
SKB-project 6416 Nieuwe processen achterNA

Demonstratielocatie Deventer

23 mei 2008

Verantwoording

Titel	SKB-project 6416 Nieuwe processen achterNA – Demonstratielocatie Deventer
Opdrachtgever	SKB
Projectleider	Frank Volkering
Auteur(s)	Frank Volkering
Uitvoering meet- en inspectiewerk	Wim smale
Projectnummer	4426268
Aantal pagina's	20 (exclusief bijlagen)
Datum	23 mei 2008
Handtekening	

Colofon

Tauw bv
afdeling Bedrijven Bodem
Handelskade 11
Postbus 133
7400 AC Deventer
Telefoon (0570) 69 99 11
Fax (0570) 69 96 66

Dit document is eigendom van de opdrachtgever en mag door hem worden gebruikt voor het doel waarvoor het is vervaardigd met inachtneming van de rechten die voortvloeien uit de wetgeving op het gebied van het intellectuele eigendom. De auteursrechten van dit document blijven berusten bij Tauw. Kwaliteit en verbetering van product en proces hebben bij Tauw hoge prioriteit. Tauw hanteert daartoe een managementsysteem dat is gecertificeerd dan wel geaccrediteerd volgens:

- NEN-EN-ISO 9001
- VCA**-certificering voor veilig werken bij meet- en inspectieactiviteiten en bodemsaneringen, ook in risicogebieden railinfra
- Er zijn analyses uitgevoerd door het NEN-EN-ISO 17025 geaccrediteerde milieulaboratorium van AL-West

Kenmerk R009-4426268FVO-V01

Inhoud

Verantwoording en colofon	3
1 Inleiding.....	7
1.1 Achtergrond SKB-project.....	7
1.2 Conceptueel model locatie Deventer	8
2 Werkzaamheden	11
3 Resultaten en discussie	12
3.1 Condities voor afbraak	12
3.2 CKW en afbraakproducten	12
3.3 Isotopen analyses	14
3.3.1 Achtergrond.....	15
3.3.2 Isotopen gegevens Deventer	16
4 Conclusies	18
4.1 Locatiespecifieke conclusies	18
4.2 Generieke conclusies	18

Bijlage(n)

1. Overzicht analyseresultaten

Kenmerk R009-4426268FVO-V01

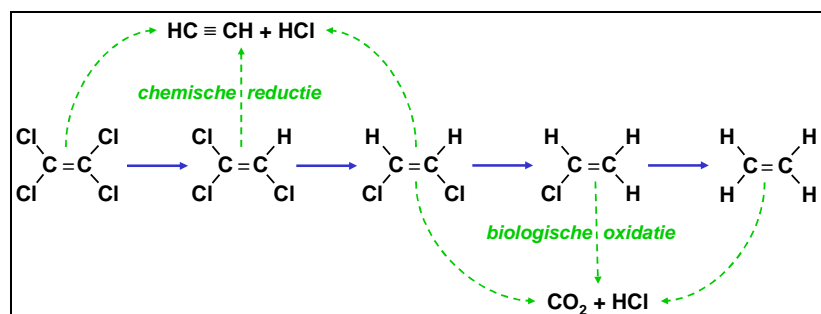
1 Inleiding

In het SKB-project Nieuwe processen achterNA is onderzoek gedaan naar het optreden van tot nu toe onbekende afbraakprocessen voor CKW. In het project zijn zes demonstratielocaties onderzocht. Dit rapport beschrijft de resultaten van de demonstratielocatie Deventer.

1.1 Achtergrond SKB-project

Onderzoek naar de natuurlijke afbraak van CKW zoals Per en Tri is doorgaans gericht op het aantonen van biologische reductieve dechlorering. Uitgebreide praktijkervaring heeft geleerd dat in ongeveer de helft van de gevallen de reductieve afbraak van Per niet volledig verloopt en blijft steken bij *cis*-dichlooretheen (Cis) of vinylchloride (VC). Omdat deze afbraakproducten mobieler en toxischer zijn dan de uitgangsubstanties, lijkt NA geen toepasbare aanpak voor deze gevallen.

Uit betrouwbaar wetenschappelijk onderzoek is bekend dat er naast biologische reductieve dechlorering ook andere processen een rol kunnen spelen bij de natuurlijke anaërobie afbraak van CKW. Figuur 2 geeft een overzicht van deze “nieuwe” NA-processen.



Figuur 1.1: bekende (blauw) en nieuwe (groen, gestippeld) NA-processen voor Per en Tri

Het feit dat processen theoretisch kunnen optreden wil niet zeggen dat ze een significante rol spelen onder natuurlijke condities. Toch wordt er regelmatig gespeculeerd over het optreden van alternatieve NA-mechanismen, bv. wanneer blijkt dat een *Cis*-pluim kleiner is dan verwacht op basis van modellering.

In 2006 is het SKB-project “Nieuwe processen achterNA” van start gegaan waarin een toolbox wordt ontwikkeld om de nieuwe NA-processen aan te tonen. De belangrijkste methode die is onderzocht, is stabiele koolstofisotopen analyse, een nog relatief onbekende methode die echter sterk bewijs voor veel verschillende afbraakprocessen kan leveren. Daarnaast is het ontstaan van tussen- en eindproducten bij chemische reductie onderzocht. Vervolgens is de ontwikkelde

toolbox toegepast op zes demonstratielocaties met als doel om de toolbox te testen én om het belang van de nieuwe NA-processen te onderzoeken. Deze rapportage beschrijft de demonstratielocatie Deventer.

