

## Abstract

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 Grundwasserunreinigungen 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 kontaminierter 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  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  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  $5 \mu\text{L}$  Lösungsmittel-extrakt. Die Nachweisgrenze für die Bestimmung der  $\delta^2\text{H}$ -Signatur war stark komponentenabhängig (ca.  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  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 Xylole und 2-Methylnaphthalin konnte mit abnehmender Konzentration entlang des Fließpfads eine zunehmende Anreicherung des  $^{13}\text{C}$ -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 persistentester 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 so-

wohl 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 (DAHMEKE, 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  $\epsilon$  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 abgebaute PCE-Fraktion eine signifikante  $^{13}\text{C}$ -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-Fractionen 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,  $^{13}\text{C}$ -angereichertem PCE mit aus der Gesteinsmatrix desorbiertem PCE mit Ausgangsisotopensignatur (-24,1‰). Innerhalb der mit Eisengranulat gefüllten Reaktionswand korrelieren die gemessenen Konzentrations- und Isotopdaten 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 Aquiferhältnissen 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.