

Is er meer dan alleen reductieve dechlorering?

# Nieuwe inzichten in de natuurlijke afbraak van chloorkoolwaterstoffen

Naast reductieve dechlorering kunnen ook andere processen een rol spelen bij de natuurlijke afbraak van chloorkoolwaterstoffen (CKW). Chemische reductie en anaërobe biologische oxidatie zijn wetenschappelijk bewezen processen die in de huidige onderzoekspraktijk niet worden beschouwd. Maar in hoeverre zijn deze processen ook relevant voor de toepassing van natuurlijke afbraak (NA) bij CKW-verontreinigingen? Zonder geschikte meetmethoden is deze vraag niet te beantwoorden. In een SKB-project worden methoden ontwikkeld om de 'nieuwe' NA-processen aan te kunnen tonen en het belang ervan vast te stellen. Stabiele-isotopen analyse lijkt een geschikte meetmethode en wordt momenteel toegepast op zes demonstratie locaties. De eerste resultaten wijzen voorsnog niet op een significante rol van de nieuwe NA-processen.

Frank Volkering, Boris van Breukelen, Johan Gemoets en Harry Veld



**Dr. ir. F. Volkering**  
is senior adviseur bij  
Tauw in Deventer;  
e-mail frank.  
volkering@tauw.nl



**Dr. B.M. van Breukelen**  
is universitair docent  
aan de afdeling  
Hydrologie en Geo-  
Milieuwetenschappen  
van de Vrije Universiteit  
Amsterdam;  
e-mail boris.van.  
breukelen@falw.vu.nl



**Dr. ir. J. Gemoets**  
is projectmanager bij  
het Expertisecentrum  
Milieu- en  
Procesttechnologie van  
VITO; .  
e-mail: johan.  
gemoets@vito.be



**Dr. H. Veld**  
is senior onderzoeker  
bij TNO Bouw en  
Ondergrond in Utrecht;  
e-mail harry.veld@tno.nl

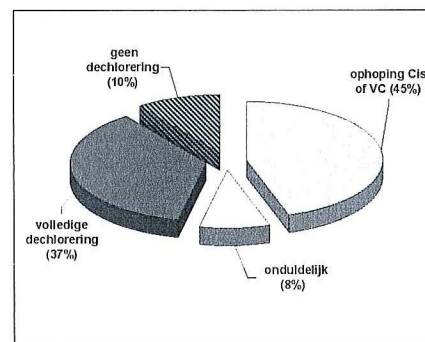
## KLASSIEKE NA-PROCESSEN BREKEN CKW NIET ALTIJD VOLLEDIG AF

Onderzoek naar de natuurlijke afbraak van chloorkoolwaterstoffen (CKW) zoals tetrachlooretheen (Per) en trichlooretheen (Tri) is doorgaans gericht op het aantonen van het bekende proces van biologische reductieve dechlorering, waarbij telkens een chlooratoom wordt afgesplitst totdat uiteindelijk onschuldige verbindingen als etheen en ethaan ontstaan (zie ook figuur 2). Uitgebreide praktijkervaring<sup>1</sup> heeft geleerd dat in ongeveer de helft van de met CKW verontreinigde locaties de reductieve dechlorering van Per en Tri door afwezigheid van de juiste bacteriën niet volledig verloopt en blijft steken bij *cis*-dichlooretheen (Cis) of, minder vaak, bij vinylchloride (VC), zie figuur 1. Omdat deze afbraakproducten mobieler en toxischer zijn dan de uitgangsubstanties lijkt natuurlijke afbraak (NA) geen toepasbare aanpak voor deze gevallen. Hoewel formeel een verontreiniging ook zonder afbraak een stabiele eindsituatie kan bereiken<sup>2</sup>, speelt natuurlijke afbraak in de Nederlandse praktijk een essentiële rol bij de afweging van varianten voor de aanpak van een verontreinigingspluim<sup>3</sup>. In Vlaanderen vereist de OVAM als bevoegd gezag voor toepassing van NA bij CKW-verontreinigingen

bewijsvoering voor het optreden van volledige afbraak<sup>4</sup>.