1.2 Conceptueel model locatie Deventer

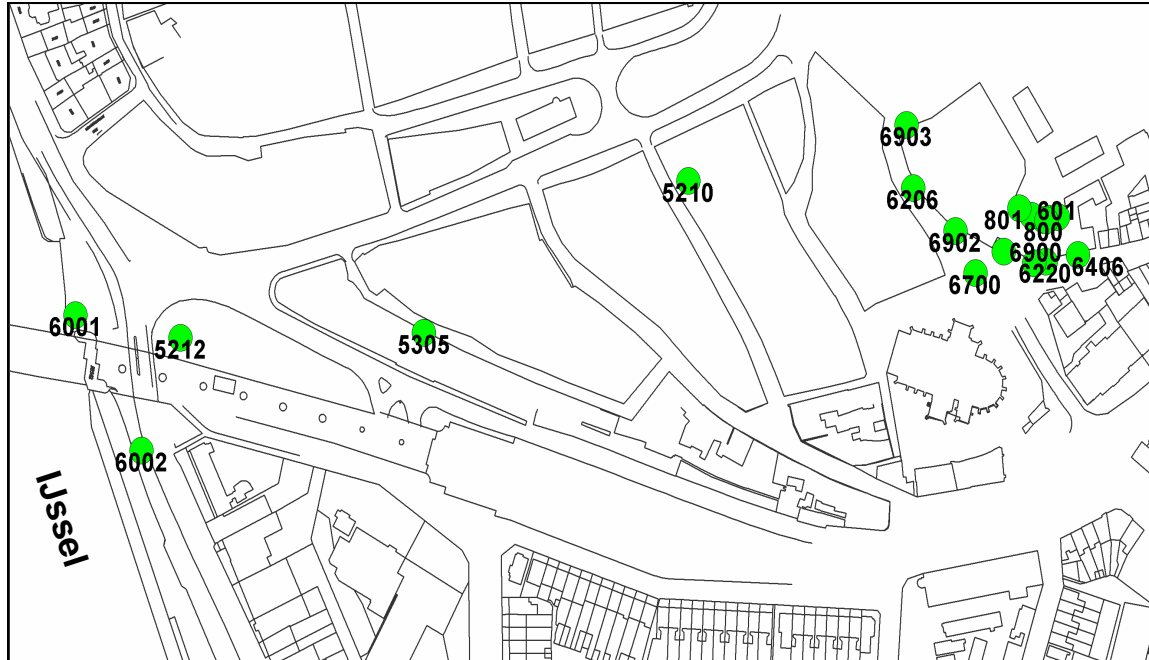
De CKW-verontreiniging bij de demonstratielocatie Deventer is ontstaan door lekkage van Tri en 1,1,1-trichloorethaan (111TCA) bij de activiteiten van een metaalindustrie. In de periode 1987-1996 heeft een sanering door grondwateronttrekking plaatsgevonden, waardoor een groot deel van de verontreinigingsvracht in de bronzone is verwijderd. Sinds die tijd worden de restverontreiniging in de bronzone en de grondwaterverontreiniging in de pluim gevolgd door periodieke monitoring.

De lokale bodemopbouw is gegeven in de onderstaande tabel. De bronzone is gelegen op een rivierduin. Het maaiveld daalt daardoor van 10-12 m +NAP in de bron tot 4 m +NAP aan het front van de pluim nabij de IJssel. De grondwaterstand wordt beïnvloed door de stand van de IJssel en bedraagt gemiddeld 6-8 m –mv in de bronzone en 2-4 m -mv aan het front nabij de IJssel.

Diepte (m -mv)	Samenstelling	Geohydrologische eenheid
0-5	matig grof zand met puin	deklaag
5-7	Matig fijn zand met leem-/kleibrokjes	deklaag
7-10	Matig grof zand	eerste watervoerend pakket
10-16	zeer grof zand, grindhoudend	eerste watervoerend pakket
16-45	Matig grof tot grof zand met grind en plantenresten	eerste watervoerend pakket
>45	klei	geohydrologische basis

De grondwaterstroming in het eerste watervoerend pakket wordt sterk bepaald door het waterpeil van de IJssel. Deze rivier heeft het grootste deel van het jaar een drainerende werking en de grondwaterstroming is dan westzuidwestelijk gericht. Bij een zeer hoge stand van de IJssel, iets dat maximaal acht weken per jaar gebeurt, infiltreert het oppervlaktewater en keert de grondwaterstroming om. Het overall effect hiervan is echter beperkt. Aan de hand van doorlatendheden en het langdurig gemiddelde van het verhang is een stromingssnelheid van circa 20-30 m/jaar berekend.

De natuurlijke conditie van het grondwater is niet gunstig voor CKW-afbraak. Het grondwater is van nature overwegend matig anaëroob. Ondiep is nitraatreductie het dominante redoxproces en komen lokaal aërobe condities voor. Dieper lijken ijzerreducerende condities te heersen. Methaan wordt nergens in concentraties > 1 mg/L aangetroffen; het DOC gehalte varieert van 3 tot 8 mg/L.



