# Samenvatting

*Medio februari 2018 heeft een nieuwe monitoringsronde plaatsgevonden naar de geobiochemische condities in het grondwater onder het bedrijfsterrein van Moba in Barneveld, om zo verder inzicht te krijgen in de ontwikkeling van de ontstane grondwaterverontreiniging met trichloorethaan (1,1,1-TCA).*

*De biologische afbraak van trichloorethaan zet zich door, waardoor met name het afbraakproduct monochloorethaan (CA) nog wordt aangetroffen in zowel de bronzone als de pluimzone. Het gevormde CA wordt biologisch verder omgezet tot het onschadelijke ethaan. De condities in de ondergrond zijn geschikt voor verdere afbraak van CA, al is de hoeveelheid organisch materiaal na de laatste elektronendonorinjectie in de pluimzone tot onder de kritische grens van 20 mg/l gedaald.*

*De concentraties van CA aan de rand van het bedrijventerrein zijn dalende en ethaan neemt hier toe. De micro-organismen die verantwoordelijk lijken voor de afbraak zijn lokaal in hoge concentraties aanwezig, maar niet op alle plaatsen waar de verontreiniging aanwezig is.*

*Aanbevolen wordt om de biologische afbraak die gaande is niet te laten stagneren en om gericht injecties met Nutrolase uit te voeren net stroomafwaarts van de bronzone. De afbraak in een groter deel van de pluim zou kunnen worden gestimuleerd door grondwater van peilbuizen met actieve chloorethaan afbrekende microorganismen te benutten en over te brengen naar andere plekken in de pluim, zodat de verontreiniging zich niet tot over de grens van het bedrijfsterrein verspreidt. Daarnaast wordt aanbevolen om het effect van de maatregelen te blijven volgen middels monitoring van de geobiochemische condities en een grondwater model te gebruiken om de verspreiding in kaart te brengen.*

Uitkomsten monitoring februari/maart 2018 grondwater MOBA Barneveld

# Inleiding

Bij het bedrijfsterrein van MOBA in Barneveld is, zoals beschreven in het rapport ‘Nader- en saneringsonderzoek en beknopt saneringsplan Stationsweg 117, Barneveld’ (TNO, 24 augustus 2006) de bodem verontreinigd met gechloreerde ontvettingsmiddelen, overwegend chloorethanen. Om de bodem te saneren, zijn medio februari 2009 en maart 2016 directe injecties van Nutrolase (protamylasse) als bron van elektronendonor en nutriënten uitgevoerd om de *in situ* afbraak van deze chloorethanen d.m.v. reductieve dechlorering te stimuleren. De beoogde biologische afbraak is inmiddels goed op gang gekomen en deze wordt samen met de verspreiding van de verontreiniging in het grondwater gevolgd door middel van monitoring in de bron- en pluimzone van de verontreiniging.

Deze rapportage geeft een overzicht van een monitoringsronde die eind februari / begin maart 2018 is uitgevoerd door Deltares. Daarbij worden de resultaten van deze laatste monitoringsronde vergeleken met de monitoringsresultaten van voorgaande jaren, op basis waarvan conclusies worden getrokken over de voortgang van de sanering en specifieke aanbevelingen worden gedaan.

# Uitgevoerde werkzaamheden

In de periode van 27 februari t/m 1 maart 2018 heeft Deltares een monitoringronde uitgevoerd aan de Stationsweg 117 te Barneveld. De werkzaamheden omvatten het nemen van grondwatermonsters en aansluitend het uitvoeren van de chemische en biologische analyses in het veld en het eigen laboratorium. Stabiele-isotoop-analyses zijn uitbesteedt aan het daarin gespecialiseerde laboratorium van Hydro-Isotope in Duitsland.

