
SKB-project 6416
Nieuwe processen achterNA

Demonstratielocatie Geleen

18 februari 2008

Verantwoording

Titel	Nieuwe processen achterNA – Demonstratielocatie Geleen
Opdrachtgever	SKB
Projectleider	Frank Volkering
Auteur(s)	Frank Volkering
Uitvoering meet- en inspectiewerk	Luc Pantsers
Projectnummer	4426268
Aantal pagina's	20 (exclusief bijlagen)
Datum	18 februari 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

Inhoud

Verantwoording en colofon	3
1 Inleiding.....	5
1.1 Achtergrond SKB-project.....	5
1.2 Conceptueel model locatie Geleen	6
2 Werkzaamheden	9
3 Resultaten en discussie	11
3.1 Condities voor afbraak	11
3.2 Verontreinigingssituatie	12
3.3 Isotopen analyses	13
3.3.1 Achtergrond.....	13
3.3.2 Isotopen gegevens Geleen	14
4 Conclusies	18
4.1 Locatiespecifieke conclusies	18
4.2 Generieke conclusies	18
Bijlage(n)	
1. Resultaten chemische analyses	

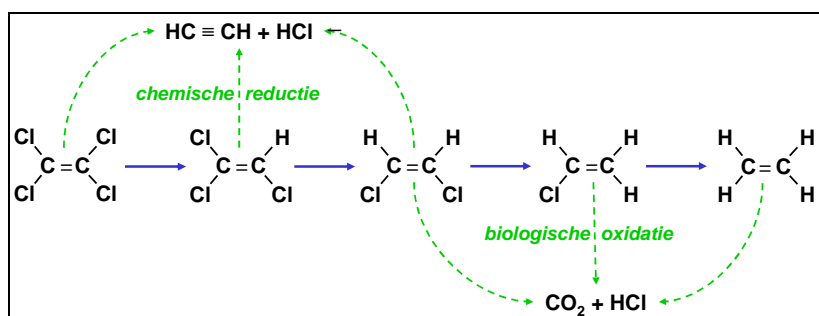
1 Inleiding

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 met verschillende karakteristieken onderzocht. Dit rapport beschrijft de resultaten van de demonstratielocatie Geleen.

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 uitgangproducten, 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 anaërobe 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.

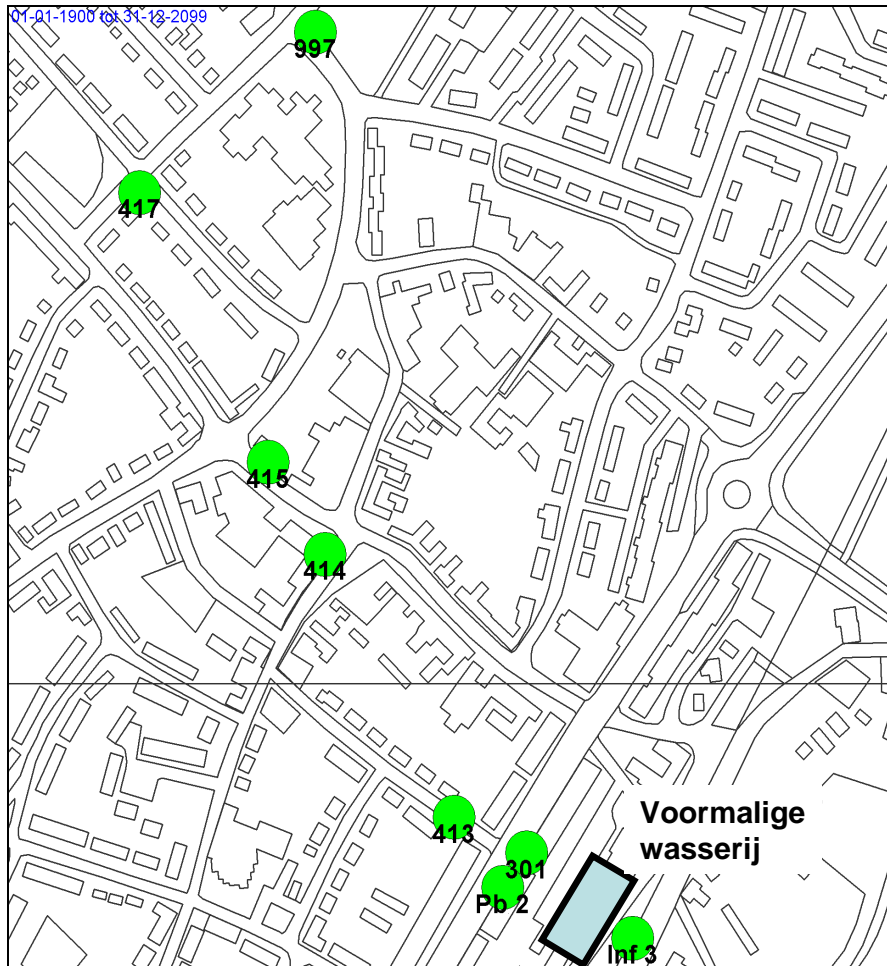
In 2006 is het SKB-project “Nieuwe processen achterNA” van start gegaan waarin een toolbox wordt ontwikkeld om de nieuwe NA-processen aan te tonen. De belangrijkste methode die is onderzocht, is stabiele koolstofisotopen analyse, een nog relatief onbekende methode die echter