Figuur 1.2 Bovenaanzicht van de locatie met aanwezige meetpunten. De bronzone bevindt zich nabij pb 800 en het grondwater stroomt globaal van rechts naar links. Pb 6001 en 6002 vormen het front van de pluim

In de bronzone zijn naast CKW ook waarnemingen gedaan van aromatische koolwaterstoffen (met name xylenen) en is regelmatig een terpentine-lucht waargenomen die wordt toegeschreven aan de aanwezigheid van verfpotten. Bovendien is bekend dat er brandstoftanks aanwezig zijn geweest waaruit lekkage van diesel en/of huisbrandolie heeft plaatsgevonden. Door de oxidatieve afbraak van deze verontreinigingen zijn lokaal in de bronzone sterker anaërobe zones ontstaan.

De verontreinigingssituatie is sterk beïnvloed door de langdurige grondwateronttrekking die in de bronzone heeft plaatsgevonden. Het gevolg is een situatie met een restverontreiniging in de bronzone, die inmiddels weer een verontreinigingspluim met een lengte van tenminste 175 meter heeft gevormd. Stroomafwaarts richting IJssel bevindt zich nog een restant van de 'oude' CKW-pluim die niet beïnvloed is door de sanering en waar momenteel de CKW-concentraties duidelijk afnemen. In het gebied tussen deze twee zones worden vrijwel geen CKW meer aangetroffen. Opvallend is dat in de bronzone voornamelijk afbraakproducten worden aangetroffen, terwijl aan het front juist vrij veel van de uitgangproducten aanwezig is. De reden hiervoor is niet duidelijk.

Bovenstrooms van de CKW-verontreiniging komt een bodemverontreiniging met HCH voor. Dit heeft geleid tot een zeer omvangrijke grondwaterverontreiniging met monochloorbenzeen (MCB), een anaëroob afbraakproduct van HCH. De CKW-verontreiniging overlapt met name op grotere diepte (vanaf 10 m –mv) met deze MCB-verontreiniging.

2 Werkzaamheden

Als eerste is in het kader van het SKB-project in mei 2007 een inventarisatie van de beschikbare peilbuizen uitgevoerd. Daaruit bleek dat peilbuis 3505, de enige peilbuis die tussen de oude en de nieuwe pluim in is gelegen, is vernield bij archeologisch onderzoek in de binnenstad van Deventer.

In juni 2007 heeft bemonstering van grondwater bij 19 meetpunten plaatsgevonden, waarbij tevens veldmeting van stijghoogte, pH, EC en zuurstofgehalte is uitgevoerd.

De volgende chemische analyses zijn uitgevoerd door het AL West laboratorium in Deventer volgens standaard methoden:

- CKW inclusief vinyl chloride bij 19 peilbuizen
- Afbraakproducten etheen en ethaan en methaan bij 19 peilbuizen
- Screening op vluchtige stoffen, inclusief acetyleen bij 19 peilbuizen

Bij het laboratorium van TNO Ruimte en Ondergrond in Utrecht is op 10 monsters die voldoende hoge CKW concentraties hadden, analyse van het ¹³C-gehalte van de aanwezige CKW uitgevoerd door meting met GC-C-IRMS.

De verontreinigingssituatie, de condities voor afbraak en de resultaten van de isotopen analyses zijn beoordeeld in een gezamenlijke bijeenkomst van de VU, TNO en Tauw. Aan de VU is een poging gedaan om de resultaten te modelleren met behulp van een stoftransportmodel dat is ontwikkeld om afbraak van CKW en de bijbehorende isotopenfractionering te beschrijven, maar de situatie in Deventer is dermate afwijkend van de normale situatie dat er geen bevredigende resultaten zijn behaald.

3 Resultaten en discussie

3.1 Condities voor afbraak

Omdat de redoxcondities al voorafgaand aan dit onderzoek goed in beeld waren gebracht, is in dit onderzoek slechts beperkt aandacht besteed aan analyse van redoxparameters. Zuurstof is in het veld gemeten en methaan is onderdeel van het analysepakket voor CKW en afbraakproducten.

In geen van de meetpunten is methaan aangetroffen in een concentratie > 1 mg/l. Slechts in drie meetpunten, allen gelegen in de bronzone, was de methaanconcentratie hoger dan 0,1 mg/l. Zuurstof is slechts in één meetpunt aangetroffen in een concentratie > 1 mg/l: meetpunt 801 (7-8), gelegen in de bronzone vlak onder de grondwaterspiegel. Deze resultaten zijn goed in overeenstemming met resultaten uit eerdere monitoringsrondes. In de bronzone is de redoxconditie variabel en komen zowel aërobe als vrij sterk anaërobe condities voor; in de pluim is het grondwater matig anaëroob.

3.2 CKW en afbraakproducten

Bijlage 1 geeft een overzicht van de resultaten van de uitgevoerde chemisch analyses. De tabel 3.1 hieronder geeft een overzicht van de gemeten concentraties aan 1,1,1-trichloorethaan (111TCA), 1,1-dichloorethaan (11DCA), 1,1-dichlooretheen (11DCE), Tri, Cis en VC en etheen. Acetyleen en ethaan zijn niet aangetroffen in de grondwatermonsters.

