

NOBIS 95-1-43/96039
ANAËROBE AFBRAAK VAN BTEX OP LOCATIES
SLOCHTEREN EN SCHOONEBEEK 107/PIT-PRO-
JECT 'PUSH-PULL': PUSH-PULL EXPERIMENTEN,
MODELLERING, RADIOACTIEVE ISOTOPENFRAC-
TIONERING EN BATCHEXPERIMENTEN

Eindrapport

drs. A.A.M. Nipshagen (IWACO B.V.)
dr.ir. S.W. Moolenaar (IWACO B.V.)
ir. C.D. Bakker (IWACO B.V.)
dr.ir. A.A.M. Langenhoff (TNO-MEP)
dr.ir. E.C.L. Marnette (Tauw bv)
dr.ir. F. Volkering (Tauw bv)
ir. E. ten Brummeler (Arcadis B.V.)

mei 2001

Gouda, CUR/NOBIS

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 CUR/NOBIS.

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, "©"Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107/PIT-project 'Push-pull': Push-pull experimenten, modellering, radioactieve isotopenfractionering en batchexperimenten - Eindrapport", mei 2001, CUR/NOBIS, Gouda."

Aansprakelijkheid

CUR/NOBIS 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 CUR/NOBIS 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 CUR/NOBIS 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 CUR/NOBIS.

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, "©"Anaerobic degradation of BTEX at the sites Slochteren and Schoonebeek 107/PIT project 'Push-pull': Push-pull experiments, modelling, radioactive isotope fractionation and batch experiments - Final report", May 2001, CUR/NOBIS, Gouda, The Netherlands."

Liability

CUR/NOBIS 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 CUR/NOBIS 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 CUR/NOBIS and/or the contributors.

Titel rapport

Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107/PIT-project 'Push-pull':
Push-pull experimenten, modellering, radioactieve isotopenfractionering en batchexperimenten
Eindrapport

CUR/NOBIS rapportnummer

95-1-43/96039

Project rapportnummer

95-1-43/96039

Auteur(s)

drs. A.A.M. Nipshagen
dr.ir. S.W. Moolenaar
ir. C.D. Bakker
dr.ir. A.A.M. Langenhoff
dr.ir. E.C.L. Marnette
dr.ir. F. Volkering
ir. E. ten Brummeler

Aantal bladzijden

Rapport: 68

Bijlagen: 69

Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)

NAM B.V. (ing. A.G. Veltkamp, 0592-364565)
Shell International Oil Products bv (ir. C.D. Parkinson, 070-3771793)
Shell Nederland (dr. W. Veerkamp, 010-4696594)
Gemeentelijk Havenbedrijf Rotterdam (ing. W.A. van Hattem, 010-2521447)
IWACO B.V. (drs. A.A.M. Nipshagen, 050-5214247)
Arcadis B.V. (ir. E. ten Brummeler, 0416-672350)
Bioclear Milieubiotechnologie B.V. (drs. S. Keuning, 050-5718455)
TNO-MEP (dr.ir. H.H.M. Rijnaarts, 055-5493380)
TNO-NITG (dr. J. Griffioen, 015-2696820)
Tauf bv (dr.ir. F. Volkering, 0570-699911)
Oosterhof Holman Milieutechniek (ing. T.J.M. Noordstrand, 0594-280123)

Uitgever

CUR/NOBIS, Gouda

Samenvatting

In opdracht van NOBIS is een implementatieproject uitgevoerd inzake de anaërobe afbraak van BTEX op de locaties Slochteren en Schoonebeek 107. Deze locaties staan model voor locaties waar een verontreiniging met BTEX van grote omvang wordt geconstateerd in de bodem en waar multifunctioneel saneren vaak slechts is te realiseren door middel van een zeer kostbare ontgravingsvariant in combinatie met 'pump en treat'. Mogelijk zijn hierbij kosten te besparen door gebruik te maken van (de stimuleringsmogelijkheden) het intrinsieke anaërobe biodegradatiepotentieel.

In dit project heeft kwantificering van de BTEX-afbraakprocessen plaatsgevonden in het veld. Hierbij is zowel de intrinsieke variant als de gestimuleerde variant met sulfaat in aan-/afwezigheid van kleine hoeveelheden zuurstof meegenomen.

Trefwoorden**Gecontroleerde termen:**

anaëroob, aromatische koolwaterstoffen,
biodegradatie, BTEX

Vrije trefwoorden:

kwantificering microaërobe
benzeenafbraak, push-pull

Titel project

Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren
Schoonebeek 107/PIT-project 'Push-pull'

Projectleiding

IWACO B.V. (ing. L. Koster/
dr.ir. S.W. Moolenaar, 050-5214217)

Dit rapport is verkrijgbaar bij:

CUR/NOBIS, Postbus 420, 2800 AK Gouda

Report title

Anaerobic degradation of BTEX at the sites Slochteren and Schoonebeek 107/PIT project 'Push-pull': Push-pull experiments, modelling, radioactive isotope fractionation and batch experiments
Final report

CUR/NOBIS report number

95-1-43/96039

Project report number

95-1-43/96039

Author(s)

drs. A.A.M. Nipshagen
dr.ir. S.W. Moolenaar
ir. C.D. Bakker
dr.ir. A.A.M. Langenhoff
dr.ir. E.C.L. Marnette
dr.ir. F. Volkering
ir. E. ten Brummeler

Number of pages

Report: 68

Appendices: 69

Executive organisation(s) (Consortium)

NAM B.V. (ing. A.G. Veltkamp, 0592-364565)
Shell International Oil Products bv (ir. C.D. Parkinson, 070-3771793)
Shell Netherland (dr. W. Veerkamp, 010-4696594)
Port of Rotterdam (ing. W.A. van Hattem, 010-2521447)
IWACO B.V. (drs. A.A.M. Nipshagen, 050-5214247)
Arcadis B.V. (ir. E. ten Brummeler, 0416-672350)
Bioclear Environmental Biotechnology B.V. (drs. S. Keuning, 050-5718455)
TNO-MEP (dr.ir. H.H.M. Rijnaarts, 055-5493380)
TNO-NITG (dr. J. Griffioen, 015-2696820)
Tauf bv (dr.ir. F. Volkering, 0570-699911)
Oosterhof Holman Milieutechniek (ing. T.J.M. Noordstrand, 0594-280123)

Publisher

CUR/NOBIS, Gouda

Abstract

Under the authority of NOBIS an implementation project was executed concerning the anaerobic BTEX degradation at the sites Slochteren and Schoonebeek 107. These sites serve as a pattern for locations where a BTEX contamination of a large size is found in the soil and where multifunctional remediation often only can be achieved by a very expensive remediation technique consisting of removing the soil combined with 'pump and treat'. It may be possible to save on costs by using or stimulating the effect of the intrinsic anaerobic biodegradation potential.

In this project, quantification of the BTEX degradation processes took place in the field. Herewith both the intrinsic variant and the stimulated variant with sulphate, with or without the presence of small amounts of oxygen, were taken into account.

Keywords**Controlled terms:**

anaerobic, aromatic hydrocarbons, degradation, BTEX

Uncontrolled terms:

push-pull, quantification of micro-aerobic benzene degradation

Project title

Anaerobic degradation of BTEX at the sites Slochteren and Schoonebeek 107/PIT project 'Push-pull'

Projectmanagement

IWACO B.V. (ing. L.J. Koster/
dr.ir. S.W. Moolenaar, 050-5214217)

This report can be obtained by: CUR/NOBIS, PO Box 420, 2800 AK Gouda, The Netherlands
Dutch Research Programme In-Situ Bioremediation (NOBIS)

VOORWOORD

Op locaties waar een bodemverontreiniging met BTEX van grote omvang (tot op grote diepte) wordt geconstateerd, is (functiegericht) saneren vaak slechts te realiseren door middel van standaard 'pump en treat'. Hierbij moet veel grondwater worden onttrokken, gezuiverd en geloosd. Deze methode heeft negatieve milieueffecten en kan zeer veel tijd in beslag nemen. Daarom wordt in dit soort gevallen steeds meer gedacht aan het stimuleren van de natuurlijke processen. Daadwerkelijk aantoonbare en te sturen versnelling van de anaërobe afbraak van BTEX op grote diepte kan een positieve invloed hebben op de te onttrekken hoeveelheden grondwater en op de duur van de onttrekking. Bovendien kan mogelijk in een relatief kort tijdsbestek een concentratiereductie worden gerealiseerd, zodanig dat na een actieve saneringsfase kan worden overgegaan op een passieve fase met behulp van natuurlijke afbraak.

Tot 1985 werd aangenomen dat anaërobe afbraak van BTEX niet plaatsvond. De laatste 15 jaar is echter uit laboratoriumonderzoek duidelijk geworden dat de afbraak van BTEX ook onder anaërobe omstandigheden wel kan plaatsvinden. Er is echter nog onvoldoende inzicht in hoeverre de anaërobe afbraak van met name benzeen in het veld in potentie aanwezig is, met welke snelheid deze afbraak plaatsvindt, hoe deze snelheid te meten is en of de afbraak wellicht valt te stimuleren.

Teneinde oplossingen aan te dragen omtrent deze problematiek is in 1995 een consortium gevormd, bestaande uit NAM B.V., Gemeentelijk Havenbedrijf Rotterdam, Shell International Oil Products bv, Shell Nederland, Bioclear Milieubiotechnologie B.V., Oosterhof Holman Milieutechniek, Arcadis B.V., IWACO B.V., TNO-MEP en TNO-NITG. In maart 1996 is dit consortium begonnen met de uitvoering van het door de stichting NOBIS gesubsidieerde implementatieproject: "Anaerobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107". In 1998, in fase 2 van dit project (veldproeven), is een samenwerking aangegaan met het PIT-team 'Push-pull', bestaande uit Tauw bv, TNO-MEP en IWACO B.V. In deze samenwerking is gestalte gegeven aan de veldproeven te Slochteren.

Voor u ligt dan ook de gecombineerde rapportage van deze twee verschillende projecten, te weten:

- "Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107": 95-1-43
- PIT-project "Push-pull" (veldproeven te Slochteren): 96039

In de rapportage zijn de resultaten van de push-pull experimenten op de locaties Slochteren en Schoonebeek 107, de bijbehorende modelleringsresultaten, de resultaten van de isotopenfractionering en de bijbehorende batchexperimenten opgenomen.

Het projectteam,

mei 2001

INHOUD

		SAMENVATTING	vi
		SUMMARY	x
Hoofdstuk	1	INLEIDING	1
		1.1 Algemeen	1
		1.2 Probleemdefinitie en doelstelling	2
		1.3 Aanpak	3
		1.4 Leeswijzer	4
Hoofdstuk	2	VELDEXPERIMENTEN PUSH-PULL OP DE LOCATIES SLOCHTEREN EN SCHOONEBEEK 107	5
		2.1 Push-pull experimenten	5
		2.2 Locatie Slochteren	6
		2.2.1 Inleiding	6
		2.2.2 Materialen en methoden	9
		2.2.3 Resultaten	13
		2.2.4 Discussie over de locatie Slochteren	22
		2.3 Locatie Schoonebeek 107	24
		2.3.1 Inleiding	24
		2.3.2 Materialen en methoden	26
		2.3.3 Resultaten	29
		2.3.4 Discussie over de locatie Schoonebeek 107	37
Hoofdstuk	3	ISOTOPENFRACTIONERING	39
		3.1 Inleiding	39
		3.2 Theorie	39
		3.3 Resultaten	42
		3.4 Conclusies	47
Hoofdstuk	4	BATCHEXPERIMENTEN TOLUEENAFBRAAK	49
		4.1 Inleiding	49
		4.2 Werkwijze	49
		4.3 Resultaten en discussie	50
		4.4 Conclusie en vervolg	51
		4.5 Evaluatie van de batchexperimenten	51
Hoofdstuk	5	MODELLERING VAN PUSH-PULL EXPERIMENTEN	53
		5.1 Algemene beschrijving van het model	53
		5.1.1 Invoergegevens	53
		5.1.2 Werking van het model	54
		5.2 Modellerings van de uitgevoerde veldtests	56
		5.2.1 Invoergegevens	57
		5.2.2 Resultaten van de push-pull blanco: vergelijking van veld- en modelresultaten	57
		5.3 Gevoeligheidsanalyses	60

Hoofdstuk	6	INTEGRALE CONCLUSIES EN EVALUATIE	63
	6.1	Integrale conclusies	63
	6.2	Evaluatie	64
		LITERATUUR	67
Bijlage	A	SITUERING VAN DE MEETPUNTEN OP DE LOCATIE SLOCHTEREN	
Bijlage	B	FLAWSHEETS	
Bijlage	C	BEKNOPTE VERSLAGEN VAN DE PUSH-PULL EXPERIMENTEN	
Bijlage	D	BEREKENINGEN VAN DE RECOVERY	
Bijlage	E	MEETRESULTATEN VAN DE PUSH-PULL EXPERIMENTEN	
Bijlage	F	CONCENTRATIECONTOUREN VAN DE PUSH-PULL BENZEEN BLANCO (GEMETEN EN GEMODELLEERD)	
Bijlage	G	GEMODELLEERD VERLOOP VAN DE ZUURSTOFCONCENTRATIES PUSH BENZEEN GESTIMULEERD	
Bijlage	H	FIGUREN VAN DE GEVOELIGHEIDSANALYSES VAN HET PUSH-PULL MODEL	
Bijlage	I	MEDIUMSAMENSTELLING VAN DE SPORENOPLOSSING EN DE BATCHES	
Bijlage	J	FIGUREN VAN DE CONCENTRATIEPROFIELEN VAN DE PUSH-PULL BENZEEN BLANCO EN GESTIMULEERD	
Bijlage	K	SITUERING VAN DE PEILBUIZEN OP DE LOCATIE SCHOONEBEEK 107	
Bijlage	L	MEETRESULTATEN VAN DE PUSH-PULL EXPERIMENTEN OP DE LOCATIE SCHOONEBEEK 107	
Bijlage	M	MEETMETHODE VOOR DE BENZOËZUURDERIVATEN	
Bijlage	N	HANDLEIDING VOOR HET REKENMODEL PUSH-PULL	

SAMENVATTING

Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107/PIT-project 'Push-pull': Push-pull experimenten, modellering, radioactieve isotopenfractionering en batchexperimenten

Deze rapportage is het eindrapport van fase 2 van het implementatieproject "Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107" (NOBIS-projectnummer 95-1-43) en tevens van het PIT-project "Push-pull" (NOBIS-projectnummer 96039). In deze projecten staat het gegeven centraal dat het in de praktijk van de biologische in situ sanering lastig blijkt te zijn om afbraaksnelheden binnen redelijke termijn en acceptabele nauwkeurigheid te meten. In diverse NOBIS-projecten is namelijk gebleken dat het bepalen van deze snelheden een groot knelpunt is. Het aantonen van afbraak en de berekening van de bijbehorende afbraaksnelheid van verontreinigingen in het veld is voor de acceptatie van de biologische in situ reinigingsmethoden echter van groot belang. Een en ander moet een bijdrage leveren aan de hoofddoelstelling van het implementatieproject, zijnde het ontwikkelen van een extensief saneringsconcept voor BTEX-verontreinigingen in diepe watervoerende pakketten, gebruikmakend van (stimulering van) intrinsieke afbraakprocessen.

Doel

Dit combinatieproject heeft als doel het in situ aantonen van biologische afbraak in de bodem onder moeilijke condities - i.e. bij langzame afbraakprocessen met slecht aantoonbare intermediëren in het diepe watervoerende pakket - en het kwantificeren van de bijbehorende afbraaksnelheid in het veld. In fase 1.2 van het implementatieproject "Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107" zijn fluidized-bed experimenten, gedetailleerde batchexperimenten en kolomexperimenten uitgevoerd, waarin is aangetoond dat intrinsieke (anaërobe) afbraak alleen voor toluëen (en mogelijk voor ethylbenzeen en xylenen) optreedt en dat de anaërobe afbraak van met name benzeen slechts op gang komt na initiële oxidatie met zuurstof. In het onderhavige project zijn deze resultaten getoetst in het veld. Daarnaast zijn twee methoden onderzocht om de (gestimuleerde) biologische afbraak en de snelheid, waarmee dit plaatsvindt, in het veld aan te tonen; te weten het push-pull experiment en de radioactieve isotopenfractionering.

Uitgevoerde experimenten

Op de locatie Slochteren zijn 4 push-pull experimenten uitgevoerd, te weten een 'push zuurstof', een 'push toluëen', een 'push-pull blanco' en een 'push-pull gestimuleerd'. De push zuurstof had als doel de traceerbaarheid van zuurstof in het grondwater gedurende langere tijd te bestuderen en bovendien de endogene ademhaling van de bodem ter plaatse (reductiecapaciteit) te bepalen. De push toluëen had het aantonen van anaërobe afbraak van toluëen in de bodem tot doel. De push-pull experimenten, uitgevoerd op de locaties Slochteren en Schoonebeek 107, dienden om de mogelijkheid na te gaan van het initiëren van anaërobe benzeenafbraak in de bodem (zie hoofdstuk 2).

Op de locatie Slochteren en op de locatie van Dow in Terneuzen is de toepasbaarheid van isotopenfractionering voor het aantonen van afbraak van benzeen en toluëen in de bodem onderzocht (zie hoofdstuk 3).

Met grondwater van de locatie Slochteren zijn batchexperimenten uitgevoerd om anaërobe toluëenafbraak en isotopenfractionering aan te tonen (zie hoofdstuk 4).

De push-pull blanco en gestimuleerd, uitgevoerd op de locatie Slochteren, zijn gemodelleerd om een snelheid voor benzeenafbraak te kunnen berekenen (zie hoofdstuk 5).

Integrale conclusies

Aantonen van de afbraaksnelheid van toluen

Het push-pull experiment als methode voor het in situ aantonen van de afbraaksnelheid is goed toepasbaar voor toluen. In het veldexperiment is toluenverwijdering aangetoond. Hierin is echter geen onderscheid mogelijk tussen retardatie en afbraak. De daadwerkelijke bepaling van de afbraak kan plaatsvinden door modelmatige ijking met de monitoringsresultaten, waarna de afbraaksnelheid kan worden berekend, gecorrigeerd voor retardatie.

Aantonen van de afbraak van benzeen op de locatie Schoonebeek 107

Zowel in de eerste run (alleen sulfaat gedoseerd) als in de tweede run (sulfaat en spoor zuurstof gedoseerd) kan de anaërobe afbraak van benzeen niet worden aangetoond. Er zijn enige aanwijzingen dat in de tweede run mogelijk benzeen is afgebroken door een combinatie van biochemische oxidatie met zuurstof en ijzerreductie.

Door het ontbreken van een sluitende massabalans is verdringing met schoon injectiewater de meest voor de hand liggende verklaring voor het merendeel van de veranderingen in de benzeenconcentraties die tijdens de pilottest zijn waargenomen.

Aantonen van de afbraak van benzeen op de locatie Slochteren

Met behulp van de push-pull methode is voor benzeen in het veld op basis van de genormaliseerde benzeen- en bromideconcentraties, in combinatie met resultaten van de simulatie, in dit project geen afbraak gevonden. Wel blijkt uit de recovery dat een significant deel van het benzeen (38 %) niet wordt teruggevonden tijdens de gestimuleerde push-pull, terwijl uit de push-pull benzeen blanco reeds is gebleken dat nauwelijks sorptie optreedt. Er is derhalve geconcludeerd dat het benzeen door afbraak is verdwenen. Hierbij heeft zowel de zuurstof als een anaëroob proces (mogelijk ijzerreductie) een rol gespeeld. Deze conclusie is gebaseerd op de volgende waarnemingen:

- De in het veld bepaalde endogene respiratiesnelheid van zuurstof is een factor 100 of meer groter dan de reactie van zuurstof naar benzeen in aërobe afbraak. Een klein deel van de zuurstof kan derhalve ten goede zijn gekomen aan de benzeenafbraak en is voldoende voor initiële oxidatie van het benzeen.
- Het verschijnen van (mogelijk anaërobe) afbraakproducten en ijzer(II) tijdens de gestimuleerde push-pull benzeen.
- Er is geen sprake van een significante afname van sulfaat tijdens het gestimuleerde experiment.

Bepaling van de reductiecapaciteit

De verwachting dat de in het laboratorium bepaalde (hoge) reductiecapaciteit van de bodem een sterk beperkende factor zou zijn voor benzeenafbraak is in dit onderzoek weerlegd. Ook een geringe zuurstofdoserings leidt reeds tot een significante afbraak van benzeen.

Aantonen van de afbraaksnelheid van benzeen

Uit een uitgevoerde gevoeligheidsanalyse van het simulatiemodel is gebleken dat op basis van de recovery pas bij afbraakconstanten $> 0,01 \text{ d}^{-1}$ harde conclusies kunnen worden getrokken over het al dan niet optreden van afbraak. Ook is het dan mogelijk een redelijk betrouwbare waarde voor deze constante te berekenen. Een voorwaarde hiervoor is natuurlijk wel dat het optreden van effecten als irreversibele sorptie kunnen worden verdisconteerd door een blanco experiment zonder afbraak, zoals in dit project, of bijvoorbeeld door het gebruik van een

niet-afbreekbare tracer met een retardatiecoëfficiënt die in de buurt ligt van die van de verontreiniging.

De gevoeligheidsanalyse geeft aan dat de push-pull methode niet geschikt is voor het in situ bepalen van een afbraaksnelheid van benzeen onder strikt anaërobe omstandigheden, aangezien deze processen te langzaam verlopen. Wel is het mogelijk een orde van grootte van de afbraaksnelheid aan te geven.

Toepasbaarheid van de isotopenfractionering

Isotopenfractionering als methode voor het in situ aantonen van afbraakpotentieel vereist een duidelijke verontreinigingspluim in de bodem. Voor benzeen is geen afbraak aangetoond, wat overeenkomt met de push-pull blanco resultaten. Voor toluene zijn de concentraties met deze methode te laag, wat wellicht de oorzaak is dat met deze methode geen afbraak kan worden aangetoond. Voor verbindingen waarvan het niet mogelijk is om via het aantonen van intermediaire afbraak aan te tonen, lijkt het een goede methode.

Resultaat van de toluenebatches

De toluenebatches leveren nog geen resultaten op, vermoedelijk door het gebruik van te hoge initiële tolueneconcentraties. Deze zijn echter vereist vanwege de hoge detectielimiet van de isotopenfractioneringsanalyse. Door deze experimenten zou een koppeling van de afbraaksnelheid van toluene aan de isotopenfractionering kunnen plaatsvinden, wat een belangrijke stap is voor de toepasbaarheid van de methode van isotopenfractionering in het veld.

Evaluatie

Toepassing van het push-pull experiment

Het push-pull experiment is, in combinatie met een simulatiemodel, voor toluene en in principe ook voor benzeen een geschikte methode om afbraak aan te tonen en veldsnelheden te meten. Voor benzeen zijn de experimenten voor het meten van strikt anaërobe veldsnelheden in de praktijk minder geschikt. Deze snelheden zijn over het algemeen te laag, waardoor de betrouwbaarheid niet groot is en alleen een orde van grootte van de snelheid is aan te geven. Voor deze meer kwalitatieve benadering is een push-pull experiment op de uitgevoerde schaal te kostbaar. Teneinde kwalitatieve uitspraken te doen over het al dan niet optreden van benzeenafbraak kan isotopenfractionering een geschikt alternatief zijn. De detectielimiet van de analyse van deze methode moet dan echter eerst omlaag worden gebracht.

Uitvoerbaarheid van het push-pull experiment

Het is gebleken dat het push-pull experiment zeer goed uitvoerbaar is op grotere diepte. Daarbij is het goed mogelijk om een relatief grote hoeveelheid (al dan niet belucht) gebiedseigen grondwater met een relatief hoog debiet te injecteren.

Het gebruik van packers is een vereiste om push-pull experimenten goed uit te voeren. Zowel tijdens de injectie als tijdens de bemonstering van het grondwater wordt de mogelijk negatieve invloed van de (in dit project 20 m lange) stijgbuis uitgeschakeld.

Praktijkbenadering

Een belangrijke en ogenschijnlijk triviale les is dat, voorafgaand aan het veldwerk, de aanpak nog eens stapsgewijs dient te worden doorgespit. Hierbij dienen steeds een aantal wat, hoe, waarom en waartoe vragen aan de orde te komen.

Ook tijdens de uitvoer van de veldexperimenten dient bij elke handeling (zoals laten leeglopen van leidingen, ombouw van leidingen, aan-/stopzetten van pompen, enz.) vooraf in samenspraak met de aannemer te worden beredeneerd wat de gevolgen kunnen zijn.

De extra moeite, tijd en kosten die hiermee zijn gemoeid verdienen zich beslist terug, aangezien verkeerde handelingen een grote invloed op de bruikbaarheid en betrouwbaarheid van de resultaten kunnen hebben.

Toepasbaarheid als extensief saneringsconcept

In hoeverre zijn nu de resultaten bruikbaar in een extensief saneringsconcept?

De in het laboratorium aangetoonde microaërobe afbraak van benzeen lijkt ook op te treden in het veld. De hiervoor noodzakelijke zuurstofdosing is echter minder groot dan verwacht werd op basis van de laboratoriumexperimenten. In de gekozen aanpak is de zuurstof toegediend door injectie van met zuurstof verzadigd grondwater. Uit de modellering blijkt dat de zuurstof minder ver doordringt dan het geïnjecteerde grondwater. Op de lange duur zou het zuurstoffront zich kunnen uitbreiden, maar vergroting van deze invloedssfeer vereist langdurige injectie van grote hoeveelheden grondwater. In de praktijk, waar het benzeen al aanwezig is in de bodem, betekent dit bovendien dat verdringing van benzeenhoudend grondwater optreedt. De reactie moet dan plaatsvinden met het (vanuit het sorptiecomplex) desorberend benzeen. Praktisch gezien is deze aanpak derhalve niet geschikt als extensief saneringsconcept. Om tegemoet te komen aan de nadelen zou de zuurstof extensief moeten worden ingebracht zonder gebruik van grondwater als medium. Dit kan door bijvoorbeeld gebruik te maken van Oxygen Release Compound (ORC) dat als slurrie-injectie kan worden ingebracht. Hiermee is, eventueel in een dicht grid, een langleverende zuurstofbron aangebracht. Daarbij kunnen eventueel nutriënten worden gevoegd. Hierbij kan worden gedacht aan zowel een volume-aanpak als aan een lijnaanpak. In het laatste geval zou een pluim kunnen worden gescheiden van een bronzone. Een voorwaarde voor het verlopen van het anaërobe proces is wel dat voldoende elektronenacceptoren aanwezig zijn (sulfaat) dan wel kunnen worden gegenereerd uit ijzer(II).

SUMMARY

Anaerobic degradation of BTEX at the sites Slochteren and Schoonebeek 107/PIT project: 'Push-pull': Push-pull experiments, modelling, radioactive isotope fractionation and batch experiments

This is the final report of phase 2 of the implementation project "Anaerobic degradation of BTEX at the sites Slochteren and Schoonebeek 107" (NOBIS project number 95-1-43) and also of PIT project "Push-pull" (NOBIS project number 96-0-39). At the centre of these projects is the fact that in the practice of biological in situ remediation it appears to be difficult to measure degradation rate within a reasonable term and with acceptable accuracy. In various NOBIS projects the fact is that measuring these velocities is a bottleneck. Demonstrating degradation and calculating the corresponding degradation rate in the field is of great concern to the acceptance of biological in situ remediation methods. This should contribute to the main goal of the implementation project: developing an extensive remediation concept for BTEX contamination in deep aquifers using the (stimulation of) intrinsic degradation processes.

The goal of this combination project is demonstrating in situ biological degradation in the soil under difficult circumstances - i.e. with slow processes with badly demonstrable intermediaries in the deep aquifers - and quantifying the corresponding degradation rate in the field. In phase 1.2 of the implementation project "Anaerobic degradation of BTEX at the sites Slochteren and Schoonebeek 107", fluidized-bed experiments, detailed batch experiments and column experiments were performed that demonstrated the occurrence of intrinsic (anaerobic) degradation of only toluene (and possibly also ethylbenzene and xylenes) and that the anaerobic degradation of especially benzene only gets started after an initial oxidation with oxygen. In the present project these results have been tested in the field. Next to this, two methods to demonstrate (stimulated) biological degradation and the rate at which this takes place in the field were researched - i.e. push-pull experiments and radioactive isotope fractionation.

Integral conclusions

The push-pull experiment as a method to demonstrate in situ degradation rates is well applicable for toluene, although the question remains whether toluene removal can actually be attributed to degradation. Actual measurement of the degradation rate should take place by calibration of the simulation model with the monitoring results. Subsequently the degradation rate can be calculated, correcting for retardation.

With the aid of the push-pull method for benzene in the field, based on the normalized benzene and bromide concentrations, in combination with simulation, in this project no degradation of benzene could be derived. The recovery does show that a significant part of the benzene (38 %) is not recovered, although in the unstimulated push-pull benzene it was already shown that hardly any sorption seems to take place. Therefore it was concluded that benzene removal was due to degradation. At this both oxygen and an anaerobic process (possibly iron reduction) possibly played a role. This conclusion is based on the following observations:

- The endogenous respiration rate of oxygen, determined in the field, is a factor 100 or more higher than the reaction of oxygen with benzene in aerobic degradation. A small part of the oxygen may therefore have been available for benzene degradation, at any rate enough for initial oxidation of the benzene.
- The appearance of (possibly anaerobic) degradation products and iron(II) during the stimulated push-pull benzene.

- There is no significant decrease of the sulphate concentration during the stimulated experiment.

The expectation that the (high) reduction capacity of the soil, determined in the laboratory, would be a strongly limiting factor for the degradation of benzene has been disproved in this research. A small dose of oxygen already leads to a significant degradation of benzene.

A sensitivity analysis run by the simulation model showed that based on the recovery only at degradation rates exceeding 0.01 d^{-1} hard conclusions may be drawn whether or not degradation takes place. Also, only then is it possible to calculate a reliable value for this constant. A requirement for this is of course that the occurrence of effects such as irreversible sorption can be taken into account by an unstimulated experiment without degradation, like in this project, or for example by using a non-degradable tracer with a retardation coefficient close to that of the contamination. The sensitivity analysis indicates that the push-pull method is not suitable for in situ determination of a degradation rate for benzene under sec anaerobic conditions since these processes proceed too slowly. It is possible, however, to indicate an order of magnitude for the degradation rate.

Isotope fractionation as a method for demonstrating in situ the degradation potential demands a defined contamination plume in the soil. For benzene no degradation was demonstrated, which corresponds to the unstimulated push-pull results. For toluene the concentrations were too low. For compounds for which it's impossible to show degradation by determining intermediaries it appears to be a good method. However, the detection limit of the analysis of this method should be lowered first.

The toluene batches have not shown any results yet, probably due to too high initial toluene concentrations. These are required, however, due to the high detection limit of the isotope fractionation analysis. These experiments could couple the degradation rate of toluene to the isotope fractionation, which is a critical step for the applicability of the method of isotope fractionation in the field.

Evaluation

Combined with a simulation model, the push-pull experiment is a suitable method for determining degradation and field degradation rates for toluene and in principal also for benzene. For benzene the experiments for measuring sec anaerobic field rates are less suitable in practice. Usually these rates are too low, which lowers the reliability and only allows for determining an order of magnitude for the degradation rate. A push-pull experiment is too expensive for this more qualitative approach. Isotope fractionation may be a suitable alternative in order to make qualitative statements about whether or not benzene degradation takes place. However, the detection limit of the analysis should be lowered first.

The push-pull experiment has proven to be very well executable at great depth. Also it was possible to inject a relatively high amount of (aerated or unaerated) local groundwater at a relatively high flow.

The use of packers is required for running push-pull experiments well. Both during injection and during sampling of the groundwater the possibly negative influence of the (in this project 20 m long) filter is eliminated.

An important and seemingly trivial lesson is, that prior to the field work, the approach should be run through step by step (HASOP approach). A number of what, how and why questions should be asked.

Also during the operation of the field experiments, prior to every act (like emptying tubes, re-arranging tubes, starting or stopping pumps etc.) the consequences thereof should be discussed together with the contractor. The extra expense of effort, time and costs will definitely repay itself, since wrong acts may have a large influence on the reliability and the usefulness of the results.

To what extent are the results applicable in an extensive remediation concept?

It's obvious, that the microaerophilic degradation that was determined in the laboratory also appears to take place in the field. The necessary dose of oxygen for this is, however, less than expected based on the laboratory experiments. The oxygen was chosen to be supplied by injection of groundwater. The modelling shows that the oxygen infiltrates less far than the injected groundwater. In the long-term the oxygen front might expand, but enlarging this sphere of influence demands long-term injection of large amounts of groundwater. In practice, this means that there where benzene is already present in the soil benzene containing groundwater is being pushed away. The reaction must then take place with the benzene that desorbs from the sorption complex. From a practical point of view this approach is therefore not suitable as an extensive remediation concept. In order to avoid the disadvantages, the oxygen should be brought into the soil without using groundwater as medium. This is possible for example by using Oxygen Release Compound (ORC) which may be brought in as a slurry injection. This may provide, if necessary in a tight grid, a long lasting oxygen supply. If necessary nutrients may be added. Both a volume and a line approach are possible. In the last case the plume might be separated from the core zone. A precondition for the running of the anaerobic part of the process is an abundance of electron acceptors (sulphate) or the formation of these from iron(II).

It should be noted that a column from the location Slochteren is still in process at Bioclear. After 1.5 years of running on sulphate and benzene a turning point appeared in the removal of benzene. Now 90 % of the benzene is being degraded, coupled to a possibly stoichiometric removal of sulphate in which oxygen very possibly plays no role (any more). This means, that in the soil, after a period of adaptation, and in the presence of nutrients at a given moment a secondary anaerobic benzene degrading process may develop in the presence of sulphate.

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

1.1 Algemeen

Deze rapportage beschrijft de resultaten van fase 2 van het implementatieproject "Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107" (IWACO, basisprojectplan implementatieproject fase 2, 12 november 1997). Het doel van het implementatieproject is de ontwikkeling van een extensief saneringsconcept voor omvangrijke BTEX-verontreinigingen, gebruikmakend van natuurlijke anaërobe afbraakprocessen in de bodem. Het saneringsconcept is daarbij gebaseerd op stimulatie van de afbraak van BTEX-componenten door toediening van elektronenacceptoren (zuurstof en/of nitraat dan wel sulfaat) aan het grondwater. Het concept achter microaërobe afbraak van benzeen is een aërobe partiële oxidatie van benzeen, leidend tot de vorming van bijvoorbeeld fenol of catechol. Deze worden vervolgens anaëroob verder gemineraliseerd. Het doel van dit veldexperiment is het aantonen van microaërobe afbraak van benzeen onder in situ omstandigheden. De veldproeven voor de locaties Slochteren en Schoonebeek 107 zijn in deze rapportage beschreven.

Het implementatieproject van fase 2 is gecombineerd met het PIT-project "Push-pull". Het PIT-voorstel "Toepassing van push-pull tests in combinatie met biologische referentiemetingen om afbraaksnelheid in het veld te meten" is gehonoreerd in het kader van het NOBIS-programma (IWACO, basisprojectplan push-pull project, 25 juni 1999) en heeft als doel het kwantificeren van (biologische) afbraaksnelheden in het veld.

Daadwerkelijk aantoonbare en te sturen versnelling van de anaërobe afbraak van BTEX op grote diepte kan een positieve invloed hebben op de duur en de te onttrekken hoeveelheden grondwater tijdens saneringen. Bovendien kan mogelijk in een relatief kort tijdsbestek een concentratiereductie worden gerealiseerd.

In fase 1 van het implementatieproject is aangetoond dat een anaëroob afbraakpotentieel in de ondergrond aanwezig is [CUR/NOBIS, 1997; CUR/NOBIS, 2001a]. Benzeenafbraak is daarbij alleen te stimuleren onder toevoeging van een spoor zuurstof. De toegevoegde zuurstof initieert de oxidatie van benzeen, waarna de gevormde intermediären onder anaërobe condities kunnen worden afgebroken. Stimulatie onder sulfaatreducerende omstandigheden geeft hierbij een beter resultaat dan onder nitraatreducerende omstandigheden.

Voor het onderzoek in fase 1 van het implementatieproject is het sediment van zowel de locatie Schoonebeek 107 als van de locatie Slochteren bemonsterd (ter plaatse van meetpunt NOBIS 3; zie bijlage A). Dit gebied op de locatie Slochteren is ook gekozen voor de uitvoer van de pilotproef. Aanvankelijk werden in het gebied hoge gehalten aan benzeen aangetroffen. Na de plaatsing van het monitoringssysteem is echter gebleken dat de concentraties aan benzeen in het pilotgebied sterk waren gedaald. Dit is mogelijk het gevolg van het feit dat tot op heden sprake is geweest van een (proef)sanering op de locatie Slochteren. De concentratie benzeen was te laag om een veldexperiment uit te voeren inzake de stimulatie van de benzeenafbraak.

Na analyse van een aantal mogelijke scenario's is besloten de stimulatieproef doorgang te laten vinden in het pilotgebied op de locatie Slochteren (IWACO, evaluatie modificatiescenario's pilotproef Slochteren, 22 september 1998) door gebruik te maken van injectie van benzeenhoudend grondwater.

Deze keus is als volgt onderbouwd:

1. In verband met de betrouwbaarheid van de voorspellende waarde van de proef is het van belang de continuïteit van kennisopbouw, van karakterisatie naar laboratoriumonderzoek, naar pilotproef, te behouden. Dit is slechts mogelijk als de stimulatieproef op dezelfde plaats wordt uitgevoerd.
2. Injectie van benzeenhoudend water heeft als grote voordeel dat van een goed gedefinieerde en gecontroleerde situatie wordt uitgegaan (bekend is hoeveel benzeen aanwezig is). Hiermee is aan een unieke randvoorwaarde voldaan om een massabalans op te kunnen stellen. Dit is in een normale verontreinigingssituatie niet mogelijk. Dit vergroot de bewijsbaarheid van de gestimuleerde afbraak. Daarmee wordt ook de kans vergroot dat de doelstelling van het project wordt gehaald, namelijk het ontwikkelen van een full-scale toepasbaar extensief saneringsconcept gebaseerd op stimulatie van de natuurlijke afbraakprocessen. Dit dient ook een generiek belang.

Door daarbij aan te sluiten bij het PIT-projectteam 'Push-pull' is een win-win situatie gecreëerd. De aanwezigheid van een infrastructuur, de noodzakelijke vergunningen en het uitgevoerde vooronderzoek enerzijds en de aanwezige kennis in beide consortia anderzijds heeft een perfecte match gegeven.

Deze rapportage is het eindrapport van fase 2 van het implementatieproject "Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107" (NOBIS-projectnummer 95-1-43) en tevens van het PIT-project "Push-pull" (NOBIS-projectnummer 96039).

1.2 Probleemdefinitie en doelstelling

In dit combinatieproject staat het gegeven centraal dat het in de praktijk van de biologische in situ sanering ('natuurlijk' en gestimuleerd) lastig blijkt te zijn om afbraaksnelheden binnen redelijke termijn en acceptabele nauwkeurigheid te meten. In diverse NOBIS-projecten (onder meer: "Beslismodel Natuurlijke Afbraak", "Haalbaarheid in situ biorestauratie bij stortplaatsen", "Rademarkt") is namelijk gebleken dat het bepalen van de afbraaksnelheden een groot knelpunt is. Maar ook het bepalen van het optreden van intrinsieke afbraak van met name benzeen is nog steeds een probleem. Het aantonen van afbraak en de berekening van de bijbehorende afbraaksnelheid van verontreinigingen in het veld is voor de acceptatie van de biologische in situ reinigingsmethoden echter van groot belang.

Er is gekozen voor twee mogelijke onderzoeksrichtingen om afbraaksnelheden in het veld te meten. De eerste richting hangt samen met het feit dat de meeste bodemprocessen onder niet verstoorte condities langzaam verlopen; hierdoor lijkt het alsof er een evenwicht heerst. Dit basisniveau wordt nu als 'evenwicht' beschouwd. Om inzicht te krijgen in de evenwichtsbepalende snelheden in het bodemsysteem, is het nodig om dat evenwicht te verstoren. Hierdoor versnellen allerlei processen. Door deze versnelling en de 'terugval' naar de uitgangssituatie te meten (het opnieuw instellen van het evenwicht) aan de hand van het verloop van een aantal kritische parameters, kunnen afbraak- en transportsnelheden worden bepaald die ook iets zeggen over de snelheid van deze processen onder de normaal heersende condities. Van deze methode wordt gebruik gemaakt bij push-pull experimenten. Essentieel bij dergelijke experimenten is dat er een simulatiemodel ontwikkeld is waarmee het verloop van de verschillende processen en de resulterende afbraaksnelheden kan worden geschat en beoordeeld.

De tweede oplossingsrichting hangt samen met de natuurlijke fractionering van isotopen. Recent wetenschappelijk onderzoek heeft aangetoond dat micro-organismen die verantwoordelijk zijn voor de anaërobe afbraak van aromatische verontreinigingen een lichte voorkeur hebben voor de afbraak van ^{12}C . Hierdoor treedt tijdens de anaërobe afbraak een geringe, maar significante

aanrijking met de ^{13}C -isotoop op. Het optreden van deze fractionering kan in de praktijk worden gebruikt door in de stroombaan van een BTEX-pluim op verschillende plaatsen monsters te nemen en het ^{13}C -gehalte van de verontreiniging te bepalen door middel van componentenspecifieke isotopenanalyse (CSIA).

In het kader van het NOBIS-project "Beslissingsondersteunend model Natuurlijke Afbraak" [CUR/NOBIS, 1998] is op de HPT-locatie van het Gemeentelijk Havenbedrijf Amsterdam de fractionering van benzeen reeds onderzocht. Het doel van de isotopenanalyses in dit NOBIS-PIT-project is een eerste verkenning van de toepasbaarheid van componentenspecifieke isotopenanalyse voor het in situ aantonen van het optreden van biologische afbraak van aromatische verontreinigingen in de bodem.

Dit project kent dan ook twee doelen:

1. Methodiekontwikkeling inzake het aantonen van intrinsieke afbraak alsook inzake afbraaksnelheidsmetingen in het veld. Het locatieoverstijgende aspect hierbij is het verkrijgen van ervaring met het meten van afbraaksnelheden in het veld door middel van het toepassen van push-pull tests. Daarnaast geeft het een aanzet voor de ontwikkeling van een robuuste veldmethode voor het aantonen van de stimulatie van de afbraak en het meten van de snelheid hiervan.
2. In situ aantonen van biologische afbraak in de bodem onder moeilijke condities - i.e. bij langzame processen met slecht aantoonbare intermediären - en het kwantificeren van de bijbehorende afbraaksnelheid in het veld. Inzet hierbij is om aan te tonen dat de op laboratoriumschaal gekwantificeerde afbraak van BTEX door stimulering met sulfaat en lage zuurstofspanning ook in het veld kan worden gerealiseerd.

1.3 Aanpak

De volgende activiteiten zijn uitgevoerd:

- Er zijn twee push-pull tests uitgevoerd op de locatie Slochteren. In het eerste experiment zijn de anaërobe en de gestimuleerde (microaërobe) afbraak van benzeen onderzocht. In het tweede experiment is de natuurlijke afbraak van toluen onderzocht (zie hoofdstuk 2).
- Op de locatie Slochteren en in een BTEX-pluim op een locatie van Dow in Terneuzen zijn $\delta^{13}\text{C}$ -metingen uitgevoerd om vast te stellen of stabiele koolstofisotopenfractionering een geschikte methode vormt om het optreden van natuurlijke afbraak te detecteren (zie hoofdstuk 3).
- Ook zijn batchexperimenten met sedimentmateriaal van de locatie Slochteren ingezet, ten einde aan te tonen dat anaërobe afbraak van toluen leidt tot isotopenfractionering (zie hoofdstuk 4).
- Voor de push-pull tests is een simulatiemodel ontwikkeld, dat eventueel ook kan worden gebruikt bij push-pull experimenten op andere locaties (zie hoofdstuk 5).
- Op de locatie Schoonebeek 107 zijn twee experimenten (referentie- en stimulatie-experiment) uitgevoerd waarbij sprake was van een 'push'-fase met opvolgende monitoring van het stofgedrag. Tussen deze twee experimenten is een 'pull' uitgevoerd om de oorspronkelijke situatie te herstellen (zie hoofdstuk 2).

In tabel 1 is kort samengevat wat de verschillende activiteiten zijn op de locatie Slochteren.

Tabel 1. Overzicht van de verschillende activiteiten, methoden en opzet van de push-pull op de locatie Slochteren.

activiteit 1: voorbereiding		IWACO	activiteit 5: projectmanagement
allen			
activiteit 2.1: push-pull experimenten	activiteit 2.2: modellering van de push-pull		
IWACO	Tauw		
activiteit 3.1: anaërobe batchtests en $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -fractionering (laboratorium)	activiteit 3.2: $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -fractionering (veld)		
TNO-MEP	Tauw		
activiteit 4: interpretatie en rapportage			
allen			

1.4 Leeswijzer

- In hoofdstuk 2 worden de push-pull experimenten beschreven, waarin de in situ afbraak(snelheid) van benzeen en toluen wordt afgeleid.
- In hoofdstuk 3 wordt de isoptopenfractionering besproken, waarmee het optreden van natuurlijke afbraak van benzeen en toluen wordt nagegaan.
- In hoofdstuk 4 komen de batchexperimenten aan de orde, waarin wordt gecontroleerd of isoptopenfractionering optreedt bij afbraak van toluen.
- In hoofdstuk 5 worden de berekeningen met het opgezette simulatiemodel beschreven, waarmee afbraaksnelheden kunnen worden gekoppeld aan de in de push-pull experimenten geobserveerde reacties.
- Tot slot worden in hoofdstuk 6 de integrale conclusies getrokken en is een evaluatie van de resultaten weergegeven.
- Na hoofdstuk 6 wordt een literatuuroverzicht gegeven.