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 Geleen.

1.2 Conceptueel model locatie Geleen

De locatie Geleen betreft een omvangrijke CKW-verontreiniging veroorzaakt door de activiteiten van een chemische wasserij. De figuur hieronder geeft een bovenaanzicht van de locatie met de in het kader van dit project onderzochte peilbuizen.



Figuur 1.2 Bovenaanzicht demonstratielocatie

De lokale bodemopbouw is schematisch weergegeven in de onderstaande tabel.

omschrijving	globale diepte (m +NAP)	Samenstelling
deklaag	55 tot 48	löss/lemig, zeer fijn zand met grindlagen
1 ^e watervoerende pakket	48 tot 35	grof zand/grind met plaatselijk leemlenzen
2 ^e watervoerende pakket	35 tot -22/-42	fijn tot matig grof zand

Het maaiveld loopt op in noordwestelijke richting. Nabij de bronzone (Inf 3) bevindt het maaiveld zich op ca. 56 m +NAP; bij pb 997 ca 560 m stroomafwaarts is dat 59 m +NAP. De grondwaterstand is circa 5/7 m –mv in de bronzone. In het grootste deel van de pluim is sprake van een infiltratie situatie; mogelijk is aan het front van de pluim sprake van lichte kwel van het 2^e WVP naar het 1^e WVP. De grondwaterstroming is noordwestelijk gericht en de horizontale stromingsnelheid in het 2^e WVP is geschat op 0,5 m/d. In de grindige lagen is waarschijnlijk sprake van snellere stroming.

De verontreiniging is ontstaan in de periode 1955-1981, waarna de wasserij gesloopt is. Lekkage van Per heeft geleid tot een zeer omvangrijke grondwaterverontreiniging. In 1997 is een gedeeltelijke ontgraving van de bronzone uitgevoerd, tot een maximale diepte van 3 m –mv. Tevens is een bodemluchtonttrekking geïnstalleerd om uitdampingsrisico's tegen te gaan. Voor beheersing van het grondwater is een aantal onttrekkings- en infiltratieputten aangebracht, maar de beheersing is nooit opgestart.

De beschikbare onderzoeksresultaten dateren uit de periode 1996-2000. In de bronzone zijn voorafgaand aan de ontgraving van de bronzone onderin de deklaag Per concentraties tot 95.000 µg/l aangetroffen, hetgeen bewijs vormt voor de aanwezigheid van puur product. In 2000, drie jaar na de sanering, worden in Inf 2, direct stroomafwaarts van de bron, nog steeds CKW-concentraties aangetroffen die duidelijk wijzen op de aanwezigheid van puur product.

Verder stroomafwaarts in het grondwater komen Per, Tri en Cis voor. VC wordt doorgaans in concentraties < 1 µg/L aangetroffen; op enkele plaatsen direct stroomafwaarts van de bronzone is wel een significante VC-concentratie gemeten. De lengte van de verontreinigingspluim wordt geschat op 3 km; de maximale diepte waarop verontreiniging is aangetroffen is 27 m -mv op ca. 50 m stroomafwaarts van de bronzone; hier was nog sprake van overschrijding van de I-waarde voor Per, Tri en Cis.

2 Werkzaamheden

De veldwerkzaamheden die in het kader van het SKB-project zijn uitgevoerd, bestonden uit een inventarisatie van de beschikbare peilbuizen, gevolgd door bemonstering van grondwater en uitvoering van veldmeting van stijghoogte, pH, EC en zuurstofgehalten bij 16 peilbuizen. De overige peilbuizen op de locatie konden niet worden teruggevonden.

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

- CKW en afbraakproducten
- Screening op vluchtige stoffen, inclusief acetyleen
- Redoxparameters nitraat, Fe(II), sulfaat, methaan, DOC

Bij het laboratorium van TNO Ruimte en Ondergrond in Utrecht is op 12 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. De resultaten zijn deels gemodelleerd aan de VU met behulp van een stoftransportmodel dat is ontwikkeld om afbraak van CKW en de bijbehorende isotopenfractionering te beschrijven.