11DCA en 11DCE zijn beide afbraakproducten van 111TCA. 11DCA kan verder worden omgezet tot chloorethaan en ethaan. De afbraak van 11DCE is goed vergelijkbaar met die van Cis: onder strikt anaërobe condities vindt reductieve dechlorering plaats tot VC en etheen. De afbraak van deze stoffen is in het kader van deze studie niet specifiek onderzocht.

In de bronzone wordt plaatselijk nog 111TCA en Tri aangetroffen, maar de afbraakproducten Cis, VC en 11DCA komen doorgaans in duidelijk hogere concentraties voor. In drie meetpunten wordt duidelijk verhoogde concentraties aan etheen aangetroffen. Dit zijn ook de meetpunten waar methaan in een concentratie > 0,1 mg/l aanwezig is.

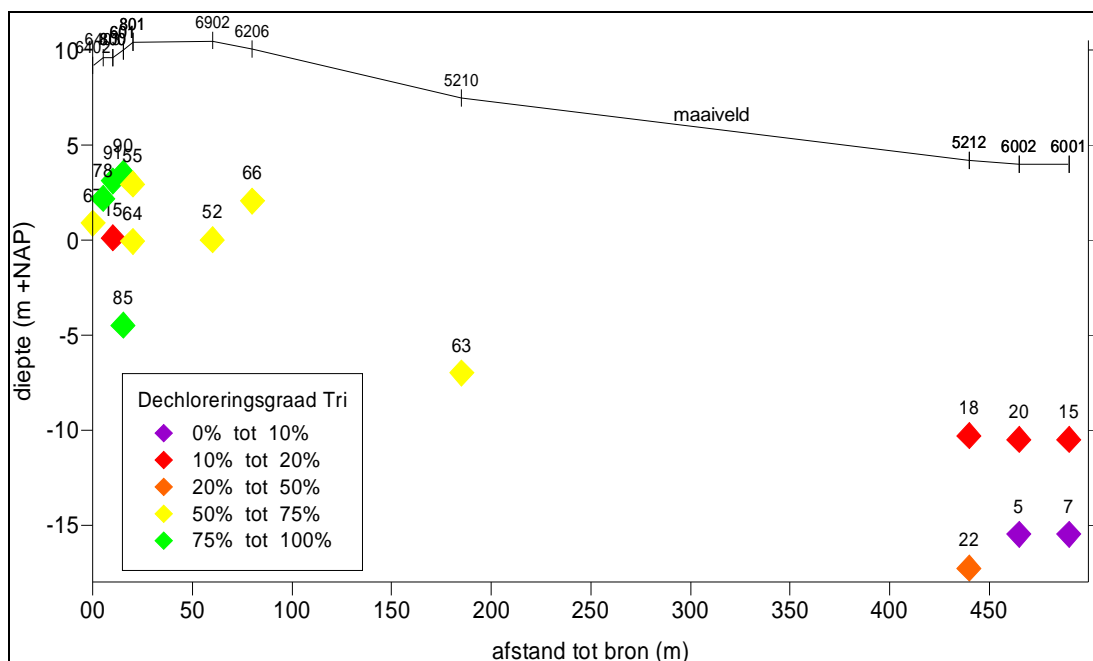
In de nieuwe pluim, die is ontstaan na afloop van de grondwatersanering, wordt een vergelijkbaar patroon gevonden. Opvallend is wel dat de concentraties van VC en etheen lager zijn dan hetgeen op basis van de concentraties in de bronzone zou worden verwacht.

Tabel 3.1 Concentraties aan CKW en afbraakproducten

Peilbuis	Filterdiepte (m -mv)	111TCA (µg/l)	11DCE (µg/l)	11DCA (µg/l)	Tri (µg/l)	Cis (µg/l)	VC (µg/l)	Etheen (µg/l)
----------	-------------------------	------------------	-----------------	-----------------	---------------	---------------	--------------	------------------

Bronzone								
6402	7,8 - 8,8	330	7,4	240	14	140	31	7,2
6403	6,9 - 7,9	1.200	28	860	11	3.800	2.300	210
6220	7,8 - 9,5	18	0,3	17	7,8	64	0,41	<2
6406	6 - 7	32	0,2	7,4	6,4	42	<0,1	<2
800	6 - 7	320	3,6	540	4,6	420	4.300	230
800	9 - 10	0,9	<0,1	0,2	14	2,6	0,11	<2
601	6 - 7	120	7,7	210	58	2.100	6.700	190
601	14 - 15	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	2,6	2,6	<2
801	7 - 8	25	0,4	7,3	8,4	29	<0,1	<2
801	10 - 11	42	1	22	12	44	8,5	<2
'nieuwe' pluim								
6902	10 - 11	0,2	<0,1	4,5	1	1,4	0,26	<2
6206	8,5 - 9,5	39	2,5	21	29	390	22	<2
5210	14 - 15	0,8	0,9	10	30	370	2,6	<2
'oude' pluim								
5212	14 - 15	1,1	1,8	0,9	370	100	<0,6	<2
5212	21 - 22	40	2,2	12	31	11	<0,1	<2
6002	14 - 15	<0,1	1	<0,1	90	28	<0,1	<2
6002	19 - 20	<0,1	<0,1	0,2	19	1,2	<0,1	<2
6001	14 - 15	2,1	2	5,3	300	62	0,11	<2
6001	19 - 20	1,7	0,9	1,6	120	9,8	<0,1	<2