In de bronzone zijn de peilbuizen A , B , C , 36 , 100 , 101 , 103 , en 1000 bemonsterd, en in de pluimzone de peilbuizen F , G , H , I, MF1a , MF1b , MF2bis , MF4a, J, K, L, M en X. Tijdens de bemonstering zijn van de grondwatermonsters de fysisch/chemische parameters temperatuur, geleidbaarheid, redoxpotentiaal, pH, zuurstof- en waterstofconcentratie en kleur ter plekke geanalyseerd. In het laboratorium zijn vervolgens bepaald: opgelost organisch koolstof (DOC), concentratie VOCl, concentraties methaan, etheen en ethaan, anionen, kationen en de hoeveelheid aanwezige *Dehalococcoides* spp. en *Dehalobacter* sp. bacteriën. Daarnaast is op een selectie van 12 peilbuizen die monochloorethaan bleken te bevatten, de 12C/13C isotoopratio bepaald van monochloorethaan.

# Resultaten en discussie

## Organisch materiaal

Orangisch materiaal dat kan fungeren als elektronendonor is vereist voor de benodigde omzetting via reductieve dechlorering. In de bronzone is de concentratie van opgelost organisch materiaal (DOC) in alle peilbuizen voldoende hoog (> 20mg/l DOC) voor reductieve dechlorering, met uitzondering van pb 1000. Wel is de concentratie in nagenoeg elke peilbuis afgenomen ten opzichte van de situatie in 2017. Een hoge DOC-concentraties (472 mg/l) is alleen aangetroffen in pb B (3m), in de overige peilbuizen en dieptes varieert de DOC gehalte van 20 tot 66 mg/l.

In de pluimzone van de verontreiniging is het DOC-gehalte afgenomen sinds 2017 en vrijwel overal onder de kritische grens van 20 mg/l gezakt. In peilbuis K (9m) is de DOC-concentratie 43 mg/l nog wel voldoende, al is deze sinds de vorige monitoringsronde sterk (97%) afgenomen. Ook in peilbuis H is de DOC-concentratie nog voldoende hoog voor reductieve dechlorering (37 mg/l op 11 m, en 276 mg/l op 19m diepte), al is ook daar de concentratie dalende. De DOC concentratie in pb MF4a was tijdens de vorige monitoring vrij hoog (300 mg/l), maar is nu tijdens de huidige monitoring in 2018 gedaald tot 10 mg/l.

Waar in 2017 de invloed van de Nutrolase injectie van 2016 duidelijk aanwezig was in meerdere peilbuizen, is dat effect nu nauwelijks nog zichtbaar. Een aannemelijk verklaring voor de relatief lage DOC-concentratie is verdunning van de Nutrolase in het grondwater, en het gevolg van omzetting door micro-organismen.

## Anionen en Kationen

De concentraties van anionen en kationen geven een beeld van beschikbare elektronenacceptoren, welke reductieve dechlorering kunnen belemmeren. Nitraat is in geen van de peilbuizen aangetroffen en sulfaat slechts in enkele peilbuizen in lage concentraties in de pluimzone. Peilbuis X is hierin een uitzondering, waarbij > 30 mg/l sulfaat wordt gevonden.

Bij de vorige monitoringsronde werd in een aantal peilbuizen verhoogde concentraties van anionen en kationen K+, PO42-, SO42-, Na+ en NH4- aangetroffen. Net als voor DOC, zijn ook de concentraties van deze ionen bij de laatste monitoringsronde sterk gedaald, wat duidt op verspreiding (verdunning) van de in 2016 geïnjecteerde Nutrolase in het grondwater. Wat verder opvalt, is dat voor pb H (11m) zowel de chloride- als de calciumconcentratie ligt is toegenomen, al is hier is op dit moment geen eenduidige verklaring voor. De waargenomen concentraties voor de overige anionen en kationen, en voor de andere peilbuizen, passen in het meerjarig beeld dat tijdens de verschillende monitoringsrondes is verkregen.