VELDEXPERIMENTEN PUSH-PULL OP DE LOCATIES SLOCHTEREN EN SCHOONEBEEK 107

2.1 Push-pull experimenten

Een push-pull test is een test waarbij een hoeveelheid vloeistof met één of meerdere tracerstoffen in de grond wordt gebracht via een peilbuis. Deze injectiefase wordt de 'push'-fase genoemd. De push verstoort het evenwicht, waardoor allerlei bodemprocessen versnellen. Vervolgens wordt water uit dezelfde peilbuis uit de grond getrokken gedurende de zogeheten 'pull'-fase. Tussen de injectiefase en de onttrekkingsfase kan een periode worden ingelast, waarbij schoon water zonder toevoegingen wordt geïnjecteerd. Periodiek worden gedurende de 'pull'-fase grondwatermonsters genomen, waarvan de chemische samenstelling wordt gemeten, zodat er een zogeheten doorbraakcurve wordt verkregen. Door de doorbraakcurven van de verschillende stoffen met die van de tracerstof te vergelijken, kan met behulp van modellering onder meer een afbraaksnelheid worden berekend. In figuur 1 wordt schematisch weergegeven wat er gebeurt tijdens een push-pull test.

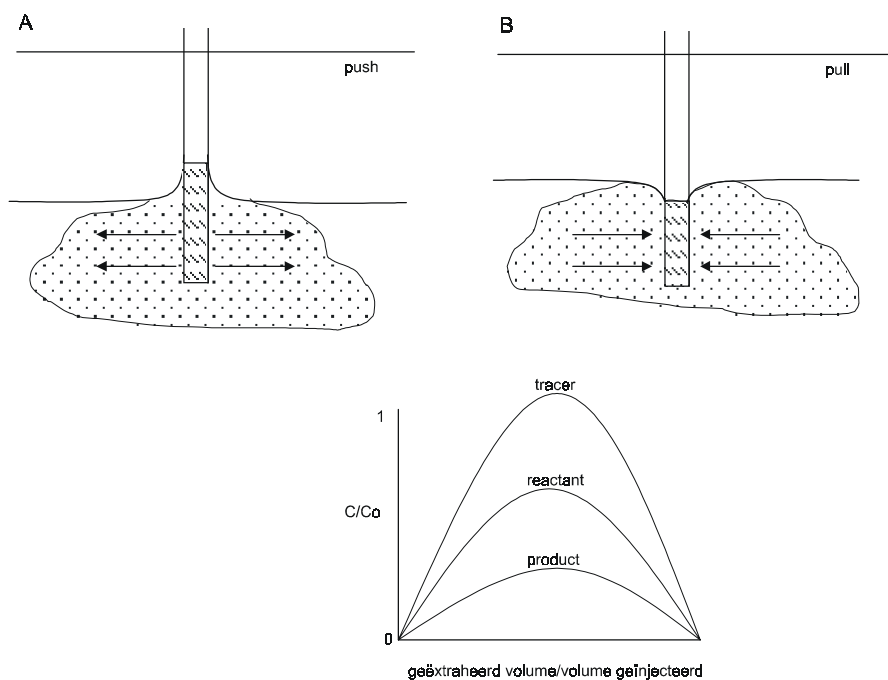


Fig. 1. Schematische weergave van een push-pull test.

Push-fase

Tijdens deze fase wordt (grond)water met de gewenste samenstelling (verontreinigingen, elektronenacceptoren, tracers) via het filter in de bodem geïnjecteerd. Door de push zal het oorspronkelijke grondwater in een radiale zone (met een gelijke hoogte als de filterlengte) om het filter worden weggedrukt en worden vervangen door de geïnjecteerde vloeistof. Om te voorkomen dat de stijgbuis van het filter hierbij verstrend zou kunnen werken, wordt veelal gebruik gemaakt van packers direct boven het filter. De conservatieve tracer en de eventueel toegevoegde anionen (sulfaat, nitraat) hebben geen interactie met de vaste fase. Aangenomen wordt dat de verontreiniging via snelle sorptie in direct evenwicht is met de vaste fase.

Verblijf in de bodem (monitoringsfase)

Gedurende de verblijftijd in de bodem zullen de concentraties aan geïnjecteerde stoffen bij het filter als gevolg van advectief transport (grondwaterstroming) en dispersie afnemen. Daarnaast kan een extra afname van elektronenacceptoren en verontreiniging plaatsvinden door het optreden van afbraakprocessen, waarbij eveneens omzettingsproducten ontstaan. Door het volgen van de concentraties van al deze verbindingen in de tijd en deze te relateren aan die van de conservatieve tracer kan kwantitatieve informatie worden verkregen over de mate van retardatie en eventuele afbraak. Concentraties worden genormaliseerd door deze te delen door de tracerconcentratie, waardoor concentratieverschillen slechts worden bepaald door retardatie en afbraak. Ook bij de bemonstering wordt gebruik gemaakt van packers.

Pull-fase

In principe vindt er door de bemonstering tijdens het verblijf in de bodem reeds een beperkte pull plaats. De afsluitende pull-fase is in principe alleen nodig om zoveel mogelijk van de ingebrachte stoffen weer terug te krijgen voor het opstellen van een massabalans. Om alle ingebrachte vloeistof weer terug te halen, is het noodzakelijk een groter volume te onttrekken dan is geïnjecteerd. Het grondwater, dat tijdens de pull-fase wordt bemonsterd, wordt geanalyseerd op de volgende componenten:

- de verontreiniging en eventuele afbraakproducten;
- de toegevoegde tracerstoffen;
- redoxparameters: afname van de concentratie aan elektronenacceptoren (zuurstof, nitraat en sulfaat) en toename van de omzettingsproducten (ijzer(II) en methaan);
- stabiele isotopen.

De interpretatie gebeurt op basis van een wiskundig model voor de push-pull tests, dat ook algemeen moet kunnen worden toegepast voor dit soort tests. Het algemene conceptuele model voor het single-well push-pull experiment gaat uit van een puntfilter in een homogene, afgesloten aquifer met een gedefinieerde grondwaterstroming in één richting.

2.2 Locatie Slochteren

2.2.1 Inleiding

De veldkarakterisatie te Slochteren heeft duidelijk gemaakt dat intrinsieke afbraak van toluen plaatsvindt, maar nauwelijks van ethylbenzeen en xylenen en niet van benzeen. Uit de verkennende batchexperimenten blijkt dat met nitraat en/of sulfaat in combinatie met een initiële dosering van een 'spoor' zuurstof afbraak van alle BTEX-componenten kan worden gerealiseerd. Strikt anaërobe afbraak van benzeen is niet waargenomen in de batches. Uit de gedetailleerde batchexperimenten, de fluidized-bed experimenten en de kolomexperimenten zijn de volgende integrale conclusies te trekken:

- Voor afbraak van benzeen is de aanwezigheid van zuurstof vereist. De benodigde hoeveelheid zuurstof is kleiner dan die welke nodig zou zijn voor volledige oxidatie van benzeen. Vermoedelijk treedt een initiële oxidatie van benzeen op, gevolgd door de anaërobe afbraak van de gevormde producten (fenol, benzoëzuur of catechol).
- Er kan niet eenduidig (stoichiometrisch) worden vastgesteld dat nitraat- en sulfaatreductie hier een rol in spelen. Wel is duidelijk dat bij aanwezigheid van sulfaat de afbraak van benzeen beter verloopt dan bij aanwezigheid van nitraat.
- Alvorens zuurstof ten goede kan komen aan het initiële afbraakproces van benzeen moet een deel van de reductiecapaciteit (25 - 50 % in het batchsysteem) van de grond en het grondwater worden opgeheven. Op de locatie Slochteren is ijzersulfide de meest reactieve component. De oxidatie van organisch stof betreft een langzame reactiekinetiek.

- De aanwezigheid van nitraat verkleint de zuurstofbehoefte voor het gedeeltelijk opheffen van de reductiecapaciteit, omdat nitraat onder meer een bijdrage levert aan de oxidatie van pyriet en organisch stof. Sulfaat draagt alleen bij aan de oxidatie van organisch stof.

De consequentie voor het uitvoeren van veldproeven is dat binnen het testgebied de reductiecapaciteit deels moet worden opgeheven teneinde benzeenafbraak te kunnen realiseren. Niet duidelijk is echter hoeveel zuurstof hiervoor in de veldsituatie nodig is. In de veldexperimenten wordt voornamelijk uitgegaan van een gemakkelijk (extensief) realiseerbare beluchting van te infiltreren grondwater.

Voor het uitvoeren van de pilotproef op de locatie Slochteren is een gebied uitgezocht aan de zuidzijde van het installatieterrein (zie bijlage A). In het pilotgebied is een bronnering aanwezig als onderdeel van een vanaf 1997 in uitvoering zijnde (proef)sanering op de locatie (diepwell 15, zie bijlage A). Zoals is aangegeven in bijlage A, zijn filters geplaatst teneinde de pilotproef te kunnen uitvoeren.

De veldexperimenten push-pull in Slochteren zijn onder te verdelen in 4 afzonderlijke experimenten, te weten:

1. push-pull benzeen blanco (anaëroob);
2. push zuurstof;
3. push toluen;
4. push-pull benzeen gestimuleerd.

In tabel 2 is voor de verschillende experimenten aangegeven wanneer deze zijn uitgevoerd en in welke filters. Vervolgens zijn de onderdelen van de experimenten kort beschreven.

Tabel 2. Veldexperimenten push-pull te Slochteren.

experiment	ingebrachte stoffen	begindatum	einddatum	filters	diepte (m-mv)
push-pull benzeen blanco	benzeen en bromide	7 okt. 1999	2 dec. 1999	PP1, M1 t/m M7	19 - 23
push zuurstof	zuurstof	18 nov. 1999		M5	19 - 23
push toluen	tolueen en bromide	30 nov. 1999	26 jan. 2000	PP2	9 - 10
push-pull benzeen gestimuleerd	benzeen, bromide en zuurstof	17 dec. 1999	26 jan. 2000	PP1, M1 t/m M7	19 - 23

Push-pull benzeen blanco (anaëroob)

Dit experiment is bedoeld als referentie voor het gestimuleerde push-pull experiment. In het anaërobe experiment wordt er daarbij van uitgegaan dat geen anaërobe afbraak op de locatie zal plaatsvinden. Door verschillen in de verspreiding van de tracer en benzeen kan de retardatie van benzeen in de bodem worden bepaald. In dit experiment is gebruik gemaakt van gedeute-reerd benzeen (C₆D₆) om onderscheid te kunnen maken met het toegevoegde benzeen in het gestimuleerde push-pull experiment; een eventuele slechte recovery van de push-pull blanco heeft dan geen invloed op de resultaten en berekeningen van de push-pull benzeen gestimuleerd. De aanvullende waarde ligt in de mogelijkheid om aan de hand van de isotopensignatuur specifiek uitspraken te doen over de *herkomst* van de uitgangsstof (de geïntroduceerde verontreiniging) en de omzettingproducten daarvan (CO₂, CH₄, intermediairen) indien blijkt dat in dit experiment toch aanwijzingen voor anaërobe omzetting van benzeen worden gevonden.

Met isotopen gelabelde verbindingen zijn even goed of slecht meetbaar als niet-gelabelde verbindingen. De introductie van gelabeld benzeen is dus alleen zinnig indien de detectie van benzeen, of mogelijke omzettingsproducten, wordt verstoord doordat er voor het experiment al te hoge concentraties daarvan aanwezig zijn.

Push zuurstof

Bij dit experiment is alleen sprake van een push van zuurstofhoudend grondwater en opvolgende monitoring.

Het doel van dit experiment betreft het aantonen van de traceerbaarheid van zuurstof in het grondwater gedurende langere tijd en het bepalen van de endogene ademhaling van de bodem ter plaatse (reductiecapaciteit).

Push toluen

Bij dit experiment is alleen sprake van een push met toluen- en bromidehoudend grondwater en opvolgende monitoring.

Dit experiment heeft als doel het aantonen (en meten van de snelheid) van de anaërobe afbraak van toluen in de bodem.

Push-pull benzeen gestimuleerd

In dit experiment wordt de mogelijkheid onderzocht om de anaërobe afbraak van benzeen te initiëren door zuurstofhoudend water in te brengen.

Interpretatie van de resultaten

Voorafgaand aan de uitvoering is voor de push-pull experimenten met benzeen een aantal mogelijke scenario's opgesteld, met inbegrip van de conclusies die kunnen worden getrokken. De uitgangspunten hierbij zijn:

- twee experimenten waarbij grondwater met bromide (tracer) en benzeen in de bodem wordt gebracht; het eerste experiment (push-pull blanco) gebeurt onder anaërobe condities, bij het tweede experiment (push-pull gestimuleerd) wordt met zuurstof verzadigd grondwater gebruikt;
- de aquifer waarin het experiment wordt uitgevoerd is anaëroob (ijzer/sulfaatreducerende condities);
- er treedt geen anaërobe afbraak van benzeen op.

De te testen hypothese is dat er microaërobe afbraak plaatsvindt, dat wil zeggen dat zuurstof wordt gebruikt voor de initiële oxidatie van benzeen, waarna de geoxideerde tussenproduct(en) vervolgens met een andere elektronenacceptor dan zuurstof (b.v. ijzer(III) of sulfaat) verder worden afgebroken.

Push-pull benzeen blanco

Ideaal scenario

Na de push geeft bromide een uniforme verspreiding te zien en neemt de concentratie gedurende het verblijf in de bodem af door verdunning en transport met grondwater. Benzeen gedraagt zich gelijksoortig, maar er vindt een zekere extra verdwijning plaats door sorptie. Er worden geen aanwijzingen voor een verhoogde anaërobe biologische activiteit gevonden: geen of lage (natuurlijke) concentraties aan anaërobe omzettingsproducten (Fe^{2+} , H_2S , geoxideerde aromaten) en geen verdwijning van sulfaat. Bij de pull wordt alle bromide teruggehaald en tevens een substantieel gedeelte van het ingebrachte benzeen (> 60 %).

Mogelijke afwijkingen

- De metingen geven schommelende en/of onbetrouwbare resultaten voor alle componenten. Conclusie: er is iets mis met de praktische opzet.
- Resultaten van bromide goed en van benzeen (veel) te laag of onbetrouwbaar. Conclusie: onverwacht veel sorptie of afbraak van benzeen (mogelijk uitsluitel aan de hand van anaërobe omzettingsproducten).
- Verdwijning van benzeen in combinatie met aanwijzingen voor een verhoogde anaërobe activiteit: er vindt tegen de verwachting in toch anaërobe afbraak van benzeen plaats.
- Geen verdwijning van benzeen, wel aanwijzingen voor anaërobe afbraak: de verstoring van de aquifer verhoogt de anaërobe activiteit.
- Anders?

Push-pull benzeen gestimuleerd

Ideaal scenario

Ten opzichte van blanco: bromide gedraagt zich gelijk, concentraties en recovery van benzeen significant verlaagd, aanwijzingen voor gestimuleerde afbraak gevonden; daarnaast is er in het begin zuurstof in lage concentraties aanwezig.

Mogelijke afwijkingen

- Geen zuurstof gemeten. Conclusie: in principe geen probleem, concept is bewezen.
- Benzeen gelijk/hoger dan bij blanco, geen aanwijzingen voor een verhoogde anaërobe activiteit, wel is er zuurstof gemeten. Conclusie: er treedt blijkbaar geen microaërobe (bio)degradatie op.
- Idem, maar er is geen O₂ gemeten. Conclusies: als boven, maar nu mogelijk door een tekort aan zuurstof.
- Geen aanwijzingen voor een verhoogde anaërobe activiteit, wel significant verlaagd benzeen. Conclusie: in principe een positief resultaat: gestimuleerde verwijdering van benzeen door toevoeging van een kleine hoeveelheid zuurstof. Gezien de onzekerheid van recovery is het echter niet hard te maken dat er (microaërobe) afbraak van benzeen heeft plaatsgevonden. Een herhaling van het experiment is aan te raden.
- Geen afname van benzeen, wel een verhoogde anaërobe biologische activiteit. Conclusie: partiële oxidatie van andere verbindingen dan benzeen (DOC), gevolgd door anaërobe afbraak daarvan. Geen microaërobe afbraak van benzeen.
- De tracer (en eventueel andere stoffen) gedraagt zich duidelijk anders dan bij het blanco experiment. Conclusie: het experiment is onbetrouwbaar.
- Anders?

2.2.2 Materialen en methoden

Push-pull benzeen blanco

Push

In dit experiment is water opgepompt uit filter NOBIS 3 (19 - 23 m-mv) en na de toevoeging van een benzeen-, bromide- en sporenoplossing is het anaërobe grondwater weer geïnjecteerd in filter PP1 (20 - 22 m-mv). In totaal is gedurende 2 dagen 8,656 m³ grondwater geïnjecteerd met 31,2 gram gedeutereerd benzeen en 155,9 gram bromide. Een uur na het beëindigen van de push is gestart met de bemonstering van filter PP1 en de monitoringsfilters M1, 2, 6 en 7. Vervolgens heeft gedurende 6 weken een tweewekelijkse bemonstering plaatsgevonden van filter PP1 en de monitoringsfilters M1 t/m M7. Hierbij zijn de Ec, T, pH, redoxpotentiaal, zuurstofgehalte, ijzer(II), BTEX, bromide en sulfaat en (3 keer) fenolen en benzoëzuurderivaten bepaald. Voor elke bemonstering is 50 liter water afgepompt, waarna maximaal 5 liter monster is genomen. Er is gekozen voor een frequentie van de monsternamen, waarbij de beïnvloeding van het systeem minimaal is.

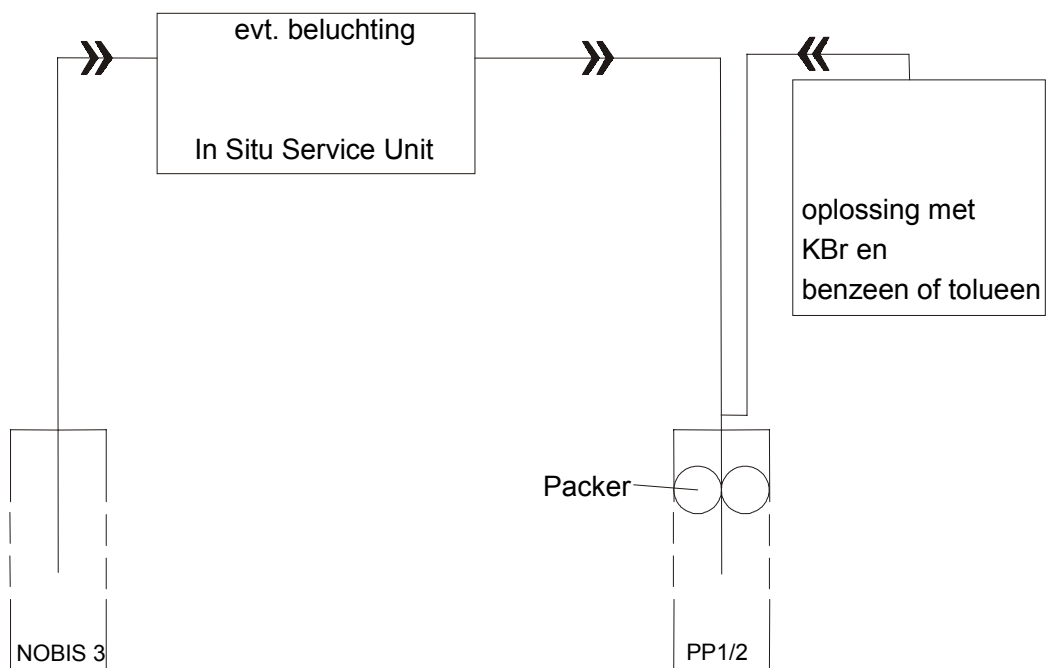


Fig. 2. Opstelling van de push benzeen en de push toluen.

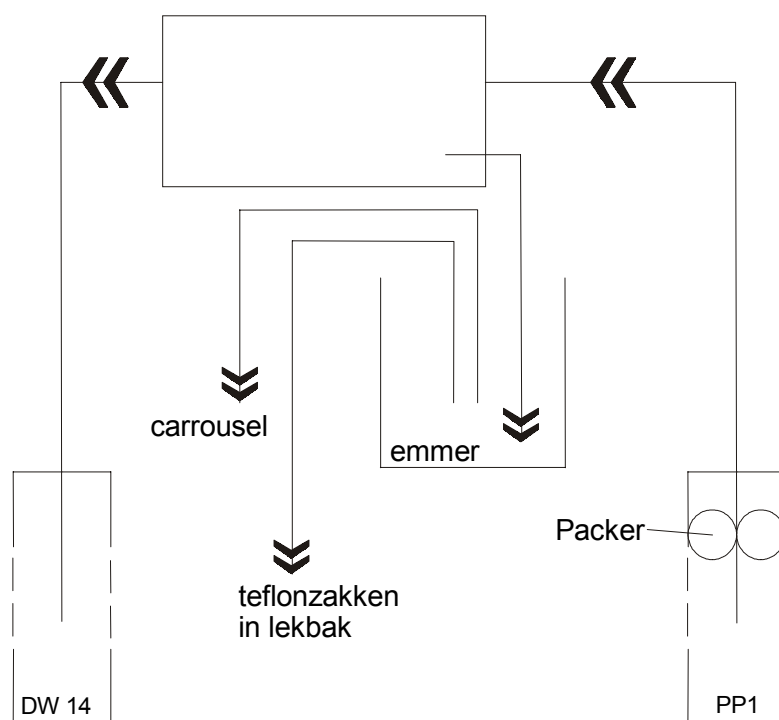


Fig. 3. Opstelling van de pull benzeen blanco.

De gebruikte opstelling is schematisch weergegeven in figuur 2. De flowsheet is weergegeven in bijlage B (zie 'Push 1/2 benzeen'). Een beknopt verslag van de uitvoering van dit experiment is weergegeven in bijlage C3.

Pull

Zes weken na de push is overgegaan op de pull, waarbij het grondwater weer is onttrokken uit filter PP1 gedurende 3 dagen. Tijdens de onttrekking is een deelstroom afgetapt in twee bemonsteringszakken. In totaal is 68,564 m³ opgepompt en is in de twee bemonsteringszakken respectievelijk 31,2 en 28,9 liter opgevangen. De inhoud van deze zakken is geanalyseerd op BTEX, bromide en sulfaat. Op 2 december 1999, na de pull, is een eindbemonstering uitgevoerd van de monitoringsfilters op BTEX en bromide.

De opstelling is weergegeven in figuur 3. De flowsheet is weergegeven in bijlage B (zie 'Pull 1/2 benzeen'). Tijdens het experiment zijn regelmatig stijghoogtemetingen uitgevoerd om de stromingssnelheid van het grondwater in het gebied te bepalen. Een beknopt verslag van de uitvoering van dit experiment is weergegeven in bijlage C4.

Push zuurstof

In dit experiment is water opgepompt uit filter NOBIS 3 en na de beluchting is gedurende 2 dagen 9,36 m³ water (met een zuurstofgehalte, gemeten met behulp van een datalogger, van 10,0 mg/l) in monitoringsfilter M5 (19 - 23 m-mv) geïnjecteerd. Tijdens de push is de zuurstofconcentratie in het geïnfiltreerde water gecontroleerd met behulp van een datalogger. Direct na het beëindigen van de push is gedurende 4 uur grondwater onttrokken aan het filter, waarbij elk half uur zuurstof-, pH-, Ec- en redoxmetingen zijn uitgevoerd en driemaal bemonsteringen zijn gedaan ter bepaling van de sulfaatconcentratie.

De gebruikte opstelling is schematisch weergegeven in figuur 4. De flowsheet is weergegeven in bijlage B (zie 'Infiltratie-experiment'). Een beknopt verslag van de uitvoering van dit experiment is weergegeven in bijlage C1.

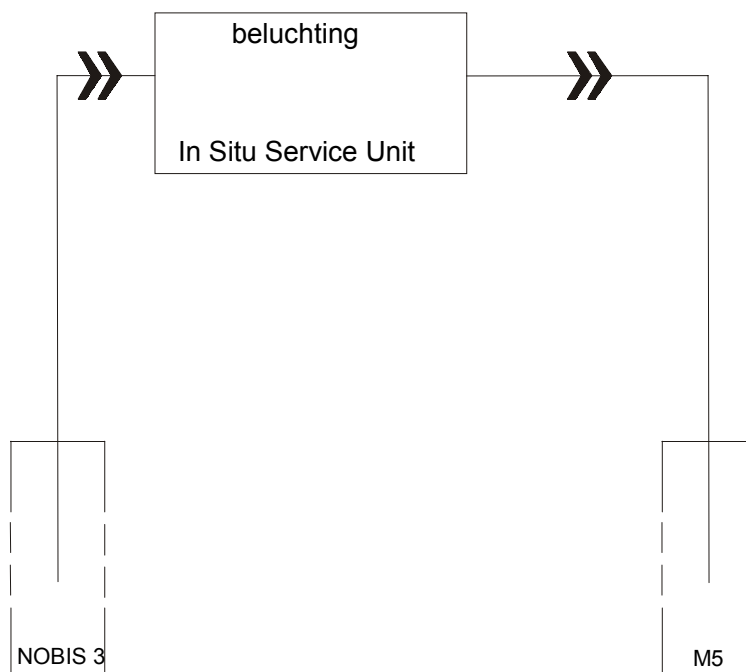


Fig. 4. Opstelling van de push zuurstof.

Push toluen

In dit experiment is water opgepompt uit filter NOBIS 3 en na de toevoeging van een toluen-, bromide- en sporenoplossing is het anaërobe grondwater weer geïnjecteerd in filter PP2 (9 - 10 m-mv). Het grondwater heeft zich in een gesloten systeem bevonden, waarin geen contact met de buitenlucht heeft plaatsgevonden en dus de anaërobe toestand gewaarborgd is.

In totaal is 735 liter grondwater geïnjecteerd met 4,36 gram toluen en 21,8 gram bromide gedurende 4,5 uur. Een uur na het beëindigen van de push is gestart met de bemonstering van filter PP2 en 2 weken nadien is dit monster opnieuw bemonsterd. Vervolgens heeft gedurende 7 weken een wekelijkse bemonstering plaatsgevonden van dit filter. Hierbij zijn ijzer(II), BTEX, bromide en sulfaat en (5 keer) fenolen en benzoëzuurderivaten bepaald. De analysemethode voor de benzoëzuurderivaten is opgenomen in bijlage M. Voor elke bemonstering is 50 liter water afgepompt, waarna maximaal 5 liter monster is genomen.

De gebruikte opstelling is schematisch weergegeven in figuur 2. De flowsheet is weergegeven in bijlage B (zie 'Push toluen'). Een beknopt verslag van de uitvoering van dit experiment is weergegeven in bijlage C2.

Push-pull benzeen gestimuleerd

Push

In dit experiment is water opgepompt uit filter NOBIS 3 (19 - 23 m-mv) en na de beluchting en toevoeging van een benzeen-, bromide- en sporenoplossing is het grondwater weer geïnjecteerd in filter PP1 (20 - 22 m-mv). Tijdens de push is de zuurstofconcentratie in het geïnfilterde water gecontroleerd met behulp van een datalogger.

De concentratie van het geïnfilterde water bedraagt 10,4 mg/l. In totaal is 5,7849 m³ grondwater geïnfilterd met 39,22 gram benzeen en 113,67 gram bromide en 59 gram zuurstof gedurende 2 dagen. Een uur na het beëindigen van de push is gestart met de bemonstering van filter PP1 en de monitoringsfilters M1 t/m M7. Vervolgens heeft gedurende 6 weken een wekelijkse bemonstering plaatsgevonden van filter PP1 en een tweewekelijkse bemonstering van de monitoringsfilters. Hierbij zijn de Ec, T, pH, redoxpotentiaal, zuurstofgehalte, ijzer(II), BTEX, bromide en sulfaat en (5 keer) fenolen en benzoëzuurderivaten bepaald. Voor elke bemonstering is 50 liter water afgepompt, waarna maximaal 5 liter monster is genomen. Er is gekozen voor een frequentie van de monsternamen, waarbij de beïnvloeding van het systeem minimaal is.

De gebruikte opstelling is weergegeven in figuur 2. De flowsheet is weergegeven in bijlage B (zie 'Push 1/2 benzeen'). Een beknopt verslag van de uitvoering van dit experiment is weergegeven in bijlage C5.

Pull

Zes weken na de push is overgegaan op de pull, waarbij het grondwater weer is onttrokken uit filter PP1 gedurende 3 dagen. Tijdens de onttrekking is een deelstroom afgetapt in twee bemonsteringszakken en naar een carrousel met flessen voor bemonstering in de tijd gedurende de gehele pull. Ook is tijdens de pull de zuurstofconcentratie in het grondwater gemeten. In totaal is 104,176 m³ opgepompt en daarvan is in de twee bemonsteringszakken respectievelijk 65,67 en 34,1 liter opgevangen en in de flessen van de carrousel 14 liter (1 monster van 250 ml en 11 van 1250 ml). De inhoud van deze zakken en de flessen van de carrousel is geanalyseerd op BTEX, bromide en sulfaat. Op 7 februari 2000, na de pull, is een eindbemonstering uitgevoerd van de monitoringsfilters op BTEX en bromide. Tijdens het experiment zijn regelmatig stijghoogtemetingen uitgevoerd om de stromingssnelheid van het grondwater in het gebied te bepalen.

De gebruikte opstelling is gelijk aan die van de pull benzeen blanco (zie fig. 3). De flowsheet is weergegeven in bijlage B (zie 'Pull 1/2 benzeen'). Een beknopt verslag van de uitvoering van dit experiment is weergegeven in bijlage C6.

2.2.3 Resultaten

Push zuurstof

De zuurstofconcentratie in het water, die tijdens de push zuurstof in de bodem is ingebracht, is gemiddeld 10,0 mg/l. De zuurstofconcentraties, die tijdens de push zuurstof zijn gemeten in het onttrokken water, zijn uitgezet in figuur 5. In deze figuur is tevens de exponentiele curve uitgezet die het best de gemeten concentraties beschrijft. De tijdsas is genormaliseerd voor de verblijftijd van het grondwater in de bodem: voor elk monster wordt aan de hand van het infiltratiedebiet en het volume van het monster berekend hoe lang het betreffende grondwater in de bodem heeft gezeten voor het is opgepompt. Daardoor wordt voor elk monster bij het relatieve tijdstip van de monsternamen de verblijftijd opgeteld. Het totaal verpompte volume wordt gedeeld door het debiet, wat de verblijftijd van het betreffende monster in de bodem weergeeft. Deze berekende verblijftijd wordt opgeteld bij het tijdstip van de monsternamen. Dit levert de tijd die op de x-as is uitgezet.

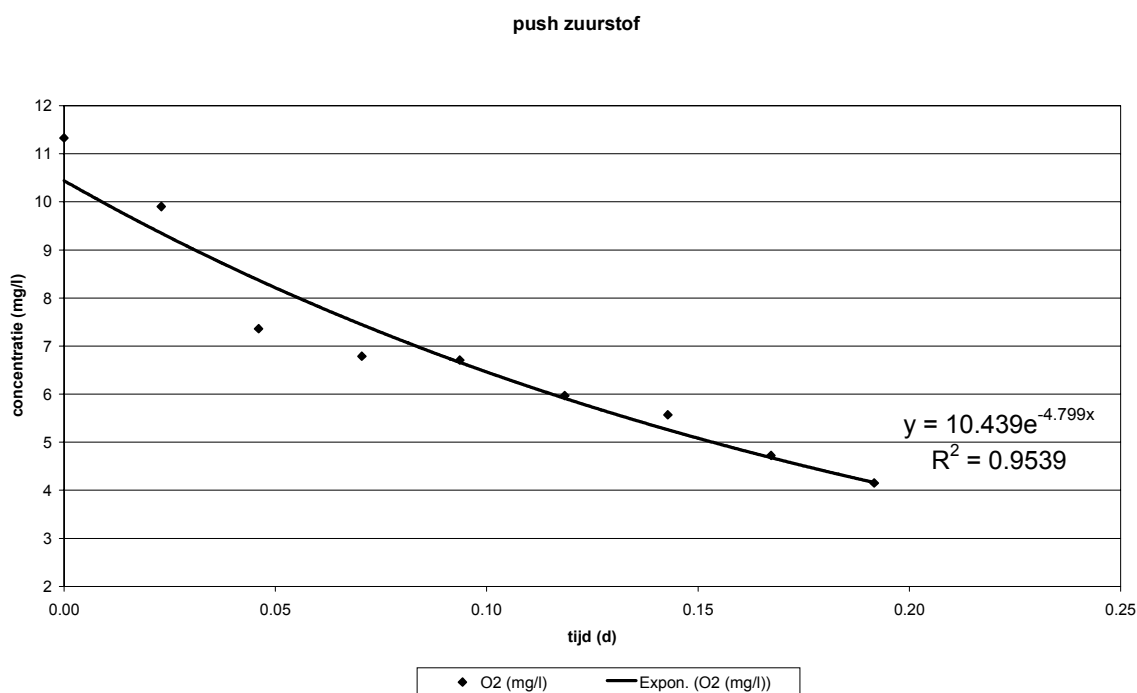


Fig. 5. Concentratieverloop van de zuurstof in monitoringsfilter M5.

In monitoringsfilter M5, waarin de push zuurstof is uitgevoerd, is geen verontreiniging aanwezig tijdens het experiment. Uit figuur 5 blijkt dat tijdens het experiment de zuurstofconcentratie in het filter daalt. Deze daling is een gevolg van de reacties van zuurstof met natuurlijk materiaal in de bodem (de reductiecapaciteit (RC) van de bodem). De afnamesnelheid van zuurstof in het grondwater, veroorzaakt door de reductiecapaciteit van de bodem, bedraagt $4,8 \text{ d}^{-1}$. Omgerekend met een eerste-orde benadering geeft dit een halfwaardetijd van 0,14 d.

Tijdens de onttrekking van het grondwater uit monitoringsfilter M5 is op $t = 0$ uur, $t = 2$ uur en $t = 4$ uur bemonsterd voor de analyse op het sulfaatgehalte, in verband met de mogelijke omzetting van sulfide in sulfaat. Uit de analyseresultaten (resp. 47, 46 en 46 mg/l) blijkt dat oxidatie van sulfide onder vorming van sulfaat niet optreedt op deze tijdschaal.

De overige meetresultaten zijn in tabelvorm weergegeven in bijlage C1 (data van push zuurstof).

Push toluen

Het concentratieverloop van toluen en bromide in de tijd in filter PP2 is weergegeven in figuur 6. In deze figuur is te zien dat de toluen- en bromideconcentraties in het filter dalen als gevolg van de grondwaterstroming ter plaatse.

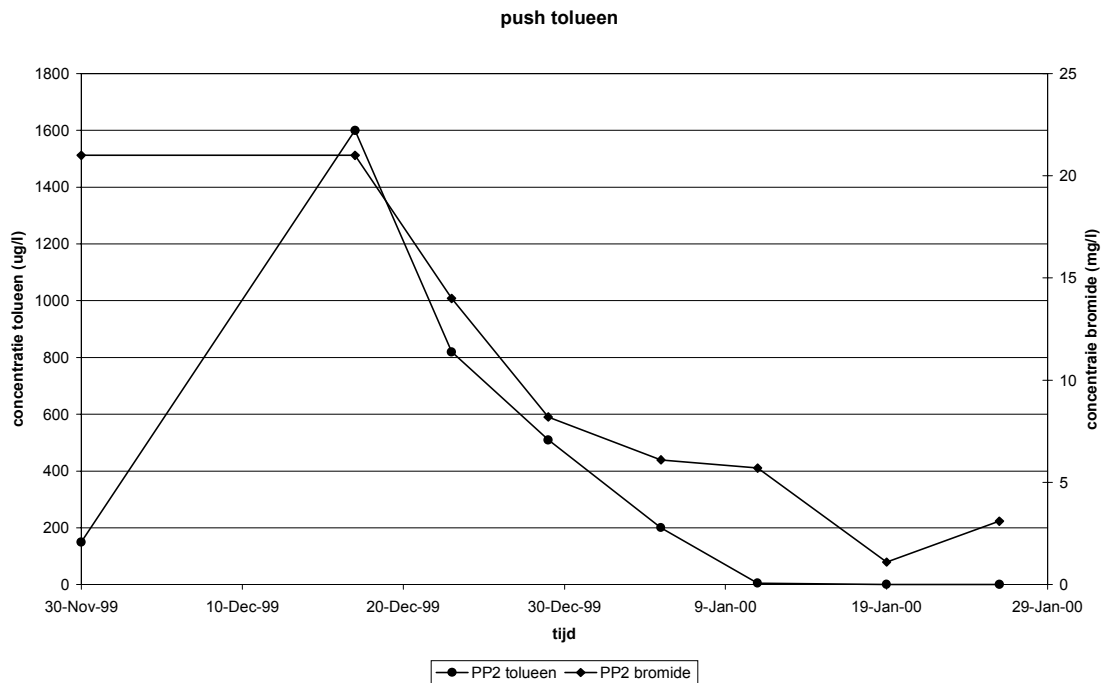


Fig. 6. Toluene- en bromideconcentraties.

In figuur 7 zijn de sulfaat-, bromide- en ijzer(II)concentraties weergegeven in de tijd.

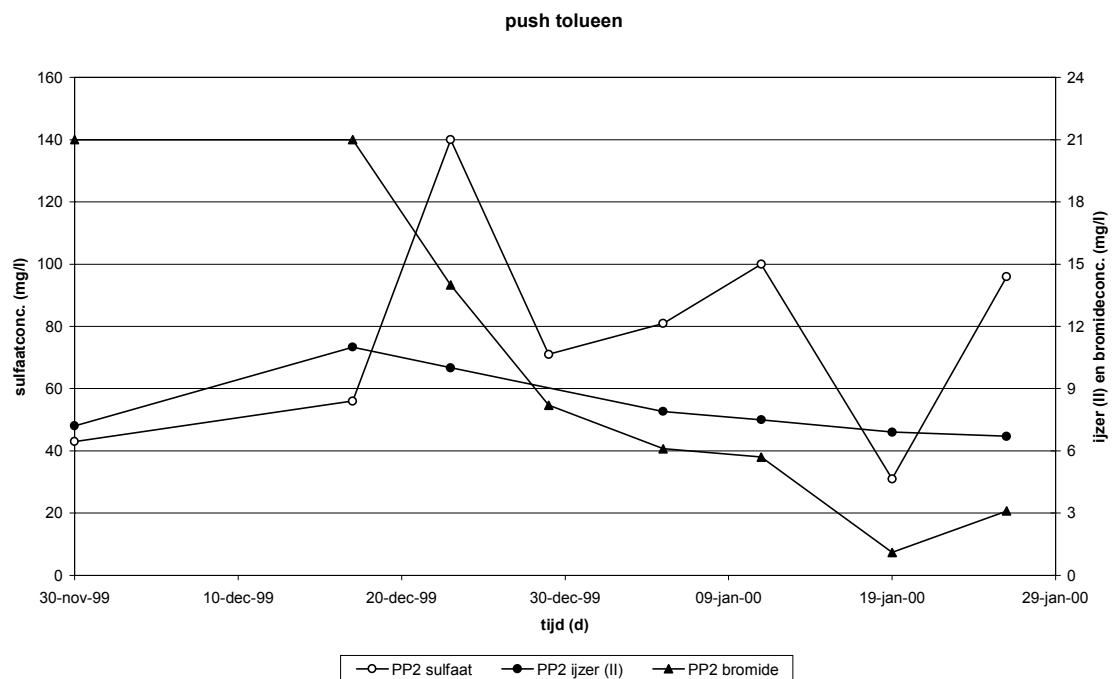


Fig. 7. Sulfaat-, bromide- en ijzer(II)concentraties.

In figuur 7 is een lichte daling van de ijzer(II)concentratie waar te nemen en een zeer grillig verloop van de sulfaatconcentratie.

In figuur 8 zijn de concentraties fenol, 3/4-methylfenol en bromide weergegeven in de tijd. In deze figuur valt op dat fenol en 3/4-methylfenol, die aanvankelijk lijken te zijn gevormd in de loop van het experiment, weer verdwijnen. Deze daling in de concentratie valt samen met de daling van de bromideconcentratie door de stroming van het grondwater. Hierbij moet echter worden opgemerkt dat op 30 november, de datum van de push, deze verbindingen niet zijn gemeten. Tevens is van fenol niet bekend dat het een intermediair is van de anaërobe afbraak van toluene. 3/4-methylfenol is een analytisch niet te onderscheiden mengsel van 3- en 4-methylfenol. 3-methylfenol (p-cresol) kan de eerste intermediair zijn in de ijzerreducerende afbraakroute van toluene [Lovley et al., 1989; Lovley en Lonergan, 1990]. De gemeten concentraties zijn echter wel erg laag ten opzichte van de hoeveelheid toluene.

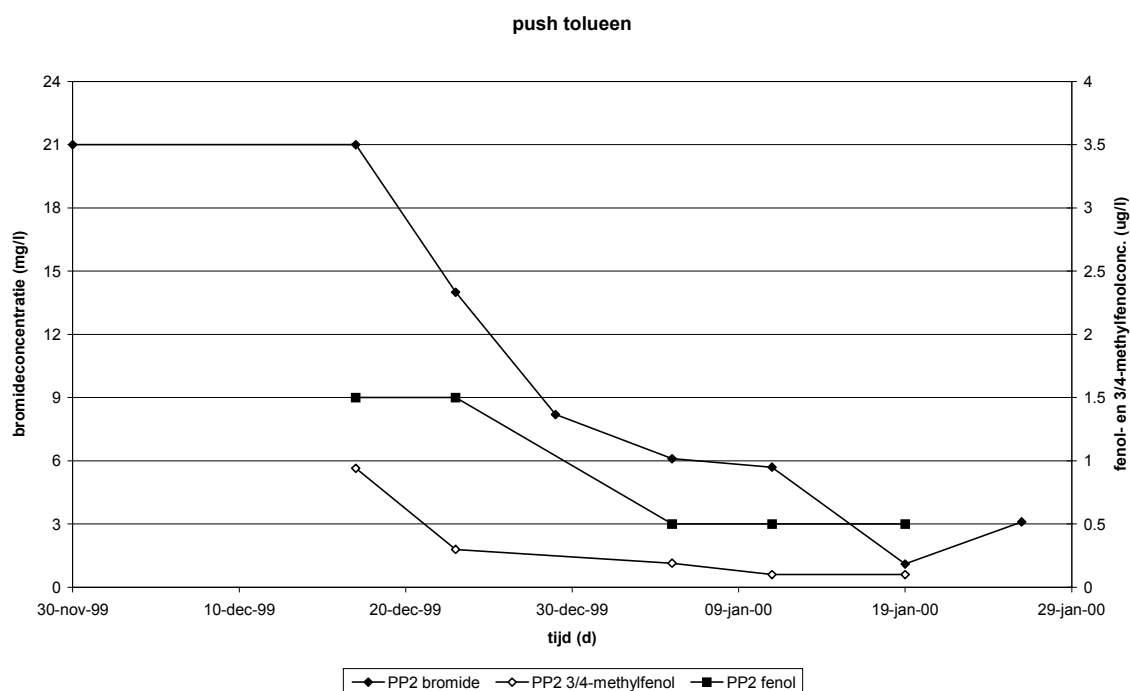


Fig. 8. Concentraties fenol, 3/4-methylfenol en bromide in de tijd.

In figuur 9 zijn de genormaliseerde toluene- en bromideconcentraties in filter PP2 weergegeven ten opzichte van tijdstip 1. Hiervoor is gekozen aangezien op tijdstip 0 voor toluene een onverklaarbaar lage concentratie is gemeten. In figuur 9 valt op dat gedurende de eerste twee weken de afname van de bromide- en tolueneconcentraties gelijklopen. Daarna is echter een snellere daling van de tolueneconcentratie waarneembaar. Deze snelle daling is toe te schrijven aan afbraak, voorafgegaan door een acclimatisatiefase. Een bijdrage van retardatie aan de snelle daling is op basis van de resultaten niet uit te sluiten.

Om de afname van de tolueneconcentratie in de tijd te beschrijven, is een eerste-orde fit van de voor bromide gecorrigeerde tolueneconcentraties berekend. Hiertoe zijn de concentraties toluene gedeeld door de beginconcentratie toluene: $[\text{toluene}]_t/[\text{toluene}]_0$. Het blijkt niet mogelijk een fit te krijgen die alle punten goed beschrijft; met name de lage concentraties aan het eind verstoren het beeld doordat de fitmethode hiervoor erg gevoelig is. Daarom is gekozen voor het fitten van de resultaten tot 35 dagen. De gefitte trendlijn en de bijbehorende toluene- en bromideconcentraties zijn weergegeven in figuur 10.

