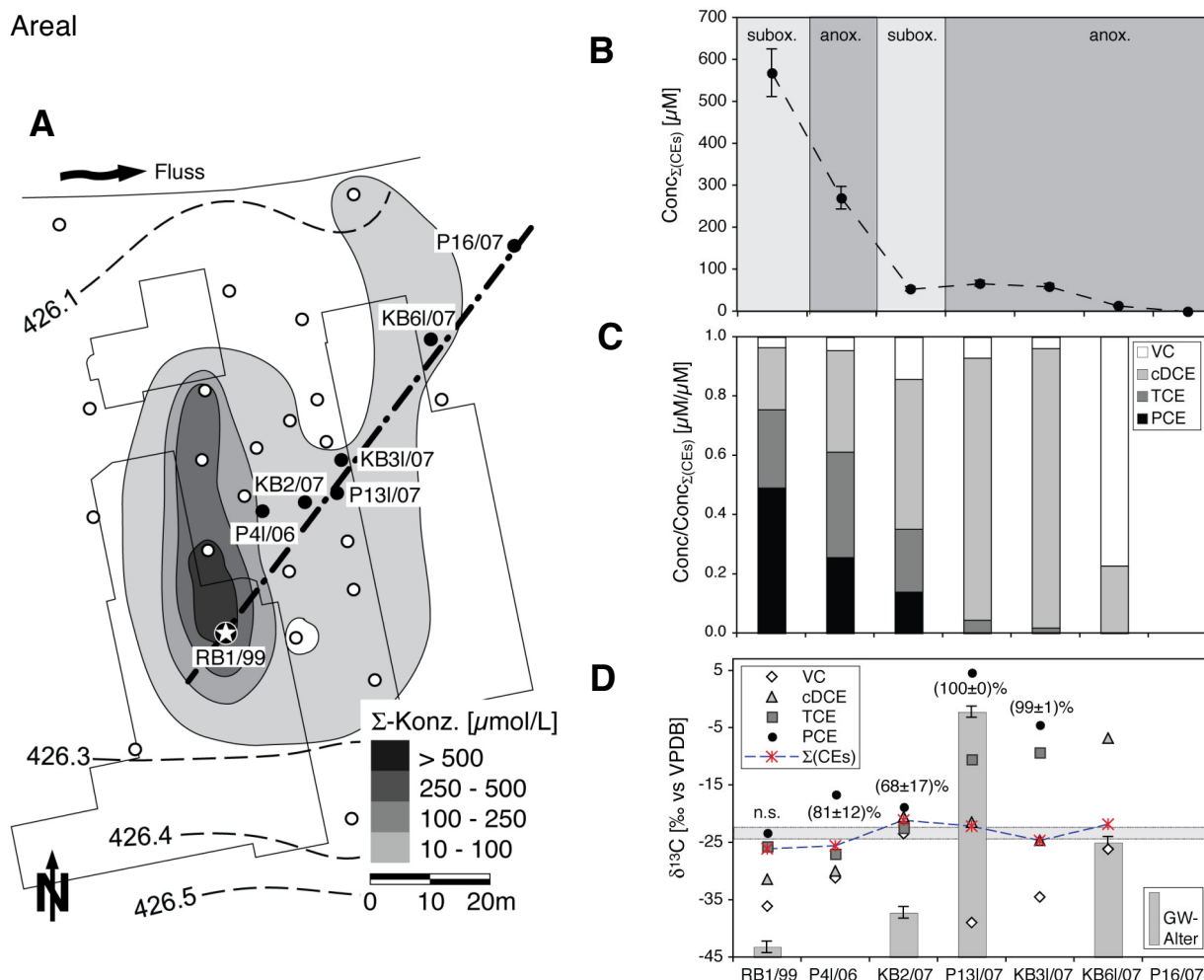


## Fall B: Ehemalige chemische Reinigung (Zusammenfassende Beurteilung)

Auf dem Areal (Abb. 1A) war von 1940 bis 1987 eine chemische Reinigung in Betrieb. Ab den 50er Jahren wurden für die Reinigungsanlagen 1'000 bis 2'000 L PCE pro Monat eingesetzt. Neben kleineren dokumentierten Schadensfällen flossen 1969 wegen eines defekten Lösungsmitteltanks grosse Mengen an PCE in den Untergrund. Die Kontamination wurde in den 1980er Jahren bei der Neuüberbauung des Areals entdeckt.