## Fysisch-chemische parameters

De fysisch-chemische eigenschappen van het grondwater zijn tijdens de monitoringsronde van 2018 in lijn met de condities zoals waargenomen bij eerdere monitoringsrondes. In lijn met de resultaten van DOC en ionen, neemt de geleidbaarheid (EC) in de peilbuizen waar deze in 2016 en 2017 verhoogd was, naar aangenomen mag worden door de injectie van protamylasse, verder af. Opvallend is dat de EC in peilbuis H op 19 meter diepte de EC maar beperkt is afgenomen, en op 11 meter diepte zelfs is toegenomen van 1278 naar 1518 µS/cm. Ook dit duidt op verspreiding van Nutrolase naar de omgeving van deze peilbuis. Zuurstof wordt niet aangetroffen in de peilbuizen, met uitzondering van pb 36 in de bronzone. Hier is 2,5 mg/L zuurstof gemeten, wat opvallend is aangezien de redoxpotentiaal wel negatief is. Mogelijk is de gevonden waarde veroorzaakt door foutieve analyse, want met zuurstofmetingen wel eens gebeurd. Tijdens een volgende monitoringsronde zal blijken of er structureel zuurstof in deze peilbuis aanwezig is, voor nu wordt er niet veel aandacht aan de opvallend hoge zuurstofmeting in pb 36 gegeven.

## H2

Waterstof ontstaat bij de afbraak van organische stof en kan direct worden benut bij de reductieve dechlorering van chloorkoolwaterstoffen. Waterstof blijkt vaak mobieler te zijn dan organische stof. In pb C is de waterstofconcentratie licht verhoogd (3,3 nM). In de peilbuizen MF4a en MF1b worden ook vergelijkbare H2-concentraties aangetroffen. In de pluimzone langs het spoor zijn de waterstofconcentraties <1 nM, waar deze in de pluimzone dichter bij de bron (peilbuizen G, H, I, MF) veelal tussen 1 en 3 nM liggen. Meest opvallend is de waterstofconcentratie in pb K (9m), waar 23,2 nM H2 is aangetroffen. De redox-condities zijn hier zeer geschikt voor reductieve dechlorering van chloorethanen.

## Vluchtige chloorkoolwaterstoffen (VOCl s)

### Bronzone

De verontreinigingen in de bronzone waren in de periode tot 2017 al sterk in concentratie afgenomen. Bij de huidige monitoringsronde in 2018 wordt 1,1,1-TCA nog aangetroffen in peilbuis B, C op 3 meter diepte en in peilbuis 103 op 5 meter diepte. In peilbuis C (3m), waar tot op heden de hoogste concentraties aan 1,1-DCA werden aangetroffen, is de 1,1-DCA concentratie meer dan gehalveerd tot ca 7500 µg/L (77 µM). Daarentegen is de 1,1-DCA concentratie in pb B (3m) juist gestegen met 30% tot 17629 µg/L. Ook in de peilbuizen 100, 36 en 103 is de 1,1-DCA concentratie licht gestegen, al is in deze peilbuizen geen 1,1,1-TCA meer aangetroffen. Mogelijk is de toename van 1,1-DCA in een aantal peilbuizen te verklaren door transport via het grondwater, en verdere afbraak van 1,1,1-TCA die nog aanwezig is het brongebied, zoals gevonden in pbB, pb C en pb 103.

In pb B, 100 en 103 is een sterke toename van monochloorethaan (CA) waargenomen, terwijl de concentratie van deze intermediair in pb C nagenoeg gelijk is gebleven op de verschillende dieptes. De concentratie van 1,1-DCE, een ander potentieel afbraakproduct van 1,1,1-TCA, is verder toegenomen in peilbuis B (3m) en pb 36, terwijl deze stof in de andere peilbuizen in de bronzone niet of nauwelijks wordt aangetroffen. In figuur 1 staat het concentratieverloop van de verontreiniging en de afbraakproducten in de loop van de tijd in de bronzone weergegeven.

