

# Investigation into the Fate of Groundwater Contaminants using Compound Specific Isotope Analysis

**Dissertation von Shiran Qiu**

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**

Organische Schadstoffe im Grundwasser verursachen gravierende Umweltschäden und beeinträchtigen die menschliche Gesundheit. Natürliche Prozesse bergen jedoch das Potential der Sanierung durch intrinsischen Bioabbau zu unbedenklichen Produkten abzubauen. Daher besteht großes Interesse daran, diese Umwandlungen zu verstehen und deren Ausmaß einzuschätzen. Allerdings stellt sich die Beurteilung solcher Prozesse in einem kontaminierten Gewässer als Herausforderung dar, weil alleine die Messung der Konzentration einer Zielsubstanz oftmals keinen beweiskräftigen Anhaltspunkt für den biologischen Abbaus liefert. Dagegen stellt die komponentenspezifische Isotopenanalytik (CSIA) eine wertvolle Methode dar, um direkte Aussagen über den biologischen Abbau von spezifischen organischen Verbindungen in situ zu treffen. Dabei werden die natürlichen Verhältnisse von stabilen Isotopen eines jeweiligen Elements in der Zielsubstanz gemessen (z.B.  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ). Eine biologische Umsetzung führt typischerweise zu deutlich messbaren Veränderungen im Verhältnis der stabilen Isotope, während physikalische Prozesse (Verdünnung, Sorption, Dispersion, Diffusion usw.) im Allgemeinen keine Isotopeneffekte aufweisen. Dadurch können Messungen mittels CSIA direkt zur Abschätzung des in situ Bioabbaus eingesetzt werden, auch wenn die Massenbilanz in komplexen hydrogeologischen Gegebenheiten nicht zugänglich ist. Bei einigen Aspekten in der Anwendung dieser innovativen Technik gibt es allerdings noch Forschungsbedarf, um die Zuverlässigkeit der CSIA zu gewährleisten.

Einer dieser Aspekte bezieht sich auf ein umfassenderes Prozess-Verständnis der Isotopenfraktionierung. Im zweiten Kapitel dieser Arbeit werden dazu Isotopeneffekte von Sorption, Bioabbau und transversaler Dispersion gegenübergestellt. Diese wurden in einem experimentellen Aufbau ermittelt, bei dem im praxisbezogenen Maßstab ein Gemisch aus Toluol (als Modellkontamination) und  $\text{D}_2\text{O}$  (als konservativer Tracer) als Puls in ein unberührtes Gewässersystem eingeleitet wurde. Als Resultat konnte ein Einfluss auf das  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis von Toluol direkt auf Sorption und Bioabbau zurückgeführt werden. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Isotopen-Anreicherung durch Bioabbau signifikant von Sorption beeinflusst werden kann. Dies kann sowohl in nicht-stationären Schadstofffahnen als auch bei stark sorbierenden Verbindungen wie z.B. Polyaromaten auftreten. Darüber hinaus zeigen die Isotopeneffekte dass der biologische Abbau einer Michaelis-Menten-Kinetik folgt, und nicht einer Kinetik erster Ordnung. Diese Studie zeigt damit, wie die Messung von Isotopenfraktionierung ein grundlegendes Prozessverständnis hervorbringen kann.

Ein weiterer Aspekt bezieht sich auf die Ausweitung von CSIA-Anwendungen für neue Substanzklassen. Im dritten Kapitel wurde eine Methode für enantiomerspezifische Isotopenanalytik neuartiger, polarer (chiraler) Spurenschadstoffe entwickelt: Phenoxyäure-Herbizide. Diese Herangehensweise wurde anschließend an einem alten Deponiestandort

angewandt, um den Verbleib von Phenoxypropionsäuren zu untersuchen. Ausgeprägte Änderungen sowohl in der Enantiomerenfraktionierung als auch der Isotopenverhältnisse deuteten auf Bioabbau unter anaeroben Bedingungen hin, wobei sich die Ergebnisse beider Methoden sehr gut ergänzten.

Dieses Thema wurde im vierten Kapitel weiter verfolgt. Hier wurde der aerobe Bioabbau (mittels sechs Bakterienstämmen in Reinkultur) von Phenoxysäuren (zwei Phenoxyessigsäuren und drei Phenoxypropionsäuren) anhand von Enantiomeren- und Isotopenfraktionierung untersucht. Aerober Bioabbau von Phenoxysäuren führte generell zu sehr geringer oder vernachlässigbarer Fraktionierung von Kohlenstoffisotopen. Die Enantiomerenfraktionierung hingegen ist viel stärker ausgeprägt als die Isotopenfraktionierung während des aeroben Bioabbaus. Dieses Ergebnis legt nahe, dass die Enantiomerenanalytik das solidere Werkzeug bei der Bewertung von Bioabbau von Phenoxypropionsäuren unter aeroben Bedingungen darstellt.

Insgesamt ist die komponenten-spezifische Isotopenanalytik eine hervorragende Herangehensweise um Bioabbau in verunreinigten Grundwasserhorizonten in situ zu beurteilen; jedoch sollten Isotopendaten vorsichtig ausgewertet werden um eine Fehlinterpretation aufgrund von physikalischen Transportprozessen zu vermeiden. Die enantiomerenspezifische Isotopenanalytik kombiniert darüber hinaus die Vorteile von Enantiomeren- und Isotopenanalytik, wodurch eine noch aussagekräftigere Bewertung des Bioabbaus chiraler Spurenschadstoffe bewerkstelligt wird. Diese Doktorarbeit trägt zur Entwicklung von komponenten-spezifischer Isotopenanalytik für die Umweltüberwachung natürlicher Attenuation bei, und liefert letztlich einen Beitrag zu einem verbesserten Grundwasser-Management.

#### **Publikationen:**

S. Qiu, E. Gözdereliler, P. Weyrauch, E. C. Magana Lopez, H.-P. E. Kohler, S. R. Sørensen, R. U. Meckenstock, M. Elsner, *Small  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  Fractionation Contrasts with Large Enantiomer Fractionation in Aerobic Biodegradation of Phenoxy Acids*; Environmental Science & Technology, 48 (2014), 5501–5511. dx.doi.org/10.1021/es405103g

S. Qiu, D. Eckert, O. A. Cirpka, M. Huenniger, P. Knappett, P. Maloszewski, R. U. Meckenstock, C. Griebler, M. Elsner, *Direct Experimental Evidence of Non-first Order Degradation Kinetics and Sorption-Induced Isotopic Fractionation in a Mesoscale Aquifer:  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  Analysis of a Transient Toluene Pulse*; Environmental Science & Technology, 47 (2013), 6892-6899. dx.doi.org/10.1021/es304877h

D. Eckert, S. Qiu, M. Elsner, O. A. Cirpka, *Model Complexity Needed for Quantitative Analysis of High Resolution Isotope and Concentration Data from a Toluene-Pulse Experiment*, Environmental Science & Technology, 47 (2013), 6900-6907. dx.doi.org/10.1021/es304879d

M. P. Maier, S. Qiu, M. Elsner, *Enantioselective stable isotope analysis (ESIA) of polar herbicides*; Analytical and Bioanalytical Chemistry 405 (2013), 2825-2831, DOI: 10.1007/s00216-013-6745-0

N. Milosevic, S. Qiu, M. Elsner, F. Einsiedl, M.P. Maier, H.K.V. Bensch, H.J. Albrechtsen, P.L. Bjerg, *Combined isotope and enantiomer analysis to assess the fate of phenoxy acids in a heterogeneous geologic setting at an old landfill*; Water Research, 47 (2013), 637-649. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.10.029>