenze für Isotopenbestimmungen.

Tabelle A.5c (Fortsetzung) Im Förderstrom der Messstellen B47 und B85 zu unterschiedlichen Pumpzeiten gemessene Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von verschiedenen PAK.

| Datum/Uhrzeit/ Messstelle | Acenaphthen | | Fluoren | | Phenanthren | |
|------------------------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|
| | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] |
| 12.03/10:10/B47 | 308,3 | -23,6 ± 0,2 | 59,1 | -24,4 ± 0,4 | 20,5 | -24,9 ± 0,9 |
| 12.03/10:30/B47 | 306,6 | -23,6 ± 0,3 | 57,8 | -24,3 ± 0,3 | 19,8 | -24,5 ± 0,6 |
| 12.03/11:50/B47 | 413,7 | -23,9 ± 0,1 | 83,3 | -24,3 ± 0,1 | 25,7 | -24,1 ± 1,0 |
| 12.03/14:05/B47 | 425,5 | -23,7 ± 1,1 | 86,4 | -24,5 ± 0,4 | 23,5 | -24,5 ± 0,7 |
| 12.03/17:15/B47 | 441,7 | -23,6 ± 0,3 | 98,0 | -24,3 ± 0,3 | 23,8 | -24,8 ± 0,7 |
| 12.03/21:18/B47 | 445,3 | -24,2 ± 0,1 | 103,2 | -24,0 ± 0,2 | 22,8 | -24,9 ± 0,4 |
| 13.03/00:30/B47 | 424,4 | -24,2 ± 0,1 | 97,8 | -23,9 ± 0,4 | 20,8 | -24,5 ± 0,3 |
| 13.03/08:15/B47 | 456,2 | -23,8 ± 0,6 | 111,9 | -24,4 ± 0,3 | 22,7 | -25,1 ± 1,0 |
| 13.03/15:00/B47 | 442,3 | -24,1 ± 0,1 | 108,0 | -24,0 ± 0,1 | 21,4 | -25,0 ± 0,7 |
| 13.03/22:15/B47 | 369,7 | -24,3 ± 0,3 | 91,2 | -24,2 ± 0,4 | 17,9 | -23,3 ± 0,6 |
| 08.03/10:07/B85 | 200,6 | -23,6 ± 0,3 | 7,1 | -22,7 ± 0,4 | 0,3 | u.N |
| 08.03/10:30/B85 | 211,7 | -23,7 ± 0,1 | 6,8 | -21,9 ± 0,6 | 0,3 | u.N |
| 08.03/11:50/B85 | 220,0 | u.N. | 6,0 | -22,1 ± 0,6 | 0,2 | u.N |
| 08.03/14:05/B85 | 234,1 | u.N. | 4,9 | -22,3 ± 0,8 | 0,2 | u.N |
| 08.03/17:15/B85 | 211,0 | u.N. | 3,6 | -22,0 ± 0,3 | 0,2 | u.N |
| 08.03/21:30/B85 | 102,1 | u.N. | 1,5 | -22,7 ± 0,3 | 0,1 | u.N |
| 09.03/00:07/B85 | 84,5 | u.N. | 1,1 | -21,7 ± 1,1 | 0,1 | u.N |
| 09.03/08:18/B85 | 238,4 | u.N. | 2,6 | -22,5 ± 0,9 | 0,2 | u.N |
| 09.03/15:10/B85 | 233,6 | u.N. | 2,3 | -21,8 ± 0,8 | 0,2 | u.N |
| 09.03/22:45/B85 | 239,9 | -23,4 ± 0,4 | 2,2 | -23,4 ± 2,0 | 0,2 | -24,5 ± 0,5 |

u.N. unterhalb der Nachweisgrenze für Isotopenbestimmungen.

A.4.3 Laborsäulenversuche (Kapitel 8)

Tabelle A.6 In den Laborsäulenversuchen für PCE, TCE und *cis*-DCE beobachtete Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte.

| Probe ESF | <i>cis</i> -DCE | | TCE | | PCE | |
|--------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|
| | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] |
| Zulauf | 58 ± 11 | -23,0 ± 0,9 | 97 ± 15 | -22,9 ± 0,9 | 12423 ± 233 | -23,8 ± 0,5 |
| P1 | 174 ± 4 | -24,9 ± 0,5 | 215 ± 5 | -21,2 ± 0,6 | 12272 ± 182 | -22,7 ± 0,5 |
| P2 | 459 ± 15 | -27,7 ± 0,5 | 501 ± 33 | -19,6 ± 0,5 | 10600 ± 561 | -22,9 ± 0,8 |
| P3 | 805 ± 22 | -27,8 ± 0,7 | 1243 ± 32 | -19,1 ± 0,5 | 9375 ± 338 | -22,5 ± 0,5 |
| P4 | 827 ± 33 | -27,4 ± 0,5 | 1407 ± 60 | -17,9 ± 0,7 | 8333 ± 571 | -20,8 ± 0,5 |
| P5 | 624 ± 42 | -24,3 ± 0,5 | 1349 ± 31 | -19,4 ± 0,5 | 6023 ± 273 | -18,1 ± 0,5 |
| P6 | 327 ± 6 | -18,3 ± 0,9 | 1197 ± 105 | -16,7 ± 0,5 | 3834 ± 279 | -12,6 ± 0,6 |
| P7 | 251 ± 8 | -13,9 ± 0,5 | 985 ± 49 | -11,6 ± 0,5 | 2581 ± 104 | -7,2 ± 0,5 |
| P8 | 258 ± 6 | -13,6 ± 0,5 | 987 ± 35 | -11,0 ± 0,6 | 2384 ± 110 | -5,5 ± 0,5 |
| P9 | 233 ± 20 | -11,4 ± 0,7 | 1067 ± 156 | -9,1 ± 0,5 | 1677 ± 168 | -1,5 ± 0,5 |

