

*Alette Langenhoff*

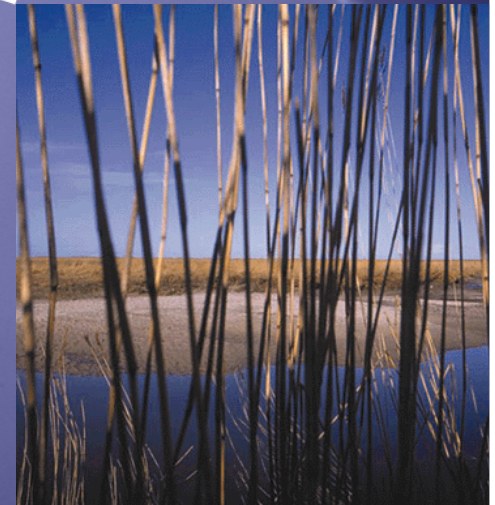
# Anaërobe afbraak van benzeen; Het ultieme bewijs



Commando DienstenCentra



Nederlandse Aardolie Maatschappij B.V.



# Bewijsvoering afbraak

US EPA: Three lines of evidence

1. **Het meten van de verdwijning van de uitgangsstof (de verontreiniging);**
2. **Het meten van tussen en/of eindproducten (ontstaan bij afbraak);**
3. **Het aantonen van (actieve) microbiële populaties.**

# Bewijsvoering afbraak; SKB project

- **Combinatie van meerdere technieken**
- **Conventionele methodes om afbraak aan te tonen**
  - Meting van verontreinigingen in de tijd
- **Recent ontwikkelde, alternatieve methodes**
  - Geconditioneerde afbraaktesten;
  - Specifieke intermediair metingen;
  - Verbindings specifieke stabiele isotopen analyses;
  - Moleculaire technieken

# Resultaten

- **Per locatie**
  - NAM locatie; Vries 4
  - NAM locatie; Roswinkel
  - DGW&T locatie; Johannes Postkazerne
- **Per uitgevoerde activiteit / bruikbaarheid**
  - Geconditioneerde afbraaktesten
  - Specifieke intermediair metingen;
  - Verbindings specifieke stabiele isotopen analyses;
  - Moleculaire analyses

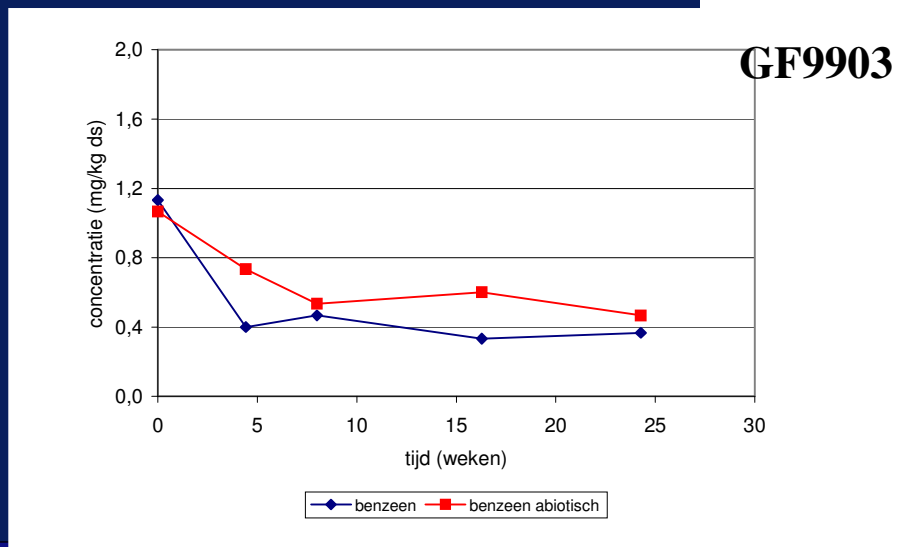
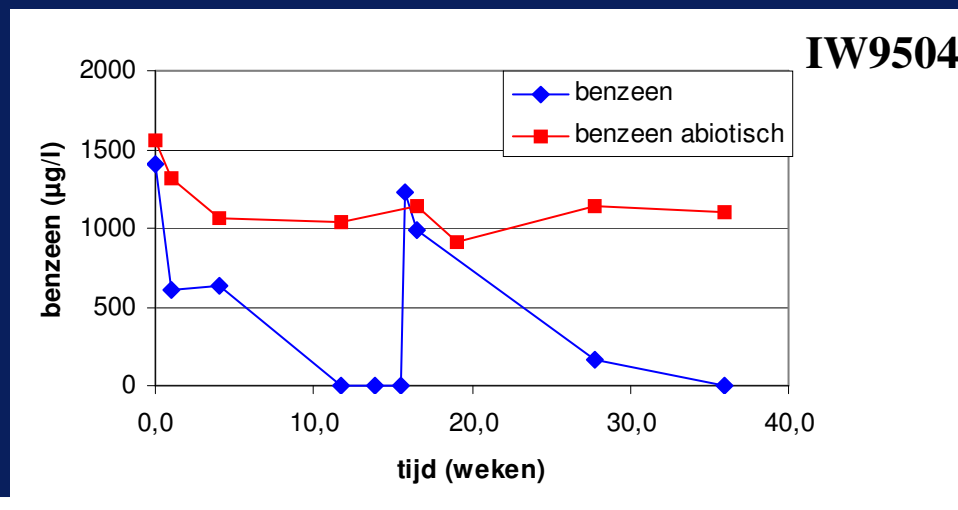
# Vries 4