3 Resultaten en discussie

3.1 Conditie voor afbraak

Voorafgaand aan deze studie was in 2000 al een onderzoek naar de condities voor natuurlijke afbraak gedaan. Hierin zijn analyse uitgevoerd van de redoxparameters nitraat, Fe(II) Mn(IV), sulfaat en DOC. Zuurstof is wel gemeten, maar de resultaten zijn niet achterhaald. Uit deze gegevens komt het beeld naar voren van een arme bodem met lage DOC-gehalten en matig anaëroob grondwater, waarin ijzerreductie het dominante redoxproces is.

De analyseresultaten van de redoxparameters uit 2007 zijn opgenomen in bijlage 1. Op basis daarvan komt een beeld naar voren dat afwijkt van dat van 2000. In de meeste peilbuizen is hetzij zuurstof, hetzij nitraat aangetroffen. De anaërobe omzettingsproducten Fe(II) en methaan zijn niet of in zeer lage concentraties aanwezig. Hieruit blijkt duidelijk dat het grondwater aëroob of hoogstens zwak anaëroob (nitraatreducerend) is. De gegevens van zuurstof en nitraat laten geen eenduidig ruimtelijk patroon zien. Er is geen sprake van duidelijke trends in de diepte of in afstand tot de bron. Waarschijnlijk is dit het gevolg van de voorkeursstroming door de goed doorlatende (grindige) bodemlagen. Het water dat door deze lagen stroomt, komt niet of nauwelijks in contact met afbreekbaar organisch materiaal, waardoor zuurstof niet verbruikt wordt. In slechter doorlatende lagen is doorgaans meer organisch materiaal aanwezig, en hier is zuurstof wel verbruikt.

Bij het bovenstaande moet worden opgemerkt dat de bodem een heterogeen systeem is en door plaatselijke afwijkingen van de bodemopbouw kunnen zelfs in aërobe aquifers kleine, sterk anaërobe niches voorkomen. Deze hebben echter doorgaans geen of weinig invloed op het totaalbeeld.

Aërobe en nitraatreducerende condities zijn ongunstig voor natuurlijke afbraak van CKW:

- Per kan alleen onder anaërobe condities worden afgebroken. Wanneer zuurstof aanwezig is, is Per persistent en worden geen lager gechlorideerde afbraakproducten zoals Tri en Cis gevormd. Cis kan onder aërobe condities oxidatief worden omgezet in CO₂, dit lijkt op basis van literatuurgegevens echter geen algemeen voorkomend proces.
- Onder nitraatreducerende condities kan wel reductieve dechlorering van Per optreden, maar het proces stopt dan bij Cis. VC en etheen worden niet gevormd. Omdat nitraat 'concurrereert' met de CKW om de beschikbare elektronendonoren (DOC), verloopt de CKW-afbraak doorgaans langzaam. Er is wetenschappelijke literatuur waarin oxidatieve afbraak van Cis tot CO₂ onder nitraatreducerende condities is beschreven. In het veld is dit tot nu toe nog niet aangetoond (zie ook paragraaf 1.1)