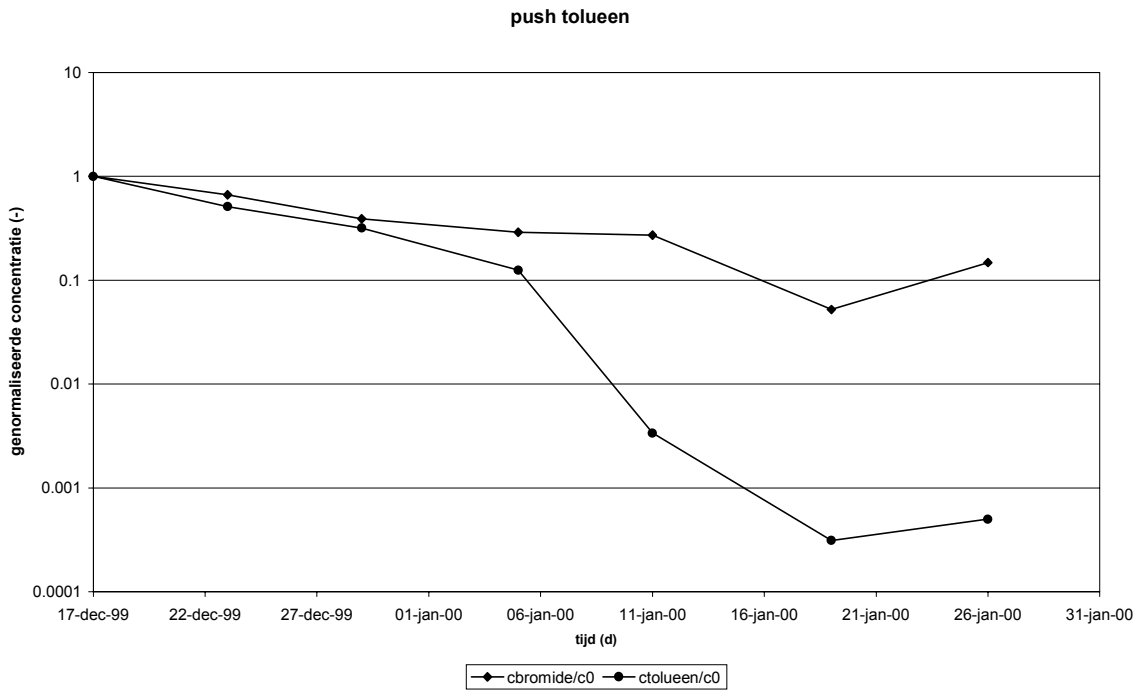


Fig. 9. Genormaliseerde toluen- en bromideconcentraties.

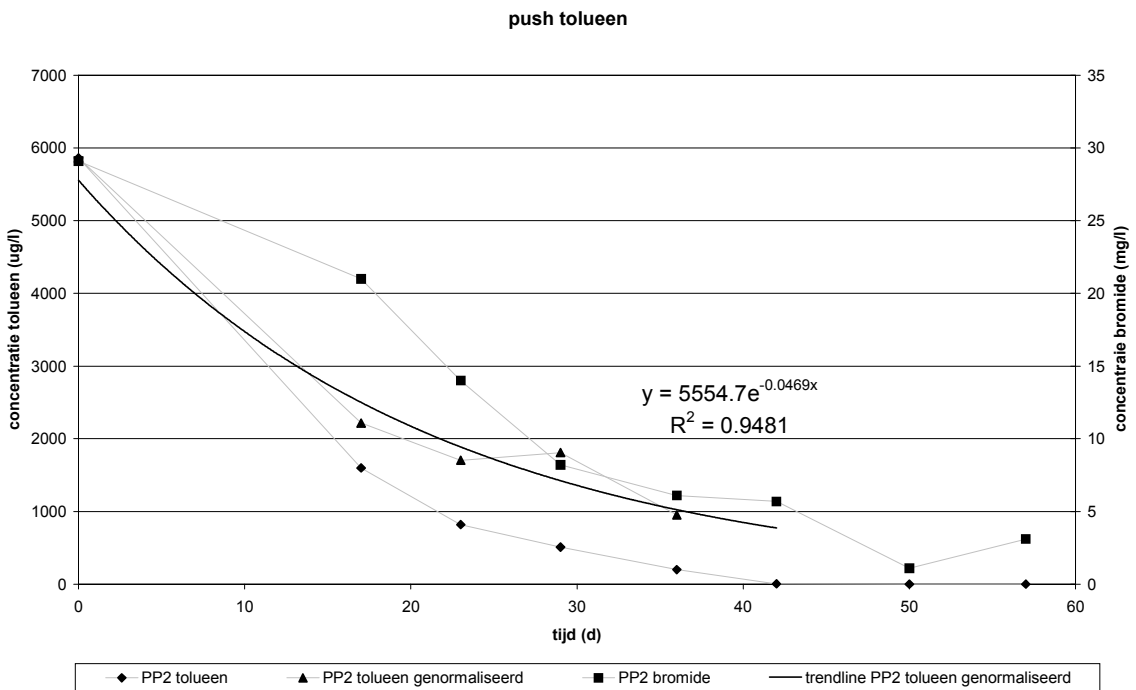


Fig. 10. Berekende trendlijn voor genormaliseerde toluenconcentraties.

Deze methode levert een eerste-orde afnameconstante van $0,047 \text{ d}^{-1}$; een waarde die valt binnen de range van de gevonden afbraaksnelheden voor toluen onder sulfaatreducerende condities, maar toch aan de lage kant is (gemiddelde is $0,237$; 90 percentiel = $0,266$, range van $0 - 4,32$, uit [Suarez en Rifa, 1999]). Hierbij moet echter worden opgemerkt dat de uit dit experiment bepaalde afnameconstante een overschatting van de afbraakconstante is, aangezien op basis van de veldresultaten niet kan worden gecorrigeerd voor retardatie. Met behulp van het simulatiemodel kan wel een schatting worden gemaakt van de afbraaksnelheid.

De overige meetresultaten zijn in tabelvorm weergegeven in bijlage E.

Push-pull benzeen blanco

Verloop van de concentraties in de tijd

De gemeten benzeen- en bromideconcentraties in de verschillende filters zijn weergegeven in figuur J1 in bijlage J. De figuren F1, F3, F5, F7, F9 en F11 in bijlage F geven een statistische interpretatie van de resultaten. Deze moeten niet worden gezien als de ware situatie, maar geven wel een goed indruk van de opgetreden verspreiding. In de verschillende figuren is te zien dat de bromide en het benzeen, die in filter PP1 gedurende de push is ingebracht, zich in de tijd verplaatst met de verplaatsing van het grondwater. Op 7 oktober, 1 uur na de beëindiging van de push, zijn bromide en benzeen reeds op een meter afstand van het infiltratiefilter PP1 aanwezig. Hierbij valt op dat het profiel van benzeen in de tijd die van bromide volgt. Daarnaast is te zien dat na de pull (resultaten van 2 december) vrijwel geen bromide en benzeen in de verschillende filters is terug te vinden.

In figuur 11 zijn de benzeen-, bromide- en zuurstofconcentraties en de redoxpotentiaal weergegeven in de verschillende filters op tijdstip 0. In deze figuur zijn de concentraties weergegeven ten opzichte van de afstand van het infiltratiefilter PP1. In figuur 11 is te zien dat in de filters een uur na het beëindigen van de push geen zuurstof wordt gemeten en het geïnfiltreerde grondwater daadwerkelijk anaëroob is. Dit wordt bevestigd door de lage redoxpotentiaal in de verschillende filters.

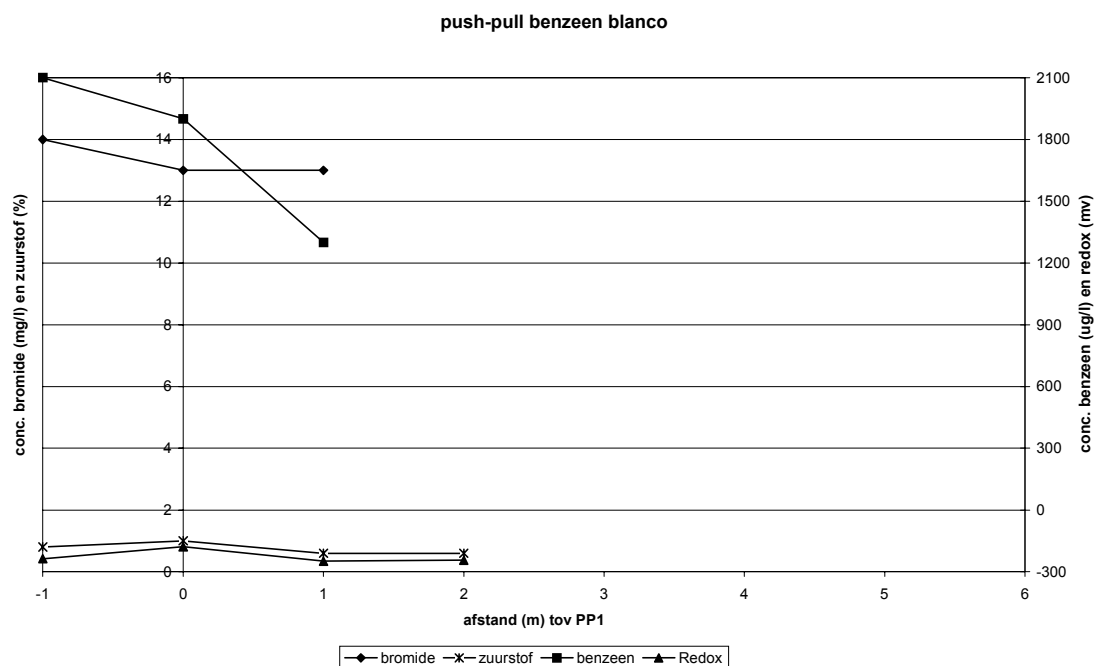


Fig. 11. Benzeen-, bromide- en zuurstofconcentraties en redoxpotentiaal direct na de push.

In figuur 12 zijn de sulfaat-, bromide- en ijzer(II)concentraties in het filter PP1 weergegeven in de tijd. In deze figuur is te zien dat de concentraties sulfaat en ijzer dalen in de tijd. Deze trend is vergelijkbaar met de daling van de bromideconcentratie en lijkt te worden veroorzaakt door de stroming van het grondwater. Echter, ijzer en sulfaat komen plaatselijk van nature voor in de bodem (concentraties sulfaat ca. 50 - 100 mg/l, concentraties ijzer(II) ca. 3 mg/l), zodat de concentraties door de stroming naar het achtergrondgehalte zouden moeten verlopen. Het laatste meetpunt is van na de pull en op dat moment zijn de concentraties weer op het niveau van de achtergrondwaarden.

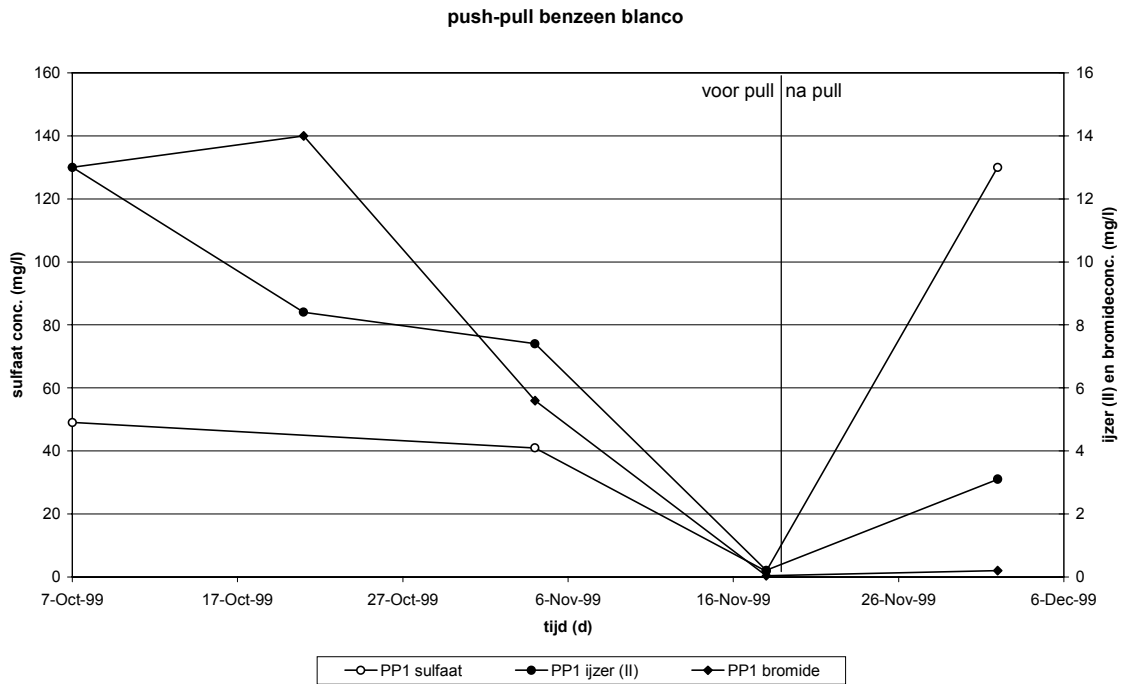


Fig. 12. Sulfaat-, bromide- en ijzer(II)concentraties.

In filter PP1 wordt tijdens de push een geringe hoeveelheid fenol gevormd (ca. 6 µg/l). Na de pull is de fenol niet meer in het filter waar te nemen.

In figuur 13 zijn de genormaliseerde benzeen- en bromideconcentraties in filter PP1 weergegeven ten opzichte van tijdstip 0. Ook hier valt op dat de benzeenconcentratie in de tijd het verloop van de bromideconcentratie volgt. De afname van beide concentraties in de tijd is te verklaren door de stroming van het grondwater ter plaatse.

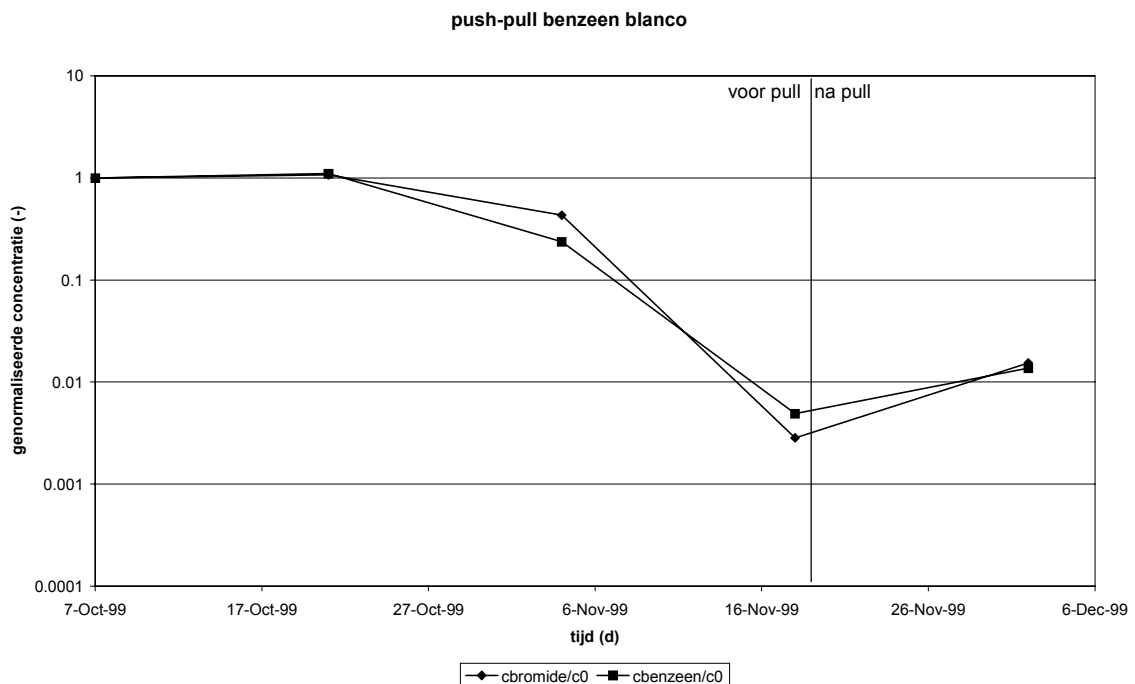


Fig. 13. Genormaliseerde benzeen- en bromideconcentraties.

Alle meetresultaten zijn in tabelvorm weergegeven in bijlage E.

Recovery

Tijdens de pull van het anaëroobe experiment is voor benzeen en bromide respectievelijk 105,4 % en 91,6 % van de hoeveelheden, die met de push zijn ingebracht, teruggevonden. Een uitgebreide berekening van de recovery is weergegeven in bijlage D1.

Push-pull benzeen gestimuleerd

Zuurstofconcentratie in het geïnfiltreerde grondwater (push)

De zuurstofconcentratie in het geïnfiltreerde grondwater bedraagt gemiddeld 10,2 mg/l. Bij de push van 5,7849 m³ is 59 gram zuurstof ingebracht. Gedurende de eerste 3 van de 6 weken dat het geïnfiltreerde grondwater in de bodem verblijft, is een geringe concentratie zuurstof gemeten in filter PP1. Tijdens de bepaling van de zuurstofconcentratie in het filter in deze periode blijkt dat de waarden in de eerste verpompte volumina bijna gelijk zijn aan die van aëroob water (ca. 10 mg/l). De verklaring hiervoor is gelegen in het feit dat het infiltratiefilter PP1 lager is gelegen dan het omliggende terrein, waardoor regenwater het filter kan instromen. Na 5 januari is de geïnstalleerde packer tussen de monsternamen in opgeblazen, waardoor deze instroming van regenwater niet meer kan plaatsvinden.

Zuurstofconcentratie in het onttrokken grondwater (pull)

Tijdens de onttrekking blijft de zuurstofconcentratie in het grondwater beneden 1,1 %, wat overeenkomt met 0,11 mg/l. Bij deze zuurstofconcentraties kan het grondwater als anaëroob worden beschouwd.

Verloop van de concentraties in de tijd

De benzeen- en bromideconcentraties in de verschillende filters zijn weergegeven in figuur J2 in bijlage J. Het resultaat van 17 december stelt het concentratieprofiel voor op tijdstip 0, een uur na het beëindigen van de push. De resultaten van 26 januari zijn de laatste metingen van de rustperiode en de resultaten van 7 februari geven de restconcentraties na de pull weer. In figuur J2 in bijlage J is te zien dat op 17 december, 1 uur na het beëindigen van de push, het benzeen en de bromide zich in de bodem heeft verspreid tot 1 à 2 meter van het infiltratiefilter PP1. In het infiltratiefilter is de benzeenconcentratie opvallend lager dan in de monitoringsfilters M1 en M2, die aan weerszijde op 1 meter afstand van filter PP1 liggen.

Verder is te zien dat het benzeen en de bromide zich bij filter PP1 vandaan bewegen in de tijd met de stroming van het grondwater. De dip in de benzeenconcentratie, die op 17 december in filter PP1 te zien is, is op 26 januari terug te vinden ter hoogte van monitoringsfilter M1, op 1 meter van filter PP1. Op deze datum is een vergelijkbare dip in de bromideconcentratie waar te nemen op dezelfde plek. In figuur J2 is ook te zien dat op 7 februari, na de pull, vrijwel geen bromide en benzeen meer aanwezig is in de bodem.

In figuur 14 zijn de benzeen-, bromide- en zuurstofconcentraties en de redoxpotentiaal weergegeven in de verschillende filters op tijdstip 0. In deze figuur zijn de concentraties weergegeven ten opzichte van de afstand van het infiltratiefilter PP1. In figuur 14 is te zien dat de zuurstofconcentratie 1 uur na de push in het infiltratiefilter PP1 lager is dan de concentratie in het geïnfiltreerde water (ongeveer 10,2 mg/l). Daarnaast valt op dat in de monitoringsfilters M1 en M2 - aan weerszijde op 1 meter afstand van filter PP1 - al geen zuurstof meer wordt waargenomen. De redoxpotentiaal volgt deze trend. In filter PP1 is de redox hoger dan in de andere filters. Ook de eerder opgemerkte dip in de benzeenconcentratie in infiltratiefilter PP1 is in deze figuur te zien.

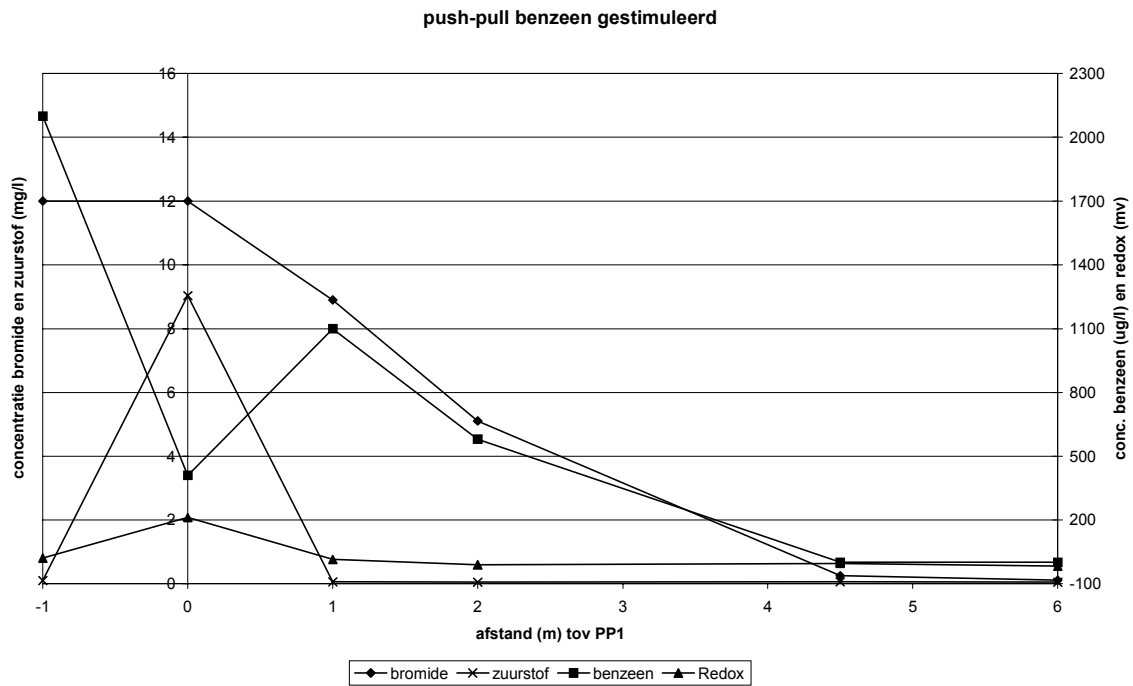


Fig. 14. Benzeen-, bromide- en zuurstofconcentraties en redoxpotentiaal direct na de push.

In figuur 15 zijn de sulfaat-, bromide- en ijzer(II)concentraties in filter PP1 weergegeven in de tijd.

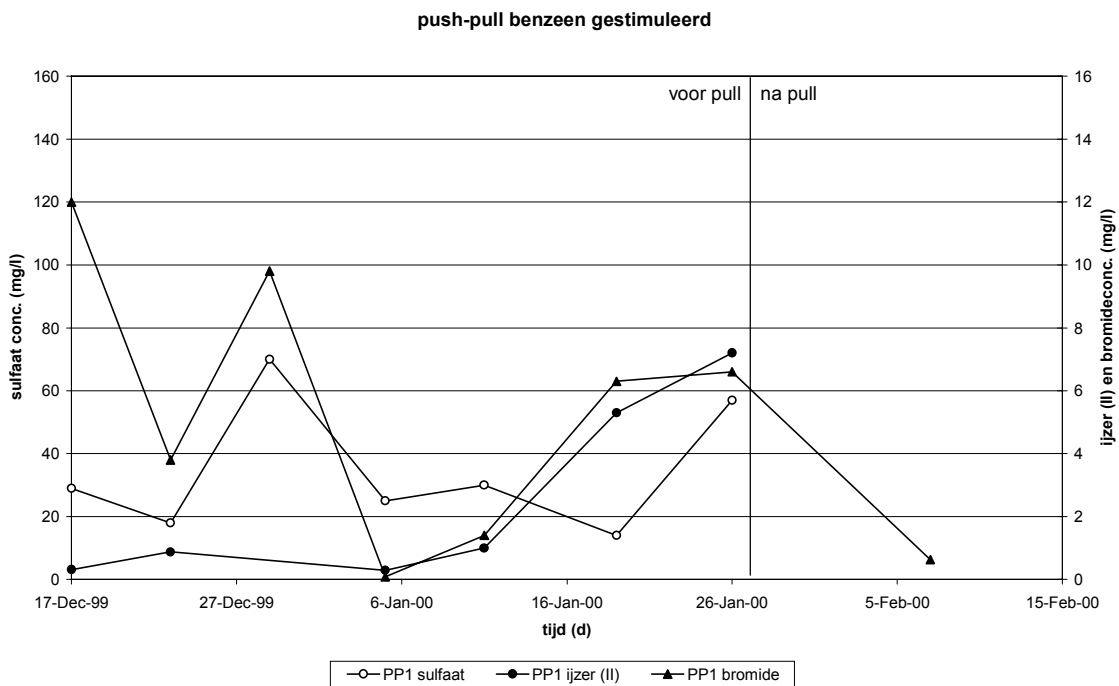


Fig. 15. Sulfaat-, bromide- en ijzer(II)concentraties.

In figuur 15 is te zien dat de sulfaatconcentratie sterk schommelt in de tijd, terwijl de ijzer(II)concentratie toeneemt. Deze toename valt samen met de toename van de bromideconcentratie, die wordt veroorzaakt door het water dat tijdens de push stroomopwaarts van filter PP1 (richting monitoringsfilter M1) is terechtgekomen. Door de stroming van het grondwater komt dit water

langs filter PP1. Dit betekent dat hier sprake is van bemonstering van het oorspronkelijk geïnfiltreerde water en dat geen sprake is van bijmenging met ijzer(II)rijk omgevingswater. De gemeten toename van de ijzer(II)concentratie wordt dus veroorzaakt door activiteit in de bodem.

In figuur 16 zijn de concentraties fenol, 3/4-methylfenol en bromide weergegeven in de tijd.

Uit deze figuur blijkt dat tijdens de push 3/4-methylfenol wordt gevormd en dat fenol in mindere mate ontstaat. De toename in de concentraties van fenol en 3/4-methylfenol vinden plaats wanneer de bromideconcentratie stijgt als gevolg van het langsstromen van het water dat tijdens de push bij monitoringsfilter M1 is terechtgekomen. Het betreft hier dus de vorming van deze stoffen en geen aanvoer uit het omgevingswater. De gevormde concentraties zijn echter zeer laag. 3/4-methylfenol (een analytisch niet te onderscheiden mengsel van 3- en 4-methylfenol) is geen intermediair van de afbraak van benzeen. Wel is bekend dat benzeen onder methanogene omstandigheden kan worden omgezet in fenol [Grbíc-Galić en Vogel, 1987].

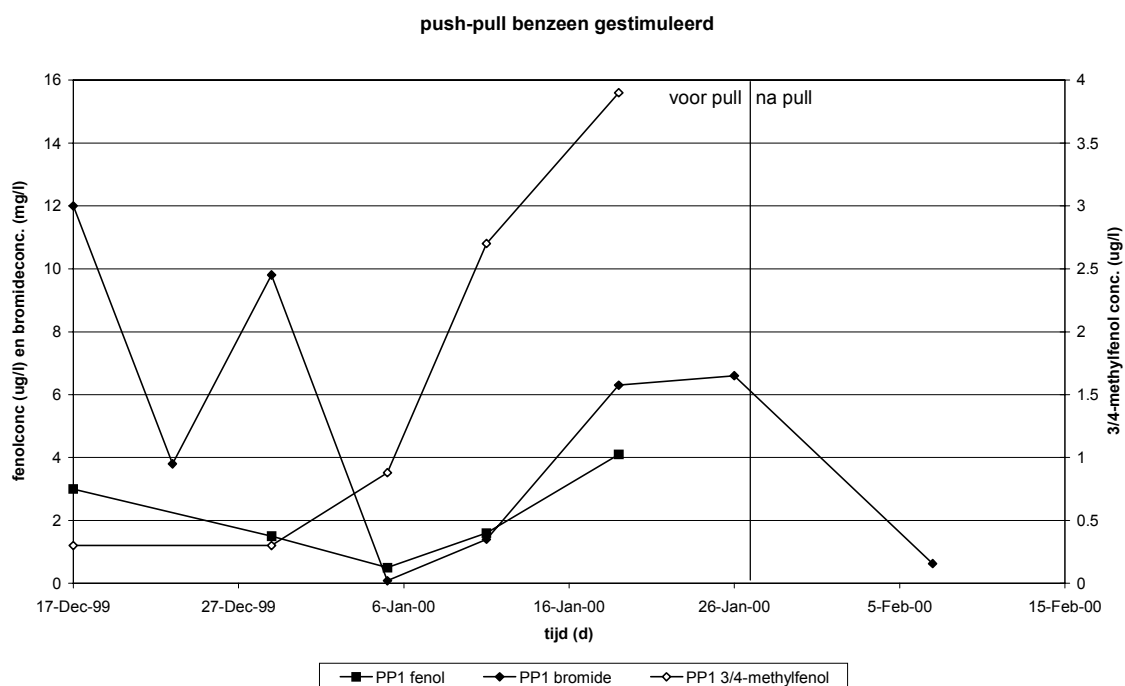


Fig. 16. Concentraties fenol, 3/4-methylfenol en bromide in de tijd.

In figuur 17 zijn de genormaliseerde benzeen- en bromideconcentraties in filter PP1 weergegeven ten opzichte van het tijdstip direct na de push.

In figuur 17 valt op, dat het concentratieverloop van benzeen en bromide in het infiltratiefilter PP1 grillig is. Toch geven bromide en benzeen ongeveer hetzelfde verloop te zien. Na een aanvankelijke daling stijgen de concentraties weer rond 6 januari, wat kan worden verklaard door het geïnfiltreerde water dat stroomopwaarts van filter PP1 (richting monitoringsfilter M1) terechtgekomen is tijdens de push. Dit water komt door de stroming van het grondwater langs filter PP1 richting monitoringsfilter M2.

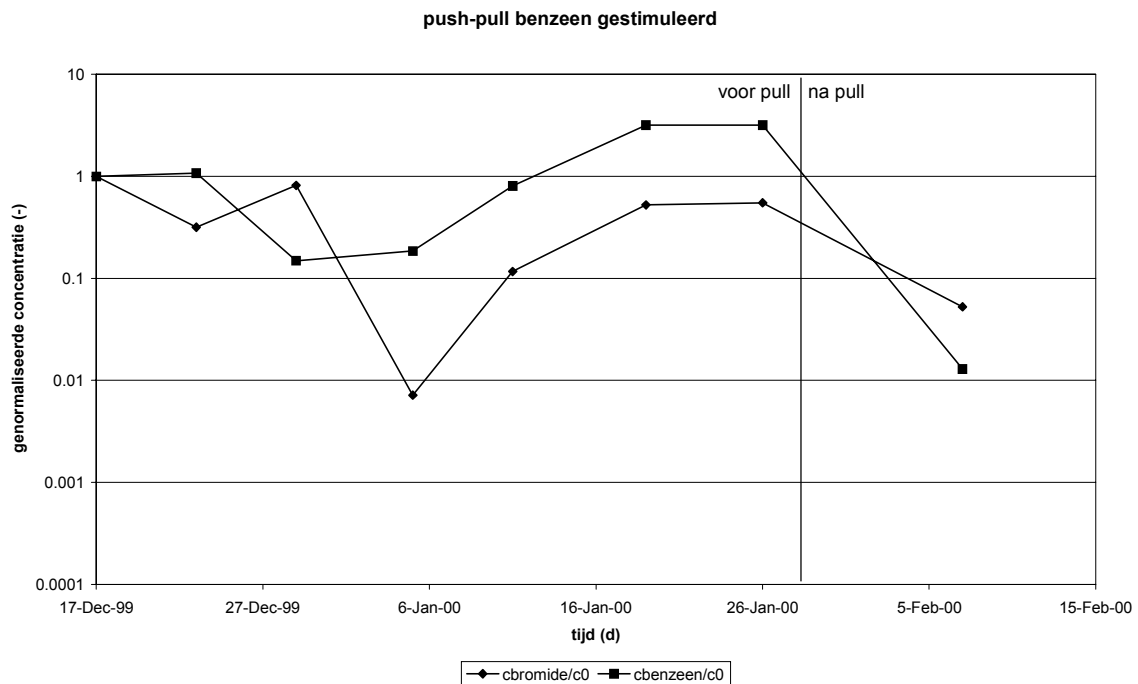


Fig. 17. Genormaliseerde benzeen- en bromideconcentraties.

Recovery

Tijdens de gestimuleerde pull is voor benzeen en bromide respectievelijk 62,2 % en 97,2 % van de hoeveelheden, die met de push zijn ingebracht, teruggevonden. Hieruit valt te berekenen dat 14,8 gram benzeen niet is teruggevonden. Een uitgebreide berekening is te vinden in bijlage D2.

Alle meetresultaten zijn in tabelvorm weergegeven in bijlage E.

2.2.4 Discussie over de locatie Slochteren

Recovery - push-pull blanco en gestimuleerd

Bij de push-pull benzeen anaëroob volgen de genormaliseerde benzeen- en bromideconcentraties dezelfde trend. Er zijn derhalve geen aanwijzingen voor retardatie van benzeen. In de recovery wordt nagenoeg alle bromide en benzeen teruggevonden (circa 92 % bromide en 105 % benzeen). Uit de eindbemonstering blijkt dat de achtergebleven concentratie aan (gedeureerd) benzeen maximaal 54 µg/l bedraagt. Dit komt overeen met maximaal 1,5 % van de ingebrachte hoeveelheid benzeen. Vanwege het grote onttrekkingsvolume kan het achtergrondgehalte van bromide een storende, recoveryverhogende factor zijn. Bij de gemeten achtergrondwaarde van 0,1 mg/l en een onttrokken volume van circa 70 m³ kan de achtergrondwaarde maximaal 7 gram hebben bijgedragen aan de recovery. Voor de recovery kan verder, en dit geldt eveneens voor de push-pull gestimuleerd, een foutenmarge worden aangegeven van 1 % afwijking voor de pulspomp en circa 5 % voor de mechanische debietmeter. Naast de foutenmarge, die onvermijdelijk is ten gevolge van de analyses, geeft dit dus een goede recovery.

Verdwijning van benzeen - push-pull gestimuleerd

Bij de push-pull benzeen gestimuleerd volgen de genormaliseerde benzeen- en bromideconcentraties een grillige, maar vergelijkbare trend. Uit deze resultaten is geen afbraak van benzeen af te leiden. Wel blijkt uit de recovery dat circa 97 % van de bromide wordt teruggevonden, maar een significant deel van het benzeen (38 %) wordt niet teruggevonden. In de push-pull benzeen blanco is reeds aangetoond dat nauwelijks sorptie van benzeen lijkt op te treden. Bovendien is in de eindbemonstering na de pull nog een concentratie aan benzeen van maximaal 30 µg/l aan-

getroffen. De in de recovery ontbrekende hoeveelheid benzeen (14,8 gram) is waarschijnlijk als gevolg van afbraak verdwenen.

Zuurstofvraag van benzeenafbraak - push-pull gestimuleerd

Berekening

De in de recovery ontbrekende hoeveelheid benzeen verbruikt bij een volledige mineralisatie 46 gram zuurstof, zodat de ingebrachte hoeveelheid van 60 gram in principe ruim voldoende is voor de volledige mineralisatie van benzeen.

Reductiecapaciteit

Het sediment in de bodem vraagt echter ook zuurstof (organische stof en ijzer(II)verbindingen), de zogenaamde reductiecapaciteit (RC). In het laboratorium is in fase 1.2 [CUR/NOBIS, 2001a (bijlage B)] van het project "Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107" de RC voor het pilotgebied op de locatie Slochteren bepaald op 170 mg per kg bodem. Daarbij is pas bij de toevoeging van 50 % van de benodigde zuurstof om de RC van de bodem te overwinnen afbraak van benzeen in de batches waargenomen. Dit betreft echter een gemengd systeem. In de ongestoorde bodem ligt de reductiecapaciteit waarschijnlijk op een lager niveau. Niet bekend is welk niveau dit is.

Push zuurstof

Uit de resultaten van de zuurstofinfiltratieproef bij monitoringsfilter M5 is echter wel een 'endogene' zuurstofverbruikssnelheid afgeleid van $4,8 \text{ d}^{-1}$.

Modellering

Met behulp van de (in hoofdstuk 5 beschreven) modellering is, op basis van de in monitoringsfilter M5 bepaalde afnamesnelheid, het verloop van de zuurstofconcentratie in filter PP1 na de push benzeen gestimuleerd bepaald. Uit de in bijlage G weergegeven figuur G1 blijkt dat de zuurstof direct na het inbrengen alleen in de directe omgeving van filter PP1 aanwezig is. Dit komt overeen met de metingen. Reeds enkele uren na de push zijn de zuurstofconcentraties sterk afgenomen (zie fig. G2 in bijlage G).

Conclusie

De gemeten zuurstofverbruikssnelheid ($4,8 \text{ d}^{-1}$) is een factor 100 sneller dan aërobe afbraaksnelheden van benzeen, zoals deze uit de literatuur, veld- en kolomtests bekend zijn. Op basis hiervan wordt het waarschijnlijk geacht dat slechts een klein deel van de zuurstof ten goede is gekomen aan de benzeenafbraak. Dit kan hebben geleid tot een situatie van initiële oxidatie van benzeen en vervolgens anaërobe afbraak van de gevormde intermediären. Een verdere aanwijzing hiervoor is het verschijnen van (mogelijk anaërobe) afbraakproducten en ijzer(II) rond eind december 1999 tijdens de push-pull benzeen gestimuleerd. Dit duidt op een mogelijke koppeling van de benzeenafbraak met het optreden van een ijzerreducerend proces. In door TNO-MEP uitgevoerd onderzoek [CUR/NOBIS, 2001a (bijlage B)] wordt de mogelijkheid geopperd dat de aanwezige zuurstof een snelle reactie aangaat met het aanwezig ijzer(II). Hierbij worden ijzer-oxiden (Fe^{3+}) gevormd die een rol kunnen spelen bij de omzetting van benzeen onder ijzerreducerende condities, waarbij ijzer(II) wordt gevormd.

Afbraak van toluen

Ter plaatse van filter PP2 is duidelijk sprake van een afname van de genormaliseerde toluenconcentratie ten opzichte van de bromideconcentratie. De afname van toluen is niet te relateren aan een toename van ijzer(II) of een afname van sulfaat. De afname van toluen is waarschijnlijk het gevolg van afbraak, mogelijk gecombineerd met retardatie. Deze factoren zijn, gezien de wijze van uitvoering van het experiment, niet van elkaar te scheiden. Hiervoor zou een

extra tracer nodig zijn met dezelfde sorptiekaracteristiek als toluen, die (anaëroob) niet afbreekbaar is.

2.3 Locatie Schoonebeek 107

2.3.1 Inleiding

In het kader van de tweede fase van het NOBIS-project "Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107" is in het najaar van 1999 op de locatie Schoonebeek 107 een pilottest uitgevoerd naar in situ anaërobe afbraak van aromatische koolwaterstoffen onder toediening van een geringe hoeveelheid ('spoor') zuurstof.

Uit de verschillende vooronderzoeken (fase 1.2) is gebleken dat strikt anaërobe afbraak van benzeen op de locatie Schoonebeek 107 op laboratoriumschaal niet kan worden aangetoond [CUR/NOBIS, 2001a].

In de eerdere fase van het project (fase 1.1) zijn batchexperimenten uitgevoerd [CUR/NOBIS, 1997], waaruit is gebleken dat een 'spoor' zuurstof (maximaal 0,4 gram zuurstof per gram benzeen) genoeg kan zijn om de anaërobe afbraak van benzeen onder sulfaatreducerende condities te stimuleren. De mogelijke verklaring hiervoor is dat na een initiële oxidatie van benzeen met zuurstof als elektronenacceptor de verdere afbraak van de gevormde intermediären tot kooldioxide en water wel onder anaërobe condities kan verlopen, met sulfaat als elektronenacceptor. Met de stimulatieproef wordt beoogd dit aan te tonen op veldschaal. De resultaten van de pilottest zijn van belang voor de dimensionering en implementatie van een in situ saneringsvariant, gebaseerd op dit afbraakmechanisme.

Hiernavolgend worden de resultaten beschreven van de pilotproef, die in de periode september-december 1999 op de voormalige NAM-locatie Schoonebeek 107 door Arcadis is uitgevoerd. In 2.3.2 wordt het plan van aanpak voor de pilotproef beschreven, zoals dit in juli 1999 met de consortiumpartners is besproken en goedgekeurd. In 2.3.3 wordt een overzicht gepresenteerd van de resultaten van het monitoringsprogramma. In 2.3.4 volgt de discussie. De gedetailleerde meetgegevens en analyseresultaten, die in het kader van de pilotproef zijn verkregen, zijn in bijlage L weergegeven.

Beschrijving van de proeflocatie

In het oostelijk gedeelte van het olieveld te Schoonebeek liggen vijf buiten gebruik zijnde NAM-oliewinlocaties, die worden gekenmerkt door een relatief ver verspreide grondwaterverontreiniging met vluchtige alifatische en aromatische koolwaterstoffen, afkomstig van aardgascondensaat. De oliewinlocaties zijn omstreeks 1950 in gebruik gesteld. De geohydrologische opbouw van de locatie Schoonebeek 107 is als volgt: tot circa 5 m-mv bevindt zich een dun freatisch watervoerend pakket, bestaande uit matig doorlatende fijne zanden (k-waarde 0,5 - 2 m/d). Aan de bovenzijde is dit pakket van nature afgedekt door een holocene veenlaag. Deze is echter in het gebied grotendeels ontgraven. Aan de onderzijde wordt het eerste watervoerende pakket afgesloten met een keileemlaag van circa 2 m dikte. Daaronder bevindt zich een tweede watervoerend pakket van afwisselende samenstelling en doorlatendheid (k-waarde 0,5 - 5 m/d), afgesloten op circa 23 m-mv door een keileemlaag. Hieronder bevindt zich een derde watervoerend pakket, waarin echter geen verontreiniging is aangetoond.

Vanaf de voormalige oliewinlocatie bevindt zich in het eerste en tweede watervoerende pakket tot circa 150 m respectievelijk 190 m stroomafwaarts een verontreinigingspluim in het grondwater. De verontreiniging strekt zich uit tot een diepte van 23 m-mv. De gehalten totaal vluchtige alifatische en aromatische koolwaterstoffen dalen in stroomafwaartse richting van circa 2.000 mg/l in

de kern tot de streefwaarde in de periferie. Benzeen is overheersend aanwezig. De verontreinigingspluim bevindt zich in agrarisch gebied, nabij en deels onder het erf van een boerderij.

Het proefgebied is gelegen binnen de verontreinigingspluim en heeft een oppervlakte van circa 13,5 m² waarin 10 peilbuizen staan. In run 1 zijn hiervan 7 peilbuizen bemonsterd. In run 2 zijn 4 peilbuizen bemonsterd, waarvan 2 peilbuizen vlak voor de start van run zijn bijgeplaatst. De situering van de peilbuizen is in bijlage K weergegeven.

Rond het injectiefilter wordt een bolvormige pluim gecreëerd van circa 30 m³ door met zuurstof en sulfaat verrijkt water te injecteren. Hiervoor moet ongeveer 10 m³ water worden geïnjecteerd. Tijdens het aanbrengen van de pluim wordt het aanwezige water verdrongen en vervangen door 'schoon' water. Dit betekent dat de benzeenconcentratie sterk zal dalen. Na het stopzetten van de onttrekking zal de benzeenconcentratie weer stijgen naar een nieuw evenwicht, doordat aan het bodemcomplex gesorbeerde benzeen vrijkomt. In aanwezigheid van een geringe hoeveelheid zuurstof kan partiële oxidatie van benzeen plaatsvinden.

Bewijsvoering

Tijdens de stimulatieproef kunnen de volgende processen zich afspelen:

1. desorptie van aan het bodemcomplex gehechte benzeen;
2. oxidatie van humuszuren en gereduceerd ijzer (Fe(II));
3. volledige oxidatie van een deel van het desorberend benzeen met behulp van de zuurstof in de aangebrachte pluim;
4. initiële/partiële oxidatie van een deel van het desorberend benzeen, waarna verdere afbraak van de gevormde intermediairen langs anaërobe weg verloopt.

Ad 1.

Het eerste proces, desorptie, leidt ertoe dat de benzeenconcentratie zich na het aanbrengen van de pluim geheel of grotendeels zal herstellen. Indien gelijktijdig met de desorptie afbraak van benzeen plaatsvindt, zal het herstel van de evenwichtsconcentratie langzamer verlopen dan wanneer het benzeen onaangeroerd blijft.

Ad 2.

Het is niet uitgesloten dat de aanwezigheid van humuszuren en gereduceerd ijzer (Fe(II)) in het bodempakket storend zal werken. Bij proeven met ozon in het veld te Schoonebeek is aangetoond dat deze componenten worden geoxideerd, waarna de aan de humuszuren gesorbeerde verontreinigingscomponenten vrijkomen. Dit heeft in voorkomende gevallen geleid tot een sterke stijging van de concentraties van deze componenten.

Ad 3.

Bij volledige oxidatie van benzeen geldt een massaverhouding van zuurstof en benzeen van ongeveer 3 : 1, dat wil zeggen dat 3 mg zuurstof nodig is om 1 mg benzeen volledig te oxideren tot de eindproducten kooldioxide en water. Het ligt voor de hand dat bij partiële oxidatie minder zuurstof nodig is om eenzelfde hoeveelheid benzeen te verwijderen. Anders gezegd: met dezelfde hoeveelheid zuurstof zal een grotere afname van de benzeenconcentratie te zien zijn.

Ad 4.

Voor initiële oxidatie van benzeen tot de eerste afbraakproducten (catechol of fenol) bedraagt de massaverhouding respectievelijk 1 : 0,4 en 1 : 0,2.

