
SKB-project 6416
Nieuwe processen achterNA

Demonstratielocatie Venlo

26 februari 2008

Verantwoording

Titel	Nieuwe processen achterNA – Demonstratielocatie Venlo
Opdrachtgever	SKB
Projectleider	Frank Volkering
Auteur(s)	Frank Volkering
Uitvoering meet- en inspectiewerk	Nicky Bonants
Projectnummer	4426268
Aantal pagina's	15 (exclusief bijlagen)
Datum	26 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 Venlo.....	6
2 Werkzaamheden	7
3 Resultaten en discussie	9
3.1 Conditie voor afbraak	9
3.2 CKW en afbraakproducten.....	10
3.3 Isotopen analyses	11
3.3.1 Achtergrond.....	11
3.3.2 Isotopen gegevens Venlo.....	12
4 Conclusies	14
4.1 Locatiespecifieke conclusies.....	14
4.2 Generieke conclusies.....	14

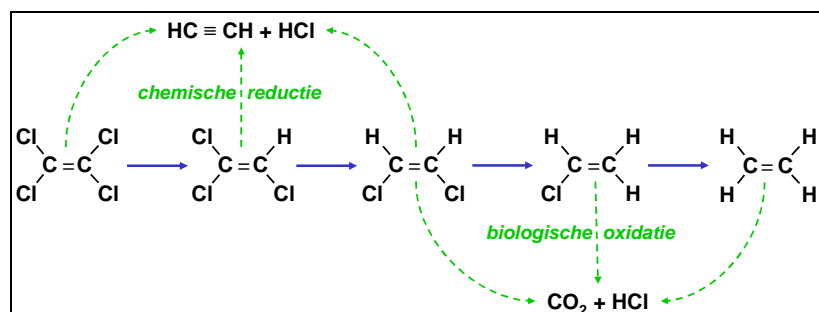
1 Inleiding

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 Venlo.

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 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

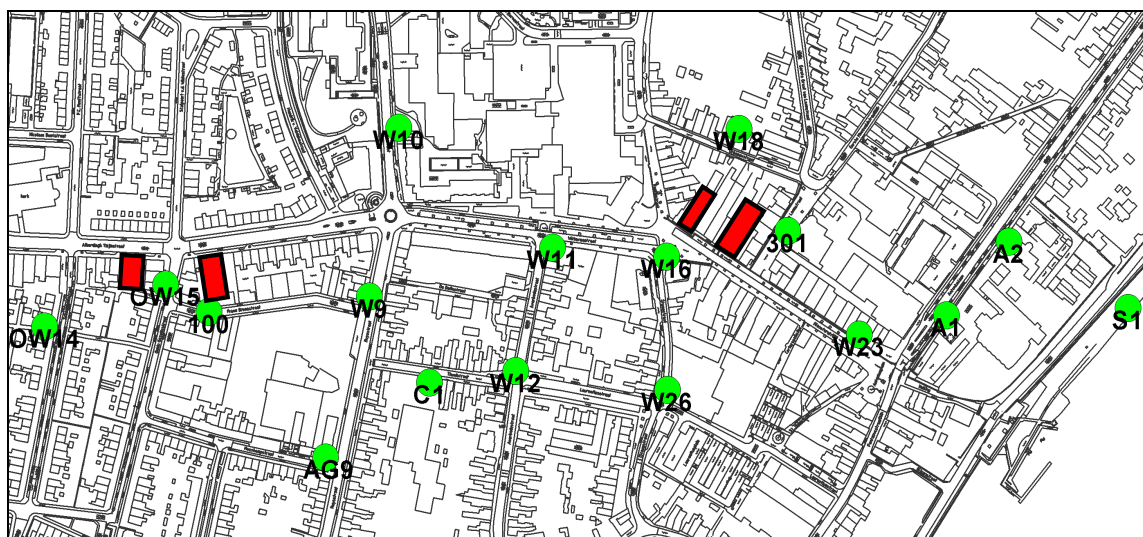
Het feit dat processen theoretisch kunnen optreden wil niet zeggen dat ze een significante rol spelen onder natuurlijke condities. Toch wordt er regelmatig gespeculeerd over het optreden van alternatieve NA-mechanismen, bv. wanneer blijkt dat een *Cis*-pluim kleiner is dan verwacht op basis van modellering.