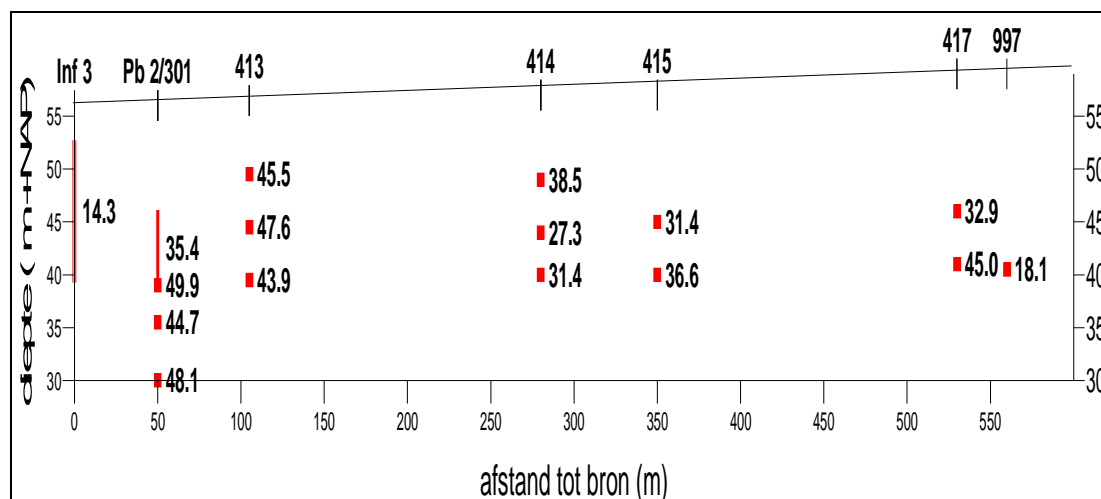
3.2 Verontreinigingssituatie

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 Per, Tri, Cis en VC. In vergelijking met de gegevens uit de periode 1998-2000 lijkt de situatie niet wezenlijk veranderd. De concentraties aan Per zijn gemiddeld iets lager en de concentraties aan Tri en Cis zijn gemiddeld iets hoger, maar er is geen statistisch significant verschil. Etheen en ethaan zijn in concentraties van ca. 5 µg/L aangetroffen in pb 2 en in 413-1. Acetyleen is niet aangetroffen.

Tabel 3.1 Grondwaterconcentraties CKW

meetpunt	diepte (m -mv)	afstand tot bron (m)	Per (µg/l)	Tri (µg/l)	Cis (µg/l)	VC (µg/l)
Inf 3	6 - 18	0	4.600	2.000	630	1,9
Pb 2	16 - 18	50	27	120	11.000	<0,1
301-3	11 - 16	50	81	180	210	<0,1
301-2	19,5 - 21,5	50	27	82	270	9,4
301-1	25 - 27	50	63	72	620	42
413-3	6 - 8	105	21	71	360	<0,1
413-2	11 - 13	105	21	96	760	7,6
413-1	16 - 18	105	200	600	2.000	9,1
414-3	7 - 9	280	160	280	550	0,87
414-2	12 - 14	280	490	250	360	0,73
414-1	16 - 18	280	360	230	410	0,67
415-2	11 - 13	350	300	180	340	<0,1
415-1	16 - 18	350	130	130	290	0,15
417-2	12 - 14	530	360	440	550	0,66
417-1	17 - 19	530	3,4	88	270	0,48
997	17,5 - 19,5	560	15	5,2	3,7	0,15

In de bronzone treedt beperkte omzetting van Per tot Tri en Cis op. In de pluim is over het algemeen sterkere omzetting tot Cis opgetreden, maar verdere omzetting tot VC treedt niet in significante mate op. Opvallend is dat de mate van omzetting niet toeneemt met de afstand tot de bronzone. Dit is goed te zien in figuur 3.1, die een schematische dwarsdoorsnede van de pluim geeft waarin de dechloreringsgraad van Per is weergegeven. Dit is een getal dat aangeeft in hoeverre alle chlooratomen van Per zijn afgesplitst. Uitsluitend Per = 0% dechlorering; uitsluitend etheen/ethaan = 100% dechlorering. Wanneer er sprake is van stagnatie bij Cis komt de dechloreringsgraad niet boven de 50%.



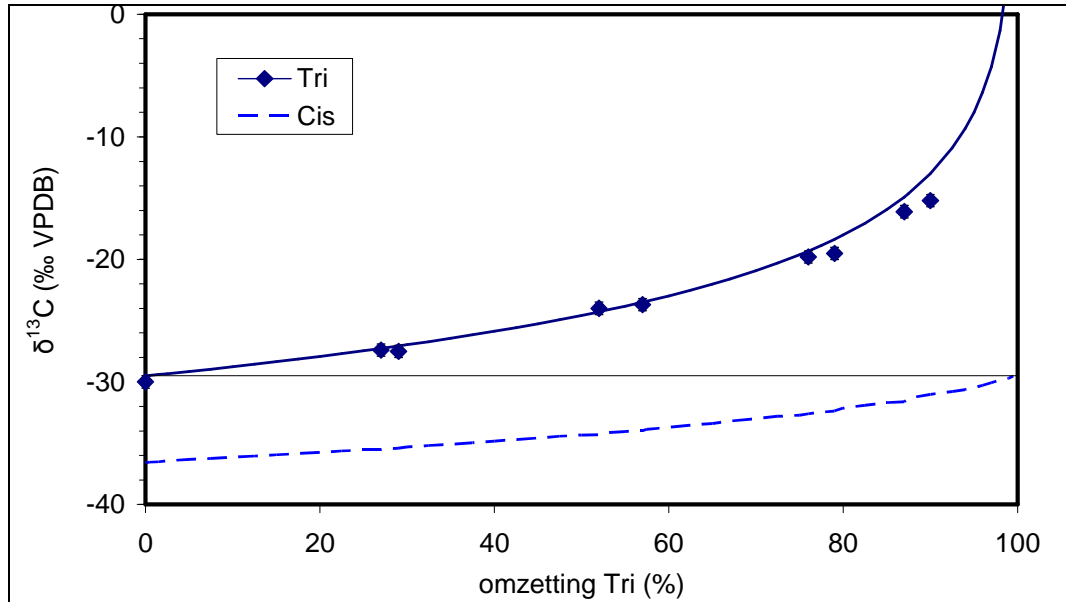
Figuur 3.1 Zijaanzicht van de pluim met filters en dechloreringsgraad Per