Voor de stimulatieproef zijn de volgende scenario's denkbaar:

1. Alle zuurstof wordt verbruikt voor de oxidatie van humuszuren. In dit geval zal geen afname van de benzeenconcentratie worden waargenomen, eerder een toename.
2. Een deel van de zuurstof wordt verbruikt voor de oxidatie van humuszuren, een deel voor de oxidatie van benzeen. Afhankelijk van de hoeveelheden benzeen die vrijkomen respectievelijk worden afgebroken, zal de benzeenconcentratie toenemen, gelijkblijven of afnemen.

Indien het eerste scenario zich voordoet, ligt de oplossing voor de hand: doorgaan met het toedienen van zuurstof totdat deze beschikbaar komt voor de afbraak van benzeen. Waarschijnlijk zal er echter geen sprake zijn van een abrupte omslag van oxidatie van humuszuren naar oxidatie van benzeen.

Er zal eerder een geleidelijke verschuiving optreden van het ene mechanisme naar het andere, zodat het tweede scenario in beeld komt. Dit is het meest lastige scenario, omdat hierbij geen eenduidige relatie te leggen zal zijn tussen het verloop van de concentraties van zuurstof en benzeen. Het bewijs voor het optreden van partiële oxidatie van benzeen kan worden geleverd door:

- de aanwezigheid van intermediairen aan te tonen (catecholen, fenolen en benzoaat);
- aan te tonen dat tegelijkertijd sulfaat wordt verbruikt.

Op basis van het bovenstaande is gekozen voor de volgende indeling van de proef:

1. referentierun: vaststellen van de concentratiecurve van benzeen bij één keer doorspoelen van het pakket onder anaërobe condities;
2. herstelperiode: herstellen van de oorspronkelijke uitgangssituatie;
3. stimulatierun: vaststellen van de concentratiecurve van benzeen bij één keer doorspoelen van het pakket met zuurstof- en sulfaathoudend water, waarbij tevens wordt gemonitord op intermediairen.

2.3.2 *Materialen en methoden*

Run 1 (referentie)

Doelstelling

Het doel van deze eerste run is om onder de heersende anaërobe condities de herstelcurve van benzeen te bepalen na één keer doorspoelen van het pakket.

Werkwijze

- Bereiding van het injectiewater
 - In een afsluitbare container is totaal 10 m³ leidingwater gepompt.
 - Aan het water wordt 250 gram kaliumbromide en 500 gram natriumsulfaat toegevoegd.
 - Het water wordt met behulp van stikstof zo anaeroob mogelijk gemaakt. De stikstof wordt aangeleverd in flessen en moet via beluchtingsschotels worden toegediend.
 - In de gewenste eindtoestand worden in het leidingwater de volgende concentraties aangetroffen:
 - sulfaat: circa 30 mg/l;
 - bromide: circa 15 mg/l;
 - zuurstof: maximaal 0,2 mg/l.
- Injectie

Het water wordt geïnjecteerd in peilbuis M2 met een snelheid van 1 m³ per uur. De totale duur van de injectie is dan 10 uur.

- Monitoring

1. De uitgangskonzentraties van BTEX, sulfaat en bromide in het grondwater worden vastgesteld. Verder wordt het grondwatermonster uit peilbuis M2 op de aanwezigheid van intermediären (fenolen, catecholen en benzoaten) gecontroleerd.
2. De zuurstofconcentratie in het leidingwater wordt voor de injectie door middel van in-line meting gevolgd gedurende het doorspoelen met stikstof.
3. Voorafgaand aan de injectie wordt een monster genomen van het leidingwater voor de analyse op sulfaat en bromide.
4. Na de injectie van het leidingwater worden uit de peilbuizen M1, M2, M3, M4, M7 en O1 500 monsters genomen van het grondwater. Genoemde peilbuizen bevinden zich rondom peilbuis M2 binnen een straal van 2,5 m. Tijdens de monsterneming worden de pH, Ec, redoxpotentiaal en zuurstofconcentratie in-line gemeten. De monsters worden in het laboratorium van IWACO geanalyseerd op BTEX, bromide en sulfaat.
5. Stap 4 wordt dagelijks herhaald gedurende ten minste twee weken. Er worden alleen monsters genomen op weekdagen. Indien na twee weken geen bevredigende resultaten zijn gevonden, wordt de monitoring met maximaal een week verlengd.
6. Het laatste grondwatermonster uit peilbuis M2 wordt nogmaals onderzocht op de aanwezigheid van intermediären.

Resultaat

Een kwalitatieve weergave van het te verwachten concentratieverloop van benzeen is in figuur 18 weergegeven.

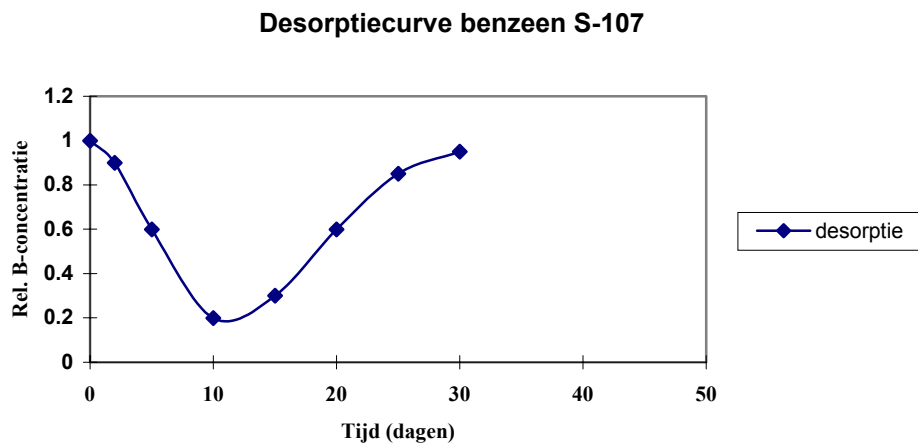


Fig. 18. Mogelijk verloop van de benzeenconcentratie in het geïnjecteerde water op de pilotlocatie NAM S-107

Herstelperiode

Doelstelling

Het doel van deze periode is de situatie van vóór run 1 zoveel mogelijk te herstellen.

Werkwijze

1. Uit peilbuis M2 wordt maximaal 30 m³ water onttrokken met behulp van een tijdelijk aan te brengen onttrekking. Het water zal worden geloosd op een container en worden afgevoerd naar de RWZI te Coevorden.
2. Na afloop van de onttrekking worden uit de peilbuizen die ook in run 1 zijn bemonsterd (zie aldaar) grondwatermonsters genomen. De monsters worden geanalyseerd op BTEX en bromide.

3. Stap 2 wordt herhaald na 5 en na 10 dagen. Op basis van de analyseresultaten na 10 dagen wordt eventueel besloten de herstelperiode met maximaal een week te verlengen.

Resultaat

Het directe resultaat van de onttrekking is het verwijderen van het ingebrachte water en daarmee het intrekken van verontreinigd omgevingswater in het proefgebied. Dit vertaalt zich in een afname van de bromideconcentraties tot nabij de achtergrondconcentratie. Het effect op de benzeenconcentratie hangt af van de concentratie op het moment dat run 1 wordt beëindigd.

Run 2 (stimulatie)

Doelstelling

Het doel van deze stap is te bewerkstelligen dat benzeen initieel (partieel) wordt geoxideerd tot de eerste intermediairen en dat deze onder anaërobe condities verder worden afgebroken.

Werkwijze

- Bereiding van het injectiewater

Na overleg met de consortiumpartners is besloten om bij *run 2* schoon grondwater uit monitoringsfilter 420-1 (filterstelling van 10 tot 12 m-mv) te halen. Deze peilbuis ligt redelijk ver buiten de verontreinigingsvlek op circa 60 m afstand van het proefgebied. Kraanwater heeft een lagere ionensterkte en kan daardoor een zoutoplossend effect hebben. Dit kan de te bestuderen processen mogelijk beïnvloeden.

- In een afsluitbare container wordt 10 m³ grondwater afkomstig van monitoringsfilter 420-1 gepompt.
- Aan het water wordt 250 gram kaliumbromide en 500 gram natriumsulfaat toegevoegd.
- Het water wordt belucht tot verzadiging met zuurstof optreedt (circa 10 mg/l), daarna wordt het water geflusht met stikstof om de vereiste zuurstofconcentratie te bereiken.
- In de gewenste eindtoestand worden in het injectiewater de volgende concentraties aangetroffen:
 - sulfaat: circa 30 mg/l;
 - bromide: circa 15mg/l;
 - zuurstof: 1,8 à 2,2 mg/l.

Voor deze concentratie zuurstof is gekozen door de resultaten van het onderzoek van TNO uit fase 1.1 [CUR/NOBIS, 1997] te interpreteren. Er is gevonden dat de geïnjecteerde zuurstof waarschijnlijk voor 90 % door andere oxidatieprocessen dan biochemische oxidatie van benzeen wordt verbruikt.

- Injectie

Het water wordt geïnjecteerd in peilbuis M2 met een snelheid van 1 m³ per uur. De totale duur van de injectie is dan 10 uur.

- Monitoring

1. De uitgangskoncentraties van BTEX, sulfaat en bromide in het grondwater worden vastgesteld, voorzover nog niet voldoende bekend. Verder wordt het grondwater uit peilbuis M2 gecontroleerd op de aanwezigheid van intermediairen.
2. De zuurstofconcentratie wordt door middel van in-line meting gevolgd gedurende het doorspoelen met stikstof.
3. Voorafgaand aan de injectie wordt een monster genomen voor de analyse op sulfaat en bromide.
4. Na de injectie worden uit de peilbuizen M1, M2, M3, M4, M7 en O1 500 monsters genomen van het grondwater. Genoemde peilbuizen bevinden zich rondom peilbuis M2 binnen een straal van 2,5 m. Tijdens de monsterneming worden de pH, Ec, redoxpotentiaal en zuurstofconcentratie in-line gemeten. De monsters worden in het laboratorium van IWACO geanalyseerd op BTEX, bromide en sulfaat.

5. Stap 4 wordt dagelijks herhaald gedurende ten minste twee weken. Er worden alleen monsters genomen op wekdagen. Indien na twee weken geen bevredigende resultaten zijn gevonden, wordt de monitoring met maximaal een week verlengd.
6. Per dag wordt één grondwatermonster onderzocht op intermediairen. Er wordt derhalve gerouleerd tussen de peilbuizen. In twee weken worden op deze wijze 10 analyses uitgevoerd. Als wordt besloten de meetperiode met een week te verlengen, zullen 5 extra analyses worden uitgevoerd.

Resultaat

Het verloop van de benzeen-, zuurstof-, sulfaat- en bromideconcentraties wordt gevolgd. Zonder storende effecten van humuszuren mag worden verwacht dat de benzeenconcentratie na het stopzetten van de onttrekkingsbronnen mogelijk langzamer zal stijgen dan onder zuurstofarme condities, omdat afbraak optreedt. Dit is weergegeven in figuur 19. Als de beschikbare zuurstof wordt gebruikt voor de volledige oxidatie van benzeen, zal de concentratiecurve weinig afwijken van de referentiecurve. Er kan maar een kleine hoeveelheid benzeen worden afgebroken, voordat alle zuurstof is verbruikt. Dit betekent dat de benzeenconcentratie aanvankelijk wat achterblijft, maar al snel parallel aan de desorptiecurve zal lopen. In het geval van partiële oxidatie kan met de beschikbare zuurstof veel meer benzeen worden geoxideerd. De helling van de concentratiecurve zal dan ook duidelijk kleiner zijn dan die van de desorptiecurve. De aanwezigheid van humuszuren kan dit plaatje verstoren. Daarom zullen tijdens dit deel van de stimulatierun ook de concentraties van catecholen, fenolen en benzoaat worden gevolgd.

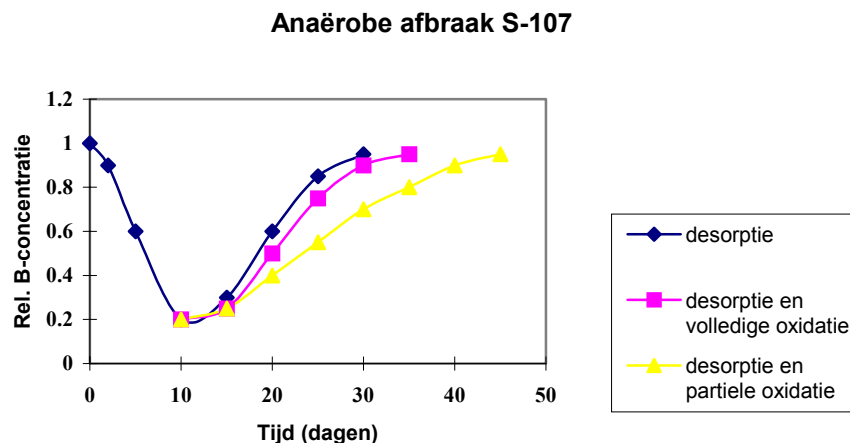


Fig. 19. Mogelijk verloop van de benzeenconcentratie in het geïnjecteerde water in de gestimuleerde run op de pilotlocatie NAM S-107.

2.3.3 Resultaten

Startbemonstering

In tabel 3 zijn de aanvangsconcentraties weergegeven die op 23/08/1999 in het grondwater uit de peilbuizen zijn vastgesteld. De aanvangsconcentraties van de peilbuizen M9 en M10 zijn echter gemeten op 13/10/1999 (na de herstelperiode).

In tabel 4 is de samenstelling van het geïnjecteerde water weergegeven.

Tabel 3. Aanvangsconcentraties van de te monitoren parameters in het grondwater van pilotlocatie NAM S-107 (in µg/l, tenzij anders aangegeven).

peilbuisnummer	M1	M2	M3	M4	M7	M9	M10	O1	500
diepte (m-mv)	12 - 14	12 - 14	12 - 14	12 - 14	12 - 14	12 - 14	12 - 14	11 - 14	11 - 12
BTEX (totaal)	550	1.100	110	560	200	1.000	1.900	1.400	110
benzeen	410	850	77	460	150	650	1.400	1.200	99
tolueen	1,4	0,6	0,4	0,3	0,5	0,2	0,4	0,5	0,4
ethylbenzeen	55	90	9,7	75	11	160	150	48	1
xylenen	81	200	20	25	40	200	390	140	14
bromide (mg/l)	0,91	1,1	1,0	1,1	0,91	4,6	1	0,41	0,32
sulfaat (mg/l)	1,1	0,39	< 0,10	20	0,11	20	3,2	0,22	4,1
redox (mV)	- 6	- 166	- 12	0	- 27	58	86	- 3	- 5
Ec (µS/cm)	1.050	444	1.086	1.209	945	831	757	618	620
pH	6,44	7,22	6,32	6,34	6,45	6,32	6,38	6,22	6,23
fenolindex		12							
catecholen		< 30							
benzoëzuur-derivaten		28							

Tabel 4. Samenstelling van het geïnjecteerde water (in µg/l, tenzij anders aangegeven).

samenstelling	run 1 (leidingwater)	run 2 (grondwater 420-1)
sulfaat (mg/l)	67	89
bromide (mg/l)	17	8,2
zuurstof (mg/l)	< 0,2	2,2
benzeen	-	< 0,2
tolueen	-	< 0,2
ethylbenzeen	-	< 0,2
xylenen	-	< 0,2

Run 1 (referentie)

Verloop van de tracerconcentratie (bromide) en sulfaatconcentratie

Het verloop van de tracer- (bromideconcentratie, zie fig. 20) en van de sulfaatconcentratie is een indicatie voor de verspreiding van het geïnjecteerde water in de bodem van de pilotlocatie. Vooraf is bepaald dat de dichtstbijzijnde monitoringsfilters aan de rand van het injectiegebied van injectiefilter/peilbuis M2 zouden liggen. Dit is afhankelijk van hoe het injectiewater zich verspreidt vanaf het injectiepunt: als 'bol' of als 'sigaar'.

Uit figuur 20 blijkt dat in de dichtstbijzijnde filters M3 en M7 geen verhoging (of doorbraak) van de bromideconcentratie is gemeten. Een vergelijkbaar beeld is voor sulfaat gevonden (zie de meetresultaten van sulfaat run 1 in bijlage L). Dit houdt in dat de processen, die zich mogelijk binnen het injectiegebied afspelen, niet tijdens de periode van de proef van 2 maanden te volgen zijn met de bestaande peilbuizen. In figuur 21 is dit schematisch weergegeven.

Bij een bolvormig injectielichaam is de straal van de bol 1,3 m. Injectiefilter M3 bevindt zich op 1,8 m afstand van injectiefilter M2. Ook de grondwaterstroming is blijkbaar onvoldoende om een sigaarvormig injectielichaam te bewerkstelligen. Voor de gestimuleerde run is daarom besloten om extra peilbuizen bij te plaatsen, M9 en M10, op 0,8 m van injectiefilter M2.

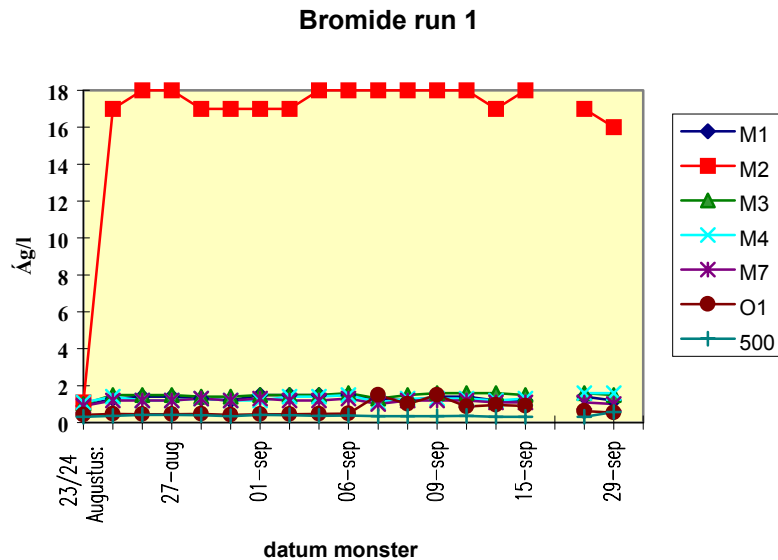


Fig. 20. Verloop van de tracerconcentraties in de peilbuizen van de pilotlocatie.

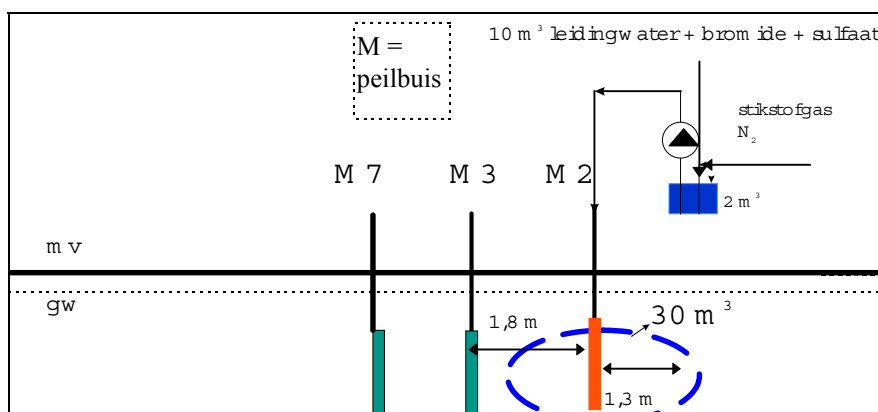


Fig. 21. Situatie van het injectiefilter M2 ten opzichte van de andere monitoringsfilters in run 1 van de pilotlocatie.

Ec, pH, redox en zuurstof

Van deze parameters is de redoxpotentiaal de belangrijkste parameter in verband met het optreden van sulfaatreductie. De redox geeft een geringe variatie te zien maar is inmiddels hoger dan 0 mV. Een redoxpotentiaal rondom 0 mV zit in het gebied waar zowel sulfaatreducerende als ijzerreducerende processen kunnen optreden. Over de pH en Ec valt op te merken dat deze in geen van de peilbuizen noemenswaardig veranderd zijn door de injectie. Zuurstof is in geen enkele monitoringsfilter aangetroffen.

BTEX

Maatgevend voor de proef is in feite het benzeengehalte in injectiefilter M2. Bij het verloop valt het volgende op te merken:

- De verwachte daling en vervolgens de stijging van het benzeengehalte tot circa 90 % van de beginconcentratie is niet gevonden. Er is bij de schatting van de desorptie van benzeen (zie fig. 18) een te hoge sorptiecoëfficiënt voor benzeen verondersteld. In feite is er in injectiefilter M2 alleen verdringing van verontreinigd water door schoon injectiewater te zien.

- De concentratie aan benzeen fluctueert aanzienlijk, hetgeen moeilijk verklaarbaar is (zie fig. 22).

Als we het tracerverloop hierbij betrekken, kan deze fluctuatie zeker niet worden veroorzaakt door menging met het omgevingswater, omdat de bromideconcentratie zeer stabiel blijft in dezelfde monsters. Een en ander lijkt een optelsom van desorptie, afbraak en spreiding door meetfouten in de benzeenconcentratie (zie fig. 22a en b).

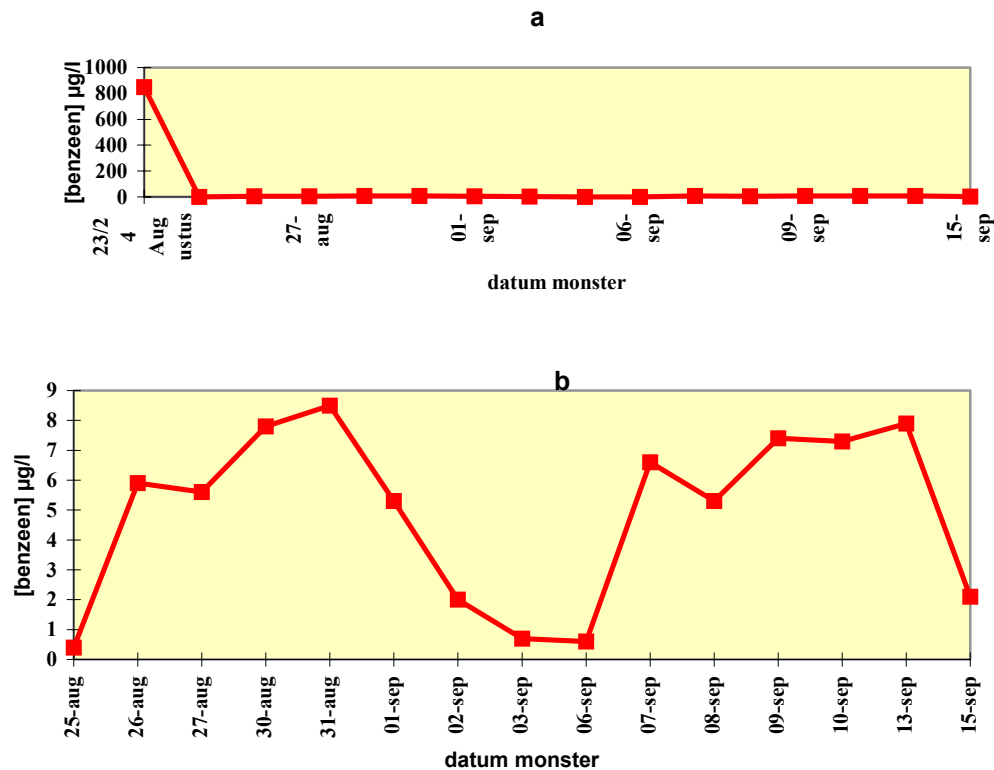


Fig. 22. Verloop van de benzeenconcentratie in injectiefilter/peilbuis M2 van de pilotlocatie.
 a: Benzeenconcentraties, inclusief de nul-situatie.
 b: Benzeenconcentraties exclusief de nulconcentratie na de injectie.

De laatste week is na de stabilisatie toch weer een sterke daling van de benzeenconcentratie zichtbaar. Als de lage waarden als meetfouten worden gezien, is er een maximale eindconcentratie te bepalen, deze bedraagt 8 µg/l. Deze waarde betekent dat er veel minder benzeen (circa 1 %) aan de vaste fase wordt geadsorbeerd dan eerder is aangenomen. Voor de injectie is er 850 µg/l benzeen aanwezig. In feite is een en ander door verdringing te verklaren.

Anaërobe afbraakproducten van BTEX

Er zijn afbraakproducten (benzoëzuurderivaten en fenolen) van BTEX-componenten in het grondwater aangetroffen, ook voordat er is geïnjecteerd (nulbemonstering). Dit is mogelijk een indicatie dat er intrinsieke biodegradatie plaatsvindt van BTEX.

Als indicatie om de intrinsieke afbraak van BTEX te kwantificeren, is het verloop van de gemiddelde concentraties van benzeen, ethylbenzeen en de xylenen van alle peilbuizen op de pilotlocatie bepaald.

Deze zijn grafisch weergegeven in figuur 23. Toluëen is niet weergegeven, aangezien de concentratie van deze verbinding in het grondwater van de pilotlocatie verwaarloosbaar is (zie bijlage L voor de gedetailleerde meetresultaten van toluëen). Mogelijk is toluëen reeds volledig afgebroken door intrinsieke biodegradatie, hetgeen in overeenstemming is met eerdere bevindingen [CUR/NOBIS, 1997]. Uit figuur 23 is geen significante afname van de benzeen-, xylenen- en ethylbenzeenconcentratie af te leiden. Binnen de tijdsduur van de pilot (circa 5 maanden) is de intrinsieke afbraak van deze verbindingen niet uit de afname van de gemiddelde concentratie af te leiden.

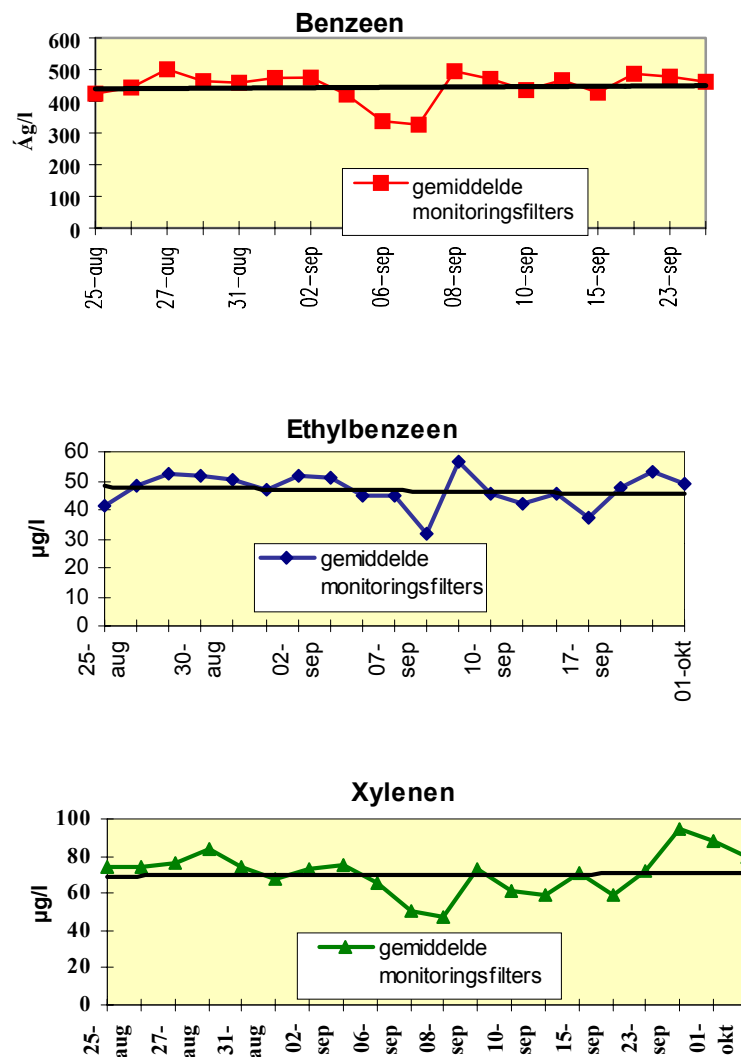


Fig. 23. Verloop van de gemiddelde benzeen-, ethylbenzeen- en xylenenconcentraties in het grondwater op de pilotlocatie.

Run 2 (stimulatie)

Na run 2 is besloten om twee extra monitoringsfilters binnen de invloedsstraal van het injectiepunt M2 te plaatsen (1,5 m). De situering van deze peilbuizen is weergegeven in figuur 24.

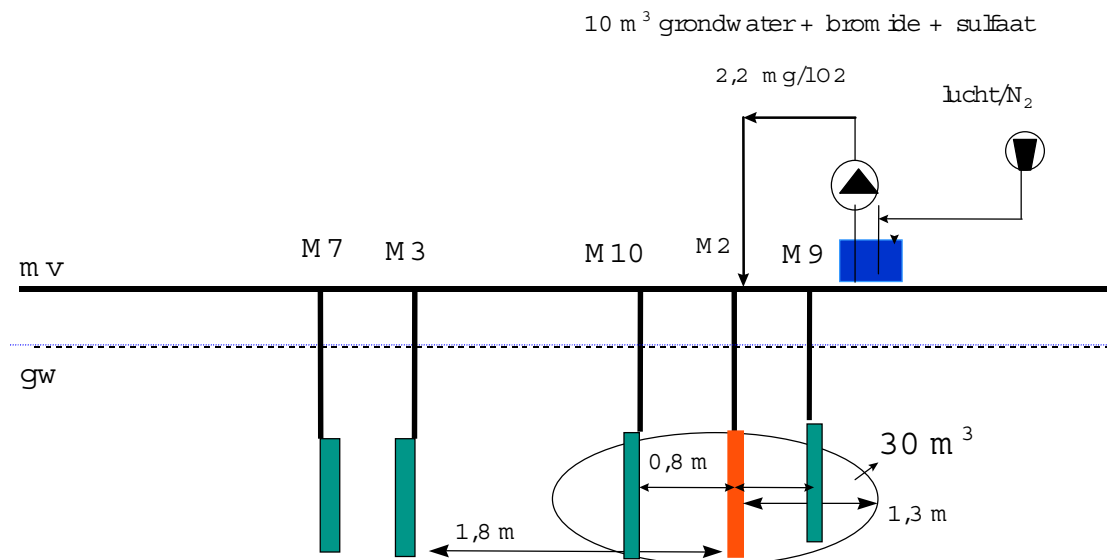


Fig. 24. Situering van de bijgeplaatste peilbuizen M9 en M10 op de pilotlocatie.

Verloop van de tracerconcentratie (bromide) en sulfaatconcentratie

Het verloop van de bromideconcentratie tijdens run 2 is weergegeven in figuur 25.

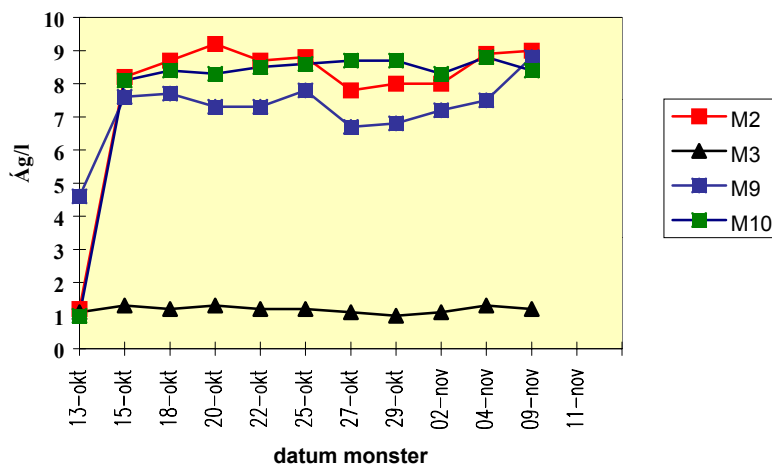


Fig. 25. Verloop van de bromideconcentratie in de peilbuizen van run 2.

De peilbuizen M9 en M10 laten een vergelijkbaar verloop zien als het injectiefilter M2. De bromideconcentratie is na de injectie direct even hoog als in het geïnjecteerde water. Voor sulfaat wordt een vergelijkbaar verloop gevonden (zie hiervoor de meetresultaten in bijlage L). Hieruit is geconcludeerd dat de extra peilbuizen in de berekende invloedsstraal staan van 1,3 m. De eventueel optredende processen in het grondwater als gevolg van de injectie van met zuurstof verrijkt water, kunnen door monitoring van deze peilbuizen goed worden gevolgd.

Redox en zuurstof

Redox

De redox blijkt in alle peilbuizen > 0 mV te zijn geweest. Dit is niet optimaal voor sulfaatreductie, maar dit proces kan bij deze redox toch optreden. Het verloop van de redox in de peilbuizen tijdens run 2 is weergegeven in tabel 5.

Tabel 5. Verloop van de redox in de peilbuizen tijdens run 2.

redox (mV)	13 oktober	20 oktober	25 oktober	2 november	11 november
M2	85	82	126	61	97
M3	75	68	84	76	59
M9	58	92	47	86	51
M10	86	142	73	147	69

Zuurstof

De zuurstof is direct na de injectie in de peilbuizen M2, M9 en M10 niet meer terug te vinden. Gecombineerd met de waargenomen ijzerneerslag in de monsters van de peilbuizen M9 en M10 blijkt dat er een zeer snelle consumptie door ijzer, en waarschijnlijk ook door andere componenten, heeft plaatsgevonden. De vraag is wat de beschikbaarheid van de zuurstof voor benzeenoxidatie is geweest. Hierbij geldt dat de zuurstof ook direct kan worden benut voor biochemische oxidatie van benzeen en theoretisch een vergelijkbaar verbruik oplevert als ijzeroxidatie. Het verloop van het zuurstofgehalte in de peilbuizen tijdens run 2 is weergegeven in tabel 6.

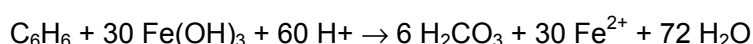
Tabel 6. Verloop van het zuurstofgehalte in de peilbuizen tijdens run 2.

O ₂ (mg/l)	13 oktober	20 oktober	25 oktober	2 november	11 november
M2	2,2 ¹ /0	0	0	0	0
M3	0	0	0	0	0
M9	0	0	0	0	0
M10	0	0	0	0	0

¹ zuurstofgehalte van het injectiewater

Aan de hand van de gevormde ijzeroxiden is *mogelijk* door de zuurstofinbreng een reservoir van ijzer(III) als elektronenacceptor voor biodegradatie opgebouwd.

Uit 2 mg/l zuurstof is de hoeveelheid ijzer(III), die maximaal kan worden gevormd door oxidatie van ijzer(II) 275 µmol/l. Vervolgens kan worden berekend hoeveel benzeen hiermee wordt gereduceerd met behulp van de volgende bruto reactievergelijking:



Uit 275 µmol ijzer(III) kan theoretisch 715 µg/l benzeen worden gereduceerd. Dit zou voldoende zijn om het aanwezige benzeen plus de overige BTEX-verbindingen te reduceren. Het is echter waarschijnlijk dat er competitie om de zuurstof zal optreden met andere gereduceerde verbindingen in de bodem. De hoeveelheid werkelijk beschikbare ijzerhydroxide zal lager zijn. Gezien de ontbrekende massabalans over de verschillende componenten blijft de ijzerreductie *speculatief*.

BTEX

Het oorspronkelijk meetprogramma liep tot begin november 1999. Om een mogelijk effect van de zuurstofinjectie op de biodegradatie van BTEX beter zichtbaar te krijgen is besloten om nog twee extra bemonsteringen uit te voeren; deze zijn respectievelijk eind december 1999 en in januari 2000 uitgevoerd.

Het verloop van de benzeenconcentraties tijdens run 2 is weergegeven in figuur 26. In de peilbuizen M2 en M3 wordt na 5 maanden een stijgende trend gevonden, terwijl in de peilbuizen M9 en M10 een duidelijk daling van het benzeengehalte wordt gezien. De stijging van de benzeen-

concentratie kan door een zeer trage desorptie worden veroorzaakt. De daling van de benzeenconcentratie bedraagt in de peilbuizen M9 en M10 circa 60 $\mu\text{g/l}$ en lijkt zich niet door te zetten sinds de bemonstering van december 1999.

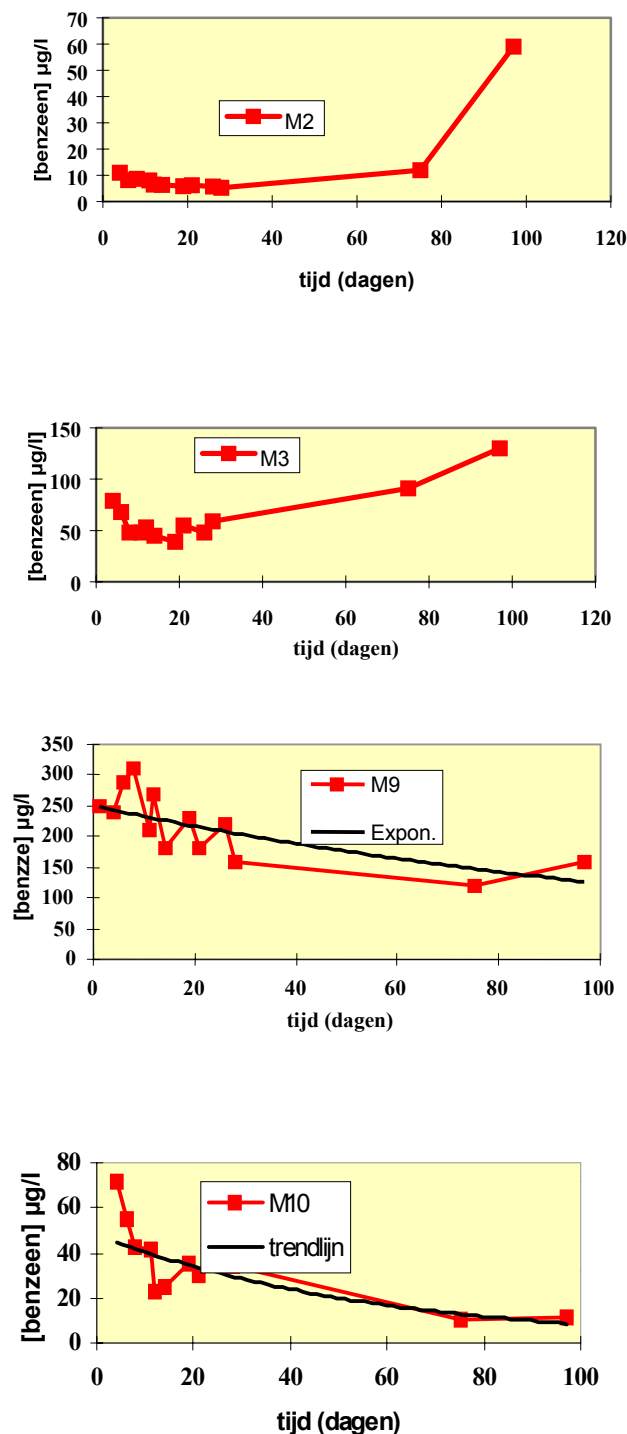


Fig. 26. Verloop van de benzeenconcentraties in peilbuis M2, M3, M9 en M10 tijdens run 2.

Als deze afbraak op het conto zou komen van de sulfaatreductie zou de daling aan sulfaat circa 250 $\mu\text{g/l}$ moeten bedragen. Dit is echter niet uit een parallel verlopende daling van de sulfaatconcentraties in de peilbuizen M9 en M10 af te leiden (zie bijlage L). Mogelijk is de daling van de benzeenconcentratie toe te schrijven aan reductie van ijzer(III), dat gevormd is door de injectie

van zuurstofrijk water. De daling van de benzeenconcentratie bedraagt circa 10 µg/l voor peilbuis M9 en 30 µg/l voor peilbuis M10. Voor de xylenen en ethylbenzeen is een vergelijkbaar verloop te zien als voor benzeen in de peilbuizen M9 en M10 (zie fig. 27 en 28).

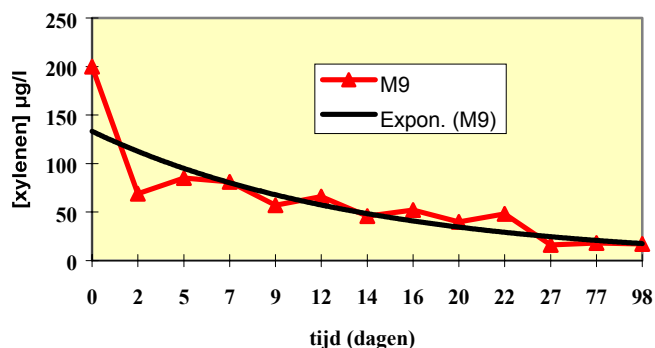


Fig. 27. Verloop van de xylenenconcentratie in peilbuis M9 tijdens run 2.

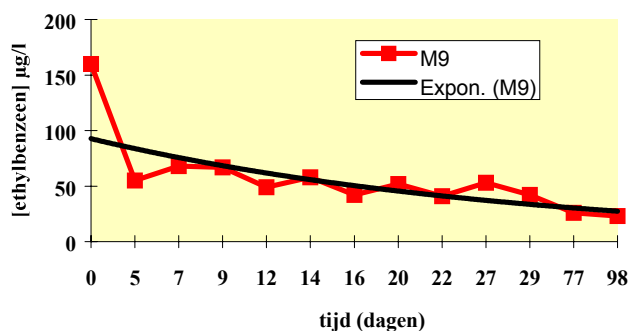


Fig. 28. Verloop van de ethylbenzeenconcentratie in peilbuis M9 tijdens run 2.

De daling van de BTEX-concentratie (na injectie) in peilbuis M9 bedraagt tijdens run 2 maximaal 200 µg/l. Deze afname zal een combinatie zijn van aërobe en anaërobe afbraakprocessen. Initiële oxidatie van benzeen zal hebben plaatsgevonden, maar de toegevoegde hoeveelheid zuurstof zal ook gebruikt zijn voor andere omzettingsreacties, bijvoorbeeld de vorming van ijzer(III). Eerder is berekend dat de geïnjecteerde hoeveelheid zuurstof een hoeveelheid ijzer(III) kan vormen waarmee circa 760 µg/l benzeen is te reduceren. De daling van de BTEX-concentratie in het injectiegebied M9 en M10 is in eerste instantie te verklaren uit verdringing door schoon injectiewater. De daling na de verdringingsperiode is mogelijk het gevolg van biodegradatie van BTEX door directe biochemische oxidatie met zuurstof en door reductie van ijzer(III). Dat niet alle BTEX is afgebroken, is te verklaren uit het gebruik van zuurstof door andere gereduceerde verbindingen dan ijzer(II).

2.3.4 Discussie over de locatie Schoonebeek 107

- Er is in *run 1* (referentierun) geen biodegradatie van benzeen in de monitoringsfilters aangetoond. Het optreden van intrinsieke biodegradatie is niet aangetoond.
- Het doel van de pilotproef was om aan te tonen dat anaërobe benzeenafbraak onder sulfaat-reducerende omstandigheden wordt gestimuleerd door een 'spoor' zuurstof. Door toevoeging van zuurstof aan sulfaathoudend grondwater daalt de benzeenconcentratie. Hierbij is niet duidelijk of sulfaatreductie een rol heeft gespeeld.

- De geïnjecteerde zuurstof wordt mogelijk gebruikt voor oxidatie van Fe(II) naar Fe(III). Fe(III)-vorming is waargenomen in de watermonsters direct na de start van de gestimuleerde veldproef. Mogelijk is de gevormde Fe(III) de elektronenacceptor voor benzeenafbraak; uit de verschillen tussen een monitoringsfilter in het door zuurstof/ijzer(III) beïnvloede gebied (M9) en een filter in het niet-beïnvloede gebied (M3) is een stimulerend effect van ijzer(III) en/of zuurstof op de benzeenafbraak aannemelijk te maken. Een 'hard' bewijs in de vorm van een sluitende massabalans voor benzeen is echter niet te geven. Verdringing door schoon water is daarom de meest voor de hand liggende verklaring voor de fluctuaties van de benzeenconcentraties tijdens de gestimuleerde run.
- Een mogelijk stimulerend effect van sulfaat, zoals in laboratoriumproeven waargenomen, is niet aangetoond. Vorming van ijzer(III) en benzeenafbraak door beperkte aëratie, gevolgd door anaërobe benzeenafbraak met het gevormde ijzer(III), is een methode die een praktische waarde kan hebben. De tijdens de proef gehanteerde werkwijze voor zuurstofdosing is goed te vertalen naar de praktijkschaal. Of deze techniek ook daadwerkelijk haalbaar is, zal verder moeten worden bekeken in een langdurend experiment om de haalbaarheid met voldoende data te kunnen onderbouwen.

HOOFDSTUK 3

ISOTOPENFRACTIONERING

3.1 Inleiding

Dit hoofdstuk beschrijft de mogelijkheid van het aantonen van anaërobe afbraak van aromatische verontreinigingen met behulp van de zogenaamde componentspecifieke isotopenanalyse. De componentspecifieke isotopenanalyse (CSIA) is een nieuwe techniek en lijkt momenteel de enige beschikbare en in de praktijk toepasbare methode voor het aantonen van de anaërobe biodegradatie van ongesubstitueerde aromaten (benzeen en PAK).

Het doel van de isotopenstudie in dit NOBIS-PIT-project is een verkenning van de toepasbaarheid van de componentspecifieke isotopenanalyse voor het aantonen van het optreden van biologische afbraak van aromatische verontreinigingen in de bodem.

3.2 Theorie

Isotopen zijn elementen die hetzelfde atoomnummer hebben, maar een afwijkende atoommassa. Een atoomkern bestaat uit twee soorten deeltjes: protonen (positief geladen kerndeeltjes) en neutronen (neutrale kerndeeltjes). Het aantal protonen bepaalt welk element het betreft; het aantal neutronen bepaalt de isotoop van dat element. Zo heeft koolstof per definitie 6 protonen in de kern, maar kan het aantal neutronen uiteenlopen van 5 tot 8 zodat er vier isotopen van koolstof bestaan (^{11}C tot ^{14}C). Het totaal van protonen en neutronen bepaalt het molecuulgewicht.