- NAM locatie

# Afbraaktesten Vries 4

- 4 peilbuizen

- IW9504 +
- GF9902 +
- GF9903 -
- GF9505 +

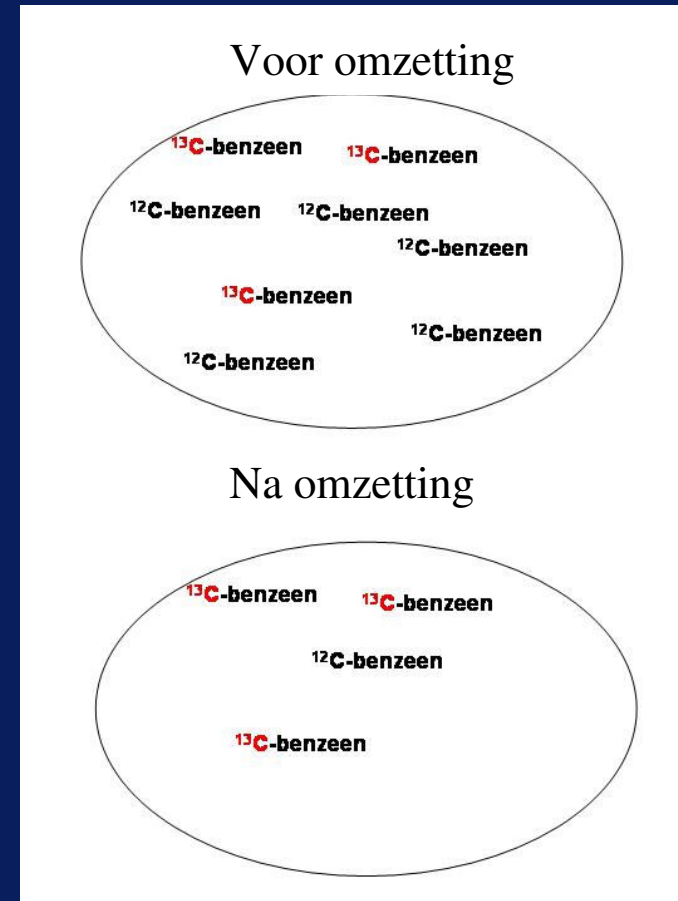


## Specifieke intermediair metingen Vries 4

- **Benzylsuccinaat en benzoaat niet aangetroffen**
- **Lage concentratie fenolen**
- **Alkyfenolen op NAM locaties niet bruikbaar**

# Isotopen analyse

- **Biologische afbraak; lichte isotoop sneller**
- **Vervluchtiging; lichte isotoop sneller, maar klein effect**
- **Verdunning, adsorptie & transport; geen effect**





# Isotopen analyses Vries 4

- **Niet uitgevoerd**

vanwege verloop concentratiemetingen; geen goede monsters

029502 in gestimuleerde gebied

GR8415, GF9803 niet in gestimuleerde gebied

Koolstofisotopen

Waterstofisotopen

## Benzeen (µg/l)

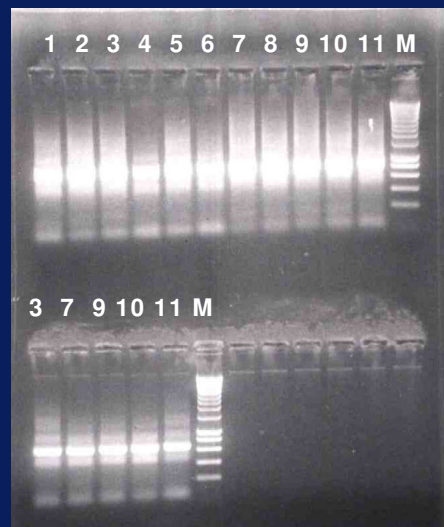
datum tijd (wkn)	jul-01 0	nov-04 152	feb-05 164	sep-05 190
029502	#N/A	140	270	160
IW9504	#N/A	6	< 2	0
GR8415	990	400	533	1100
GF9505	#N/A	0	< 2	< 2
GF9803	#N/A	740	215	2000
GF9902	#N/A	< 2	< 2	< 2
GF9903	#N/A	< 2	< 2	< 2

# Moleculaire analyses Vries 4

- monsters voor en na sulfaatdosering
- DGGE analyses (SRB's en eu-bacterieel)
- identificatie dominante 'bandjes'
- literatuurstudie geïdentificeerde organismen

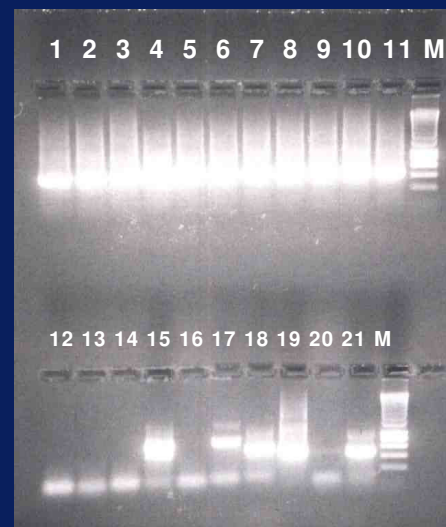
# Moleculaire analyses Vries 4, PCR

- nested PCR Sulfaatreducerende bacteriën (SRB); groepen A, B en C
- groepen A, B aanwezig, C in (veel) mindere mate