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 en is in figuur 3.2 hieronder weergegeven 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 ¹³C-gehalte van Tri en Cis als functie van de mate van omzetting van Tri met een initiële δ¹³C-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 Geleen

De resultaten van de ¹³C-analyses van Per, Tri en Cis zijn gegeven in Tabel 3.2 hieronder. Omdat er geen peilbuis is teruggevonden in de bronzone met zeer hoge concentraties, kan niet direct worden vastgesteld wat het ¹³C-gehalte van het oorspronkelijke Per was. Het is echter wel mogelijk om hiervan een gefundeerde schatting te maken op basis van de resultaten van Inf 23 en pb 2. In pb 2 is vrijwel alle Per omgezet in Cis. Zoals is te zien in het voorbeeld in figuur 3.2 heeft het omzettingproduct dan dezelfde isotopensamenstelling als de uitgangsstof, in dit geval dus -19,4‰. In Inf 3 is beperkte omzetting van Per opgetreden. Wanneer het gemeten ¹³C-gehalte met gebruik van fractioneringsfactoren uit de literatuur wordt gecorrigeerd, wordt een initiële δ¹³C-waarde voor Per van -19,6‰. Op basis van deze gegevens is uitgegaan van Per met een oorspronkelijke δ¹³C-waarde van -19,5‰ VPDB. Opgemerkt moet worden dat dit een vrij hoge waarde is. Volgens literatuurbronnen heeft industrieel geproduceerd Per een δ¹³C-waarde variërend van ca. -20 tot -35‰.

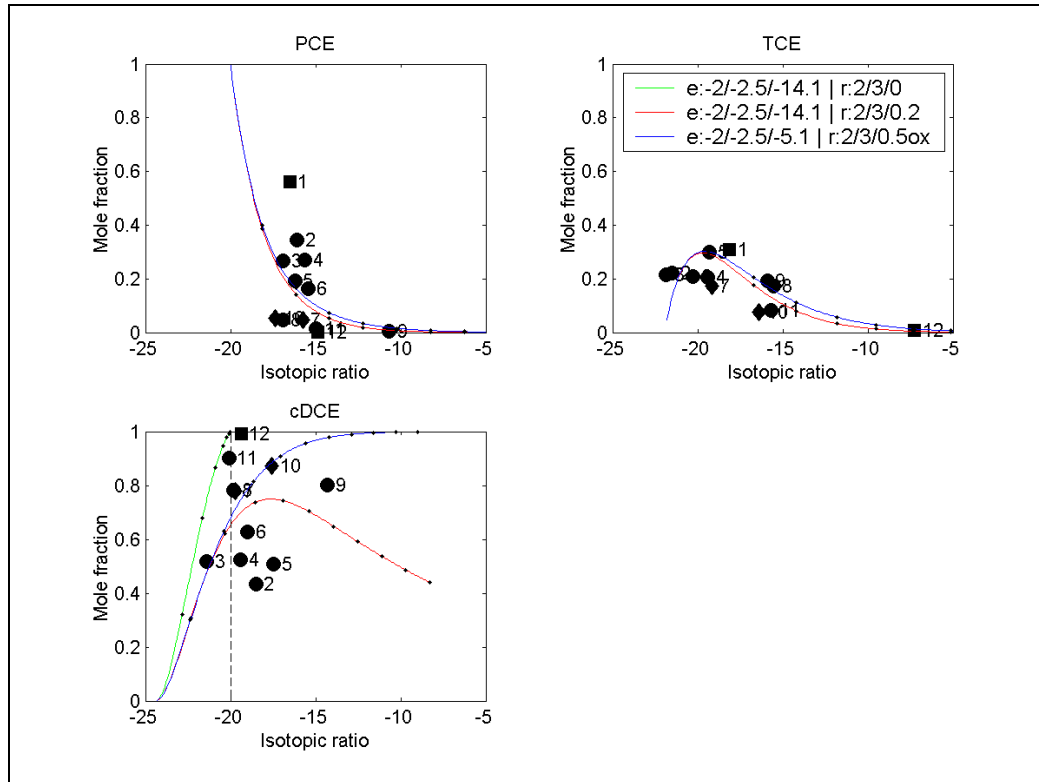
Tabel 3.2 Concentraties en stabiele-koolstofisotopensamenstelling van Per, Tri en Cis