*Figuur 1: Concentratie van 1,1-1-TCA en haar afbraakproducten voor drie peilbuizen (B, C en 36) in de bronzone sinds het start van de monitoring januari 2009*

### Pluimzone

In de pluimzone is monochloorethaan (CA) de belangrijkste aangetroffen verontreiniging. In Figuur 2 wordt voor enkele peilbuizen uit de pluimzone het concentratieverloop van verontreiniging en intermediairen weergegeven. In peilbuis H wordt een toename van CA tot boven 20 uM gevonden, net als in de peilbuizen MF 2bis en J. In deze laatste twee peilbuizen worden de hoogste concentraties aan CA aangetroffen, van ca. 240 en 180 µM op respectievelijk 19 en 9 meter diepte. In de peilbuizen langs het spoor (K en L) neemt de concentratie CA juist af, wat gepaard gaat met een toename van de ethaanconcentratie. In peilbuis MF2bis en K (9m) wordt ook vinylchloride (VC) waargenomen in concentraties van respectievelijk 0,2 en 2,8 µM, welke veel lager zijn dan in 2017 toen deze concentraties aan VC in deze peilbuizen 5,3 en 7,9 µM bedroegen. Hoger gechloreerde koolwaterstoffen, met 2 of 3 chlooratomen per molecuul, worden niet in de pluimzone aangetroffen, met uitzondering van dichlooretheen in lage concentraties in peilbuizen I en K.

*Figuur 2: Concentratie van 1,1,1-TCA, 1,1-DCA, 1,1-DCE, CA, VC, etheen en ethaan in enkele peilbuizen in de pluimzone*

*Figuur 2: Concentratie van 1,1,1-TCA, 1,1-DCA, 1,1-DCE, CA, VC, etheen en ethaan in enkele peilbuizen in de pluimzone*

*Figuur 2: Concentratie van 1,1,1-TCA, 1,1-DCA, 1,1-DCE, CA, VC, etheen en ethaan in enkele peilbuizen in de pluimzone*

*Figuur 2: Concentratie van 1,1,1-TCA, 1,1-DCA, 1,1-DCE, CA, VC, etheen en ethaan in enkele peilbuizen in de pluimzone*

## Etheen/ethaan/methaan

Etheen en ethaan worden beschouwd als uiteindelijke en onschadelijke afbraakproducten van de chloorethanenverontreiniging. In de bronzone worden beperkte concentraties etheen en ethaan gevonden tot ongeveer 80 µg/l etheen en 180 µg/l ethaan (maximaal 2 µM).

In de pluimzone worden toenemende concentraties ethaan gevonden, in peilbuizen G en H is deze stof als belangrijkste finale afbraakproduct aangetroffen, in concentraties tot ca. 600 µg/L (20 µM) (figuur 2). Etheen wordt in de peilbuizen K (9m) en MF2bis gevonden, in concentraties van respectievelijk 180 µg/L en 107 µg/L (6,5 en 3,8 µM). Methaan wordt nagenoeg in alle peilbuizen waargenomen, met toenemende concentraties in de pluimzone. Dit is een indicatie van optimale redoxcondies voor reductieve dechlorering.

## Micro-organismen

Van *Dehalococcoides* spp. en *Dehalobacter* sp. bacteriën is bekend dat ze in staat zijn om onder methanogene condities chloorethanen en chlorethenen via reductieve dechlorering af te breken tot ethaan of etheen. Sinds 2010 worden deze micro-organismen in de bron- en pluimzone gemonitord (Figuur 3). Voor zowel *Dehalococcoides* als *Dehalobacter* wordt sinds 2015 een dalende hoeveelheid waargenomen. Echter in peilbuis 36 en peilbuis 103 is de concentratie van *Dehalococcoides* juist stijgende, en hoger dan eerder waargenomen in peilbuis B en C ((8.105 genen/ml grondwater). *Dehalobacter* wordt in de bronzone enkel nog in relevante concentraties aangetroffen in peilbuis 103 en B (3m) al is de concentratie in de laatstgenoemde peilbuis dalende.