SRB A

SRB C



SRB B

Controles

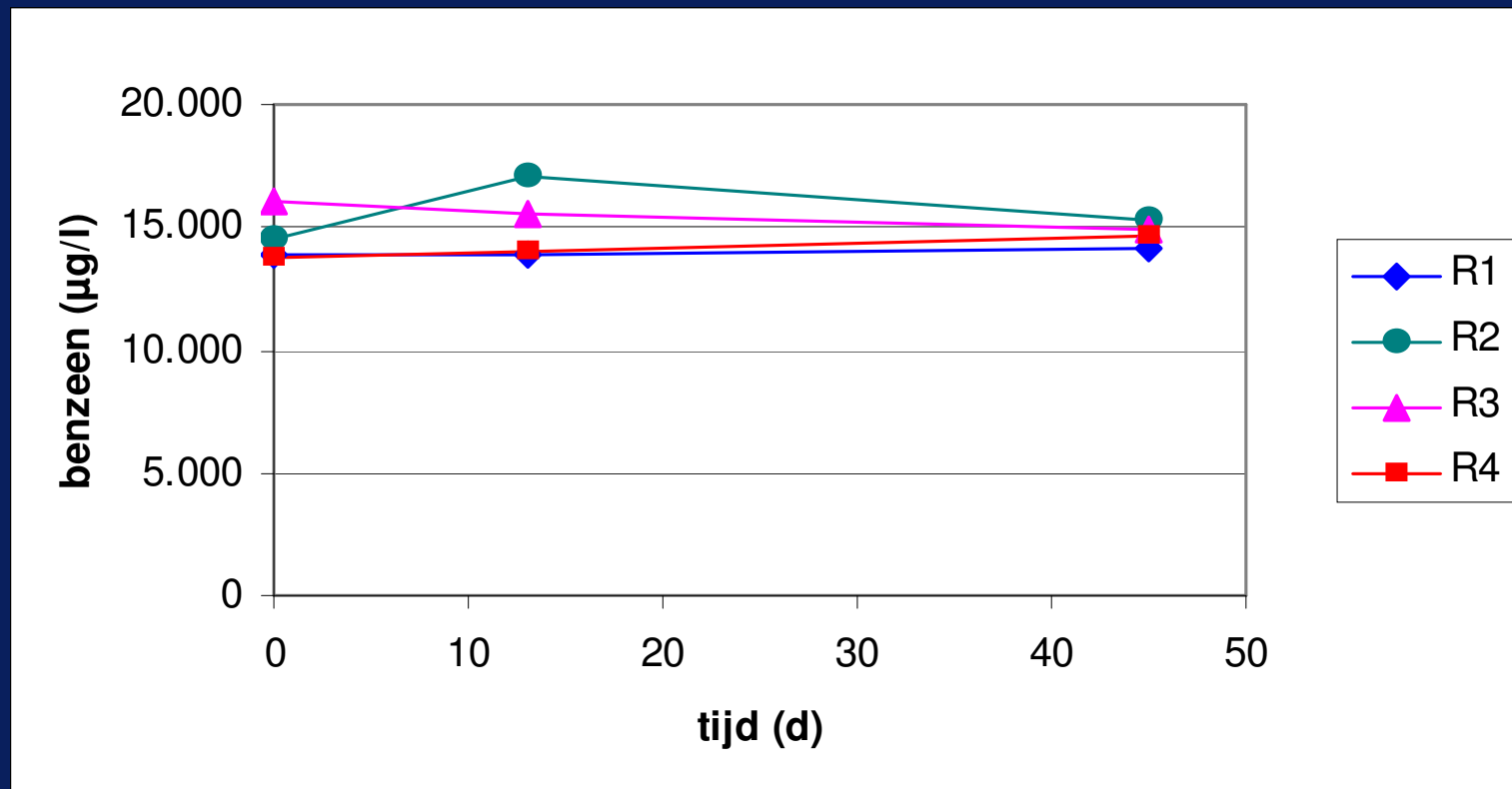
## Samenvatting Vries 4

- Geconditioneerde afbraaktesten +
- Specifieke intermediair metingen ND
- Verbindings specifieke stabiele isotopen analyses ?
- Moleculaire analyses +/-

# Roswinkel

- NAM Locatie

# Afbraaktesten Roswinkel



# Specifieke intermediair metingen Roswinkel

- **Benzylsuccinaat aangetroffen in enkele peilbuizen**
- **Benzoaat analyses niet betrouwbaar**
- **Lage concentratie fenolen**
- **Alkyfenolen op NAM locaties niet bruikbaar**

## Isotopen analyses Roswinkel (‰)

	311006-1	011009-1	GF1001	GF2101
benzeen	-8,4	-28,0	-10,7	-14,8
tolueen	-17,2	-20,2	-17,7	
ethylbenzeen	-30,9	-22,9	-22,2	-21,4
m-xyleen	-24,3	-23,5	-21,5	
p-xyleen	-23,9	-25,3	-23,4	
o-xyleen		-24,5	-22,2	-26,5