## NIEUW ONTDEKTE NA-PROCESSEN WEL, OF TOCH NIET?

Uit wetenschappelijk onderzoek is bekend dat er naast biologische reductieve dechlorering ook andere processen een rol kunnen spelen bij de natuurlijke anaërobe afbraak van CKW. Uit de literatuur blijkt dat *Cis* en *VC* onder anaërobe condities ook oxidatief kunnen worden afgebroken. Het gaat daarbij om biologische processen waarbij geen etheen maar  $CO_2$  ontstaat<sup>5</sup>. Daarnaast kunnen de hoger



FIGUUR 1: GEGEVENS OVER HET OPTREDEN VAN NATUURLIJKE REDUCTIEVE DECHLORERING BIJ 60 MET PER EN TRI VERONTREINIGDE LOCATIES IN WEST-EUROPA<sup>1</sup>.

**Intermezzo 1:** is een te kleine verontreinigingspluim bewijs voor het optreden van afbraak?

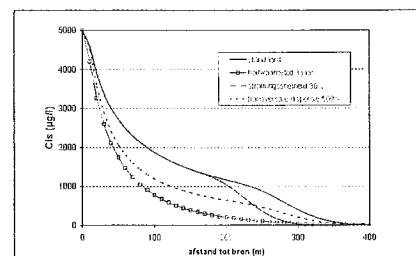
Beoordeling van de haalbaarheid van de stabiele eindsituatie gebeurt meestal via een modellering van de verontreinigingspluim. Bij een dergelijke modellering worden parameters ingevoerd voor de beschrijving van de geohydrologie en het stofgedrag. De waarden die hieraan worden toegekend zijn deels gebaseerd op vuistregels, waardoor een aanzienlijke onzekerheid ontstaat. Wanneer vervolgens blijkt dat de veldwaarnemingen wijzen op een kleiner dan voorspelde pluim, wordt in voorkomende gevallen geconcludeerd dat er sprake moet zijn van een 'alternatief' afbraakmechanisme. Daarbij wordt voorbij gegaan aan de onzekerheid in de modellering. Om dit te illustreren is hier als voorbeeld een theoretische verontreiniging met Cis

gemodelleerd. Hierbij zijn vier realistische scenario's aangehouden:

- Standaard hydrologische condities, geen afbraak van Cis
- Standaard hydrologische condities, Cis-afbraak met een halfwaardetijd van 8 jaar
- 20% lagere stromingsnelheid, geen afbraak van Cis
- 5x zo hoge transversale dispersie, geen afbraak van Cis

De resultaten voor een pluim na 30 jaar zijn weergegeven in de figuur hieronder. Hoewel het effect van afbraak sterker is dan dat van de hydrologische parameters, is duidelijk dat door de onzekerheid in de mate van verdunning de lengte van een pluim alleen geen bewijs voor afbraak kan leveren. Een andere en potentieel belangrijkere bron van fouten

is de situering van de meetpunten. Bij modelleren wordt veelal uitgegaan van een centrale stroombaan en aangezien de kans dat peilbuizen in deze stroombaan staan klein is, zal dit leiden tot een onderschatting van de werkelijke lengte van de pluim. Kortom, een kleiner dan verwachte pluim is geen bewijs voor het optreden van natuurlijke afbraak.



gechloroerde verbindingen Per, Tri en in mindere mate ook Cis onder natuurlijke condities worden gereduceerd via chemische processen<sup>6,7</sup>. Figuur 2 geeft een overzicht van de 'bekende' en 'nieuwe' NA-processen, zoals anaërobie biologische oxidatie en chemische reductie verder in dit artikel zullen worden genoemd.

De anaërobie oxidatie van Cis en VC zijn biologische processen waarbij de verontreiniging wordt omgezet in CO<sub>2</sub> en chlo-

le chemische reductie van Per en Tri mogelijk is; voor Cis is de afbraak aanzienlijk langzamer. Er zijn meerdere eindproducten mogelijk, met als belangrijkste acetyleen, etheen en ethaan<sup>6,7</sup>.