In de 'oude' pluim verder stroomafwaarts, die niet door de grondwatersanering is beïnvloed, is de situatie compleet anders. Hier komen juist de uitgangproducten in de hoogste concentraties voor en zijn de afbraakproducten in aanzienlijk lagere concentraties aanwezig. Dit wordt geïllustreerd in figuur 3.1, waarin de dechloreringsgraad van Tri is weergegeven in een dwarsdoorsnede van de verontreiniging. Hierbij is de dechloreringsgraad van Tri berekend als de molaire concentratie aan afbraakproducten gedeeld door de molaire concentraties van Tri + afbraakproducten en dat vermenigvuldigd met 100%. Bij een dechloreringsgraad van 0% bestaat de verontreiniging volledig uit Tri; bij een dechloreringsgraad van 100% worden alleen nog etheen en ethaan aangetroffen. In figuur 3.1 is duidelijk te zien dat de dechloreringsgraad aan het front van de pluim (rechts in de dwarsdoorsnede) zeer laag is, terwijl meer stroomopwaarts aanzienlijk sterkere afbraak van Tri heeft plaatsgevonden.



Figuur 3.1: Dwarsdoorsnede van de locatie met de dechloreringsgraad van Tri. Het grondwater stroomt in deze figuur van links naar rechts.

De reden voor dit beeld, dat sterk afwijkt van hetgeen bij andere CKW-verontreinigingen wordt aangetroffen, is onduidelijk. Op basis van stoffeigenschappen en site-specifieke gegevens zijn er twee mogelijke verklaringen geformuleerd:

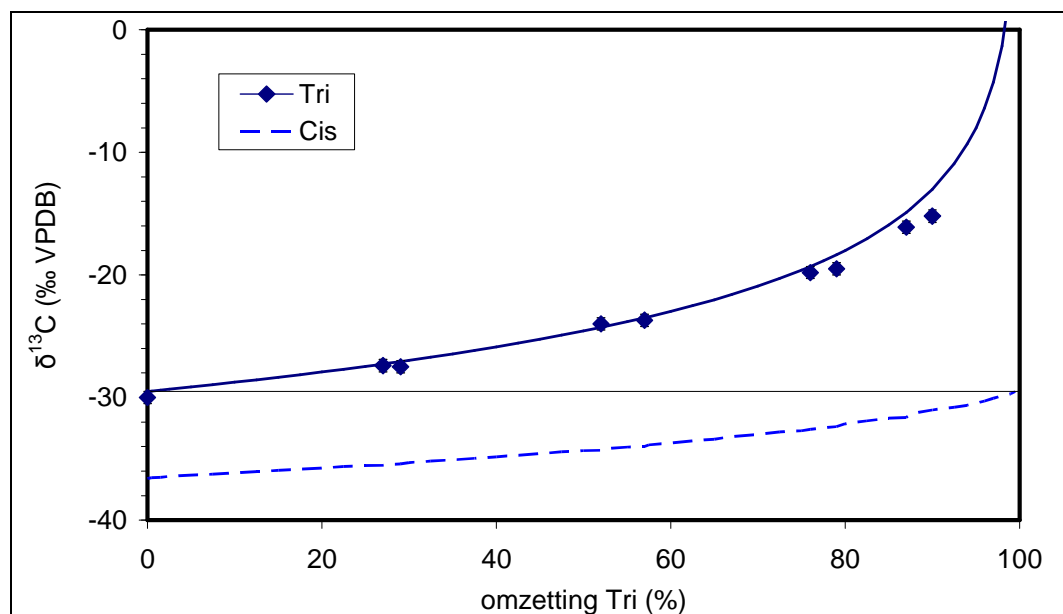
1. de verontreinigingen met xylenen en diesel/huisbrandolie in de bronzone zijn later ontstaan dan de verontreinigingen met CKW en op het moment dat de huidige CKW-verontreiniging aan het front nabij de IJssel uit de bronzone is uitgelopen (naar schatting meer dan 40 jaar geleden), heersten er in de bronzone nog geen of minder sterke anaërobe condities, waardoor minder geen of weinig afbraak van Tri is opgetreden.
2. het in de oude pluim aangetroffen Tri is wel degelijk onderhevig geweest aan afbraak in de bronzone en de afbraakproducten die daarbij gevormd zijn (Cis, VC) zijn reeds verder van de bronzone verwijderd omdat deze een lagere retardatiefactor hebben dan Tri en dus sneller met het grondwater meestromen. Mogelijk is dit effect vergroot door oxidatieve afbraak van Cis en/of VC in de pluim. De vrij hoge concentratie Tri in de oude pluim is een logisch gevolg van de zeer hoge concentraties die in het verleden in de bronzone aanwezig zijn geweest (> 20.000 µg/l).

3.3 Isotopen analyses

3.3.1 Achtergrond

Alle koolstof, dus ook de koolstof in CKW, bestaat van nature uit twee stabiele isotopen: ^{12}C (98,9%) en ^{13}C (1,1%). Bij afbraakprocessen worden CKW-moleculen die een ^{13}C -atoom bevatten iets langzamer omgezet dan CKW die alleen uit ^{12}C bestaan. Het gevolg is dat de resterende CKW meer ^{13}C zal bevatten naarmate er meer afbraak is opgetreden. Dit wordt isotopenfractionering genoemd. In Figuur 3.2 hieronder wordt een voorbeeld gegeven voor de biologische omzetting van Tri tot Cis ($\delta^{13}\text{C}$ is een relatieve maat voor het ^{13}C -gehalte). Het omzettingsproduct (Cis) bevat logischerwijs minder ^{13}C dan de uitgangsstof. In het proces gaat geen koolstof verloren en wanneer volledige omzetting is opgetreden, heeft het omzettingsproduct dezelfde samenstelling als de oorspronkelijk uitgangsstof. 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.