# Samenvatting Roswinkel

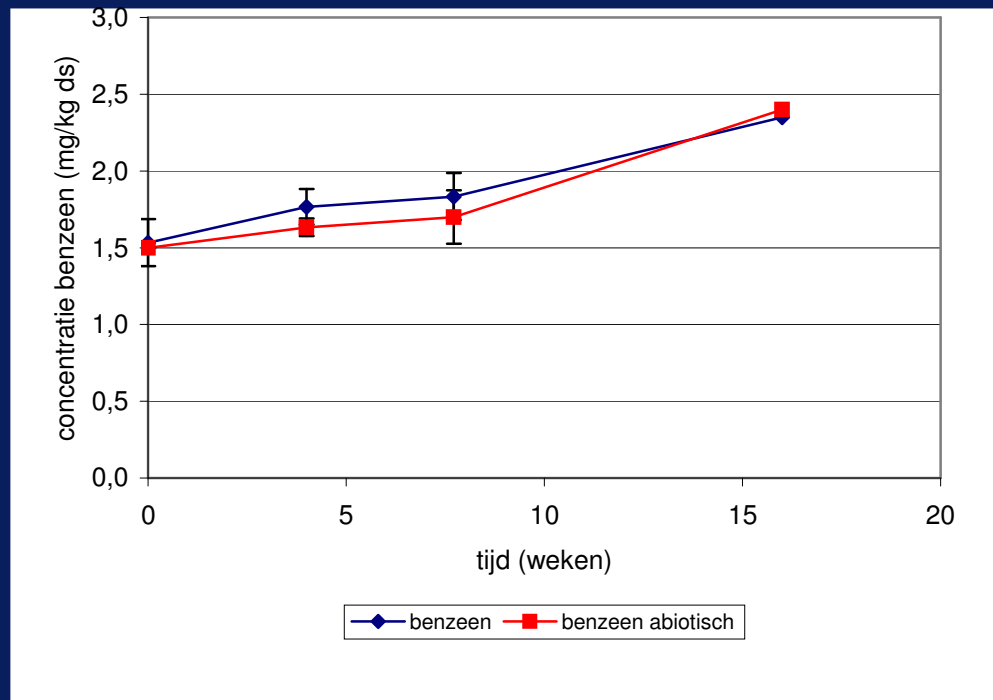
- Geconditioneerde afbraaktesten -
- Specifieke intermediair metingen +/-
- Verbindings specifieke stabiele isotopen analyses -
- Moleculaire analyses ?

# Johannes Postkazerne

- DGWT Locatie

# Afbraaktesten Johannes Postkazerne

- Oorspronkelijke condities en na flushen (hoge concentratie BTEX eruit en benzeen toegevoegd)



# Intermediairen Johannes Postkazerne

- Benzylsuccinaat en benzoaat aangetroffen
- Lage concentratie (alkyl)fenolen

## Isotopen analyses Johannes Postkazerne (‰)

	M3	618-1	604-2	606-2	607-2
benzeen	-26,3	-26,3	-26,5	-26,1	-25,8
tolueen	-25,5	-20,2	-20,8	-	-
ethylbenzeen	-26,4	-26,3	-26,4	-26,9	-27,1
m-xyleen	-26,5	-	-26,6	-	-
p-xyleen	-27,2	-27,2	-27,2	-	-
o-xyleen	-26,4	-26,0	-26,5	-	-

# Samenvatting Johannes Postkazerne

- Geconditioneerde afbraaktesten -
- Specifieke intermediair metingen +/-
- Verbindings specifieke stabiele isotopen analyses -
- Moleculaire analyses ?

## Conclusies afbraak benzeen op de locaties

	Vries 4	Roswinkel	JPK
Afbraaktesten	+	-	-
Intermediair metingen	+/-	+/-	+/-
Isotopen	ND	-	-
Moleculair	+/-	?	?

## Bruikbaarheid afbraaktesten

- Vries 4 positieve resultaten, komt overeen met andere resultaten
- Roswinkel negatieve resultaten, in lijn met andere resultaten
- JPK negatieve resultaten, in lijn met andere resultaten



**Goede methode om afbraakpotentieel vast te stellen!**



## Bruikbaarheid intermediairen

- Alkylfenolen niet bruikbaar op NAM locaties
- Lage concentraties intermediairen en reactiever dan benzeen
- Gevoeligheid analyse
- Specificiteit benzeen / BTEX afbraak ??



Indirecte methode om biologische activiteit vast te stellen, en  
mogelijke koppeling met benzeen / BTEX afbraak  
Ook aangetroffen op niet-actieve locaties

# Bruikbaarheid isotopen analyses

- Vries 4 geen trend in concentraties, geen goede monsters voor isotopen analyses
- Roswinkel negatieve resultaten voor benzeen, in lijn met andere resultaten  
Positieve resultaten voor ethylbenzeen en m-xyleen
- JPK negatieve resultaten voor benzeen, in lijn met andere resultaten  
Positief voor toluen



Methode om afbraak vast te stellen, voor interpretatie een duidelijke stroombaan nodig of monsters in de tijd! Kwantificering mogelijk.

Absolute fractionering in C laag (max 6 ‰), in H veel hoger (150 ‰).  
Heeft meer potentie, zeker nu detectielimiet steeds lager wordt!

# Bruikbaarheid moleculaire analyses

## Nog in beginfase

- Geen duidelijk verschil in DGGE profielen
- Verschillende bacteriën geïdentificeerd

## Bruikbaarheid analyses

<b>Afbraaktesten</b>	<b>+</b>	<b>Goede methode om afbraakpotentieel vast te stellen!</b>
<b>Intermediair metingen</b>	<b>+/-</b>	<b>Ook aangetroffen op niet-actieve locaties</b>
<b>Isotopen analyses</b>	<b>+/-</b>	<b>Methode om afbraak vast te stellen, voor interpretatie een duidelijke stroombaan nodig of monsters in de tijd! Kwantificering mogelijk.</b>
<b>Moleculaire analyses</b>	<b>+/-</b>	<b>Indirecte methode om biologische activiteit vast te stellen, die mogelijk gekoppeld is aan benzeen / BTEX afbraak</b>