**RELEVANTIE VOOR DE PRAKTIJK**

Het feit dat processen in het laboratorium kunnen optreden, wil niet zeggen dat ze ook een significante rol spelen onder natuurlijke condities. Op dit moment zijn er geen geschikte, gevalideerde methoden

berekeningen is gebleken, dat de voornaamste invloed ervan is dat er in de pluim lagere concentraties aan gechloroerde afbraakproducten (Cis, VC) zullen voorkomen dan wordt verwacht op basis van de concentraties aan Per en/of Tri in de bronzone. Dit kan mede zorgen voor een korter dan verwachte pluim. Voor Cis en VC is het belang van de nieuwe afbraakprocessen potentieel veel groter dan voor Per en Tri. Niet alleen omdat ze mobieler en toxischer dan de uitgangsubstanties zijn, maar vooral ook omdat de anaërobie oxidatie optreedt onder condities waar reductieve dechlorering van Cis en VC niet verloopt. Zonder anaërobie oxidatie is natuurlijke afbraak voor deze stoffen dan slechts zeer beperkt toepasbaar.

Natuurlijke reductieve dechlorering stagneert in bijna de helft van de gevallen bij Cis of VC

ride; eindproducten die algemeen voorkomen in grondwater en daarom niet geschikt zijn voor de bewijsvoering. De anaërobie oxidatie van VC is al in meerdere betrouwbare laboratoriumstudies aangetoond. Voor Cis geldt echter dat slechts één onderzoeksgroep anaërobie oxidatie ervan heeft kunnen aantonen<sup>5</sup> en dat andere onderzoeksgroepen hierin niet geslaagd zijn. Voor VC is anaërobie oxidatie dus onomstreden, maar voor Cis is de mogelijkheid van anaërobie oxidatie op zijn minst controversieel te noemen.

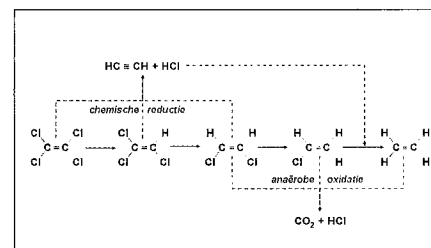
Chemische reductie van CKW onder natuurlijke condities wordt veroorzaakt door een reactie met ijzer(II)mineralen, zoals ijzersulfide (FeS), pyriet (Fe<sub>2</sub>S) en magnetiet (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Omdat ijzer(II) alleen voorkomt onder anaërobie condities, worden deze mineralen hoofdzakelijk in anaërobie bodems aangetroffen. Uit laboratoriumexperimenten is bekend dat snel-

om anaërobie biologische oxidatie en abiotische reductie van CKW in het veld aan te tonen. Toch wordt er regelmatig gespeculeerd over het optreden van alternatieve NA-processen, wanneer blijkt dat een verontreinigingspluim kleiner is dan verwacht op basis van modellering. In intermezzo 1 wordt duidelijk gemaakt dat deze redenering niet steekhoudend is. Niet voor niets vereisen de internationale voorschriften een duidelijk onderbouwd afbraakmechanisme bij de implementatie van NA<sup>4,8</sup>. Met de huidige, standaardmatige meetmethoden, die worden beschreven in deze voorschriften is het niet mogelijk het optreden van de nieuwe NA-processen aan te tonen. Daardoor bestaat er nog veel onduidelijkheid over het belang ervan in de praktijk.