Meet punt	VU-code	afstand tot bron (m)	Per		Tri		Cis	
			conc. (µg/l)	δ ¹³ C (‰ VPDB)	conc. (µg/l)	δ ¹³ C (‰ VPDB)	conc. (µg/l)	δ ¹³ C (‰ VPDB)
Inf 3	1	0	4.600	-16,5	2.000	-18,1	630	
Pb 2	12	50	27	-14,9*	120	-7,3*	11.000	-19,4
301-3		50	81		180		210	
301-2	7	50	27	-15,8*	82	-19,2	270	-19,7
301-1	10	50	63	-17,4	72	-16,4*	620	-17,6
413-3		105	21		71		360	
413-2	8	105	21	-15,0	96	-15,7	760	-20,1
413-1	11	105	200	-16,9	600	-15,5	2.000	-19,8
414-3		280	160		280		550	
414-2	2	280	490	-16,1	250	-21,5	360	-18,5
414-1	3	280	360	-16,9	230	-21,8	410	-21,4
415-2	4	350	300	-15,7	180	-19,4	340	-19,4*
415-1	6	350	130	-15,4	130	-20,3	290	-19,0*
417-2	5	530	360	-16,2	440	-19,3	550	-17,5
417-1	9	530	3,4	-10,7*	88	-15,9	270	-14,3
997		560	15		5,2		3,7	

* deze resultaten zijn door TNO op basis van de chromatogrammen als matig betrouwbaar beoordeeld en worden als indicatief beschouwd.

De isotopen gegevens zijn met het aan de VU ontwikkelde transportmodel doorgerekend. De resultaten hiervan zijn weergegeven in Figuur 3.3. De grafieken in deze figuur zijn niet eenvoudig te begrijpen, daarom volgt hieronder een toelichting

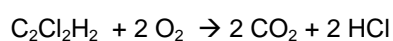
De gegevens van Per (PCE) en Tri (TCE) zijn beschreven uitgaande van reductieve dechlorering (Per → Tri → Cis). Om de resultaten te kunnen verklaren zijn lage afbraaksnelheden en fractioneringsfactoren gehanteerd. Voor Cis zijn drie verschillende scenario's doorgerekend; deze zijn te zien in de onderste van de drie grafieken in de figuur. In het eerste scenario (groene lijn) treedt geen afbraak van Cis op; in het tweede scenario (rode lijn) is uitgegaan van langzame reductieve omzetting van Cis tot VC en in het derde scenario (blauwe lijn) is uitgegaan van oxidatieve biologische omzetting van Cis.



Figuur 3.3 Modelling van concentraties en isotopenfractionering voor Per (PCE), Tri (TCE) en Cis (cDCE). Symbolen geven de meetwaarden, nummers komen overeen met VU-codes in tabel 3.2. Lijnen geven modelresultaten met verschillende scenario's. Groen: geen afbraak Cis. Rood: langzame reductieve dechlorering van Cis. Blauw: lanngzame oxidatieve afbraak van Cis. Zie tekst voor verdere toelichting

Hoewel de resultaten van de modellering niet eenduidig zijn, is wel duidelijk te zien dat in meerdere meetpunten de isotopenratio van Cis hoger is dan kan worden verklaard met een scenario zonder afbraak van Cis. Met name in de meetpunten 5, 9 en 10 heeft Cis een duidelijk hogere (minder negatieve) $\delta^{13}\text{C}$ -waarde heeft dan wat is aangenomen voor het uitgangspunt (Per).. Hoewel er enige onzekerheid is over de isotopensamenstelling van het oorspronkelijke Per, zijn de gemeten waarden van -14,3 en -17,5‰ aanzienlijk hoger dan de range die voor Per wordt aangehouden (-35 tot -20‰).

Aangezien reductieve dechlorering van Cis naar VC overduidelijk niet optreedt op deze locatie, is dit een aanwijzing voor het optreden van biologische oxidatieve afbraak van Cis. Gezien de redoxcondities zou het hier dan vrijwel zeker gaan om aërobe oxidatieve afbraak:



Deze aërobe afbraak is een proces dat, in tegenstelling tot anaërobe oxidatie afbraak, in meerdere wetenschappelijke studies is aangetoond.

Om definitief bewijs te krijgen dat de waargenomen fractionering van Cis significant is, is het noodzakelijk verder stoomafwaarts koolstofisotopen analyse op Cis uit te voeren. Doordat in het betreffende gebied een nieuwe woonwijk is gebouwd, zijn de bestaande peilbuizen echter allemaal verdwenen. Daarnaast is het aan te bevelen een aantal isotopen analyses in de bronzone uit te voeren om een betere onderbouwing van de isotopensamenstelling van het oorspronkelijke Per te verkrijgen.

