

DISS ETH NR. 17829

**Assessing the Natural Attenuation
of Chlorinated Ethenes in Groundwater
Using Compound-Specific
Stable Isotope Analysis**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
for the degree of
DOCTOR OF SCIENCE

presented by
CHRISTOPH AEPPLI
Dipl. Chem., Universität Bern
born on December 14, 1977
citizen of Wädenswil (ZH)

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. René P. Schwarzenbach, examiner
Prof. Dr. Daniel Hunkeler, co-examiner
Dr. Michael Berg, co-examiner
Dr. Thomas B. Hofstetter, co-examiner

2008

Summary

Chlorinated Ethene (CEs) such as tetrachloroethene (PCE) and trichloroethene (TCE) have been used for more than 60 years for dry cleaning and metal degreasing. Caused by accidents or leakage they percolated into the subsurface at numerous field sites. Due to their persistence and toxicity, CEs are increasingly threatening the groundwater – and thus drinking water – resources of industrial countries. Since classical remediation strategies are not always feasible at PCE or TCE spill sites, the naturally occurring microbial degradation of CEs, proceeding *via* the toxic vinyl chloride (VC) to the unproblematic ethene, represents an alternative to such engineered strategies. For the assessment of this naturally occurring attenuation, both the efficiency of this process (extent of transformation) as also its time scale (determination of reaction rates) are of major interest. New methods to identify and quantify natural attenuation of organic contaminants, based on compound-specific shifts in stable carbon isotopes (compound-specific stable isotope analysis, CSIA) are therefore increasingly important for the assessment of contaminated aquifers.

The main goal of this work was to determine *in-situ* PCE degradation rates by combining CSIA with tracer-hydrological groundwater dating. In a first step, variability in ϵ -values caused by mass transfer limitation were investigated.

An analytical method for the simultaneous quantification of all CEs along with 18 other common groundwater pollutants was developed and applied in the laboratory and field investigations of this work. This method is based on direct aqueous on-column-injection of the sample in a GC/MS system (DAI-GC/MS). Simple sample preparation steps and detection limits within the range of 0.7 to 2,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ make DAI-GC/MS a useful and el-

egant method for the assessment and monitoring of contaminated aquifers.

Mass transfer steps preceding an isotopic fractionating transformation can lead to masking and variability of the observable isotope effect. The effect was investigated for microbial dechlorination of TCE in a three phase system (gaseous – aqueous – organic phase). In comparison to a reference system without mass transfer limitation, an average reduction of the isotopic effect of more than 50% resulted in the three-phase system, caused by mass transfer limitation of TCE between the phases.

Finally, CSIA-based quantification of transformation was combined with ^3H - ^3He -based groundwater dating. This allowed for the *in-situ* determination of PCE degradation rates on a time scale of more than 25 years. The transformation of PCE to less chlorinated degradation products occurred efficiently throughout the entire aquifer. However, the complete dehalogenation up to ethene, calculated by using isotopic mass balance, happened only to a minor extent, resulting in accumulation of VC.

The results of this work show that the combination of the CSIA-based quantitative assessment of natural degradation with groundwater dating is very useful to determine CE degradation rates. This methods can potentially also be applied for other common organic groundwater pollutants. Furthermore, it is demonstrated that mass transfer processes preceding an isotopic fractionation step can have a significant influence on the observable isotope effect. This has to be considered for CSIA based quantification of transformations in laboratory as well as in natural systems.

