

SN-006

On-site productie van biosurfactants bij in-situ
biologische bodemreiniging

Fase 3: Pilot plant experiment en mini-veldproef

Eindrapportage

ing. C. Kamermans (BioSoil R&D)
ir. J.F. de Kreuk (BioSoil R&D)
drs. H.A.G.M. Menning (Royal Haskoning)
dr. I.H.M. van Oorschot (Royal Haskoning)

januari 2003

Gouda, SKB

Stichting Kennisontwikkeling Kennisoverdracht Bodem

Auteursrechten

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze opgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen of op enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van SKB.

Het is toegestaan overeenkomstig artikel 15a Auteurswet 1912 gegevens uit deze uitgave te citeren in artikelen, scripties en boeken mits de bron op duidelijke wijze wordt vermeld, alsmede de aanduiding van de maker, indien deze in de bron voorkomt, "©"On-site productie van biosurfactants bij in-situ biologische bodemreiniging. Fase 3: Pilot plant experiment en mini-veldproef - Eindrapportage", januari 2003, SKB, Gouda."

Aansprakelijkheid

SKB en degenen die aan deze publicatie hebben meegewerkt, hebben een zo groot mogelijke zorgvuldigheid betracht bij het samenstellen van deze uitgave. Nochtans moet de mogelijkheid niet worden uitgesloten dat er toch fouten en onvolledigheden in deze uitgave voorkomen. Ieder gebruik van deze uitgave en gegevens daaruit is geheel voor eigen risico van de gebruiker en SKB sluit, mede ten behoeve van al degenen die aan deze uitgave hebben meegewerkt, iedere aansprakelijkheid uit voor schade die mocht voortvloeien uit het gebruik van deze uitgave en de daarin opgenomen gegevens, tenzij de schade mocht voortvloeien uit opzet of grove schuld zijdens SKB en/of degenen die aan deze uitgave hebben meegewerkt.

Copyrights

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording and/or otherwise, without the prior written permission of SKB.

It is allowed, in accordance with article 15a Netherlands Copyright Act 1912, to quote data from this publication in order to be used in articles, essays and books, unless the source of the quotation, and, insofar as this has been published, the name of the author, are clearly mentioned, "©" On-site production of biosurfactants during in-situ biological soil decontamination. Phase 3: Pilot plant experiment and mini field test - Endreport", January 2003, SKB, Gouda, The Netherlands."

Liability

SKB and all contributors to this publication have taken every possible care by the preparation of this publication. However, it can not be guaranteed that this publication is complete and/or free of faults. The use of this publication and data from this publication is entirely for the user's own risk and SKB hereby excludes any and all liability for any and all damage which may result from the use of this publication or data from this publication, except insofar as this damage is a result of intentional fault or gross negligence of SKB and/or the contributors.

Titel rapport

On-site productie van biosurfactants bij
in-situ biologische bodemreiniging
Fase 3: Pilot plant experiment en mini-veldproef

Eindrapportage

SKB rapportnummer

SN-006

Project rapportnummer

SN-006

Auteur(s)

ing. C. Kamermans
ir. J.F. de Kreuk
drs. H.A.G.M. Menning
dr. I.H.M. van Oorschot

Aantal bladzijden

Rapport: 46

Bijlagen: 17

Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)

Haskoning Nederland B.V. (Royal Haskoning), (drs. H.A.G.M. Menning 024-3284516, dr. I.H.M. van Oorschot)

BioSoil R&D B.V., (ing. C. Kamermans, ir. J.F. de Kreuk)

Innovaholding (voorheen MTI-Milieutechnologie)

Stichting Kennisontwikkeling en kennisoverdracht Bodem (SKB)

Van der Sluijs Tankgroep B.V.

Vakgroep Biochemie, Rijksuniversiteit Groningen

Uitgever

SKB, Gouda

Samenvatting

Dit rapport beschrijft de laatste fase van een project met als doel het ontwikkelen en testen van een in-situ bodemreinigingssysteem waarbij biosurfactants worden geproduceerd tijdens de biologische reiniging van opgepompt verontreinigd grondwater. Het effluent met geproduceerde biosurfactants wordt in de bodem geïnjecteerd om de (als een drijfslag) in de bodem aanwezige minerale olie te mobiliseren. In de laatste fase van het project is het systeem in-situ uitgetest door middel van een veldproef en een mini-veldproef.

Tijdens de veldproef waren er een aantal problemen met de opstelling. De filters raakten verstopt door ijzernerseslag waardoor het debiet te laag was. Vanwege de slechte doorstroming van de bodem tijdens deze proef is een nadere karakterisatie van het terrein uitgevoerd en is het ontwerp aangepast. Het nieuwe ontwerp is met goed resultaat uitgetest in een mini-veldproef. Uit de mini-veldproeven blijkt dat met succes minerale olie kan worden gemobiliseerd door biosurfactant in het grondwater te introduceren. De resultaten van de veldproeven zijn vergelijkbaar met de laboratoriumexperimenten. Een aantal factoren beïnvloeden de mate van het succes van deze methode: lokale geohydrologie, heterogeniteit van de verontreiniging, contacttijd tussen oplossing en verontreiniging en type surfactant dat wordt gebruikt.

Trefwoorden**Gecontroleerde termen:**

biologische afbraak, CZV, methodiek, olie

Vrije trefwoorden:

biosurfactant, drijfslag,
heterogene verontreiniging

Titel project

On-site productie van biosurfactants bij
in-situ biologische bodemreiniging

Projectleiding

Haskoning Nederland B.V.
(onderdeel van Royal Haskoning)
(drs. H.A.G.M. Menning,
024-3284516)

Dit rapport is verkrijgbaar bij:

SKB, Postbus 420, 2800 AK Gouda

Report title

On-site production of biosurfactants during
in-situ biological soil decontamination
Phase 3: Pilot plant experiment and mini field test

Final report

SKB report number

SN-006

Project report number

SN-006

Author(s)

C. Kamermans
J.F. de Kreuk
H.A.G.M. Menning
I.H.M. van Oorschot

Number of pages

Report: 46

Appendices: 17

Executive organisation(s) (Consortium)

Haskoning Nederland B.V. (Royal Haskoning), (H.A.G.M. Menning 024-3284516, I.H.M. van Oorschot)
BioSoil R&D B.V., (C. Kamermans, J.F. de Kreuk)
Innovaholding (formerly MTI-Milieutechnologie)
Stichting Kennisontwikkeling en kennisoverdracht Bodem (SKB)
Van der Sluijs Tankgroep B.V.
Vakgroep Biochemie (biochemistry department, Groningen University)

Publisher

SKB, Gouda

Abstract

This report describes the last phase of a project intended to develop and test an in-situ soil decontamination system in which biosurfactants are produced during the biological decontamination of extracted contaminated groundwater. The effluent containing the biosurfactants produced is injected into the soil (as a driving layer) in order to mobilise the mineral oil present. In the final phase of the project, the system was tested in-situ by means of a field test and a mini field test.

The progress of the field test was hindered by a number of problems. Precipitate of iron blocked the filters, and this prevented the formation of a sufficiently high debit. Poor circulation in the soil during this test prompted the conduction of more detailed characterisation of the site. Appropriate modifications were then made to the design. This new design was subjected to a mini field test and performed well. The mini field tests showed that mineral oil can be successfully mobilised by introducing biosurfactants into the groundwater. The results of the field tests are comparable with the laboratory experiments. A number of factors influence the degree of success of this method: local hydrology, heterogeneity of the contamination, contact time between the solution and the contamination and the type of surfactant used.

Keywords**Controlled terms:**

biological degradation, CZV, methodology, oil

Uncontrolled terms

biosurfactant, driving layer
heterogeneous contamination

Project title

On-site production of biosurfactants during
in-situ biological soil decontamination

Projectmanagement

Haskoning Nederland B.V.
(subsidiary of Royal Haskoning)
(H.A.G.M. Menning, 024-3284516)

This report can be obtained by: SKB, PO Box 420, 2800 AK Gouda, The Netherlands
Netherlands Centre for Soil Quality Management and Knowledge Transfer (SKB)

VOORWOORD

Het overgrote deel van de biologische in-situ bodemreinigingen in Nederland wordt uitgevoerd bij verontreinigingen met minerale olie. Minerale olie is onder aërobe omstandigheden goed biologisch afbreekbaar en het is gebleken dat het toevoegen van zuurstof aan de bodem een goede manier is om deze biologische afbraak te stimuleren. Eén van de struikelblokken hierbij is de aanwezigheid van pure verontreiniging, die vaak als een zogenaamde drijfslag in de zone rond de grondwaterspiegel voorkomt. De biologische afbraak hiervan wordt gelimiteerd door de geringe biobeschikbaarheid van de verontreiniging. Om een mogelijke oplossing voor dit probleem te onderzoeken is in 1995 een consortium gevormd, bestaande uit Innovaholding B.V. (voorheen MTI-Milieutechnologie C.V. , Haskoning Nederland B.V. (voorheen HASKONING Ingenieurs- en Architectenbureau B.V.), de Vakgroep Biochemie van de Rijksuniversiteit Groningen en Van der Sluijs Tankopslag B.V. In december 1995 is door dit consortium begonnen met de uitvoering van het door de Stichting NOBIS gesubsidieerde project: "On-site productie van biosurfactants bij in-situ biologische bodemreiniging". De laatste fase van het project is uitgevoerd met subsidie van de Stichting Kennisontwikkeling en kennisoverdracht Bodem (SKB). In deze fase is ook BioSoil B.V. bij de uitvoering van het project betrokken.

Het project is verdeeld in drie fasen. In de eerste fase is onderzocht of het mogelijk is om in het laboratorium een biosurfactant te produceren onder omstandigheden die ook in-situ toepasbaar zijn. In de tweede fase is de effectiviteit van de geproduceerde biosurfactant in het mobiliseren van olieverontreiniging in grond vergeleken met die van water. In de derde (laatste) fase is de installatie in de praktijk getest door middel van een veldproef en een mini-veldproef. Voor u ligt het eindrapport van de laatste fase van het project.

januari 2003

INHOUD

		SAMENVATTING.....	VII
		SUMMARY.....	X
Hoofdstuk	1	INLEIDING	1
	1.1	Probleemdefinitie	1
	1.2	Toepassing van biosurfactants	1
	1.3	Doel van het onderzoek	2
	1.4	Plan van aanpak	2
Hoofdstuk	2	BESCHRIJVING VAN DE LOCATIE	3
	2.1	Gehanteerde bronnen	3
	2.2	Historie en beschrijving van de locatie	3
	2.3	Bodemopbouw en geohydrologie.....	4
	2.3.1	Bodemopbouw	4
	2.3.2	Geohydrologie.....	5
	2.4	Verontreinigingssituatie van de veldproeflocatie	6
Hoofdstuk	3	BIOSURFACTANTS.....	7
	3.1	Inleiding.....	7
	3.2	Productie in het lab	7
	3.3	On-site productie van biosurfactants.....	7
Hoofdstuk	4	VELDPROEF: ONTWERP EN INSTALLATIE	9
	4.1	Laboratoriumsimulatie met kolomproeven	9
	4.2	Programma van eisen	9
	4.2.1	Proeflocatie	9
	4.2.2	Proefopstelling	9
	4.2.3	Meetprogramma.....	10
	4.3	Ontwerp proeflocatie	10
	4.4	Meetprogramma.....	11
	4.4.1	Methoden	11
Hoofdstuk	5	RESULTATEN EN KNELPUNTENANALYSE	13
	5.1	Laboratoriumsimulatie met kolomproeven	13
	5.2	Uitvoering en installatie systeem.....	14
	5.3	Grondwatercirculatie	15
	5.4	Knelpuntenanalyse	16
	5.5	Vervolg.....	17
Hoofdstuk	6	MINI-VELDPROEF: ONTWERP EN INSTALLATIE	19
	6.1	Karakterisatie en afbraakproef	19
	6.1.1	Aanvullende karakterisatie proeflocatie	19
	6.1.2	Afbraak van biosurfactants.....	19
	6.2	Ontwerp	19
	6.2.1	IJzerproblematiek.....	21
	6.3	Uitvoering en installatie systeem.....	21
	6.3.1	Berekening volume grondwater (porievolume) in proefveld:	23
	6.4	Meetprogramma.....	24

Hoofdstuk	7	RESULTATEN VELDPROEF	25
	7.1	Karakterisatie	25
	7.2	Afbraakproef	25
	7.3	Uitgevoerde mini-veldproef	26
	7.3.1	Karakterisatie van de drie deelgebieden	26
	7.3.2	Tracerproef	27
	7.3.3	Biosurfactantproef	32
	7.3.4	Vergelijking synthetische surfactant	38
Hoofdstuk	8	EVALUATIE	39
	8.1	Vergelijking laboratoriumsimulatie en mini-veldproef	39
	8.2	Grondwatercirculatie	39
	8.3	Toepassing biosurfactants	39
	8.4	Economische haalbaarheid	40
Hoofdstuk	9	CONCLUSIES	43
	9.1	Vergelijking laboratoriumsimulatie en mini-veldproef	43
	9.2	Grondwatercirculatie	43
	9.3	Productie en toepassing biosurfactants	43
		LITERATUUR	45
Bijlage	A	MINI-VELDPROEF - LOCATIE	
Bijlage	B	MINI-VELDPROEF - SITUATIETEKENINGEN	
Bijlage	C	MINI-VELDPROEF - ONTWERPEN	
Bijlage	D	VOORSCHRIFT VOOR BEPALING AANWEZIGHEID VAN BIOSURFACTANTS	
Bijlage	E	SCHEMATISCHE MODELLEN VELDPROEF EN MINI-VELDPROEF	
Bijlage	F	STROOMBANEN EN VERBLIJFTIJDEN ONTWERP MINI-VELDPROEF	
Bijlage	G	MODEL DOORBRAAKCURVE TRACERPROEF	
Bijlage	H	MODEL DOORBRAAKCURVE BIOSURFACTANT	

SAMENVATTING

On-site productie van biosurfactants bij in-situ biologische bodemreiniging Fase 3: Pilot plant experiment en mini-veldproef

Dit rapport beschrijft de resultaten van een onderzoek naar de toepasbaarheid van biosurfactants als saneringsmethode voor met minerale olie verontreinigde bodems. In de laatste fase van het project is de methode getest op een proeflocatie. Tijdens deze test werd het vereiste debiet niet gehaald en er is daarom geen biosurfactant toegevoegd aan de bodem. Naar aanleiding van deze test is een knelpuntenanalyse uitgevoerd. Na deze analyse is besloten eerst een aanvullende karakterisatie van de proeflocatie uit te voeren om het succes van een vervolgprouf te vergroten. In de aanvullende karakterisatie is de locatie onderzocht op geohydrologie en verspreiding van de verontreiniging. Op basis van de aanvullende gegevens is de proefopstelling aangepast en zijn op drie deellocaties mini-veldproeven uitgevoerd. De opzet van de veldproef en de resultaten van de mini-veldproef worden in dit rapport besproken en geëvalueerd.

Voorgaande onderzoeksfasen

In de eerste fase van het project is het reeds mogelijk gebleken biosurfactants te produceren bij de afbraak van minerale olie onder omstandigheden die in de praktijk eenvoudig kunnen worden gerealiseerd. De geproduceerde biosurfactant heeft een emulgerende werking.

In de tweede fase van het project is door middel van laboratoriumexperimenten vastgesteld dat doorspoeling met de biosurfactant-oplossing van met olie verontreinigde grond 2 à 3 maal effectiever is dan wanneer de grond alleen met water wordt doorspoeld. Bij het gebruik van biosurfactants werd, afhankelijk van de samenstelling van de biosurfactant-oplossing en het initiële minerale oliegehalte, een uitspoeling van 3 tot 24% van de aanwezige olie waargenomen.

Veldproef

Om de positieve resultaten van de voorgaande fase uit te testen in de praktijk is op een terrein in Roermond een veldproef uitgevoerd. Hierbij werden on-site biosurfactants geproduceerd met behulp van minerale olie afkomstig van de verontreiniging op de proeflocatie.

De biosurfactant-productie op de onderzoekslocatie is opgestart op het moment dat het grondwatercirculatiesysteem werd verfijnd. De reactor is gevuld met 1,5 m³ grondwater van de locatie en kunstmestkorrels. Daarbij is circa 5 liter biosurfactant-producerende micro-organismen als entmateriaal toegevoegd. De reactor werkt volgens het "fed-batch systeem". De productie van biosurfactants in de on-site reactor is gedurende de gehele periode goed verlopen. De gemiddelde productietijd was 2 weken voor een volle reactor biosurfactants. De enige remmende factoren op de productie waren technische storingen in de pompen die olie en lucht aanvoeren.

Op de proeflocatie was een grondwatercirculatiesysteem opgesteld bestaande uit een aantal rijen van infiltratie- en onttrekkingsfilters. Voorafgaand aan de infiltratie van biosurfactant-oplossing, is eerst de proefopzet getest om te bepalen of de opstelling aan de randvoorwaarden voldeed.

Uit de tests van de veldproef bleek dat de filters regelmatig verstopt raakten door het ontstaan van ijzerneerslag. Door de lage grondwaterstand in het proefgebied bleef ook het debiet te laag voor een succesvolle uitvoering van de biosurfactant-circulatie. Om het debiet te verhogen is het systeem verscheidene keren doorgelicht en aangepast (o.a. door aanpassing van de regeltechniek van het pompsysteem, plaatsen van een ontijzeringsinstallatie, plaatsen van nieuwe filters, etc.). Het effect van deze aanpassingen was echter te laag om te voldoen aan de vooraf gestelde minimale systeemeisen. Doordat de opstelling ook na uitgebreide aanpassingen niet voldeed, is een knelpuntenanalyse uitgevoerd. Op basis van de resultaten is besloten eerst een aanvullende karakterisatie van de proeflocatie uit te voeren en op basis van de resultaten van deze karakterisatie het model van de proeflocatie aan te passen en een nieuwe proefopstelling te ontwerpen.

Voor het aanvullend onderzoek naar de geohydrologische kenmerken van de proeflocatie is gebruik gemaakt van een conservatieve tracer (bromide). Uit eerder onderzoek is al gebleken dat bij het gebruik van partitionerende- en oppervlaktetracers de verontreinigingsgraad en mobiliteit van niet-wateroplosbare vloeistoffen (NAPL) op verontreinigde bodems kan worden bepaald [Noordman et al., 2000]. De verontreinigingsgraad van de locatie is echter met conventionele methoden bepaald, omdat de verwachting voor de concentratie in sommige deelgebieden te laag is voor toepassing van de door Noordman et al. ontwikkelde methode (< 7.000 mg NAPL/kg droge stof).

Mini-veldproef

Grondwatercirculatie

Voorafgaand aan de mini-veldproef is, op basis van de aanvullende karakterisatie, een nieuw model van de proeflocatie opgesteld. De meetgegevens van de aanvullende karakterisatie wijzen eenduidig op grote onderlinge verschillen in lokale condities, zoals reliëfverschillen in de bovenzijde kleilaag en doorlatendheid, zowel in verticale als horizontale zin, binnen de proeflocatie. In de nieuwe proefopstelling is daarom gekozen voor een kleiner doorstroomgebied (circa 2 m^2 in plaats van 200 m^2) en een andere filteropstelling (dobbelsesteenpatroon: 1 infiltratiefilter omringd door 4 onttrekkingsfilters).

In de mini-veldproef zijn drie deellocaties geselecteerd met verschillende verontreinigingsgraad (schoon, matig verontreinigd en sterk verontreinigd). Met behulp van een tracer is voor elke locatie de watercirculatie bestudeerd, vervolgens is iedere opstelling geoptimaliseerd voor de lokale omstandigheden door middel van het afzonderlijk afstellen van de hoeveelheid onttrokken water per filter en is een biosurfactant-oplossing geïnfiltreerd.

Ondanks aanpassing van het model en de proefopzet was de grondwatercirculatie op de proeflocatie nog steeds niet optimaal. Dit is echter niet te wijten aan het ontstaan van ijzerneerslag in de filters. Over het algemeen was de onttrekking van grondwater op alle deellocaties groter dan de aanvoer van water via infiltratie. Door eerst leidingwater te infiltreren voordat de onttrekking wordt gestart, wordt voorkomen dat de onttrekkingsfilters droog staan. Op alle deellocaties komt de tracer niet gelijktijdig bij alle filters aan en is het onttrekkingsdebiet per filter apart ingeregeld om evenredige doorstroming te krijgen.

Toepassing biosurfactant

De in dit experiment geproduceerde biosurfactant is in staat minerale olie uit de bodem te mobiliseren. De effectiviteit van deze biosurfactant wordt vergroot wanneer de contacttijd tussen de oplossing en de bodem wordt verlengd van enkele uren naar enkele dagen of weken.

Op de matig verontreinigde deellocatie is de biosurfactant in de bodem gebracht en is pas na twee dagen gestart met onttrekken van grondwater. De concentratie minerale olie in het onttrokken grondwater was in eerste instantie hoger dan de startconcentratie, maar nam vervolgens weer af. Op de sterk verontreinigde deellocatie is eerst enige uren continu biosurfactant-oplossing rondgepompt in het systeem. Bij aanvang van het pompen nam de concentratie minerale olie af. Na 24 uur pompen was de concentratie minerale olie nog niet toegenomen, na stilstand van de biosurfactant-oplossing in de bodem gedurende 12 dagen was de concentratie minerale olie wel sterk verhoogd (maximaal 6 keer hoger dan de beginconcentratie).

De totale vracht minerale olie die wordt gemobiliseerd door toevoegen van biosurfactant varieert tussen circa 20 mg/uur (totaal 338 L geïnfiltreerd in 48 uur) op de matig verontreinigde deellocatie B en circa 74 mg/uur (totaal 800 L geïnfiltreerd in circa 24 uur) op de sterk verontreinigde deellocatie. Bij doorspoeling met dezelfde hoeveelheid water zonder biosurfactant kan op deellocaties B en C respectievelijk circa 7 mg/uur en circa 34 mg/uur minerale olie worden gemobiliseerd (uitgaande

van een gemiddelde concentratie van 1000 µg minerale olie per liter grondwater). De biosurfactant vergroot de vracht minerale olie in het onttrokken grondwater met een factor 2-3.

De resultaten van de mini-veldproef zijn vergeleken met eerder uitgevoerde kolomproeven, waarbij in een laboratorium grond van de proeflocatie is doorspoeld met water en met biosurfactant-oplossing. In zowel de kolomproeven als de experimenten op de proeflocatie wordt door de biosurfactant-oplossing minerale olie gemobiliseerd. De hoeveelheid gemobiliseerde minerale olie in de kolom- en veldproeven is van dezelfde orde-grootte. De maximale hoeveelheid minerale olie die in de kolomproeven werd verwijderd is 1700 mg. De hoeveelheid gemobiliseerde olie tijdens de veldproeven houdt verband met de mate van verontreiniging. Op de matig verontreinigde deellocatie B is in totaal circa 975 mg olie verwijderd. Op de sterk verontreinigde deellocatie C is in totaal circa 1960 mg olie verwijderd met behulp van de biosurfactant.

Toepassing van on-site geproduceerde biosurfactants bij in-situ saneringen

De resultaten van de mini-veldproef tonen aan dat de toepassing van on-site geproduceerde biosurfactants leidt tot verhoging van de concentratie minerale olie in het grondwater ten opzichte van doorspoeling met water zonder biosurfactants.

De methode is met name geschikt voor locaties waar de minerale olie (minimaal 7.000 mg/kg d.s.) zich als een zogenaamde smeerlaag in de zone rond de grondwaterspiegel bevindt. Voordat de methode wordt ingezet wordt geadviseerd eerst een uitgebreide geohydrologische karakterisatie van de locatie uit te voeren en, naar aanleiding van de resultaten, een veldproef uit te voeren op locatie. Toepassing van in-situ gekweekte biosurfactants op een geschikte locatie levert een vermindering van de tijdsduur van sanering en daardoor een daling van de saneringskosten op die wordt geschat op circa € 40.000,=.

Per locatie zal bekeken moeten worden welke saneringsoptie het gunstigste is. Een goede karakterisatie (verspreiding verontreiniging, geohydrologie, etc.) is bij deze afweging van groot belang.

Als belangrijkste toepassingsgebieden worden gezien:

locaties die zijn verontreinigd met minerale olie (concentraties > 7.000 tot 8.000 mg/kg d.s.) in de zone rond de grondwaterspiegel (zogenaamde smeerlaag);

locaties die niet op korte termijn worden gesaneerd vanwege lopende activiteiten. Te denken valt aan op- en overslagterreinen (vorm van beheersmaatregel);

moeilijk toegankelijke en/of bebouwde locaties (vorm van saneringsmaatregel).

De inzet van een mini-veldproef is een adequate en flexibele tussenstap in het uittesten van de toepasbaarheid van deze methode binnen de locatie. Een cruciaal punt is het ontwerp van de opstelling, waarin geohydrologie, toepasbaarheid van biosurfactants en de typering van de verontreiniging in onderlinge samenhang zijn beschreven.

Indien de onderzoekslocatie geschikt is voor de methode, levert de toepassing van biosurfactants een aanzienlijke versnelling van de sanering op in de orde van 1 à 2 jaar, doordat de minerale olie versneld beschikbaar komt.

SUMMARY

On-site production of biosurfactants during in-situ biological soil decontamination Phase 3: Pilot plant experiment and mini field test

This report describes the results of an investigation into the applicability of biosurfactants as a method of remediation of soil contaminated with mineral oil. In the last phase of the project the method was tested on a pilot site. During testing, the required flow was not met and therefore no biosurfactant was added in these tests. As a result, the bottlenecks in the system were identified. After this analysis, it was decided to make a more detailed characterisation of the site of the pilot site to ensure the success of future tests. The geohydrology and distribution of the pollution on-site was determined in detail. Based on these extra data the model of the pilot study was adjusted and field-tests were performed on three sub-sites within the site of the original pilot site. The set-up of the pilot site as well as the sub-smaller sites are described and evaluated in this report.

Previous project phases

The first phase of the project has proven that it is possible to produce biosurfactants from the degradation of mineral oil under circumstances, which can be easily realised in the field. The biosurfactants that were produced have an emulsifying effect on mineral oil.

In the second phase of the project, laboratory experiments showed that by flushing contaminated soil (packed in columns) with biosurfactant-solution the amount of mineral oil that is released is 2 to 3 times greater than when the same soil is flushed with water. By using biosurfactants, 3 to 24% of the mineral oil present in the polluted soil was flushed out depending on the composition of the biosurfactant-solution and on the initial concentration of mineral oil in the soil.

Pilot site

To further test the positive outcome of the previous project phases, a pilot site study was set-up on a site in the south of the Netherlands: Roermond. Here, biosurfactants were produced on-site by using the mineral oil generated from the polluted soil of the site.

The production of biosurfactants on-site was started at the same time that the groundwater circulation of the pilot site was being tested. The reactor was filled with 1,5 m³ groundwater from the site and fertiliser. To this mixture approximately 5 litres of biosurfactant-producing micro-organisms were added as substrate. The reactor works by a fed-batch system. The on-site production of biosurfactants in the reactor was without problems during the entire project. The average time for producing a full reactor of biosurfactant-solution was approximately 2 weeks. The only factors decreasing the speed of production were technical failure of the pumps that supplied air and oil to the reactor.

A groundwater circulation system was set-up on-site that involved a number of rows with infiltration- and drainagewells. Prior to infiltration of biosurfactant-solution in the soil the pilot site set-up was tested to determine whether the set-up met the requirements of the model.

These tests showed that the wells would clog regularly due to the deposition of iron on the filter. Due to the low groundwater level on the site the flow was also too low to guarantee a successful circulation of biosurfactant-solution. To increase the flow the pilot site set-up was adjusted several times (e.g. by adapting the controls of the pumps, by adding an installation to remove iron from the groundwater to the set-up, by placing new wells, etc.). However, the effect of these adjustments was too low to meet the predetermined minimum system-requirements. Because the set-up did not meet the requirements, even after extensive fine-tuning and adjustments, an analysis of all bottlenecks within the system was made. Based on the results, it was decided to first make a detailed characterisation of the pilot site and to adjust the model and set-up of the pilot site according to the results of this characterisation.

To test the geohydrological set-up of the pilot site, the site was flushed with a conservative tracer (bromide). Previous studies have shown that the use of partitioning and surface-tracers can help determine the degree of pollution and mobility of non-aqueous phase liquids (NAPL) in polluted sites [Noordman et al., 2000]. The degree of pollution on the pilot site, however, was determined by conventional techniques, because the expected concentration of mineral oil in parts of the site was too low for the method developed by Noordman et al. (< 7.000 mg NAPL/kg dry matter).

Mini-field-test

Groundwater circulation

Prior to the execution of the mini-field test, a new model for the site was developed based on the additional detailed characterisation of the site. The data of this characterisation show that the site characteristics vary significantly both horizontally as well as vertically on a local scale (e.g. variations in relief, top of clay-layer, permeability). Therefore the team has chosen for a smaller test-area (approximately 2 m² instead of 200 m²) and a different configuration of the wells (dice-pattern: 1 infiltration well in the centre surrounded by 4 drainagewells) in the new set-up.

In the mini-field test three sub-sites were selected within the former pilot site. Each of these sites had a different degree of pollution (clean, moderately polluted and highly polluted). By using a conservative tracer (bromide), the groundwater circulation within each site was studied. Subsequently, the groundwater circulation was optimised for each site by adjusting the amount of groundwater that was drained from each well. Finally, each site was infiltrated with a biosurfactant-solution.

Despite adjustment of the model and the experimental set-up, the groundwater circulation within each site still was not optimal. This was not due to the deposition of iron on the filters. Usually, the drainage of groundwater from each site was greater than the infiltration rate. Infiltration of additional water prior to the start of drainage prevented the drainagewells from drying out. On all sites, the tracer did not arrive at the drainagewells simultaneously and each well had to be adjusted separately to guarantee proportional flow of the groundwater through the system.