Van alle koolstof die op aarde voorkomt bestaat bijna 99 % uit de koolstof-12 isotoop en circa 1,1 % uit de koolstof-13 isotoop. Omdat koolstof-13 (^{13}C) onder andere een groter molecuulgewicht heeft dan ^{12}C , gedraagt het zich in geringe mate anders dan ^{12}C bij verschillende fysische en biologische processen.

Recent wetenschappelijk onderzoek heeft aangetoond dat in de meeste gevallen de organismen die verantwoordelijk zijn voor de anaërobe afbraak van organische verontreinigingen een lichte voorkeur hebben voor de afbraak van ^{12}C , waardoor er dus tijdens de afbraak een geringe, maar significante aanrijking met de ^{13}C -isotoop optreedt. Dit geldt ook voor aromatische verontreinigingen [Meckenstock et al., 1999; Richnow et al., 2000; Sherwood Lollar et al., 1999] en voor gechloroerde koolwaterstoffen [Ertl et al., 1998; Heraty et al., 1999; Hunkeler et al., 1999]. Dit betekent dat wanneer er biodegradatie van deze verbindingen optreedt, de resterende verontreiniging (die dus nog niet is afgebroken) meer ^{13}C zal bevatten dan de uitgangsstof. Zo'n verschuiving van de isotopensamenstelling wordt fractionering genoemd.

Stabiele isotopengehalten worden meestal uitgedrukt met behulp van de δ -notatie, een maat voor de relatieve afwijking van het isotopengehalte van een stof ten opzichte van dat van een standaardmateriaal. De δ voor ^{13}C wordt gerelateerd aan een mariene kalksoort, PeeDee Belemniet (PDB), en is gedefinieerd als:

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{monster}}}{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{PDB}}} - 1 \right) \cdot 1000 \quad (\text{‰ PDB})$$

Een fractionerend proces kan worden beschreven met de onderstaande formule:

$$\frac{\delta_t - 1000}{\delta_0 - 1000} = \left(\frac{C_t}{C_0} \right)^{(1/\alpha - 1)}$$

waarbij C de concentratie weergeeft en de indices de tijdstippen $t = 0$ en t aanduiden. De factor α (-) wordt de kinetische fractioneringsfactor genoemd en kan worden gebruikt om een fractionerend proces te karakteriseren.

Verschillende natuurlijke koolstofhoudende materialen hebben ook verschillende ^{13}C -gehalten, zoals is weergegeven in figuur 29.

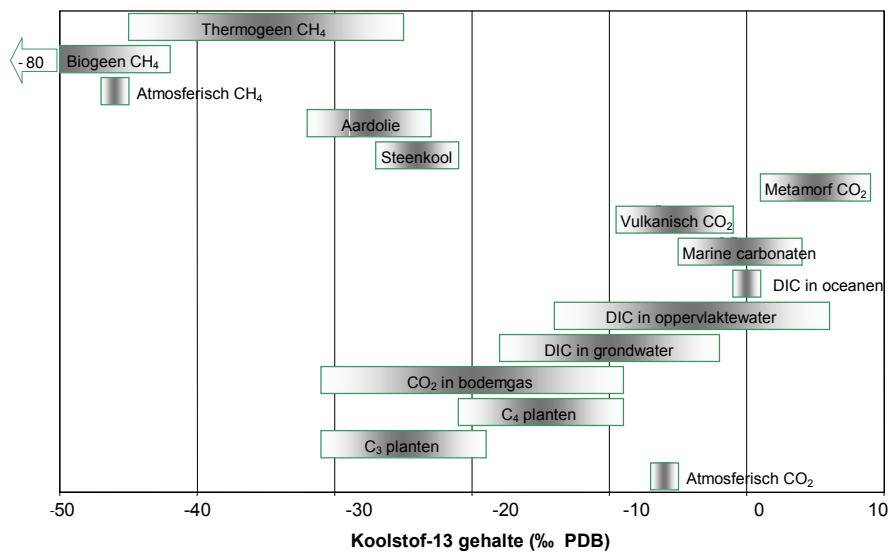


Fig. 29. Koolstof-13 gehalten van natuurlijke materialen.

Het bepalen van de stabiele isotopensamenstellingen gebeurt meestal door middel van isotopenratio massaspectrometrie (IRMS). Er kunnen globaal twee soorten isotopenanalyses worden onderscheiden:

1. Bij de standaardanalyse wordt vooraf al het te bepalen materiaal in één bepaalde vorm gebracht, waarvan dan de isotopensamenstelling wordt bepaald. Zo wordt bij de standaard koolstofisotopenanalyse al het koolstofhoudende materiaal geoxideerd tot CO_2 , waarvan vervolgens het ^{13}C -gehalte wordt bepaald. Het voordeel van deze methode is dat er tegen relatief lage kosten zeer gevoelige metingen kunnen worden gedaan; het nadeel is dat het 'overall' metingen betreft.
2. Met de componentspecifieke isotopenanalyse (CSIA) wordt de isotopensamenstelling van één specifieke verbinding bepaald. Hiertoe wordt voorafgaand aan de eigenlijke isotopenanalyse eerst een scheiding uitgevoerd. Zo wordt CSIA voor aromatische verontreinigingen uitgevoerd met behulp van GC/C/IRMS (Gas Chromatograph Combustion Isotope Ratio Mass Spectrometry), waarbij de scheiding wordt uitgevoerd met gaschromatografie. Het voordeel van deze methode is de specificiteit; de nadelen zijn de hoge detectielimiet (100 $\mu\text{g/l}$) en de kosten (commercieel tarief ca. f 700,-- per analyse).

Bij de anaëroabe afbraak van aromatische verbindingen worden in de (nog schaarse) literatuur waarden voor α van 1,0010 tot 1,0020 gevonden. Wat dit betekent voor de fractionering bij deze

afbraakprocessen is te zien in figuur 30, waarin de verschuiving van de $\delta^{13}\text{C}$ van het resterende substraat (zoals bijvoorbeeld een verontreiniging) is weergegeven als functie van het percentage afgebroken substraat. Een verschuiving van bijvoorbeeld 2 ‰ PDB kan bij een waarde van α tussen 1,0010 en 1,0020 dus veroorzaakt zijn door circa 65 tot 85 % afbraak.

Ook onder praktijkomstandigheden is het mogelijk fractionering bij de anaërobe afbraak van aromaten te meten. Een voorbeeld hiervan is gegeven in figuur 31, waarin de ^{13}C -fractionering van toluen tijdens de afbraak in een anaëroob kolomexperiment is weergegeven. Bij een toluenafbraak van circa 85 % wordt een fractionering van iets minder dan 3 ‰ PDB gevonden, hetgeen goed overeenkomt met de gegevens in figuur 30.

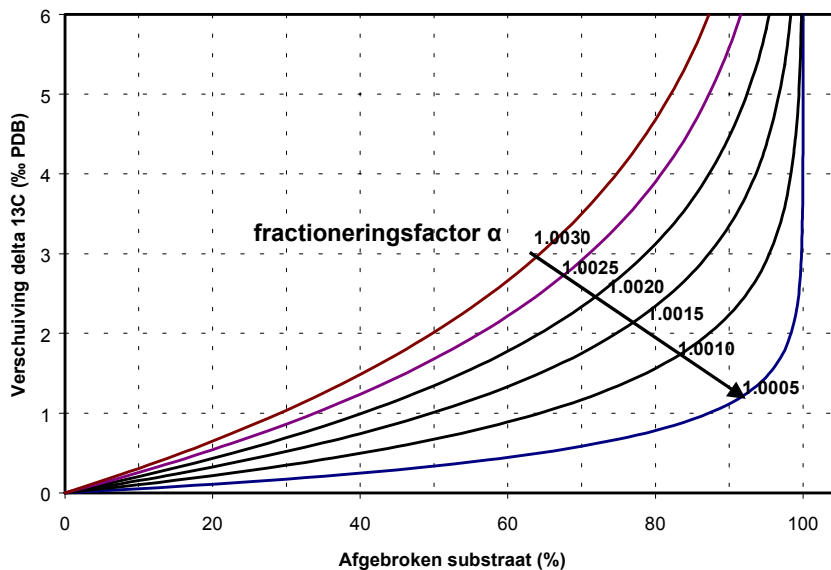


Fig. 30. Fractionering als functie van % afbraak bij verschillende waarden van α .

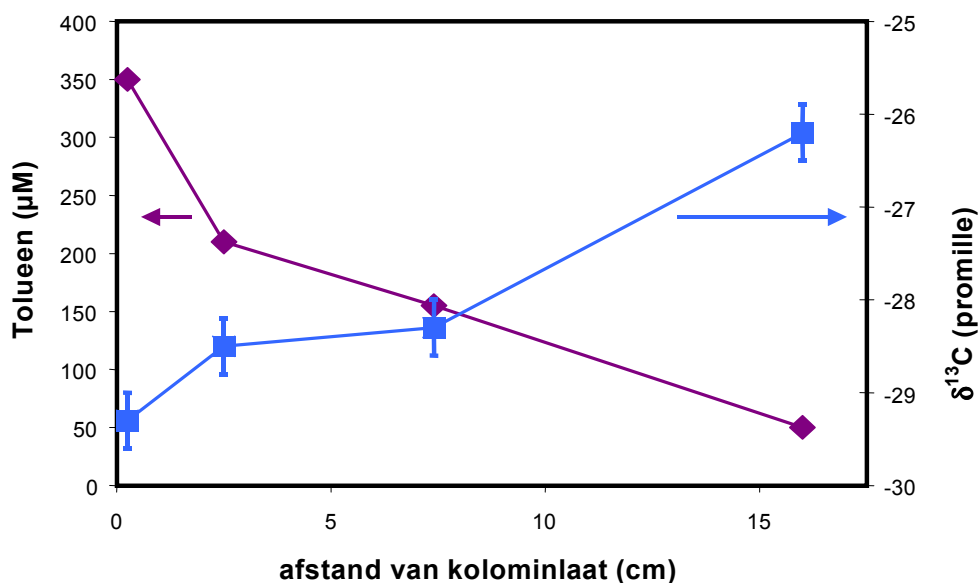


Fig. 31. Fractionering van toluen tijdens anaërobe afbraak in een kolomexperiment (overgenomen van [Meckenstock et al., 1999]).

Het optreden van fractionering kan in de praktijk worden gebruikt voor het aantonen van (natuurlijke) biologische afbraak door in de stroombaan van een BTEX-pluim op verschillende plaatsen monsters te nemen en het ^{13}C -gehalte van de verontreiniging te bepalen door middel van de componentspecifieke isotopenanalyse. Daarmee wordt een soort tijdsprofiel over de verontreinigingspluim verkregen (de verontreiniging op de grootste afstand van de bron is het langst onderweg geweest). Het optreden van de fractionering als gevolg van (anaërobe) afbraak zal er dan toe leiden dat de verontreiniging aan het front van de pluim een hoger ^{13}C -gehalte zal hebben dan die in de bronzone. De toepasbaarheid van dit principe is reeds aangetoond in veldexperimenten [Hunkeler et al., 1999; Richnow et al., 2000].

Een voorwaarde voor de toepasbaarheid van de bovenstaande methode is uiteraard dat er geen andere 'storende' fractionerende processen mogen optreden. Van de fysische processen die een rol spelen bij organische verontreinigingen in grondwater (verdamping, transport en sorptie) is bekend dat vooral verdamping een sterke fractionerende werking heeft [Harrington et al., 1999; Poulson en Drever, 1999]. Dit betekent dat het gebruik van CSIA voor het aantonen van biodegradatie niet mogelijk is bij verontreinigingen die dicht bij de grondwaterspiegel voorkomen. De invloed van transportprocessen en sorptie op de isotopensamenstelling is over het algemeen verwaarloosbaar [Harrington et al., 1999; Meckenstock et al., 1999].

In het kader van het NOBIS-project "Beslissingsondersteunend model Natuurlijke Afbraak" [CUR/NOBIS, 1998] is op de HPT-locatie van het Gemeentelijk Havenbedrijf Amsterdam de fractionering van benzeen reeds onderzocht. Er bestaan aanwijzingen dat op deze locatie anaërobe (sulfaatreducerende) afbraak van benzeen optreedt.

Hoewel er een beperkt aantal monsters beschikbaar was voor CSIA om harde conclusies te kunnen trekken, bleek de isotopensamenstelling van het benzeen in de meest waarschijnlijke bron ($\delta^{13}\text{C} = 28 \pm 0,2 \text{ ‰ PDB}$) zeer significant af te wijken van die van het benzeen in de pluim ($\delta^{13}\text{C} = 24 \pm 0,3 \text{ ‰ PDB}$). Dit is geïnterpreteerd als een ondersteunende aanwijzing voor het optreden van anaërobe afbraak van benzeen.

3.3 Resultaten

Om de toepasbaarheid van CSIA te toetsen is op twee met BTEX verontreinigde locaties (NAM Slochteren en Dow Terneuzen) de fractionering van benzeen en een gesubstitueerde aromatische verontreiniging onderzocht. Van beide locaties is één grondwaterverontreiniging geselecteerd, waarvan vervolgens op 5 - 6 grondwatermonsters een bepaling van het ^{13}C -gehalte is uitgevoerd door het Stabiele Isotopen Laboratorium van de Universiteit van Toronto.

NAM Slochteren

De NAM-locatie in Slochteren is reeds uitgebreid bestudeerd in eerdere NOBIS-projecten en is ook de locatie waar het in dit rapport beschreven push-pull project is uitgevoerd (zie hoofdstuk 2). Laboratoriumonderzoek heeft uitgewezen dat op deze locatie benzeen niet lijkt te worden afgebroken. Er zijn echter wel sterke aanwijzingen voor het optreden van anaërobe afbraak van toluen gevonden. Vooraf werd daarom verwacht dat hier alleen voor toluen fractionering zou kunnen worden gevonden.

De BTEX-verontreiniging in Slochteren is het gevolg van lekkage(s) van condensaat dat ontstaat bij de winning van aardgas. Hoewel de grondwaterstroming in Slochteren voornamelijk horizontaal gericht is, vertoont de verontreiniging een sterke verticale verspreiding (tot op 120 m-mv), terwijl de horizontale verspreiding relatief beperkt is. De exacte oorzaak van dit verontreinigingspatroon is onbekend. Om in een goed aan de bron te relateren pluim te meten, zijn aan de hand van in het verleden bepaalde BTEX-concentraties [CUR/NOBIS, 1997] in verticale richting (tot

60 m-mv) 6 filters uit 2 bijeengeleggen peilbuizen geselecteerd. Deze filters zijn anaëroob bemonsterd en de monsters zijn geconserveerd met CuSO_4 . Hoewel deze monsters geen natuurlijke stroombaan volgen, is het wel duidelijk dat de verontreiniging aan een bron is toe te schrijven en dat de concentraties in de diepte sterk afnemen.

BTEX-analyses zijn uitgevoerd door het laboratorium van Tauw (zie tabel 7). Op basis van de gevonden concentraties en de detectielimiet van de CSIA (ca. 100 $\mu\text{g/l}$) is door het Stabiele Isotopen Laboratorium van de Universiteit van Toronto door middel van GC-C-IRMS van vijf monsters het ^{13}C -gehalte van benzeen bepaald en van drie monsters het ^{13}C -gehalte van toluen. De resultaten hiervan zijn eveneens gegeven in tabel 7.

Tabel 7. Concentraties en ^{13}C -gehalten BTEX van grondwatermonsters van locatie Slochteren.

peilbuis	diepte (m-mv)	benzeen ($\mu\text{g/l}$)	tolueen ($\mu\text{g/l}$)	ethylbenzeen ($\mu\text{g/l}$)	xylenen ($\mu\text{g/l}$)	$\delta^{13}\text{C}$ benzeen (‰ PDB)	$\delta^{13}\text{C}$ toluen (‰ PDB)
031033	10	27.000	13.000	1.200	4.900	$-19,6 \pm 0,1$	$-23,1 \pm 0,1$
	20	5.400	48	45	130	$-18,9 \pm 0,1$	
	30	120	37	3,5	13	$-19,5 \pm 0,1$	$-22,8 \pm 0,1$
	42	200	63	7,2	28	$-19,2 \pm 0,1$	$-22,6 \pm 0,1$
061042	50	11	2,2	< 0,1	0,6		
	60	340	20	4,8	4,8	$-19,0 \pm 0,1$	

Figuur 32 geeft een weergave van het verloop van de concentraties en het ^{13}C -gehalte van benzeen en toluen in de diepte. Het ^{13}C -gehalte van het benzeen in de monsters van de locatie Slochteren (ca. -19 ‰ PDB) is aanzienlijk hoger dan normaal voor aromatische verontreinigingen wordt gevonden. Vrijwel alle verontreinigingen met aromatisch koolwaterstoffen zijn te herleiden tot minerale olie of steenkool en hebben een $\delta^{13}\text{C}$ die rond de -25 tot -30 ‰ PDB ligt (zie ook fig. 29). De verontreiniging in Slochteren is echter afkomstig van het condensaat dat ontstaat bij de winning van aardgas, hetgeen blijkbaar een afwijkende isotopensamenstelling heeft.

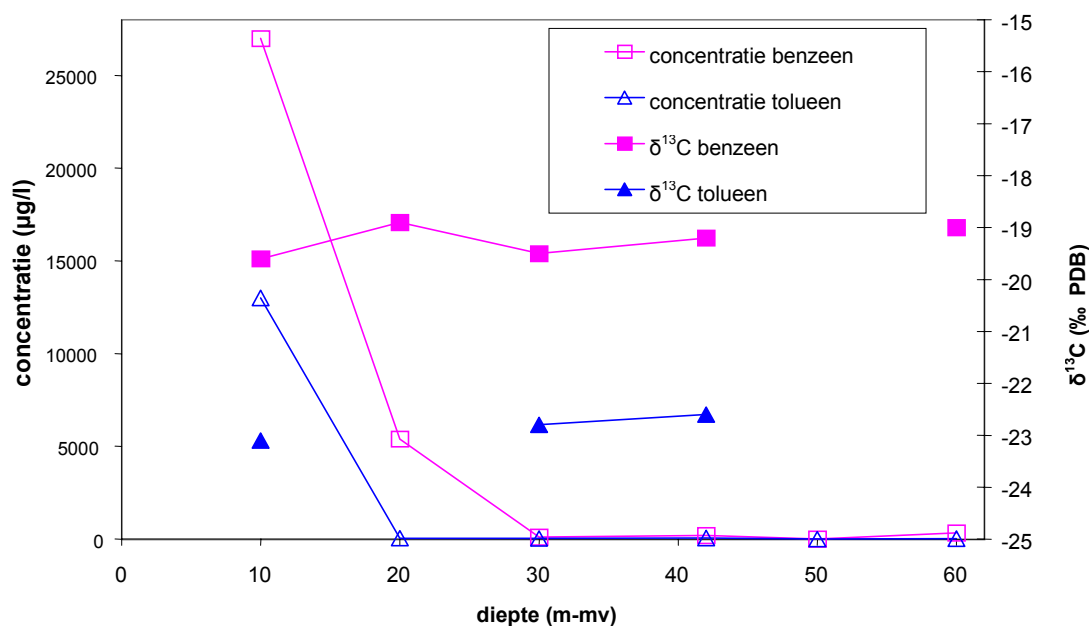


Fig. 32. Concentraties en isotopensamenstelling van benzeen en toluen van de locatie Slochteren.

Het blijkt dat er in de gemeten monsters van de locatie Slochteren geen fractionering van benzeen optreedt. Dit is conform de verwachting, aangezien in anaërobe laboratoriumexperimenten met monsters uit Slochteren geen afbraak van benzeen kon worden aangetoond. Andere positieve punten van deze resultaten zijn dat deze bevestigen dat er sprake is van één bron en dat de afwezigheid van fractionering aantoont dat het transport van benzeen via grondwater geen fractionerende werking heeft. Dit laatste is een voorwaarde voor het kunnen aantonen van biologische afbraak met CSIA. Dit is in overeenstemming met literatuurgegevens (Harrington et al., 1999).

Hoewel het beperkte aantal monsters de interpretatie bemoeilijkt, lijkt er ook voor toluen geen fractionering op te treden. Een zeer optimistische kijk op de gegevens zou een geringe fractionering te zien kunnen geven. Omdat in Slochteren anaërobe afbraak van toluen op basis van het concentratieverloop in de tijd, van redoxmetingen en van laboratoriumexperimenten vrijwel zeker lijkt op te treden, was fractionering van toluen vooraf wel verwacht.

Dat er toch geen significante fractionering wordt gevonden, zou de volgende oorzaken kunnen hebben:

- er is nog onvoldoende afbraak opgetreden om een significante fractionering te veroorzaken (zie ook fig 30: bij 30 - 40 % afbraak kan de fractionering nog < 1 ‰ PDB zijn);
- in alle monsters is een vergelijkbare mate van afbraak van toluen opgetreden;
- er treedt anaërobe afbraak van toluen op, maar de betrokken organismen hebben geen significante voorkeur voor de afbraak van ^{12}C , waardoor geen meetbare fractionering plaatsvindt;
- in de geselecteerde grondwaterverontreiniging treedt geen anaërobe afbraak van toluen op; de lage concentraties op groter diepte zijn dan alleen het gevolg van verdunning.

Op basis van de huidige gegevens is het niet mogelijk met zekerheid te zeggen welke verklaring de juiste is. De tweede verklaring is gezien de grote concentratieverschillen tussen de monsters onwaarschijnlijk. De derde verklaring is evenmin niet erg waarschijnlijk, aangezien in de tot dusverre gepubliceerde relevante literatuur in alle gevallen fractionering wordt gevonden bij de anaërobe afbraak van aromatische verbindingen. Omdat het aantal publicaties echter beperkt is, kan deze mogelijkheid echter niet worden uitgesloten.

Dow Terneuzen

De locatie van Dow in Terneuzen is een groot industrieterrein, waarop verschillende verontreinigingen met aromatische koolwaterstoffen voorkomen. In het kader van een op natuurlijke afbraak gericht saneringonderzoek en van het NOBIS-project "Beslissingsondersteunend model voor Natuurlijke Afbraak" [CUR/NOBIS, 2001b] is één van deze verontreinigingen reeds onderzocht op het optreden van natuurlijke afbraak.

Een schematische dwarsdoorsnede van de bij de locatie Dow in Terneuzen bestudeerde BTEX-verontreiniging (raai 5) met de in het verleden gevonden benzeenconcentraties en een globale indeling naar redoxcondities is gegeven in figuur 33. Het Dow-terrein is een opgespoten polder met een oppervlakte van circa 320 ha en grenst aan drie kanten aan de Schelde. Het grondwater stroomt globaal van het midden van het terrein naar de randen. De stroming wordt beïnvloed door het getijde en door de aanwezigheid van zwaar zout zeewater, waardoor het bij de bron van raai 5 infiltrerende water verder stroomafwaarts (richting Schelde) weer omhoog wordt gestuwd. De verontreiniging in deze raai is ontstaan door een bekende lekkage van hoofdzakelijk benzeen en ethylbenzeen en de bron kan dus als homogeen worden beschouwd.

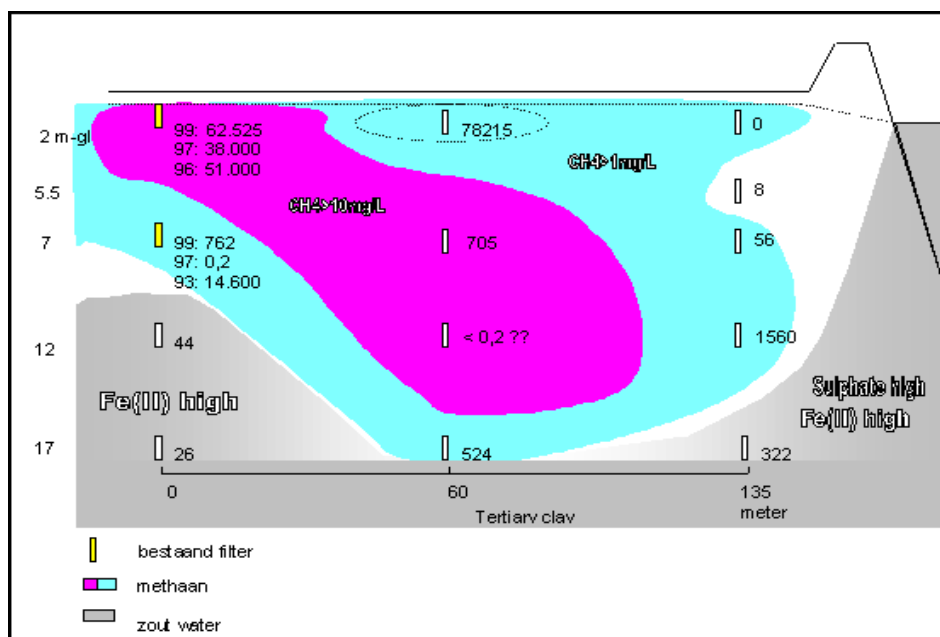


Fig. 33. Schematische doorsnede van de verontreiniging van 'raai 5' van de locatie Dow in Terneuzen.

Aan de hand van bestaande gegevens zijn in totaal 10 filters van raai 5 bemonsterd en door het laboratorium van Dow geanalyseerd op BTEX-concentraties. De resultaten hiervan zijn gegeven in tabel 8. Op basis van de gevonden concentraties en de detectielimiet van de CSIA (circa 100 µg/l), is van zes monsters het ¹³C-gehalte van benzeen bepaald en van drie monsters het ¹³C-gehalte van ethylbenzeen. Ook deze resultaten zijn vermeld in tabel 8.

Tabel 8. Concentraties en ¹³C-gehalten BTEX van grondwatermonsters van de locatie Dow in Terneuzen.

filter	diepte (m-mv)	benzeen (µg/l)	tolueen (µg/l)	ethylbenzeen (µg/l)	xylenen (µg/l)	δ ¹³ C benzeen (‰ PDB)	δ ¹³ C ethylbenzeen (‰ PDB)
2517	3	62.525	< 20	35.495	< 20	-29,5	-28,9
2527	7	37	< 0,2	3,0	< 0,2		
2653	2	92.040	950	44.215	< 20	-28,6	-28,4
2671-01	8	705	2	145	< 0,2	-27,9	-28,6
2671-02	12	> 10.000*	6	99	< 0,2	-29,2	
2671-03	17	305	0,3	2,0	0,2	-28,8	
2652	5,5	8	< 0,2	< 0,2	< 0,2		
2650-01	8	56	< 0,2	5,0	< 0,2		
2650-02	12	1.560	0,3	4,0	< 0,2	-28,0	
2650-03	17	98	< 0,2	5,0	< 0,2		

Toelichting

* het analyseresultaat van Toronto is sterk afwijkend van het analyseresultaat van Dow (< 0,2 µg/l)

Figuur 34 en 35 geven een weergave van een dwarsdoorsnede van raai 5 met de analyse-resultaten voor benzeen. De pijlen in de figuren geven globaal de grondwaterstroming weer.

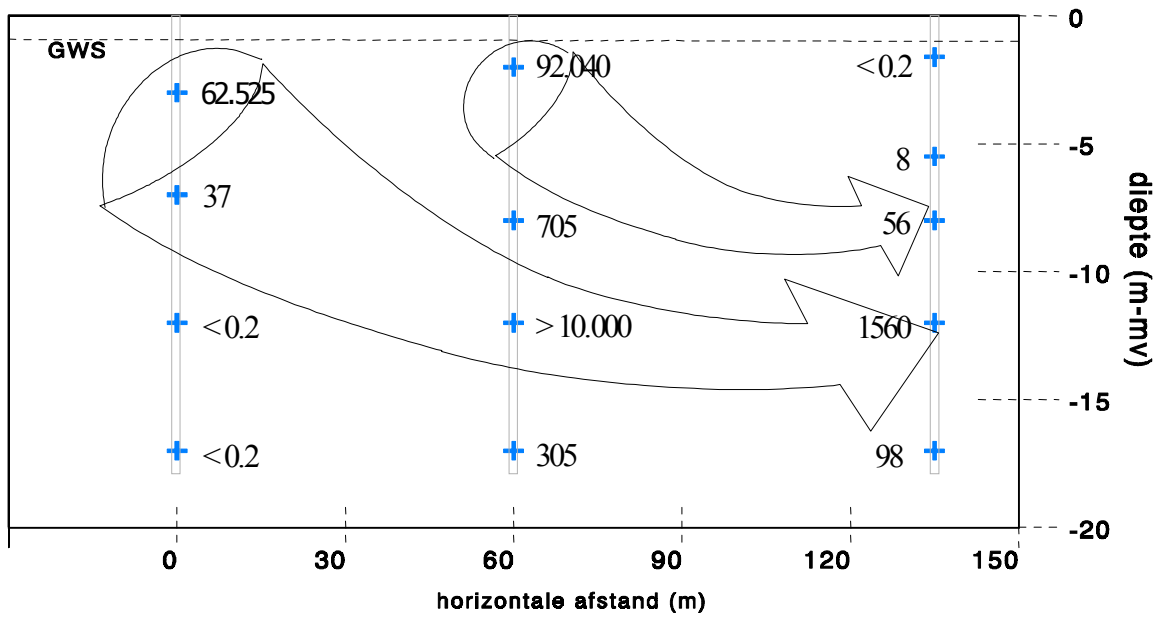


Fig. 34. Benzeenconcentraties (µg/l) in grondwater van raai 5 van locatie Dow in Terneuzen.

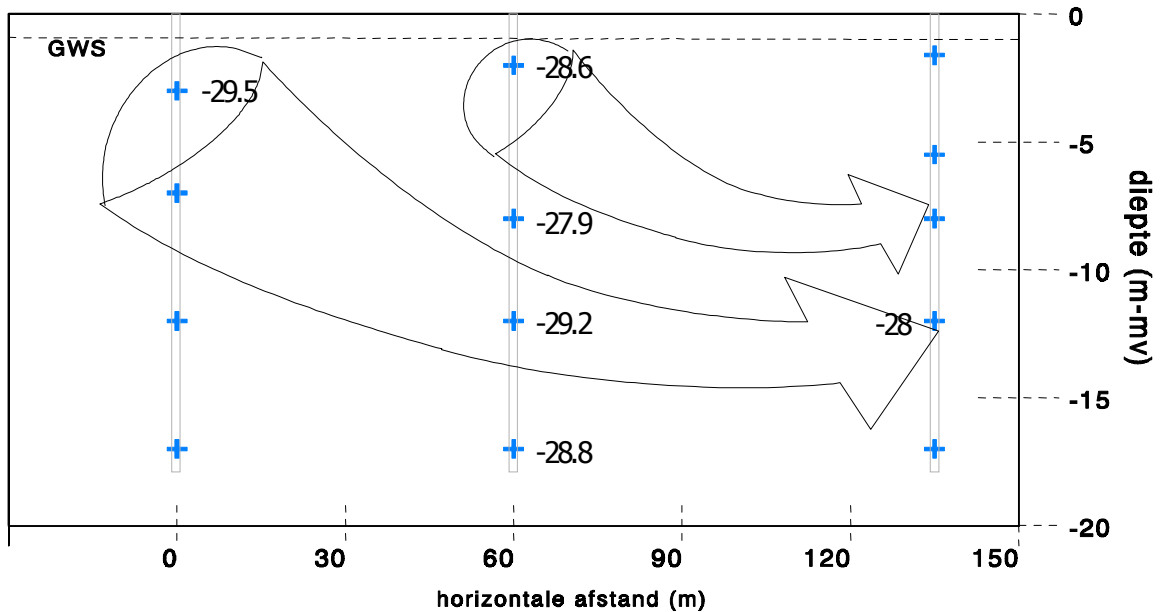


Fig. 35. Isotopensamenstelling ($\delta^{13}\text{C}$ in ‰ PDB) van benzeen van raai 5 van locatie Dow in Terneuzen.

Deze resultaten lijken te wijzen op het optreden op een fractionering van benzeen van ongeveer 1,5 ‰ PDB in de onderste stroombaan van figuur 35, hetgeen, uitgaande van een fractioneringsfactor van 1,0010 - 1,0020 wijst op een afbraak van benzeen van circa 50 - 80 %. Evenals bij de HPT-locatie geldt echter ook hier dat het aantal waarnemingen te beperkt is om harde uitspraken over het optreden van anaëroabe afbraak van benzeen te rechtvaardigen.

3.4 Conclusies

Bij de toepassing van de componentspecifieke isotopenanalyse in het veld zijn binnen dit project goed meetbare verschuivingen in de koolstofisotopensamenstelling van benzeen waargenomen onder omstandigheden waar anaërobe afbraak van benzeen werd vermoed (Dow). Onder omstandigheden waar anaërobe afbraak van benzeen vrijwel zeker niet optreedt (Slochteren), is ook geen fractionering waargenomen.

Op basis van de behaalde resultaten en literatuurgegevens lijkt de componentspecifieke koolstofisotopenanalyse een geschikte techniek voor het aantonen van (anaërobe) afbraak van aromatische verontreinigingen, inclusief benzeen. Een voorwaarde hiervoor is dat er sprake is van een homogene bron met een daaraan te relateren duidelijke pluim.

Het is momenteel nog niet goed mogelijk om op basis van fractioneringsgegevens een harde uitspraak te doen over de mate van afbraak die is opgetreden. De wetenschappelijke kennis op dit gebied groeit echter snel en het is waarschijnlijk dat op afzienbare termijn het mogelijk is een koppeling te maken tussen de fractionering en de mate van biodegradatie. Gecombineerd met een transportmodel kunnen dan ook goed gefundeerde schattingen van de natuurlijke afbraaksnelheid worden gemaakt.

De huidige vrij hoge detectielimiet van de componentspecifieke koolstofisotopenanalyse van 100 µg/l beperkt de toepasbaarheid van de techniek aanmerkelijk, juist omdat bij de laagste concentraties potentieel de meeste afbraak en dus ook de grootste fractionering wordt verwacht. Bij alledrie de onderzochte locaties is op basis van de detectielimiet een aantal monsters afgevallen die waarschijnlijk de bewijsvoering voor het al dan niet optreden van anaërobe afbraak van benzeen hadden kunnen versterken. Het zou dus zeer gewenst zijn als de detectielimiet omlaag kan worden gebracht tot circa 10 µg/l. Diverse laboratoria ondernemen op dit moment pogingen om betrouwbare metingen bij lagere concentraties uit te kunnen voeren.

Hoewel CSIA-metingen relatief eenvoudig uit te voeren zijn tegen aanvaardbare kosten, zal de toepasbaarheid waarschijnlijk beperkt blijven tot verontreinigingen waarvoor geen andere eenvoudige methoden voor het aantonen van afbraak beschikbaar zijn (b.v. anaërobe afbraak van ongesubstitueerde aromaten) of tot situaties waarbij extra bewijsvoering noodzakelijk is. De interpretatie van de gegevens blijkt echter niet altijd eenvoudig te zijn, zoals ook uit de hier uitgevoerde metingen blijkt. Het aantonen van reductieve dechlorering van chloorkoolwaterstoffen via CSIA zal in de praktijk waarschijnlijk nauwelijks worden toegepast, omdat het goed mogelijk is dit proces aan te tonen door meting van de tussenproducten, tenzij erg langzame processen een rol spelen.

BATCHEXPERIMENTEN TOLUEENAFBRAAK**4.1 Inleiding**

Batchexperimenten zijn uitgevoerd met het doel de afbraak van toluen onder anaërobe condities te onderzoeken. De batches zijn opgezet met grond en grondwater van de locatie Slochteren, waaraan extra toluen en sulfaat is toegevoegd. Deze batches zijn doorgemeten op de concentratie toluen (TNO) en de ratio $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (Canada). Hiervoor zijn twee verschillende series nodig, namelijk continue batches, waarin de concentratie toluen wekelijks is gemeten, en opofferingsbatches die na het stilleggen van de activiteit door toevoeging van HgCl_2 zijn opgestuurd naar Canada. Steriele controles zijn ook ingezet en gemeten.

Verwachting

Het doel van deze batchexperimenten is om aan te tonen hoe de ratio $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ verandert als gevolg van afbraak van toluen onder anaërobe condities. Zoals in hoofdstuk 3 is beschreven, hebben bacteriën een voorkeur voor de afbraak van lichte verbindingen (^{12}C), waardoor de ratio $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ van een verbinding verandert. Verder is bekend dat de fractionering (de ratio $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) sterker wordt, naarmate er meer substraat (tolueen in dit geval) wordt afgebroken. Dit heeft tot gevolg dat er geen lineaire relatie bestaat tussen de afname in toluenconcentratie en de toename in fractionering. Naarmate de biologische afbraak groter is, neemt de fractionering toe. Met andere woorden, bij een stijging van de afbraak van de uitgangsverbinding van 90 tot 95 % zal de fractionering groter zijn dan bij 10 tot 15 % afbraak (zie fig. 30). De batchexperimenten moeten aantonen hoe de relatie tussen toluenafbraak en fractionering met materiaal van de NAM-locatie is. Verwacht wordt dat in de batches een relatie wordt gevonden tussen de afbraak en de ratio $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. Deze resultaten kunnen vervolgens worden vergeleken met de mate van fractionering die in grondwatermonsters van de NAM-locatie zijn gevonden, om vervolgens een uitspraak te doen over het optreden van natuurlijke afbraak van toluen op de locatie.

Doel

De doelstelling van de batchtests is tweeledig:

- Het dienen als referentietest voor de push-pull experimenten om biologische afbraak aan te tonen.
- Het bepalen van verschuivingen in de natuurlijke isotopensamenstelling (verandering in $\delta^{13}\text{C}$ (ratio $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)) tijdens de afbraak. De waarde van $\delta^{13}\text{C}$ zal gedurende de afbraak toenemen, aangezien micro-organismen preferent ^{12}C -tolueen afbreken.

4.2 Werkwijze

Vóór het plaatsen van peilbuis PP1 zijn hier grondmonsters genomen en deze zijn in het laboratorium in een anaërobe kast gehomogeniseerd. Uit dezelfde peilbuis zijn ook grondwatermonsters genomen. Het grondwater was door onbekende oorzaak echter niet anaëroob te houden in de anaërobe kast. De toevoeging van sulfide heeft geleid tot de vorming van een aanzienlijke hoeveelheid neerslag. Daarom is besloten om met synthetisch grondwater (medium) te werken (zie bijlage I voor de samenstelling). Aan het medium is 250 mg/l natriumsulfaat toegevoegd om voldoende sulfaat te hebben voor een volledige afbraak van de toegevoegde toluen. Verder is aan het medium 10 ml/l 2 % Na_2S oplossing toegevoegd om het medium volledig te reduceren. Per batch is 20 gram grond en 40 ml medium in een 120 ml flesje gedaan. De flesjes zijn afgesloten met nieuwe viton-stoppen en crimp seals. De steriele batches zijn 2 keer 2 uur geautoclaveerd, teneinde alle activiteit te remmen.

Het toevoegen van kwikchloride aan de geautoclaveerde batches bleek te leiden tot de vorming van neerslag. Daarom is van de toevoeging van kwikchloride aan het medium afgezien. Vervolgens is aan alle batches 2,3 µl pure toluen toegevoegd om een toluenconcentratie van 50 mg/l te krijgen en daarna zijn de batches schuddend geïncubeerd bij 25 °C.

Er zijn twee verschillende series ingezet, namelijk continue batches, waarin de concentratie toluen wekelijks is gemeten, en opofferingsbatches die na het stilleggen van de activiteit door toevoeging van HgCl₂ zijn opgestuurd naar Canada. Een en ander is weergegeven in tabel 9.

Tabel 9. Bemonsteringsschema van de batches.

continue batches, voor analyses bij TNO		
steriel incubaties	duplo viervoud	A serie B serie
opofferingsbatches, voor analyse in Canada (δC-analyse)		
steriel incubaties	enkelvoud + reserve duplo + reserve	C serie D serie

Het analyseschema is weergegeven in tabel 10.

Tabel 10. Analyseschema van de batches.

tijdstip	TNO	Canada
0	A1, A2, B1, B2, B3, B4	C1, D1
1 week	A1, A2, B1, B2, B3, B4	
2 weken	A1, A2, B1, B2, B3, B4	
3 weken	A1, A2, B1, B2, B3, B4	
.....	A1, A2, B1, B2, B3, B4	
50 % afbraak	A1, A2, B1, B2, B3, B4	C2, D2, D3
60 % afbraak	A1, A2, B1, B2, B3, B4	C3, D4, D5
80 % afbraak	A1, A2, B1, B2, B3, B4	C4, D6, D7
85 % afbraak	A1, A2, B1, B2, B3, B4	C5, D8, D9
90 % afbraak	A1, A2, B1, B2, B3, B4	C6, D10, D11
95 % afbraak	A1, A2, B1, B2, B3, B4	C7, D12, D13

4.3 Resultaten en discussie

De afbraak van toluen onder sulfaatreducerend condities geeft na 9 maanden incubatie nog geen duidelijke afbraak te zien (zie fig. 36). Hieruit blijkt dat de lagfase voor de afbraak van toluen in deze batches langer is dan 40 weken.

De toegevoegde concentratie toluen is hoog (50 mg/l), omdat deze concentraties nodig zijn voor de fractioneringsmetingen (δC-metingen). Een toxisch effect wordt bij deze concentratie echter niet verwacht. Na ruim 10 maanden incubatie blijkt echter dat dit misschien toch een rol kan spelen bij het nog niet optreden van de afbraak van toluen.

De resultaten van de t = 0 metingen geven een δC-waarde, die was verwacht: -27,8 ‰ (C1, steriele controle) en -27,5 ‰ (D1, incubatie). Het is bekend dat aromatische koolwaterstoffen, waaronder toluen, een δC-waarde van -28 ‰ hebben [Meckenstock et al., 1999]. Overige gegevens zijn nog niet bekend, omdat daarvoor eerst afbraak in de batches moet optreden.

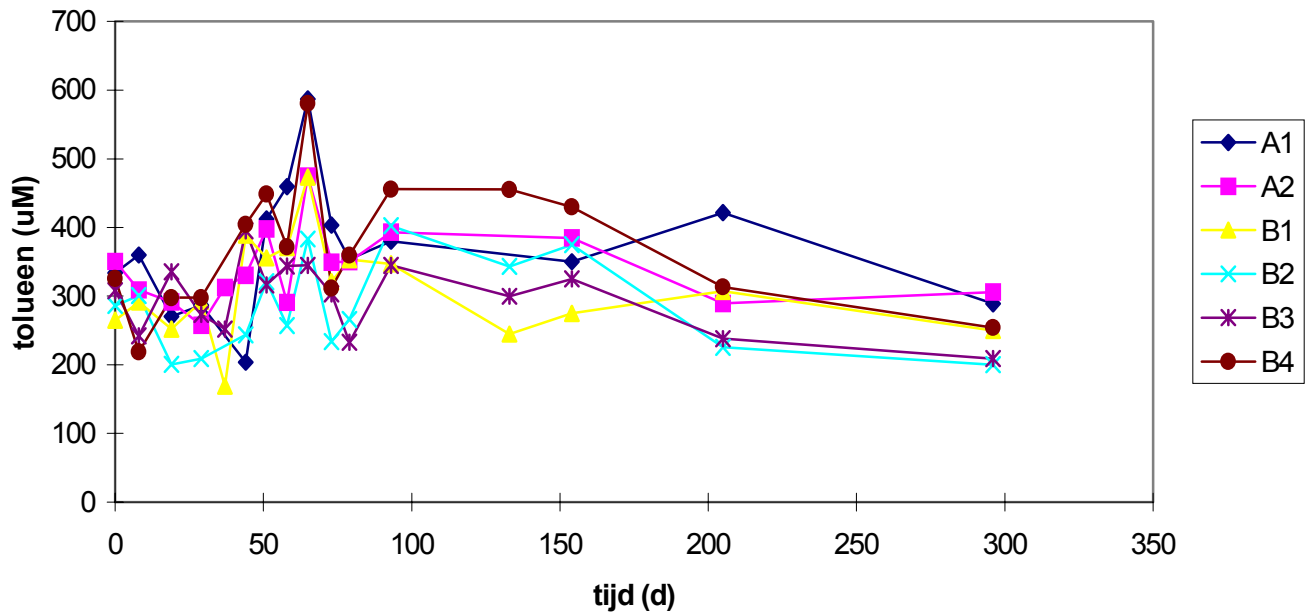


Fig. 36. Afbraak van toluene in de batches.

4.4 Conclusie en vervolg

De afbraak van toluene is nog niet waargenomen in de batches.

Inmiddels zijn uit ander grondmateriaal (o.a. Slochteren) tolueneafbrekende bacteriën opgehoopt, geadapteerd aan de hoge tolueneconcentraties die in de push-pull batches aanwezig zijn en vervolgens aan de batches toegevoegd. Op deze wijze kan de afbraak van toluene alsnog optreden en kunnen de experimenten en analyses bij TNO en de Universiteit van Toronto (Canada) alsnog volgens planning worden uitgevoerd.