Zusammenfassung

Chlorierte Ethene (CEs) wie Tetrachlorethen (PCE) und Trichlorethen (TCE) werden seit mehr als 60 Jahren in Industrie und Gewerbe vielseitig verwendet (chemische Reinigung, Metall-Entfettung) und gelangten an vielen Orten durch Unfälle oder Leckagen in den Untergrund. Aufgrund ihrer Persistenz und Toxizität bedrohen diese Stoffe in zunehmendem Masse die Grundwasser- und somit auch Trinkwasser-Ressourcen industrialisierter Länder. Da gängige Sanierungsmassnahmen für PCE- und TCE-Altlastenstandorten oft unpraktikabel sind, stellt natürlicher mikrobieller Abbau von CEs, welcher über die Zwischenstufen des toxischen Vinylchlorids (VC) zum unproblematischen Ethen abläuft, eine Alternative zu technischen Eingriffen dar. Dabei gewinnen neue Methoden zum Nachweis von natürlichem Abbau von Schadstoffen, basierend auf Veränderungen in Verhältnissen stabiler Kohlenstoffisotope der Schadstoffe ('Compound-Specific Stable Isotope Analysis', CSIA), an Bedeutung in der Altlastenbeurteilung. In Zentrum stehen dabei die Fragen, wie effizient der Abbau ist (Quantifizierung von Abbau) und auf welcher Zeitskala er abläuft (Bestimmung von Transformationsraten).

Das Hauptziel dieser Arbeit war es, durch Kombination von CSIA und Tracer-hydrologischen Grundwasserdatierung *in-situ* Transformationsraten von CEs zu bestimmen. In einem ersten Schritt sollte die durch Massentransfer verursachte Variabilität der Isotopenfraktionierung besser verstanden werden.

Für die Anwendung in den durchgeführten Labor- und Feldstudien wurde eine analytische Methode zur simultanen Quantifizierung aller chlorierter Ethene sowie 18 weiterer gängiger Grundwasser-Schadstoffe entwickelt und validiert. Diese Methode basiert auf direkter wässriger on-

column-Injektion ('Direct Aqueous Injection', DAI) der Probe in ein GC/MS System (DAI-GC/MS). Eine einfache Probenaufbereitung und Nachweisgrenzen im Bereich von 0.7 bis 2.8 $\mu\text{g L}^{-1}$ machen DAI-GC/MS für den Einsatz zur Beurteilung und Überwachung von kontaminierten Standorten attraktiv.

Massentransfer-Schritte, welche einer isotopisch fraktionierenden Transformation vorgelagert sind, können Maskierung und Variabilität des beobachtbaren Isotopeneffektes zur Folge haben. In einem Dreiphasen Batch-System (Wasser – Gas – organische Phase) wurde dieser Effekt während der mikrobiellen Dehalogenierung von TCE untersucht. Im Vergleich zu einem Referenzsystem ohne Massentransferlimitierung wurde im Dreiphasen-System, in welchem der Phasentransfer von TCE geschwindigkeitslimitierend war, ein um durchschnittlich mehr als 50% reduzierter Isotopeneffekt beobachtet.

Schliesslich wurde an einem PCE-Altlastenstandort die CSIA-basierte Quantifizierung von Schadstoffabbau mit ^3H - ^3He -basierten Grundwasserdatierung kombiniert. Dies erlaubte die feldmassstäbliche Bestimmung von PCE-Abbauraten auf einer Zeitskala von mehr als 25 Jahren. Es zeigte sich, dass im gesamten untersuchten Aquifer die Transformation von PCE zu weniger halogenierten Abbauprodukten effizient ablief. Die komplette Dehalogenierung bis Ethen, berechnet mit isotopischen Massenbilanzen, fand jedoch nur zu einem geringen Anteil statt. Dies hatte eine Akkumulation von VC zur Folge.

Die Resultate dieser Arbeit zeigen, dass die Kombination der CSIA-basierten quantitativen Beurteilung von natürlichem Abbau mit Grundwasser-Datierung eine sehr nützliche Methode zur *in-situ* Bestimmung von PCE-Abbauraten ist. Diese Methode kann nun auch für andere gängige organische Grundwasser-Schadstoffe angewendet werden. Weiter wurde gezeigt, dass Massentransfer-Schritte, welche einer isotopenfraktionierenden Reaktion vorgelagerte sind, einen signifikanten Einfluss auf den beobachtbaren Isotopeneffekt haben können. Dieser Einfluss ist bei der CSIA-basierten Quantifizierung von Schadstoff-Transformation sowohl in Labor- wie auch Aquifer-Systemen zu berücksichtigen.