

Mechanistic Investigation of Chlorinated Ethylene Degradation using Chlorine and Carbon Isotope Fractionation

Dissertation von Stefan A. Cretnik

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard Karls Universität Tübingen zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Durchgeführt in der AG Elsner am Institut für Grundwasserökologie, Helmholtz Zentrum München

Betreuer PD Dr. Martin Elsner

Chlorierte Ethene sind großtechnische chemische Produkte und werden häufig als Grundwasserschadstoffe erfasst. Deren Abbau durch reduktive Dechlorierung wird in Sanierungsmaßnahmen genutzt, und wurde in zahlreichen Studien mit biotischen und abiotischen Modellsystemen untersucht. Trotz allem sind die Prozesse zur Bildung von teils toxischen und teils harmlosen Produkten nur unvollständig verstanden, was sich in Widersprüchen zwischen den erhobenen mechanistischen Hypothesen äußert. Der nötige Zugang zu elementaren Schritten dieser Reaktionen wurde in dieser Arbeit durch eine neu entwickelte Methode zur substanzspezifischen Messung von stabilen Chlor Isotopen erreicht.

Zunächst wurden Bioabbau-Experimente mit dieser Messmethode untersucht um die grundlegende Fragestellung zu beantworten, wie sich Chlor-Isotopeneffekte in den Produkten einer Abbaureaktion äußern. Daraus konnte ein mathematischer Ansatz entwickelt werden der erste Einblicke in positions-spezifische Chlor-Isotopeneffekte gewährt. Aus deren Interpretation konnte die Regioselektivität im Bioabbau von Trichlorethene (TCE) an zwei Chlorsubstituenten abgeleitet werden. Dieses Ergebnis ist systematisch im Abgleich mit den mechanistischen Hypothesen diskutiert.

Mit dem Ansatz einer kombinierten Analytik von Isotopen-Effekten Chlor und Kohlenstoff wurde eine mechanistische Gegenüberstellung von Bioabbau-Experimenten zu deren chemischen Modell-Systemen durchgeführt. Die Ergebnisse der Studie weisen darauf hin, dass der gleiche Abbau-Mechanismus bei zwei unterschiedlichen Mikroorganismen und bei dem isolierten Dehalogenase-Kofaktor Cobalamin (Vitamin B12) stattfindet. Im Gegensatz dazu wurde ein unterschiedlicher Mechanismus bei dem Modell-Reaktant Cobaloxime ermittelt. Aus dieser Studie lässt sich das vielseitige Potential der dualen Isotopenanalytik erschließen um chemische Modellreaktionen und deren natürliche Vorbildreaktionen auf mechanistischer Ebene abzugleichen.

Darüber hinaus wurde die duale Isotopenanalytik in Bezug auf deren Anwendung für permeable reaktiven Barrieren (PRB) untersucht, welche als Sanierungsmaßnahme für kontaminierte Standorte weit verbreitet sind. Ein dafür typisches nullvalentes Eisen-Material (Zero Valent Iron, ZVI) wurde dazu im Laborversuch für den Schadstoffabbau verwendet. Dabei wurde einerseits mit der dualen Isotopenanalytik und andererseits mit produktbezogener Isotopenanalytik von Kohlenstoff zwei eigenständige Ansätze verfolgt, um die Effektivität der PRB-Anwendungen einzuschätzen.

Insgesamt verdeutlicht die Arbeit das Potential der Isotopenanalytik von Chlor und Kohlenstoff um einen nachhaltigen Schadstoffabbau und deren Abbauwege in der Umwelt zu identifizieren. Darüber hinaus wurde die Perspektive für deren Anwendung an weiteren definierten Modell-Reaktionen eröffnet, um umweltrelevante Abbaumechanismen von Schadstoffen noch hinreichender nachzuweisen.

Publikationen:

J. Palau, S. Cretnik, O. Shouakar-Stash, M. Höche, M. Elsner, D. Hunkeler, *C and Cl isotope fractionation of 1,2-dichloroethane displays unique $\delta^{13}\text{C}/\delta^{37}\text{Cl}$ patterns for pathway identification and reveals surprising C-Cl bond involvement during microbial oxidation*; *Environmental Science & Technology*, 48. [dx.doi.org/10.1021/es5031917](https://doi.org/10.1021/es5031917)

S. Cretnik, A. Bernstein, O. Shouakar-Stash, F. Löffler, M. Elsner, *Chlorine Isotope Effects from Isotope Ratio Mass Spectrometry Suggest Intramolecular C-Cl Bond Competition in Trichloroethene (TCE) Reductive Dehalogenation*; *Molecules*, 19 (2014), 6450-6473; [doi:10.3390/molecules19056450](https://doi.org/10.3390/molecules19056450)

S. Cretnik, K. A. Thoreson, A. Bernstein, K. Ebert, D. Buchner, Ch. Laskov, S. Haderlein, O. Shouakar-Stash, S. Kliegman, K. McNeill, M. Elsner, *Reductive Dechlorination of TCE by Chemical Model Systems in Comparison to Dehalogenating Bacteria: Insights from Dual Element Isotope Analysis ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$)*, *Environmental Science & Technology*, 47 (2013), 6855-6863. [dx.doi.org/10.1021/es400107n](https://doi.org/10.1021/es400107n)

C. Audí-Miró, S. Cretnik, N. Otero, J. Palau, O. Shouakar-Stash, A. Soler, M. Elsner, *Cl and C isotope analysis to assess the effectiveness of chlorinated ethene degradation by zero-valent iron: Evidence from dual element and product isotope values*; *Applied Geochemistry*; 32 (2013), 175-183, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.08.025>

A. Bernstein, O. Shouakar-Stash, K. Ebert, C. Laskov, D. Hunkeler, S. Jeannotat, K. Sakaguchi-Söder, J. Laaks, M. A. Jochmann, S. Cretnik, J. Jäger, S. B. Haderlein, T. C. Schmidt, R. Aravena, M. Elsner, *Compound-Specific Chlorine Isotope Analysis: A Comparison of Gas Chromatography/Isotope Ratio Mass Spectrometry and Gas Chromatography/Quadrupole Mass Spectrometry Methods in an Interlaboratory Study*, *Analytical Chemistry*, 83 (2011), 7624–7634.