De mate van isotopenfractionering verschilt per proces en wordt gekarakteriseerd via de fractioneringsfactor. Uit wetenschappelijk onderzoek is bekend wat de ranges van fractioneringsfactoren zijn die behoren bij de verschillende reductieve afbraakstappen.



Figuur 3.2: voorbeeld van het verloop van het ^{13}C -gehalte van Tri en Cis als functie van de mate van omzetting van Tri met een initiële $\delta^{13}\text{C}$ -waarde van -30‰.

Hoewel de theorie achter isotopen fractionering relatief eenvoudig is, is de interpretatie van de resultaten bij CKW-verontreinigingen complex omdat er sprake is van een sequentiële afbraak waarbij elke afbraakstap een sterker fractionerend effect heeft en omdat de verschillende stoffen verschillende transportsnelheden hebben. Om de interpretatie mogelijk te maken hebben Tauw en de VU een rekenmodel ontwikkeld waarmee transport, afbraak en isotopenfractionering van

CKW kunnen worden beschreven. Dit model is beschreven in een artikel dat in 2005 is gepubliceerd (Van Breukelen et al., Environmental Science & Technology 39(11): 4189-4197).

3.3.2 Isotopen gegevens Deventer

De isotopen analyses zijn uitgevoerd op de tien monsters waarin met CKW-analyse een voldoende hoge concentratie was gevonden om meting van het isotopengehalte mogelijk te maken. De resultaten van de concentratiemetingen van CKW en afbraakproducten en de isotopen analyses zijn weergegeven in de onderstaande tabel 3.2.

Tabel 3.2 Resultaten koolstof isotopen analyses demonstratielocatie Deventer

peilbuis	diepte (m - mv)	Tri		Cis		VC		etheen µg/L
		µg/L	δ ¹³ C	µg/L	δ ¹³ C	µg/L	δ ¹³ C	
bron ondiep								
601	6 - 7	58	-19,3	2.100	13,5	6.700	-23,7	190
800	6 - 7	4,6		420	-30,1	4.300	-18,3	230
6403	6,9 - 7,9	11		3.800	-29,2	2.300	-22,1	210
nieuwe pluim								
6206	8 - 9	29		390	-9,9	22		<2
5210	14 - 15	30	-23,7	370	-7,0	2,6		<2
oude pluim								
5212	20 - 21	370	-21,7	100	-21,1	<0,6		<2
5212	14 - 15	31	-19,6	11	-21,7	<0,1		<2
6001	19 - 20	300	-20,7	62	-16,6	0,11		<2
6001	14 - 15	120	-20,5	9,8	-26,8	<0,1		<2
6002	19 - 20	90	-19,8	28	-20,1	<0,1		<2

Als eerste is beschouwd of de resultaten van de isotopen analyses duidelijkheid kunnen verschaffen over de hierboven opgestelde hypothese over het ontstaan van de verontreinigingssituatie (zie 3.2). Indien de hypothese klopt dat er in de oude pluim relatief weinig afbraak van Tri heeft plaatsgevonden en in de bronzone en de nieuwe pluim veel meer, zou het Tri in de bron en de nieuwe pluim meer ¹³C moeten bevatten dan het Tri in de oude pluim. De gegevens in tabel 3.2 laten zien dat dit duidelijk niet het geval is. Op basis van de isotopensamenstelling van Tri in de bron en de mate van afbraak in de bron kan worden berekend dat het oorspronkelijk gelekte Tri een δ¹³C-waarde van circa -35 tot -30‰ had. Daarvan uitgaande kan aan de hand van de isotopensamenstelling van Tri in de oude pluim worden berekend dat dit voor meer dan 95% is afgebroken.

De isotopen gegevens van Cis zijn minder eenduidig. Ten eerste valt op dat in twee monsters in de bronzone en de nieuwe pluim ondanks hoge Cis-concentraties geen betrouwbare isotopen analyse mogelijk was. Dit duidt op de aanwezigheid van componenten die de analyse verstoren. Ook worden in de bron sterk verschillende resultaten gevonden in monsters die verder vergelijkbare karakteristieken hebben. Ten slotte zijn de lage δ¹³C-waarden van Cis in de

peilbuizen 800 en 6403 niet goed te verklaren omdat hier overduidelijk sterke afbraak tot VC heeft plaatsgevonden. Op basis van het bovenstaande is de beoordeling gemaakt dat de isotopen gegevens van Cis in de bronzone en de pluim te veel onzekerheden kennen voor betrouwbare conclusies over de afbraak van deze verbinding.

In de oude pluim lijken de isotopen gegevens van Cis wel betrouwbaar, maar gezien de onzekerheden over de situatie in de bronzone en de complexe situatie, is ook van deze gegevens de beoordeling gemaakt dat ze niet geschikt zijn als basis voor conclusies over het gedrag van Cis.