Chemische reductie van Per en Tri treedt op onder condities waaronder ook biologische dechlorering optreedt. Uit model-

**SKB OP ZOEK NAAR HET BEWIJS**

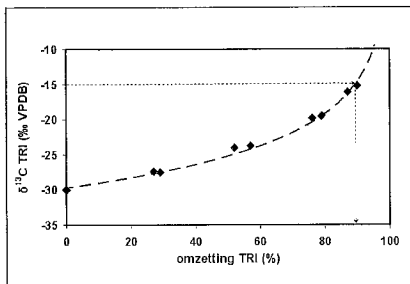
Eind 2006 is het SKB-project 'Nieuwe processen achterNA' van start gegaan waarin door de auteurs van dit artikel een toolbox wordt ontwikkeld om de nieuwe NA-processen aan te tonen. De belangrijkste methode die wordt onderzocht is stabiele-koolstofisotopen analyse, een nog relatief onbekende methode die echter sterk bewijs voor veel verschillende afbraakprocessen kan leveren<sup>9</sup>. In intermezzo 2 wordt deze methode toegelicht. Daarnaast wordt in het project onderzoek



FIGUUR 2: BEKENDE (ONONDERBROKEN PIJLEN) EN NIEUWE (GESTIPPELDE PIJLEN) NA-PROCESSEN VOOR PER EN TRI.

## Intermezzo 2: stabiele-isotopen analyse als bewijs voor afbraak

Alle koolstof, dus ook de koolstof in CKW, bestaat van nature uit twee stabiele isotopen:  $^{12}\text{C}$  (98,9%) en  $^{13}\text{C}$  (1,1%). Bij afbraakprocessen worden CKW-moleculen die een  $^{13}\text{C}$ -atoom bevatten iets langza-



mer omgezet dan CKW die alleen uit  $^{12}\text{C}$  bestaan. Het gevolg is dat de resterende CKW meer  $^{13}\text{C}$  zal bevatten naarmate er meer afbraak is opgetreden. Dit wordt isotopenfractionering genoemd en is in de figuur hieronder weergegeven voor de biologische afbraak van Tri. Ook chemische reductie van CKW en anaërobe oxidatie van Cis en VC werken fractionerend. Omdat andere, niet-destructieve processen zoals verdunning, verdamping en binding aan de bodem geen fractionerend effect hebben, vormt isotopenfractionering doorslaggevend bewijs voor het optreden van afbraak.

Een voordeel van stabiele-koolstofisotopen analyse is dat wanneer er uit ander bewijs (bijvoorbeeld afbraakproducten) wel bekend is om welk proces het gaat, de methode een kwantitatief resultaat kan opleveren. Zo correspondeert een verschuiving van

+15‰ in de figuur met 90% omzetting van Tri. Een nadeel is echter er wel bewijs wordt verkregen dat er een afbraakproces optreedt, maar dat het geen informatie levert over welk proces dat is. Dit nadeel kan worden opgeheven door naast koolstofisotopen ook chloorisotopen te analyseren, een methode die recentelijk beschikbaar is gekomen. De combinatie van twee isotopen analyses vormt een krachtig kwantitatief en specifiek bewijsmiddel voor afbraakprocessen.

Hoewel de theorie van isotopenfractionering relatief eenvoudig is, is de interpretatie ervan bij natuurlijke afbraak van CKW complex door de veelheid aan processen die een rol speelt. Om eenduidige interpretatie mogelijk te maken is aan de Vrije Universiteit Amsterdam een model ontwikkeld waarmee de fractionering kan worden berekend<sup>10</sup>.

gedaan naar de tussen- en eindproducten van chemische reductie. In de eerste fase van dit project zijn laboratoriumexperimenten uitgevoerd om de reactiviteit van verschillende ijzer(II)mineralen te testen en om de invloed van de verschillende processen op de koolstofisotopen samenstelling van de CKW te bepalen. In de tweede fase wordt momenteel de toolbox toegepast op zes praktijklocaties. Zeer recent is een vervolgproject door SNOWMAN (een Europees onderzoeksprogramma waarin de SKB participeert) goedgekeurd. In dit project wordt, in samenwerking met de universiteit van Darmstadt, de toepassing van stabiele-chloorisotopen analyse onderzocht. Dit is een analysetechniek die sinds kort beschikbaar is. De combinatie van de twee isotopen analyses vormt naar verwachting een zeer sterke en specifieke bewijslijn.