4.5 Evaluatie van de batchexperimenten

Uit de literatuur is gebleken dat het gebruik van isotopenmetingen een manier is om de afbraak van verbindingen in het veld aan te tonen. In dit project is getracht om de bruikbaarheid van deze methode via batchexperimenten uit te testen. Een belangrijk punt hierbij is de detectielimiet van de gebruikte apparatuur. Teneinde de fractionering van een bepaalde verbinding, in dit geval toluene, aan te kunnen tonen, wordt een hoge detectielimiet aangehouden, namelijk 100 ppb. In overleg met de samenwerkingspartners in Canada is de proefopzet dusdanig gekozen, dat met name het afbraaktraject tussen 80 % en bijna 100 % afbraak goed gevolgd zou kunnen worden, omdat dan de meeste fractionering optreedt. Dit heeft geleid tot een initiële tolueneconcentratie in de batches van 50 mg/l, waar de van nature aanwezige populatie meer moeite mee bleek te hebben dan van te voren was ingeschat. De detectielimiet van 100 ppb komt voort uit de gebruikte meetmethode in Canada, waarbij toluene in de headspace wordt gemeten. Momenteel wordt onderzocht bij TNO-MEP of een alternatieve methode, waarbij gebruik wordt gemaakt van een extractie van de waterfase (tevens een concentratiestap), ook mogelijk is. Hierdoor kan de detectielimiet worden verlaagd. Dit kan ook voor grondwatermonsters gunstig zijn, omdat daar ook regelmatig concentraties lager dan 100 ppb worden gemeten (zie tabel 7).

De uitgevoerde batchexperimenten hadden een uitspraak moeten geven over de mate van fractionering die theoretisch in het veld had kunnen optreden. In de literatuur worden verschillende getallen genoemd als maximale fractionering die kan optreden bij de afbraak van verschillende

verbindingen. Een grote fractionering treedt op bij gechloreerde verbindingen, zoals bijvoorbeeld 35 ‰ bij de afbraak van cis-DCE en VC [Hunkeler et al., 1999]. Voor aromaten wordt in het algemeen een vele kleinere fractionering verwacht [Ahad et al., 2000]. Met de batchexperimenten had dit kunnen worden aangetoond en zo had de koppeling met de gevonden waarden voor het grondwater kunnen worden gemaakt.

MODELLERING VAN PUSH-PULL EXPERIMENTEN

5.1 Algemene beschrijving van het model

Als onderdeel van het NOBIS-project inzake de toepassing van push-pull tests voor het aantonen en kwantificeren van biologische afbraak in de bodem is een *eenvoudig* rekenmodel ontwikkeld dat een push-pull test beschrijft. Vooraf zijn de volgende eisen aan dit model gesteld:

- beschrijven van het gedrag van de geïntroduceerde stoffen (verontreiniging, elektronen-acceptoren en tracers) op basis van een eenvoudig conceptueel model waarin grondwaterstroming, dispersie, sorptie en afbraak zijn opgenomen;
- algemeen toepasbaar voor mensen met een geologische achtergrond: een 'normale' omgeving en een korte handleiding;
- toepasbaar voor verschillende typen push-pull experimenten.

Het ontwikkelde model berekent het verloop van de concentraties aan ingebrachte stoffen (bijvoorbeeld verontreiniging en tracer) tijdens een push-pull experiment. Er wordt onderscheid gemaakt in drie fasen. In de eerste fase wordt een bepaalde massa aan verontreiniging en tracer via het filter in een watervoerend pakket gebracht. In fase twee stroomt deze verontreiniging af met de natuurlijke grondwaterstroming, waarbij een eerste-orde reactiesnelheid kan worden gedefinieerd. In de derde fase fungeert het filter als grondwateronttrekking en wordt de massa in het watervoerende pakket (al dan niet gedeeltelijk) teruggetrokken.

Het model is beschikbaar als een computerprogramma in een Windows-omgeving. Via het programmamenu kunnen achtereenvolgens gegevens worden ingevoerd, de berekening worden gestart en het berekende concentratieverloop in de put en eventuele observatiefilters worden bekeken. In bijlage N wordt een beknopte handleiding voor het push-pull model gegeven.

5.1.1 Invoergegevens

De benodigde invoergegevens zijn weergegeven in tabel 11.

Tabel 11. Invoergegevens.

type gegevens	parameters	eenheid
geohydrologie	dikte D doorlaatfactor k stijghoogteverhang l richting porositeit	m m/d m/m graden m^3/m^3
stofeigenschappen	retardatiefactor dispersiefactor longitudinaal dispersiefactor transversaal halfwaardetijd (afbraak) massa	- - - dagen gram
perioden	debiet periode 1 tijdsduur periode 1 tijdsduur periode 2 debiet periode 3 tijdsduur periode 3	m^3/dag dagen dagen m^3/dag dagen

Geohydrologie

- D: De dikte D geeft de dikte aan van de aquifer, waarin de ingebrachte vloeistof gedurende de tweede periode na de push in het watervoerende pakket zich verspreidt. D hoeft bij een 2D-schematisatie dus niet per definitie gelijk te zijn aan de dikte van het watervoerende pakket.
- Doorlaatfactor: De doorlaatfactor is een maat voor de horizontale doorlatendheid van de bodem.
- Stijghoogteverhang: Het stijghoogteverhang is de maat voor de stijghoogtegradient.
- Richting: De richting is de stroomopwaartse richting waar het grondwater als gevolg van het verhang vandaan stroomt. Het aantal graden geeft de richting gerekend vanuit oost en tegen de klok in. Bijvoorbeeld in geval van 270 graden stroomt het grondwater in noordelijke richting.
- Porositeit: De porositeit is de volumefractie van de poriën in de bodem.

Stofeigenschappen

- Retardatiefactor: De retardatiefactor geeft de mate van vertraging van een opgeloste stof ten opzichte van het grondwater als gevolg van adsorptie.
- Dispersiefactor longitudinaal: De longitudinale dispersiefactor is een maat voor de dispersie die in de lengterichting (met de grondwaterstroming mee) optreedt. Deze kan worden uitgedrukt als een lengtemaat (m) of, zoals in het onderhavige geval, als fractie van de afgelegde weg (langs een stroombaan).
- Dispersiefactor transversaal: De transversale dispersiefactor is de fractie van de longitudinale dispersiefactor en geeft een maat voor de dispersie die in de richting loodrecht op de grondwaterstromingsrichting optreedt.
- Halfwaardetijd: De halfwaardetijd is de tijd waarbinnen de helft van de ingebrachte stof als gevolg van biologische afbraak is omgezet.
- Massa: Ingebrachte massa van de stof tijdens de push.

Perioden

- Debiet periode 1: Het debiet waarmee de vloeistof gedurende de push wordt ingebracht.
- Tijdsduur periode 1: De tijdsduur van de push.
- Tijdsduur periode 2: De tijdsduur van de periode tussen het einde van de push en het begin van de pull.
- Debiet periode 3: Het debiet waarmee de vloeistof gedurende de pull wordt onttrokken.
- Tijdsduur periode 3: De tijdsduur van de pull.

5.1.2 *Werking van het model*

Transportprocessen

Het programma 'Push-pull' berekent het transport van een ingebrachte stof op analytische wijze voor een tweedimensionale of driedimensionale schematisatie. De toediening van de stof (de 'push') gaat gepaard met een bepaald debiet. De verplaatsing van de stof wordt bepaald door de volgende processen:

- advectie (grondwaterstroming);
- retardatie (vertraging als gevolg van adsorptie);

- dispersie (extra verplaatsing als gevolg van variatie van stroomsnelheden op micro-schaal);
- afbraak (b.v. als gevolg van biodegradatie).

Het model werkt volgens de zogenaamde 'particle tracking methode', waarbij een aantal deeltjes in een uniform stromingsveld worden 'losgelaten' en gevolgd. Dit is een erkende methode binnen het vakgebied van de geohydrologie. Voor een uitgebreidere beschrijving van de methode wordt verwezen naar Uddink [1985].

Advectie

De advectieve stroming wordt berekend aan de hand van analytische formules voor een put in een uniform stromingsveld. Rondom de put worden deeltjes gegenereerd die op een aantal tijdstippen tijdens de 'push' worden losgelaten. Deze deeltjes verplaatsen zich met kleine tijdstappen langs de berekende stroombaan. Van elk deeltje wordt bijgehouden wanneer het vertrekt en waar het zich op een bepaald moment in de aquifer bevindt. De totale aanvangsmassa wordt evenredig over het totale aantal deeltjes verdeeld.

Retardatie

Door adsorptie verplaatst een deeltje zich trager dan de advectieve grondwaterstroming. De snelheid, waarmee het deeltje zich langs de stroombaan verplaatst, wordt daarom gecorrigeerd voor de retardatiefactor.

Dispersie

Door dispersie wijkt een deeltje enigszins af van de berekende stroombaan. Deze afwijking wordt berekend op basis van de 'Random Walk' methode (volgens [Uddink, 1985]). Voor elke tijdstap wordt daarbij een extra verplaatsing berekend in willekeurige richting, zowel langs de stroombaan (longitudinaal) als dwars daarop (transversaal). De extra verplaatsing is een random beweging, die wordt bepaald door een kansverdeling, die weer afhankelijk is van de berekende stroomsnelheid en de opgegeven dispersiviteit. De dispersiviteit is afhankelijk gesteld van de totale afgelegde weg langs de stroombaan. Voor de longitudinale dispersiefactor wordt veelal uitgegaan van 5 à 10 % van de afgelegde weg. Voor de transversale dispersiefactor wordt meestal uitgegaan van 0,1 maal de longitudinale waarde. Deze waarden zijn gebaseerd op ervaringscijfers uit de literatuur.

Afbraak

Afbraak als gevolg van biodegradatie wordt verdisconteerd door middel van een halfwaardetijd. Er wordt uitgegaan van een eerste-orde afbraak, waarbij de massa aan het einde van een periode wordt berekend volgens:

$$m_{t=t_1} = m_{t=t_0} \cdot e^{-\lambda(t_1-t_0)}$$

met:

$$\lambda = \ln(2)/T_{1/2}$$

waarin:

- m is de massa (g);
- λ is de afbraakconstante (d^{-1});
- $T_{1/2}$ is de halfwaardetijd (d).

Berekening van concentratiegrids en doorbraakcurve

Het programma biedt de mogelijkheid om aan het einde van elke periode een concentratieverdeling voor de aquifer weer te geven en weg te schrijven. De concentratieverdeling wordt bere-

kend aan de hand van een raster dat over de zone met massadeeltjes wordt geprojecteerd. In het geval van een driedimensionale schematisatie moet ook de boven- en onderzijde van de projectie worden gedefinieerd. Van elk massadeeltje in de aquifer wordt bepaald binnen welke rastercel deze valt. Per rastercel wordt vervolgens de concentratie in het grondwater berekend door de totale massa, gecorrigeerd voor afbraak, te delen door het volume grondwater per rastercel. Opgemerkt moet worden dat de berekende concentratieverdeling enigszins afhankelijk kan zijn van de dichtheid van het raster.

Tijdens de pull-periode kan de ingebrachte massa geheel of gedeeltelijk worden opgepompt. Voor elk deeltje wordt bijgehouden wanneer deze het putfilter bereikt. De massa van het deeltje wordt vervolgens gecorrigeerd voor afbraak aan de hand van het moment van lozing en het moment van oppompen. Hieruit kan het concentratieverloop van het onttrokken water worden berekend (doorbraakcurve).

Effect van onvolkomenheid (driedimensionale versus tweedimensionale berekening)

Indien de aquifer aanzienlijk dieper is dan de lengte van het putfilter, wordt gesproken van onvolkomenheid. Door onvolkomenheid treedt naast de horizontale stromingscomponent ook een verticale stromingscomponent op in de omgeving van het putfilter. Deze stroming kan eveneens analytisch worden berekend (methode van verticale spiegelingen). Door de driedimensionale stroming zal een differentiatie ontstaan in de verticaal ten aanzien van verplaatsingssnelheden en verplaatsingsrichtingen in de omgeving van het putfilter. Dit heeft gevolgen voor de berekening van de concentratieverdeling in de aquifer en de doorbraakcurve.

Daarnaast kan een driedimensionale situatie gevolgen hebben voor het invloedsgebied van het putfilter. Bij een tweedimensionale situatie is het intrekgebied niet variabel met de diepte. De vorm van het intrekgebied is daardoor constant over de hele diepte van de aquifer. Bij een driedimensionale situatie is het intrekgebied groter ter hoogte van het filter en neemt de omvang van het intrekgebied af met toenemende diepte (als het filter bovenin het pakket staat). In dit geval kan de vorm van het intrekgebied in een driedimensionale situatie worden vergeleken met de boeg van een schip. Bij de berekeningen moet worden afgewogen of kan worden volstaan met een tweedimensionale schematisatie of dat een driedimensionale berekening noodzakelijk is.

5.2 Modelling van de uitgevoerde veldtests

De modellering is gebruikt voor de interpretatie van de volgende experimenten in Slochteren:

1. Anaërobe push-pull experiment met toluen

Hierbij is anaëroob grondwater met toluen en bromide in de bodem gebracht. Tijdens een monitoringsperiode is het grondwater periodiek bemonsterd. Deze test heeft ten doel de afbraaksnelheid van toluen in het veld te bepalen.

2. Anaërobe (blanco) push-pull experiment met benzeen

Hierbij is anaëroob grondwater met benzeen en bromide in de bodem gebracht. Het doel van deze test is te bepalen wat de adsorptie is van benzeen aan de bodem. De resultaten worden als referentie gebruikt voor de gestimuleerde push-pull (experiment 3).

3. Gestimuleerde push-pull experiment met benzeen

Hierbij is belucht grondwater met benzeen en bromide in de bodem gebracht. Deze test heeft tot doel om te onderzoeken of er microaërobe afbraak van benzeen optreedt, nadat het ingebrachte zuurstof vrijwel volledig is geconsumeerd. De verdwijning van benzeen wordt dan gecorrigeerd voor adsorptie die in het blanco experiment (2) is vastgesteld.

Deze experimenten zijn in detail gerapporteerd in hoofdstuk 2, waarin ook een berekening van de halfwaardetijd van toluen wordt beschreven. Uit de resultaten van het gestimuleerde push-pull experiment (3) blijkt dat de concentraties van benzeen en bromide niet verlopen in een

patroon dat van een push-pull experiment zou worden verwacht. Vanwege het grillige en onvoorspelbare concentratieverloop van benzeen en bromide, blijkt het model niet in staat deze test te simuleren.

De resultaten van de push toluen en push-pull benzeen blanco test zijn wel geschikt voor simulatie. De resultaten van de modellering van de push toluen worden gegeven in hoofdstuk 2. In dit hoofdstuk wordt daarom gefocust op de simulatie van het push-pull blanco experiment, waarbij onder anaërobe omstandigheden bromide en benzeen in de bodem is gebracht.

5.2.1 Invoergegevens

Op basis van de bodemeigenschappen en de uitvoering van het push-pull experiment zijn de invoergegevens samengesteld (zie tabel 12).

Tabel 12. Invoergegevens voor de modellering van de push-pull test.

type gegevens	parameters	waarde		eenheid
geohydrologie	dikte D	3		m
	doorlaatfactor k	20		m/d
	stijghoogteverhang l	0,0009 (gefit op bromide)		m/m
	richting	260		graden
	porositeit	0,3		m ³ /m ³
stofeigenschappen		bromide	benzeen	
	retardatiefactor	1	1 - 1,5	-
	dispersiefactor longitudinaal	0,1	0,1	-
	dispersiefactor transversaal	0,1	0,1	-
	halfwaardetijd (afbraak)	1.000.000	1.000.000	dagen
	massa	156	32,1	gram
perioden	debiet periode 1	4,89		m ³ /dag
	tijdsduur periode 1	1,77		dagen
	tijdsduur periode 2	42		dagen
	debiet periode 3	24		m ³ /dag
	tijdsduur periode 3	3		dagen

De doorlaatfactor k, de richting, de porositeit en de dispersiefactoren zijn afkomstig uit eerder onderzoek naar de bodemeigenschappen in Slochteren. De ingebrachte massa, de debieten en de tijdsduren zijn overeenkomstig de praktische uitvoer van het experiment. De dikte D is op 3 meter gesteld omdat dit de berekende invloedsstraal van het experiment is.

Het blijkt in de praktijk niet goed mogelijk de grondwaterstroming in het PP1 filter te kwantificeren. Op basis van de geohydrologische karakterisering werd geen significante grondwaterstroming verwacht, maar uit het gedrag van de tracer (bromide) is gebleken dat deze verwachting niet juist is geweest. De waarde van het stijghoogteverhang is zo gekozen dat dit de waargenomen verplaatsing van het zwaartepunt van de bromidevlek goed beschrijft.

5.2.2 Resultaten van de push-pull blanco: vergelijking van veld- en modelresultaten

Gedurende een push-pull experiment kunnen twee verschillende soorten gegevens worden verzameld waarvoor het zinnig is een modelsimulatie uit te voeren.

De eerste soort gegevens zijn de concentraties die worden gemeten aan het onttrokken water tijdens de 'pull'-fase. Hiermee wordt dus vooral de recovery van de verschillende ingebrachte stoffen beoordeeld. In het push-pull model kunnen hiervoor de gegevens uit de doorbraakcurve worden gebruikt.

De tweede soort gegevens zijn de waargenomen concentraties gedurende het verblijf in de bodem, dat wil zeggen de concentraties van de verschillende stoffen in de waarnemingsfilters. Omdat deze gegevens zeer sterk afhankelijk zijn van kleine afwijkingen in de lokale bodemopbouw is het met een eenvoudig model, zoals hier is gebruikt, niet mogelijk betrouwbare gegevens te genereren over concentraties aan stoffen op een bepaald punt en een bepaald tijdstip in de bodem. Het push-pull model kan echter wel worden gebruikt om een globaal beeld te geven van het gedrag van de ingebrachte stoffen in de bodem en kan als zodanig een goede visuele ondersteuning leveren.

In het push-pull blanco experiment met benzeen zijn in een vijftal filters periodiek metingen uitgevoerd op bromide- en benzeenconcentraties. In de figuren in bijlage F zijn op drie tijdstippen (na push, na rust/monitoringsperiode en na pull) de concentraties die in het veld zijn gemeten en de modelleerresultaten met elkaar vergeleken. De weergave van de gemeten waarden is een interpolatie en dient slechts om een beeld van de verspreiding van bromide en benzeen te geven.

Bromide

In bijlage F (zie fig. F1 t/m F6) wordt voor bromide een vergelijking gegeven van de gemodelleerde resultaten en het beeld op basis van de gemeten bromideconcentraties:

1. *Na de push*

Uit beide illustraties betreffende de bromideconcentraties na de push (zie fig. F1 en F2) valt af te leiden dat het model de veldtest redelijk goed beschrijft. Er is enig verschil in de ligging van de hoogste concentraties tussen veldmetingen en modelresultaat. Het model geeft een iets verschoven ligging stroomopwaarts, hetgeen waarschijnlijk het gevolg is van dispersie. Er bestaat enige discrepantie tussen de concentraties: de gemodelleerde concentraties liggen rondom de 20 mg/l, terwijl de gemeten concentraties rond de 13 mg/l liggen. De oorzaak hiervan is tweeledig. In de eerste plaats bestaat er al een verschil in de gemeten concentratie (circa 13 mg/l) direct na de push en de theoretische waarde van het ingebrachte bromide (156 gram ingebracht in 8,65 m³ water = 18 mg/l bromide). In de tweede plaats, zoals reeds eerder is vermeld, hangen de concentraties die zijn gemodelleerd samen met de gridgrootte en dienen derhalve niet als absoluut te worden genomen.

2. *Rustperiode na de push*

Bij de modellering is het stijghoogteverhang zo gekozen dat deze de gevonden verplaatsing van het centrum (hoogste concentraties) van bromide goed beschrijft. Zoals te zien is in de figuren F3 en F4 beschrijft het model deze verplaatsing inderdaad goed.

3. *Na de pull*

Ook de modellering van de situatie na de pull komt goed overeen met de metingen (zie fig. F5 en F6). Wellicht was een iets andere richting van de grondwaterstroming gewenst om de verplaatsing meer noordelijk te laten verlopen. Tevens komen de gemeten en gemodelleerde bromideconcentraties goed overeen.

4. *Doorbraakcurve*

Het verloop van de concentratie aan bromide (zie fig. 37) in het onttrokken water tijdens de pull geeft aan dat meer dan 95 % (149,1 gram van de ingebracht 156 gram) van de totale ingebrachte hoeveelheid aan bromide wordt teruggehaald tijdens de 'pull'-fase.

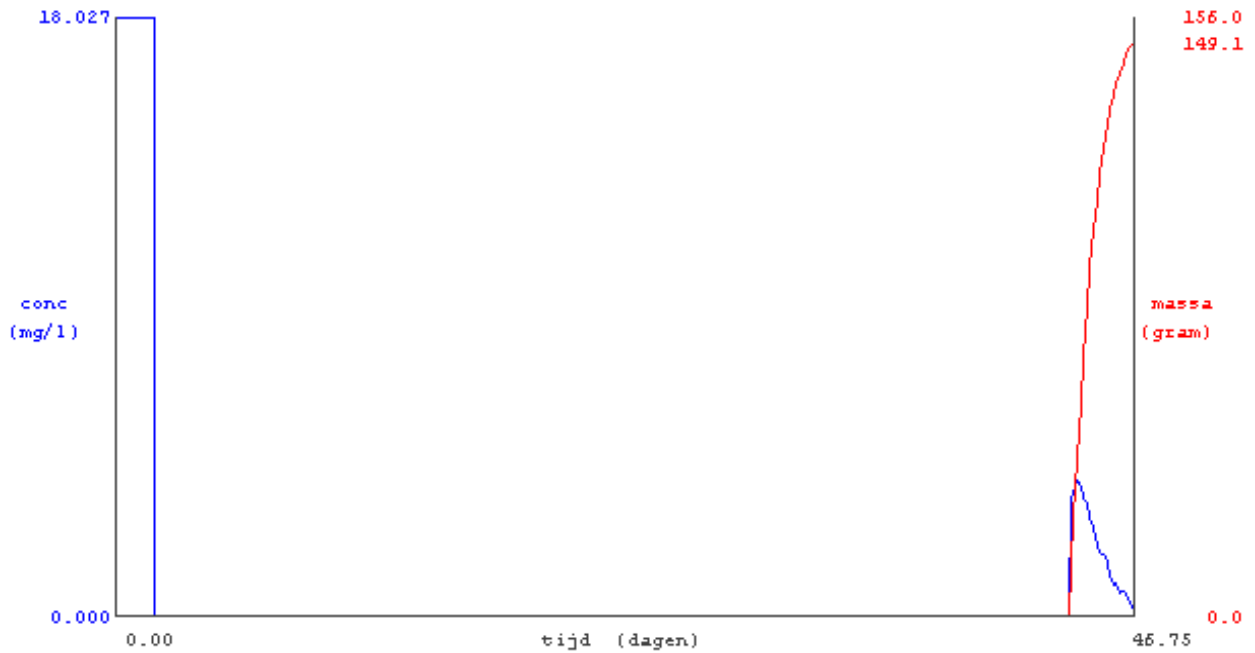


Fig. 37. Berekende doorbraakcurve van bromide bij push-pull benzeen blanco. De blauwe lijn geeft de concentraties tijdens de push en pull. De rode lijn beschrijft de cumulatieve recovery.

Benzeen

In bijlage F (zie fig. F7 t/m F12) zijn de benzeenconcentraties, gemeten tijdens het push-pull experiment, en de modelresultaten weergegeven:

1. Na de Push, rustperiode en pull

Voor benzeen geldt hetzelfde fenomeen als voor bromide: de verspreiding zou wellicht wat meer oostwaarts gericht kunnen zijn, maar de locatie met de gemeten hoogste concentraties van benzeen komt ongeveer overeen met de gemodelleerde resultaten (zie fig. F7 en F8 voor een grafische weergave). De gemodelleerde concentraties aan benzeen zijn echter hoger dan die zijn gemeten (zie de schaalbalken van fig. F9 t/m F12: 3,6 gemodelleerd versus 0,4 gemeten na de rustperiode en 0,24 versus 0,05 na de pull).

2. Doorbraakcurve

Het verloop van de concentratie aan benzeen (zie fig. 38) in het onttrokken water tijdens de pull geeft aan dat ruim 95 % van de totale ingebrachte hoeveelheid aan benzeen is teruggewonnen.

De verspreiding van benzeen is gemodelleerd met een K_d variërend van 1,0 (geen retardatie) tot 2,0. Het blijkt dat de waarde van de K_d weinig effect heeft op de berekende recovery van benzeen. Bij een hogere K_d wordt een iets hogere recovery gevonden (97 % bij een K_d van 2,0). De verklaring hiervoor is dat bij een $K_d > 1$ de gemiddelde afgelegde afstand van het benzeen kleiner is dan die van het grondwater (en dus van het bromide), waardoor er geen massa 'buiten het bereik' van de pull komt.

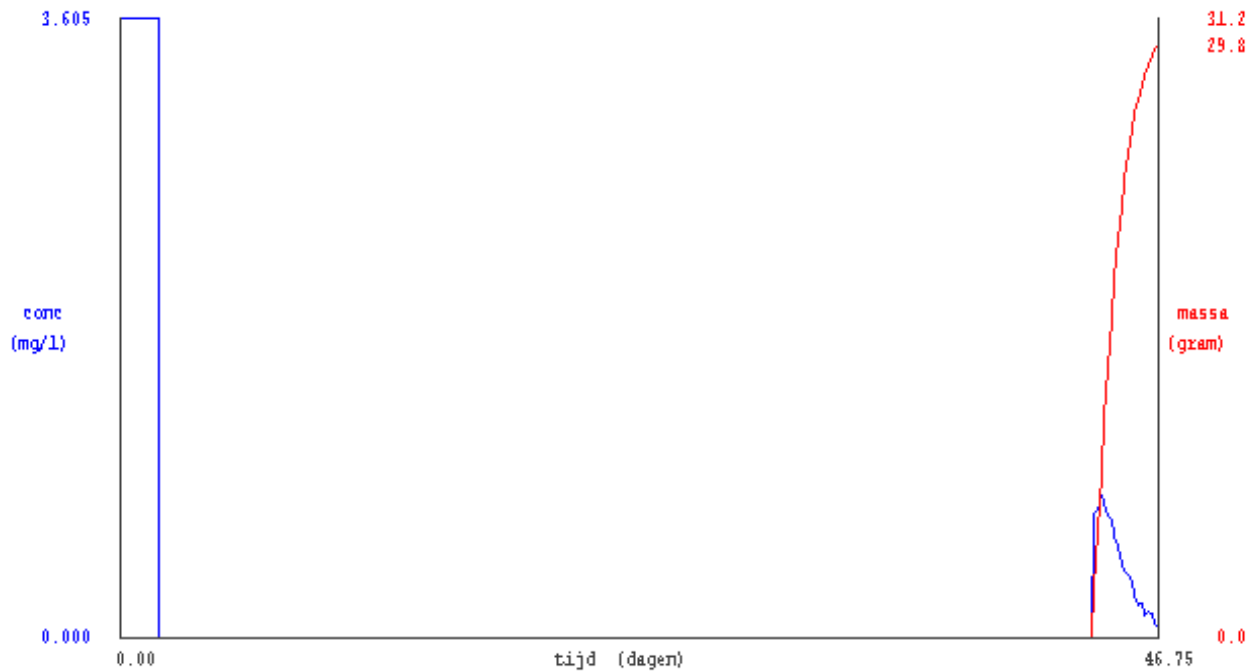


Fig. 38. Berekende doorbraakcurve van benzeen bij push-pull benzeen blanco bij een K_d van 1,0. De blauwe lijn geeft de concentraties tijdens de push en pull. De rode lijn beschrijft de cumulatieve teruggehaalde massa.

5.3 Gevoeligheidsanalyses

Voor een aantal van de invoerparameters is een gevoeligheidsanalyse uitgevoerd.

Als eerste is de gevoeligheid van het model voor de geohydrologische bodemparameters onderzocht. Hierbij is uitgegaan van een standaarduitgangssituatie en is het effect van de parameter op de bromideconcentratie na de rustperiode onderzocht. Als uitgangssituatie zijn de omstandigheden tijdens de push-pull blanco gekozen. In tabel 13 worden de resultaten van de gevoeligheidsanalyse voor het verhang, de longitudinale dispersie en de dikte van het pakket weergegeven; de standaardwaarde is grijs gearceerd weergegeven. In figuur 39 is de gemodelleerde bromideconcentratie ten opzichte van de waarde die is berekend met de standaardparameterset uitgezet tegen de relatieve waarden van de parameters ten opzichte van de standaardwaarde. Uit figuur 39 blijkt dat het model vrij gevoelig is voor veranderingen in het verhang (snelheid waarmee de bromide zich verspreidt) en voor de dikte van het pakket (dikte waarover de grondwaterstroming zich afspeelt) en dat de longitudinale dispersie relatief weinig effect heeft.

Tabel 13. Gevoeligheidsanalyse voor het verhang, de dikte van het pakket en de longitudinale dispersie.

verhang (-)	bromideconcentratie (mg/l)	dikte van het pakket (m)	bromideconcentratie (mg/l)	longitudinale dispersie (-)	bromideconcentratie (mg/l)
0,0002	19,523	1	11,956	0,05	3,869
0,0009	5,718	3	5,718	0,1	5,718
0,0015	0,981	5	3,188	0,2	6,295
		7	1,832		

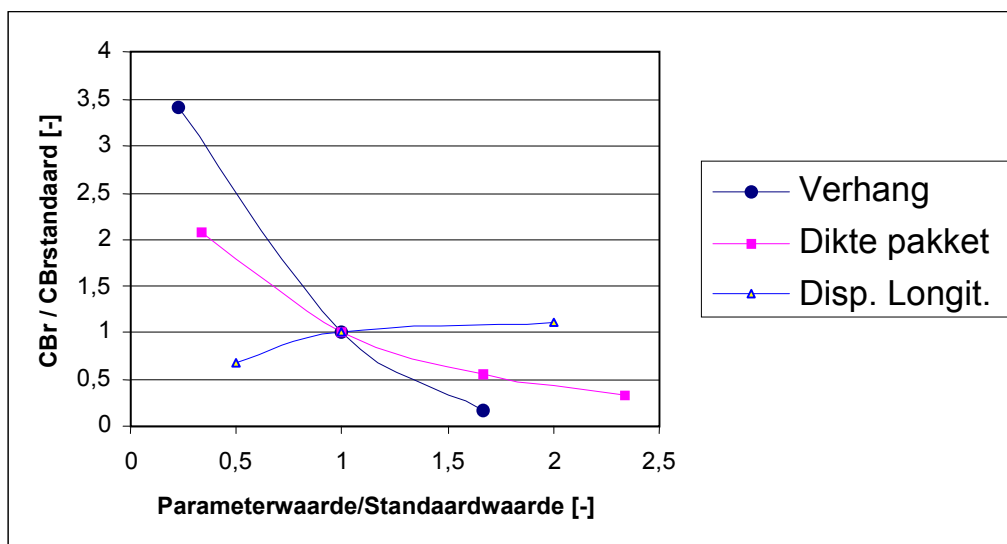


Fig. 39. Gevoeligheidsanalyse voor het verhang, de dikte van het pakket en de longitudinale dispersie.

De gevoeligheid voor de eerste-orde afbraakconstante is van groot belang voor de toepasbaarheid van het push-pull experiment; daarom is hieraan extra aandacht geschonken. Ook hierbij zijn de condities zoals die zijn gehanteerd bij het push-pull blanco experiment met benzeen als uitgangspunt gebruikt. Vervolgens is onderzocht wat het effect is van het variëren van de afbraakconstante van 0 tot $0,1 \text{ dag}^{-1}$ op de verspreiding in de aquifer aan het eind van de rustperiode en op de recovery van de geïnjecteerde stof. De resultaten van de verspreidingsberekening zijn gegeven in bijlage H. Het blijkt dat er wel een duidelijk verschil in verspreiding wordt waargenomen, maar dat het model niet geschikt is om hier een afbraaksnelheid uit af te leiden.

Het effect van de afbraaksnelheid op de recovery van de geïnjecteerde stof geeft een duidelijker beeld zoals te zien is in figuur 40.

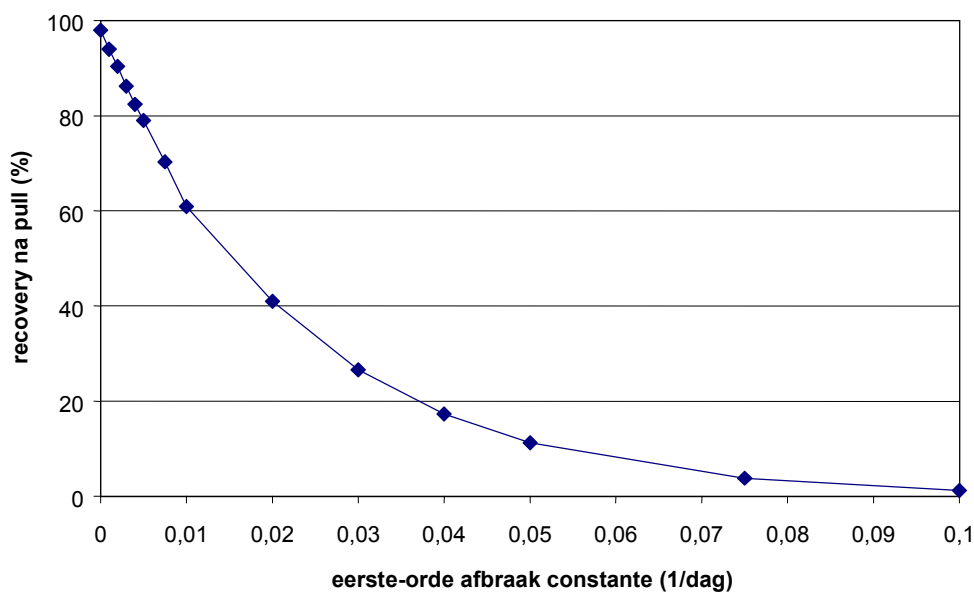


Fig. 40. Recovery van benzeen als functie van de eerste-orde afbraakconstante (condities zoals in tabel 13).

Uitgaande van een meetfout van circa 10 % betekent bij een afbraakconstante $< 0,005 \text{ d}^{-1}$ dat er onder de praktische randvoorwaarden van het experiment op basis van de recovery alleen geen harde conclusies kunnen worden getrokken over het al dan niet optreden van afbraak. Bij afbraakconstanten $> 0,01 \text{ d}^{-1}$ is dit wel mogelijk en is het ook mogelijk een redelijke betrouwbare waarde voor deze constante te berekenen.

Een voorwaarde hiervoor is natuurlijk wel dat het optreden van effecten als irreversibele sorptie kan worden verdisconteerd door een blanco experiment zonder afbraak zoals in dit project of bijvoorbeeld door het gebruik van een niet-afbreekbare tracer met een retardatiecoëfficiënt die in de buurt ligt van die van de verontreiniging.

INTEGRALE CONCLUSIES EN EVALUATIE**6.1 Integrale conclusies**

Het push-pull experiment als methode voor het in situ aantonen van de verdwijnsnelheid is goed toepasbaar gebleken voor toluene, waarbij in een vrij korte periode een duidelijke afname van de tolueneconcentraties ten opzichte van de tracerstof (bromide) is waargenomen. Met het ontwikkelde push-pull model is het mogelijk de afbraaksnelheid van toluene vrij nauwkeurig te bepalen.

Met behulp van de push-pull methode is voor benzeen onder de heersende (anaërobe) condities in het veld op basis van de genormaliseerde benzeen- en bromideconcentraties, in combinatie met simulatie, geen afbraak van benzeen af te leiden, noch op de locatie Slochteren, noch op de locatie Schoonebeek 107. Wel blijkt op de locatie Slochteren uit de recovery (onder gestimuleerde omstandigheden) dat een significant deel van het benzeen (38 %) niet wordt teruggevonden, terwijl in de push-pull benzeen blanco reeds is aangetoond dat nauwelijks sorptie optreedt. Er is derhalve geconcludeerd dat de benzeen door afbraak is verdwenen. Hierbij heeft zowel de zuurstof als een anaëroob proces (mogelijk ijzerreductie) een rol gespeeld. Deze conclusie is gebaseerd op de volgende waarnemingen (zie ook de verwachtingsscenario's voor het push-pull experiment in 2.1.1):

1. De in het veld bepaalde endogene respiratiesnelheid van zuurstof is een factor 100 of meer groter dan de reactie van zuurstof naar benzeen bij aërobe afbraak. Slechts een klein deel van de zuurstof kan derhalve ten goede zijn gekomen aan de benzeenafbraak. Deze hoeveelheid is in ieder geval voldoende voor initiële oxidatie van benzeen.
2. Het verschijnen van (mogelijk anaërobe) afbraakproducten en ijzer(II) tijdens het experiment push-pull benzeen gestimuleerd.
3. Er is geen sprake van een significante afname van sulfaat tijdens het gestimuleerde experiment.

De verwachting dat de (in het laboratorium bepaalde) reductiecapaciteit van de bodem een sterk beperkende factor zou zijn voor benzeenafbraak is in dit onderzoek genuanceerd. Ook een geringe zuurstofdoserings leidt reeds tot benzeenafbraak. Het zuurstoftransport kan echter wel een beperkende randvoorwaarde vormen. Met de halfwaardetijd van 0,14 per dag komt het zuurstof niet snel ver weg van de put en is afbraak op grotere schaal dan de hier uitgevoerde proef dus moeilijker te realiseren.

Uit een uitgevoerde gevoeligheidsanalyse van het simulatiemodel is gebleken dat op basis van de recovery pas bij afbraakconstanten $> 0,01 \text{ d}^{-1}$ harde conclusies kunnen worden getrokken over het al dan niet optreden van afbraak. Ook is het dan mogelijk een redelijke betrouwbare waarde voor deze constante te berekenen. Een voorwaarde hiervoor is natuurlijk wel dat het optreden van effecten als irreversibele sorptie kan worden verdisconteerd door een blanco experiment zonder afbraak zoals in dit project of bijvoorbeeld door het gebruik van een niet-afbreekbare tracer met een retardatiecoëfficiënt die in de buurt ligt van die van de verontreiniging. De gevoeligheidsanalyse geeft aan dat de push-pull methode niet geschikt is voor het in situ bepalen van een afbraaksnelheid van benzeen onder strikt anaërobe omstandigheden, aangezien deze processen te langzaam verlopen. Wel is het mogelijk een orde van grootte van de afbraaksnelheid aan te geven.

Isotopenfractionering als methode voor het in situ aantonen van afbraakpotentieel vereist een duidelijke verontreinigingspluim in de bodem. Voor benzeen is geen afbraak aangetoond, wat overeenkomt met de resultaten van de push-pull blanco. Voor toluen zijn de concentraties te laag. Voor verbindingen waarvan het niet mogelijk is om via het aantonen van intermediären afbraak aan te tonen, lijkt isotopenfractionering een goede methode. De detectielimiet van de analyse van deze methode moet dan echter eerst omlaag worden gebracht.

De toluenbatches leveren nog geen resultaten op, vermoedelijk door het gebruik van te hoge initiële toluenconcentraties. Deze zijn echter vereist vanwege de hoge detectielimiet van de isotopenfractioneringsanalyse. Door de batchexperimenten zou een koppeling van de afbraaksnelheid van toluen aan de isotopenfractionering kunnen plaatsvinden, wat een belangrijke aanvulling is voor de interpretatie van de methode van isotopenfractionering in het veld.

6.2 Evaluatie

Het push-pull experiment is, in combinatie met een simulatiemodel, voor toluen en in principe ook voor benzeen een geschikte methode om afbraak aan te tonen en veldsnelheden te meten. Voor benzeen zijn de experimenten voor het meten van strikt anaërobe veldsnelheden in de praktijk minder geschikt. Deze snelheden zijn over het algemeen te laag, waardoor de betrouwbaarheid niet groot is en alleen een orde van grootte van de snelheid is aan te geven. Voor deze meer kwalitatieve benadering is een push-pull experiment op de uitgevoerde schaal te kostbaar. Teneinde kwalitatieve uitspraken te doen over het al dan niet optreden van benzeenafbraak kan isotopenfractionering een geschikt alternatief zijn. De detectielimiet van de analyse van deze methode moet dan echter eerst omlaag worden gebracht.

Het push-pull experiment heeft bewezen dat het ook zeer goed uitvoerbaar is op grotere diepte. Daarbij is het goed mogelijk om een relatief grote hoeveelheid (al dan niet belucht) gebiedseigen grondwater met een relatief hoog debiet te injecteren.

Het gebruik van packers is een vereiste om push-pull experimenten goed uit te voeren. Zowel tijdens de injectie als tijdens de bemonstering van het grondwater wordt de mogelijk negatieve invloed van de (in dit project 20 m lange) stijgbuis uitgeschakeld.

Een belangrijke en ogenschijnlijk triviale les is verder dat, voorafgaand aan het veldwerk, de aanpak nog eens stapsgewijs dient te worden doorgespit (HAZOP-benadering: Hazard and Operability Study). Hierbij dienen steeds de volgende vragen aan de orde te komen:

- Wat gaan we precies doen en op welk moment?
- Waarom gaan we dit doen?
- Is de aanpak ook technisch en praktisch haalbaar?
- Welke antwoorden worden verwacht en wat doen we hier vervolgens mee?
- Wat kan er fout gaan en hoe spelen we daar op in?

Dit lijkt nogal vanzelfsprekend. Toch is gebleken dat dergelijke nuttige en richtinggevende vragen gauw te weinig aandacht dreigen te krijgen. Voorafgaand aan een proef of experiment leeft nog al eens de (te) hoge verwachting dat de betreffende proef in het veld vanzelfsprekend verloopt zolang het plan van aanpak maar wordt gevolgd. Een en ander vereist ook een nauwe samenwerking met de uitvoerende aannemer, zodat ook ten aanzien van de technische en praktische kant op detailniveau kan worden bepaald wat (on)mogelijk is.

Ook tijdens de uitvoer van de veldexperimenten dienen bij elke handeling (zoals laten leeglopen van leidingen, ombouw van leidingen, aan-/stopzetten van pompen, enz.) vooraf de gevolgen ervan te worden beredeneerd in samenspraak met de aannemer. De extra moeite, tijd en kosten

die hiermee zijn gemoed verdienen zich beslist terug, aangezien verkeerde keuzes een grote invloed op de bruikbaarheid en betrouwbaarheid van de resultaten kunnen hebben.

In hoeverre zijn nu de resultaten bruikbaar in een extensief saneringsconcept?

Duidelijk is dat de in het laboratorium aangetoonde microaërobe afbraak van benzeen ook lijkt op te treden in het veld. De hiervoor noodzakelijke zuurstofdoserings is echter minder dan verwacht werd op basis van de laboratoriumexperimenten. In de gekozen aanpak is de zuurstof toegediend door injectie van grondwater. Uit de modellering blijkt dat de zuurstof minder ver doordringt dan het geïnjecteerde grondwater. Op de lange duur zou het zuurstoffront zich kunnen uitbreiden, maar vergroting van deze invloedssfeer vereist langdurige injectie van grote hoeveelheden grondwater. In de praktijk, waar het benzeen al aanwezig is in de bodem, betekent dit bovendien dat verdringing van benzeenhoudend grondwater optreedt. De reactie moet dan plaatsvinden met het (vanuit het sorptiecomplex) desorberend benzeen. Praktisch gezien is deze aanpak derhalve niet geschikt als extensief saneringsconcept. Om tegemoet te komen aan de nadelen zou de zuurstof extensief moeten worden ingebracht zonder gebruik van grondwater als medium. Dit kan door bijvoorbeeld gebruik te maken van Oxygen Release Compound (ORC) dat als slurrie-injectie kan worden ingebracht. Hiermee is, eventueel in een dicht grid, een langleverende zuurstofbron aangebracht. Daarbij kunnen eventueel nutriënten worden bijgevoegd. Hierbij kan worden gedacht aan zowel een volume-aanpak als aan een lijnaanpak. In het laatste geval zou een pluim kunnen worden gescheiden van een bronzone. Een voorwaarde voor het laten verlopen van het anaërobe procesdeel is wel dat voldoende elektronenacceptoren aanwezig zijn (sulfaat) dan wel kunnen worden gegenereerd uit ijzer(II).

LITERATUUR

- Ahad, J.M.E., B. Sherwood Lollar, E.A. Edwards, G.F. Slater en B.E. Sleep, 2000.
Carbon isotope fractionation during anaerobic biodegradation of toluene: implications for intrinsic bioremediation.
Environmental Science and Technology, vol. 34, 892-896.
- CUR/NOBIS, 1997.
Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107 - Fase 1.1: State of the art, veldkarakterisatie en batchproeven.
CUR/NOBIS-rapport 95-1-43, CUR/NOBIS, Gouda.
- CUR/NOBIS, 1998.
Beslismodel Natuurlijke Afbraak - Fase 1: "State of the art" meetmethoden.
CUR/NOBIS-rapport 97-1-02, CUR/NOBIS, Gouda.
- CUR/NOBIS, 2001a.
Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107 - Fase 1.2: Fluidized-bed experimenten, gedetailleerde batchexperimenten en kolomexperimenten.
CUR/NOBIS-rapport 95-1-43, CUR/NOBIS, Gouda.
- CUR/NOBIS, 2001b.
Beslissingsondersteunend systeem voor de beoordeling van natuurlijke afbraak als saneringsvariant (versie 2.0).
CUR/NOBIS-rapport 98-1-21, CUR/NOBIS, Gouda.
- Ertl, S., F. Seibel, L. Eichinger, F.H. Frimmel en A. Kettrup, 1998.
The $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and H-2/H-1 ratios of trichloroethene, tetrachloroethene and their metabolites.
Isotopes in Environmental and Health Studies 34 (3): 245-253.
- Grbíc-Galíc, D. en T.M. Vogel, 1987.
Transformation of toluene and benzene by mixed methanogenic cultures.
Appl. Environ. Microb. 53: 254-260.
- Harrington, R.R., S.R. Poulson, J.I. Drever, P.J.S. Colberg en E.F. Kelly, 1999.
Carbon isotope systematics of monoaromatic hydrocarbons: vaporization and adsorption experiments.
Organic Geochemistry 30: 765-775.
- Heraty, L.J., M.E. Fuller, L. Huang, T.A. Abrajano Jr en N.C. Sturchio, 1999.
Isotopic fractionation of carbon and chlorine by microbial degradation of dichloromethane.
Organic Geochemistry 30: 793-799.
- Hunkeler, D., R. Aravena en B.J. Butler, 1999.
Monitoring microbial dechlorination of tetrachloroethene (PCE) in groundwater using compound-specific stable carbon isotope ratios: Microcosm and field studies.
Environmental Science and Technology 33 (16): 2733-2738.