Application of biosurfactant solution

The on-site produced biosurfactant was capable of mobilising mineral oil from the soil in the pilot site. The effectiveness of the biosurfactant is increased when contact-time between the solution and the soil is extended from several hours to days or weeks.

On the moderately polluted site, the biosurfactant was introduced to the soil and drained after two days. The concentration of mineral oil in the drained groundwater was higher after start of the drainage than at the start of the infiltration, but decreased subsequently. In the highly polluted site the biosurfactant was first continuously pumped through the soil. At the start of the drainage the concentration of mineral oil in the drained groundwater decreased. After 24 hours of pumping the concentration had still not increased, however, after leaving the solution in the soil for 12 days, the concentration of mineral oil had increased significantly (maximum 6 times higher than the initial concentration).

The total amount of mineral oil that was mobilised by adding biosurfactant varied between 20 mg/hour (total 338 litres of solution infiltrated in 48 hours) at the moderately polluted site B and approximately 74 mg/hour (total 800 litres of solution infiltrated in 24 hours) at the highly polluted site C. By flushing a similar amount of water without biosurfactants through these sites approximately 7 mg/hour and 34 mg/hour can respectively be mobilised in sites B and C (based on an average concentration of 1.000 µg mineral oil per litre of groundwater). The biosurfactant thus increases the amount of mineral oil in the drained groundwater by a factor of 2-3.

The results of the mini field tests have been compared to the previously conducted laboratory tests in which soil from the pilot site was packed into columns and flushed with water and biosurfactant solution respectively. In both laboratory and field tests mineral oil was mobilised by the biosurfactant solution. The amount of mineral oil that was mobilised in both tests was comparable. The maximum amount of mineral oil that was mobilised in the laboratory tests was 1.700 mg. The amount of mineral oil mobilised in the field tests is related to the amount of pollution on the site. In the moderately polluted site B a total of approximately 975 mg of mineral oil was removed. In the highly polluted site C a total of approximately 1960 mg of mineral oil was removed with the biosurfactant solution.

Application of on-site produced biosurfactants in in-situ soil remediation

The results of the mini field tests show that application of biosurfactants produced on-site will increase the concentration of mineral oil in the groundwater with respect to flushing with water without biosurfactants.

The method is especially suitable for locations where the mineral oil (minimum of 7.000 mg/kg dry matter) is spread around the level of the water-table. Prior to use of this method it is advisable to perform a detailed study of the geohydrology of the site and to use the data to perform a pilot test on-site. Application of biosurfactants produced on-site will diminish the duration of the remediation, which will lead to a reduction of the cost estimated at approximately € 40.000.

The most beneficial method of remediation has to be determined for each site separately. A thorough characterisation of the site (spreading of pollutants, geohydrology, etc.) is a vital part in this process.

The most important sites to be considered for remediation by biosurfactants are:

- sites that have been polluted with mineral oil (concentrations > 7.000 mg/kg dry matter) at the level of the groundwater-table;
- locations that cannot be remediated on short-term because of on-going activities (e.g. storage or transshipment sites);
- built-up areas or areas with difficult accessibility.

The use of a mini field test is a suitable and flexible intermediate to test the applicability of this method on a specific site. A vital point is the design of the set-up, in which geohydrology, applicability of the biosurfactant and the characteristics of the pollution are described.

When a site has been found suitable for the method the application of the biosurfactant will speed-up the remediation process by approximately 1 to 2 years by an accelerated release of mineral oil from the soil.

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

1.1 Probleemdefinitie

Één van de problemen bij biologische in-situ bodemreiniging is de lage afbraaksnelheid van hydrofobe organische verontreinigingen, zoals minerale olie. Hierdoor wordt de duur van de sanering te lang en worden de gewenste eindconcentraties niet bereikt. De voornaamste reden hiervoor is dat deze verbindingen slecht in water oplosbaar zijn en daardoor sterk aan de bodemmatrix hechten of voorkomen in een aparte fase. Als gevolg hiervan zijn deze verbindingen niet direct beschikbaar voor de afbrekende micro-organismen en de afbraaksnelheid wordt gelimiteerd door de snelheid van desorptie van de verontreiniging vanuit de vaste fase naar de waterige fase. Door de hydrofobiciteit van de verontreinigingen kan dit transport zeer traag verlopen. Dit probleem wordt ook wel limitatie van biobeschikbaarheid genoemd en wordt algemeen als één van de belangrijke biologisch-technologische knelpunten bij de biologische in-situ bodemsanering beschouwd.

1.2 Toepassing van biosurfactants

De meestgenoemde oplossing voor biobeschikbaarheidsproblemen is het gebruik van oppervlakte-actieve stoffen (surfactants). Deze moleculen bestaan uit een hydrofiel en een hydrofoob gedeelte, waardoor ze de eigenschap hebben zich sterk te concentreren aan grensvlakken en oppervlakken. In een verontreinigde bodem kunnen surfactants de processen die plaatsvinden op de grensvlakken tussen de waterfase, de bodemmatrix en de (hydrofobe) verontreiniging beïnvloeden.

Bij de microbiële afbraak van slecht in water oplosbare organische verontreinigingen, produceren de afbrekende micro-organismen vaak verbindingen die de beschikbaarheid van de verontreiniging verhogen [bijv. Hommel, 1990]. Dit verschijnsel kan ook bij de degradatie van olie in de bodem optreden [Francy et al., 1991]. Een algemene term voor deze verbindingen is biosurfactants, hoewel niet alle biosurfactants ook werkelijk sterke oppervlakte-actieve eigenschappen hebben in vergelijking met synthetische surfactants.

In het hier beschreven project is onderzocht of het mogelijk is om met behulp van verontreinigd grondwater op locatie biosurfactants te produceren, welke vervolgens gebruikt kunnen worden om op dezelfde locatie meer olie beschikbaar te maken voor biologische afbraak. Het project is onderverdeeld in drie fasen. In de eerste fase is onderzocht of met behulp van verontreinigd grondwater van een proeflocatie in het laboratorium biosurfactants kunnen worden gekweekt [Volkering & Noordman, 1996]. In de tweede fase is onderzocht onder welke voorwaarden deze biosurfactants het meest effectief zijn in het mobiliseren van minerale olie in grond van de proeflocatie [Volkering & Noordman, 1997]. In de derde fase, waarvan hier wordt gerapporteerd, is de methode in het veld geoptimaliseerd.

In de eerste fase van dit project is reeds aangetoond dat het mogelijk is om de productie van biosurfactants tijdens de afbraak van minerale olie te stimuleren [Volkering & Noordman, 1996]. Hierbij werd gewerkt met een mengcultuur van micro-organismen die afkomstig was van grondwater van de verontreinigde locatie, onder omstandigheden zoals die ook in de praktijk te realiseren zijn. De geproduceerde biosurfactants bleken voornamelijk uit polysacchariden te bestaan en hadden goede emulgerende eigenschappen.

In de tweede fase van het project is, met behulp van kolomexperimenten, aangetoond dat het mogelijk is de beschikbaarheid van minerale olie in de bodem te verbeteren door toevoeging van biosurfactants [Volkering & Noordman, 1997]. In de kolomexperimenten met verontreinigde bodem is bij doorspoeling met water minder dan 0,1% van de aanwezige olie verwijderd. Bij het gebruik van biosurfactants is, afhankelijk van het type biosurfactant-oplossing en het initiële oliegehalte, een uitspoeling van 3-24% van de aanwezige olie waargenomen.

1.3 Doel van het onderzoek

De resultaten van fase 1 en 2 hebben aangetoond dat het mogelijk is om, op laboratoriumschaal, biosurfactants te produceren met behulp van verontreinigd grondwater en om deze vervolgens te gebruiken om meer minerale olie beschikbaar te maken voor biologische afbraak. Het oorspronkelijke doel van fase 3, waarvan hier wordt gerapporteerd, was het op grotere schaal uittesten van de methode door middel van een veldproef. Op de proeflocatie zou de haalbaarheid van de on-site productie van biosurfactants worden bepaald en tevens het effect van on-site geproduceerde biosurfactants op de (bio)beschikbaarheid van olie op de proeflocatie.

1.4 Plan van aanpak

In het basisprojectplan was de volgende aanpak voorgesteld voor fase 3:

- 3a Opstellen van het programma van eisen (PVE) waaraan fase 3 moet voldoen;
- 3b Opstellen van het technisch ontwerp van de veldproef;
- 3c Installatie van de veldproef;
- 3d Uitvoering van de veldproef;
- 3e Laboratoriumsimulatie van het proeflocatie experiment;
- 3f Evaluatie van de behaalde resultaten.

Deze aanpak is in de praktijk ook grotendeels gevolgd. Vanwege de opgetreden technische problemen is het experiment niet uitgevoerd volgens de opzet. Het grootste knelpunt tijdens de uitvoering was het optimaliseren van het circulatiedebiet.

Voor een goed ontworpen systeem vormen de bodemeigenschappen of locatiespecifieke omstandigheden geen onoplosbare belemmering voor de werking van het systeem. Naar aanleiding van de knelpuntenanalyse en evaluatie van de veldproef van fase 3 [MTI, 1999], is daarom een vierde fase (fase K) aan het project toegevoegd om met een verbeterde aanpak de methode nogmaals te testen op de proeflocatie.

Het hoofddoel van fase K was om op kleinere schaal op de proeflocatie aan te tonen dat door gebruik van biosurfactants de beschikbaarheid van olie wordt vergroot. Voordat een nieuwe veldproef succesvol kon worden uitgevoerd, moesten eerst de knelpunten uit fase 3 worden onderzocht en weggenomen. Hiertoe is de volgende aanpak voor fase K gevolgd:

- K1 Karakterisatie van de locatie (olieverdeling, geochemische en geohydrologische parameters);
- K2 Afbraakproef;
- K3 Ontwerp van de veldproef (met geohydrologische berekeningen);
- K4 Capaciteits- en tracermetingen;
- K5 Veldproef (met en zonder biosurfactants);
- K6 Vergelijking resultaten met laboratoriumsimulatie van fase 3.

HOOFDSTUK 2

BESCHRIJVING VAN DE LOCATIE

2.1 Gehanteerde bronnen

Voorafgaand aan de start van dit NOBIS/SKB-project zijn op het terrein diverse bodemonderzoeken uitgevoerd. Hiervan is verslag gedaan in de volgende Royal Haskoning rapporten:

- Inventariserend bodemonderzoek locatie Roermond, maart 1990;
- Nader onderzoek Roermond, fase I en II, maart 1991;
- Aanvullend bodemonderzoek locatie Roermond, oktober 1992;
- Saneringsonderzoek locatie Roermond, juli 1992;
- Saneringsplan laadplatforms Roermond, oktober 1992;
- Evaluatie sanering laadplatform zuid Roermond, december 1992;
- Evaluatie sanering laadplatform noord, HBO-tank, DSM laadplaats Roermond, januari 1994.

Conclusies en discussies die in dit hoofdstuk staan vermeld zijn overgenomen uit de bovengenoemde rapporten.

2.2 Historie en beschrijving van de locatie

De onderzoekslocatie bevindt zich op een terrein aan de Willemshaven, in het noorden van Roermond (bijlage A1). Sinds 1972 vindt op dit terrein opslag van brandstoffen plaats. Voordat in 1972 de tanks zijn geïnstalleerd, is het oorspronkelijke maaiveld opgehoogd met zand en grind. De tanks zijn geplaatst op betonplaten. Vanaf 1984 is het terrein eigendom van de firma Van der Sluijs Tankopslag B.V. Tussen 1984 en 1992 werd op het terrein huisbrandolie, dieselolie, petroleum, benzine en een aantal andere aardolieproducten in bovengrondse tanks opgeslagen. Het betrof voornamelijk hoogkokende aromatische koolwaterstoffen. De bovengrondse tanks bevonden zich in een tankput, die deels was omgeven door een aarden wal van circa 1,5 m hoogte en deels door een stalen damwand.

De foto op de volgende pagina is genomen vanuit de noordoosthoek van de proeflocatie en geeft een impressie van de situering van de proeflocatie.

In 1992 is de tankput opnieuw ingericht en in noordwestelijke richting uitgebreid. Dit nieuwe gedeelte is opgehoogd met Maaszand. Daarbij is een bovengrondse tank van het gedeelte met de 11 tanks verplaatst naar het nieuwe gedeelte. Voorts werden op het nieuwe gedeelte 4 nieuwe bovengrondse tanks gebouwd. Van de twee verwarmde tanks op het noordelijk gedeelte is de meest noordelijke verplaatst naar het tankputgedeelte met de 11 bovengrondse tanks. De andere bovengrondse tank is (na een lekkage) bij een explosie in vrijwel lege toestand vernield en daarna gedemonteerd. Deze tank bevond zich op de huidige onderzoekslocatie. De tankput is in 1992 in zijn geheel omsloten met een stalen damwand.

De locatie van de veldproef bevindt zich aan de noordwesthoek van het terrein (bijlage A1). Voorafgaand aan de keuze van de proeflocatie is een aantal locaties in overweging genomen (A t/m D in bijlage A2). Uiteindelijk is gekozen voor locatie C omdat op deze locatie geen bovengrondse infrastructuur aanwezig is en het is bekend dat op deze locatie een verontreiniging met minerale olie aanwezig is.



2.3 Bodemopbouw en geohydrologie

2.3.1 Bodemopbouw

De ondiepe ondergrond ter plaatse van de proeflocatie bestaat vanaf maaiveld (circa NAP +20,5 m) grofweg uit een drietal eenheden:

- Een circa 2,0-2,7 m dik zandpakket, overwegend matig fijne tot matig grove zanden, lokaal (zwak) leemhoudend en grindig;
- Een circa 1,4-2,1 m dik kleipakket, variërend van lichte tot zware kleien;
- Een dik pakket grove Maasafzettingen, overwegend grinden en grove zanden.

Buiten de proeflocatie is de top van het kleipakket aangetroffen op een niveau variërend tussen NAP +17,7 m (noordoostelijk van proeflocatie) en NAP +18,2 m (zuidwestelijk van proeflocatie). Overige (ingemeten) boringen wijzen op een relatief hoge ligging van de bovenzijde van het kleipakket in westelijke tot noordwestelijke richting van het terrein Van der Sluijs (circa NAP +18,2 m), terwijl in zuidelijke tot (zuid)oostelijke richting het kleipakket relatief dieper is aangeboord (circa NAP +17,5-17,8 m). De bovenzijde van het kleipakket is ter plaatse van de proeflocaties van de mini-veldproef ingemeten ten opzichte van een vast referentiepunt¹ (deze deellocaties zijn aangegeven in bijlage B3). Reliëfverschillen in de bovenzijde van de klei tussen de onderlinge boringen bleken maximaal te zijn ter plaatse van deellocatie C (0,16 m), minimale reliëfverschillen zijn aangetroffen ter plaatse van deellocatie B (0,07 m). Ter plaatse van deellocatie B ligt de bovenzijde klei relatief hoger in vergelijking met deellocaties A en C. Uit het beperkt aantal lokale boringen ter plaatse van de proeflocatie blijkt reeds het bestaan van een onregelmatig reliëf van het kleioppervlak.

¹ Als vast referentieniveau is het horizontaal gelegen worteldoek genomen dat als bodembedekker op de proeflocatie is aangebracht. Uit waterpassing ten opzichte van een vast punt op de noordwestelijke kademuur van de proeflocatie bleek dat de hoogteverschillen tussen waterpaslijn en worteldoek op diverse locaties niet meer dan 1.72-1.73 m bedroegen.

Ten zuiden van de proeflocatie is met voldoende diepe boringen (>7 m-mv) aangetoond dat in zuidelijke richting het kleipakket in dikte toeneemt en dat de kleien doorsneden worden door een fijne zandlaag met dikte van 0,3-1,0 m. In hoeverre deze afwisseling van klei - fijn zand - klei nog onder de proeflocatie voorkomt, dan wel dat er sprake is van één kleilaag, is onduidelijk.

2.3.2 Geohydrologie

Het pakket grove Maasafzettingen onder het kleipakket vormt in regionaal opzicht het zogenaamde eerste watervoerende pakket. Binnen dit goed doorlatende pakket stroomt het grondwater richting de drainerende Maas, dus in principe in noordwestelijke richting. Uit lokale stijghoogtemetingen in december 1990 ter plaatse van het terrein Van der Sluijs blijkt globaal een noordelijke afstroming van het grondwater binnen het eerste watervoerend pakket met een verhang van 0,1 m/100 m. De noordelijke afstroming wordt hier veroorzaakt door het buitenwater in de Willem-Alexanderhaven en de Wilhelmina-haven, dat een zelfde peil heeft als de Maas (Het stuwpeil van de Maas nabij Roermond bedraagt circa NAP +16,8 m). In december 1990 bedroeg de stijghoogte in het watervoerend pakket onder de proeflocatie circa NAP +16,9 m.

De aanwezige kleilaag boven op het goed doorlatende pakket Maasafzettingen kenmerkt zich door algemeen lage doorlatendheden en biedt voldoende weerstand tegen wegzijgend hemelwater richting het onderliggende watervoerende pakket. Hierdoor blijft het aan het maaiveld geïnfiltreerde neerslagoverschot binnen het ondiepe zandpakket en stroomt overwegend in laterale richting af. Op basis van de beschikbare metingen van het ondiepe grondwater (circa 1,9-2,3 m-mv en circa 0,3-0,5 m boven de kleilaag) is geen stromingsrichting afleidbaar. Het zal duidelijk zijn dat de bewegingen van de grondwaterspiegel binnen het ondiepe zandpakket sterk bepaald worden door de infiltratie van neerslag aan het maaiveld. Omdat op de proeflocatie een vijftal ondiepe drains zijn aangelegd (op circa 0,8 m-mv, onderlinge drainafstand circa 6 m), zal bij functioneren van de drains slechts een deel van de geïnfiltreerde neerslag het ondiepe grondwater in de zandlaag aanvullen.

Langs de korte noordwestzijde van de proeflocatie bevinden zich eveneens een tweetal diepe drains op een diepte van circa 2,3 m-mv. Deze drains komen uit in een pompput in de noordwesthoek van de proeflocatie, waarin ook de afvoer van de ondiepe drains uitkomt. Gezien de wisselende diepteligging van de kleilaag ter plaatse van de noordelijke helft van de proeflocatie (circa 2,0 tot dieper dan 2,7 m-mv) en de variërende waterstanden, wordt verwacht dat deze drains lokaal watervoerend dan wel niet watervoerend kunnen zijn.

Schattingen van de doorlatendheid aan de hand van zeeffracties van grondmonsters boven de kleilaag laten een spreiding zien van $k=2-24$ m/dag ter plaatse van de boringen 101 t/m 112 op de proeflocatie (bijlage B2). Deze schattingen zijn representatief voor de aanwezige matig fijne, zwak ziltige zanden boven het kleipakket.

In fase K is een uitgebreidere bodemkundige karakterisatie gemaakt van de bodem op de grondwaterniveau ter plaatse van de drie mini-veldproeflocaties in de tankput (zie paragraaf 7.1). Hierbij is gebruik gemaakt van tracers. Grond van de proeflocatie is al eerder gebruikt voor traceronderzoek. In de periode 1995-2000 is een tracerstudie uitgevoerd naar de bruikbaarheid van tracers voor het bepalen van de verontreinigingsgraad en mobiliteit van niet-wateroplosbare vloeistoffen (NAPL) en verontreinigde locaties. Het project is uitgevoerd door een consortium van de Rijksuniversiteit Groningen, TAUW Milieu, MTI Innogas, Haskoning B.V. en Van der Sluijs Tankopslag B.V. Het project is gefinancierd door CUR/NOBIS.

Als uitgangspunt is gesteld dat de migratiesnelheid van tracers die oplossen in een NAPL-fase verlaagd zal worden evenredig aan de hoeveelheid NAPL die aanwezig is. De retardatie van tracers is bepaald door tracer-oplossingen door kolommen te leiden. De kolommen waren gepakt met verschillende modelmatrices verontreinigd met hexadecaan of met grond afkomstig van de proeflocatie in Roermond. In totaal zijn twee tracers getest: 2,4-dimethyl-3-pentanol (DMP, een

partitionerende tracer) en alkylbenzeen-sulfonaat (een oppervlakte-tracer). De resultaten van deze studie tonen aan dat in de kolommen gepakt met modelmatrices de retardatiefactoren voor DMP overeenkwamen met de onafhankelijk bepaalde partitievoëfficiënt voor NAPL. De retardatiefactoren voor de oppervlakte-tracer in de kolommen gepakt met modelmatrices waren groter voor matrices met een grotere NAPL mobiliteit. Dit geeft aan dat deze tracers informatie geven over de mobiliteit van een NAPL in poreuze matrices.

In de kolommen gepakt met grond van de proeflocatie waren de gemeten retardatiefactoren voor DMP laag. Dit geeft aan dat de NAPL-vervuilingsgraad, zoals die in de kolommen aanwezig was, te laag was om deze nauwkeurig te bepalen door middel van DMP. De oppervlakte-tracer braken in deze kolommen niet door, waarschijnlijk door niet-lineaire sorptie-isotherm.

De resultaten van deze studie zijn nader beschreven in een artikel van Noordman et al. [2000]. De studie heeft aangetoond dat de verontreinigingsgraad van NAPL in bodems in principe mogelijk is door het bepalen van de retardatiefactor van DMP. De gevoeligheid van de methode is echter laag. Een succesvolle bepaling van de verontreinigingsgraad door middel van deze methode is waarschijnlijk beperkt tot locaties met een verontreinigingsgraad hoger dan 7.000 mg NAPL/kg droge stof.

In het aanvullende geohydrologische onderzoek van fase K is geen gebruik gemaakt van partitionerende tracers omdat het doel van het onderzoek was om vast te stellen hoe de geohydrologische situatie van de proeflocatie op detailniveau was. Voor deze proeven is gebruik gemaakt van een inerte tracer (bromide).

2.4 Verontreinigingssituatie van de veldproeflocatie

Om de verontreinigingssituatie op de onderzoekslocatie te bepalen is door TNO een meetstrategie ontwikkeld [Leenaers, 1997]. Er zijn alleen olie-analyses uitgevoerd op het traject 2,0-2,5 m-mv. Daarnaast is de verontreinigingssituatie tussen 0 en 2 m-mv aan de hand van zintuiglijke waarnemingen per halve meter vastgelegd tijdens fase 3 van dit project. De verontreinigingssituatie op de plaats van de proeflocatie (op het traject 2,0 – 2,5 m-mv) is weergegeven in bijlage B1. De concentratie minerale olie in de tankput varieert van locaties met een concentratie lager dan de detectielimiet tot locaties met een sterk verhoogde concentratie minerale olie (maximum gemeten concentratie was 25.000 mg/kg d.s.).

In september 1999 is een grondmonster genomen uit de laag van 2,0-2,5 m-mv. Van dit monster is een minerale olie karakterisatie gemaakt [Van der Sterren, 1999]. De concentratie minerale olie in het monster was 17860 mg/kg d.s. De minerale olie op de proeflocatie bestaat voornamelijk uit alkylbenzenen (C₁₀-C₄₀), 2- en 3-ringstructuren en vertakte alkanen. Van de olie is totaal 81% (goed en matig) oplosbaar in water, 44% (goed en matig) oplosbaar in lucht, ongeveer 73% potentieel biologisch aëroob afbreekbaar en ongeveer 4% potentieel anaëroob afbreekbaar. Indien spoelen met water en lucht gecombineerd wordt met aërobe biologische afbraak, dan kan in potentie 92% van de olie verwijderd worden. Dat levert een restgehalte op van ongeveer 1.500 mg/kg d.s. van slecht in lucht en water oplosbare stoffen die slecht biologisch afbreekbaar zijn.

HOOFDSTUK 3

BIOSURFACTANTS

3.1 Inleiding

Surfactants zijn via een aantal verschillende mechanismen in staat de biobeschikbaarheid van slecht oplosbare organische verontreinigingen in de bodem te vergroten [Volkering, 1996]:

- (i) solubilisatie in micellen, aggregaten van surfactant moleculen;
- (ii) emulgering van vloeibare verontreinigingen;
- (iii) mobilisatie van verontreinigingen in de poriën van bodemdeeltjes door verlaging van de oppervlaktetenspanning (betere bevochtiging).

Globaal kan er onderscheid worden gemaakt tussen twee verschillende typen biosurfactants. De biosurfactants van het eerste type zijn in staat zeer lage oppervlaktetenspanningen te veroorzaken en vormen bij hogere concentraties micellen. De effecten van deze verbindingen op de biobeschikbaarheid worden dan ook voornamelijk veroorzaakt door de mechanismen (i) en (iii). Voorbeelden van deze verbindingen zijn verschillende soorten glycolipiden en lipopeptiden.

De biosurfactants van het tweede type hebben sterk emulgerende eigenschappen en worden daarom ook wel bio-emulsifiers genoemd. Bio-emulsifiers hebben over het algemeen minder sterke oppervlakte-actieve eigenschappen dan glycolipiden en lipopeptiden. De effecten van bio-emulsifiers op de biobeschikbaarheid worden dan ook voornamelijk veroorzaakt door mechanisme (ii). Voorbeelden van bio-emulsifiers zijn vetzuren, fosfolipiden, polypeptiden en polysacchariden.

3.2 Productie in het lab

Voor een gedetailleerde beschrijving van de methode van surfactant-productie wordt verwezen naar [Volkering & Noordman, 1996]. Kort samengevat worden de surfactants geproduceerd in een aërobe, goed gemengde reactor met een gebufferd mineraal medium (pH = 7) waarin een gemengde microbiële populatie op dragermateriaal (polyurethaan schuim) aanwezig is. Als koolstof- en energiebron wordt "fed-batch gewijs" een 2:1 mengsel van zonnebloemolie en minerale olie van de verontreinigde locatie aan de reactor toegevoegd met een snelheid van circa 0.1% (v/v) per dag. Na 4-6 dagen wordt de reactorvloeistof vervangen door nieuw mineraal medium.

Naast een periodieke bepaling van de viscositeit en de olieconcentratie van de reactorvloeistoffen, werd de biosurfactant-productie beoordeeld aan de hand van twee extra parameters:

1. de oppervlaktetenspanning in het supernatant van de reactorvloeistof;
2. de emulgerende activiteit (E_{24}) (de relatieve hoogte, gemeten na 24 h, van de laag geëmulgeerde olie, welke ontstaat wanneer gelijke delen van de reactorvloeistof en van olie van de verontreinigde locatie in een reageerbuis gedurende 1 min. krachtig worden gemengd).

3.3 On-site productie van biosurfactants

De biosurfactant productie op de onderzoekslocatie is opgestart op het moment dat het grondwatercirculatiesysteem naar tevredenheid werkte. De reactor is gevuld met 1,5 m³ grondwater van de locatie en kunstmestkorrels. Daarbij is circa 5 liter biosurfactant producerende microorganismen als entmateriaal toegevoegd. De reactor werkt volgens het "fed-batch systeem". De on-site productie van biosurfactant is in april 1998 opgestart en heeft geduurd tot en met december 1999.

Opvallend was de sterke oliegeur van het grondwater wat toegevoegd werd vanuit de onderzoekslocatie. Wat verder opviel was dat de eerste biomassa die op de reactorvloeistof verscheen, uiterlijk sterk afweek van de biomassa die in het laboratorium tot dan toe was aangetroffen. De samenstelling van de vloeistof is niet geanalyseerd.

De productie van biosurfactant op de locatie is temperatuurgevoelig. Bij lichte vorst wordt de productie minder en bij zware vorst ligt de productie stil.

De productie van biosurfactants in de on-site reactor is gedurende de gehele periode goed verlopen. De gemiddelde productietijd was 2 weken voor een volle reactor biosurfactants. De enige remmende factoren op de productie waren technische storingen in de pompen die olie en lucht aanvoeren. Door het stoppen van de beluchting wordt het productieproces geremd, zodra opnieuw gestart wordt met beluchting wordt de productie van biosurfactants weer voortgezet.

VELDPROEF: ONTWERP EN INSTALLATIE

4.1 Laboratoriumsimulatie met kolomproeven

Het doel van de laboratoriumsimulatie was om op laboratoriumschaal het veldexperiment van de proeflocatie na te bootsen. De laboratoriumsimulatie is eind 1997 gestart en volledig uitgevoerd. Een uitgebreid verslag van de simulatie is opgenomen in de rapportage van A. Schaminée [1998]. Hieronder volgt een korte weergave van het uitlogingsexperiment met behulp van biosurfactants.

Vier kolommen, waarvan de inhoud afkomstig is van één geroerd mengmonster van de onderzoekslocatie, werden doorspoeld met grondwater. De concentratie minerale olie in dit mengmonster was 4300 mg/kg d.s. De kolommen waren 40 cm hoog en hadden een diameter van 6.2 cm. Het volume van de kolommen was circa 600 cm³ en er is uitgegaan van een porositeit van 0,35. De kolommen werden geëluëerd met een debiet van één porievolume (circa 430 ml) per dag.

De kolommen werden in eerste instantie alleen met water doorspoeld, daarna werden ze geëluëerd met een biosurfactant-oplossing. Het effluent werd volgend het NEN 5733-protocol met een gaschromatograaf geanalyseerd op concentratie minerale olie.

In de eerste twee kolommen (1 en 2) werd slechts vier uur per week een puls van biosurfactant-oplossing geleerd. In kolom 3 is dezelfde hoeveelheid biosurfactants als in kolom 1 en 2, in 24 uur in plaats van 4 uur geleerd. In kolom 4 is met dezelfde concentratie biosurfactants continue geleerd. De verdunning van de biosurfactant-oplossing in de kolommen was 1:3 voor kolom 1 en 2 (24,6 ml biosurfactant-oplossing drie maal verdund met water) en circa 1:18 voor kolom 3 en 4.

4.2 Programma van eisen

Voorafgaand aan het proeflocatie-experiment, zijn een aantal eisen gesteld aan de proeflocatie, proefopstelling en het meetprogramma.