Voor VC bleek alleen in de bronzone isotopen analyse mogelijk. Hoewel ook hier bij één monster met een hoge concentratie geen betrouwbare analyse mogelijk was, is het beeld wel eenduidig. Er duidelijc treedt duidelijc geen sterke aanrijking van ^{13}C in VC op, zodat significante verdere afbraak van VC kan worden uitgesloten. Dit komt goed overeen met wat verwacht kan worden op basis van het bestaande beeld van de situatie in het brongebied: hoge concentraties VC komen alleen voor in sterker anaërobe zones. Oxidatieve afbraak van VC is onder dergelijc condities onwaarschijnlijc en uit de relatief lage etheenconcentraties blijkt dat verdere reductieve dechlorering slechts beperkt optreedt. Op basis van de concentratie aan VC in het monster uit pb 6206, werd vooraf verwacht dat ^{13}C -analyse van VC mogelijk zou zijn. Dit bleek helaas niet het geval, zodat er geen gegevens zijn verkregen over eventuele oxidatieve afbraak van VC in het licht anaërobe grondwater in de pluim.

4 Conclusies

4.1 Locatiespecifieke conclusies

Bij de CKW-verontreiniging bij de demonstratielocatie Deventer is sprake van een complexe situatie doordat er zowel chloorethenen (Tri) als chloorethanen (111TCA) voorkomen, doordat de condities voor CKW-afbraak in de bron duidelijk anders zijn dan in de pluim en doordat er langdurig grondwater is onttrokken in de bronzone. In de bronzone heersen lokaal redelijk gunstige condities voor natuurlijke reductieve dechlorering van CKW en hier wordt vooral veel Cis en VC aangetroffen. In de pluim heersen vrij slechte condities voor reductieve dechlorering en hier lijkt dit proces niet verder te verlopen.

Als gevolg van de grondwateronttrekking in de bronzone is er sprake van twee gescheiden verontreinigde zones. Stroomafwaarts komt nog een restant van de oorspronkelijke pluim voor waar vooral Tri en Cis worden aangetroffen. In de bronzone en direct stroomafwaarts daarvan bestaat de verontreiniging in hoofdzaak uit Cis en VC. Tussen deze twee zones is een gebied waar het grondwater niet of nauwelijks verontreinigd is.

De resultaten van chemische analyse die in deze studie bevestigen het bovenstaande beeld, waarbij het duidelijker is geworden dat de verontreinigingsconcentraties in de 'oude' pluim afnemen als gevolg van transport met het grondwater. Aan de hand van de resultaten van de koolstofisotopen analyses van Tri is een verklaring gevonden voor het vooraf moeilijk verklaarbare verschil in de samenstelling van de verontreiniging in de bronzone en die in de oude pluim. De resultaten wijzen er sterk op dat zowel in de bron als in de oude pluim sterke afbraak van Tri is opgetreden en dat in de oude pluim de ontstane afbraakproducten (Cis en VC) zijn verdwenen als gevolg van een lagere retardatie van deze stoffen dan Tri en mogelijk als gevolg van oxidatieve afbraak.

Helaas is het door de complexe situatie, door een beperkt aantal geschikte peilbuizen en door de vrij hoge detectielimiet voor ¹³C-analyse van VC niet mogelijk gebleken betrouwbare uitspraken te kunnen doen over het optreden van oxidatieve afbraak van Cis en/of VC in de pluim. Met name in het enige meetpunt in de nieuwe pluim valt op dat de concentratie aan VC lager is dan wordt verwacht op basis van de concentraties in de bronzone. Ondanks een VC-concentratie van 22 µg/L in dit meetpunt bleek het echter niet mogelijk hiervan de isotopensamenstelling te bepalen, zodat geen onderbouwing van eventuele oxidatieve afbraak van VC is verkregen.

4.2 Generieke conclusies

De eerste generieke conclusie die uit dit demonstratieproject kan worden getrokken is dat koolstofisotopen analyse van CKW inzicht kunnen leveren in het stofgedrag van CKW in complexe gevallen. In dit geval kon een verklaring worden gevonden voor een verontreinigingssituatie die vooraf moeilijk verklaarbaar was en bleek dat Tri dat ver stroomafwaarts van de bronzone zonder veel afbraakproducten voorkomt, toch in de bronzone onderhevig is geweest aan sterke afbraak.

Een tweede generieke conclusie is dat resultaten van de koolstofisotopen analyse van CKW kunnen worden verstoord door de aanwezigheid van andere verontreinigingen. In dit geval bleken de resultaten van de isotopen analyse van Cis onvoldoende betrouwbaar om conclusies met betrekking tot de afbraak van deze verbinding te kunnen trekken. Met name in de bron zijn onbetrouwbare en onverklaarbare resultaten voor Cis gevonden. Het lijkt waarschijnlijk dat de aanwezigheid van chloorethanen de isotopen analyse heeft verstoord. Hiervoor zijn ook bij de demonstratielocatie Roermond duidelijke aanwijzingen gevonden. Wanneer er bekend is dat er naast chloorethenen ook chloorethanen aanwezig zijn, moet zorgvuldig worden overwogen of stabiele isotopen analyse wel toepasbaar is. Bij TNO wordt op dit moment nagegaan hoe met deze problematiek moet worden omgegaan.