Hydrogeologisch befinden sich am Standort zwei übereinander gelagerte Aquifere, welche durch eine undurchlässige tonige Schicht voneinander abgegrenzt sind. Der untere Aquifer besteht aus Kiesen von Gletscherablagerungen und weist dementsprechend eine gute hydraulische Durchlässigkeit auf. Die CE Kontamination befindet sich ausschliesslich im oberen Aquifer, welcher vorwiegend aus postglazialen Flusssedimenten besteht, jedoch mit Kies- und Torflinsen durchsetzt ist. Ein geringer hydraulischer Gradient (0.3%) im Bereich des Schadstoffherdes und schlechte hydraulische Durchlässigkeiten ( $1 \times 10^{-5}$  bis  $8 \times 10^{-5}$  m/s) führen im oberen Aquifer zu beinahe stagnierenden hydrogeologischen Verhältnissen mit sehr langsamen Grundwasser-Fließgeschwindigkeiten (Grössenordnung 1 m/yr).



**Abbildung 1:** (A) Übersichtskarte mit Schadstofffahne, Beobachtungsbrunnen und Fließpfad; (B) CE Konzentration und Sauerstoffgehalt (anoxisch:  $\text{O}_2 < 0.5$  mg/L, suboxisch:  $\text{O}_2 0.5-2$  mg/L, oxisch:  $\text{O}_2 > 2$  mg/L); (C) relative Anteile von PCE und Transformationsprodukten; (D) Isotopensignaturen, isotopische Massenbilanz und Grundwasseralter entlang des Fließpfades. Die Prozentwerte entsprechen dem aus Isotopensignaturen ermittelten Ausmass der Transformation von PCE zu TCE (n.s. = nicht signifikant). Abb. nach (Aeppli et al. 2010).

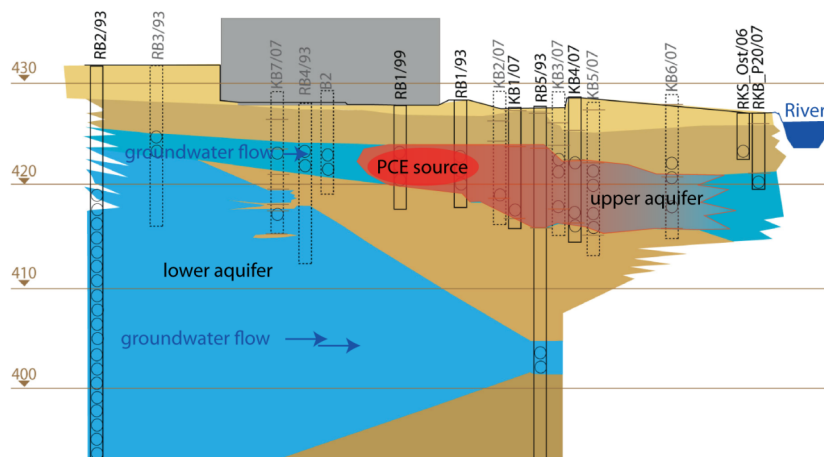


Abbildung 2: Geologisches Profil

**Resultate und Diskussion.** Im untersuchten Aquifer herrschen reduzierende Bedingungen (Sauerstoff  $<0.3$  mg/L, Nitrat  $<0.25$  mg/L, Sulfat  $<5$  mg/L, Redox Potenzial  $<0$  mV, gelöstes Eisen  $>2$  mg/L, gelöstes Mangan  $>0.1$  mg/L), wodurch die reduktive Dehalogenierung von PCE begünstigt wird. Entlang des betrachteten Fliesspfades wird PCE zunehmend dechloriert, wobei am Ende der Fliesstrecke hauptsächlich VC vorliegt (Abb. 1B, 1C). Die Abnahme der PCE Konzentration entlang des Fliesspfades ist hauptsächlich auf Dechlorierung zu TCE und nicht bloss auf Verdünnung zurückzuführen. Dies zeigt die starke Verschiebung der PCE Isotopensignaturen von  $-27\text{‰}$  im Herd bis  $+4\text{‰}$  bei der Messstelle P131/07 (Abb. 1D). Da die Isotopensignaturen sich entlang des gesamten Fliesspfades verändern, kann gefolgert werden, dass die Transformation entlang der gesamten Strecke stattfindet.