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 Venlo.

1.2 Conceptueel model locatie Venlo

De locatie Venlo betreft een omvangrijke CKW-verontreiniging veroorzaakt door de activiteiten van vier voormalige chemische wasserijen. De figuur hieronder geeft een bovenaanzicht van de locatie met de bronlocaties en de in het kader van dit project onderzochte peilbuizen.



Figuur 1.2 Boven-aanzicht demonstratielocatie. In rood zijn de locaties van de vier voormalige wasserijen weergegeven

Het maaiveld bevindt zich op een hoogte van circa 17,5 à 21 m +NAP. De lokale bodemopbouw is schematisch weergegeven in de onderstaande tabel.

diepte in m –mv	samenstelling	geohydrologische eenheid
0 – 15	fijne tot matige grove zanden, plaatselijk kleilaagjes	eerste watervoerend pakket
15 – 28	klei met ingeschakelde fijne zanden en bruinkool	scheidende laag

De grondwaterstroming wordt beïnvloed door de drainerende werking van de Maas. De grondwaterstroming in het eerste watervoerend pakket is oostelijk gericht.

2 Werkzaamheden

Als eerste is in het kader van het SKB-project in mei en juni 2007 een inventarisatie van de beschikbare peilbuizen uitgevoerd. Daarbij bleken dermate veel peilbuizen te zijn verdwenen, dat er onvoldoende informatie voor het SKB-project zou kunnen worden verkregen. In het najaar van 2007 zijn nieuwe peilbuizen geplaatst. In de periode van 23 november tot 3 december 2007 heeft bemonstering van grondwater bij 26 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 26 peilbuizen
- Afbraakproducten etheen en ethaan bij 14 peilbuizen
- Screening op vluchtige stoffen, inclusief acetyleen bij 14 peilbuizen
- Redoxparameters nitraat, Fe(II), sulfaat, methaan en DOC bij 15 peilbuizen

Bij het laboratorium van TNO Ruimte en Ondergrond in Utrecht is op 11 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

De analyseresultaten van de redoxparameters zijn samengevat in tabel 3.1 hieronder.

Tabel 3.1 Overzicht redoxparameters november-december 2007

Peilbuis	diepte (m -mv)	zuurstof (mg/l)	nitraat (mg/l)	ijzer (II) (mg/l)	sulfaat (mg/l)	methaan (µg/l)	DOC (mg/l)	pH (-)	EC (µS/cm)
301	4 - 5	0,6	44,3	0,13	88	<2,0	0,84	6,4	620
301	9 - 10	2,1	44,3	<0,10	86	5,9	1,8	6,5	790
A1	6 - 7	0,2	12,8	0,25	140	31	1,1	6,7	730
A1	12 - 13	3,1	66,4	<0,10	140	<2,0	2,6	6,8	1.010
A2	6 - 7	0,2	14,6	<0,10	170	<2,0	1,4	6,7	820
A2	12 - 13	2,5	57,6	<0,10	110	<2,0	1,1	6,6	650
OW15	5,4 - 7,3	-	17	<0,10	70	n.d.	15	5,2	620
S1	6 - 7	4,3	39,9	<0,10	91	10	1,7	7	750
S1	12 - 13	0,2	15,1	<0,10	160	<2,0	1,7	6,7	790
W9	5 - 6	2,7	31,9	<0,10	68	<2,0	1,4	6,1	450
W11	5,5 - 6,5	0,6	42,1	<0,10	120	<2,0	1,2	6	800
W12	5 - 6	0,5	44,3	<0,10	95	<2,0	1,4	6,5	660
W16	5,5 - 6,5	0,6	44,3	<0,10	130	<2,0	1,8	5,9	720
W23	6 - 7	0,4	57,6	<0,10	120	<2,0	1,8	6,8	770
W23	14 - 15	1,0	< 0,2	0,51	150	47	1,2	6,6	850