# Strategie verontreinigde locaties (NA)

## Veldkarakterisatie

## Stabiele isotopen analyses

Positief      NA haalbaar

Negatief      Volgende stap

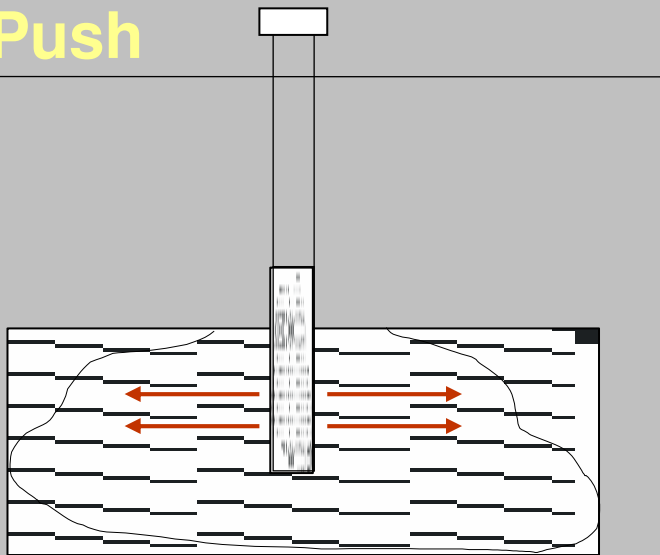
## Anaërobe afbraaktesten

# TNO Project Slochteren

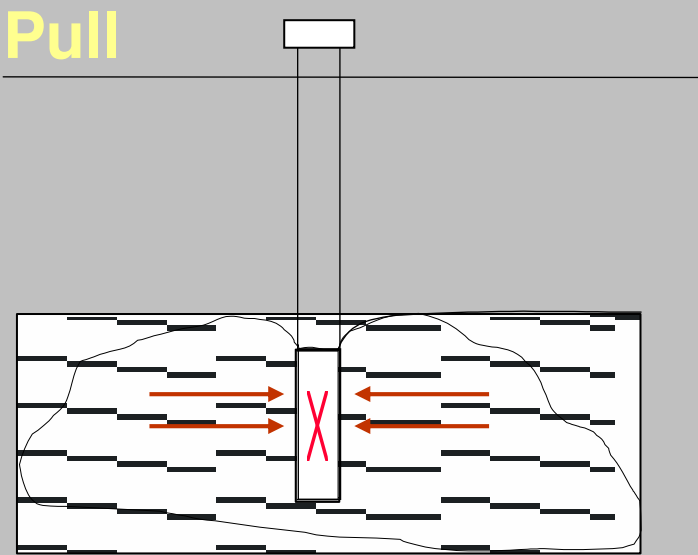


# Veldexperiment, Pushpull met nitraat

Push



Pull



# Pushpull experimenten

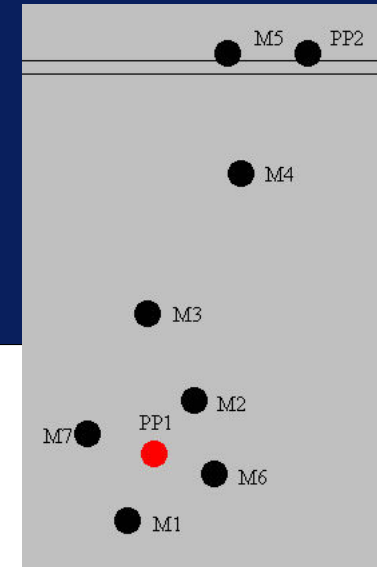
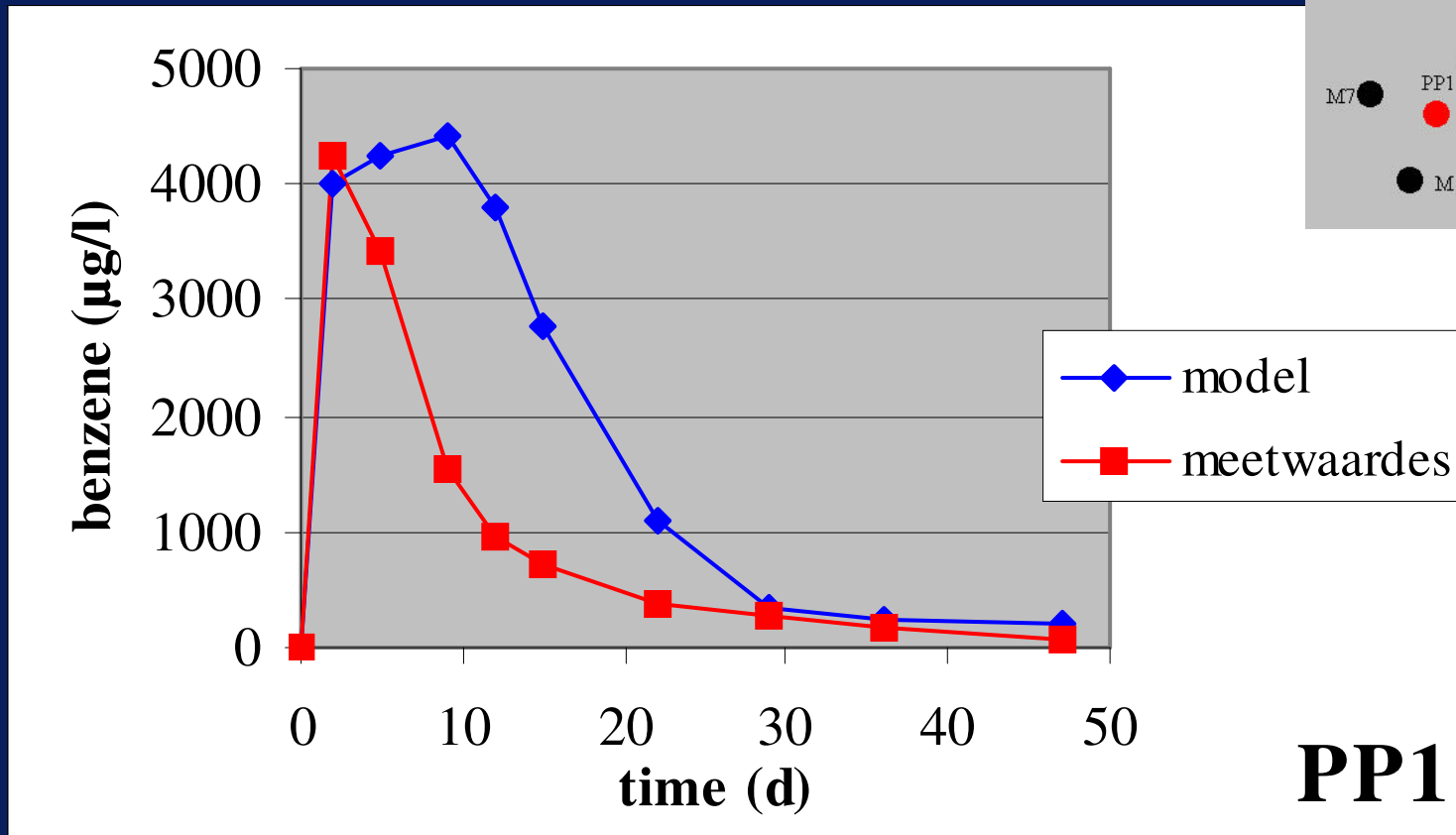
- Benzeen
- Benzeen, nitraat
- Benzeen, chloraat