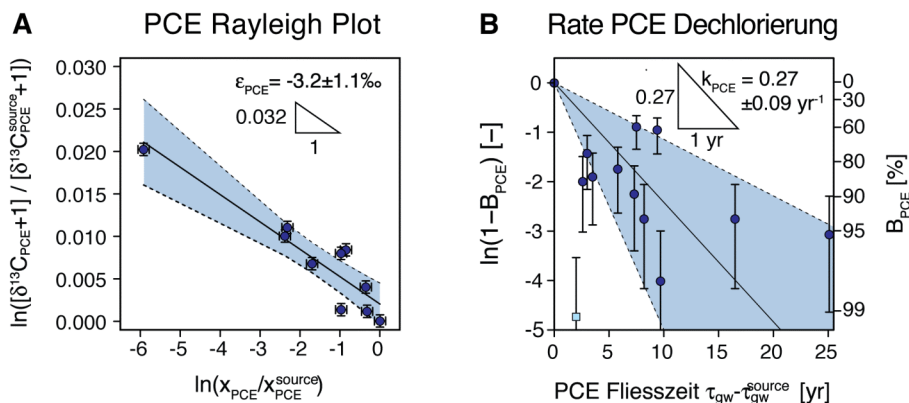
Um den Fortschritt der PCE Transformation mittels Rayleigh-Gleichung (Gl. 1) quantifizieren zu können, wurde der standortspezifische  $\epsilon$ -Wert nach (Aeppli et al. 2009a) bestimmt (Abb. 3A). Der verdünnungskorrigierte Rayleigh-Plot ergab eine konstante isotopische Fraktionierung im ganzen Aquifer mit einem  $\epsilon$ -Wert von  $-3.2 \pm 1.1\text{‰}$ . Dieser Wert liegt im Bereich der bisher in Laborexperimenten mit mikrobiellen Mischkulturen bestimmten  $\epsilon$ -Werten von  $-2$  bis  $-7\text{‰}$  (siehe Tabelle 3 im Anhang 2). Mit diesem standortspezifischen  $\epsilon$ -Wert konnte das Ausmass der PCE Transformation  $B_{PCE}$  gemäss Gl. 4 ermittelt werden (Abb. 1D). Es resultiert eine zunehmende Transformation bis zu 100% bei der Messstelle P131/07. Diese berechneten Werte sind verglichen mit den Konzentrationsdaten plausibel.

Die Grundwasserdatierung im oberen Aquifer zeigte eine Zunahme der Grundwasseralter von Südwest nach Nordosten. Entlang des betrachteten Fliesspfades nimmt das Grundwasseralter vom Schadstoff-Herd zur Messstelle KB61/07 um 9 Jahre zu (Abb. 1D). Dass beispielsweise bei der Messstelle P131/07 noch älteres Wasser (20 Jahre älter als im Herd) vorhanden ist, zeigt die Heterogenität des Aquifers. Da jedoch von jeder Messstelle die Grundwasseralter (und somit PCE Aufenthaltszeiten) sowie die Isotopenwerte (und somit  $B_I$ -Werte) bestimmt wurden, stellt die Heterogenität für die Berechnung der PCE Transformationsraten keine Limitierung dar.

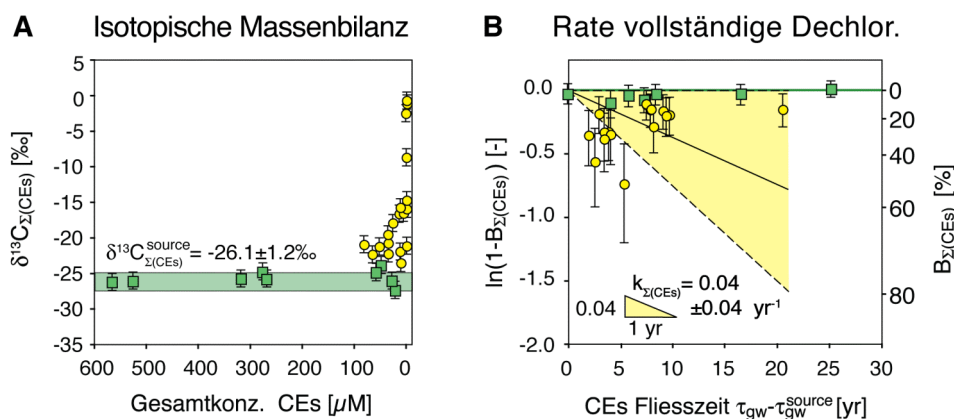
Um Abbauraten zu ermitteln, wurde die PCE Aufenthaltszeit gegen das logarithmische Ausmass der PCE Transformation aufgetragen (siehe Gl. 10 im Anhang 1). Es resultierte eine *in-situ* bestimmte PCE Transformationsrate von  $k = 0.27 \pm 0.09 \text{ yr}^{-1}$  (Abb. 3B). Abgesehen von einem Punkt mit signifikant höherer mikrobiellen Aktivität resultiert eine gute Korrelation zwischen zunehmenden Grundwasser-Altern und fortschreitender PCE Transformation ( $R^2 = 0.75$ ). Dies entspricht Halbwertszeiten der PCE zu TCE Transformation von 2 bis 4 Jahren. Man beachte, dass sich diese Halbwertszeiten nur auf gelöstes PCE im Grundwasserstrom und nicht auf die unbekannte Menge des als Phase vorliegenden PCE Reservoirs im Schadstoffherd bezieht. Die *in-situ* bestimmte Transformationsrate am Standort S1 liegt im unteren Bereich der bisher publizierten PCE Abbauraten von  $0.15$  bis  $3.7 \text{ yr}^{-1}$  (Suarez and Rifai 1999).