Het beeld van de situatie in Venlo is typisch voor een arme bodem met weinig organisch stof. In een aanzienlijk deel van de peilbuizen is zuurstof aanwezig in een concentratie ≥ 1 mg/L, wat wijst op aërobe condities. Nitraat is aanwezig in alle peilbuizen uitgezonderd de meeste diepe peilbuis onderin het eerste watervoerende pakket: W23 (14-15). Deze laatste peilbuis is ook de enige waarin een significante hoeveelheid Fe(II) is aangetroffen. Methaan wordt niet of nauwelijks aangetroffen (hoogste concentratie 0,047 mg/l). Het DOC-gehalte van het grondwater is, met één uitzondering, zeer laag.

Hieruit blijkt duidelijk dat het grondwater aëroob of hoogstens zwak anaëroob (nitraatreducerend) is. Pas op grotere diepte, onderin het 1^e wvp, treedt ijzerreductie op. Bij het bovenstaande moet worden opgemerkt dat de bodem een heterogeen systeem is en door plaatselijke afwijkingen van de bodemopbouw kunnen ook in aërobe aquifers 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 gechloroerde afbraakproducten zoals Tri en Cis gevormd.
- 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 elektronendonor (DOC), verloopt de CKW-afbraak doorgaans langzaam.

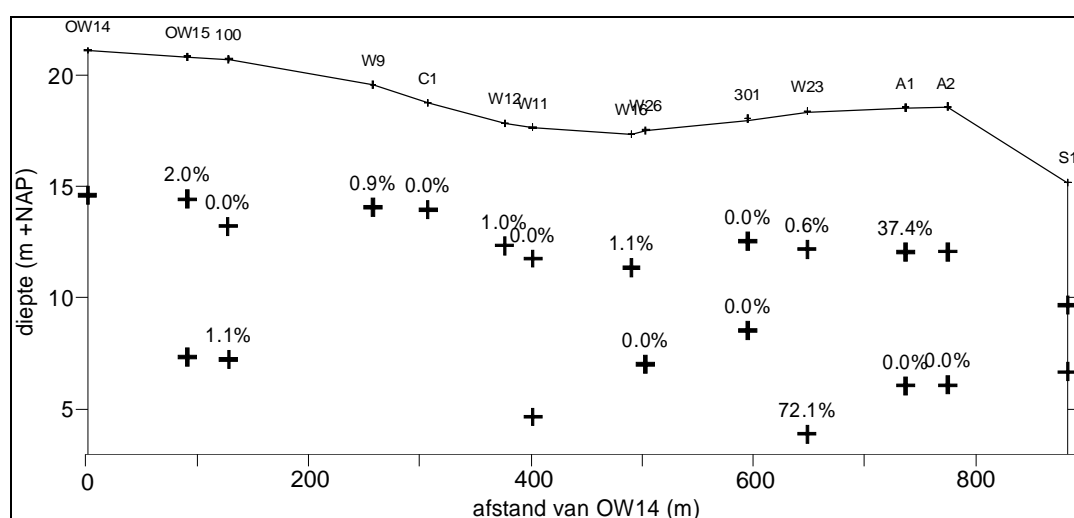
3.2 CKW en afbraakproducten

Tabel 3.2 geeft een overzicht van de resultaten van de uitgevoerde chemisch analyses. De tabel hieronder geeft een overzicht van de gemeten concentraties aan Per, Tri, Cis en VC. Acetyleen, etheen en ethaan zijn niet aangetroffen.