### HOE GAAT DIT AFLOPEN?

De eerste resultaten van het bovengenoemde SKB-project wijzen er op dat stabiele-koolstofisotopen analyse een geschikte methode voor het aantonen van de nieuwe NA-processen is. De onderzochte processen blijken een fractionerend effect te hebben, zodat afbraak leidt tot een verhoging van het  $^{13}\text{C}$ -gehalte van de resterende verontreiniging. De te ontwikkelen toolbox zal daarom uitsluitend kunnen geven over het wel of niet optreden van de nieuwe NA-processen.

Vanwege het grote belang van de nieuwe afbraakprocessen voor Cis en VC is voortgaand aan het SKB-project bij drie praktijkgevallen met onvolledige reductieve dechlorering reeds onderzoek gedaan, waarbij een beperkt aantal stabiele-isotopen analyses is uitgevoerd. In geen van deze drie gevallen (één Cis-pluim, twee VC-pluimen) is een  $^{13}\text{C}$ -fractionering

gevonden die wijst op het optreden van een alternatief afbraakproces. Vooruitlopend op de resultaten van de praktijklocaties van het SKB-project kan worden geconcludeerd dat anaërobe oxidatie van Cis en VC weliswaar theoretisch mogelijk is, maar dat er nog geen tastbaar bewijs is dat deze processen een significante rol spelen in de praktijk. Zolang dat niet het geval is, zal met 'claims' over het optreden van deze processen zeer terughoudend moeten worden omgegaan. Wanneer met behulp van de ontwikkelde innovatieve meetmethoden echter blijkt dat anaërobe oxidatie wel een relevant proces is, kunnen CKW-verontreinigingen met stagnerende reductieve afbraak (bijna de helft van alle CKW-verontreinigingen, zie figuur 1) met een goede onderbouwing in aanmerking komen voor een stabiele eindsituatie.

### LITERATUUR

1. Volkering, F. en Pijs, C.J.G.M., 2004  
Factors determining the reductive dechlorination of cis-1,2-dichloroethene at PCE-contaminated sites. Proceedings of the Fourth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. May 24-27, 2004, Monterey, California. Battelle Press, Columbus, OH
2. Eindrapport project doorstart A-5, 2001  
Afwegingsproces voor de aanpak van mobiele verontreinigingen in de ondergrond
3. Slenders, H en anderen, 2004  
Praktijkdocument ROSA. Handreiking voor het maken van keuzes en afspraken bij mobiele verontreinigingen. Eindrapport SKB PP04-104. Beschikbaar op internet via [www.skbodernl](http://www.skbodernl)
4. OVAM, 2003  
Code van goede praktijk -Natuurlijke attenuatie. Beschikbaar op internet via [www.ovam.be](http://www.ovam.be)
5. Bradley, P.M. en Chapelle, F.H., 1998  
Microbial mineralization of VC and DCE under different terminal electron accepting conditions. *Anaerobe* 4: 81-87.
6. Lee, W. en Batchelor, B., 2002.  
Abiotic Reductive Dehalogenation of Chlorinated Ethylenes by Iron-Bearing Soil Minerals. 1. Pyrite and Magnetite. *Environmental Science & Technology* 36: 5147-5154.
7. Ferrey, M.L. en anderen, 2004  
Nonbiological Removal of cis-Dichloroethylene and 1,1-Dichloroethylene in Aquifer Sediment Containing Magnetite. *Environmental Science & Technology* 38: 1746-1752
8. US EPA, 2006  
Performance Monitoring of MNA Remedies for VOCs in Ground Water. EPA/600/R-04/027, beschikbaar op internet via <http://www.epa.gov/ada/pubs/reports.html>
9. Langenhoff, A.A.M. en Veld, H., 2003  
Isotopen voor het vaststellen van afbraak bodemverontreiniging. *Bodem* 5: 190-191
10. Van Breukelen B.M. en anderen, 2005  
Quantification of Sequential Chlorinated Ethene Degradation by Use of a Reactive Transport Model Incorporating Isotope Fractionation. *Environmental Science & Technology*, 39: 4189 - 4197