Lovley, D.R., M.J. Baedeker, D.J. Lonergan, I.M. Cozzarelli, E.J.P. Phillips en D.I. Siegel, 1989.
Oxidation of aromatic contaminants coupled to microbial iron reduction.
Nature 339: 297-299.

Lovley, D.R. en D.J. Lonergan, 1990.
Anaerobic oxidation of toluene, phenol and p-cresol by the dissimilatory iron-reducing organisms, GS-15.
Appl. Environ. Microb. 56: 1858-1864.

Meckenstock, R.U., B. Morasch, R. Warthmann, B. Schink, E. Anweiler, E. Michaelis en H.H. Richnow, 1999.
 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope fractionation of aromatic hydrocarbons during microbial degradation.
Environmental Microbiology 1 (5): 409-414.

Poulson, S.R. en J.I. Drever, 1999.
Stable isotope (C, Cl, and H) fractionation during vaporization of trichloroethylene.
Environmental Science and Technology 33 (20): 3687-3694.

Richnow, H.H., A. Anweiler, W. Michaelis, B. Schink en R.U. Meckenstock, 2000.
Microbial degradation of aromatic hydrocarbons in a contaminated aquifer monitored by $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope fractionation.
Submitted to Environmental Science and Technology.

Sherwood Lollar, B., G.F. Slater, J.M.E. Ahad, B.E. Sleep, J. Spivack, M. Brennan en P. MacKenzie, 1999.
Contrasting carbon isotope fractionation during biodegradation of trichloroethylene and toluene: Implications for intrinsic bioremediation.
Organic Geochemistry 30: 813-820.

Suarez, M.P. en H.S. Rifa, 1999.
Biodegradation rates for fuel hydrocarbons and chlorinated solvents in groundwater.
Bioremediation Journal 3 (4): 337-362.

Uddink, G.J.M., 1985.
Macrodispersie in gelaagde pakketten.
RIVM-rapport, rapportnr. 840380001, RIVM.

Geraadpleegde literatuur

Jackson, A. en J. Pardue, 1999.
Quantifying the mineralization of contaminants using stable carbon isotope ratios.
Organic Geochemistry 30: 787-792.

Stehmeier, L.G., M.McD. Francis, T.R. Jack, E. Diegor, L. Winsor en T.A. Abrajano Jr, 1999.
Field and in vitro evidence for in situ bioremediation using compound-specific $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio monitoring.
Organic Geochemistry 30: 821-833.

BIJLAGE A

SITUERING VAN DE MEETPUNTEN OP DE LOCATIE SLOCHTEREN

BIJLAGE B

FLAWSHEETS

BIJLAGE C

BEKNOPTE VERSLAGEN VAN DE PUSH-PULL EXPERIMENTEN

C1 Data van push zuurstof

datum	tijdstip	moment	debietstanden (m ³)
16 november	13.00	start van de injectie	1571,235
17 november	8.30		1575,342
18 november	9.00	stopzetting	1580,595

In totaal is $1580,595 - 1571,235 = 9,36 \text{ m}^3$ water geïnjecteerd met een gemiddelde zuurstofconcentratie van 10 mg/l en een gemiddeld infiltratiedebiet van 210 l/uur.

Een uur na het stopzetten van de infiltratie is gestart met de onttrekking van grondwater aan monitoringsfilter M5 met de meting (ieder half uur) van enkele veldparameters, waarvan hieronder de resultaten zijn weergegeven.

meetwaarden M5, zuurstofinfiltratieproef						
tijdstip (uur)	pH (-)	Ec (µS/cm)	T (°C)	O ₂ (mg/l)	O ₂ (%)	redox (mV)
0	7	444	8,6	11,33	99,2	153
0,5	6,8	441	8,6	9,9	86,2	178
1	6,7	434	8,5	7,36	64,1	220
1,5	6,7	430	8,3	6,79		243
2	6,6	427	8,5	6,71	58,1	256
2,5	6,6	427	8,6	5,97	52,1	267
3	6,6	429	8,4	5,57	47,9	273
3,5	6,6	433	8,7	4,72	41,6	273
4	6,6	435	9	4,15	36,6	272

Voor elk monster is vervolgens berekend wat de verblijftijd is geweest van het zuurstofhoudend grondwater in de bodem. De gegevens hiervoor zijn hieronder weergegeven.

zuurstofinfiltratieproef					
tijdstip (uur)	v/debiet (uur)	tijd (genorm.) (uur)	tijd (genorm.) (d)	vol. verpompt (l)	O ₂ (mg/l)
0	0	0	0,00	0	11,33
0,5	0,05	0,55	0,02	11	9,9
1	0,10	1,10	0,05	22	7,36
1,5	0,19	1,69	0,07	40	6,79
2	0,24	2,24	0,09	52	6,71
2,5	0,34	2,84	0,12	72	5,97
3	0,42	3,43	0,14	90	5,57
3,5	0,51	4,01	0,17	108	4,72
4	0,6	4,6	0,19	126	4,15

C2 Verslag van push toluen

geïnjecteerde oplossing	
5 liter anaëroob demiwater met daarin:	5 gram toluen 25 gram KBr 205 gram sporenoplossing

datum	tijdstip	moment	debietstanden (m ³)
30 november	10.35	start van de injectie	1643,800
30 november	14.50		1644,520
30 november	14.55	stopzetting	1644,535

Totaal volume geïnjecteerd: $1644,535 - 1643,800 = 0,735 \text{ m}^3 + 10 \text{ liter}$ voor het doorspoelen van de leiding, dus totaal $0,735 + 0,01 = \mathbf{0,745 \text{ m}^3}$.

In de toluenleiding was nog 218 ml oplossing aanwezig en in de zak nog 420 ml.

Er is in totaal $218 + 420 = 638 \text{ ml}$ oplossing achtergebleven en daardoor is uiteindelijk $5 - 0,638 = \mathbf{4,362}$ liter geïnjecteerd.

Hierin zat $4,362/5,000 \cdot 25 \text{ gram KBr}$, hetgeen overeenkomt met **21,81** gram bromide en $4,362/5,000 \cdot 5 = \mathbf{4,362}$ gram toluen.

C3 Verslag van push benzeen blanco

geïnjecteerde oplossing	
47,7 liter demiwater met daarin:	32,1 gram gedeutereerd benzeen (C ₆ D ₆) 240 gram KBr 16 ml 100 mM Na ₂ S 2 liter sporenoplossing (zie bijlage I1 voor samenstelling)

datum	tijdstip	moment	debietstanden (m ³)
5 oktober	16.35	start van de injectie	1562,100
6 oktober	11.00		1565,815
7 oktober	10.55	stopzetting	1570,732
7 oktober		na het doorspoelen van de leidingen	1570,756

Totaal volume geïnjecteerd: $1570,756 - 1562,1 = \mathbf{8,656 \text{ m}^3}$.

In de benzeenleiding was nog 570 ml oplossing aanwezig en in de zak nog 660 ml.

Er is in totaal $660 + 570 = 1230 \text{ ml}$ oplossing achtergebleven en daardoor is uiteindelijk $47,7 - 1,23 = \mathbf{46,47}$ liter geïnjecteerd.

Hierin zat $46,47/47,7 \cdot 240 \text{ gram KBr}$, hetgeen overeenkomt met **155,9** gram bromide en $46,47/47,7 \cdot 32,1 = \mathbf{31,2}$ gram gedeutereerd benzeen.

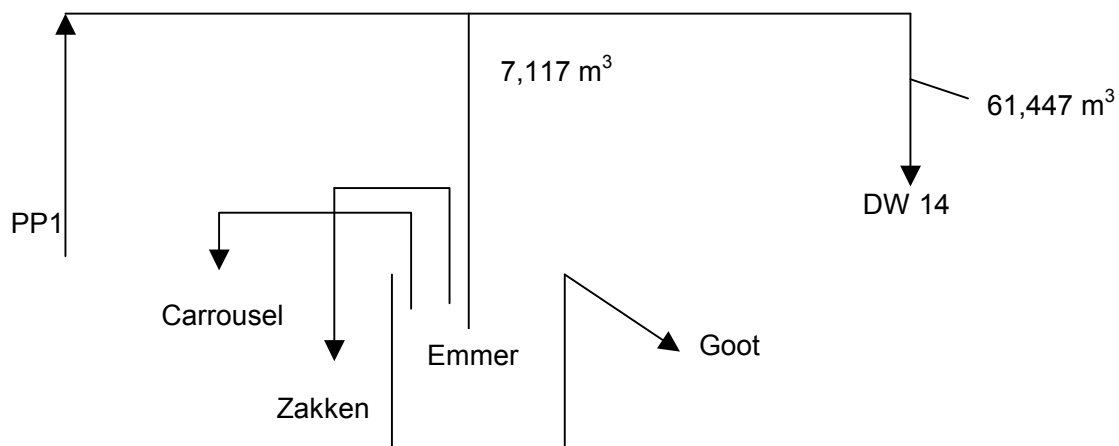
C4 Verslag van pull benzeen blanco

Op 23 november 1999 om 14.00 uur is gestart met de pull (debietstand $1582,1 \text{ m}^3$).

Een deel van het opgepompte grondwater is in een emmer met overloop opgevangen, waaruit via een pulspomp een deelmonster naar twee zakken (inhoud elk 85 liter) is verpompt. De pomp van de carroussel is ook uit deze bak bemonsterd.

In de bak zijn naast elkaar de uitstroom van de aftakking van de hoofdleiding en de zuigzijde van de pulspomp aangebracht. Via een overloop is het niveau in deze emmer op circa 10 liter gehouden, waardoor het water in de bak een korte verblijftijd heeft (circa 6 minuten).

Deze opstelling is hieronder schematisch weergegeven.



Om 14.00 uur is de pull gestart bij een debietstand van $1582,1 \text{ m}^3$.

De carroussel heeft niet goed gewerkt, waardoor slechts enkele flessen zijn gevuld.

Op 26 november 1999 is de pull gestopt om 13.10 uur bij een debietstand van $1643,547 \text{ m}^3$.

Het volume grondwater, dat via de hoofdstroom is opgepompt, bedraagt $1643,547 - 1582,1 = 61,447 \text{ m}^3$.

Het water is naar de bak verpompt met 100 l/uur gedurende $71,2$ uur, dit is een volume van $100 \cdot 71,2 = 7,117 \text{ m}^3$.

In totaal is $61,447 + 7,117 = \mathbf{68,564 \text{ m}^3}$ grondwater onttrokken.

In zak 1 en zak 2 is respectievelijk $31,2$ en $28,9$ liter monster opgevangen.

C5 Verslag van push benzeen gestimuleerd

geïnjecteerde oplossing	
37 liter demiwater met daarin:	40,8 gram benzeen (\cong 50 ml) 177,36 gram KBr (\cong 118,24 gram bromide) 1,6 liter sporenoplossing (zie bijlage I1 voor samenstelling)

datum	tijdstip	moment	debietstanden (m ³)
15 december	9.45	start van de injectie	1644,9392
16 december	7.45		1647,658
17 december	9.00	stopzetting	1650,7173
17 december		na het doorspoelen van de leidingen	1650,7241

In totaal is $1650,7241 - 1644,9392 = 5,7849$ m³ geïnfiltreerd.

In de leiding van de oplossing was nog 405 ml aanwezig en in de zak nog 1025 ml.

In totaal is $37000 - 1430 = 35570$ ml oplossing geïnfiltreerd.

Hierin zat $40,8 \cdot 35570/37000 = 39,22$ gram benzeen en $118,24 \cdot 35570/37000 = 113,67$ gram bromide.

Door beluchting zat in het geïnfiltreerde grondwater gemiddeld 10,2 mg/l zuurstof, waarmee in totaal $10,2 \cdot 5,7849 = 59$ gram zuurstof is ingebracht.

C6 Verslag van pull benzeen gestimuleerd

De pull is gestart op 1 februari om 11.15 uur bij een debietstand van 1651,720 m³.

Van de hoofdstroom zijn monsters genomen om te analyseren door middel van een carrousel en in twee zakken. Daartoe is een deelstroom afgetapt naar een emmer van 10 liter, waaruit een deelmonster is verpompt naar de carrousel en naar zakken. Het eerste monster van de carrousel is om 11.20 uur genomen, het tweede om 11.36 uur en vervolgens is elke 36 minuten bemonsterd. Om 14.45 uur is de carrousel opnieuw ingesteld om elke 72 minuten te bemonsteren.

Op 2 februari stond de debietmeter om 8.45 uur op 1682,321 m³.

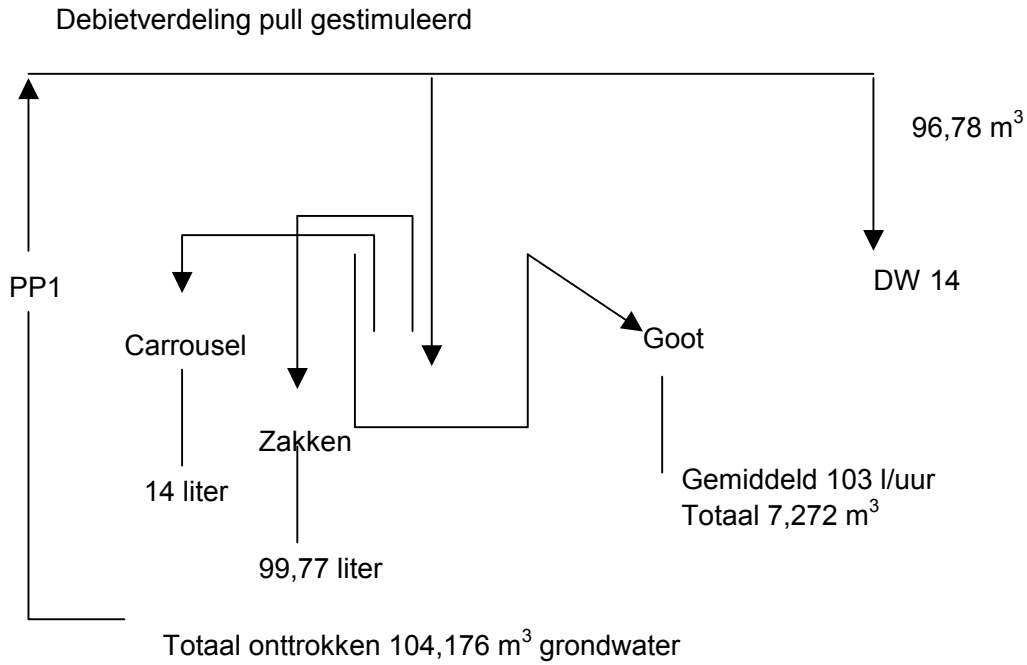
Op 4 februari is de pull beëindigd om 9.35 uur bij een debietstand van 1748,5 m³.

In totaal is $1748,5 - 1682,321 = 96,78$ m³ grondwater onttrokken via de hoofdstroom. Daarnaast is een stroom naar de bak gegaan van waaruit de monsters voor de zakken en de carrousel zijn genomen. Het debiet van de overloop van de bak was 103 liter/uur en in totaal is 7,272 m³ via deze overloop de bak uitgelopen. In de bak is een volume van 10 liter achtergebleven.

De carrousel heeft 1 fles gevuld met 250 ml en 11 flessen met 1250 ml. In totaal is er 14 liter naar de carrousel gegaan. De eerste zak is gescheurd, maar de inhoud is opgevangen in de bak waarin de zak lag. In deze bak was in totaal 65,67 liter aanwezig en in zak twee is 34,1 liter monster opgevangen.

Het totale volume grondwater, dat is onttrokken tijdens de pull, is $96,78 + 7,272 + 0,014 + 0,06567 + 0,0341 + 0,010 = \mathbf{104,176\ m^3}$.

De opstelling is hieronder schematisch weergegeven.



BIJLAGE D

BEREKENINGEN VAN DE RECOVERY

D1 Berekening van de recovery van push-pull benzeen blanco

Tijdens de pull is een representatieve deelstroom van het opgepompte grondwater opgevangen in zak 1 en zak 2.

Eerst wordt de hoeveelheid benzeen en bromide in deze zakken berekend:

Inhoud zak 1: 31,2 liter;
(660 + 660 + 600)/3 g/l benzeen = 640 µg/l benzeen;
640 · 31,2 = 19968,0 µgram benzeen;
2,9 mg/l bromide;
2,9 · 31,2 = 90,48 mgram bromide.

Inhoud zak 2: 28,9 liter;
(310 + 320 + 290)/3 g/l benzeen = 306,7 µg/l benzeen;
306,7 · 28,9 = 8862,67 µgram benzeen;
(1,3 + 1,2 + 1,1)/3 = 1,2 mg/l bromide;
1,2 · 28,9 = 34,68 mgram bromide.

Inhoud zakken totaal: 19968,0 + 8862,67 = **28830,67** µgram benzeen;
90,48 + 34,68 = **125,16** mgram bromide.

Vervolgens wordt de verhouding van het zakvolume met het totale opgepompte volume berekend:

Verhouding zakvolume tot totaal opgepompt volume = (31,2 + 28,9)/68564 = **0,0008766**.

Dan wordt op basis van de tijdens de pull ingebrachte hoeveelheden benzeen en bromide bepaald hoeveel benzeen en bromide in de zakken had gezeten als alles met de pull was teruggevonden:

Inhoud zakken maximaal: $31,2 \cdot 10^6 \cdot 0,0008766 = 27349,6$ µgram benzeen;
 $155,9 \cdot 10^3 \cdot 0,0008766 = 136,7$ mgram bromide.

Het verschil tussen de teruggevonden en de maximaal terug te vinden hoeveelheden benzeen en bromide bepaalt de recovery:

Recovery: benzeen: $28830,67/27349,6 \cdot 100 \% = 105,4 \%$;
bromide: $125,16/136,7 \cdot 100 \% = 91,6 \%$.

D2 **Berekening van de recovery van push-pull benzeen gestimuleerd**

Tijdens de pull is een representatieve deelstroom van het opgepompte grondwater opgevangen in zak 1 en zak 2.

Eerst wordt de hoeveelheid benzeen en bromide in deze zakken berekend:

Inhoud zak 1: 65,67 liter;
 $(350 + 270 + 330)/3$ g/l benzeen = 316,7 μ g/l benzeen;
 $316,7 \cdot 65,67 = 20795,5$ μ gram benzeen;
 1,5 mg/l bromide;
 $1,5 \cdot 65,67 = 98,505$ mgram bromide.

Inhoud zak 2: 34,1 liter;
 $(76 + 75)/2$ g/l benzeen = 75,5 μ g/l benzeen;
 $75,5 \cdot 34,1 = 2574,55$ μ gram benzeen;
 $(0,22 + 0,21)/2 = 0,215$ mg/l bromide;
 $0,215 \cdot 34,1 = 7,3315$ mgram bromide.

Inhoud zakken totaal: $20795,5 + 2574,55 = \mathbf{23370,05}$ μ gram benzeen;
 $98,505 + 7,3315 = \mathbf{105,8365}$ mgram bromide.

Vervolgens wordt de verhouding van het zakvolume met het totale opgepompte volume berekend:

Verhouding zakvolume tot totaal opgepompt volume = $(65,67 + 34,1)/104155 = \mathbf{0,000958}$.

Dan wordt op basis van de tijdens de pull ingebrachte hoeveelheden benzeen en bromide bepaald hoeveel benzeen en bromide in de zakken had gezeten als alles met de pull was teruggevonden:

Inhoud zakken maximaal: $39,22 \cdot 10^6 \cdot 0,000958 = \mathbf{37568,81}$ μ gram benzeen;
 $113,67 \cdot 10^3 \cdot 0,000958 = \mathbf{108,89}$ mgram bromide.

Het verschil tussen de teruggevonden en de maximaal terug te vinden hoeveelheden benzeen en bromide bepaalt de recovery:

Recovery: benzeen: $23370,05/37568,81 \cdot 100 \% = \mathbf{62,2 \%}$;
 bromide: $105,8365/108,89 \cdot 100 \% = \mathbf{97,2 \%}$.

De hoeveelheid benzeen die niet is teruggevonden bedraagt $(100 - 62,2)/100 \cdot 39,22 = \mathbf{14,8}$ gram.

BIJLAGE E

MEETRESULTATEN VAN DE PUSH-PULL EXPERIMENTEN

BIJLAGE F

**CONCENTRATIECONTOUREN VAN DE PUSH-PULL BENZEEN BLANCO
(GEMETEN EN GEMODELLEERD)**

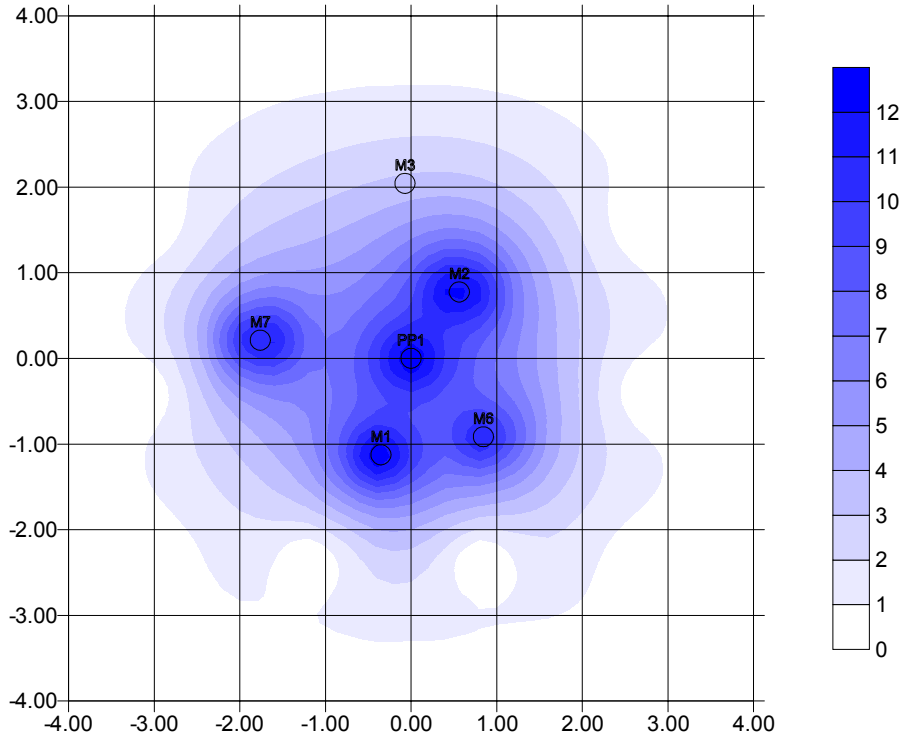


Fig. F1. Blanco bromide na de push - gemeten (concentraties in mg/l).

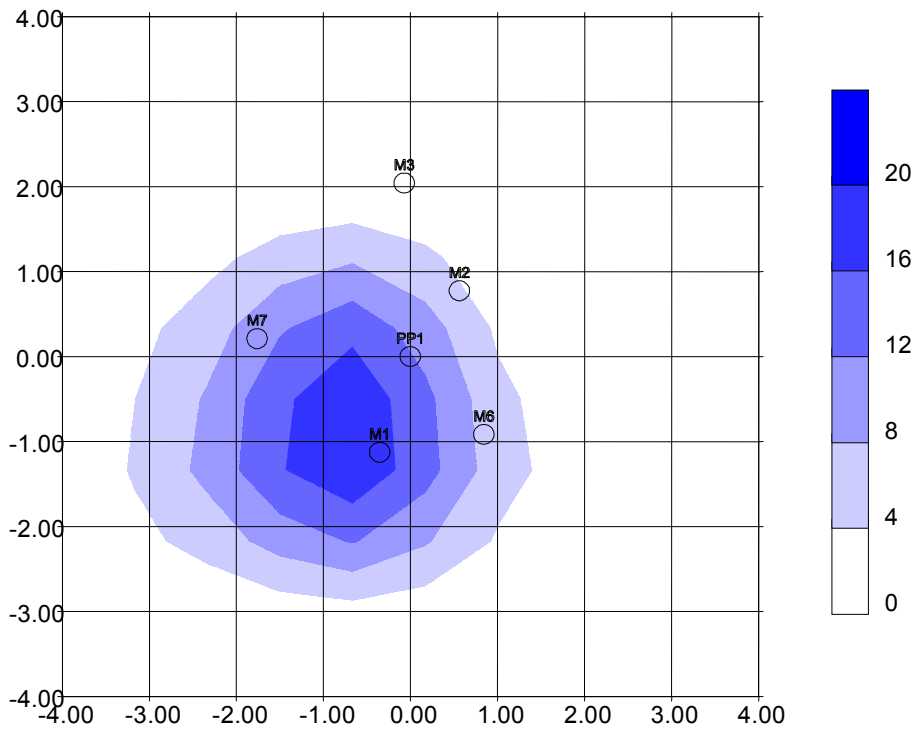


Fig. F2. Blanco bromide na de push - gemodelleerd (concentratie in mg/l).

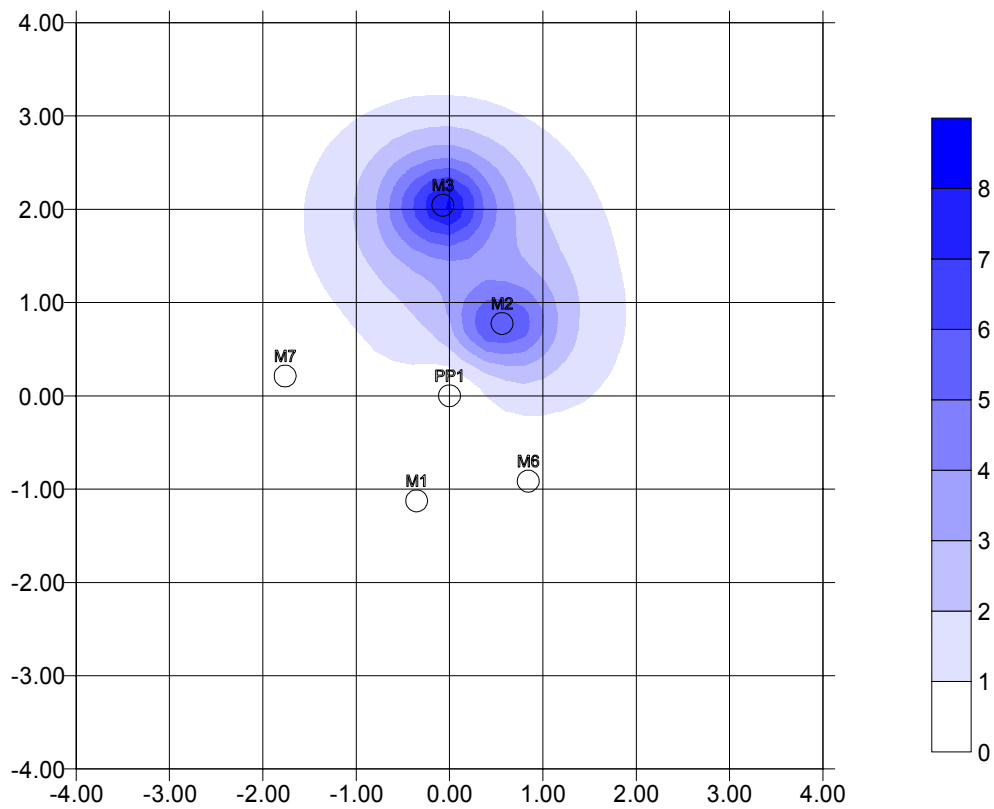


Fig. F3. Blanco bromide na de rustperiode - gemeten (concentraties in mg/l).

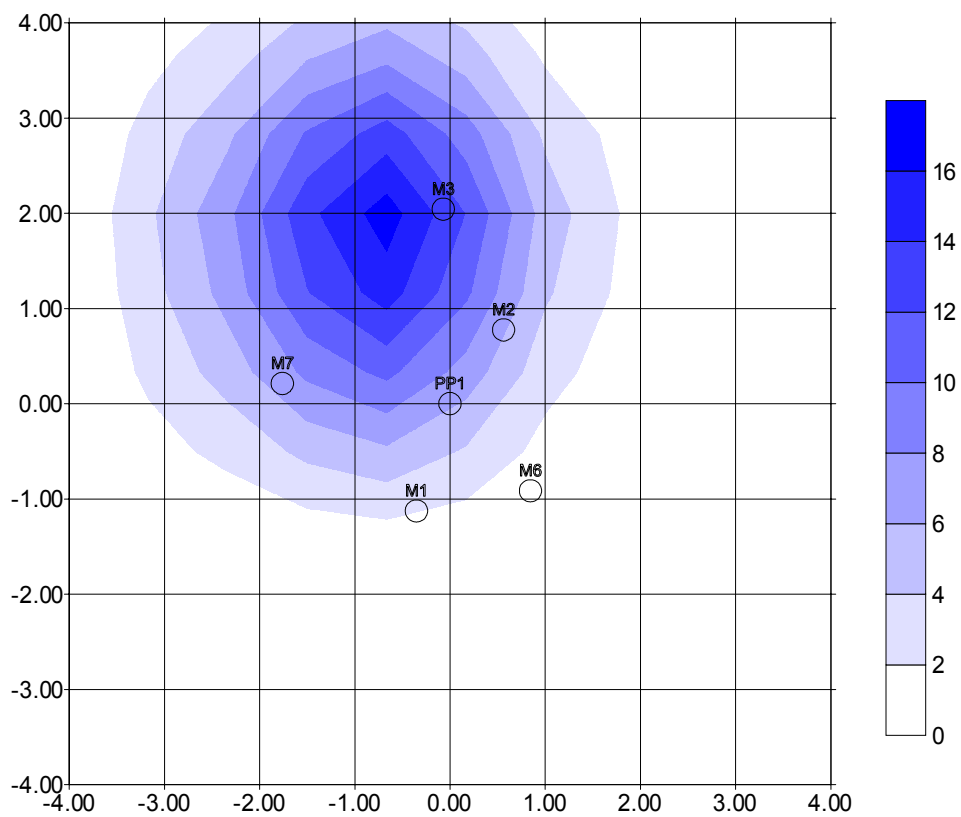


Fig. F4. Blanco bromide na de rustperiode - gemodelleerd (concentratie in mg/l).

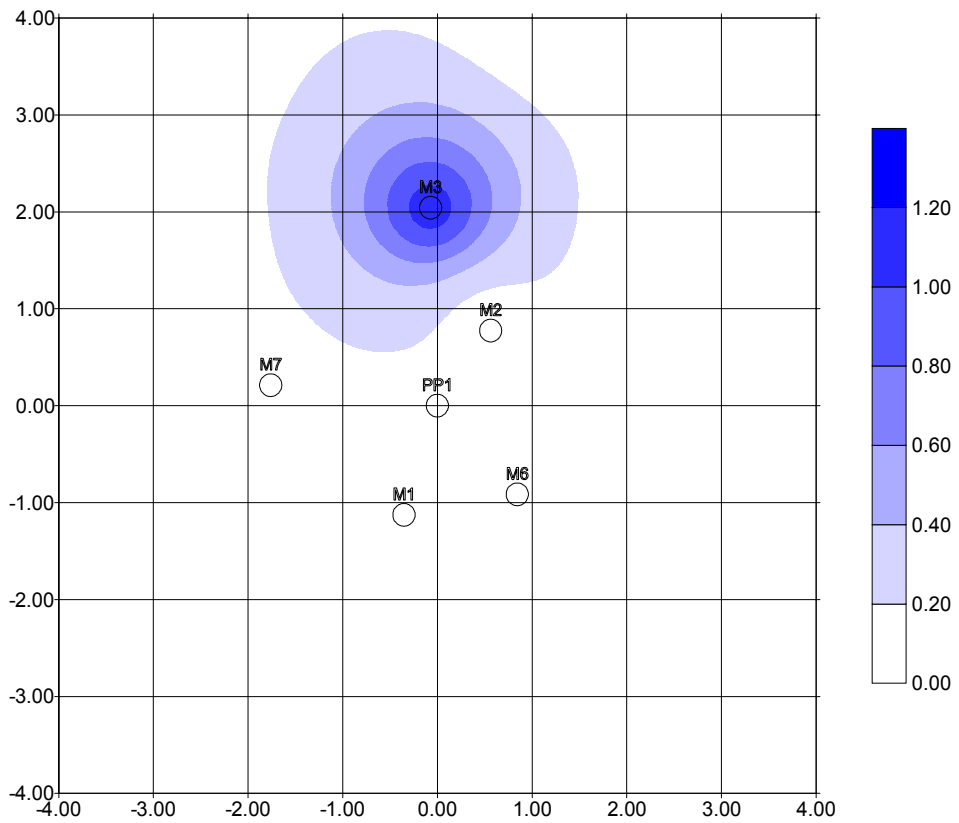


Fig. F5. Blanco bromide na de pull - gemeten (concentraties in mg/l).

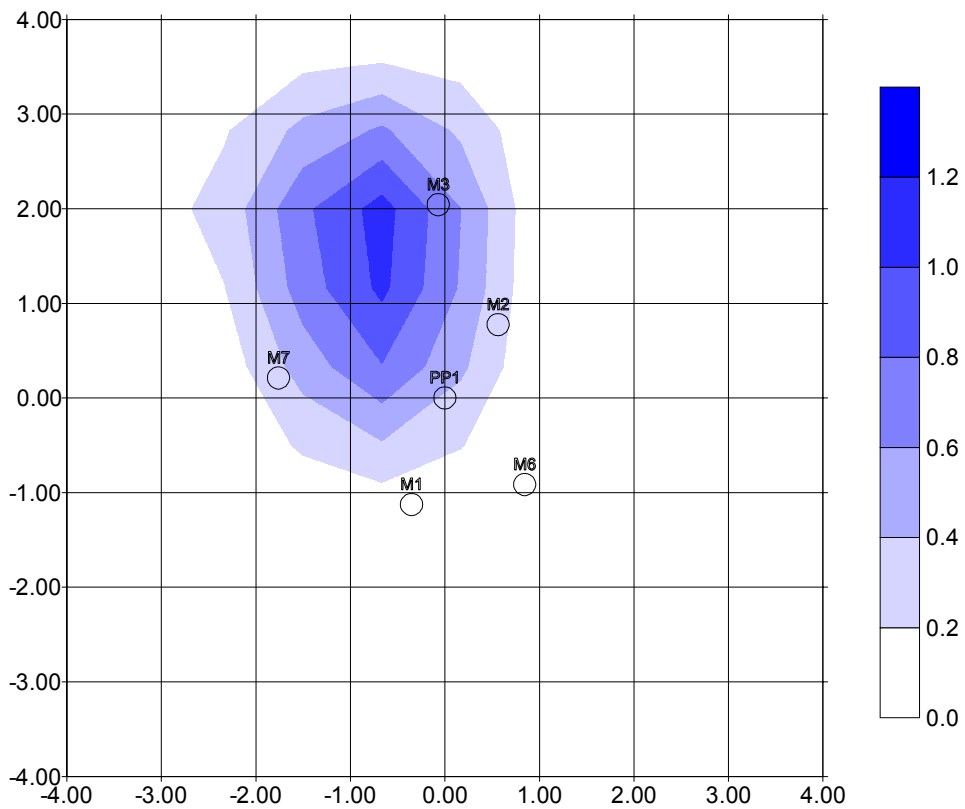


Fig. F6. Blanco bromide na de pull - gemodelleerd (concentratie in mg/l).

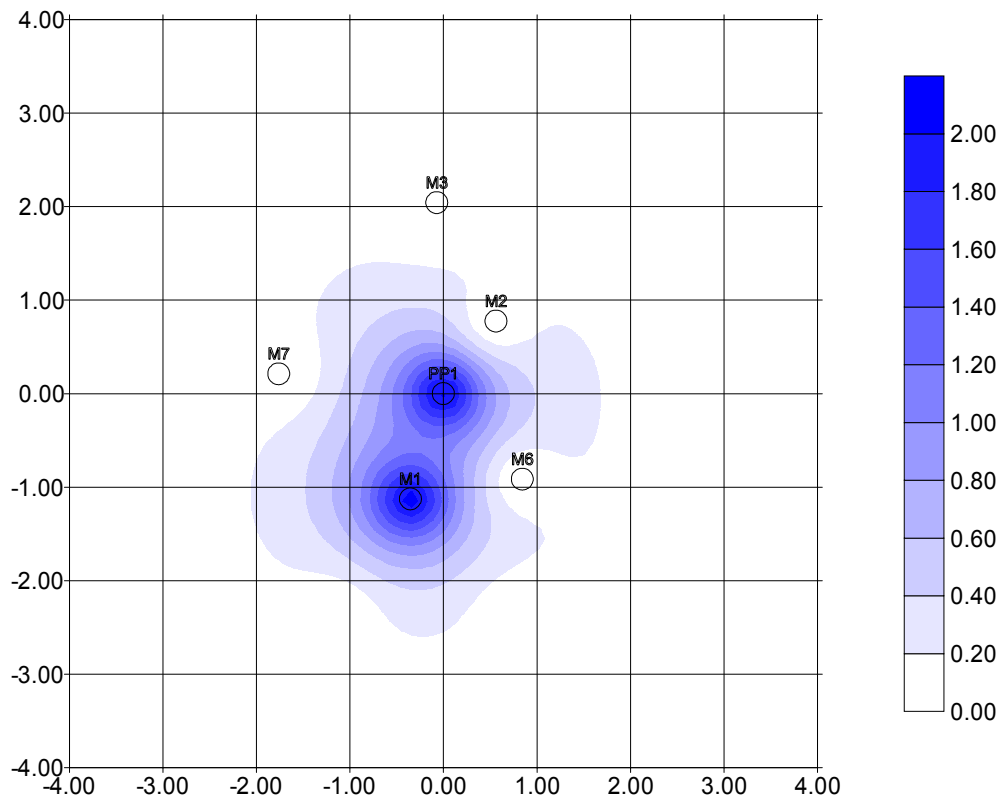


Fig. F7. Blanco benzeen na de push - gemeten (concentraties in mg/l).

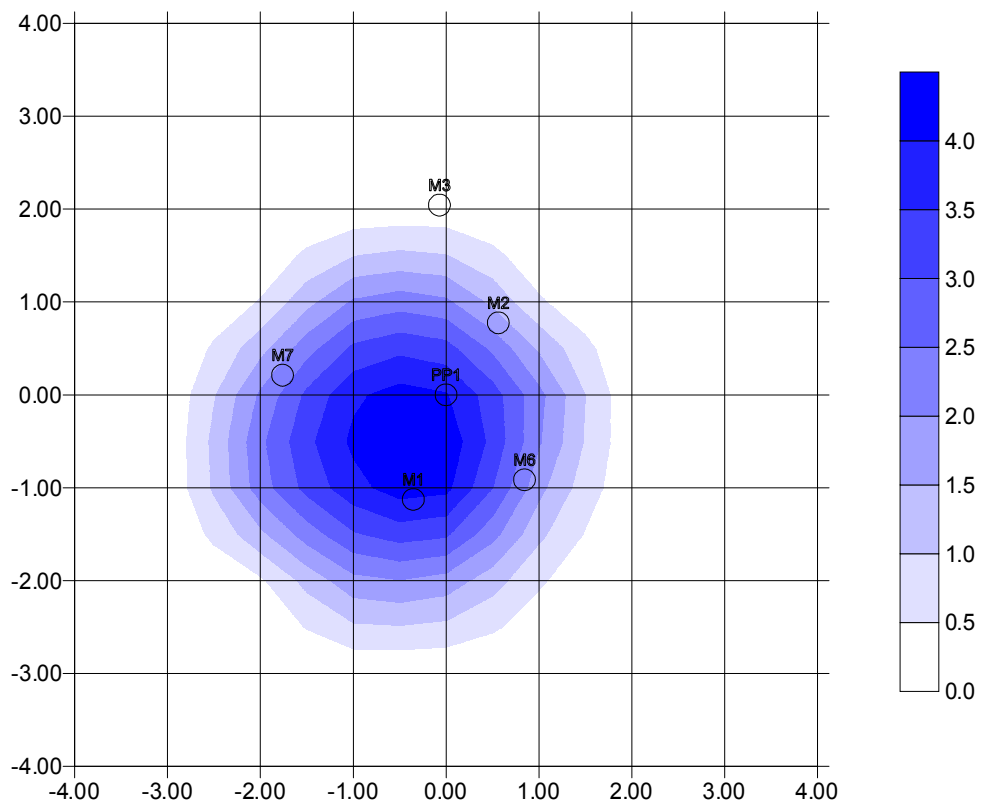


Fig. F8. Blanco benzeen na de push - gemodelleerd (concentratie in mg/l).

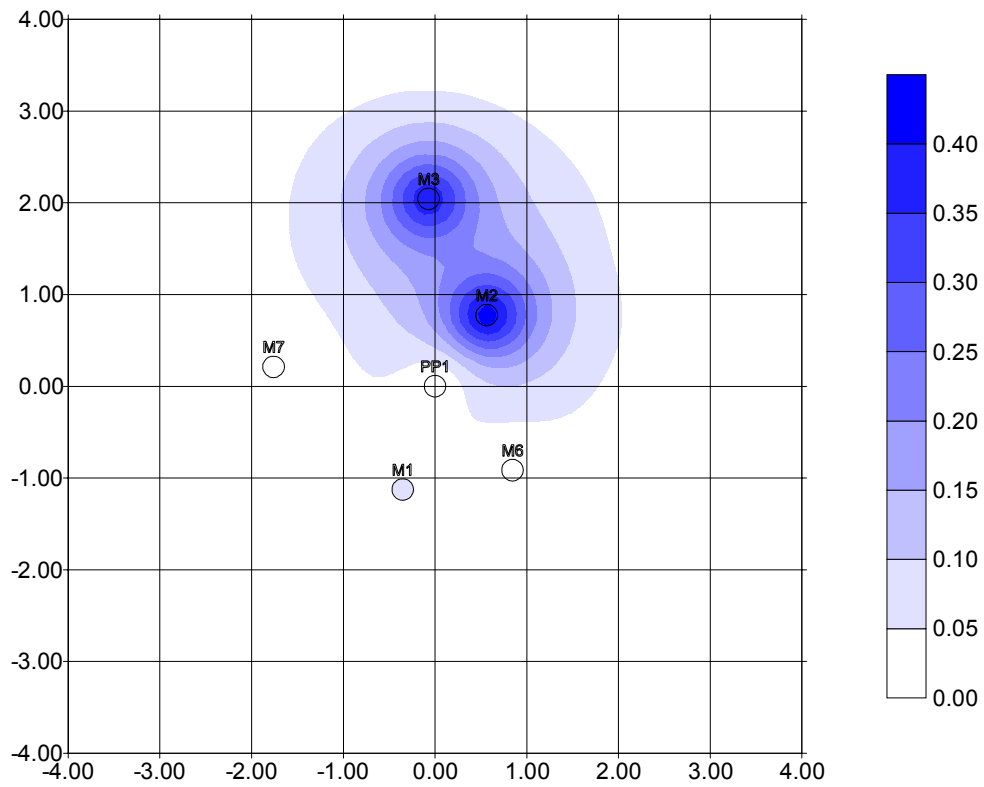


Fig. F9. Blanco benzeen na de rustperiode - gemeten (concentraties in mg/l).

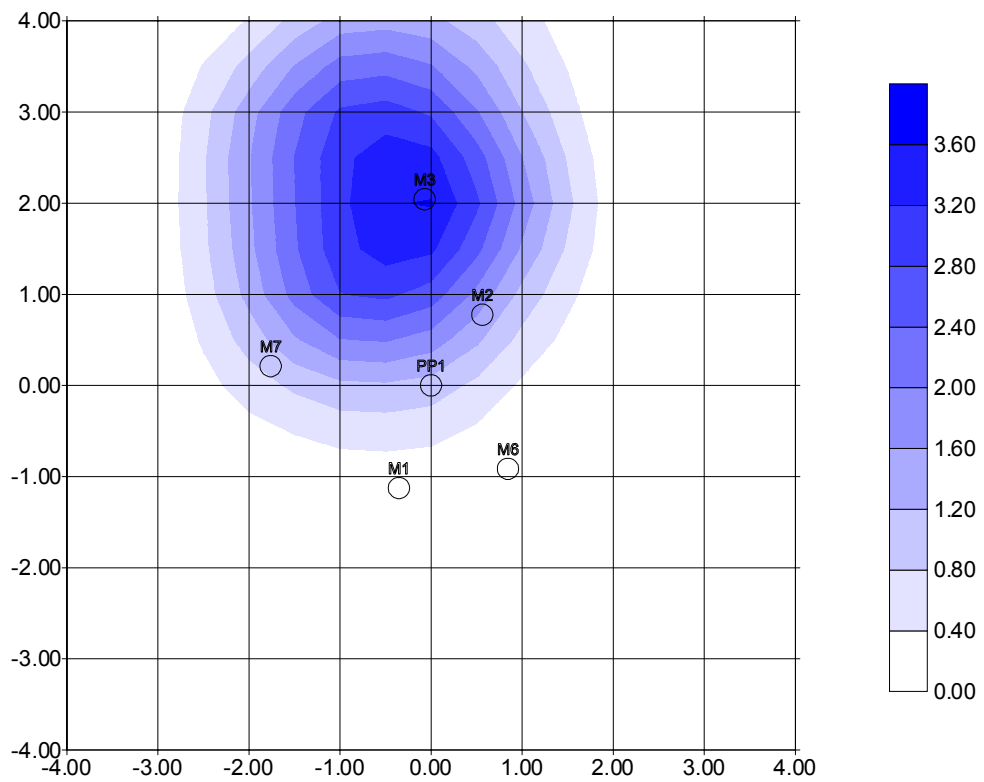


Fig. F10. Blanco benzeen na de rustperiode - gemodelleerd (concentratie in mg/l).