Tabel 3.2 CKW-concentraties in grondwater (november-december 2007)

Peilbuis	diepte (m-mv)	Per ($\mu\text{g/l}$)	Tri ($\mu\text{g/l}$)	Cis ($\mu\text{g/l}$)	VC ($\mu\text{g/l}$)
100	13 - 14	23	0,2	<0,1	<0,10
100	7 - 8	0,9	<0,1	<0,1	<0,10
301	4 - 5	15	<0,1	<0,1	<0,10
301	9 - 10	46	<0,1	<0,1	<0,10
A1	12 - 13	35	<0,1	<0,1	<0,10
A1	6 - 7	4,1	1,5	0,3	<0,10
A2	12 - 13	1,5	<0,1	<0,1	<0,10
A2	6 - 7	0,5	<0,1	<0,1	<0,10
AG09	6,7 - 7,7	0,5	0,2	<0,1	<0,10
C1	4,3 - 5,3	75	<0,1	<0,1	0,11
OW14	5,5 - 7,5	0,2	0,2	<0,1	<0,10
OW15	5,4 - 7,3	200	2	0,93	<0,10
OW15	13 - 14	<0,1	<0,1	<0,1	<0,10
S1	6 - 7	0,4	<0,1	<0,1	<0,10
S1	12 - 13	0,7	<0,1	<0,1	<0,10
W9	5 - 6	1.500	2,4	5,6	<0,60
W10	6 - 7	<0,2	<0,1	<0,1	<0,10
W11	5,5 - 6,5	28	0,1	0,1	<0,10
W11	15,5 - 16,5	0,3	<0,1	<0,1	<0,10
W12	5 - 6	2.000	6,9	6	<0,60
W16	5,5 - 6,5	200	0,6	0,8	<0,10
W18	5,5 - 6,5	0,4	<0,1	<0,1	0,13
W23	14 - 15	2,9	4,8	0,7	<0,10
W23	6 - 7	590	0,8	1,5	<0,60
W25	7 - 8	<0,1	<0,1	<0,1	<0,10
W26	10 - 11	95	<0,1	<0,1	<0,10

Uit de resultaten blijkt duidelijk dat de verontreiniging vrijwel volledig uit Per bestaat. Slechts in twee peilbuizen met een lage CKW-concentratie ($<10 \mu\text{g/l}$) is op basis van de aanwezigheid van afbraakproducten sprake van een significante omzetting van Per. In figuur 3.1 is een schematische dwarsdoorsnede van de verontreiniging gegeven, waarin alle meetpunten op een centrale as zijn geprojecteerd. Op basis van dit beeld lijkt het er op dat het grondwater vrijwel geheel aëroob is.



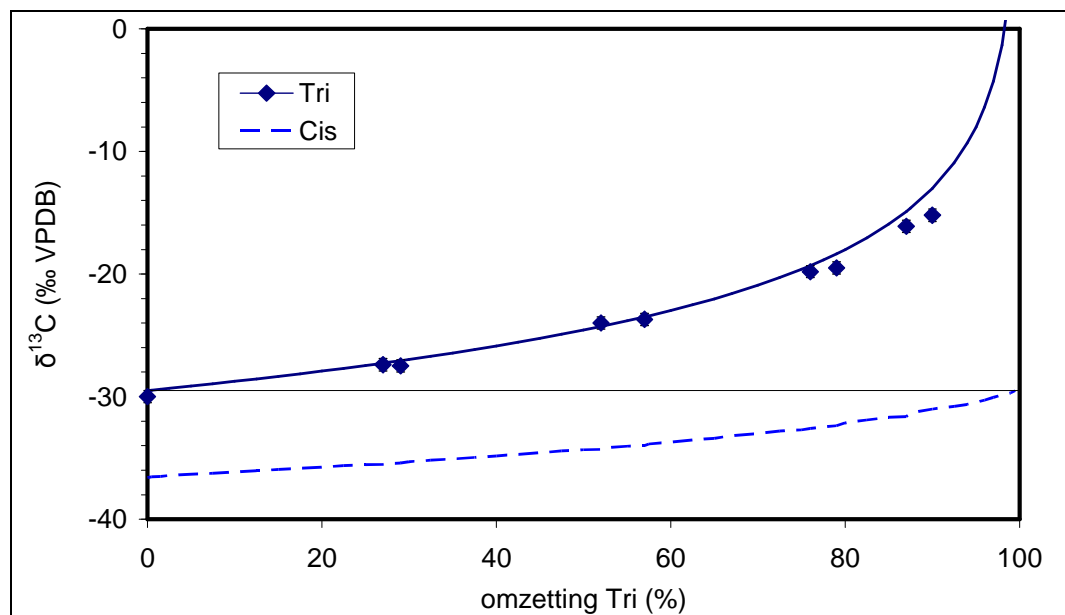
Figuur 3.1 Dwarsdoorsnede van de verontreiniging (niet op schaal) met meetpunten en het bijbehorende afbraakpercentage van Per. Bij meetpunten zonder waarden was de totale concentratie aan CKW $<1 \mu\text{g/L}$.