4.2.1 Proeflocatie

De proeflocatie moet voldoen aan de volgende criteria:

1. gemiddelde concentratie olie > 5.000 mg/kg d.s.;
2. bodem bestaat uit zand met daaronder een ondoorlatende kleilaag;
3. bestaande tanks mogen niet worden ondergraven;
4. geen verstoring van de normale bedrijfsvoering ten gevolge van het experiment;
5. het experiment mag geen grondwaterstroming van of naar het terrein veroorzaken;
6. de locatie moet goed bereikbaar zijn.

Op basis van het programma van eisen is gekozen voor een proeflocatie enkele meters ten noorden van het kantoortje op het terrein van Van der Sluijs (zie bijlage A1). Deze locatie heeft een oppervlakte van circa 240 m², en een gemiddelde concentratie minerale olie > 6.700 mg/kg d.s.

4.2.2 Proefopstelling

De belangrijkste criteria in het technisch ontwerp zijn de grootte van de te behandelen zone en de eis dat de verwachte afname van het oliegehalte in de bodem duidelijk meetbaar moet zijn.

Bij een (gemiddelde) laagdikte van 0,2 m, wordt de totale vracht aan minerale olie in de te behandelen zone geschat op circa 430 kg minerale olie. In de, tijdens fase 2, uitgevoerde kolomexperimenten is bij toediening van biosurfactants met behulp van een gaschromatograaf, een gemiddelde olieconcentratie in het effluent van 100-150 mg/l [Volkering & Noordman, 1997].

Verwacht werd dat deze concentraties in het proeflocatie-experiment waarschijnlijk niet geëvenaard zouden worden. Uitgaande van een concentratie van 30 mg/l olie in het onttrokken grondwater, wordt bij een onttrekkingsdebiet van 24 m³/dag circa 0,72 kg olie per dag verwijderd. In de totale periode van 6 maanden zou circa 130 kg olie worden verwijderd, dit is circa 30% van de aanwezige hoeveelheid. Dit wordt geacht goed meetbaar te zijn. Uitgaande van dit model is een biosurfactant-productiereactor met een volume van circa 1,5 m³ voldoende.

Voor de opstelling van de infiltratie- en onttrekkingsfilters komen twee typen opstellingen in aanmerking: (1) een radiale geometrie waarbij de onttrekkingspunten in een cirkel rond het infiltratiepunt zijn geplaatst en (2) een lineaire geometrie waarbij infiltratie- en onttrekkingspunten in twee of meer parallelle rijen zijn geordend.

Er is gekozen voor een systeem met 3 rijen parallelle onttrekkingspunten direct boven de kleilaag, met daartussen 2 rijen infiltratiepunten. Op deze manier kon een groter proefgebied gekozen worden dan met de radiaal geplaatste onttrekkingspunten. Ter controle van het geohydrologische model dient, voorafgaand aan het biosurfactant-experiment, een tracerstudie te worden uitgevoerd. Om een goede beheersbaarheid te garanderen moet minimaal 70% van de geïnjecteerde tracer in het onttrokken grondwater gemeten worden. Bij een lager rendement zal het onttrekkingsdebiet moeten worden opgevoerd.

4.2.3 Meetprogramma

De resultaten van het uit te voeren meetprogramma moeten een eenduidig antwoord geven op de vraag of de toepassing van on-site geproduceerde biosurfactants de in-situ verwijdering van minerale olie stimuleert. De belangrijkste parameters waarmee het resultaat beoordeeld kan worden zijn:

1. de concentratie olie in de bodem;
2. de concentratie olie in het grondwater.

Daarnaast zijn er extra parameters die informatie geven over het verloop van het proces:

1. de concentratie biosurfactant in het grondwater en het onttrokken water;
2. de pH en het zuurstofgehalte van het onttrokken water.

De meetstrategie is als volgt:

- 2 maal per week meten van de concentraties olie en biosurfactants in het onttrokken grondwater;
- 1 maal per week meten van de concentraties olie en biosurfactants in twee monitoringsfilters;
- aan het begin en einde van de veldproef wordt de concentratie olie in de bodem bepaald door een mengmonster van 20 grondmonsters te analyseren;
- tijdens de tracerstudie worden gedurende 10 dagen bromide-metingen in het onttrokken grondwater uitgevoerd;
- tijdens het gehele experiment worden de onttrekkings- en infiltratiedebieten gemeten.

4.3 Ontwerp proeflocatie

Op basis van de voorgaand beschreven gegevens is een technisch ontwerp gemaakt (zie bijlage C). Tijdens de veldproef werden problemen ondervonden met het oorspronkelijk ontwerp van de opstelling (zie hoofdstuk 5). Daarom zijn gedurende het veldexperiment een aantal aanpassingen op het ontwerp uitgevoerd. Hieronder is het uiteindelijke systeem kort beschreven.

De installatie kan worden onderverdeeld in een grondwater circulatiesysteem en een biosurfactant-productiesysteem. De installatie is in zijn oorspronkelijke vorm gedefinieerd in het Technisch Ontwerp van 11 november 1997 [Volkering, 1997] en in de loop der tijd enigszins aangepast (zie bijlage C).

Het systeem om grondwater te circuleren bestaat uit 15 verticale onttrekkingsfilters met onttrekkingspompen, een olie-/waterscheider, een ontijzeringsunit en 10 verticale infiltratiefilters.

De 15 onttrekkingsfilters (diameter 110 mm, filterlengte 0,5 m) worden in 3 rijen geplaatst. De onderkant van de filters zal juist in de ondoorlatende laag steken (circa 2,5-3 m-mv). De rijen onttrekkingsfilters worden om en om geplaatst met de rijen infiltratiefilters, teneinde zoveel mogelijk van het geïnfiltreerde water weer te kunnen onttrekken (minimaliseren van "lek").

Het grondwater wordt middels een vacuümpomp via een buffervat in de olie-/waterscheider (volume circa 0,4 m³) gepompt. Met een tweede pomp wordt daarnaast vanuit het eerste watervoe-rend pakket extra water toegevoegd. Nadat beide waterstromen de ontijzeringsinstallatie zijn gepasseerd, wordt het verzamelde water tot circa 2 m+mv opgepompt en onder vrij verval geïnfiltreerd.

Het systeem voor biosurfactant-productie bestaat uit een aërobe gemengde reactor met een werkvolume van circa 1,5 m³. Als koolstofbron wordt "fed batch-gewijs" een mengsel van minerale olie en zonnebloemolie met een debiet van circa 2 l/dag toegevoegd.

De minerale olie is afkomstig uit de olie-/waterscheider. Als dragermateriaal voor de olie-afbrekende organismen wordt circa 15 kg/m³ blokjes van PUR-schuim gebruikt. Zuurstoftoevoer en menging gebeuren door beluchting met een debiet van maximaal circa 10 m³/uur.

Om ijzerneerslag te voorkomen wordt het grondwater tijdens het circuleren bovengronds ontijzerd. Het systeem is gebaseerd op het principe van beluchting en zandfiltratie en wordt in de installatie geplaatst tussen de olie-/waterscheider en het infiltratiesysteem. Met behulp van de installatie kan de ijzerconcentratie in het effluent worden gereduceerd tot circa 5 mg/l.

4.4 Meetprogramma

4.4.1 Methoden

De grond- en grondwatermonsternamen en grondwaterstandbepaling zijn verricht volgens (A)VPR-richtlijnen en NEN-normen. Minerale olie in de grond werd gaschromatografisch bepaald met een methode afgeleid van NEN 5733. Minerale olie in het grondwater werd gaschromatografisch bepaald volgens NVN 6678.

Voor de minerale olie-bepalingen in water met biosurfactants werd een speciale voorbehandeling gebruikt tijdens de veldproef. De concentratie minerale olie werd bepaald door extractie van het kolomeffluent met hexaan en analyse met GC van monsters die vooraf op pH=12 waren gebracht. Deze methode staat beschreven in het rapport over de tweede fase van het project [Volkering & Noordman, 1997].

De bepaling totaal ijzer na aanzuren tot pH = 2 verliep volgens een methode die was afgeleid van NEN 6426.

De bepaling van Fe²⁺ werd in het veld spectrofotometrisch bepaald. Kort samengevat werkt de meetmethode als volgt. De phenantroline indicator in het Fe²⁺ reagens reageert met Fe²⁺ in het watermonster en vormt een oranje kleur, waarbij de intensiteit afhangt van de Fe²⁺ concentratie. Driewaardig ijzer reageert niet. Hiervoor bestaat een ander reagens. De nauwkeurigheid van de methode onder standaard laboratoriumomstandigheden is opgegeven als (standaarddeviatie) 0,009 mg/l Fe²⁺. Hierbij dient te worden opgemerkt dat de grondwatermonsternamen in het veld gebeurd is met behulp van de onttrekkingspompen uit het systeem. Daarbij zal een deel van Fe²⁺ reeds in de onttrekkings slang zijn geoxideerd tot Fe³⁺. Dit wordt ook bevestigd door de zintuiglijk

waarneembare aanslag in de onttrekkingsslangen. De Fe^{2+} bepaling van het effluent van de ontijzeringinstallatie is wel representatief.

Zuurstof werd in het veld bepaald met een microprocessor zuurstofmeter OXI 196 van WTW. De nauwkeurigheid binnen het meetbereik van 0,0 - 60,0 mg/l bedraagt circa 1%.

Biosurfactantconcentraties werden niet direct bepaald. Hiervoor zijn afgeleide parameters gebruikt. De CO_2 en O_2 concentraties boven de reactorvloeistof werden bepaald met behulp van een gasmeter (Anagas CD95). Van belang hierbij was het debiet van de beluchting ongeveer gelijk te houden, omdat dit verstoringen in de waarnemingen kan opleveren. De slang van de gasmeter werd in de gasstroom gehangen en er werd gedurende 30 seconden gemeten, waarbij tevens de temperatuur in de reactor werd bepaald.

De E_{24} werd bepaald door in een reageerbuisje 10 ml reactorvloeistof 15 seconden te mengen met 3 ml minerale olie. De mate van emulgering werd daarbij weergegeven met een kwalificatie variërend van "0" tot "+++". Voor een gedetailleerde beschrijving van de biosurfactant-bepaling wordt verwezen naar bijlage D.

De oppervlaktespanning werd gemeten met een Krüss-tensiometer. Deze bestaat uit een platina ringetje dat via een armpje is bevestigd aan een meter. Door nu de vloeistof langzaam naar beneden te halen kan bepaald worden hoeveel kracht er nodig is om het ringetje uit de vloeistof te trekken. Dit is een maat voor de oppervlaktespanning.

Het infiltratie- en onttrekkingsdebiet werd bepaald met analoge drinkwatermeters.

RESULTATEN EN KNELPUNTENANALYSE**5.1 Laboratoriumsimulatie met kolomproeven**

De kolomproeven laten zien dat circa 1-1,5 % van de minerale olie wordt geëluëerd wanneer de kolommen worden doorspoeld met water. Na doorspoelen met circa 5 porievolumes wordt een evenwicht bereikt en wordt geen significante hoeveelheid olie meer uitgespoeld. Wanneer vervolgens wordt doorspoeld met een biosurfactant-oplossing wordt een significante hoeveelheid minerale olie gemobiliseerd, de hoeveelheid vrijgekomen olie is gerelateerd aan de concentratie van de biosurfactant-oplossing (zie figuur 1 en 2).

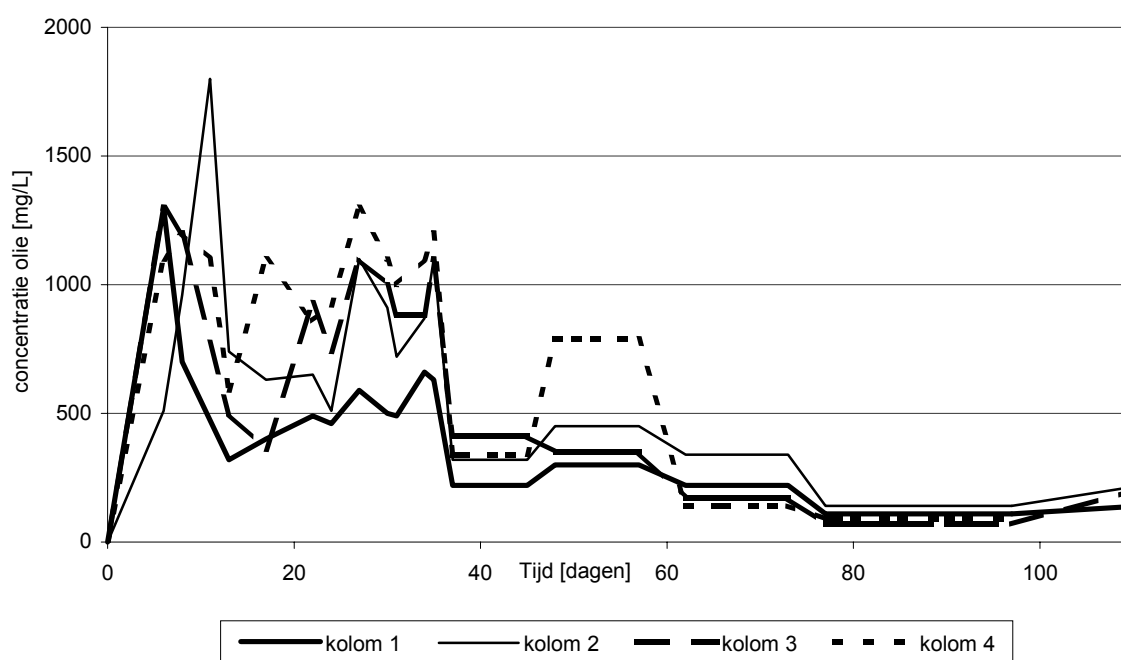


Fig. 1. Concentratie minerale olie in eluaat. Kolom 1 & 2: vier uur per week een puls van biosurfactant-oplossing (1:3), Kolom 3: 24 uur per week een puls van biosurfactant-oplossing (1:18), Kolom 4: continue elutie met een biosurfactant-oplossing (1:18).

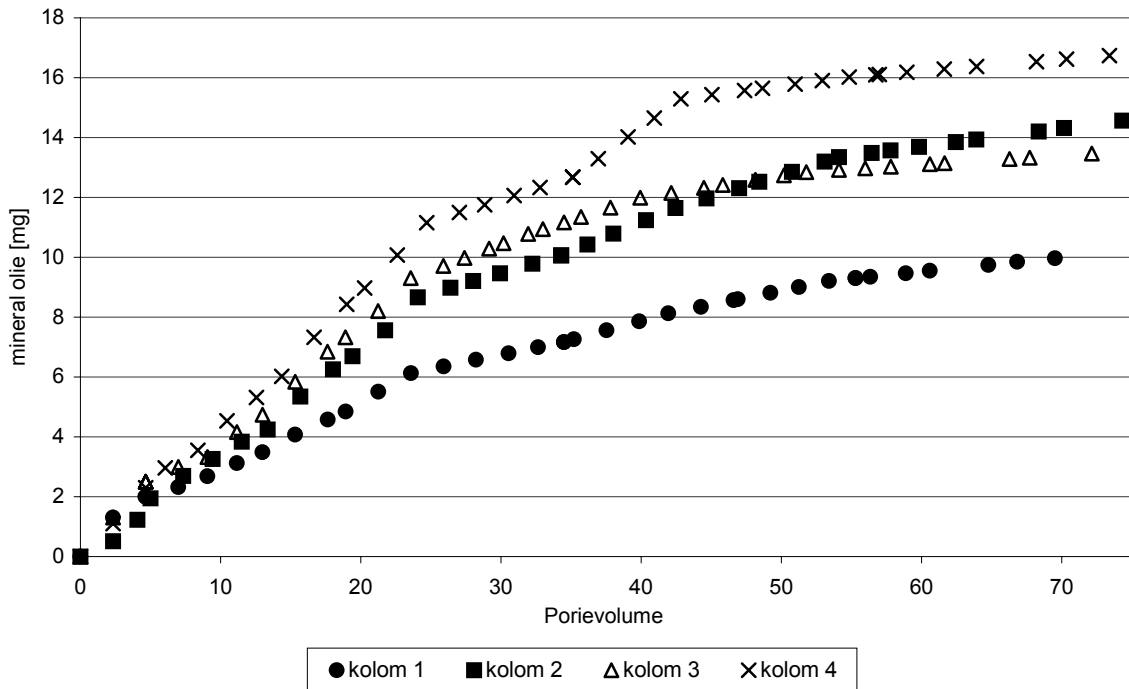


Fig. 2. Cumulatieve hoeveelheid uitgeloopte minerale olie.

In totaal is na doorspoeling van 70-75 porievolumes circa 10-17 mg minerale olie uitgespoeld in elke kolom, dit is ~ 0,4 % van de totale hoeveelheid olie in het grondmengmonster. De resultaten laten zien dat bij continue doorspoeling van de grond met een biosurfactant-oplossing de meeste minerale olie wordt gemobiliseerd. De concentratie biosurfactants in het eluaat van kolom 4 was erg laag, terwijl deze wel het hoogste rendement leverde. Bij verhoging van de concentratie wordt verwacht dat aanzienlijk meer minerale olie gemobiliseerd kan worden.

5.2 Uitvoering en installatie systeem

In oktober/november 1997 zijn de infiltratie- en onttrekkingsfilters geplaatst en is de bovengrondse installatie aangelegd conform het technisch ontwerp. De filters zijn handmatig geplaatst. De situering van de peilbuizen is weergegeven in bijlage B1. Het boorgat had een diameter van 130 mm. De dikte van de omstorting met grind betreft 1 cm. De onttrekkingsbuizen staan met hun filter (0,5 m) in het grondwater boven de kleilaag (2,0 - 2,5 m-mv). De infiltratiebuizen staan met hun filter (0,5 m) in de onverzadigde zone (1,0 - 1,5 m-mv). Als filterbuis zijn PVC buizen van de firma Bode gebruikt met een diameter van 110 mm en filterspleet van 1 à 2 mm.

In de praktijk bleek een aantal problemen op te treden. De kern van het probleem was een te laag circulatiedebiet (nog zonder biosurfactants), in combinatie met de vorming van ijzerner-slag. In aanvulling op het oorspronkelijk ontwerp zijn de volgende werkzaamheden uitgevoerd (gericht op het oplossen van het circulatieprobleem):

- aanpassing van de regeltechniek (o.a. intermitterende infiltratie, aanbrengen kogelkranen, toepassen recuperatiecycli etc.);
- toevoegen van water uit het eerste watervoerende pakket op basis van de "notitie optimaal ontwerp", vanaf september 1998;
- plaatsen van een ontijzeringsinstallatie, nadat hiervoor een apart ontwerp was gemaakt, in april 1999;
- het plaatsen van nieuwe infiltratiefilters (10 stuks), mei 1999;
- het plaatsen van nieuwe onttrekkingsfilters (7 stuks), juni 1999;
- het verwijderen van een onttrekkingsfilter ter controle van de ijzerner-slag;
- extra metingen (ijzer, zuurstof, debiet, minerale olie);

- onderzoek naar de invloed van horizontale drains op de watercirculatie;
- de onttrekkingslangen vanaf het centrale verdeelpunt van gelijke lengte maken en kranen verwijderen, september 1999;
- uit afzonderlijke onttrekkingsbuizen en paarsgewijs grondwater onttrekken. Per onttrekkingspunt (buis/paar) werd 1 min. 15 s onttrokken. Er werd geen recuperatiecyclus ingelast, september 1999.

5.3 Grondwatercirculatie

In 1997 en 1998, toen er nog geen ontijzeringsinstallatie was geplaatst, werd al het onttrokken grondwater direct weer geïnfiltreerd. Met behulp van één debietmeter werd de infiltratie en onttrekking gemeten. In 1999 werd een ontijzeringsinstallatie geplaatst. Om het onttrekkingsdebiet op te voeren werd extra water vanuit het eerste watervoerend pakket geïnfiltreerd. Infiltratie en onttrekking zijn vanaf dat moment apart gemeten. De tussen 1997 en 1999 gemeten infiltratie- en onttrekkingsdebieten zijn weergegeven in figuur 3 en 4.

Medio 1999 is de precieze ligging van horizontale drains op de locatie in kaart gebracht. De ligging van de drains is weergegeven in bijlage B1. Onderzocht werd of deze de watercirculatie beïnvloeden. Vooral horizontale drain 1 geeft meer water indien het infiltratiedebiet wordt opgevoerd.

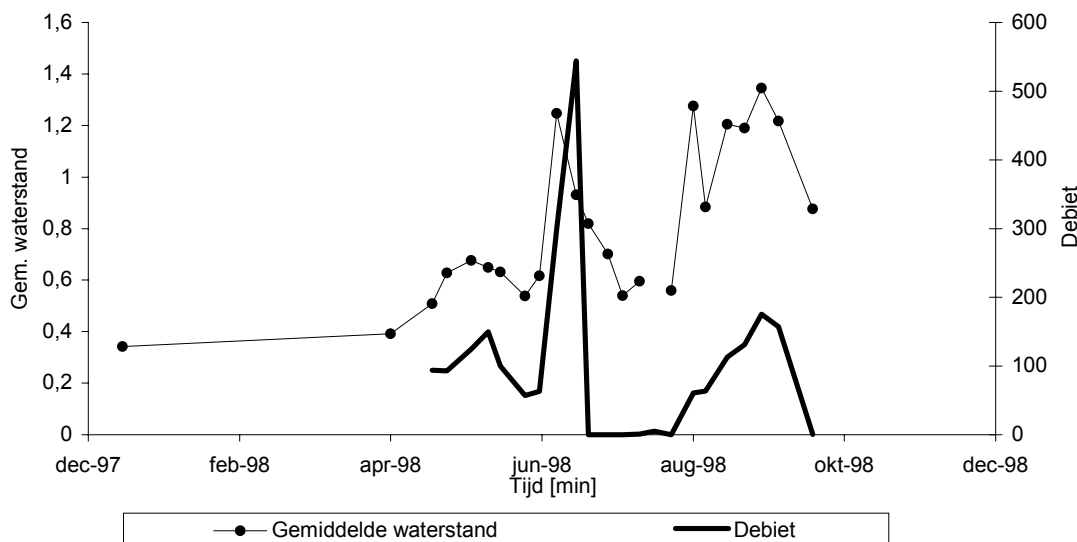


Fig. 3. Gemiddelde grondwaterstand en debiet tijdens de veldproef in 1997-1998.

Eind 1997 stond er door het droge najaar minder grondwater boven de slechtdoorlatende kleilaag dan verwacht (gemiddeld 0,4-0,5 m water). Hierdoor bleek het onmogelijk het gewenste debiet (circa 24 m³/dag) te halen. In het voorjaar van 1998 is het waterniveau gestegen tot circa 0,6 m. Het gemiddelde debiet tot april/mei 1998 was circa 2-3 m³/dag. Door de natte 2e helft van het voorjaar is het tekort aan water echter verminderd. Na sterke regenval stond er medio juni gemiddeld meer dan 1 m water in de onttrekkingsfilters en werd een onttrekkingsdebiet van circa 13 m³/dag gerealiseerd. In juli daalde de grondwaterstand echter weer geleidelijk tot circa 0.6 m en daalde tevens het onttrekkingsdebiet.

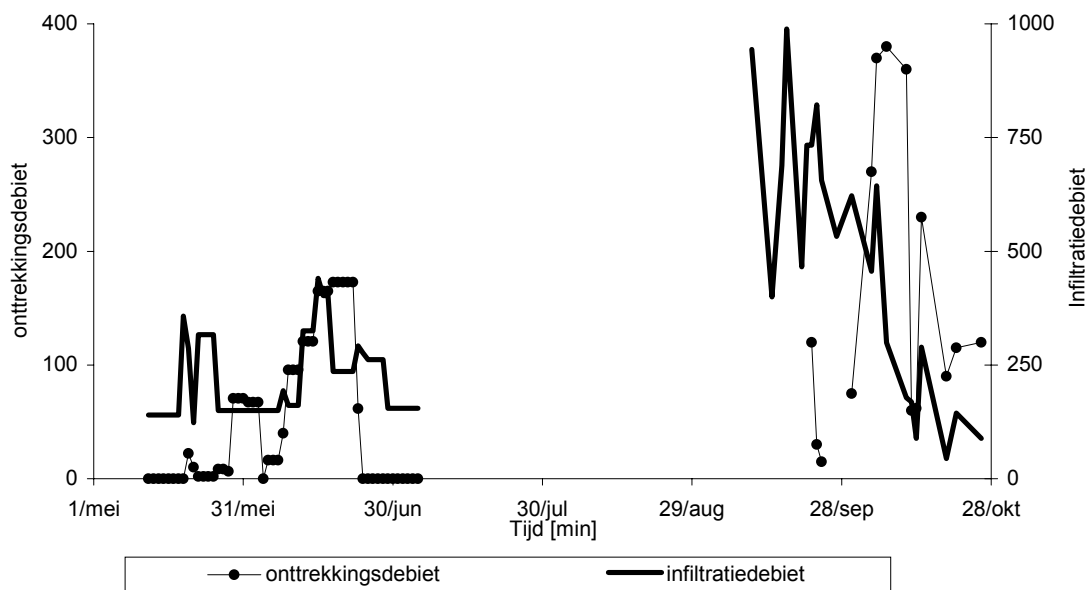


Fig. 4. Gemiddelde debieten tijdens de veldproef in 1999.

In 1999 is de proef twee maal herstart na aanpassingen aan de opstelling. In het eerste deel bleef het debiet erg laag, in de herfst verliep de infiltratie beter, maar konden nog steeds niet de vereiste debieten worden gerealiseerd.

De concentratie minerale olie is gedurende 1999 in een aantal onttrekkingspunten op verschillende tijdstippen gemeten. In tabel 1 zijn de resultaten weergegeven. De filterpositie is in bijlage B1 weergegeven. Over het algemeen is de concentratie olie in het onttrokken grondwater (zonder gebruik van biosurfactants) circa 1 mg/l, met als uitzondering de filters 4 en 5 (in de noordwest-hoek van het onderzoeksterrein) waar de concentratie olie 7–14 mg/l is.

Tabel 1. Concentratie minerale olie op verschillende onttrekkingspunten tijdens de veldproef.

Filter	datum	Som Minerale Olie [mg/l]
1	07-06-1999	0,66
	14-06-1999	0,94
	05-07-1999	0,67
4	22-06-1999	14
5	28-06-1999	7,7
13	22-06-1999	1,9
	28-06-1999	1,2
15	07-06-1999	0,59
	14-06-1999	1,3
	05-07-1999	0,85

5.4 Knelpuntenanalyse

Om een significante afname van minerale olie in de grond te kunnen vaststellen door het toepassen van de op de locatie geproduceerde biosurfactants, is als eis opgenomen dat het grondwater een circulatiedebiet van 1 m³/uur moet hebben. In de loop van fase 3 is deze eis niet gerealiseerd, ondanks diverse aanpassingen op het oorspronkelijke systeemontwerp en maatregelen om het debiet te verhogen.

Diverse factoren kunnen het circulatiedebiet nadelig beïnvloeden:

- de wijze van uitvoering van het ondergrondse systeem (onttrekkings- en infiltratiefilters);
- de vorming van ijzerneslag;
- de verontreinigingssituatie;
- de heterogeniteit van de bodem;
- de aanwezigheid van drains op of nabij de veldproeflocatie.

Vergelijking van de gerapporteerde wijze van uitvoering van de onttrekkings- en infiltratiefilters met destijds beschreven methodes [Van Beek et al., 1998] wijst uit dat met name de grindomstorting rond de filters niet voldoet. Dit wordt gezien als de hoofdoorzaak voor het te lage circulatiedebiet.

De overige factoren leveren naar verwachting slechts een geringe bijdrage aan de verklaring van het lage circulatiedebiet. Er zijn geen aanwijzingen dat het ontwerp van het systeem, de bodemeigenschappen of locatiespecifieke omstandigheden een fundamentele belemmering voor de werking van het systeem zouden zijn.

Opgemerkt wordt dat in de praktijk projecten waarin water wordt onttrokken, behandeld en geïnfiltreerd, bijna altijd praktische problemen opleveren, zoals slecht functionerende filters, verstopping, ijzervorming en ongewenste bijreacties.

5.5 Vervolg

Tijdens de knelpuntenanalyse is afgesproken om als vervolgstap een veldproef met karakterisatie uit te voeren, waarin op kleinere schaal het systeem wordt getest. De suggesties uit de knelpuntenanalyse zijn meegenomen in de verbeterde veldproefopzet. Belangrijkste verschillen met de oorspronkelijke opzet van de veldproef zijn:

- een beter meetprogramma van cruciale parameters vooraf. Hierbij wordt gebruik gemaakt van de ervaring tot nu toe en van nieuwe inzichten, zoals die tijdens de knelpuntenanalyse naar voren zijn gekomen;
- een in tijd en omvang beperkte opzet met drie paren filters (infiltratie/onttrekking) op respectievelijk een schoon, een licht en een sterk verontreinigd terreingedeelte;
- een technische, degelijker opzet die meer bijsturing binnen het systeem mogelijk maakt om nog te voorziene problemen rond ijzervorming, gedeeltelijke verstopping, retardatie of afbraak van biosurfactants, tijdens de proef op te kunnen lossen.

MINI-VELDPROEF: ONTWERP EN INSTALLATIE

6.1 Karakterisatie en afbraakproef

6.1.1 *Aanvullende karakterisatie proeflocatie*

Er zijn in vier deelgebieden op de proeflocatie, variërend van schoon tot sterk verontreinigd deelgebied, een drietal peilbuizen geplaatst. De peilbuizen zijn 10 cm in de kleilaag geplaatst, het grondwater is vervolgens bemonsterd en geanalyseerd op gehalte minerale olie en geochemische parameters. Van de grondmonsters van de boringen zijn het gehalte aan minerale olie, de korrelgrootteverdeling en een aantal geochemische parameters bepaald.

De doorstroming van grondwater in het gebied is onderzocht door de meting van de grondwaterpiegel in de peilbuizen, de uitvoering van “falling en rising head tests” en het effect van de drainagepomp op het grondwaterniveau.