| Probe ESV | <i>cis</i> -DCE | | TCE | | PCE | |
|--------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|
| | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] |
| Zulauf | 57 ± 1 | -23,6 ± 0,5 | 249 ± 10 | -23,2 ± 0,7 | 13161 ± 539 | -24,0 ± 0,5 |
| P1 | 58 ± 1 | -23,5 ± 1,0 | 469 ± 23 | -23,6 ± 0,6 | 11971 ± 817 | -23,6 ± 0,5 |
| P2 | 67 ± 4 | -23,4 ± 0,5 | 476 ± 40 | -23,6 ± 0,5 | 12313 ± 1447 | -23,6 ± 0,8 |
| P3 | 70 ± 1 | -23,0 ± 0,8 | 529 ± 2 | -21,9 ± 0,5 | 12178 ± 178 | -23,0 ± 0,5 |
| P4 | 76 ± 3 | -22,1 ± 0,5 | 238 ± 16 | -11,1 ± 0,6 | 9639 ± 910 | -20,5 ± 0,5 |
| P5 | 84 ± 1 | -20,6 ± 0,5 | 161 ± 3 | -6,4 ± 0,6 | 9010 ± 195 | -17,4 ± 0,5 |
| P6 | 85 ± 7 | -15,3 ± 0,5 | 801 ± 188 | -1,9 ± 0,5 | 4808 ± 368 | -13,5 ± 0,5 |
| P7 | 61 ± 2 | -11,9 ± 1,0 | 94 ± 3 | -1,3 ± 0,7 | 3919 ± 149 | -8,7 ± 0,5 |
| P8 | 39 ± 1 | -4,1 ± 0,5 | 93 ± 2 | 2,1 ± 0,5 | 2490 ± 115 | -3,0 ± 0,5 |
| P9 | 38 ± 2 | -2,2 ± 0,5 | 192 ± 15 | -0,6 ± 0,5 | 2131 ± 137 | -1,2 ± 0,5 |

| Probe GGV | <i>cis</i> -DCE | | TCE | | PCE | |
|--------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|
| | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] | Konzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$] | $\delta^{13}\text{C}$ [%o VPDB] |
| Zulauf | 76 ± 7 | -22,2 ± 0,7 | 339 ± 25 | -22,8 ± 0,7 | 12370 ± 619 | -23,6 ± 0,5 |
| P1 | 86 ± 8 | -21,9 ± 0,5 | 425 ± 26 | -22,9 ± 0,7 | 12836 ± 642 | -23,5 ± 0,5 |
| P2 | 195 ± 15 | -21,7 ± 0,6 | 529 ± 8 | -22,8 ± 0,5 | 11233 ± 562 | -23,1 ± 0,5 |
| P3 | 70 ± 4 | -21,5 ± 0,6 | 532 ± 10 | -22,7 ± 0,5 | 10433 ± 522 | -22,7 ± 0,5 |
| P4 | 73 ± 2 | -21,6 ± 0,8 | 575 ± 13 | -21,7 ± 0,5 | 10509 ± 525 | -21,9 ± 0,5 |
| P5 | 73 ± 3 | -21,1 ± 0,8 | 592 ± 16 | -20,6 ± 0,5 | 10426 ± 521 | -21,2 ± 0,5 |
| P6 | 73 ± 2 | -21,3 ± 0,5 | 573 ± 23 | -19,2 ± 0,6 | 9304 ± 465 | -20,6 ± 0,5 |
| P7 | 82 ± 4 | -21,6 ± 0,7 | 622 ± 165 | -17,0 ± 0,5 | 9179 ± 459 | -19,1 ± 0,5 |
| P8 | 78 ± 3 | -21,8 ± 0,5 | 456 ± 23 | -12,1 ± 0,5 | 6440 ± 322 | -17,2 ± 0,5 |
| P9 | 88 ± 4 | -20,8 ± 0,5 | 325 ± 6 | -4,9 ± 0,5 | 6109 ± 305 | -14,3 ± 0,5 |