# Bewijsvoering benzeen afbraak

- **Massa balans**
- **Vergelijking van verschillende runs**
- **Modellering**
- **Isotopen analyses**

# Pushpull; Benzene and nitraat Benzeen concentraties



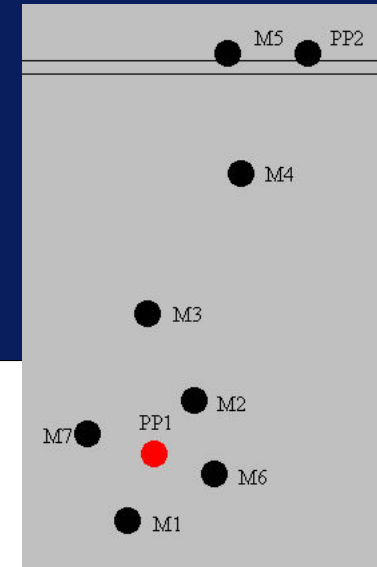
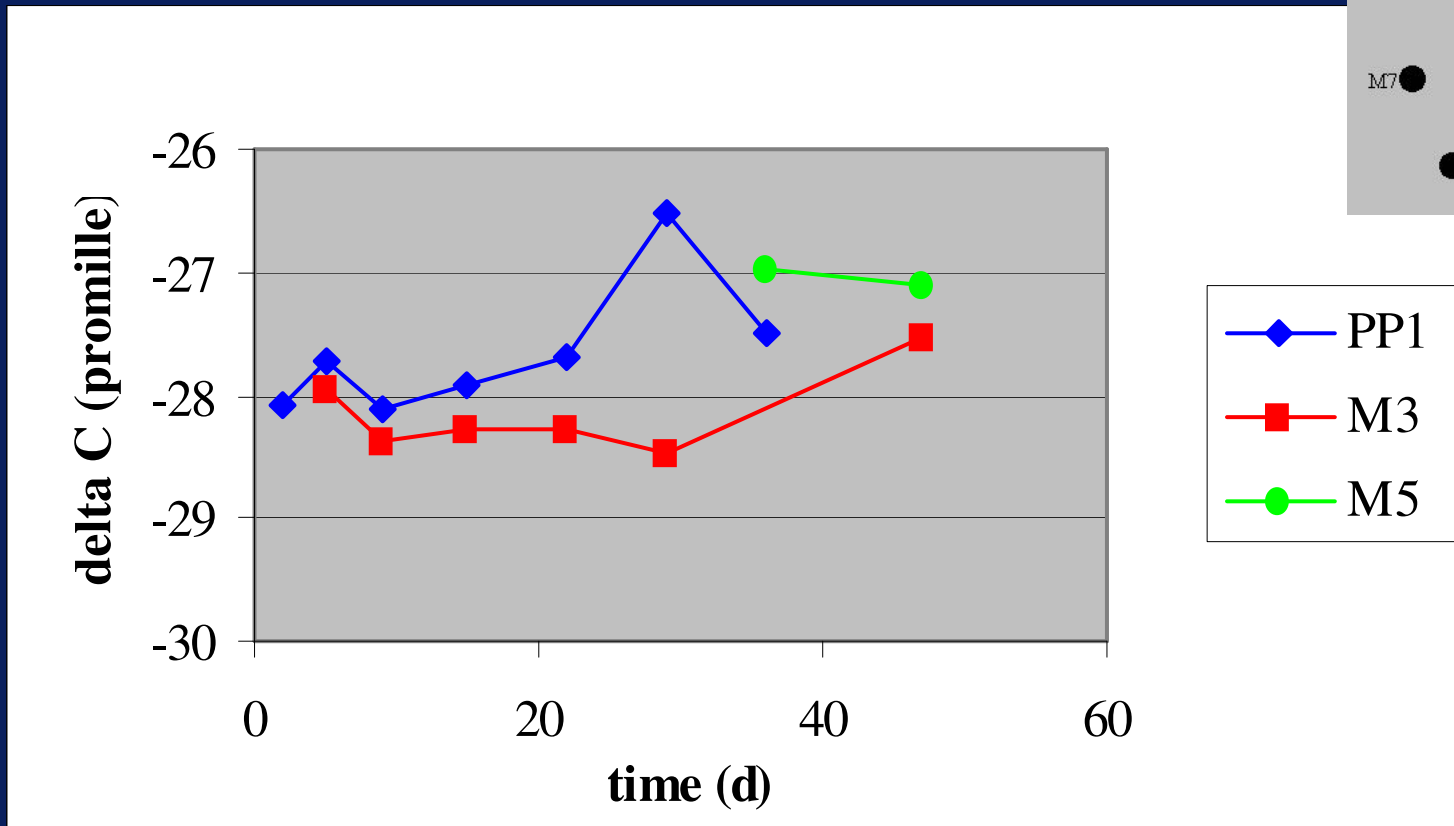
# Pushpull; Benzeen en nitraat