Naar aanleiding van de resultaten van bovenstaande proeven, zijn drie deellocaties geselecteerd die gebruikt zijn voor de mini-veldproef. Deze locaties zijn gekozen vanwege de gemeten concentratie minerale olie en de gunstige grondwaterstand en doorlatendheid van de bodem ter plaatse. In bijlage B3 (en de foto in paragraaf 2.2) vindt u een overzicht van de situering van deze deellocaties op het proefterrein.

6.1.2 *Afbraak van biosurfactants*

Om een schatting te kunnen maken van de afbreekbaarheid in het veld, is een laboratoriumproef uitgevoerd met biosurfactants uit het effluent van de bioreactor, die in het MTI-lab in werking werd gehouden gedurende het project. De aanwezigheid van biosurfactants is bepaald middels een emulgerende activiteitsmeting (E_5). Vervolgens is de vloeistof geënt met 10% grond (m/m) van de drie geselecteerde proefgebieden van de locatie en geïncubeerd bij 20°C. Het verloop van de E_5 en de zuurstofopname zijn gevolgd om de microbiële activiteit te koppelen aan het verdwijnen of minder werkzaam worden van de biosurfactants. Er is gewerkt met de grond als zodanig en er zijn geen extra nutriënten toegevoegd.

De biosurfactant-oplossing bestaat uit 33% reactorvloeistof in kraanwater. De E_5 is hiervan op voorhand bepaald. De proef is uitgevoerd volgens het volgende proefschema:

- biosurfactant alleen;
- grond alleen (3 monsters 10% in water);
- grond geënt met biosurfactant (3 monsters 10% in water).

6.2 Ontwerp

In het eerste ontwerp, zoals beschreven in het basisprojectplan, is aangegeven dat op de 3 proefgebieden elk twee filterparen (infiltratie- en onttrekkingsfilters) worden geplaatst.

De proef zou worden uitgevoerd in filterparen met daartussen een monitoringsfilter, waarbij de filterparen op een afstand van circa 2 m staan. Bij een grondwaterniveau van 0,5 tot 1 m boven de afsluitende kleilaag en een invloedbreedte van het systeem van gemiddeld 1 m, betekent dit een betrokken gebied van 2 m² en een ingesloten grondwatervolume van ten hoogste 700 l (bij een waterhoogte van 1 m). Afhankelijk van de resultaten van de aanvullende karakterisatie, kan het ontwerp nog worden aangepast.

De infiltratiefilters worden geplaatst tussen 2 en 2,5 m-mv. De onttrekkingsfilters tussen circa 2 en 3 m-mv (i.e. een halve meter zandvang in de klei om droogtrekken te minimaliseren). Met deze proefopstelling is een debiet mogelijk van circa 135 l/u. In fase 2 is in kolommen een debiet gehanteerd van circa 1 porievolume per dag [Volkering & Noordman, 1997]. Bij een (veilig) debiet van 30 l per filter per uur wordt met deze proefopstelling in circa 24 uur het ingesloten grondwatervolume doorstroomd. Dit is ongeveer 1 porievolume per dag en ordegrrootte van de kolomproeven.

Als model voor de locatie was uitgegaan van een vlakke kleilaag, waarop circa 30-50 cm grondwater aanwezig was in een relatief goed doorlatend zandpakket. Blijkens de resultaten van de karakterisatiefase, echter, variëren de ligging van de top van de kleilaag en de grondwaterstanden met enkele decimeters over relatief korte afstanden van enkele meters.

Bovenstaande heeft geleid tot enkele aanpassingen van het voorgestelde ontwerp. Als aangepast model is uitgegaan van een, over korte afstand (enkele meters), variërende top van de kleilaag (enkele decimeters) waarbij zich grondwater in de aanwezige laagtes bevindt. In bijlage E is het gewijzigde model schematisch weergegeven.

Het ontwerp is als volgt gewijzigd:

- de afstanden tussen de infiltratie- en onttrekkingsfilters wordt verkleind van circa 2 naar 1 m;
- er worden meer onttrekkingsfilters rond 1 infiltratiefilter geplaatst om mogelijke voorkeursstromen, als gevolg van de variabele hoogte van de kleilaag, in kaart te brengen;
- in ieder gebied worden 5 peilbuizen geplaatst in een dobbelsteen-5-patroon;
- infiltratie vindt plaats in de middelste peilbuis. Aan de buitenste wordt grondwater onttrokken, dat wordt geanalyseerd op de aanwezigheid van de tracer en minerale olie;
- er wordt geïnfilteerd met leidingwater en het onttrokken grondwater wordt geloosd;
- tijdens de plaatsing van boringen wordt een alternatief voor het matig verontreinigde proefgebied gezocht.

Uit het uitgangspunt van circa 1 porievolume per dag volgt een infiltratiedebiet van circa 10 l/uur. Één porievolume wordt in dit systeem gedefinieerd als het volume grondwater in een cirkel met straal 1 m (vanwege alzijdige afstroming), een grondwaterstand van circa 0,2 m en een porositeit van 0,3 (1 pv = 120 l). Het benodigde debiet ligt ruim onder het in het veld gemeten maximale infiltratiedebiet (ruim boven 30 l/uur). Bij een filterlengte van 0,2 m in de onttrekkingsfilters is volgens de voorwaarden van Van Beek et al. [1998], een maximaal debiet van 135 l/uur mogelijk, i.e. ruim boven het benodigde debiet van 10 l/uur.

Zowel de onttrekkingsfilters als het infiltratiefilter worden opnieuw geplaatst met nauwkeurige vaststelling van de ligging van de kleilaag en een goede uitvoering van de filterdiepte (20 cm zandvang in de kleilaag, grindomstorting van circa 70 mm, filterlengte boven de kleilaag van de infiltratiefilters van circa 0,5 m en 0,2 m voor de onttrekkingsfilters, filterdiameter 0,04 m, HDPE, standaard spleetbreedte en korreldiameter grind).

Het bijbehorende onttrekkingsdebiet wordt gelijk gesteld aan het infiltratiedebiet. Voor de vier onttrekkingsfilters is dat per filter slechts 2,5 l/u. In het veld zijn in de geplaatste monitoringsfilters (diameter 0,04 m) onttrekkingsdebieten van maximaal circa 12 l/u gemeten, in een situatie zonder infiltratie. Het onttrekkingsdebiet ligt derhalve ruim onder de in het veld gemeten waarden.

Bovenstaand ontwerp is met een grondwatermodel stationair doorgerekend bij verschillende k -waarden (met het gemiddelde van $k = 10$ m/dag en de ondergrens van 2 m/dag volgens de korrelgrootteverdeling), waarbij verblijftijden tussen het infiltratiefilter en de onttrekkingsfilters voor een waterdeeltje zijn berekend, alsmede de verlagingen c.q. verhogingen van het grondwater.

In bijlage F zijn de stroombanen en verblijftijden weergegeven bij een infiltratie- en onttrekkings-debiet van 10 l/uur. De verblijftijd varieert van circa 14 uur tot 64 uur. De verhoging bij het infiltratiepunt is berekend op circa 35 cm en de verlaging bij het onttrekkingspunt op circa 2 cm.

Voor het bepalen van de bemonsteringstijdstippen zijn de doorbraakcurves op basis van transportberekeningen met het computerprogramma RBCA Tier 2 (Risk Based Corrective Actions op basis van het Tier 2-transportmodel) bepaald. In bijlage G is de doorbraakcurve voor de inerte tracer bromide gegeven (geen afbraak, retardatiefactor = 1, beginconcentratie = 500 mg/l). Uit de figuur blijkt dat de doorbraak verwacht wordt bij circa 12-16 uur.

Voor de retardatiefactor van de polysaccharide biosurfactant is gebruik gemaakt van de in fase 2 verkregen gegevens bij kolomproeven [Volkering & Noordman, 1997]. Hierbij is doorbraak van de biosurfactants binnen 1 porievolume waargenomen. Er wordt vanuit gegaan dat de retardatiefactor voor biosurfactants derhalve ordegrrootte 1 à 2 bedraagt.

In bijlage H is de doorbraakcurve berekend voor de biosurfactant in de vier onttrekkingsfilters (geen afbraak, retardatiefactor = 1, beginconcentratie = 400 mg/l).

Doorbraak treedt op na circa 12-16 uur (vergelijkbaar met bromide).

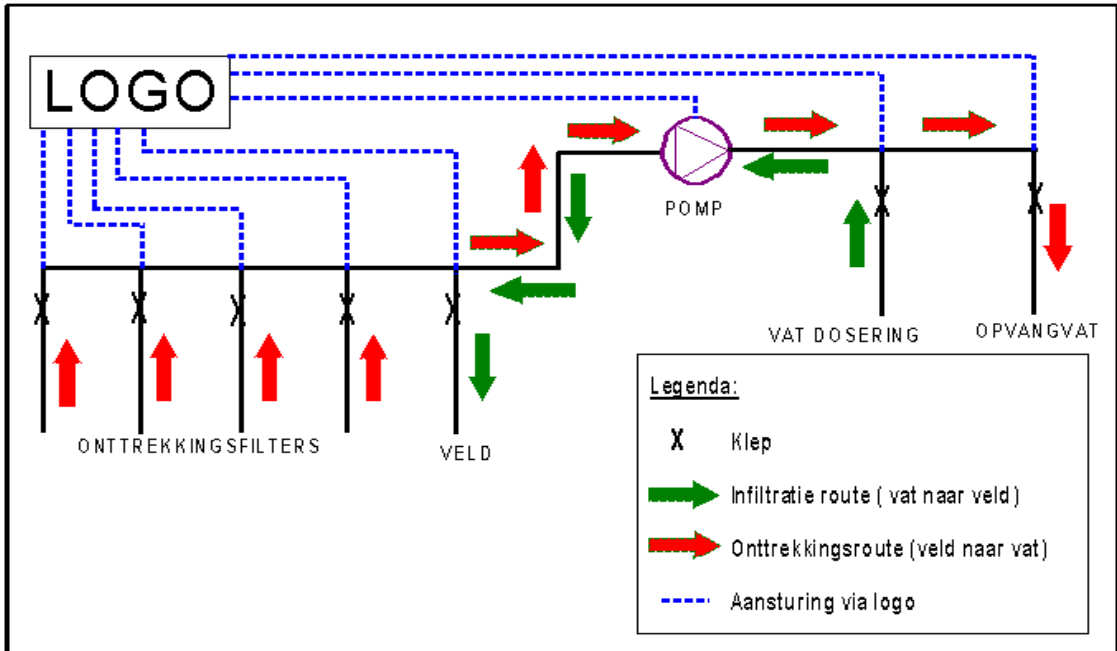
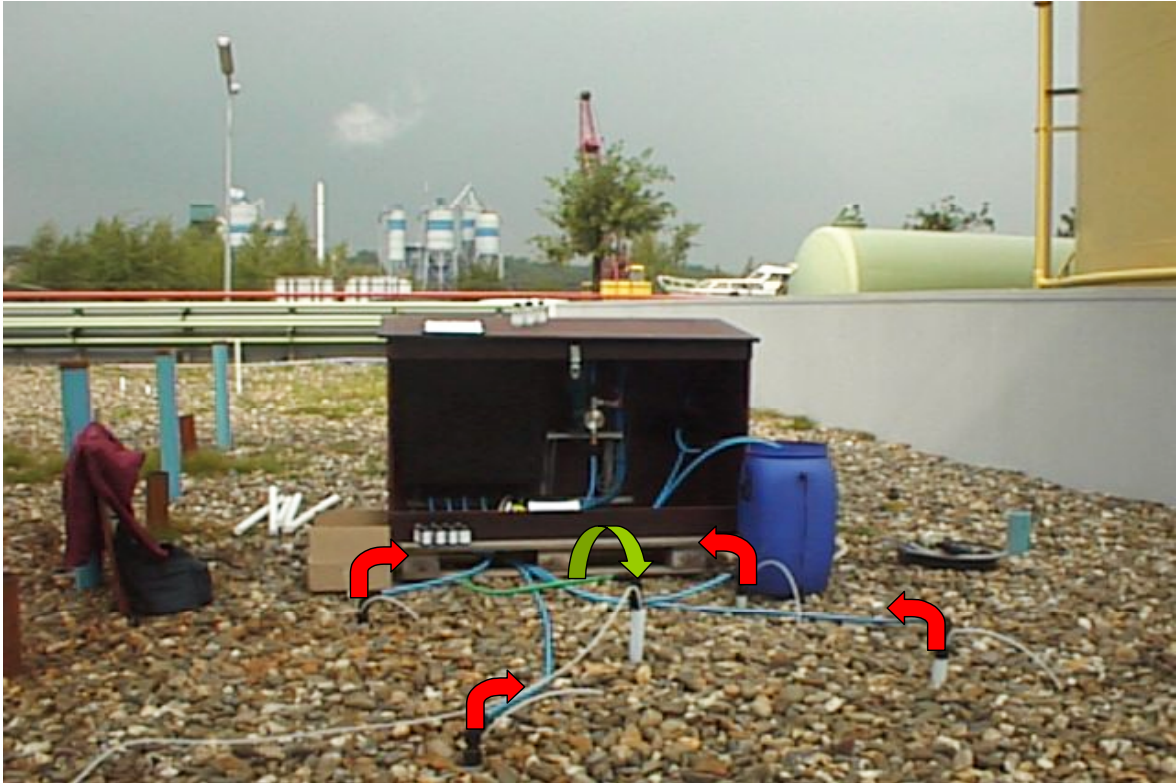
6.2.1 *IJzerproblematiek*

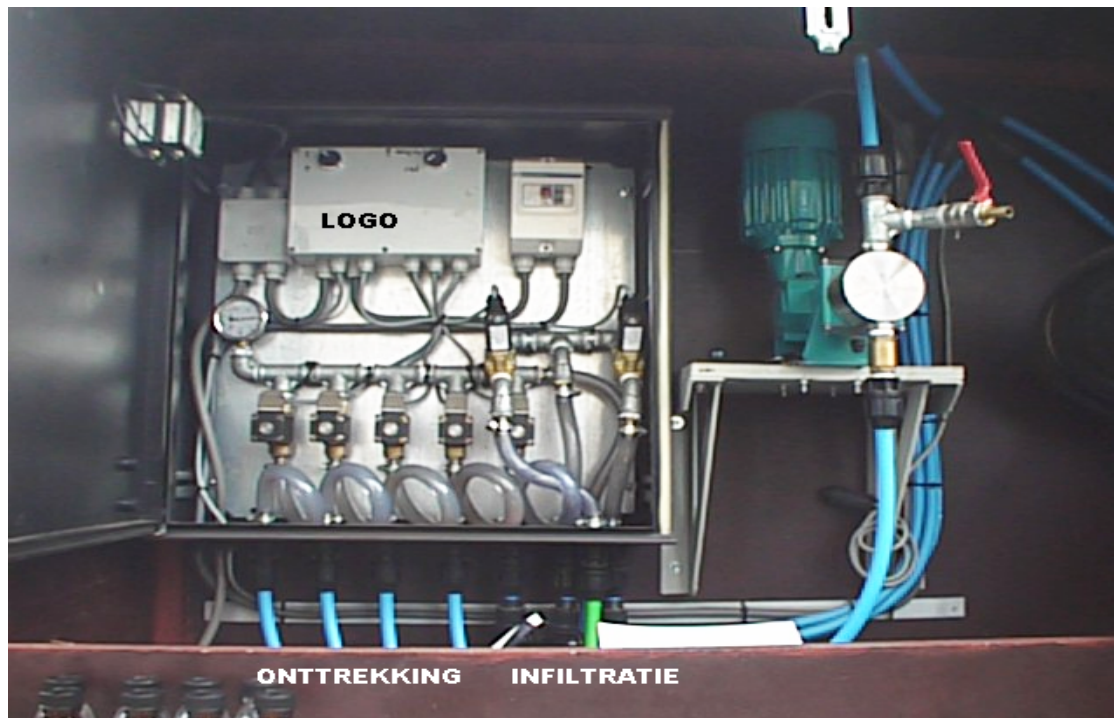
Tijdens de aanvullende karakterisatie van de deellocaties zal het ijzergehalte van het grondwater worden gemeten. Gegevens over zuurstofgehalte van het leidingwater en verbruik van zuurstof tijdens de biosurfactant-afbraakproef zullen worden gebruikt om te bepalen of tijdens de veldproeven ijzerneerslag gevormd kan worden. Afhankelijk van de resultaten zal worden beslist of het te gebruiken leidingwater voor de infiltratie anaëroob moet worden gemaakt.

6.3 **Uitvoering en installatie systeem**

Er zijn 5 peilbuizen geplaatst in een dobbelsteen-5-patroon, waarbij het middelste filter als infiltratiefilter diende, de buitenste als onttrekking. In de foto zijn de drie deellocaties weergegeven. Er werd geïnfiltreerd met leidingwater waaraan een tracer (kaliumbromide) of biosurfactant was toegevoegd. De afstanden tussen de infiltratie- en onttrekkingsfilters is 1 meter. De peilbuizen zijn op drie verschillende deelgebieden op de proeflocatie geplaatst (zie ook de kaart in bijlage B); op een onvervuild gebied, een middelmatig verontreinigd gebied (concentratie minerale olie < 2.000 mg/kg) en op een sterk verontreinigd gebied (concentratie minerale olie > 10.000 mg/kg).

Op de onderstaande foto is de proefopstelling op deellocatie B (matig verontreinigde deellocatie) weergegeven. Via de dunne witte slang die is aangesloten op het infiltratiefilter, wordt water en biosurfactant-oplossing in het systeem geïntroduceerd (neerwaartse pijl). De groene slang is verbonden met het infiltratiefilter en voert oplossing aan vanuit het pompsysteem. De vier blauwe slangen zijn aangesloten op de onttrekkingsfilters die op 1 meter afstand van het infiltratiepunt zijn geplaatst (opwaartse pijlen). Langs deze slangen wordt het onttrokken water teruggevoerd naar het pompsysteem. In het pompsysteem kan het water doorgepompt worden naar het blauwe opvangvat of kan het worden geïntroduceerd in het systeem via het infiltratiefilter. In onderstaand schema staan deze mogelijkheden via stroompijlen weergegeven.





Tijdens de veldproeven is gebleken dat het systeem per deellocatie en type experiment anders ingeregeld moest worden om een optimaal resultaat te verkrijgen. Voor de juiste inregeling van het systeem is gebruik gemaakt van de expertise en ervaring van BioSoil.

Bij de eerste test met de tracer werd uit de vier onttrekkingsfilters sequentieel gedurende 10 seconden grondwater onttrokken. Na grondwateronttrekking werd gedurende 40 seconden een oplossing met kaliumbromide geïnfilteerd in het veld. Eén schakelronde van de pomp duurde in totaal 80 seconden, waarna opnieuw werd gestart met onttrekking van grondwater. Het onttrokken water uit de vier filters werd geloosd in een opvangvat.

Bij de volgende testen met de tracer werd uit de vier onttrekkingsfilters sequentieel gedurende 10 seconden grondwater onttrokken. Na grondwateronttrekking werd via een separate infiltratiepomp een oplossing met kaliumbromide geïnfilteerd in het veld. Het infiltratiedebiet was hoger dan het onttrekkingsdebiet om de grondwaterstand enigszins te verhogen. Het onttrokken water uit de vier filters werd geloosd in een opvangvat.

De concentratie van de tracer-oplossing bedroeg 5-10 mg/l.

Voor de proeven met de biosurfactant is een vergelijkbare techniek gebruikt, met dit verschil dat het onttrokken grondwater terug werd gebracht in het systeem via het infiltratiefilter. Op deze wijze werd de biosurfactant zoveel mogelijk in het systeem gehouden. De verhouding biosurfactant : water was 1:3 gedurende alle proeven.

Ter aanvulling van de gegevens is op de locatie ook nog een proef uitgevoerd met een synthetische surfactant. De werking van deze surfactant was al bekend bij BioSoil R&D. Er is gebruik gemaakt van een 1 volume% oplossing, welke met een debiet van 3l/min is geïnfilteerd. De uitvoering van de proef was verder identiek aan de biosurfactant-proeven.

6.3.1 Berekening volume grondwater (porievolume) in proefveld:

Bij een grondwaterstand van 0,2 m in de peilbuizen en een proefoppervlak van 2 m², is er sprake van een volume van 0,4 m³. Bij een geschatte porositeit van 0,3 betekent dit een maximale hoeveelheid grondwater van 0,12 m³ (120 liter) binnen het proefgebied. Uitgaande van deze gegevens, kan het porievolume in het proefgebied binnen 9,5 uur geheel worden doorspoeld.

6.4 Meetprogramma

Voor aanvang van de karakterisatiefase was in het plan van aanpak bepaald dat tijdens de mini-proef de volgende parameters bepaald zouden worden: concentratie olie, oppervlaktespanning, zuurstofgehalte, zwevend stof, redox, pH, Fe^{2+} . Naar aanleiding van de karakterisatie en bij testen met de bromide-tracer, is een aantal parameters overtollig gebleken en daarom uit het meetprotocol verwijderd.

In de nieuwe proefopzet wordt gewerkt met vier onttrekkingsfilters. De selectie voor analyse van monsters uit deze onttrekkingspunten wordt in twee (of meer) rondes uitgevoerd. De totale tijdsduur van de proeven is afhankelijk van de snelheid van infiltratie en onttrekking van water. Uitgaande van het bovenstaande bedraagt de tijdsduur maximaal 12 uur. De bemonstering van het onttrekkingswater zal elke 60 à 90 minuten plaatsvinden. Hieruit worden eerst een aantal monsters geselecteerd en geanalyseerd op gehalte bromide of minerale olie en biosurfactant. De aanwezigheid van biosurfactant werd gemonitord door middel van het CZV (chemisch zuurstof verbruik). Hiermee kon worden gecontroleerd of afbraak van biosurfactant had plaatsgevonden tijdens de proef. Afhankelijk van het verloop van de concentraties worden monsters van de tussengelegen tijdstippen geselecteerd en geanalyseerd.

HOOFDSTUK 7

RESULTATEN VELDPROEF

7.1 Karakterisatie

De bodem op de proeflocatie bestaat voornamelijk uit een matig goed watervoerend zandpakket (circa 2 m dik) met een laag gehalte aan organische stof (< 0,5 % d.s.). De korrelgrootteverdeling varieert binnen de proeflocatie (matig fijn zand tot fijn zand). Onder het zandpakket bevindt zich een slecht doorlatende kleilaag van afwisselende diepte (bovenkant kleilaag tussen 1,95 en 2,50 m-mv). Uit metingen van de concentratie minerale olie in de verschillende monsters blijkt dat de horizontale verspreiding van minerale olie sterk varieert binnen de proeflocatie. De boorprofielen tonen ook een sterke variatie in de verticale verspreiding van olie binnen de proeflocatie. Hoewel de sterkste oliegeur doorgaans in de eerste 50 cm direct boven de kleilaag wordt gemeten, worden vaak over de gehele lengte van de boring sporen van olie gevonden.

Om het infiltratiegedrag te bepalen is getracht een “falling head test” uit te voeren. Dit bleek niet mogelijk: in enkele minuten kon meer dan 20 l water in de peilbuizen worden gegoten. Hiermee is de infiltratie-eis van circa 20 l/uur ruimschoots gehaald.

Op basis van peilbuismetingen en korrelgrootteverdeling, is een schatting gemaakt van de doorlatendheid van de bodem op de proeflocatie. De spreiding in de berekeningen bedraagt 2-24 m/etm met een gemiddelde van 10 m/etm. Deze waarden voldoen ruim aan de eisen voor de uitvoering van de miniproef (2 m/etm, zie paragraaf 6.2).

Tabel 2. Grondwatersamenstelling binnen de proeflocatie.

Grondwater	Peilbuis 103 (schoon)	Peilbuis 107 (matig verontreinigd)	Peilbuis 112 (sterk verontreinigd)
IJzer (totaal)	0,13	6,80	5,15
Mangaan	0,62	1,20	4,10

De concentratie van mangaan en ijzer in het grondwater fluctueert sterk binnen de proeflocatie (zie tabel 2). Op schone gedeelten zijn de concentraties van ijzer en mangaan laag en op verontreinigde gedeelten zijn de concentraties hoog. Het ijzergehalte van het leidingwater bedraagt volgens opgave van het waterleidingbedrijf minder dan 30 µg/l, het zuurstofgehalte bedraagt circa 8 à 9 mg/l. Op basis van de afbraakproef van biosurfactants (zie paragraaf 7.2), wordt verwacht dat het zuurstofgehalte in het leidingwater snel zal verminderen. Bovendien zijn de debieten slechts ordegrrootte 10 l/uur, zodat relatief weinig ijzer wordt toegevoegd. Op grond hiervan zal het gebruik van leidingwater in de proef niet leiden tot verstopping van de filters als gevolg van ijzerneslag.

7.2 Afbraakproef

In de afbraakproeven zijn grondmonsters uit drie deelgebieden en een blanco monster (zonder grond) onderzocht. Getest werd of tijdens deze proef afbraak van de biosurfactant plaatsvond. Deze afbraak werd gemonitord door het meten van het zuurstofverbruik en de emulgerende activiteit (E_5) van de slurries. Er bleek een significante zuurstofopname op te treden in alle monsters zowel als in de blanco (zie figuur 5).

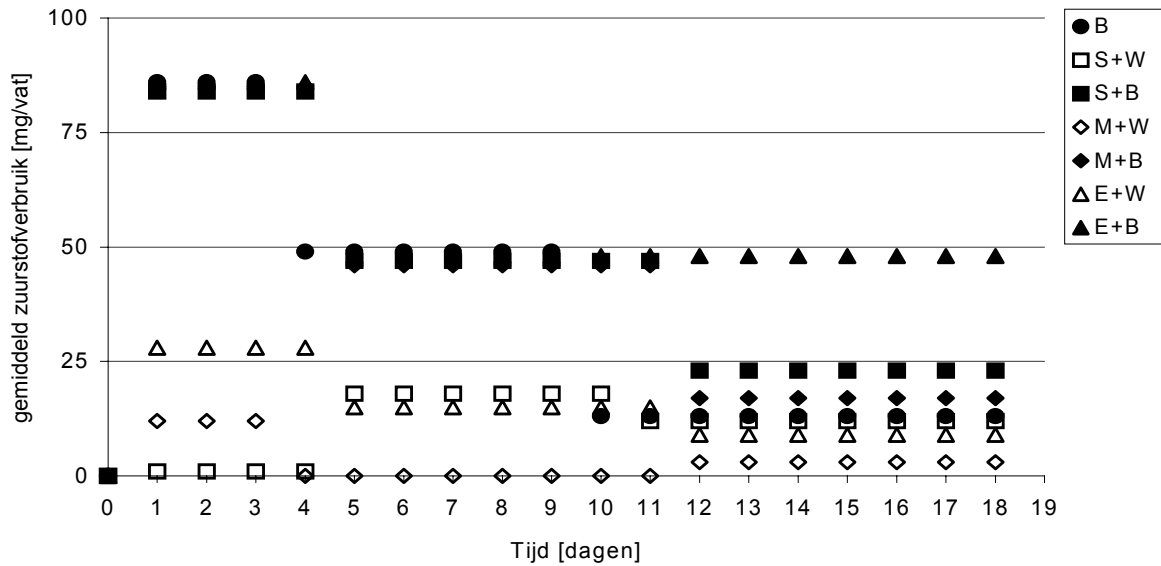


Fig. 5. Gemiddeld zuurstofverbruik per dag in de afbraakproef. B = biosurfactant, W = water, S = bodem van schoon deelgebied (boorpunt 103), M = bodem van matig verontreinigd deelgebied (minerale olie 12.000 mg/kg d.s., boorpunt 107), E = bodem van ernstig verontreinigd deelgebied (minerale olie 18.000 mg/kg d.d., boorpunt 112).

Uit het verschil tussen zuurstofverbruik in de slurries met water en de slurries met biosurfactant blijkt dat de zuurstofopname voornamelijk werd bepaald door de biosurfactant en in mindere mate door de afbraak van minerale olie. Over een periode van 12 dagen varieerde de E₅ nauwelijks. De stabiliteit van de emulgerende activiteit geeft aan dat, ondanks de verhoogde zuurstofopname in aanwezigheid van biosurfactant, de werking van de biosurfactant nauwelijks wordt beïnvloed over een periode van een aantal dagen.

Deze afbraakproef toont aan dat de afbraak van de biosurfactants in de veldproef niet van belang is, omdat:

- de maximale verblijftijd (enkele dagen) aanzienlijk korter is dan de proefduur van de afbraakproef (12 dagen), waarbij geen afname van de werking van de biosurfactant is geconstateerd;
- het grondwater naar verwachting door de biologische afbraak van de aanwezige olie-verontreiniging min of meer anaëroob is, zodat afbraak langzamer zal verlopen dan tijdens de aërobe afbraakproef.

7.3 Uitgevoerde mini-veldproef

7.3.1 Karakterisatie van de drie deelgebieden

Voor aanvang van de experimenten zijn bij het plaatsen van de filters de gegevens van de diepte van de kleilaag en de hoogte van de grondwaterspiegel boven de kleilaag verzameld. De resultaten zijn verwerkt in tabel 3, 4 en 5.