**Isotopen Massenbilanz.** Die komplette Dechlorierung von PCE zu untoxischen Produkten (ETH und/oder  $\text{CO}_2$ ) wurde mittels der isotopischen Massenbilanz der Substanzen PCE, TCE, cDCE und VC untersucht. Da die isotopische Massenbilanz entlang des Fließpfades nahezu konstant bleibt (Abb. 1D), findet auf dieser Fliesstrecke nur geringfügig Dechlorierung über VC hinaus statt ( $<18 \pm 12\%$ ).

Betrachtet man jedoch den gesamten Aquifer, manifestiert sich bei etlichen Proben eine deutliche Verschiebung in der isotopischen Massenbilanz, was einer berechneten kompletten Dechlorierung von bis zu  $55 \pm 17\%$  entspricht (Abb. 4A, gelbe Punkte). Werden diese Werte mit gemessenen Grundwasser-Aufenthaltszeiten kombiniert, resultieren trotz beachtlichem Abbau nur geringfügige Abbauraten ( $k = 0.04 \pm 0.04 \text{ yr}^{-1}$ ; Abb. 4B).



**Abbildung 3.** Substanzspezifische Isotopenanreicherung und Abbauraten von PCE. (A) Der Rayleigh-Plot für PCE zeigt eine konstante Isotopenfraktionierung im Aquifer mit einem  $\epsilon$ -Wert von  $-3.2 \pm 1.1\text{‰}$ . (B) PCE Isotopensignaturen aufgetragen gegen die PCE Aufenthaltszeit. Die Steigung der Gerade entspricht den Abbauraten pseudo-erster Ordnung ( $k = 0.27 \pm 0.09 \text{ yr}^{-1}$ ). Abb. nach (Aeppli et al. 2010).



**Abbildung 4.** Isotopische Massenbilanz zur Ermittlung von vollständiger Dechlorierung (Abbau oder Akkumulation von VC). (A) Proben die in der isotopische Massenbilanz ( $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma(\text{CEs})}$ ) schwerere Signaturen aufweisen als die Ausgangssignatur von PER zeigen Abbau von VC an (hier grösser  $-25\text{‰}$ , gelbe Punkte). Dies ist ausschliesslich bei CEs Konzentrationen  $<100 \mu\text{M}$  der Fall. In Proben mit ausgeglichener Massenbilanz geht der Abbau nicht über VC hinaus ( $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma}$  identisch der Signatur im Schadstoffherd von  $-26.1 \pm 1.2\text{‰}$ ). (B) Abbaurate erster Ordnung  $k_{\Sigma(\text{CEs})}$  für komplette Dechlorierung ( $k = 0.04 \pm 0.04 \text{ yr}^{-1}$ ), ermittelt aus isotopischer Massenbilanz und Aufenthaltszeiten. Die grünen Punkte entsprechen denjenigen in Abb. 4A. Abb. nach (Aeppli et al. 2010).

**Beurteilung des Standortes.** Sowohl die Redox Bedingungen wie auch die mikrobiologischen Verhältnisse ermöglichen CE Transformation im gesamten Aquifer. Gelöstes PCE wird effizient mit einer Halbwertszeit von 3-6 Jahren zu TCE dechloriert. Der Standort weist grundsätzlich das Potenzial zur kompletten Dechlorierung auf, d.h. über VC hinaus zu untoxischen Produkten. Die komplette Dechlorierung verläuft jedoch nicht effizient und wird sehr wahrscheinlich durch die Verfügbarkeit von Elektronendonoren, die vorhandene mikrobielle Gemeinschaft oder die Zeit limitiert. Da der gesamte Aquifer anoxisch ist, ist die Oxidation der Zwischenprodukte cDCE und VC unwahrscheinlich. Überlässt man diesen Standort weiterhin sich selbst, werden die toxischeren CEs – vor allem VC – mit hoher Wahrscheinlichkeit weiter akkumulieren.

8.3.2010 / Eawag, Michael Berg