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 Venlo

In de grondwatermonsters uit Venlo was vrijwel uitsluitend Per aanwezig. Dit is ook de enige component waarvan het mogelijk bleek het ^{13}C -gehalte te bepalen. De resultaten van de isotopen samenstelling van Per en de concentraties aan Per, Tri en Cis zijn gegeven in tabel 3.3.

Tabel 3.3 CKW concentraties en isotopensamenstelling Per

Meetpunt	diepte (m -mv)	Per		Tri concentratie (µg/L)	Cis concentratie (µg/L)
		concentratie (µg/L)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)		
W9	5 – 6	1.500	-22,24	2,4	5,6
W11	5,6 – 6,5	28	-22,91	0,1	0,1
W12	5 – 6	2.000	-21,87	6,9	6,0
W16	5,6 – 6,5	200	-22,82	0,6	0,8
W23	5,6 – 6,5	590	-20,76	0,8	1,5
W23	14 – 15	2,9	-19,24	4,8	0,7
301	4 – 5	15	-23,11	< dl	<dl
301	9 – 10	46	-26,92	< dl	<dl
A1-1	6 – 7	4,1	-21,93	1,5	0,3
A1-2	12 – 13	35,0	-22,92	< dl	<dl
A2-2	12 – 13	1,5	-21,71	< dl	<dl

Het ^{13}C -gehalte van Per is afhankelijk van twee factoren

- het ^{13}C -gehalte van het oorspronkelijke gelecte product. Voor Per kan dit variëren van ca -20 tot -30‰ VPDB
- de mate van afbraak die is opgetreden. Hoe meer afbraak, hoe hoger het ^{13}C -gehalte (zie het voorbeeld voor Tri in figuur 3.2)

Bij de gegevens van de locatie Venlo valt op dat er weinig variatie tussen de verschillende monsters is. In de meeste meetpunten ligt de $\delta^{13}\text{C}$ -waarde van Per tussen -20 en -23‰, zonder dat daarbij sprake is van een duidelijk ruimtelijk patroon. Vooraf was verwacht dat bij een situatie met meerdere bronnen zoals in Venlo het geval is, er meer verschil waarneembaar zou zijn tussen Per afkomstig van de verschillende bronnen. Dit blijkt niet het geval te zijn.

Het enige meetpunt waar Per een ^{13}C -gehalte heeft dat statistisch gezien boven het gemiddelde ($\delta^{13}\text{C} = -22,4\text{‰}$) ligt, is W23(12-13). Dit is ook het enige meetpunt waarin de concentratie aan afbraakproducten (Tri, Cis), wat duidelijke wijst op het optreden van reductieve dechlorering van Per.

Het enige meetpunt waar Per een ^{13}C -gehalte heeft dat significant lager is dan het gemiddelde is 301(9-10). Dit kan niet het gevolg zijn van afbraak, omdat dat juist een verhoging van de $\delta^{13}\text{C}$ -waarde veroorzaakt. Dit is een aanwijzing dat hier Per met een duidelijk afwijkende koolstofisotopensamenstelling is gelect, maar omdat het slechte één meting betreft, is het onvoldoende om hard bewijs hiervoor te vormen.