4 Conclusies

4.1 Locatiespecifieke conclusies

In het grondwater van de demonstratielocatie Geleen bevindt zich een omvangrijke verontreiniging met CKW. Uit resultaten van de analyses op CKW, afbraakproducten en redoxparameters blijkt duidelijk dat er in het grondwater ongunstige condities voor natuurlijke afbraak van CKW. Het grondwater is deels aëroob; in het anaërobe deel heersen nitraatreducerende condities.

In deze studie is aanvullend onderzoek gedaan om het optreden van andere natuurlijke afbraakprocessen voor de CKW-verontreiniging in het grondwater te onderzoeken. Hierbij zijn naast de standaardmatige analyse op CKW en afbraakproducten van biologische dechlorering op een deel van de monsters de volgende analyses uitgevoerd:

- GC-MS screening op alternatieve afbraakproducten
- Componentspecifieke stabiele koolstof isotopen analyse op de aanwezige CKW

Naast biologische reductie kan er onder anaërobe condities ook chemische reductie van Per, Tri en Cis optreden. In het grondwater zijn geen vluchtige tussenproducten zoals acetyleen gedetecteerd die erop wijzen dat chemische reductie in dit geval een significante rol speelt. Ook etheen, het voornaamste eindproduct van chemische reductie, is niet in het grondwater aangetroffen.

De uitgevoerde stabiele koolstofisotopen analyses bevestigen in grote lijnen het beeld van een verontreinigingspluim waarin langzame reductieve dechlorering van Per en Tri naar Cis optreedt. In de twee meest stroomafwaartse peilbuizen waar CKW in voldoende hoge concentratie voor koolstofisotopen analyse aanwezig waren, was het aanwezige Cis duidelijk sterker aangerijkt aan ¹³C dan op basis van de modellering werd verwacht. Mogelijk is hier sprake van aërobe oxidatieve afbraak van Cis. Om hiervoor definitief bewijs te krijgen is het noodzakelijk verder stroomafwaarts koolstofisotopen analyse op Cis uit te voeren. Doordat in het betreffende gebied een nieuwe woonwijk is gebouwd, zijn de bestaande peilbuizen echter allemaal verdwenen. Daarnaast is het aan te bevelen een aantal isotopen analyses in de bronzone uit te voeren om een betere onderbouwing van de isotopensamenstelling van het oorspronkelijke Per te verkrijgen.

4.2 Generieke conclusies

De situatie in Geleen is typisch voor een bodem met matig tot slechte condities voor afbraak; een situatie die in Limburg, maar ook in andere delen van Nederland met arme bodems regelmatig voorkomt. In de bronzone heersen sterke anaërobe condities dan in de pluim, mogelijk doordat naast CKW ook andere goed afbreekbare organische stoffen in de bodem zijn gekomen. Daarbij kan worden gedacht aan stoffen die zijn opgelost in de gebruikte CKW (olie, vetten, eiwitten) of aan stoffen die met de CKW uit een lekkend riool zijn gestroomd. Als gevolg van de sterker anaërobe condities treedt in de bronzone afbraak van Per/Tri tot Cis of zelfs VC/etheen op. Meer stroomafwaarts in de pluim is dit effect uitgewerkt en heersen aërobe of matig anaërobe condities, waardoor de reductieve dechlorering afbraak niet of slechts langzaam verloopt en stagneert bij Cis.

Dit is een typisch geval waarbij het optreden van andere NA-processen dan reductieve dechlorering van groot belang is. Wanneer slechts omzetting tot Cis optreedt, is het effect van natuurlijke afbraak op de verontreiniging zelfs ongunstig: het uitgangspunt (Per of Tri) wordt namelijk omgezet in een mobieler en meer toxische verbinding.

Stabiele koolstofisotopen analyse heeft in deze studie aanwijzingen voor het optreden van een alternatief NA-proces opgeleverd. De gevonden aanrijking aan ^{13}C in Cis in de twee meest stroomafwaartse meetpunten wijst op het optreden van een dergelijk proces, in dit geval vrijwel zeker aërobe biologische oxidatie. In tegenstelling tot anaërobe oxidatie is aërobe oxidatie van Cis een proces dat in meerdere wetenschappelijke publicaties is beschreven. Dat Cis echter niet eenvoudig biologisch afbreekbaar is onder aërobe condities blijkt uit de studie van Coleman et al. (Applied & Environmental Microbiology 68(6): 2726-2730), waarin slechts in twee van de 18 onderzochte veldmonsters bewijs voor aërobe afbraak van Cis werd gevonden.