Tabel 3. Inmeting filters in kleilaag proefgebied A.

proefgebied A (niet verontreinigd)	pb202 onttrekking	pb203 onttrekking	pb204 onttrekking	pb205 onttrekking
peilbuislengte	240	240	240	241
bkpb t.o.v. referentieniveau	3	15	11	15
diepte peilbuis t.o.v. referentieniveau	237	225	229	226
diepte kleilaag t.o.v. referentieniveau	232	225	229	223
diepte filter in kleilaag	5	0	0	3
grondwaterstand t.o.v. bkpb	194	204	196	202,5
grondwaterstand t.o.v. referentieniveau	191	189	185	187,5
waterstand boven kleilaag	41	36	44	35,5
waterstand in peilbuis	46	36	44	38,5

Tabel 4. Inmeting filters in kleilaag proefgebied B.

proefgebied B (weinig verontreinigd)	pb206 infiltratie	pb207 onttrekking	pb208 onttrekking	pb209 onttrekking	pb210 onttrekking
peilbuislengte	241	242	242	241	241
bkpb t.o.v. referentieniveau	29	15	22	11,5	12
diepte peilbuis t.o.v. referentieniveau	212	227	220	229,5	229
diepte kleilaag t.o.v. referentieniveau	223	218	222	222	225
diepte filter in kleilaag	-11	9	-2	7,5	4
grondwaterstand t.o.v. bkpb	232	218	225	222	223
grondwaterstand t.o.v. referentieniveau	203	203	203	210,5	211
waterstand boven kleilaag	20	15	19	11,5	14
waterstand in peilbuis	9	24	17	19	18

Tabel 5. Inmeting filters in kleilaag proefgebied C.

proefgebied C (sterk verontreinigd)	pb211 infiltratie	pb212 onttrekking	pb213 onttrekking	pb214 onttrekking	pb215 onttrekking
peilbuislengte	242	241	241	241	241
bkpb t.o.v. referentieniveau	14	24,5	16	0	14
diepte peilbuis t.o.v. referentieniveau	228	216,5	225	241	227
diepte kleilaag t.o.v. referentieniveau	235	220	230	236	225
diepte filter in kleilaag	-7	-3,5	-5	5	2
grondwaterstand t.o.v. bkpb	240	237	225	228	233
grondwaterstand t.o.v. referentieniveau	226	212,5	209	228	219
waterstand boven kleilaag	9	7,5	21	8	6
waterstand in peilbuis	2	4	16	13	8

7.3.2 Tracerproef

Op de drie deellocaties zijn tracerproeven uitgevoerd met kaliumbromide om te kunnen schatten na hoeveel tijd de biosurfactants het deelgebied hebben doorstroomd en of er voorkeursstromingen bestaan als gevolg van lokale verschillen binnen de deelgebieden. Tijdens deze proeven is ook vastgesteld dat er geen ijzerneslag werd gevormd tijdens de infiltratie of onttrekking.

Ter illustratie van de uitvoering van de tracerproeven is het verloop van de cumulatieve geïnfiltreerde en onttrokken volumina water op de deellocaties A, B en C weergegeven in figuur 6. Hieruit blijkt dat op deellocatie A met een geringer infiltratiedebiet is gewerkt in vergelijking met deellocaties B en C. De infiltratiedebieten op laatstgenoemde locaties zijn van dezelfde orde van grootte. Op deellocatie C werd pas na bijna 2 uur na de start van de infiltratie grondwater onttrokken. Op deze manier werd getracht het grondwatervolume tijdens de onttrekking op peil te houden (in de andere deelgebieden pompten filters in het begin van de proef soms te hard waardoor de grondwaterstand sterk daalde).

In figuur 6 wordt een overzicht gegeven van de hoeveelheid gecirculeerd water in de drie deelgebieden.

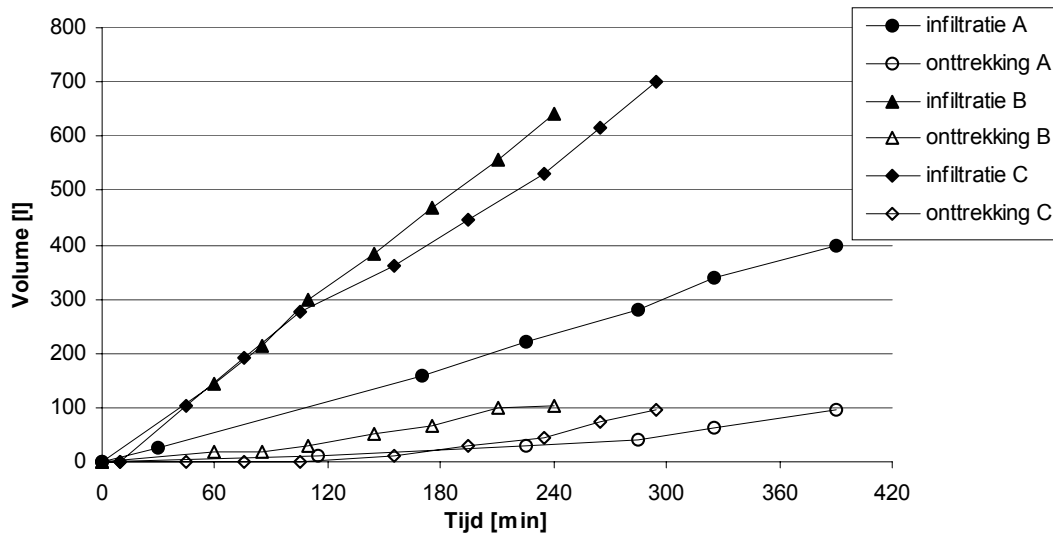


Fig. 6. Volume onttrokken en geïnfiltrerd water tijdens de tracerproef op deellocatie A, B en C.

Het effect van het netto volume geïnfiltrerde water op de waterstanden boven de kleilaag is voor locaties B en C weergegeven in figuur 8 en 9. Op deellocatie A is de verandering in grondwaterstand tijdens infiltratie niet bepaald (Zie figuur 7).

Bij aanvang van de testen ($t=0$ uur) stond ter plaatse van locatie B meer water boven de kleilaag in vergelijking met locatie C. De gemiddeld relatief grotere stijging van de grondwaterspiegel per eenheid van netto geïnfiltrerd water op deellocatie B in vergelijking met deellocatie C, duidt op minder bergingsmogelijkheden van het sediment. Anders gezegd, het sediment boven de kleilaag op locatie B is gemiddeld gesproken minder goed doorlatend dan op locatie C. De kleinere effectieve porositeit van het sediment op locatie B leidt tot relatief snellere stijgingen van de grondwaterspiegel dan het relatief grovere sediment op locatie C.

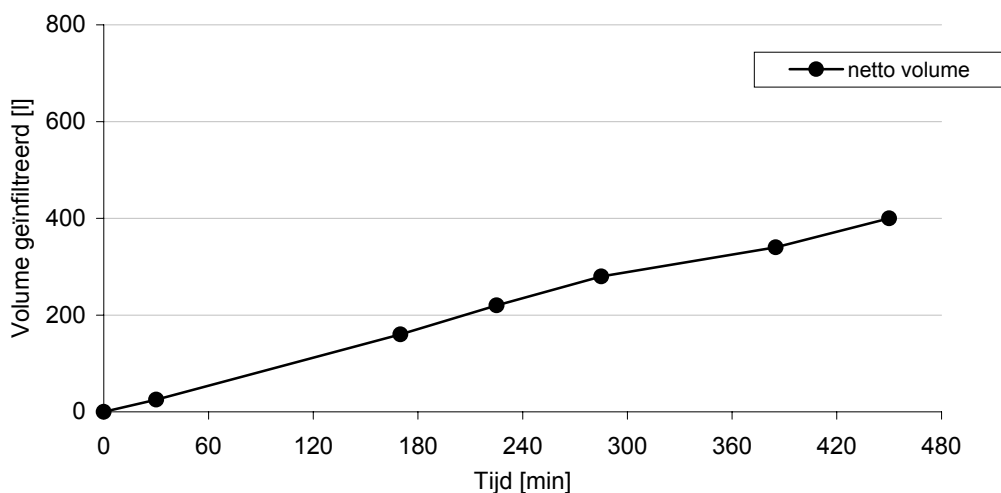


Fig. 7. Variatie in geïnfiltrerd volume gedurende tracerproef op deellocatie A (geen grondwaterstand bepaald).

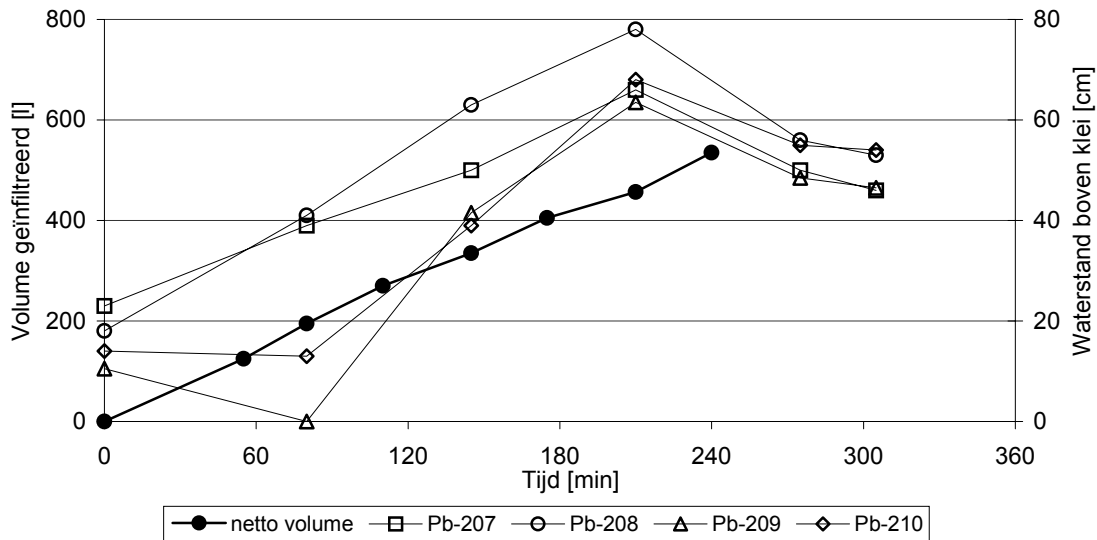


Fig. 8. Variatie in grondwaterstand en geïnfiltrerd volume gedurende tracerproef op deellocatie B.

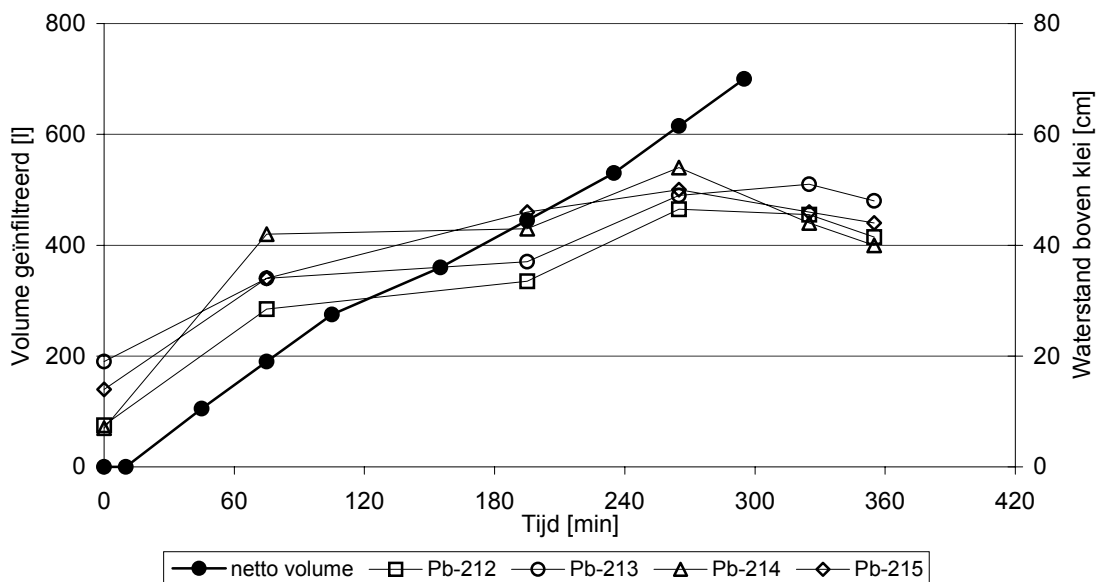


Fig. 9. Variatie in grondwaterstand en geïnfiltrerd volume gedurende tracerproef op deellocatie C.

Tenslotte toont de variatie in hoogte van de grondwaterspiegel per filter de verticale variatie in doorlatendheid als gevolg van lithologische verschillen (gelaagdheid, stapeling, etc.). Uit bovenstaande kan worden vastgesteld dat er verschil in doorlatendheid (horizontaal, verticaal) tussen de deellocaties is, maar evenzo tussen de filters binnen elke deellocatie.

In figuur 10 is het verloop van de relatieve concentraties weergegeven van gemeten bromide in de onttrekkingsfilters ten opzichte van de beginconcentratie bromide in het vat met kaliumbromide.

De eerste proef op deellocatie A is over een te korte tijdsduur uitgevoerd, het front van de tracer komt pas aan het einde van de proef in de filters aan (figuur 10). Een herhaling van deze proef

met een langere tijdsduur levert wel een duidelijke doorbraakcurve (figuur 10). De tijdsduur en het infiltratiedebiet zijn daarom in de navolgende proeven aangepast.

Op deellocatie A komt de tracer vrijwel gelijktijdig aan in alle filters (na 5-6,5 uur). Filter 205 vertoont echter een duidelijk vertraagde aankomst van de tracer (na 7,5 uur). Vanwege de grote tijdstap tussen de monsternames op ~3,75 uur en ~6,5 uur, is het tijdstip van doorbraak van de bromide onzeker voor de filters 202, 203 en 204. Alle filters op locatie A vertonen bromideconcentraties in dezelfde orde van grootte. De beginconcentraties van de tweede test op deellocatie A zijn restconcentraties van de eerste test.

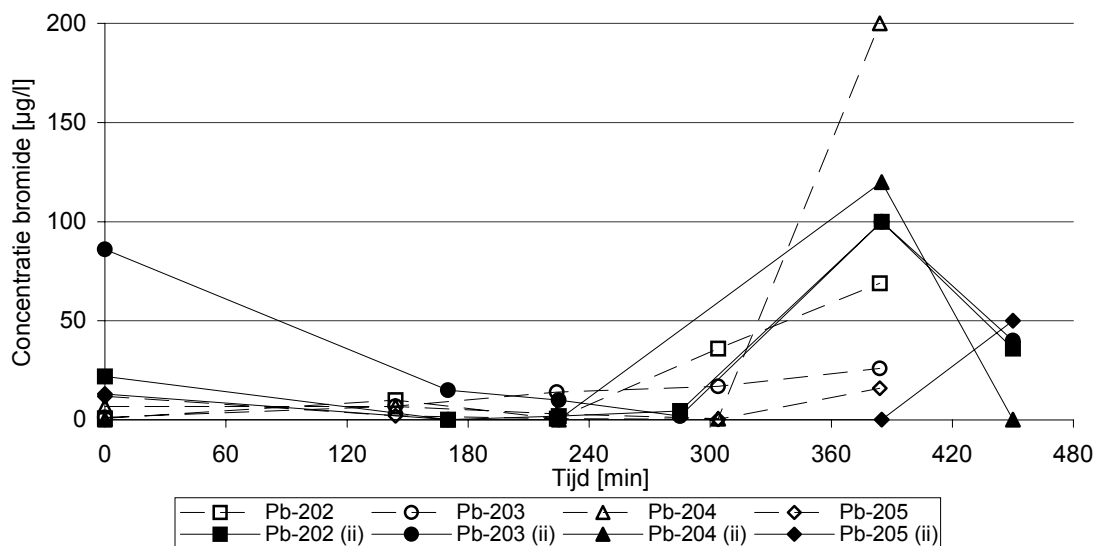


Fig. 10. Concentratie bromide in het onttrokken grondwater op deellocatie A (proef I en II).

Op de minder goed doorlatende deellocatie B, zijn duidelijke verschillen tussen de filters onderling waarneembaar, zowel in aankomsttijd als in concentratieniveaus (figuur 11). De tracer komt het eerst aan in filter 208 (na 1-1,5 uur), met maximale concentraties bromide. De maximale gemeten concentratie bromide in filter 208 is drie maal hoger dan de maximale gemeten concentratie in de overige filters van deellocatie B. Dit verschil in concentratie kan worden veroorzaakt door verdunningseffecten gerelateerd aan een grotere onttrekking van (schoon) grondwater uit de directe omgeving van de filters 207, 209 en 210 ten opzichte van filter 208. De tracer komt als tweede aan in filter 210 (na 1,5-2 uur) met significant lagere concentraties bromide dan in filter 208. Filters 207 en 209 vertonen nog latere aankomsttijden van de tracer (na 2,5-3,5 uur) met onderling vergelijkbare concentraties bromide.

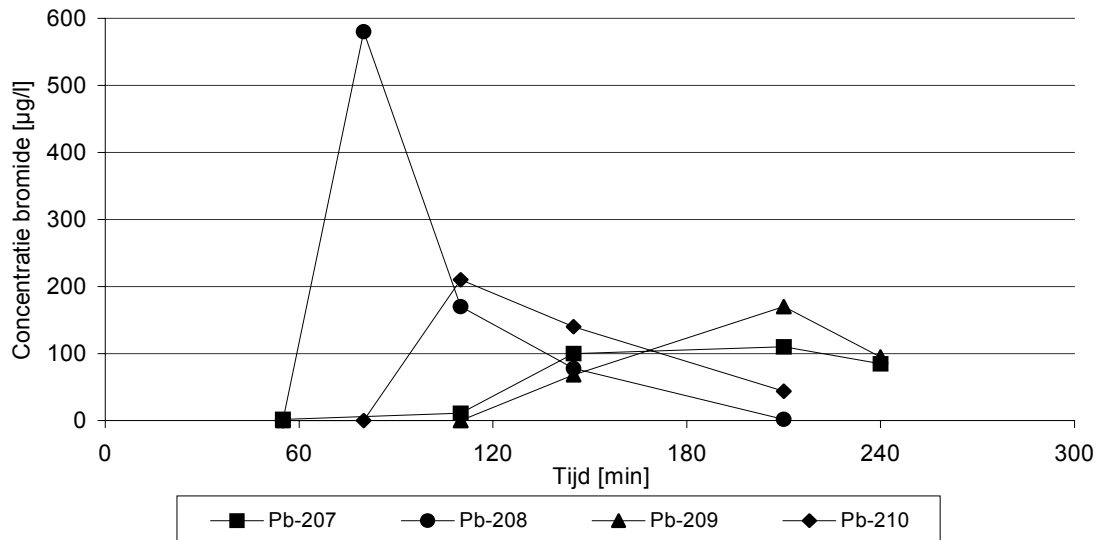


Fig. 11. Concentratie bromide in het onttrokken grondwater op deellocatie B.

De snelle reactie van filter 208 op de geïnfiltreerde tracer met een korte steile stijgende en dalende tak in het relatief concentratieverloop van bromide, indiceert een gemakkelijk transportproces van de tracer tussen het infiltratiefilter en filter 208. Daarentegen vertonen de filters 207 en 209 een vertraagde reactie met langzaam stijgende en dalende takken in het relatief concentratieverloop (op $t=1,3$ uur stond filter 209 vrijwel droog, zie figuur 13). Hier verloopt het transportproces dus trager en moeizamer in vergelijking met filter 208. Aangenomen dat geochemische processen of sorptie hier niet kunnen leiden tot een retarderend effect op de (inerte) tracer, kunnen bovengenoemde reactieverschillen alleen verklaard worden doordat er sprake is van onderlinge verschillen in dispersiviteit langs de verschillende transportroutes. Met andere woorden, het transportmedium vanuit het injectiefilter richting filter 208 is relatief beter doorlatend en relatief beter gesorteerd wat sediment betreft ten opzichte van de overige filters 207, 209 en 210, terwijl de transportroute richting filters 207 en 209 relatief minder goed doorlatend is en een grotere heterogeniteit van sedimentpartikels vertoont.

Op de relatief goed doorlatende deellocatie C komt de tracer het eerst aan in filter 213 en filter 214 (na 2-2,5 uur, zie figuur 12), in de andere filters komt de tracer maximaal 1 uur later aan (na 2,5-3,5 uur).

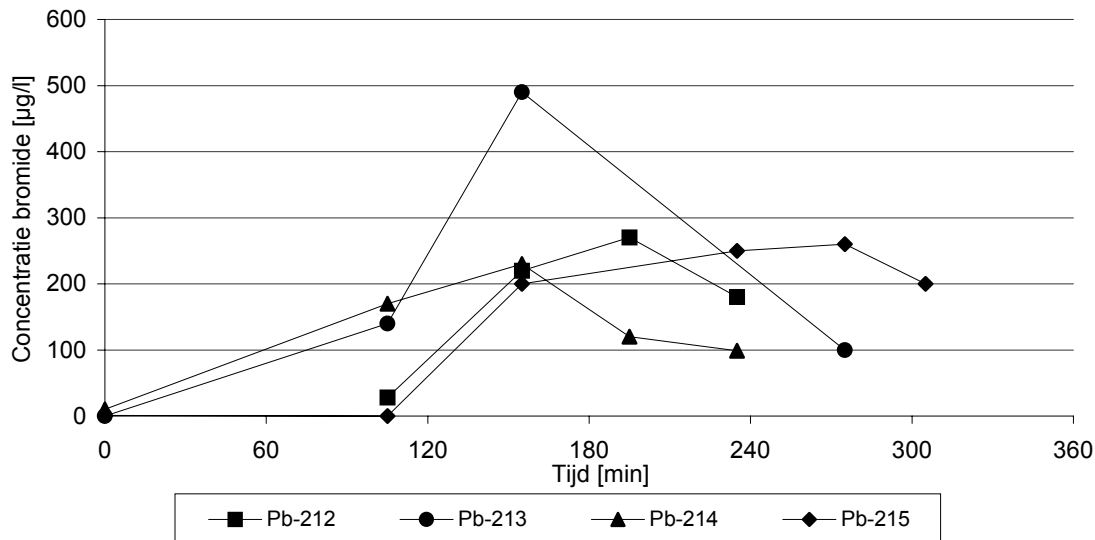


Fig. 12. Concentratie bromide in het onttrokken grondwater op deellocatie C.

Van alle filters op locatie C vertoont filter 215 de langzaamste reactie met de grootste spreiding in de tijd van aangekomen bromidedeeltjes, een aanwijzing dat het transportproces onderweg moeizaam verloopt als gevolg van relatief grote dispersieve effecten. De relatief snelle aankomst van de tracer in filter 213, met relatief hogere concentraties aan bromide duiden op betere transportcondities (grotere doorlatendheid, minder heterogeen van samenstelling) in vergelijking met andere filters. De lagere maximale gemeten concentraties aan bromide van filters 212, 214 en 215 ten opzichte van filter 213, kunnen duiden op verdunningseffecten als gevolg van relatief meer aantrekken van schoon grondwater uit de omgeving.

Van de geteste locaties trad de doorbraak van bromide gemiddeld het snelst op in het licht verontreinigde deelgebied B (vanaf 1-1,5 uur na start van de infiltratie) en het langzaamst in het schone deelgebied A (vanaf 5-6,5 uur na start van de infiltratie). Uit bovenstaande blijkt bovendien dat per deellocatie onderlinge verschillen bestaan in het transportmedium. Van alle filters bleek onttrekkingsfilter 208 de snelste en kortste reactie te geven (relatief goed doorlatend en relatief homogeen van samenstelling), en was de reactie in filter 205 het langzaamst. De langste reactie is moeilijk vast te stellen doordat de monsternamen over grote tijdsintervallen zijn genomen. Volgens de gepresenteerde gegevens lijken de reacties van de filters op deellocaties B en C het langst te duren (circa 2,5-3 uur).

7.3.3 Biosurfactantproef

Om de effectiviteit van de biosurfactant te bepalen is het chemisch zuurstofverbruik (CZV) en de concentratie minerale olie in het onttrokken grondwater bepaald. Op deellocatie B en C zijn ook weer de grondwaterstanden tijdens de proef gemeten, deze resultaten zijn hieronder als eerste weergegeven. Vervolgens wordt de variatie in chemisch zuurstofverbruik en minerale olie in het onttrokken water apart behandeld. Aan het eind van deze paragraaf wordt de combinatie van deze gegevens geïnterpreteerd.

Grondwaterstand

Op $t=0$ wordt op deellocatie B nog geen grondwater onttrokken, twee dagen nadat de biosurfactant in de bodem is ingebracht is de grondwaterstand in de vier onttrekkingsfilters nog vrijwel identiek aan die op $t=0$ (1 cm lager in filter 207, 209 en 210). In figuur 13 is daarom de start van de grondwateronttrekking gelijkgesteld aan het tijdstip $t=0$ en is de grondwaterstand direct na infiltratie van de biosurfactant niet weergegeven.

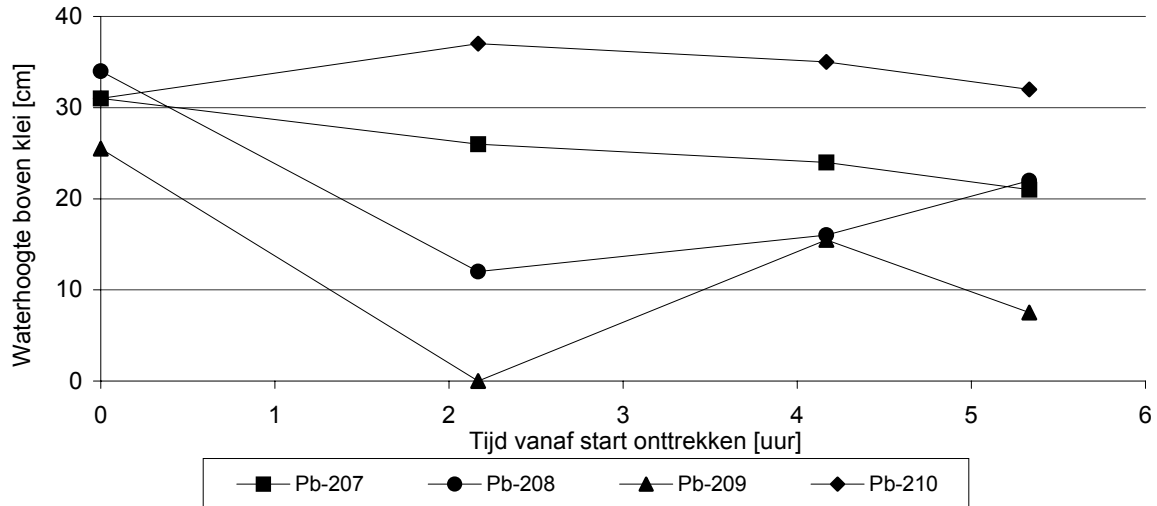


Fig. 13. Grondwaterstand in deelloccatie B vanaf de start van de grondwateronttrekking (48 uur na start experiment).

Op deelloccatie B neemt bij de start van de onttrekking de grondwaterstand snel af in filters 208 en 209. Na ongeveer 2 uur is het filter 209 zelfs droog. Na aanpassing van de onttrekkingsnelheid neemt de grondwaterstand in deze filters weer toe. In de overige filters is na de start van de onttrekking eerst een initiële verhoging (filter 210) of verlaging (filter 207) gemeten waarna de grondwaterstand zeer langzaam afneemt.

Op deelloccatie C is geen inwerktijd voor de biosurfactant gebruikt maar is direct gestart met het onttrekken van grondwater. Na een initiële verhoging van de grondwaterstand op deelloccatie C bij de start van het experiment, neemt de grondwaterstand snel af en stabiliseert zich vervolgens (figuur 14).

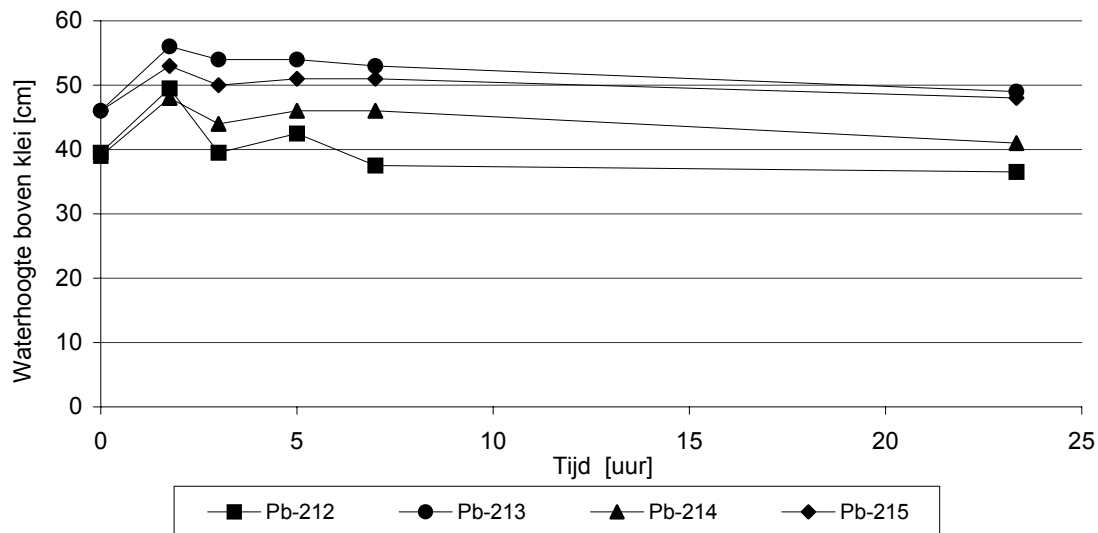


Fig. 14. Grondwaterstand in deelloccatie C tijdens het experiment met de biosurfactant.

Na 12 dagen rust is de grondwaterstand voor vrijwel alle filters behalve nummer 214 vergelijkbaar met de grondwaterstand aan het einde van het experiment. In filter 214 is de grondwaterstand echter met 10 centimeter gedaald. De grondwaterstand na 12 dagen is niet afgebeeld in de figuur zodat de variatie tijdens de onttrekking duidelijker afgebeeld kan worden.

CZV

In deellocatie A blijft het CZV-gehalte ongeveer gelijk tijdens de proef (zie figuur 15), dit is te verwachten omdat deze locatie niet of nauwelijks is verontreinigd met minerale olie. Het influent heeft een gemiddelde CZV van 215 mg/l en kraanwater van de locatie heeft een CZV van circa 40 mg/l. Het gemeten gehalte CZV in het effluent is vergelijkbaar met het CZV van kraanwater.