*Figuur 3: Aantallen Dehalococcoides (DHC) en Dehalobacter (DHB) specifieke genen per ml grondwater in de peilbuizen in de bron zone sinds de monitoring er van in 2010.*

In de pluimzone wordt *Dehalobacter* in beperkte aantallen aangetroffen, en alleen in peilbuizen J en L (beide 19 meter diepte) in relevante concentraties van > 1.103 genen/ml grondwater. *Dehalococcoides* wordt juist op 9 meter diepte in de peilbuizen K en L in vrij hoge concentraties (> 104 genen/ml grondwater) waargenomen. Daarbij is de gevonden *Dehalococcoides* concentratie in pb K (9m) hoger dan eerder gemeten in de pluimzone, namelijk 2.105 genen/ml grondwater. Dit duidt op aanzienlijke activiteit van deze dehalorespirerende micro-organismen ter plekke van peilbuis K. Ook is een lichte toename van *Dehalococcoides* gevonden in de peilbuizen L (19m) en M (9m). Deze laatste waarneming is opvallend, aangezien in deze peilbuis geen verontreiniging aanwezig is. Mogelijk worden de micro-organismen in deze peilbuis gedetecteerd vanwege transport via het grondwater.

*Figuur 4: Aantallen Dehalococcoides (DHC) en Dehalobacter (DHB) specifieke genen per ml grondwater in de peilbuizen in de pluim zone sinds de monitoring er van in 2015.*

## Stabiele isotopen

De stabiele-isotopenfractionering is een indicator voor biologische afbraak. Aangezien chloorethaan zich in het grondwater blijkt te accumuleren en zich met de pluim naar de randen van het terrein heeft verplaatst, is de fractioneringsindex voor koolstof in chloorethaan bepaald. De fractionering wordt uitgedrukt als de ratio 13C / 12C in promillage. Hoe hoger het fractioneringsgetal, hoe groter het aandeel 13C, en des te sterker de mate van biologische afbraak. 12C wordt namelijk gemakkelijker omgezet door microorganismen dan 13C.

*Figuur 5: stabiele isotopenratio 13C/12C van chloorethaan in de grondwatermonsters van de monitoringsronde februari 2018*

In de bronzone (peilbuizen 36/100/101/B) worden over het algemeen de laagste getallen gevonden, en de meest positieve getallen in de pluimzone (Peilbuizen G/J/K/L/MF1/MF2) (figuur 5). De grote verschillen tussen de laagste gevonden waarde (-22,7‰) en de hoogst gevonden waarde (+41,1‰) duiden op sterke biologische afbraak van chloorethaan in het grondwater. Niet alleen in de pluimzone worden sterk verhoogde fractioneringswaarden gevonden, maar ook in peilbuizen 36, 100 en 101 die in de bronzone liggen. Chloorethaan wordt in de bronzone gevormd door biologische afbraak (en is daar dus relatief licht), maar de resultaten laten ook zien dat er in de bronzone tegelijkertijd biologische afbraak van CA is opgetreden, aangezien ethaan wordt aangetroffen. Verder stroomafwaarts, in de pluimzone, worden nog hogere fractioneringsratio’s dan in de bronzone aangetroffen, wat duidt op verdere afbraak van CA in de pluimzone; met name in de peilbuizen G, en K. Tijdens de vorige (zeer uitgebreide) monitoringsronde was ook sterke fractionering waargenomen in pb H. Dit monster is in de huidige monitoringsronde niet meegenomen; stabiele-isotoop-analyses zijn vrij kostbaar en daarom is een selectie van 12 monsters gemaakt.

Een vergelijking met de isotopen-ratio’s die voor een aantal monsters in 2017 zijn bepaald (figuur 6), laat zien dat het aangetroffen CA in de peilbuizen in de bronzone het laatste jaar iets verlicht is, wat wordt verklaard door de vorming van CA uit trichloorethaan en dichloorethaan. In de pluimzone is een verdere verzwaring van het de C-atomen van CA zichtbaar, wat aangeeft dat de biologische afbraak gaande is.

*Figuur 6: Vergelijking van de isotopenratio 13C/12C voor chloorethaan in het grondwater van de peilbuizen waarvoor ook tijdens de monitoringsronde in 2017 de stabiele isotopenratio voor chloorethaan is vastgesteld*

# Conclusies

Met de resultaten van de laatste monitoringsrondes is een actueel beeld verkregen over de status van de bodemverontreiniging op het bedrijfsterrein van MOBA in Barneveld. De geochemische condities in de ondergrond zijn geschikt voor anaerobe afbraak van chloorethanen door micro-organismen. Wel is in de pluimzone de concentratie van organisch materiaal aan de lage kant voor de afbraak van de aanwezige chloorethanen.