Voor zover bekend zijn er nog niet eerder aanwijzingen voor oxidatie van Cis in het veld gevonden. Doorslaggevend bewijs voor oxidatie van Cis is echter ook in deze studie niet verkregen omdat de ^{13}C -aanrijking slechts werd gevonden in de twee meest stroomafwaartse meetpunten en verder stroomafwaarts in de pluim geen peilbuizen beschikbaar waren. Daarnaast kan koolstof isotopen analyse wel worden gebruikt om aan te tonen of er afbraak optreedt, maar wanneer het als enige techniek wordt toegepast levert het geen bewijs over het soort afbraak. De generieke conclusie is dus dat er een duidelijke aanwijzing is gevonden dat er in de pluim in Geleen een alternatief NA-proces voor Cis optreedt, maar dat verder onderzoek (meer meetpunten stroomafwaarts, andere isotopen analyses) nodig is om definitief bewijs op te leveren.

Bijlage

1

Resultaten chemische analyses

Analyseresultaten CKW en afbraakproducten in grondwater

meetpunt	diepte	locatie	Per (µg/l)	Tri (µg/l)	Cis (µg/l)	VC (µg/l)	etheen (µg/l)	ethaan (µg/l)	acetyleen (µg/l)
inf 3	6 - 18	bron	4.600	2.000	630	1,9	<2	<2	<2
301-3	11 - 16	nabij bron	81	180	210	0	<2	<2	<2
301-2	19,5 - 21,5	nabij bron	27	82	270	9,4	<2	<2	<2
pb 2	16 - 18	nabij bron	27	120	11.000	0	6	6	<2
301-1	25 - 27	pluim	63	72	620	42	<2	<2	<2
413-3	6 - 8	pluim	21	71	360	0	<2	<2	<2
413-2	11 - 13	pluim	21	96	760	7,6	<2	<2	<2
413-1	16 - 18	pluim	200	600	2.000	9,1	<2	5	<2
414-3	7 - 9	pluim	160	280	550	0,87	<2	<2	<2
414-2	12 - 14	pluim	490	250	360	0,73	<2	<2	<2
414-1	16 - 18	pluim	360	230	410	0,67	<2	<2	<2
415-2	11 - 13	pluim	300	180	340	0	<2	<2	<2
415-1	16 - 18	pluim	130	130	290	0,15	<2	<2	<2
417-2	12 - 14	pluim	360	440	550	0,66	<2	<2	<2
417-1	17 - 19	pluim	3	88	270	0,48	<2	<2	<2
997	17,5 - 19,5	pluim	15	5,2	3,7	0,15	<2	<2	<2

Analyseresultaten algemene parameters en redoxparameters in grondwater

meetpunt	diepte	locatie	ORP (mv)	pH (-)	zuurstof (mg/l)	nitraat (mg/l)	Fe(II) (mg/l)	sulfaat (mg/l)	methaan (mg/l)	DOC (mg/l)
inf 3	6 - 18	bron	312	7,1	2,9	13,3	<0.1	54	0	3,9
301-3	11 - 16	nabij bron	-	7,3	-	-	-	-	0	-
301-2	19,5 - 21,5	nabij bron	-	7,0	-	-	-	-	0,79	-
pb 2	16 - 18	nabij bron	234	7,4	1,9	0,7	<0.1	28	0,96	5,1
301-1	25 - 27	pluim	358	7,0	0,9	1,5	<0.1	96	0,65	4,1
413-3	6 - 8	pluim	431	6,0	2,3	3,9	<0.1	2,5	0,004	0,44
413-2	11 - 13	pluim	184	6,9	3,0	-	-	-	0,039	-
413-1	16 - 18	pluim	203	7,1	3,1	8,4	<0.1	91	0,53	6,7
414-3	7 - 9	pluim	306	7,3	0,4	38,1	<0.1	78	0,028	4,1
414-2	12 - 14	pluim	265	7,3	0,4	0,0	<0.1	65	0,028	5,1
414-1	16 - 18	pluim	305	7,1	0,8	3,1	0,16	92	0,007	3,7
415-2	11 - 13	pluim	-	6,9	-	-	-	-	0,011	-
415-1	16 - 18	pluim	-	7,2	-	-	-	-	0	-
417-2	12 - 14	pluim	-	6,9	-	-	-	-	0	-
417-1	17 - 19	pluim	-	6,9	-	-	-	-	0,02	-
997	17,5 - 19,5	pluim	330	7,1	1,9	18,2	<0.1	110	0	4,6