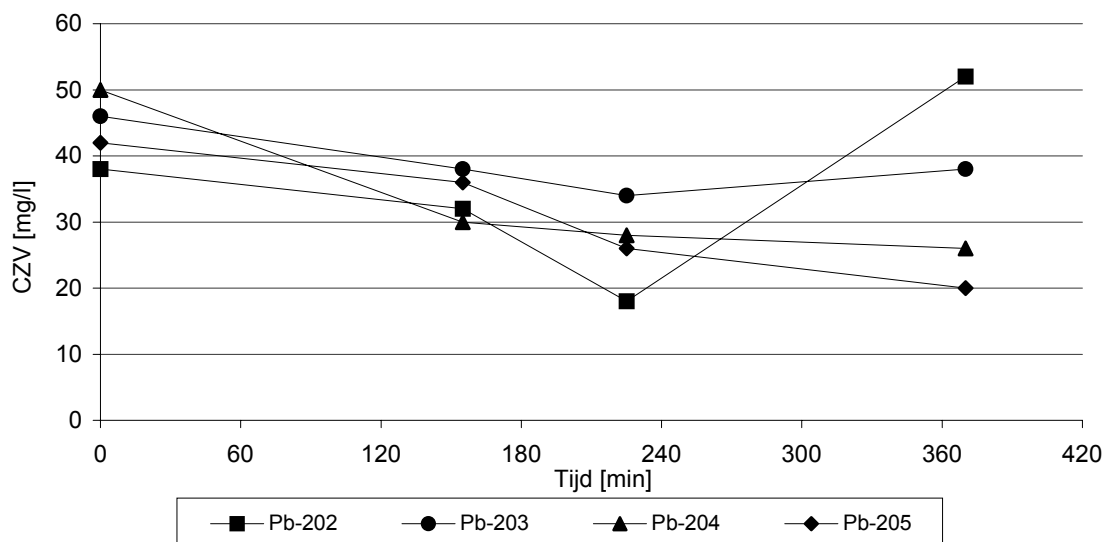


Fig. 15. Concentratie CZV in het onttrokken grondwater op deellocatie A.

Op deellocatie B is geëxperimenteerd met een langere inwerktijd van de biosurfactant. Bij de start van het experiment is biosurfactant geïnfiltreerd zonder de onttrekking van grondwater te starten. Pas op de derde dag is gestart met de onttrekking, i.e. na 2 dagen inwerken van de biosurfactant, en is het onttrokken water geanalyseerd (figuur 16).

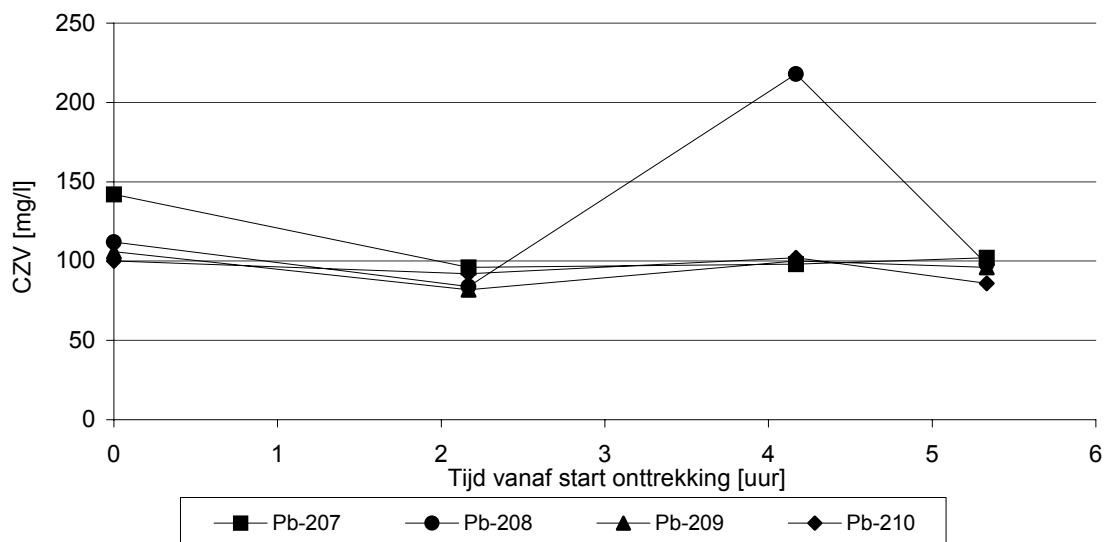


Fig. 16. Concentratie CZV in het onttrokken grondwater op deellocatie B.

In deellocatie B blijft het CZV-gehalte ongeveer gelijk tijdens de proef. In filter 208 wordt echter wel een piek in het CZV-gehalte gemeten (4 uur na start onttrekking). In vergelijking met de tracerproef zou dit een vertraging van de aankomst van biosurfactants van 4 uur inhouden ten opzichte van de tracer.

De CZV-gehalten die in het grondwater van deze deellocatie worden gemeten zijn ook (twee tot vijf maal) hoger dan in het grondwater van deellocatie A. Dit verschil heeft wellicht te maken met de hogere concentratie minerale olie in deellocatie B ten opzichte van deellocatie A.

Op deellocatie C is meteen gestart met onttrekken. De duur van de onttrekking is echter verlengd naar 24 uur. Twaalf dagen na het einde van de onttrekking is het gebied nogmaals bemonsterd (figuur 17 en 18).

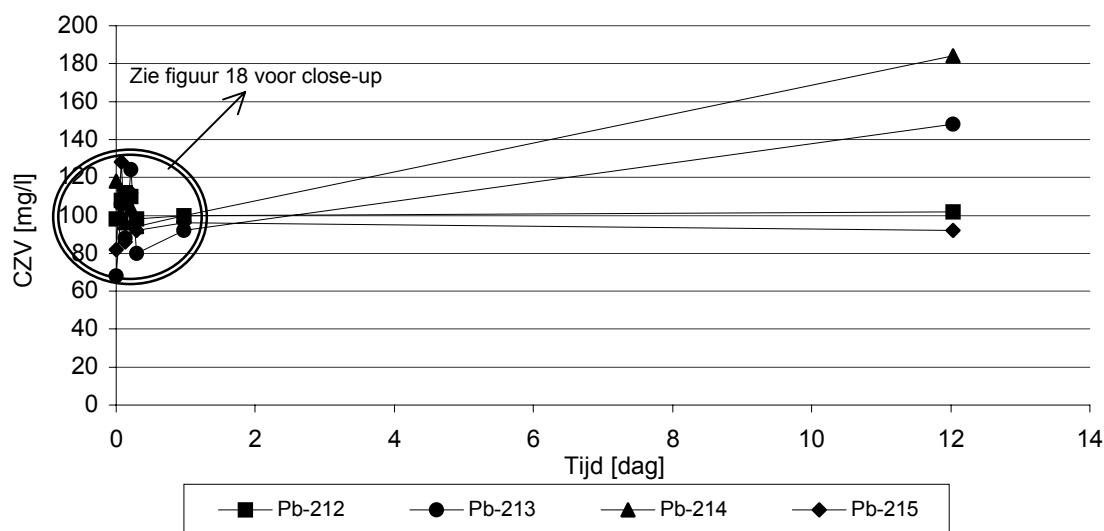


Fig. 17. Concentratie CZV in het onttrokken grondwater op deellocatie C.

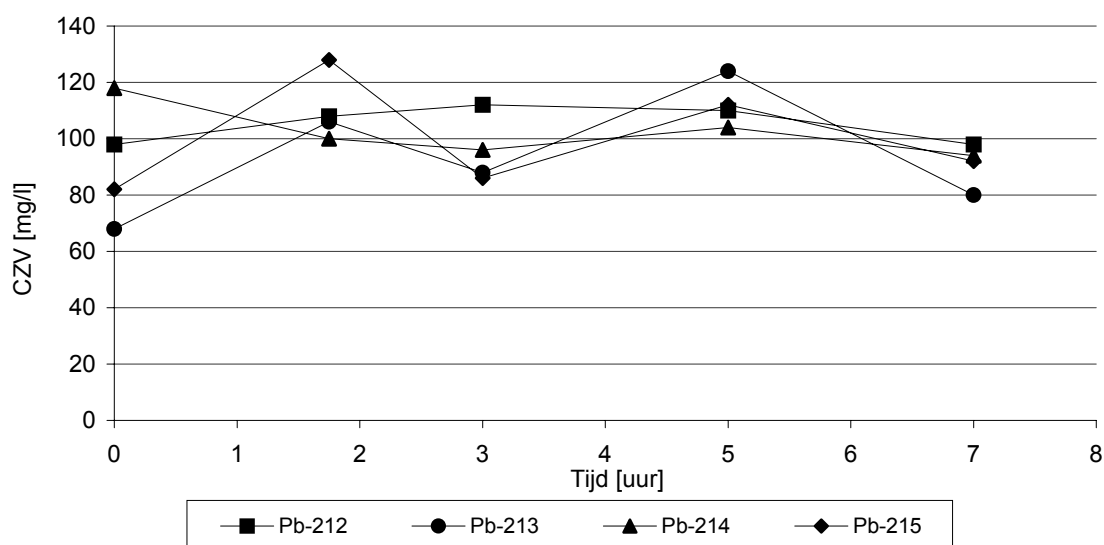


Fig. 18. Concentratie CZV in het onttrokken grondwater op deellocatie C (eerste 8 uur).

Het CZV-gehalte van de vier onttrekkingsfilters was onderling vergelijkbaar in hoogte en variabiliteit gedurende de eerste 24 uur van het experiment. Twaalf dagen later was de CZV in peilbuis 213 en 214 bijna verdubbeld, terwijl in filters 212 en 215 de CZV-gehalten vergelijkbaar waren met eerdere metingen. De variatie in CZV-gehalte op deellocatie C was relatief groot ten opzichte van het CZV-gedrag op deellocatie B, de gemiddelde hoogte van de gehalten van de twee deellocaties was echter vergelijkbaar (circa 100 mg/l).

Minerale Olie

Op deellocatie A is het gehalte minerale olie in het onttrokken grondwater niet gemeten. Het gehalte minerale olie op deellocatie B was maximaal bij de start van de onttrekking op de derde dag. Op deze locatie was de variatie in het gehalte minerale olie afwijkend in filter 208 ten opzichte van de andere filters op deellocatie B (figuur 19). In dit filter was het gehalte minerale olie in het grondwater op $t=0$ en na twee dagen inwerktijd ongeveer gelijk en werd pas op het einde van de proef de maximale concentratie minerale olie gemeten. Ook in de tracerproef vertoonde dit filter een afwijkend beeld. Waarschijnlijk heeft dit te maken met de plaatselijke verschillen in doorlatendheid van de bodem.

In deze proef valt op dat na 2 dagen stilstand van de biosurfactant-oplossing in de bodem, de concentratie minerale olie in het grondwater is toegenomen in vergelijking tot de concentratie direct voorafgaand aan de grondwaterstilstand. Zodra het rondpompen van de oplossing weer wordt gestart, neemt de concentratie minerale olie in het grondwater weer af. Dit wijst erop dat tijdens stilstand een evenwichtssituatie bereikt kan worden, terwijl de contacttijd van biosurfactant met olieverontreiniging tijdens het rondpompen wellicht te kort is om grote hoeveelheden olie te kunnen onttrekken.

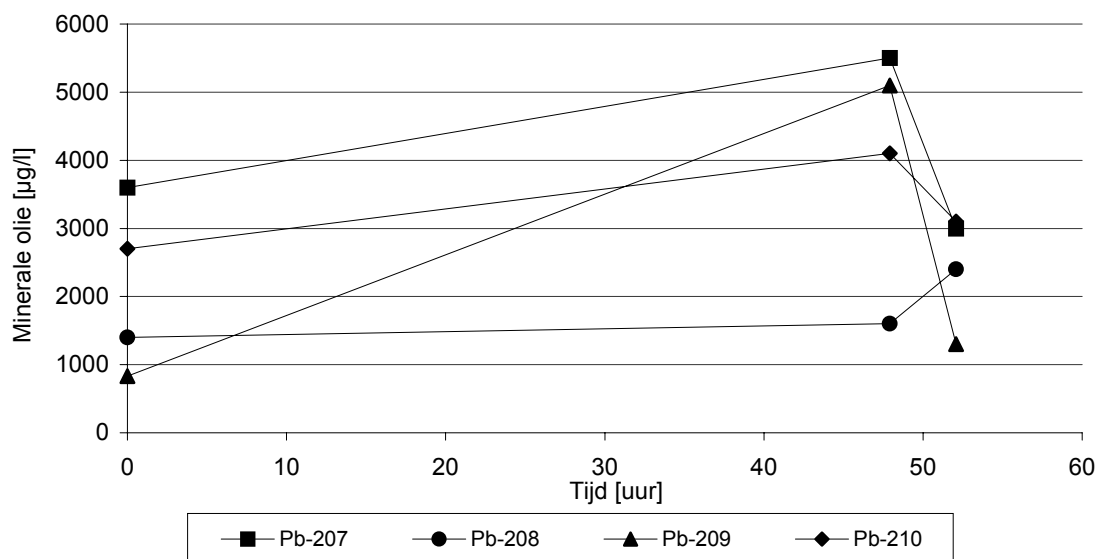


Fig. 19. Gehalte minerale olie in het onttrokken grondwater op deellocatie B.

Op deellocatie C is meteen gestart met onttrekken. De duur van de onttrekking is echter verlengd naar 24 uur. Twaalf dagen na het einde van de onttrekking is het gebied nogmaals bemonsterd (figuur 20). Bij deze laatste monsternamen waren de gehalten minerale olie in het grondwater van peilbuis 213 en 214 het hoogst.

In filter 214 was de concentratie circa 25 maal hoger ($24.000 \mu\text{g/l}$) dan de startconcentratie. In de andere drie peilbuizen (212, 213 en 215) was de concentratie minerale olie het hoogst bij de start van de onttrekking (circa $3.300 \mu\text{g/l}$) en daalde deze naar een constant gehalte ($1000\text{-}2000 \mu\text{g/l}$) na ongeveer 2 uur onttrekken. Het gehalte minerale olie in filter 214 vertoonde een geheel afwijkend gedrag, met een constante waarde gedurende de onttrekking (circa $850 \mu\text{g/l}$), slechts na een lange stilstand van 12 dagen werd een hoog gehalte minerale olie gemeten. Dit afwijkend gedrag kan te maken hebben met de heterogene verspreiding van de verontreiniging. Als het onttrokken water langs filter 214 niet direct in contact is met minerale olie, zal de biosurfactant niet op de verontreiniging kunnen inwerken. Bij stilstand kan de vrijgekomen olie ook naar het filter 214 diffunderen, waardoor bij herstart van de onttrekking hier ineens wel hoge oliegehalten worden gemeten.

De hoge concentraties minerale olie na 12 dagen stilstand van de biosurfactant-oplossing, zijn een aanwijzing dat in deze periode geen of weinig afbraak van biosurfactant heeft plaatsgevonden. Dit is consistent met de bevindingen van de afbraakproef (paragraaf 7.2).

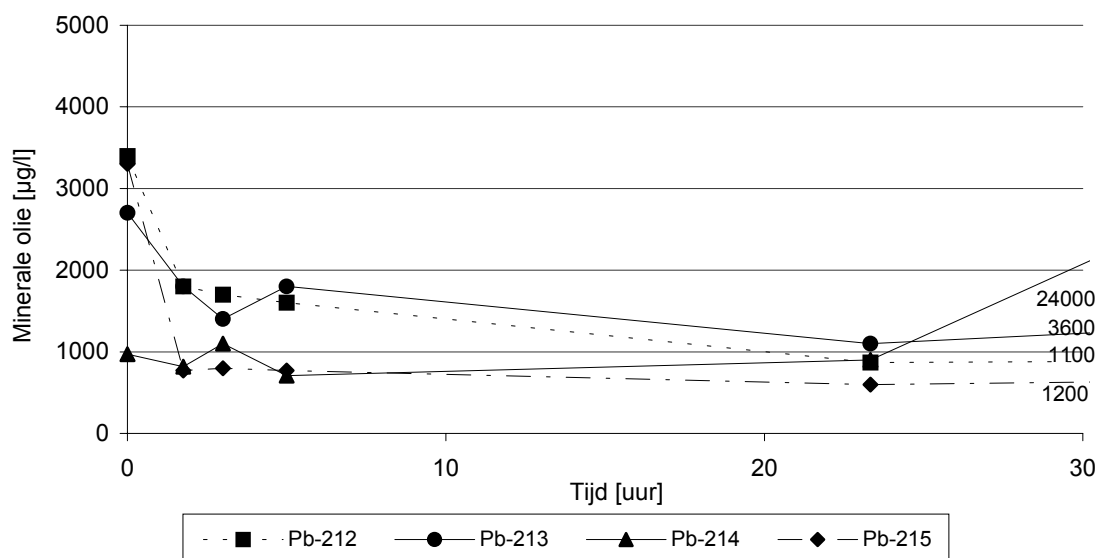


Fig. 20. Gehalte minerale olie in het onttrokken grondwater op deellocatie C.

De metingen van het CZV-gehalte vertonen niet dezelfde trend als de concentratie minerale olie in het grondwater. In het oorspronkelijke model is uitgegaan van een minimale concentratie minerale olie van 30 mg/l in het onttrokken grondwater. Omdat de concentraties lager zijn (1-6 mg/l) is de CZV-waarde geen betrouwbare parameter meer voor het bestuderen van de activiteit van de biosurfactant. Daarom worden de CZV-waarden van deze locaties niet gebruikt bij de interpretatie van de resultaten.

Samenvatting

Deellocatie A (schoon): Op deze locatie is alleen het CZV bepaald. De gemeten waarden zijn het laagst in dit deelgebied en dalen tijdens de eerste 4 uur van het experiment om tenslotte te stabiliseren tussen de 20 en 40 mg/l. Peilbuis 202 vormt hierop een uitzondering omdat hier juist de CZV sterk gestegen is bij de laatste meting (50 mg/l). Het lage CZV-gehalte wordt verklaard door een gebrek aan minerale olie op deze deellocatie, waardoor ook geen afbraak van olie kan plaatsvinden.

Deellocatie B (licht verontreinigd): De combinatie van grondwaterstanden, CZV- en minerale oliegehalten, laat zien dat peilbuis 208 voortdurend een afwijkend beeld geeft van de overige filters. In deze peilbuis vindt eerst een sterke daling van de grondwaterstand plaats, welke vervolgens weer langzaam stijgt. Het CZV is vrij constant maar vertoont een uitschieter naar boven na ongeveer 4 uur van infiltratie en onttrekking. Het gehalte minerale olie in deze peilbuis is laag en blijft vrijwel gelijk tijdens het experiment met een lichte verhoging aan het einde van het experiment.

Peilbuis 209 volgt het gedrag van 208 ten aanzien van de grondwaterstand (sterke daling gevolgd door stijging), maar niet wat betreft CZV- en minerale oliegehalten. De overige peilbuizen vertonen een redelijk constant waterpeil gedurende het experiment, een nauwelijks variërend CZV-gehalte en een stijging van het gehalte minerale olie na 2 dagen van inwerken, gevolgd door een daling in het gehalte tijdens de onttrekking van grondwater.

Deellocatie C (matig tot ernstig verontreinigd): Hier stijgt het grondwaterpeil in alle filters in de eerste paar uur na de start van het experiment, om vervolgens ongeveer op een constant peil te

blijven. Ook het CZV-gehalte varieert licht maar is over het algemeen constant tijdens de onttrekking van grondwater. Na een aantal dagen van stilstand is het CZV-gehalte nog onveranderd in peilbuis 212 en 215 terwijl in peilbuis 213 en 214 het CZV-gehalte sterk is gestegen. Het gehalte minerale olie neemt in het begin van de onttrekking af om vervolgens constant te blijven. Na stilstand is het gehalte gestegen in alle peilbuizen, met een zeer lichte stijging in het gehalte van peilbuis 212 en 215 en een extreem sterke stijging in peilbuis 214.

De gemeten gehalten minerale olie variëren van 1-6 mg/l, dit is in sterk contrast met de aanname van 30 mg/l in het Programma van eisen (paragraaf 4.2). Deze aanname is mede gemaakt op basis van de karakterisatie van de olieverontreiniging op de locatie (zie paragraaf 2.4). De concentratie minerale olie na lange stilstand van de biosurfactant in de bodem (24 mg/l) komt wel goed overeen met deze aanname.

7.3.4 *Vergelijking synthetische surfactant*

Om een beeld te krijgen van de effectiviteit van de on-site geproduceerde biosurfactant is op deelgebied C ook een proef uitgevoerd met een synthetische surfactant (Tween 80). Deze proef maakt geen onderdeel uit van het onderzoeksplan, maar is toegevoegd ter informatie.

De proefopzet was vergelijkbaar met die van de biosurfactant op deellocatie C (24 uur infiltreren, onttrekken en bemonsteren, laatste monsternamen na stilstand van circa 33 dagen, zie paragraaf 7.3.3). Tween 80 is een oppervlakte actieve surfactant en de biosurfactant is een emulgator, Tween 80 wordt als concentraat geproduceerd, de biosurfactant wordt in een verdunde oplossing geproduceerd, en de toegepaste concentratie surfactant per liter geïnfiltrerd water week af van de concentratie biosurfactant (10 gram Tween 80 per liter en circa 0,4 gram biosurfactant per liter). Vanwege de verschillende werkwijze, productie en concentratie van de surfactant, is de proefopzet enigszins aangepast.

De resultaten zijn vergelijkbaar met de eerdere proef met biosurfactant op deze deellocatie. De concentratie minerale olie neemt gemiddeld af tijdens het circuleren van de surfactantoplossing door de bodem en is het hoogst na stilstand van een aantal dagen. Het hoogste gehalte minerale olie werd gemeten na stilstand van ongeveer 1 maand: in peilbuis 212, 213, 214 en 215 werd respectievelijk 2.300, 8.100, 2.400.000 en 15.000 µg/l minerale olie gemeten.

Om grip te krijgen op het verschil in effectiviteit van de twee surfactants, is de totale vracht minerale olie berekend die is vrijgekomen tijdens de twee proeven. In de biosurfactantproef is het gemiddelde gehalte minerale olie in het opgepompte grondwater van deellocatie B: 2.890 µg/l, de hoeveelheid geïnfiltrerde oplossing: 338 liter en de tijdsduur van onttrekking is 48 uur. De totale vracht vrijgekomen minerale olie op deellocatie B komt daarmee op circa 20 mg/uur.

In de proef op deellocatie C is het gemiddelde gehalte minerale olie in het opgepompte grondwater circa 2.165 µg/l, de hoeveelheid geïnfiltrerde oplossing: 800 liter en de tijdsduur van onttrekking is circa 24 uur. De totale vracht vrijgekomen minerale olie op deellocatie C komt daarmee op circa 74 mg/uur.

In de synthetische surfactantproef is het gemiddelde gehalte minerale olie in het opgepompte grondwater circa 2.300 µg/l, de hoeveelheid geïnfiltrerde oplossing: 1.084 liter en de tijdsduur van de onttrekking 24 uur. De totale vracht vrijgekomen minerale olie in de synthetische surfactantproef komt daarmee op circa 104 mg/uur. De synthetische surfactant is daarmee effectiever dan de biosurfactant in het verwijderen van minerale olie.

Ondanks het verschil in effectiviteit heeft de toepassing van in-situ geproduceerde biosurfactants de voorkeur boven toepassing van synthetische surfactants op basis van economische gronden (zie paragraaf 8.3).

HOOFDSTUK 8

EVALUATIE

8.1 Vergelijking laboratoriumsимулатie en mini-veldproef

In zowel de kolomproeven als de experimenten op de proeflocatie wordt door de biosurfactant-oplossing minerale olie gemobiliseerd. Het volume grond in de kolommen was maximaal $0,6 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ en het volume grond dat werd doorspoeld in de mini-veldproef wordt geschat op circa 1 m^3 . De concentratie minerale olie in het mengmonster dat is gebruikt in de kolomproef was 4.300 mg/kg d.s. en de concentratie minerale olie op de drie deellocaties van de mini-veldproef varieerde van <detectielimiet tot circa 18.000 mg/kg d.s..

De hoeveelheid gemobiliseerde minerale olie in de kolom- en veldproeven is van dezelfde orde-grootte. De maximale hoeveelheid minerale olie die in de kolomproeven werd verwijderd is 1700 mg. De hoeveelheid gemobiliseerde olie tijdens de veldproeven houdt verband met de mate van verontreiniging. Op de matig verontreinigde deellocatie B is de gemiddelde concentratie minerale olie in het grondwater circa 1.000 $\mu\text{g/l}$ (totaal 338 l geïnfiltreerd) en is in totaal circa 1.000 mg olie verwijderd. Op de sterk verontreinigde deellocatie C is de gemiddelde concentratie minerale olie (uitgezonderd de extreem hoge waarde in filter 214) in het grondwater circa 2.165 $\mu\text{g/l}$ (totaal 800 l geïnfiltreerd) en is in totaal circa 1.700 mg olie verwijderd met behulp van de biosurfactant.

De hoeveelheid gemobiliseerde olie kan worden verhoogd door de biosurfactant-oplossing langere tijd in de bodem te laten inwerken. De resultaten op de proeflocatie laten zien dat, bij stilstand van de biosurfactant-oplossing in de bodem gedurende enkele dagen of weken, de concentratie van minerale olie in het grondwater sterk toeneemt (maximale gemeten concentratie 24.000 $\mu\text{g/l}$).

8.2 Grondwatercirculatie

Ondanks aanpassing van het model en de proefopzet is de grondwatercirculatie op de proeflocatie nog steeds niet optimaal. Dit is echter niet te wijten aan het ontstaan van ijzerneerslag in de filters. Over het algemeen is de onttrekking van grondwater op alle deellocaties groter dan de aanvoer van grondwater via infiltratie. Door eerst leidingwater te infiltreren voordat de onttrekking wordt gestart, wordt voorkomen dat de onttrekkingsfilters droog staan. De meetgegevens wijzen eenduidig op grote onderlinge verschillen in lokale condities, zoals reliëfverschillen in de bovenzijde kleilaag en doorlatendheid, zowel in verticale als horizontale zin, tussen de deellocaties en tussen de filters onderling per deellocatie (zie ook paragraaf 2.3).

Op alle deellocaties komt de tracer niet gelijktijdig bij alle filters aan en is het onttrekkingsdebiet per filter apart ingeregeld om evenredige doorstroming te krijgen. Dit is niet in overeenstemming met de resultaten van de modellering, waarbij men is uitgegaan van een evenredige verplaatsing van grondwater in de richting van de vier onttrekkingsfilters (zie paragraaf 6.2). De doorbraaktijd van de tracer in de modellen was gesteld op 12-16 uur na start van infiltratie, in werkelijkheid varieerde de doorbraaktijd tussen de 1,5 en 6,5 uur na start van de infiltratie. De snellere doorbraak in vergelijking met de modellering houdt verband met het verschil in infiltratiedebiet tussen praktijk en model (respectievelijk 180 l/uur en 10 l/uur).

8.3 Toepassing biosurfactants

De in dit experiment geproduceerde biosurfactant is in staat minerale olie uit de bodem te mobiliseren. De effectiviteit van deze biosurfactant wordt vergroot wanneer de contacttijd tussen de oplossing en de bodem wordt verlengd van enkele uren naar enkele dagen of weken.

In de biosurfactantproef is de totale vracht vrijgekomen minerale olie op deellocatie B circa 20 mg/uur. In de proef op deellocatie C is de gemiddelde vracht circa 74 mg/uur. Hiermee is de doelstelling van het onderzoek verwezenlijkt (zie paragraaf 1.3) en is aangetoond dat de toepassing van on-site geproduceerde biosurfactants leidt tot verhoging van de concentratie minerale olie in het grondwater.

De effectiviteit van de synthetische surfactant (Tween 80) was beter dan die van de biosurfactant (vrijgemaakte vracht minerale olie (mg/uur) was circa 2 keer groter). Ondanks een lagere effectiviteit van de biosurfactant, heeft deze toch de voorkeur binnen grootschalige projecten. Dit heeft enerzijds te maken met economische voordelen van het in-situ produceren van de biosurfactant ten opzichte van de productie van synthetische surfactant (zie paragraaf 8.4) en anderzijds met de risico's van het op grote schaal introduceren van een synthetische stof in een natuurlijk systeem.

8.4 Economische haalbaarheid

Aangezien in het project geen volledige sanering van met olie verontreinigde grond en/of een smeerlaag op het grondwater is uitgevoerd, kan geen overzicht van actuele saneringskosten worden gegeven. Per locatie zal bekeken moeten worden of toepassing van biosurfactants bij grondwateronttrekking gunstig is.

Het saneringsconcept voor een dergelijke aanpak is als volgt: de versnelde sanering van een met minerale olie verontreinigde locatie door middel van het spoelen met water waaraan (op de locatie geproduceerde) biosurfactants zijn toegevoegd.

Om te bepalen of het concept kan worden toegepast is een uitgebreid inventariserend onderzoek noodzakelijk om de locatiespecifieke randvoorwaarden voor deze saneringsmethode vast te stellen. Indien de locatie geschikt is, kan de studie worden uitgebreid met een veldproef op pilotschaal en het detailontwerp van een gecombineerd grondwatercirculatiesysteem en een biosurfactants-productiesysteem.

De kosten en voordelen van een dergelijke saneringsmethode zijn afhankelijk van een aantal punten:

- Omvang van de verontreiniging;
- Mate waarin de locatie in kaart is gebracht (geochemische en geohydrologische parameters);
- Besparing van de saneringskosten ten opzichte van spoelen zonder biosurfactants;
- Beschikbare tijdsduur voor de biologische sanering;
- Gewenste eindconcentratie.