4 Conclusies

4.1 Locatiespecifieke conclusies

In het grondwater van de demonstratielocatie Venlo bevindt zich een verontreiniging met CKW. Uit resultaten van de analyses op CKW, afbraakproducten en redoxparameters blijkt duidelijk dat er in het grondwater ongunstige condities voor natuurlijke reductieve dechlorering van CKW heersen. Het grondwater is overwegend aëroob en de verontreiniging bestaat vrijwel uitsluitend uit Per. Tri en Cis komen nergens in concentraties > 10 µg/l voor. Slechts in één meetpunt met zeer lage CKW-concentraties onderin het 1^e watervoerend pakket is duidelijk omzetting van Per tot Tri en Cis opgetreden.

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

- GC-MS screening op alternatieve afbraakproducten
- Componentspecifieke stabiele koolstofisotopen 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 rol speelt. Ook etheen, het voornaamste eindproduct van chemische reductie, is niet in het grondwater aangetroffen.

De uitgevoerde stabiele koolstofisotopen analyses bevestigen het beeld van een verontreinigingspluim waarin vrijwel geen afbraak van Per optreedt. Afbraak van een verbinding leidt tot een hoger ¹³C-gehalte in de resterende fractie. Alleen in het bovengenoemde meetpunt waarin duidelijk omzetting van reductieve dechlorering van Per heeft plaatsgevonden, is een significante verhoging van het ¹³C-gehalte gemeten.

Samengevat kan worden gesteld dat natuurlijke afbraak een volkomen verwaarloosbare rol speelt op deze locatie.

4.2 Generieke conclusies

De demonstratielocatie Venlo is een goed voorbeeld van een typische situatie met zeer ongunstige condities voor reductieve dechlorering. Het grondwater is overwegend aëroob en omzetting van Per tot Tri en Cis treedt niet of nauwelijks op.

Ook voor de 'nieuwe'NA-processen lijkt deze situatie echter niet gunstig. Oxidatieve afbraak, hetzij aëroob, hetzij anaëroob, treedt niet op bij Per. Voor wat betreft chemische reductie geldt dat de Fe(II)-mineralen die de reactie veroorzaken, niet te verwachten zijn onder aërobe condities.

De resultaten van het onderzoek bevestigen de bovenstaande verwachting. Er zijn geen afbraakproducten die op het optreden van chemische reductie wijzen aangetroffen. De resultaten van de koolstof isotopen analyses op Per wijzen evenmin op het optreden van alternatieve afbraakprocessen. Hoewel het beeld enigszins vertroebeld wordt door het feit dat er meerdere bronnen zijn, is er vrijwel geen variatie in het ¹³C-gehalte van Per gemeten. Het enige monster waar Per een ¹³C-gehalte heeft dat statistisch gezien boven het gemiddelde ligt is ook het enige monster waarin de concentratie aan afbraakproducten (Tri, Cis) wijst op duidelijke reductieve dechlorering van Per.

Hoewel dit resultaat voor de toepasbaarheid van NA op de locatie negatief is, moet dit als een positief resultaat voor het SKB-project gezien worden. Het toont namelijk aan dat wanneer er geen afbraak van Per optreedt, er ook geen koolstofisotopen fractionering wordt gevonden. Omgekeerd kan dus ook geconcludeerd worden dat het niet optreden van fractionering aantoont dat er geen of weinig natuurlijke afbraak optreedt. Daarbij moet wel in aanmerking worden genomen dat de mate van fractionering afhankelijk is van het type afbraakproces en dat er een exponentiële relatie is tussen het isotopen gehalte en de mate van afbraak. Afhankelijk van het type afbraakproces kan er dus een maximaal percentage afbraak worden berekend waarbij nog geen meetbare fractionering optreedt.