De resultaten van de koolstofisotopen analyse van VC lijken daarentegen wel betrouwbaar en bevestigen het bestaande beeld met betrekking tot het gedrag van VC in de bronzone. Evenals in andere demonstratieprojecten is de detectielimiet van isotopen analyse van VC een probleem gebleken. Ondanks dat in eerdere projecten wel degelijk betrouwbare analyses van ¹³C in VC bij lage concentraties zijn uitgevoerd, bleek dat in dit geval niet mogelijk. De oorzaak hiervan moet gezocht worden in de opwerkingsmethode die door TNO gebruikt wordt. Hierbij worden zogenaamde twisters gebruikt, staafjes die gecoat zijn met een stof die organische stoffen adsorbeert. Mede aan de hand van de resultaten van dit demonstratieproject heeft TNO de absorptie van VC door twisters nader onderzocht en is de procedure voor monsters waarin de isotopensamenstelling van VC gemeten moet worden aangepast. Desondanks blijft het moeilijk op voorhand een detectielimiet voor isotopen analyse van VC te geven. Als richtlijn kan worden gesteld dat bij een concentratie van 50 µg/l koolstofisotopen analyse van VC in de grote meerderheid van de gevallen toepasbaar is. Afhankelijk van de aan- of afwezigheid van storende factoren is een aanzienlijk lagere detectielimiet, zelfs tot 5 µg/l, haalbaar, maar het is nog onduidelijk wat deze storende factoren zijn.

Bijlage

1

Overzicht analyseresultaten

Demonstratielocatie Deventer: analyseresultaten verontreinigingen

Peilbuis	filterdiepte (m -mv)	111TCA (µg/l)	11DCA (µg/l)	11DCE (µg/l)	Per (µg/l)	Tri (µg/l)	Cis (µg/l)	VC (µg/l)
bronzone								
6402	7,8 - 8,8	330	240	7,4	7,4	14	140	31
6403	6,9 - 7,9	1200	860	28	28	11	3800	2300
6220	7,8 - 9,5	18	17	0,3	0,3	7,8	64	0,41
6406	6 - 7	32	7,4	0,2	0,2	6,4	42	<0.1
800	6 - 7	320	540	3,6	3,6	4,6	420	4300
800	9 - 10	0,9	0,2	<0,1	<0,1	14	2,6	0,11
601	6,0 - 7,0	120	210	7,7	7,7	58	2100	6700
601	14 - 15	<0.1	<0.1	<0,1	<0,1	0,1	2,6	2,6
801	7 - 8	25	7,3	1	0,4	8,4	29	<0.1
801	10 - 11	42	22	0,4	1	12	44	8,5
nieuwe pluim								
6902	10 - 11	0,2	4,5	<0,1	<0,1	1	1,4	0,26
6206	8,5 - 9,5	39	21	2,5	2,5	29	390	22
5210	14 - 15	0,8	10	0,9	0,9	30	370	2,6
oude pluim								
5212	14 - 15	1,1	0,9	1,8	1,8	370	100	<0,6
5212	21 - 22	40	12	2,2	2,2	31	11	<0,1
6002	14 - 15	<0,1	<0.1	1	1	90	28	<0,1
6002	19 - 20	<0,1	0,2	<0,1	<0,1	19	1,2	<0,1
6001	14 - 15	2,1	5,3	2	2	300	62	0,11
6001	19 - 20	1,7	1,6	0,9	0,9	120	9,8	<0,1

Demonstratie locatie Deventer: analyseresultaten algemene parameters en afbraakproducten

Peilbuis	filterdiepte (m -mv)	pH (-)	EC (μ S/cm)	zuurstof (mg/l)	etheen (μ g/l)	ethaan (μ g/l)	methaan (μ g/l)	acetyleen (μ g/l)
bronzone								
6402	7,8 - 8,8	6,6	1014	< 0,1	7,2	<2	75	<2
6403	6,9 - 7,9	6,5	986	< 0,1	210	<2	<2	<2
6220	7,8 - 9,5	6,6	760	< 0,1	<2	<2	2,3	<2
6406	6 - 7	6,6	739	0,8	<2	<2	<2	<2
800	6 - 7	6,6	922	1,1	230	<2	2,9	<2
800	9 - 10	6,8	763	1	<2	<2	3,2	<2
601	6,0 - 7,0	6,6	836	< 0,1	190	<2	<2	<2
601	14 - 15	6,8	887	< 0,1	<2	<2	53	<2
801	7 - 8	6,9	869	5,2	<2	<2	<2	<2
801	10 - 11	6,7	825	< 0,1	<2	<2	3,3	<2
nieuwe pluim								
6902	10 - 11	6,8	728	< 0,1	<2	<2	3,6	<2
6206	8,5 - 9,5	6,9	810	< 0,1	<2	<2	<2	<2
5210	14 - 15	7	884	< 0,1	<2	<2	24	<2
oude pluim								
5212	14 - 15	6,8	719	< 0,1	<2	<2	240	<2
5212	21 - 22	6,7	870	< 0,1	<2	<2	390	<2
6002	14 - 15	6,9	1217	< 0,1	<2	<2	81	<2
6002	19 - 20	6,8	963	0,8	<2	<2	580	<2
6001	14 - 15	6,9	817	< 0,1	<2	<2	12	<2
6001	19 - 20	6,8	838	< 0,1	<2	<2	2,2	<2