Een indicatie van de kosten voor een sanering met gebruikmaking van biosurfactants moet vooral worden gezien in verhouding met de kostenbesparing die een dergelijke toepassing heeft ten opzichte van de gebruikelijke saneringsmethode (doorspoelen van de bodem met water zonder biosurfactants toegevoegd). Een schatting van de kosten van sanering met behulp van biosurfactants is weergegeven in tabel 6, gebaseerd op de ervaring opgedaan tijdens dit project. De werkelijke kosten zijn sterk afhankelijk van de locatie en de verontreinigingssituatie. De kostenbesparing ten opzichte van de gebruikelijke saneringsmethode is uitgedrukt in verminderde tijdsduur van sanering (1 à 2 jaar korter).

Tabel 6. Vergelijking saneringskosten van met olie verontreinigde grond zonder of met behulp van biosurfactants.

Kosten	Euro
Indicatief onderzoek toepassingsmogelijkheden biosurfactants (eenmalig)	10.000,00
Installatie en onderhoud biosurfactant productie	5.000,00
Besparing saneringskosten gebaseerd op tijdwinst (min.1 en max. 2 jaar korter saneren)	40.000,00

Als belangrijkste toepassingsgebieden worden gezien:

- Locaties die zijn verontreinigd met minerale olie (concentraties > 7.000 tot 8.000 mg/kg d.s.) in de zone rond de grondwaterspiegel (zogenaamde smeerlaag);
- Locaties die niet op korte termijn worden gesaneerd vanwege lopende activiteiten. Te denken valt aan op- en overslagterreinen (vorm van beheersmaatregel);
- Moeilijk toegankelijke en/of bebouwde locaties (vorm van saneringsmaatregel).

De inzet van een mini-veldproef is een adequate en flexibele tussenstap in het uittesten van de toepasbaarheid van deze methode binnen de locatie. Een cruciaal punt is het ontwerp van de opstelling, waarin geohydrologie, toepasbaarheid van biosurfactants en de typering van de verontreiniging in onderlinge samenhang zijn beschreven.

Indien de onderzoekslocatie geschikt is voor de methode, levert de toepassing van biosurfactants een versnelling van de sanering op met 1 à 2 jaar, doordat de minerale olie versneld beschikbaar komt.

CONCLUSIES

9.1 Vergelijking laboratoriumsimulatie en mini-veldproef

Zowel de kolomproef in het laboratorium als de miniproef in het veld laten zien dat biosurfactants bijdragen aan de mobilisatie van minerale olie in de bodem. Concentraties van minerale olie in de percolaten van de kolomproeven zijn vergelijkbaar met die van de veldproeven.

Ondanks vergelijkbare resultaten is de opschaling van de kolomproef in het laboratorium naar een proeflocatie een te grote stap gebleken. Het vereiste debiet voor een biosurfactantproef is op de proeflocatie niet gerealiseerd. In de mini-veldproef is, dankzij de aanvullende geohydrologische karakterisatie, het debiet opgevoerd en zijn drie proeven met biosurfactant uitgevoerd. Hieruit blijkt het belang van een dergelijke karakterisatie in combinatie met een flexibele proefopzet.

9.2 Grondwatercirculatie

In het basismodel van de mini-veldproef is uitgegaan van een homogene grondwaterstroming, in de praktijk vormde zich per deellocatie een voorkeursstroming. Voor een homogene grondwaterstroming tijdens de onttrekking is het van belang de pompen op de onttrekkingsfilters afzonderlijk af te stellen.

Tussen de deellocaties en tussen de filters onderling bestaan verschillen in doorlatendheid: gemiddeld gesproken is deellocatie C relatief beter doorlatend dan deellocatie B. Aanwezige verschillen in de geohydrologie, binnen en tussen de deellocaties, bemoeilijken een eenduidige interpretatie van de veldgegevens. Tijdens de veldproeven bleek de grondwatercirculatie zelfs binnen de kleine deelgebieden van de mini-veldproef moeizaam te verlopen. Door eerst te infiltreren met leidingwater voor aanvang van de onttrekking, werd voorkomen dat de onttrekkingsfilters droog kwamen te staan.

Na aanpassing van de onttrekkingsdebieten kon de vereiste hoeveelheid grondwater worden gecirculeerd (minimaal debiet circa 1 porievolume per dag).

9.3 Productie en toepassing biosurfactants

De productie van biosurfactants in de on-site reactor was vergelijkbaar met de productie in het laboratorium (fase I en II). De gemiddelde productietijd voor een volle reactor biosurfactants was 2 weken. De enige remmende factoren op de productie waren technische storingen in de pompen die olie en lucht aanvoeren en een lage buitentemperatuur tijdens de winter.

De gemiddelde concentratie minerale olie op de proeflocatie is circa 3 mg/l bij doorspoeling van de bodem met alleen grondwater. De gemiddelde concentratie minerale olie in het onttrokken grondwater na toepassing van de biosurfactant-oplossing was 1-6 mg/l. Na stilstand van de biosurfactant-oplossing in de bodem gedurende 12 dagen werd een maximale concentratie van 24 mg/l olie gemeten.

Vergelijking van de resultaten tussen de proef met biosurfactants en die met een synthetische surfactant, laten zien dat bij toepassing van de synthetische surfactant de concentratie minerale olie in het grondwater na stilstand gedurende 33 dagen aanzienlijk hoger is (2400 mg/l) dan in de proef met de biosurfactant na stilstand gedurende 12 dagen (24 mg/l).

De totale vracht minerale olie die is gemobiliseerd met behulp van de biosurfactant is 1960 mg. De vracht gemobiliseerde minerale olie met de synthetische surfactant is circa 111.000 mg.

Ondanks vergelijkbare proefopstelling voor beide testen zijn er een aantal wezenlijke verschillen:

- de biosurfactant is een emulgerende stof terwijl de synthetische surfactant een oppervlakte-actieve stof is;
- de biosurfactant wordt geproduceerd in verdunde oplossing terwijl de synthetische surfactant in geconcentreerde vorm wordt geproduceerd;
- de inwerktijd in de biosurfactantproef was korter dan die in de proef met de synthetische surfactant.

Het verschil in vrucht tussen deze twee experimenten is hoogstwaarschijnlijk gerelateerd aan de bovengenoemde factoren.

De inzet van een mini-veldproef is een adequate en flexibele tussenstap in het uittesten van de toepasbaarheid van deze methode binnen de locatie. Een cruciaal punt is het ontwerp van de opstelling, waarin geohydrologie, toepasbaarheid van biosurfactants en de typering van de verontreiniging in onderlinge samenhang zijn beschreven.

Indien de onderzoekslocatie geschikt is voor de methode, levert de toepassing van biosurfactants een aanzienlijke versnelling van de sanering op van circa 1 à 2 jaar, doordat de minerale olie versneld beschikbaar komt.

LITERATUUR

Beek, van, C.G.E.M., L. Vasak, A. Nieuwtaal, G.C. Stefess & L.M.M. Bakker, Ontwerp en onderhoud van infiltratie- en onttrekkingsmiddelen, 1998, CUR/NOBIS, Gouda.

Francy, D.S., J.M. Thomas, R.L. Raymond en C.H. Ward, (1991); Emulsification of hydrocarbons by subsurface bacteria; J. Ind. Microbiol. 8: 237-246.

Hommel, R.K. (1990); Formation and physiological role of biosurfactants produced by hydrocarbon-utilizing micro-organisms; Biodegradation 1: 107-119.

Leenaers, H., Bemonsteringsstrategie pilot plant experiment Roermond, 24 september 1997, TNO MEP, Apeldoorn.

MTI (1999); On-site productie van biosurfactants bij in-situ biologische bodemreiniging, fase 3: pilot plant experiment; Tussentijdse rapportage, MTI, Nijmegen.

Noordman, W.H., G.J. de Boer, P. Wietzes, F. Volkering en D.B. Janssen (2000); Assessment of the use of partitioning and interfacial tracers to determine the content and mass removal rates of nonaqueous phase liquids; Environ. Sci. Technol., 34: 4301-4306.

Royal Haskoning Nijmegen (1990); Inventariserend bodemonderzoek locatie Roermond; rapportnummer 89/6967.06/1K.

Royal Haskoning Nijmegen (1991); Nader onderzoek Roermond, fase I en II; rapportnummer 91/6967.06.01/1/1K.

Royal Haskoning Nijmegen (1992); Aanvullend bodemonderzoek locatie Roermond; rapportnummer 92/6967.06.05/1K.

Royal Haskoning Nijmegen (1992); Saneringsonderzoek locatie Roermond; rapportnummer 92/6967.06.02/2K.

Royal Haskoning Nijmegen (1992); Saneringsplan laadplatforms Roermond; rapportnummer 92/6967.06.04/1K.

Royal Haskoning Nijmegen (1992); Evaluatie sanering laadplatform zuid Roermond; rapportnummer 93/A1166.A0/3K.

Royal Haskoning Nijmegen (1994); Evaluatie sanering laadplatform noord, HBO-tank, DSM laadplaats Roermond; rapportnummer B1357.A0/R002/TVU/IP.

Schaminée, A. (1998); Pilot plant studie naar de mogelijkheid van on-site productie van biosurfactants en het gebruik van tracers voor de bepaling van een (initiële) verontreinigingsgraad; Afstudeerrapport, Nijmegen.

Sterren, van der, G., Review Roermond (projectnummer C9906), 27 september 1999, TTE Consultants B.V., Deventer.

Volkering, F. (1996); Bioavailability and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons; Proefschrift Landbouwwuniversiteit Wageningen.

Volkering, F. (1997); On-site productie van biosurfactants bij in-situ bodemreiniging. Fase 3, Deelresultaat 2: Opzet en technisch ontwerp.

Volkering, F. & W.H. Noordman (1996); On-site productie van biosurfactants bij in-situ bodemreiniging. Fase I: optimalisatie van productie van biosurfactants tijdens de afbraak van minerale olie; CUR/NOBIS, Gouda.

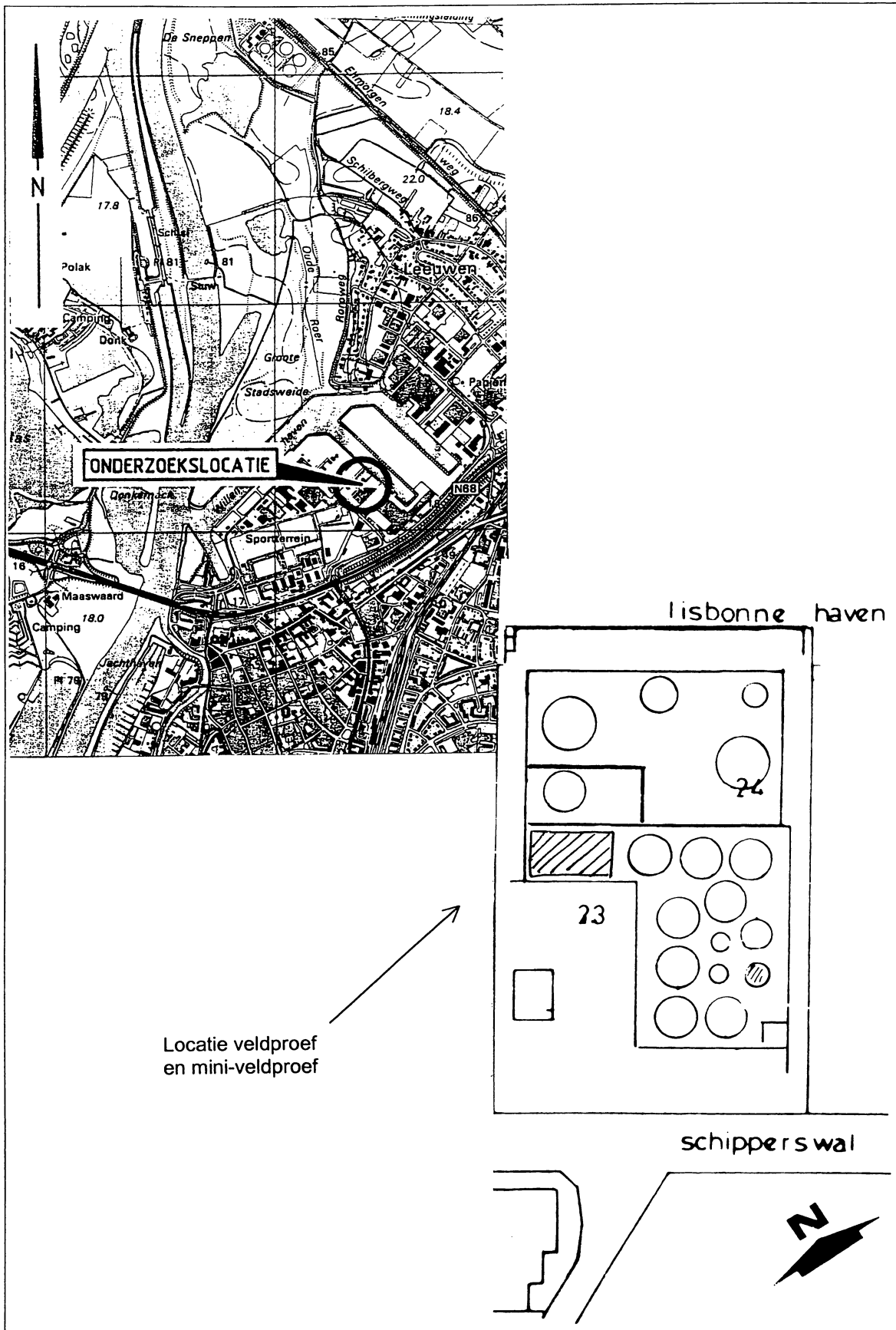
Volkering, F. & W.H. Noordman (1997); On-site productie van biosurfactants bij in-situ bodemreiniging. Fase 2: Effect van biosurfactants op de mobilisatie van olie; CUR/NOBIS, Gouda.

BIJLAGE A

MINI-VELDPROEF - LOCATIE

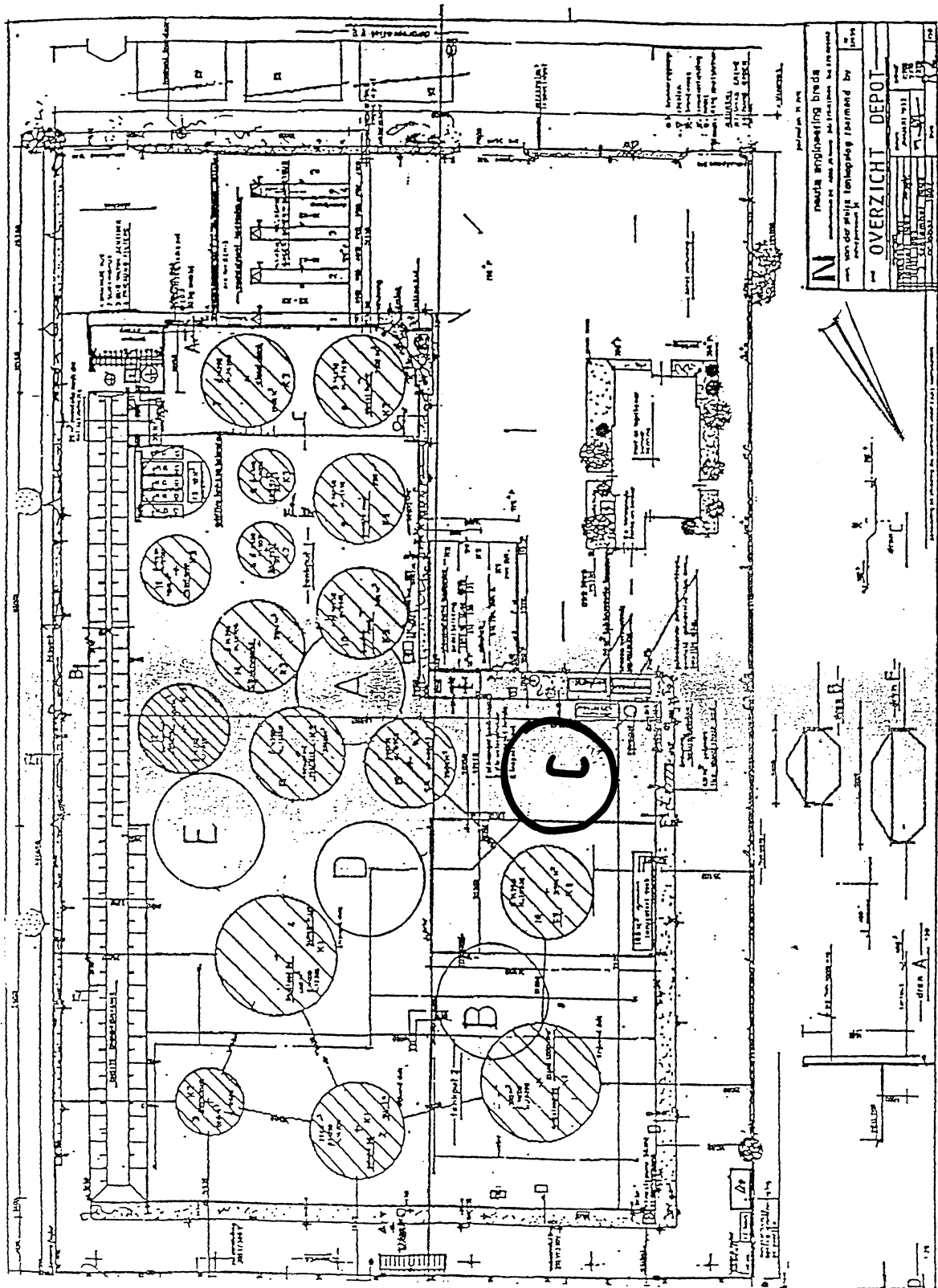
A1: Situering onderzoekslocatie

A2: Locatie veldproef



Topografische kaart met uitsnede van de onderzoekslocatie

A1: Situering onderzoekslocatie



Platte grond van de locatie

Olietanks zijn gearceerd aangegeven

C = Locatie pilotproef

A2: Locatie veldproef

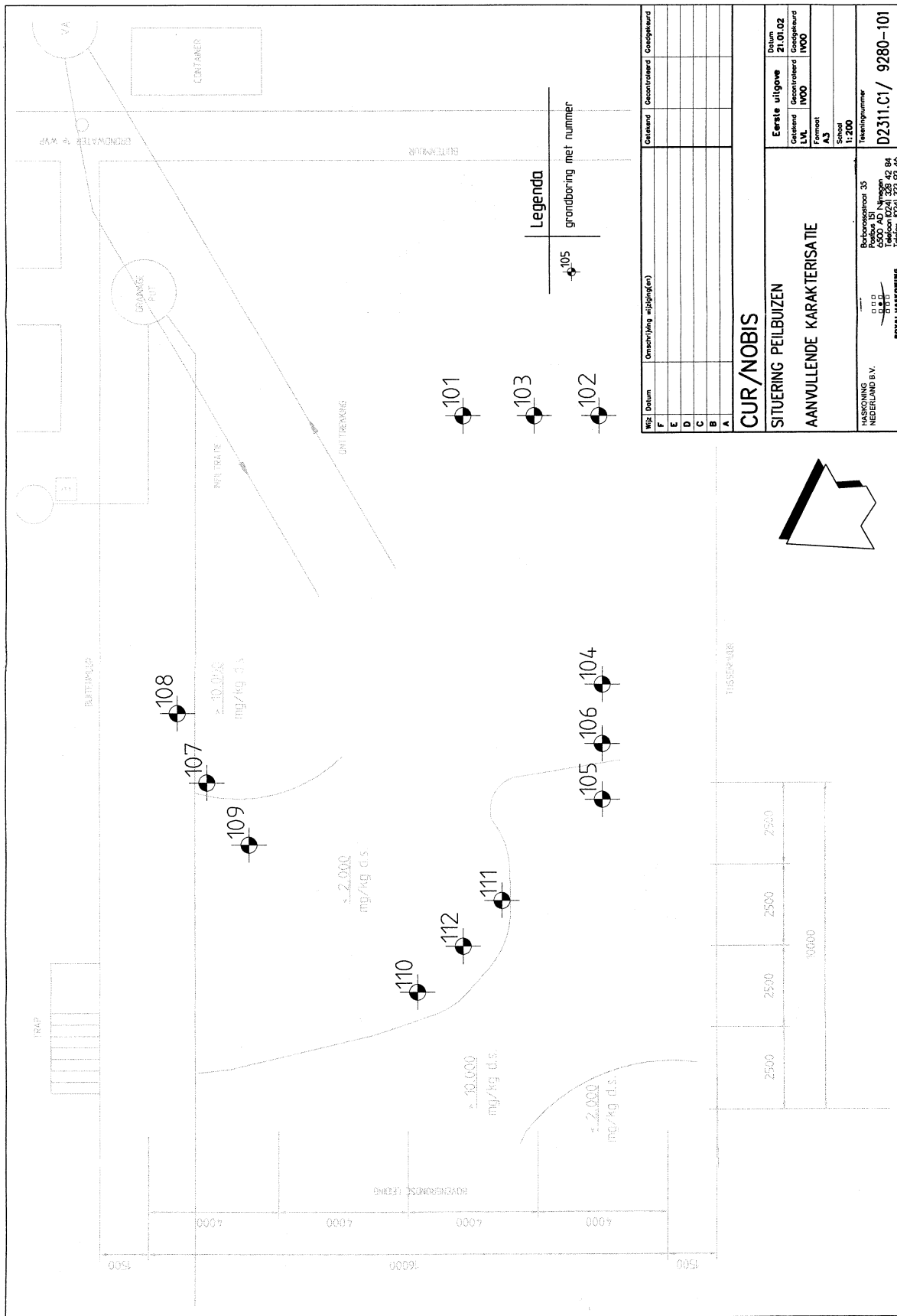
BIJLAGE B

MINI-VELDPROEF - SITUATIETEKENINGEN

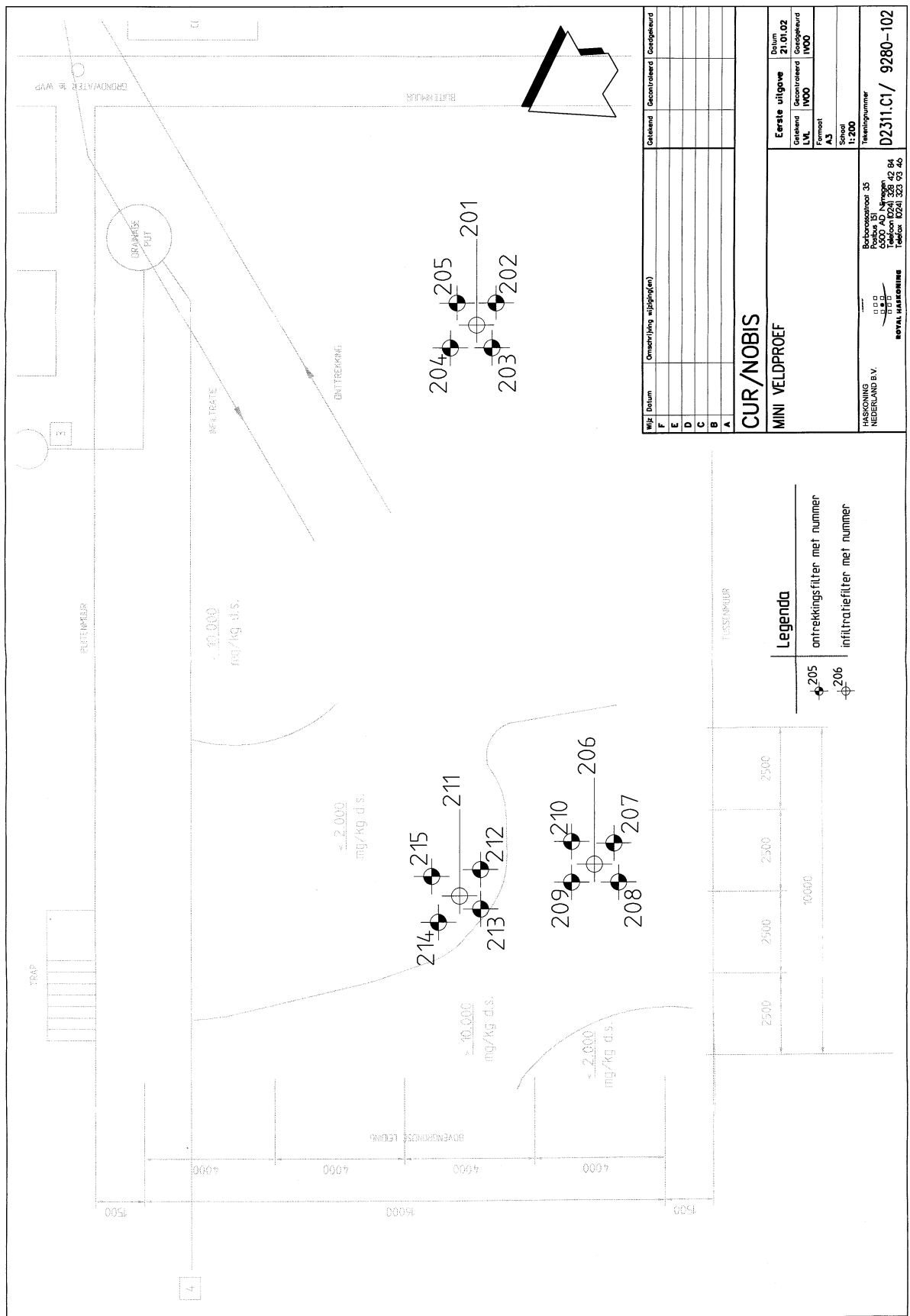
B1: Verontreinigingssituatie en boorpunten veldproef

B2: Boorpunten aanvullende karakterisatie

B3: Boorpunten en deellocaties mini-veldproef



B2: Boorpunten aanvullende karakterisatie



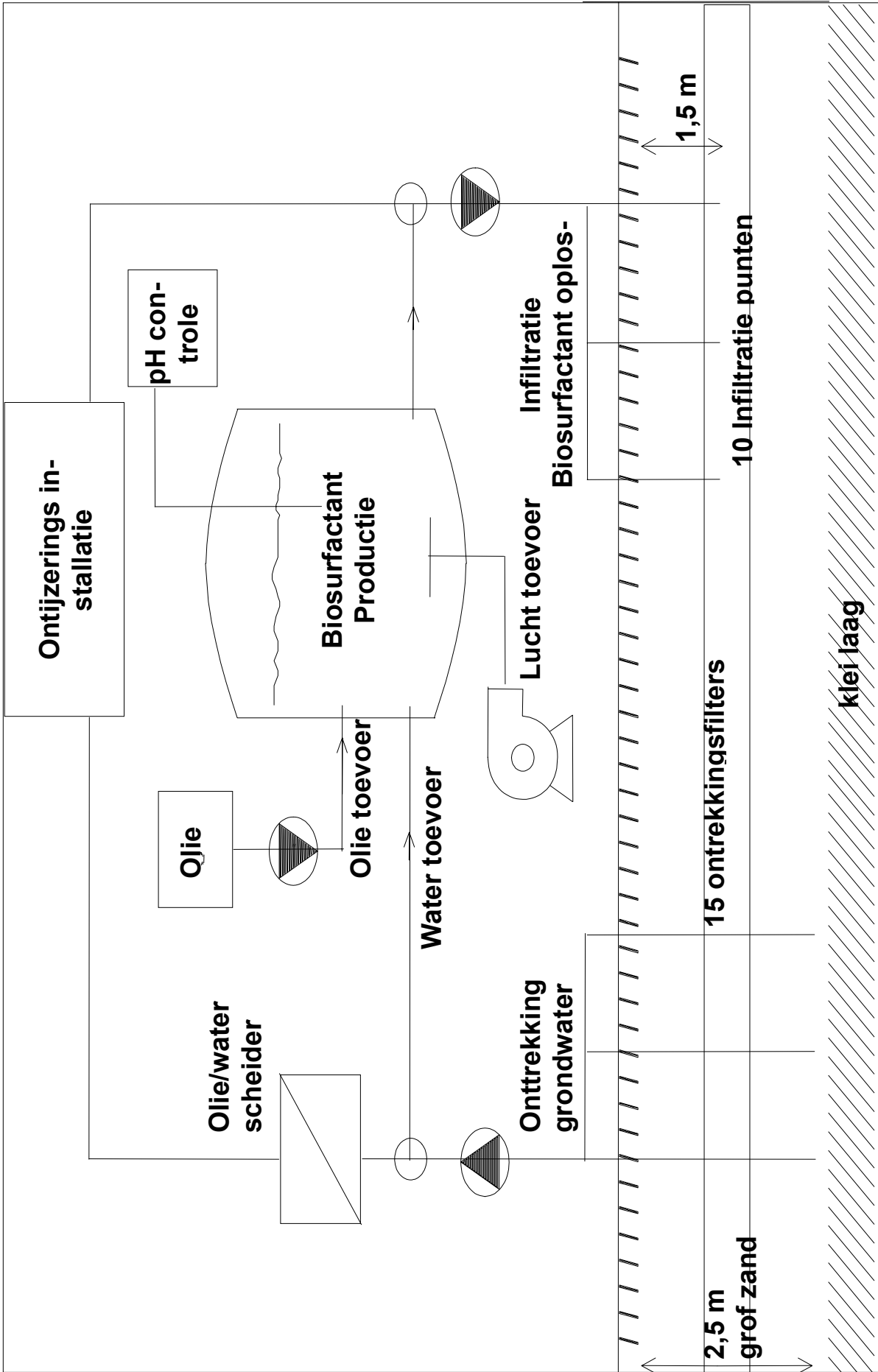
B3: Boorpunten en deellocaties mini-veldproef

BIJLAGE C

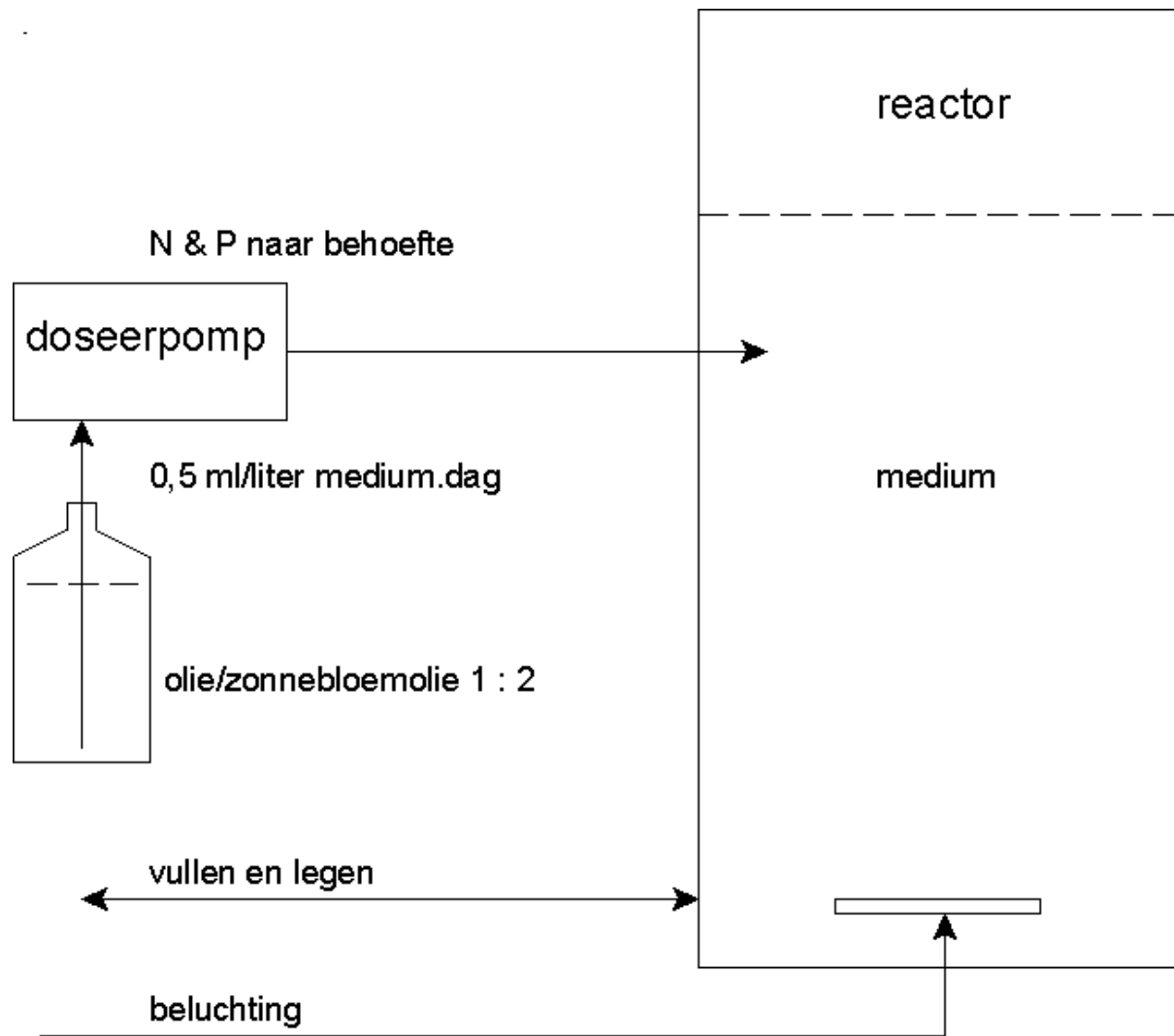
MINI-VELDPROEF - ONTWERPEN

C1: Ontwerp installatie veldproef

C2: Ontwerp biosurfactant reactor



C1: Ontwerp installatie veldproef



C2: Ontwerp biosurfactant reactor

BIJLAGE D

VOORSCHRIFT VOOR BEPALING AANWEZIGHEID VAN BIOSURFACTANTS

Assay om aanwezigheid biosurfactant in oplossingen te bepalen

Omdat het niet duidelijk is of het biosurfactant dat op de locatie geproduceerd wordt hetzelfde is als het biosurfactant dat in de fermentoren bij MTI geproduceerd werd, is gekozen voor een assay die 'activiteit' meet en niet een chemisch bestanddeel. De mogelijkheid van het biosurfactant om emulsies te vormen wordt gemeten als emulsificerende activiteit. Er bestaan legio van dit soort protocollen in de literatuur, die in details verschillen. Het belangrijkste is dat het protocol zeer gestandaardiseerd wordt en resultaten slechts vergeleken worden met resultaten door dezelfde analist met hetzelfde protocol bepaald.