## Benzeen concentraties

- Gemeten benzeen concentraties lager dan gemodelleerde waardes
- Isotopen analyses !!

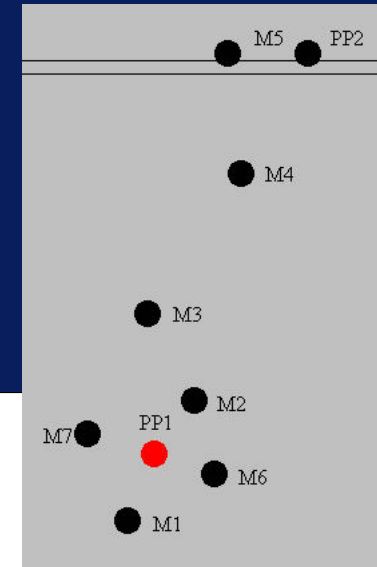
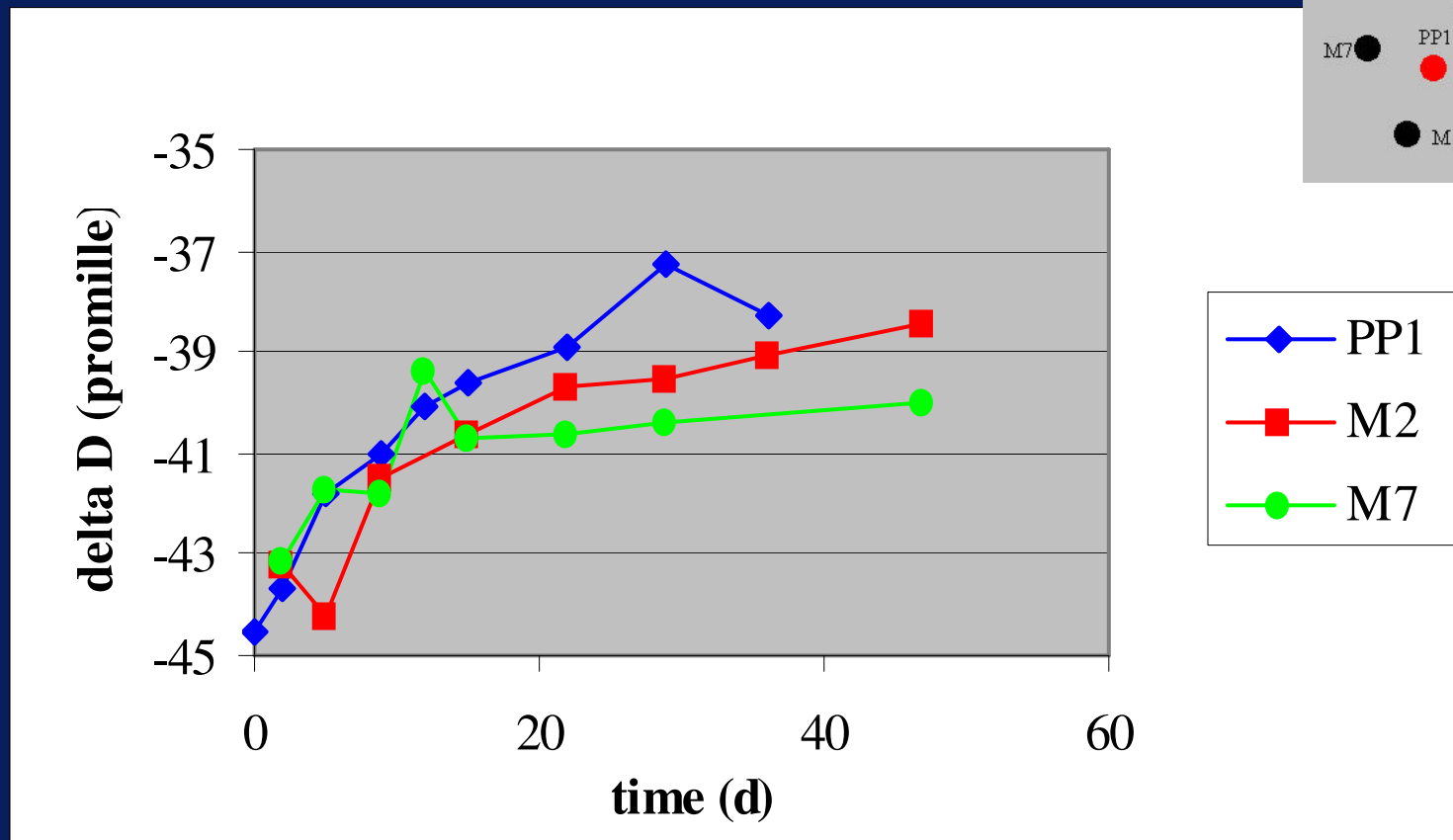
# Pushpull; Benzeen en nitraat

## Stabiele isotopen analyses, C



# Pushpull; Benzeen en nitraat

## Stabiele isotopen analyses, H



# Pushpull; Benzeen en nitraat

## Benzeen concentraties

- Geen massa balans mogelijk
  - Gemeten benzeen concentraties lager dan de gemodelleerde waarden duidt op biodegradatie
  - Isotopen analysis
    - Kleine verschuiving in C-fractionering
    - Significante verschuiving in H-fractionering
- ↓
- Afbraak van benzeen!!