In de bronzone is het merendeel van de verontreiniging aanwezig als monochloorethaan (CA), al worden op enkele plekken in de bronzone nog beperkte hoeveelheden meervoudig gechloreerde ethanen gevonden. In 2017 werden deze laatste verontreinigingen in wat lagere concentraties aangetroffen in de bronzone. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat de stoffen vrij vanuit de omzetting van 1,1,1-TCA of door transport met grondwater vanuit nabije plek binnen de bronzone bij de peilbuizen is aangevoerd. Het aantal *Dehalococcoides* en *Dehalobacte*r, waarvan wordt verondersteld dat ze chloorethanen kunnen afbreken, neemt in vrijwel alle peilbuizen in de bronzone verder af.

In de pluimzone worden in enkele peilbuizen lage concentraties VC en 1,1-DCE aangetroffen, maar de voornaamste verontreiniging in de pluim is CA wat verspreid over de gehele pluimzone wordt teruggevonden. De concentraties CA in de pluim aan de rand van het terrein zijn dalende, terwijl daar een toename van ethaan wordt waargenomen. Uit de stabiele isotoop fractionering blijkt dat dit wordt veroorzaakt door biologische afbraak, wat ook in lijn ligt met de verdere toename van *Dehalobacter* en *Dehalococcoides* aan de rand van het terrein. Ondanks dat chloorethaan aan de rand van het terrein biologisch wordt afgebroken, kan niet worden uitgesloten dat er verontreiniging de grens van het terrein passeert.

# Aanbevelingen

Aangezien de hoeveelheid beschikbaar organisch materiaal onder de kritische grens van 20 mg/L gekomen, wordt geadviseerd om met gerichte injectie van Nutrolase stagnatie van het afbraakproces te voorkomen.

Gerichte stimulering van de microorganismen met Nutrolase in de bronzone is lastig door de bovenliggende bebouwing. De in 2016 uitgevoerde injecties langs de gehele gevel van het gebouw hebben nog niet geleid tot hogere aantallen *Dehalococcides* en *Dehalobacter* in de bronzone. Daarom zouden injecties met Nutrolase het beste kunnen plaatsenvinden ter plekke van de hernieuwbouw (welke in 2018 zal starten), net stroomafwaarts van de bronzone.

Omdat niet kan worden uitgesloten dat de in de pluim, langs de erfgrens aangetroffen chloorethaan, zich verder verspreidt, wordt geadviseerd om met een grondwatermodel de verspreiding van chloorethaan in het grondwater beter in beeld te brengen. Daarmee kan een meer nauwkeurige risico-evaluatie worden opgesteld en concrete maatregelen er op worden afgestemd.

Daarnaast wordt aanbevolen om de afbraak van chloorethaan in een groter deel van de pluim verder te stimuleren. Chloorethaan wordt namelijk biologisch *in situ* afgebroken in enkele “hotspots” van de pluim, maar accumuleert nog steeds in het grondwater en kan zich zo verspreiden. Door de afbraak van CA in een groter deel van de pluim te stimuleren, kunnen de hoge concentraties CA die zich vanuit de bronzone zich naar de pluim zullen verplaatsen, beter worden opgevangen. Aangezien er nog nauwelijks praktijksituaties bekend zijn waarbij in het grondwater chloorethaan afbreekt tot ethaan, zijn er geen kant-en-klaar oplossingen beschikbaar om de afbraak in de pluim verder te stimuleren. Geadviseerd wordt om grondwater met micro-organismen van plekken waar de afbraak van chloorethaan goed verloopt over te brengen naar andere delen van de pluimzone om de afbraak daar te stimuleren. Tegelijkertijd kunnen de micro-organismen die verantwoordelijk zijn voor de biologische afbraak van chloorethaan, nader worden geïdentificeerd, om lokaal meer gerichte stimulatie van de afbraak mogelijk te maken.

|  |
| --- |
|  |
|  |