Microtiter-emulsificatieassay. Deze assay is ontwikkeld om emulsificerende activiteit te bepalen in kleine hoeveelheden oplossing. In een microtiterplaat wordt 100 μ l monster en 10 μ l hexadecaan gebracht en geemulsificeerd door tien maal met een glasspuit door een naald te drukken. (Alternatief: microtiterplaat in ultrasoonbad plaatsen. De plaat drijft. Emulgeren door 30 seconden ultrasoon aan te zetten.) Een controle van dezelfde oplossing zonder hexadecaan wordt op dezelfde manier behandeld. Na 60 minuten wordt in een microplate reader (Biorad model 3530) de absorptie bij 450 nm gemeten tegen 100 μ l oplossing waaraan geen hexadecaan is toegevoegd. Deze waarde wordt de μ EMA (microtiter EMulsificerende Activiteit) waarde genoemd. Op deze manier was emulsificerende activiteit waar te nemen tot ongeveer 0,1 mg biosurfactant (ml kolom effluent)¹ (project NOBIS 95-1-09 fase II). De foutenmarge in de respons is echter dusdanig groot dat deze assay slechts semi-kwantitatieve informatie verschaft. Bij een μ EMA waarde groter is dan 0,2 AU wordt de aanwezigheid van emulgerende verbindingen verondersteld. (N.B. deze detectielimiet moet door elke analist opnieuw bepaald worden, daar zij zeer afhankelijk is van de exacte uitgevoerde handelingen).

Emulsificatieassay. Bovenstaande assay kan ook in reageerbuizen (pyrex extractiebuizen of gewone) of GC-vials worden uitgevoerd. Neem ook weer samples mee zonder hexadecaan om te corrigeren voor troebelheid van de samples zelf. Reageerbuizen: bijvoorbeeld 5 ml oplossing met 500 μ l hexadecaan emulsificeren door 60 seconden vortexen. Na 5 minuten of 1 uur of 24 uur (afhankelijk van de stabiliteit van de emulsie, zelf inschatten wat het beste werkt) wordt de A450 in de waterfase bepaald. Daartoe met dunne naald en glasspuit zeer voorzichtig en zonder fasen te mengen plusminus 1 ml waterfase uit buis halen en in cuvet brengen. Dit is moeilijk reproduceerbaar te doen. Derhalve:

GC-vials: bijvoorbeeld 1 ml oplossing met 100 μ l hexadecaan in afgesloten vial emulsificeren door 60 seconden vortexen. Vial met septum naar beneden 5 minuten, 1 uur of 24 uur laten staan (afhankelijk van de stabiliteit van de emulsie, zelf inschatten wat het beste werkt). Daarna wordt de A450 in de waterfase bepaald. Daartoe met dunne naald en glasspuit zeer voorzichtig waterfase vial septum uit vial halen en in cuvet brengen. Grotere vials: idem met meer oplossing.

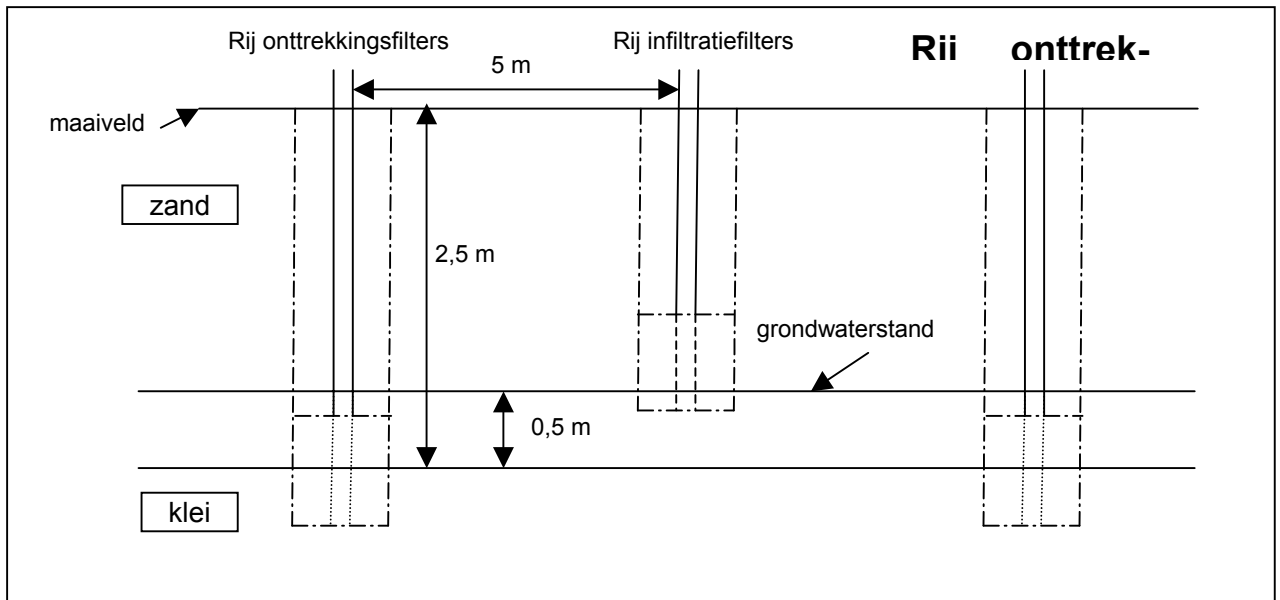
IJken/Calibratie. Bij elke te meten serie wordt een calibratiereeks meegenomen. Dit zijn verdunningen van de geïnfiltreerde biosurfactant oplossing. Houd hierbij rekening met de verhouding tussen hoeveelheid geïnfiltreerd en de hoeveelheid opgepompt: Er wordt wellicht per dag 50 l biosurfactant oplossing (i.e. bioreactor effluent) geïnfiltreerd maar 2000 l water opgepompt. De maximale concentratie in dit opgepompte water zou dan 2,5% van de concentratie in het bioreactor effluent zijn. Neem verdunningen van deze oplossing. (Is dat te meten?²) Ten tweede kan een calibratiereeks van natrium dodecylbenzeensulfonaat met een concentratie van 0,1 tot 1,0 g/l worden meegenomen.

² Mocht de detectielimiet van deze assay te hoog zijn voor onze doelstelling dan moeten we overschakelen op TOC (Total Organic Carbon) of suiker bepalingen. Beide zijn in ons lab gebruikt voor analyse van biosurfactant in fermentoren bij MTI. TOC metingen vereisen een speciaal apparaat of speciale -dure- kitjes. Suikerbepalingen (b.v. glucosebepalingen) vereisen slechts een waterbad en een spectrofotometer.

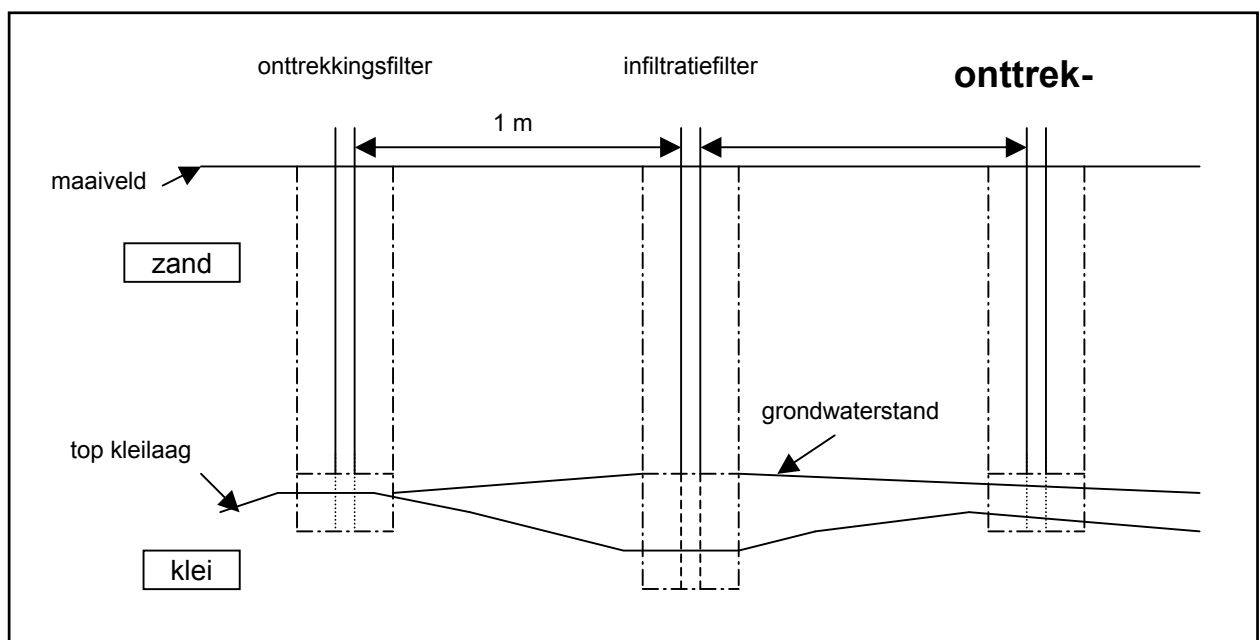
BIJLAGE E

SCHEMATISCHE MODELLEN VELDPROEF EN MINI-VELDPROEF

Schematische weergave model pilot plant

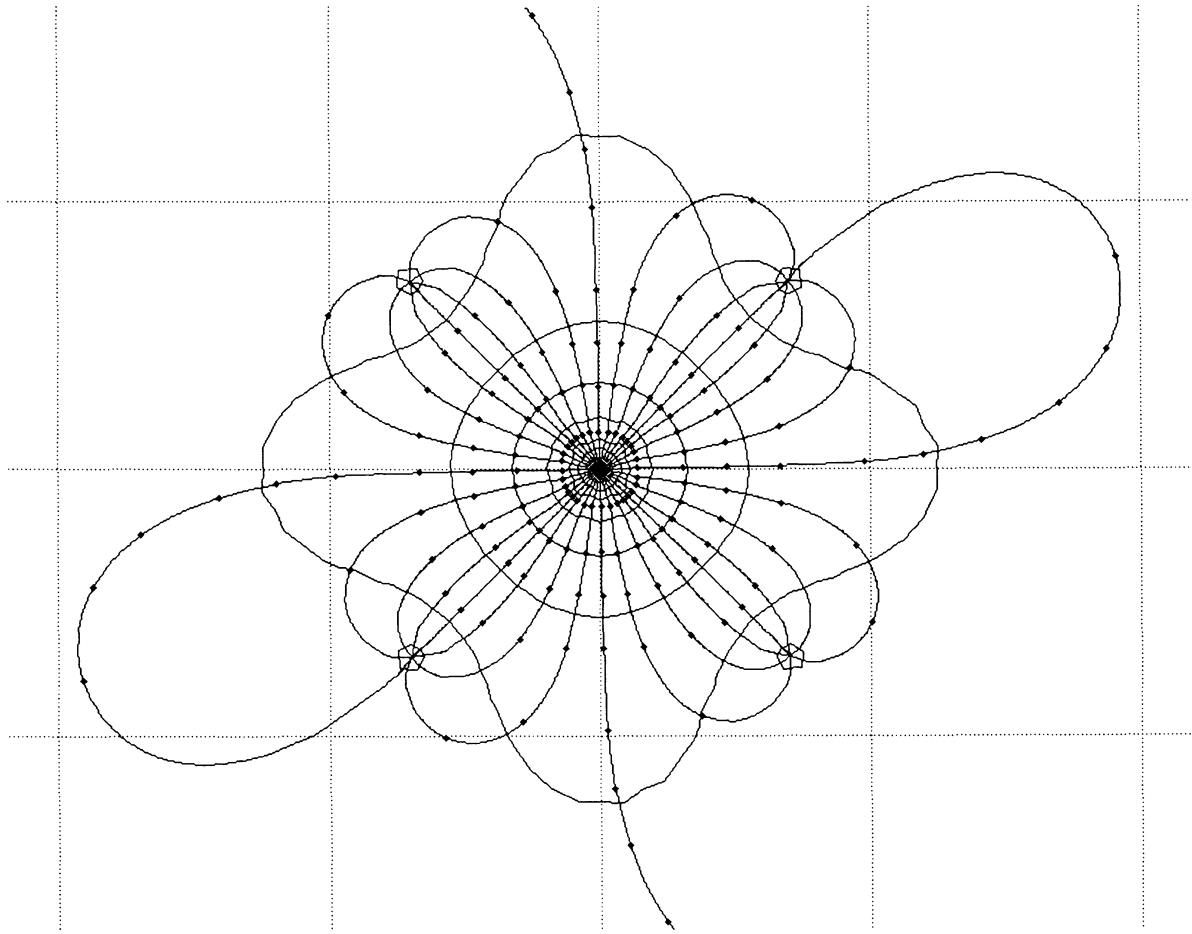


Schematische weergave model miniproef

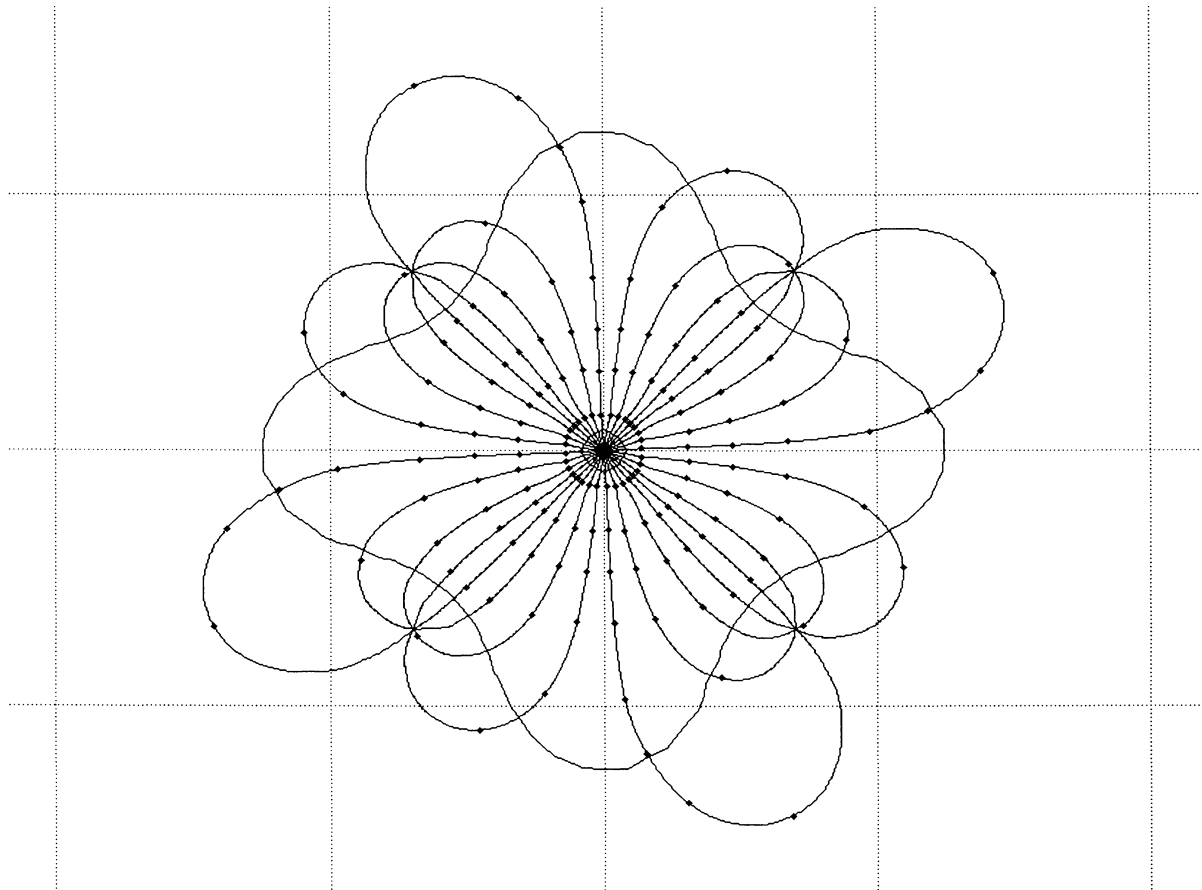


BIJLAGE F

STROOMBANEN EN VERBLIJFTIJDEN ONTWERP MINI-VELDPROEF



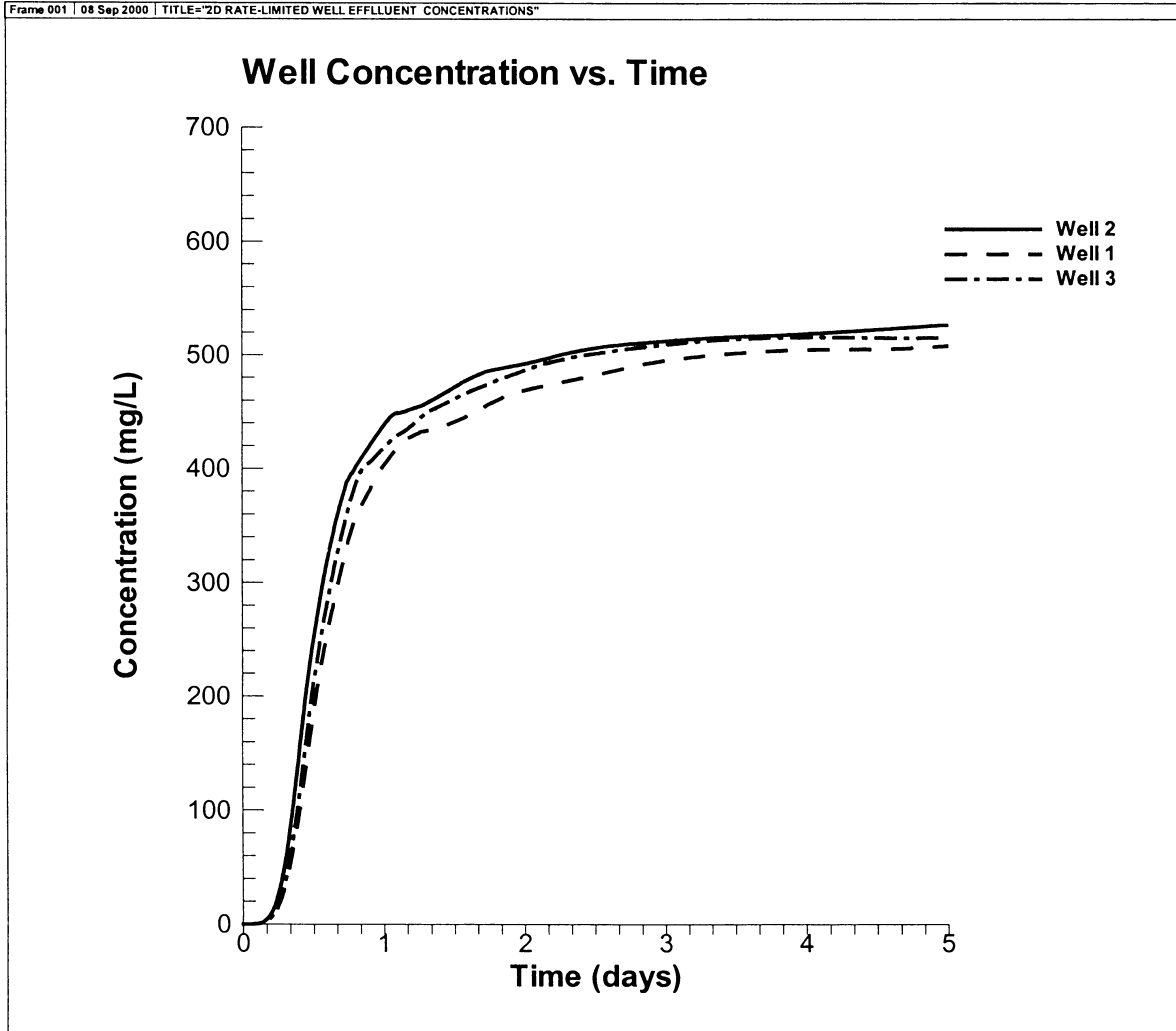
Stroombanen en verblijftijden ontwerpsituatie bij $k=2\text{m/d}$. Verblijftijden (in uren) zijn met markers op de stroombanen aangegeven en nemen vanuit centrale infiltratieput logaritmisch toe richting 4 omliggende onttrekkingsputten, d.w.z. 1 uur, 2 uur, 4 uur, 8 uur, 16 uur, etc. Verhogingscontouren grondwaterspiegel zijn met interval van 5 cm eveneens weergegeven (buitenste contour 0-lijn, nabij infiltratieput ca. 0,35 m verhoging). Gridafstand bedraagt 1 m.



Stroombanen en verblijftijden ontwerpsituatie bij $k=10\text{m/d}$. Verblijftijden (in uren) zijn met markers op de stroombanen aangegeven en nemen vanuit centrale infiltratieput logaritmisch toe richting 4 omliggende onttrekkingsputten, d.w.z. 1 uur, 2 uur, 4 uur, 8 uur, 16 uur, etc. Verhogingscontour 0 cm eveneens weergegeven. Gridafstand bedraagt 1 m.

BIJLAGE G

MODEL DOORBRAAKCURVE TRACERPROEF



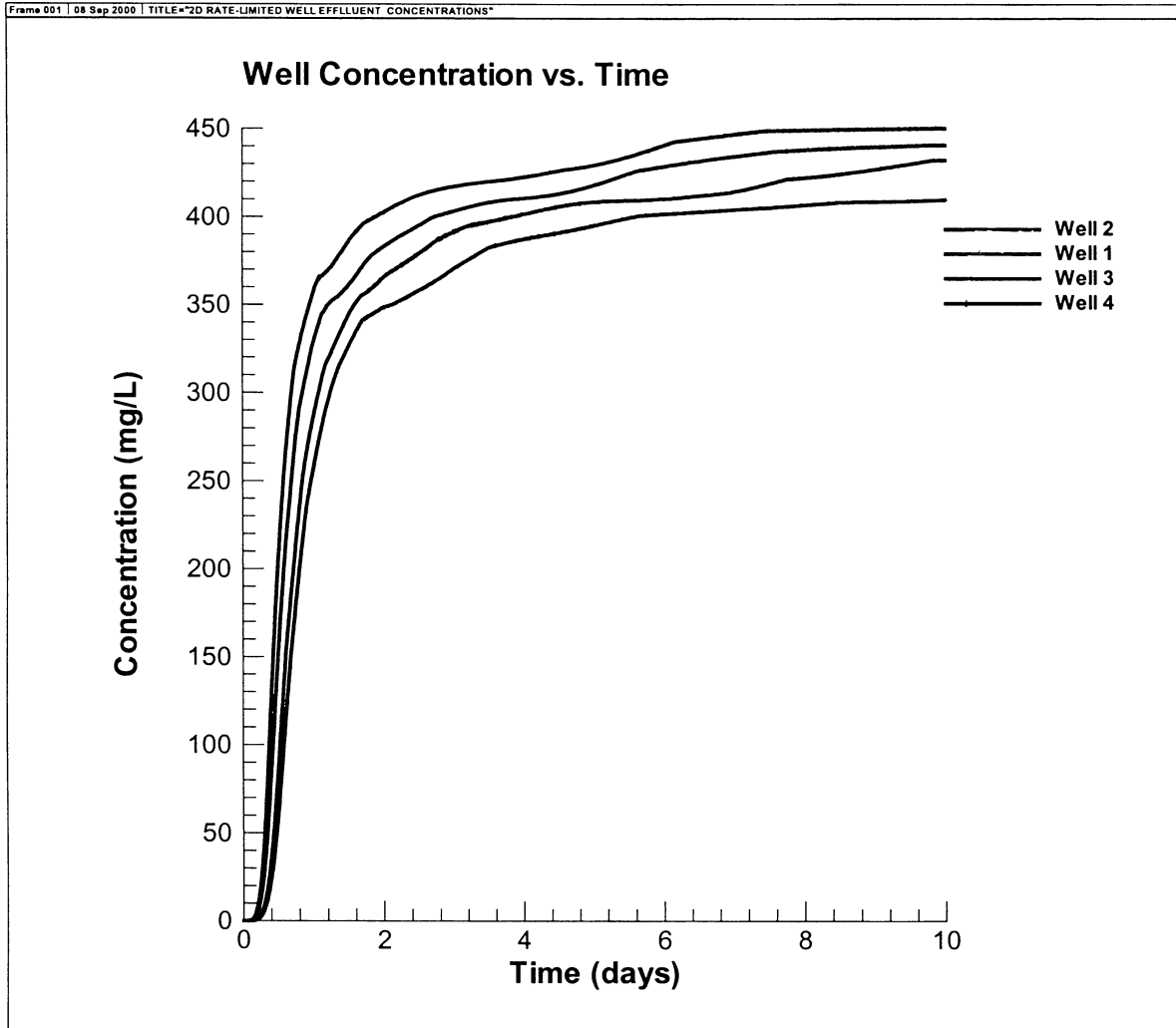
Berekend concentratieverloop voor bromide in 4 ontrekkingsputten. Na ca. 12-16 uur vindt doorbraak van de geïnjecteerde oplossing plaats.

Andere uitgangspunten:

- Geen afbraak
- Retardatiefactor = 1
- Porositeit 0,3

BIJLAGE H

MODEL DOORBRAAKCURVE BIOSURFACTANT



Berekend concentratieverloop voor biosurfactants in 4 ontrekkingsputten bij retardatiefactor $R = 1$. Binnen ca. 1 dag vindt doorbraak van de geïnjecteerde oplossing plaats.

Andere uitgangspunten:

- Geen afbraak
- Retardatiefactor = 1
- Porositeit 0,3