# Benzeen en chloraat

- **In situ productie van zuurstof:**

Chloraat ( $\text{ClO}_3$ )

→ Chloriet ( $\text{ClO}_2$ )

Chloriet

→ Chloride + Zuurstof

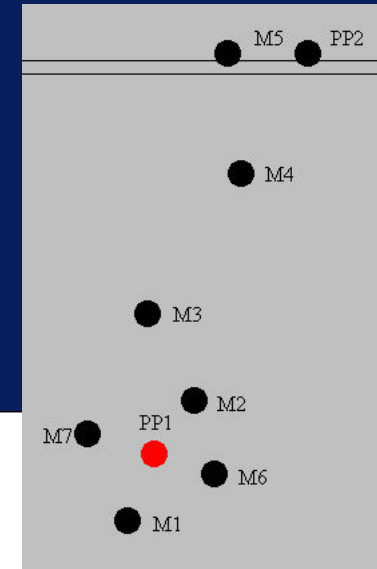
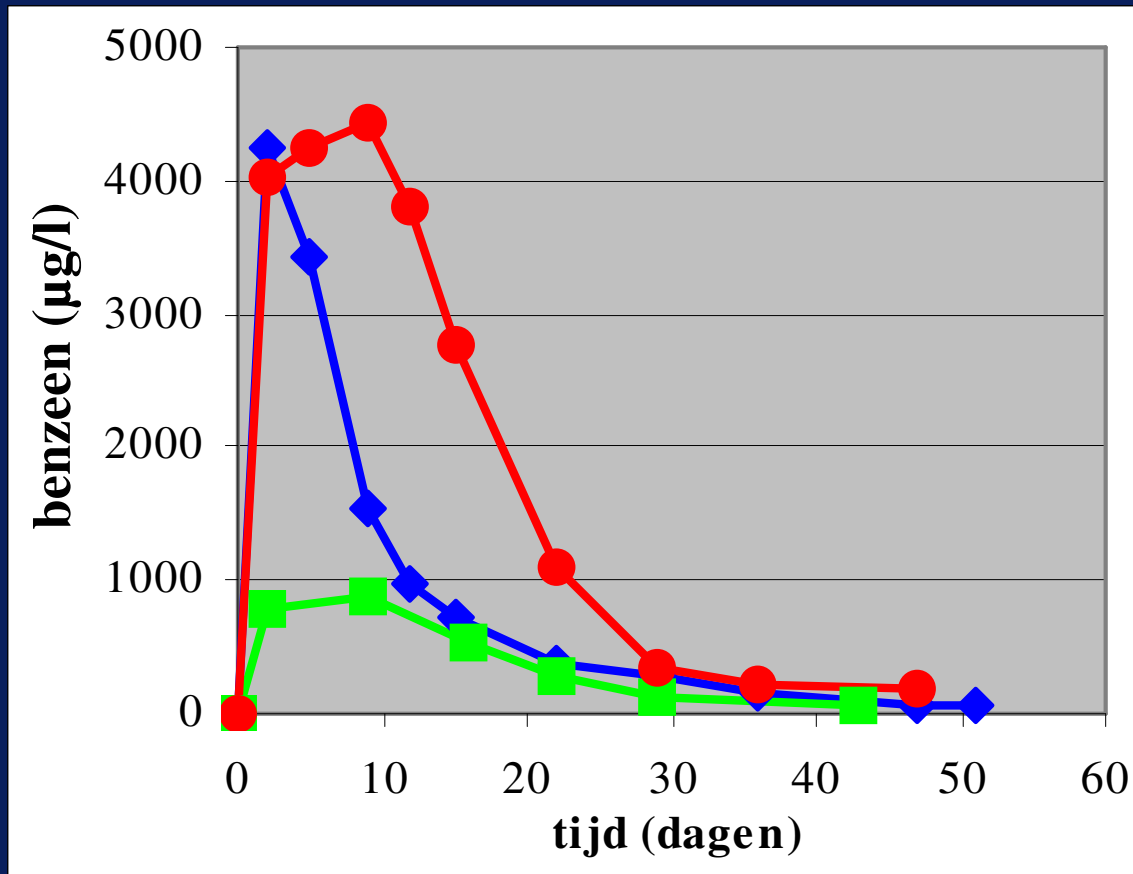
Benzeen + Zuurstof

→  $\text{CO}_2$  +  $\text{H}_2\text{O}$

- **Chloraat goed oplosbaar in water**

# Run 5; Benzeen en chloraat

## Benzeen concentraties in PP1





# Conclusies

- **Nitraat bruikbaar voor**
  - Gestimuleerde Natuurlijke Afbraak
- **Chloraat als alternatieve O<sub>2</sub>-bron**
  - Toevoeging aan het grondwater
  - Op grote diepte, waar toevoeging O<sub>2</sub> moeilijk is
  - Slecht doorlatende lagen