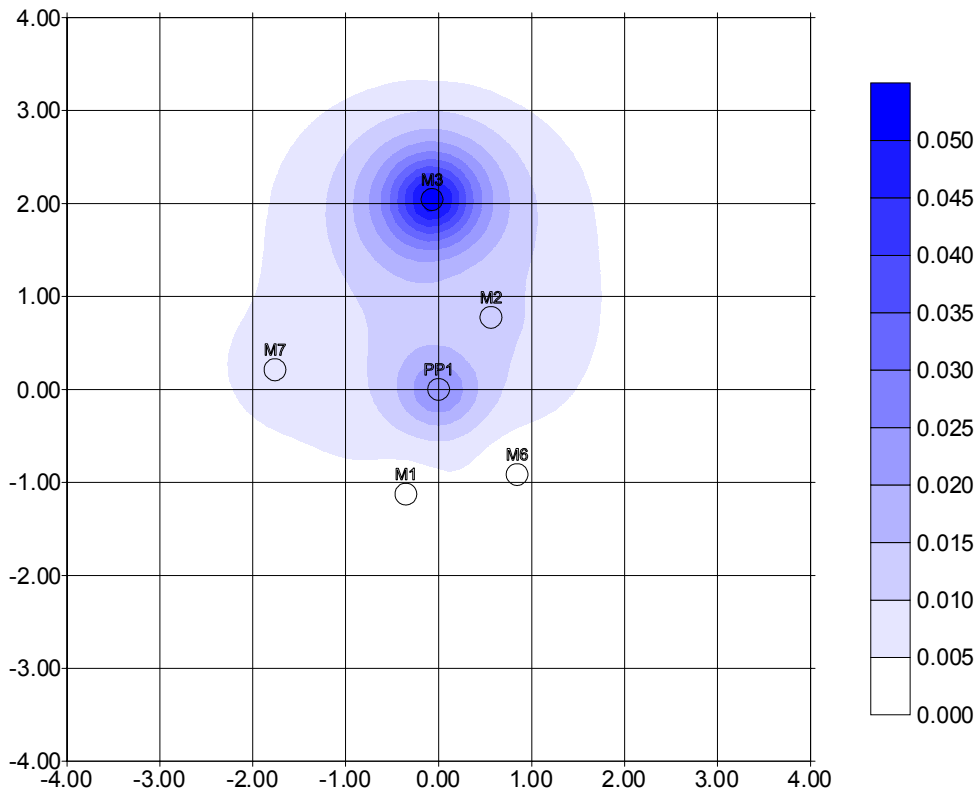


Fig. F11. Blanco benzeen na de pull - gemeten (concentraties in mg/l).

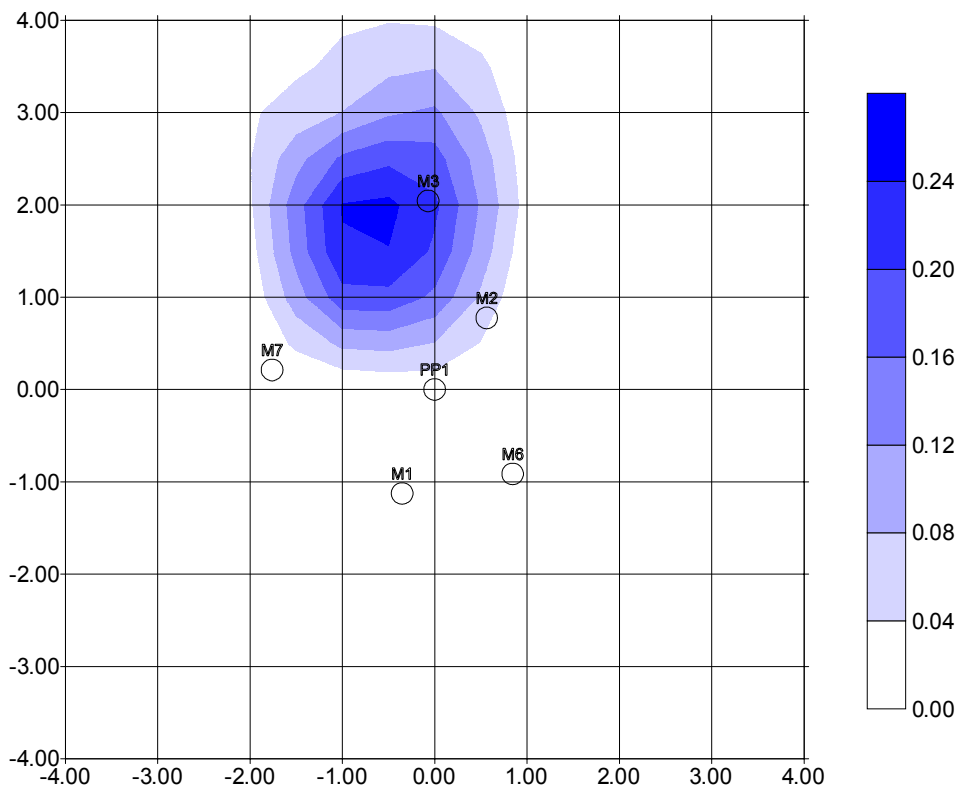


Fig. F12. Blanco benzeen na de pull - gemodelleerd (concentratie in mg/l).

BIJLAGE G

GEMODELLEERD VERLOOP VAN DE ZUURSTOFCONCENTRATIES PUSH
BENZEEN GESTIMULEERD

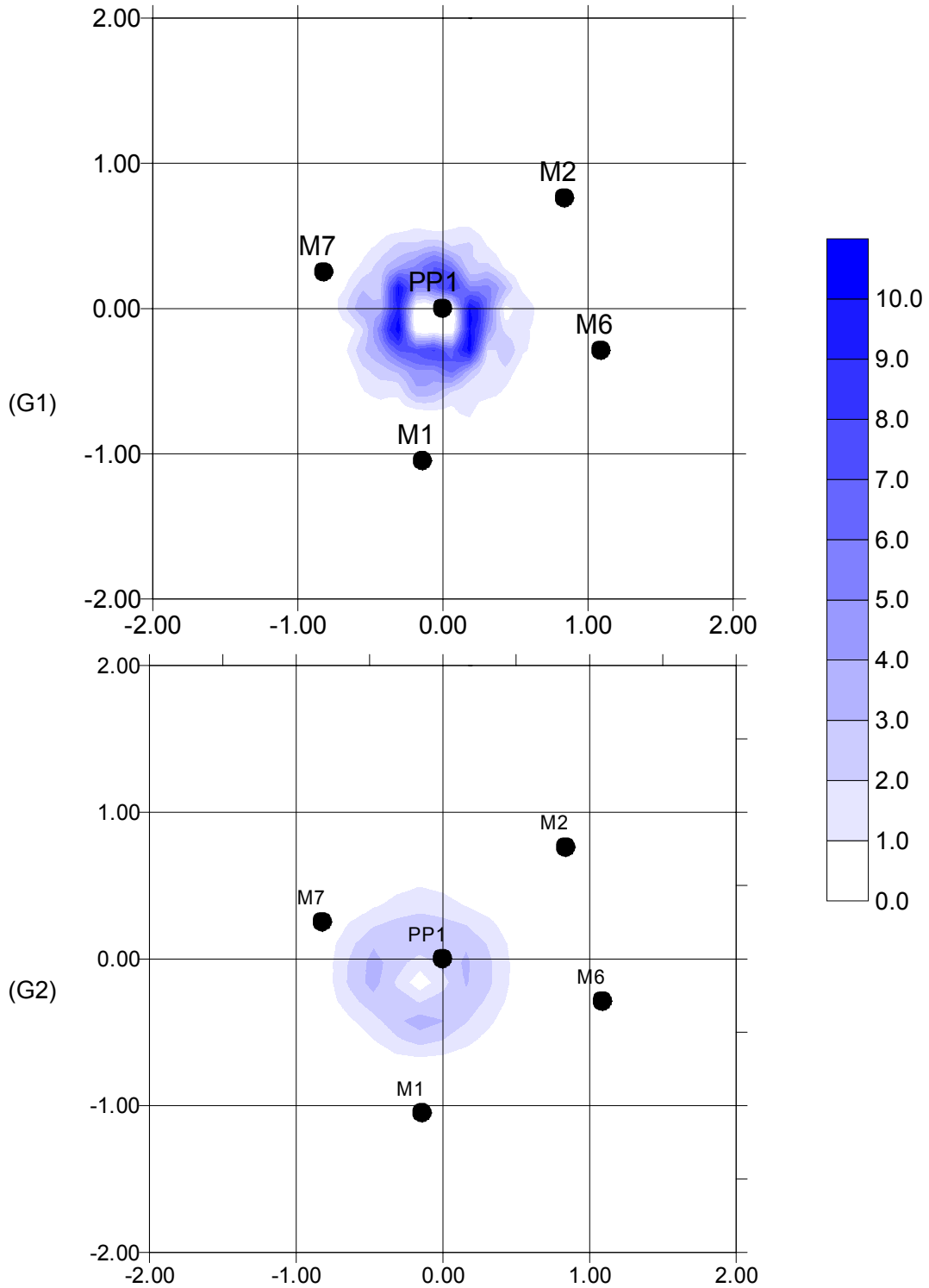


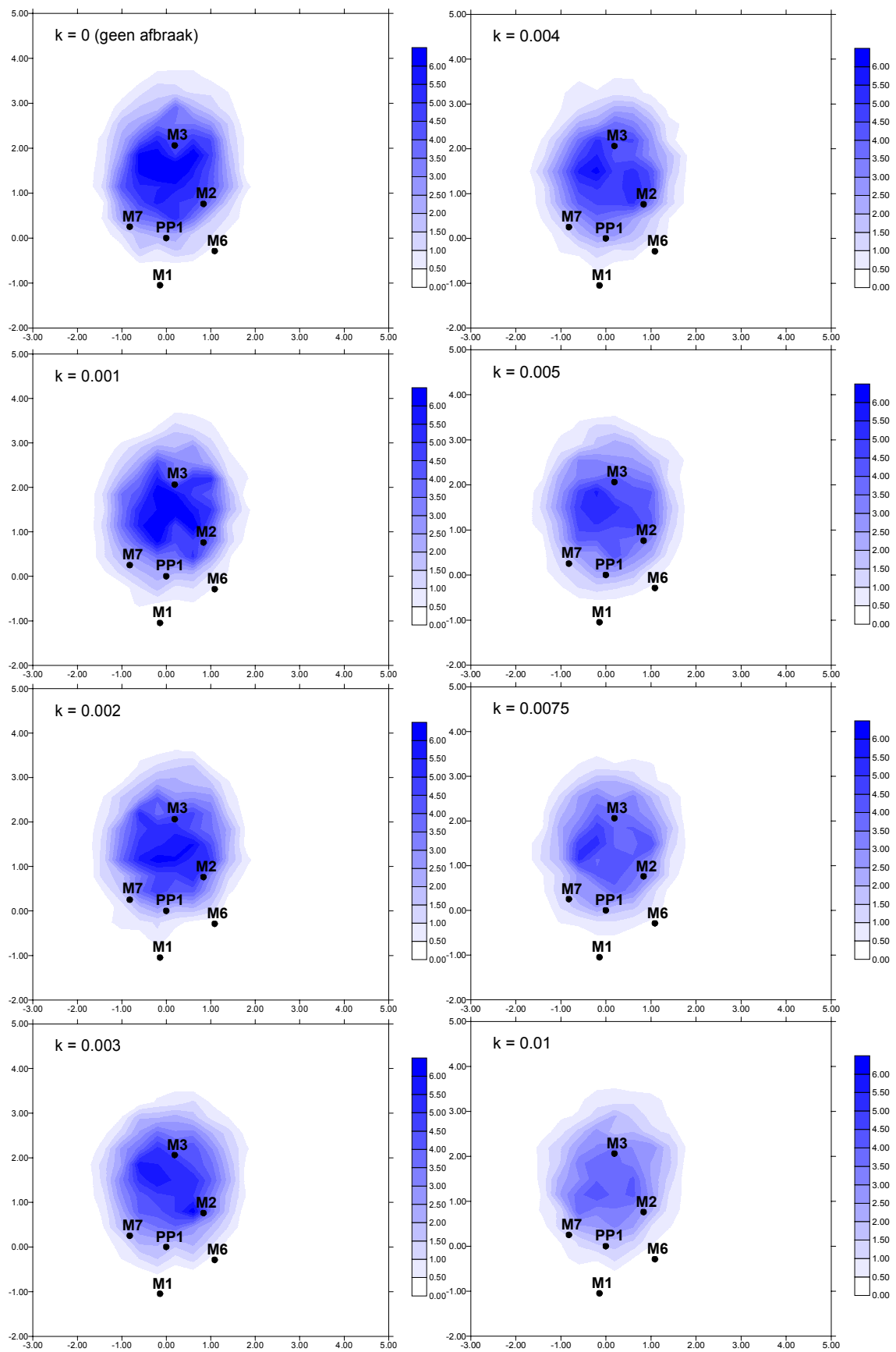
Fig. G1 en G2. Zuurstofconcentraties gemodelleerd in push benzeen gestimuleerd, direct na de push (G1) en 0,1 dag na de push (G2) (concentraties in mg/l).

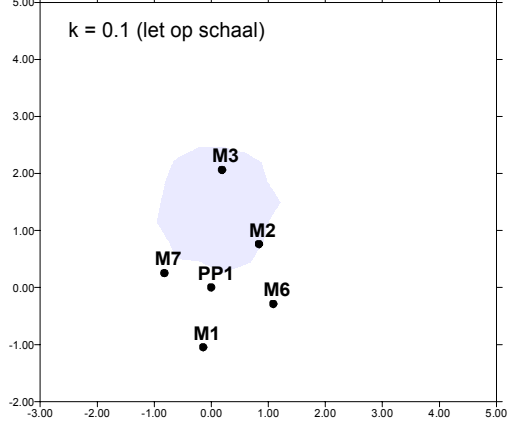
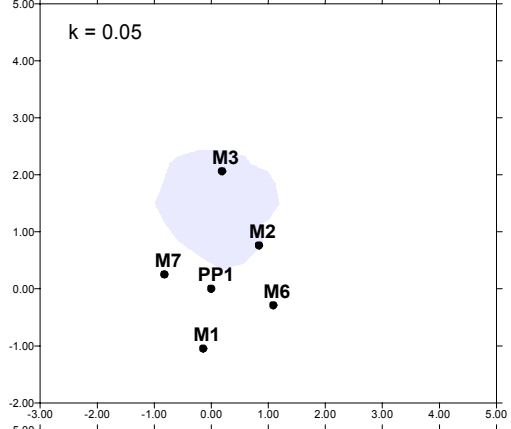
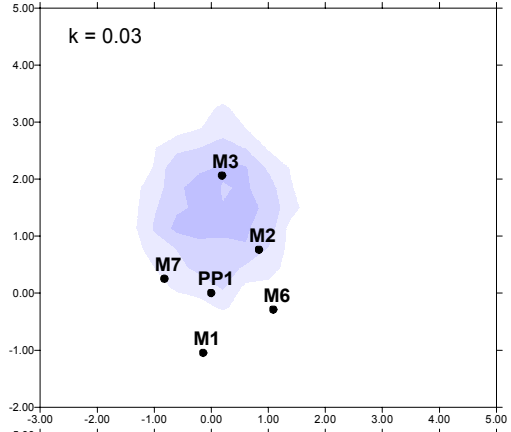
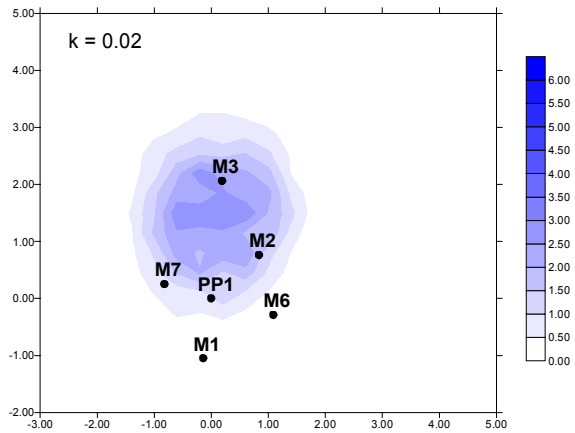
De push heeft een duur van twee dagen met een debiet van $2,9 \text{ m}^3/\text{dag}$ en een concentratie van 10 mg/l . De ingevoerde endogene respiratiesnelheid is $4,8 \text{ d}^{-1}$, zoals is bepaald uit de gemeten afname tijdens de push in monitoringsfilter M5.

BIJLAGE H

FIGUREN VAN DE GEVOELIGHEIDSANALYSES VAN HET PUSH-PULL MODEL

Gevoeligheidsanalyse push-pull model voor eerste-orde afbraakconstante k (dag^{-1}).





BIJLAGE I

MEDIUMSAMENSTELLING VAN DE SPORENOPLOSSING EN DE BATCHES

I1 Mediumsamenstelling van de sporenoplossing

Sporenoplossing push benzeen/tolueen

EDTA	20	mg/l
FeSO ₄ ·7H ₂ O	40	mg/l
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	2	mg/l
MnCl ₂ ·4H ₂ O	0,6	mg/l
H ₃ BO ₃	6	mg/l
CoCl ₂ ·6H ₂ O	4	mg/l
CuCl ₂ ·2H ₂ O	0,2	mg/l
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0,4	mg/l
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0,6	mg/l
Na ₂ SeO ₃ ·5H ₂ O	0,6	mg/l
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	0,6	mg/l

2 liter sporenoplossing bij 45 liter doseeroplossing, in infiltraat ook nog eens circa 200 keer verdund. Totaal 10.000 keer verdund.

I2 Mediumsamenstelling van de batches

<i>Basismedium</i>	<i>Eindconcentraties in compleet medium</i>	
NH ₄ Cl	1,0	g/l
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,1	g/l
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0,05	g/l
KH ₂ PO ₄	0,54	g/l
Na ₂ HPO ₄	1,34	g/l
Bactoresazurine	1,0	mg/l
Sporenoplossing	1,0	ml/l
Vitaminenoplossing	1,0	ml/l

Sporenoplossing

EDTA	1,0	mg/l
FeSO ₄ ·7H ₂ O	2,0	mg/l
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0,1	mg/l
MnCl ₂ ·4H ₂ O	0,03	mg/l
H ₃ BO ₃	0,3	mg/l
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0,2	mg/l
CuCl ₂ ·2H ₂ O	0,01	mg/l
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0,02	mg/l
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0,03	mg/l
Na ₂ SeO ₃ ·5H ₂ O	0,03	mg/l
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	0,03	mg/l

Vitaminenoplossing

Para-aminobenzoëzuur	0,1	mg/l
Folinezuur	0,05	mg/l
DT-lipoinezuur	0,05	mg/l
Riboflavine	0,1	mg/l
Thiamine	0,2	mg/l
Nicotinezuuramide	0,2	mg/l
Pyridoxine, HCl	0,5	mg/l
Panhotenaat	0,1	mg/l
Vitamine B ₁₂	0,1	mg/l
Biotine	0,002	mg/l

BIJLAGE J

FIGUREN VAN DE CONCENTRATIEPROFIELEN VAN DE PUSH-PULL BENZEEN BLANCO EN GESTIMULEERD

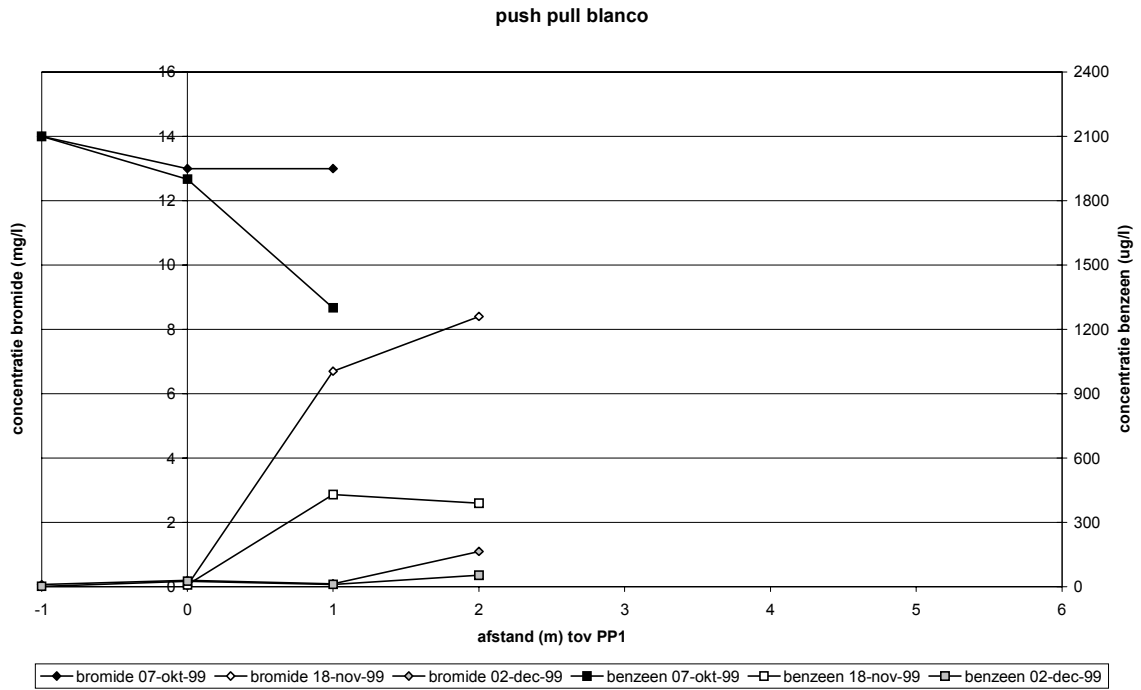


Fig. J1. Concentratieprofielen van benzeen en bromide in de tijd.

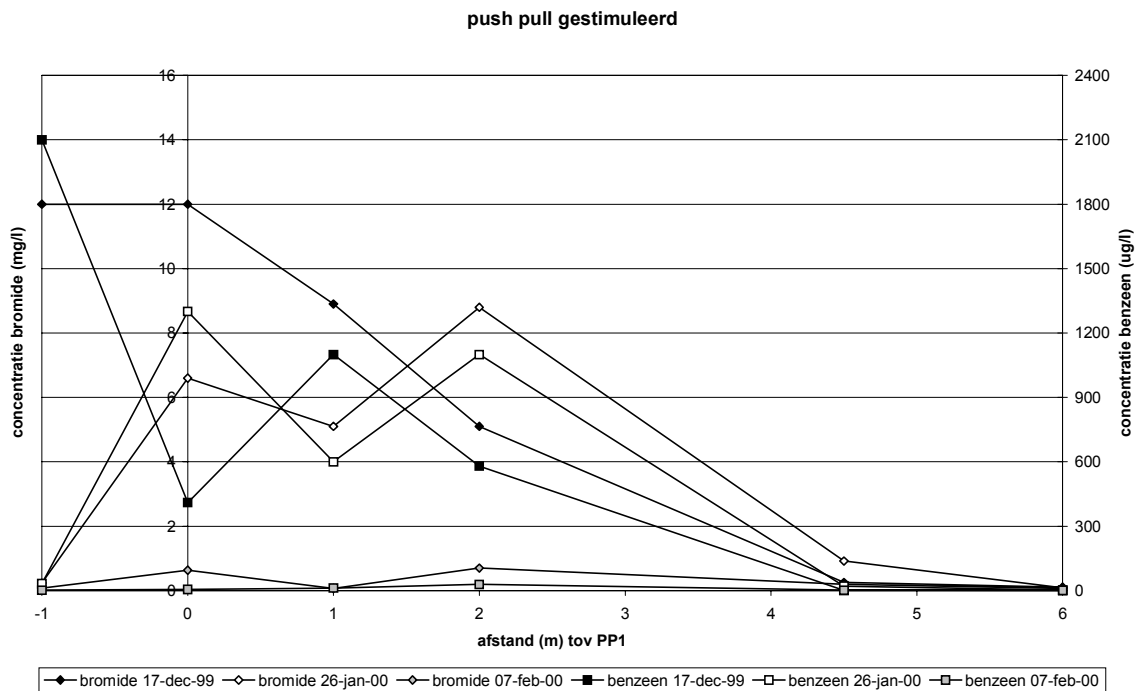
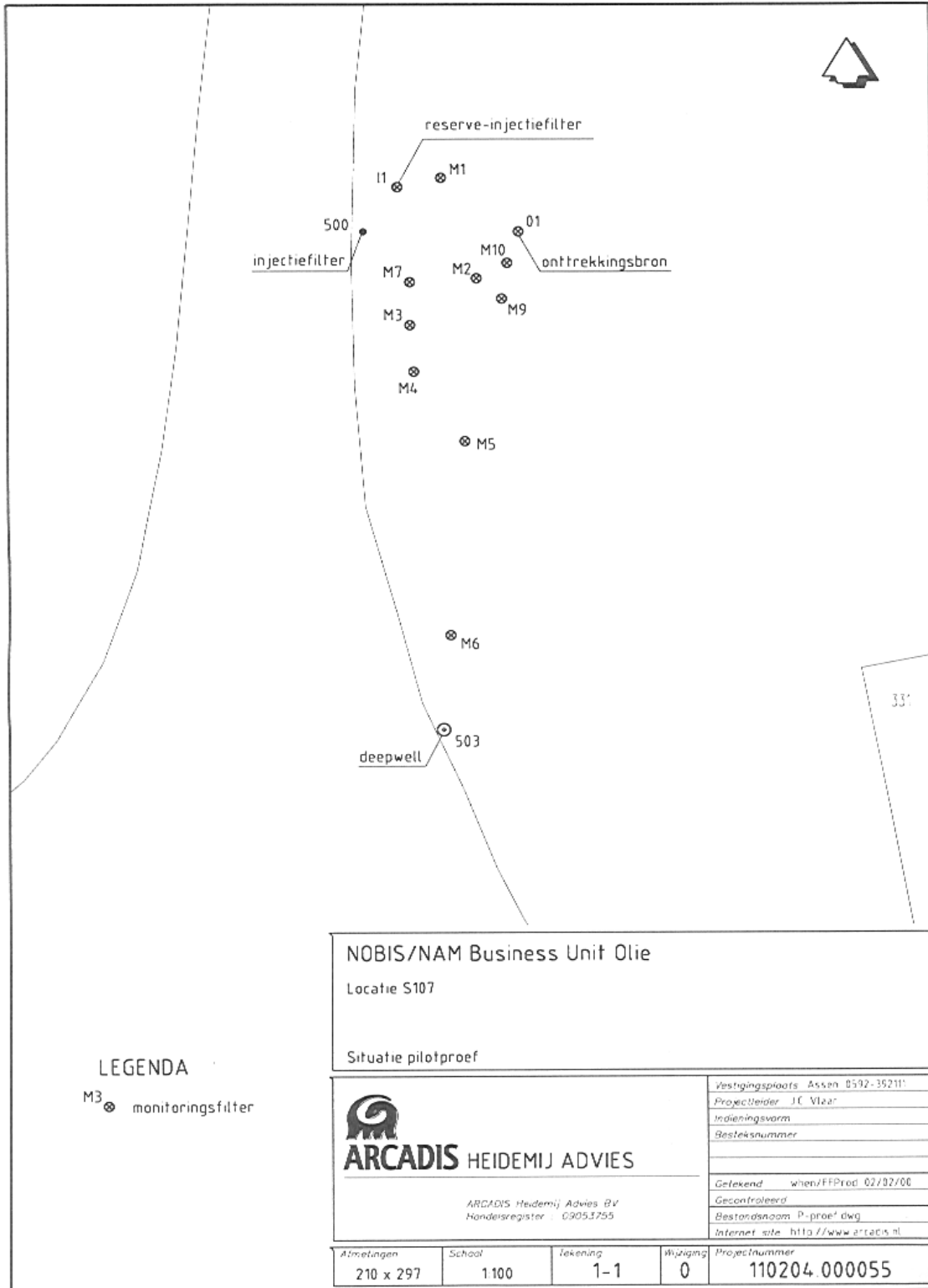


Fig. J2. Concentratieprofielen van benzeen en bromide in de tijd.

BIJLAGE K

SITUERING VAN DE PEILBUIZEN OP DE LOCATIE SCHOONEBEEK 107



BIJLAGE L

**MEETRESULTATEN VAN DE PUSH-PULL EXPERIMENTEN OP DE LOCATIE
SCHOONEBEEK 107**

Run 1

Tabel L1. BTEX (totaal) (µg/l).

peilbuisnummer	M1	M2	M3	M4	M7	O1	500	M9	M10
25 augustus	580	1,3	690	530	490	1.400	140		
26 augustus	680	10	730	520	470	1.400	220		
27 augustus	660	9,5	690	460	480	1.900	220		
30 augustus	600	13	660	530	480	1.700	210		
31 augustus	560	14	620	540	480	1.600	190		
01 september	750	8,5	610	600	280	1.700	190		
02 september	690	5,2	640	570	400	1.700	200		
03 september	640	2,9	540	540	350	1.500	150		
06 september	560	0,9	470	450	310	1.000	150		
07 september	390	9,4	420	340	270	1.300	110		
08 september	550	8,5	630	560	410	2.000	190		
09 september	620	11	620	600	390	1.600	190		
10 september	580	11	530	560	340	1.600	160		
13 september	580	11	620	510	330	1.900	200		
15 september	490	4,8	490	450	310	1.800	200		
17 september	610	8,9	590	700	320	1.800	200		
23 september	740	4,7	650	710	280	1.800	270		
29 september	630	2,6	580	740	270	1.800	240	13	3,1

Tabel L2. Benzeen (µg/l).

peilbuisnummer	M1	M2	M3	M4	M7	O1	500
25 augustus	440	0,4	410	470	340	1.200	110
26 augustus	510	5,9	5,9	450	320	1.200	180
27 augustus	550	5,6	420	410	340	1.600	180
30 augustus	470	7,8	400	460	330	1.400	180
31 augustus	450	8,5	380	470	330	1.400	170
01 september	540	5,3	380	490	230	1.500	170
02 september	510	2	470	470	290	1.400	180
03 september	480	0,7	340	450	250	1.300	130
06 september	420	0,6	300	370	230	900	140
07 september	310	6,6	260	300	200	1.100	110
08 september	450	5,3	390	460	290	1.700	170
09 september	480	7,4	380	480	280	1.500	170
10 september	450	7,3	350	440	250	1.400	150
13 september	450	7,9	380	410	240	1.600	180
15 september	400	2,1	320	360	230	1.500	180
17 september	470	6,4	380	540	230	1.600	180
23 september	540	3,3	400	490	200	1.500	210
29 september	480	1,3	370	490	200	1.500	190

Tabel L3. Tolueen (µg/l).

peilbuisnummer	M1	M2	M3	M4	M7	O1	500	M9	M10
25 augustus	0,3	< 0,2	< 0,2	0,4	0,5	0,3	< 0,2		
26 augustus	0,2	< 0,2	< 0,2	0,4	0,6	0,3	< 0,2		
27 augustus	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2		
30 augustus	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2		
31 augustus	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2		
01 september	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2		
02 september	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2		
03 september	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2		
06 september	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2		
07 september	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2		
08 september	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2		
09 september	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2		
10 september	< 0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4	< 0,2		
13 september	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,2	0,2	1	< 0,2		
15 september	0,4	< 0,2	0,3	0,4	0,2	1,1	< 0,2		
17 september	0,4	< 0,2	0,3	0,5	0,2	1	< 0,2		
23 september	0,3	0,3	< 0,2	< 0,2	< 0,2	1,1	< 0,2		
29 september	0,3	< 0,2	< 0,2	0,2	< 0,2	0,6	0,5	< 0,2	0,3

Tabel L4. Ethylbenzeen (µg/l).

peilbuisnummer	M1	M2	M3	M4	M7	O1	500	M9	M10
25 augustus	51	0,3	130	54	57	46	0,5		
26 augustus	67	1,8	140	56	52	47	2,6		
27 augustus	65	1,5	130	41	53	69	3,1		
30 augustus	55	2,2	120	55	51	67	2,1		
31 augustus	45	2,1	110	57	52	59	1,8		
01 september	86	1,3	110	76	21	65	1,7		
02 september	73	1,4	120	66	39	58	1,3		
03 september	67	0,8	96	66	35	50	0,8		
06 september	61	< 0,2	85	57	30	35	0,4		
07 september	35	1,3	76	30	27	54	0,5		
08 september	43	1,4	120	64	41	71	< 0,2		
09 september	57	1,5	120	68	38	34	1		
10 september	53	1,5	92	69	33	45	0,3		
13 september	50	1,5	120	52	29	67	1,2		
15 september	38	1,3	89	48	26	60	0,8		
17 september	56	1,3	100	88	26	61	1,3		
23 september	74	0,6	120	100	23	50	4,2		
29 september	55	0,6	100	110	20	51	4,3	3	0,6

Tabel L5. Xylenen ($\mu\text{g/l}$).

peilbuisnummer	M1	M2	M3	M4	M7	O1	500	M9	M10
25 augustus	87	0,6	150	13	97	140	31		
26 augustus	100	2,7	150	14	90	140	35		
27 augustus	97	2,5	140	13	93	200	38		
30 augustus	81	3,3	130	17	92	170	26		
31 augustus	71	3	120	19	93	150	17		
01 september	120	1,8	120	34	37	180	18		
02 september	100	1,8	130	31	70	170	21		
03 september	95	1,4	100	29	64	150	17		
06 september	82	0,4	83	26	55	99	12		
07 september	50	1,5	79	14	50	130	7,1		
08 september	66	1,8	120	39	80	190	14		
09 september	84	1,7	120	47	76	80	17		
10 september	78	1,8	91	52	52	130	12		
13 september	72	1,5	120	45	63	180	18		
15 september	55	1,4	80	40	58	160	17		
17 september	78	1,3	100	75	60	170	19		
23 september	120	0,6	130	110	54	190	59		
29 september	95	0,6	110	140	49	180	45	1,9	0,7

Tabel L6. Fenolindex ($\mu\text{g/l}$).

peilbuisnummer	M2
24 augustus	12
17 september	< 2,0

Tabel L7. Benzoëzuurderivaten ($\mu\text{g/l}$).

peilbuisnummer	M2
24 augustus	28
17 september	< 0,1

Tabel L8. Bromide (mg/l).

peilbuisnummer	M1	M2	M3	M4	M7	O1	500	M9	M10
26 augustus	1,3	17	1,5	1,4	1,2	0,46	0,37		
27 augustus	1,4	18	1,5	1,2	1,2	0,45	0,41		
30 augustus	1,4	18	1,5	1,2	1,2	0,45	0,41		
31 augustus	1,3	17	1,4	1,3	1,3	0,47	0,4		
01 september	1,2	17	1,4	1,2	1,2	0,42	0,34		
02 september	1,5	17	1,5	1,2	1,3	0,45	0,42		
03 september	1,5	17	1,5	1,4	1,2	0,45	0,4		
06 september	1,5	18	1,5	1,4	1,2	0,46	0,36		
07 september	1,5	18	1,6	1,5	1,3	0,49	0,38		
08 september	1,3	18	1,3	1,1	1	1,5	0,34		
09 september	1,2	18	1,5	1,3	1,2	1	0,34		
10 september	1,4	18	1,6	1,3	1,2	1,5	0,35		
13 september	1,4	18	1,6	1,3	1,2	0,86	0,36		
15 september	1,2	17	1,6	1,2	1,1	0,96	0,31		
17 september	1,2	18	1,5	1,3	1,1	0,91	0,32		
23 september	1,4	17	1,6	1,6	1,1	0,62	0,32		
29 september	1,2	16	1,5	1,6	1	0,53	0,58	15	15

Tabel L9. Sulfaat (mg/l).

peilbuisnummer	M1	M2	M3	M4	M7	O1	500	M9	M10
25 augustus	0,11	67	< 0,10	13	0,17	0,63	3,5		
26 augustus	0,11	71	< 0,10	13	0,17	0,64	3,5		
27 augustus	0,14	71	< 0,10	13	0,12	0,64	3,5		
30 augustus	0,17	74	0,11	10	0,12	< 0,10	3,6		
31 augustus	0,23	72	< 0,10	8,7	0,12	< 0,10	3,7		
01 september	< 0,10	76	< 0,10	0,12	7	< 0,10	3,6		
02 september	< 0,10	72	< 0,10	6,7	0,12	< 0,10	3,6		
03 september	< 0,10	75	< 0,10	6,1	< 0,10	< 0,10	3,6		
06 september	0,11	79	< 0,10	5,5	< 0,10	0,74	2,9		
07 september	0,14	76	< 0,10	5,4	0,15	0,42	3,6		
08 september	0,2	71	< 0,10	6,6	0,11	< 0,10	3,7		
09 september	< 0,10	71	0,12	5,8	< 0,10	< 0,10	3,5		
10 september	0,15	71	0,14	5,5	0,12	< 0,10	3,8		
13 september	0,15	69	0,13	5,4	< 0,10	< 0,10	3,3		
15 september	0,16	70	0,12	3,7	< 0,10	< 0,10	3,4		
17 september	< 0,1	66	0,15	1,3	< 0,1	< 0,1	3,1		
23 september	< 0,1	70	0,32	0,66	< 0,1	< 0,1	3,5		
29 september	0,23	70	0,59	0,39	< 0,1	< 0,1	3,2	75	67

Tabel L10. pH.

peilbuisnummer	M1	M2	M3	M4	M7	O1	500
26 augustus	6,44	7,22	6,32	6,34	6,38	6,22	6,23
27 augustus	6,36	7,09	6,52	6,43	6,2	6,27	6,16
30 augustus	6,2	7,16	6,35	6,2	6,42	6,17	6,16
31 augustus	6,3	7,13	6,16	6,35	6,37	6,22	6,22
01 september	6,17	6,87	6,26	6,19	6,3	6,26	6,18
02 september	6,1	6,84	6,17	6,17	6,17	6,12	6,14
03 september	6,07	7,14	6,11	6,21	6,31	6,22	6,11
06 september	6,1	6,95	6,2	6,2	6,25	6,17	6,14
07 september	6,14	6,74	6,13	6,15	6,14	6,36	6,17
08 september	6,13	6,83	6,16	6,17	6,21	6,29	6,15
09 september	6,17	6,82	6,17	6,15	6,31	6,1	6,24
10 september	6,22	7	6,23	6,28	6,33	6,34	6,2
13 september	6,17	7,16	6,11	6,17	6,15	6,36	6,16
15 september	6,16	7,1	6,17	6,2	6,13	6,39	6,19
17 september	6,19	7,08	6,2	6,21	6,24	6,38	6,21
23 september	6,18	6,94	6,19	6,23	6,23	6,27	6,33
29 september	6,14	6,81	6,19	6,2	6,19	6,25	6,3

Tabel L11. Elektrische geleidbaarheid ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

peilbuisnummer	M1	M2	M3	M4	M7	O1	500
25 augustus	1.050	444	1.086	1.209	945	618	620
26 augustus	1.113	448	1.144	1.195	1.049	788	627
27 augustus	1.119	447	1.137	1.113	1.058	820	629
30 augustus	1.099	451	1.145	1.124	1.046	814	638
31 augustus	1.010	454	1.086	1.135	1.044	812	625
01 september	1.126	450	1.146	1.191	1.061	819	628
02 september	1.156	449	1.154	1.185	1.053	807	625
03 september	1.138	450	1.162	1.186	1.049	813	623
06 september	1.120	446	1.144	1.064	1.035	794	643
07 september	1.079	452	1.130	1.149	1.018	1.227	633
08 september	999	458	1.138	1.139	994	1.111	627
09 september	1.120	461	1.132	1.165	997	1.219	634
10 september	1.097	455	1.063	1.166	976	1.001	625
13 september	1.080	455	1.142	1.053	955	1.117	643
15 september	1.034	452	1.133	1.045	958	1.096	638
17 september	1.120	452	1.130	1.296	946	994	633
23 september	1.090	439	1.094	1.126	911	885	628
29 september	1.068	430	1.079	1.203	942	875	641

Tabel L12. Redoxpotentiaal (mV).

peilbuisnummer	M1	M2	M3	M4	M7	O1	500
25 augustus	- 6	- 166	- 12	0	- 27	- 3	- 5
26 augustus	1	- 50	- 15	- 4	- 10	9	- 1
27 augustus	- 2	- 106	10	10	- 25	2	- 4
30 augustus	12	- 84	57	8	10	17	4
31 augustus	43	- 60	13	50	- 2	- 1	33
01 september	10	57	35	11	1	6	30
02 september	15	62	27	25	5	14	33
03 september	30	115	7	6	40	13	23
06 september	35	60	10	11	40	18	24
07 september	61	- 30	88	40	24	14	17
08 september	65	- 8	81	39	18	55	40
09 september	67	15	95	50	120	56	140
10 september	94	21	65	62	88	30	31
13 september	48	- 8	58	44	74	10	47
15 september	64	0	62	41	54	2	44
17 september	41	- 2	53	47	60	11	46
23 september	51	2	35	40	39	35	70
29 september	57	6	52	55	46	36	71

Run 2

Tabel L13. BTEX (totaal) ($\mu\text{g/l}$).

peilbuisnummer	M2	M3	M9	M10
13 oktober	1.600	33	1.000	1.900
15 oktober	5,5	96	390	70
18 oktober	18	110	360	110
20 oktober	13	100	440	84
22 oktober	13	71	460	70
25 oktober	12	68	310	64
27 oktober	10	77	390	47
29 oktober	9,9	65	270	41
02 november	8,8	55	330	53
04 november	9,5	74	260	47
09 november	8,6	68	320	53
11 november	8,2	80	220	47
29 december	12	140	170	13
19 januari	59	130	160	11

Tabel L14. Benzeen ($\mu\text{g/l}$).

peilbuisnummer	M2	M3	M9	M10
13 oktober	1.300	19	650	1.400
15 oktober	2,9	63	250	47
18 oktober	11	79	240	72
20 oktober	8,2	68	290	55
22 oktober	8,7	48	310	43
25 oktober	8	48	210	42
27 oktober	6,5	53	270	23
29 oktober	6,4	45	180	25
02 november	5,8	39	230	35
04 november	6,2	55	180	30
09 november	5,7	48	220	36
11 november	5,3	59	160	34
29 december	12	91	120	10
19 januari	59	130	160	11

Tabel L15. Toluene ($\mu\text{g/l}$).

peilbuisnummer	M2	M3	M9	M10
13 oktober	0,5	< 0,2	0,2	0,4
15 oktober	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
18 oktober	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
20 oktober	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
22 oktober	< 0,2	< 0,2	0,3	< 0,2
25 oktober	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
27 oktober	< 0,2	< 0,2	0,2	< 0,2
29 oktober	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
02 november	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
04 november	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
09 november	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
11 november	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
29 december	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
19 januari	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2

Tabel L16. Ethylbenzeen ($\mu\text{g/l}$).

peilbuisnummer	M2	M3	M9	M10
13 oktober	120	4	160	150
15 oktober	1	15	59	6,6
18 oktober	3,8	19	55	11
20 oktober	3	16	68	9,7
22 oktober	3,2	11	67	10
25 oktober	3,2	9,6	49	11
27 oktober	2,6	11	58	9,5
29 oktober	2,5	9,6	42	7,9
02 november	2,2	7,1	52	9,9
04 november	2,4	9,3	41	9,5
09 november	2,1	9,7	53	10
11 november	2,1	11	42	9,1
29 december	0,2	20	26	2,5
19 januari	< 0,2	19	23	0,7

Tabel L17. Xylenen ($\mu\text{g/l}$).

peilbuisnummer	M2	M3	M9	M10
13 oktober	190	9,4	200	390
15 oktober	1,6	18	79	17
18 oktober	3,6	7,1	69	26
20 oktober	1,8	17	85	19
22 oktober	1,4	12	81	17
25 oktober	1,3	11	57	12
27 oktober	1,1	12	66	15
29 oktober	1	10	46	8,8
02 november	0,8	8,3	52	7,8
04 november	1	9,7	40	7,6
09 november	0,8	11	48	7
11 november	0,9	11	16	3,8
29 december	< 0,2	27	18	0,62
19 januari	< 0,2	27	17	< 0,2

Tabel L18. Fenolindex ($\mu\text{g/l}$).

peilbuisnummer	M2	M3	M9	M10
13 oktober	21			
15 oktober				
18 oktober				
20 oktober		7,5		
22 oktober				2,3
25 oktober			25	
27 oktober	< 2,0			
29 oktober		3,4		
02 november				
04 november				
09 november				
11 november	< 2,0		10	
29 december	< 0,2	8,2	17	< 0,2
19 januari				

Tabel L19. Benzoëzuurderivaten (µg/l).

peilbuisnummer	M2	M3	M9	M10
13 oktober	8,1			
15 oktober				
18 oktober				
20 oktober		< 10		
22 oktober				1
25 oktober			3,1	
27 oktober	7,2			
29 oktober		1,6		
02 november				
04 november				
09 november				
11 november	< 2,0		10	
29 december	< 4	4,5	7,7	< 5
19 januari	< 3	< 3	< 3	< 3

Tabel L20. Catecholen(µg/l): catechol, 3-methylcatechol, 4-methylcatechol (rapportagegrens: 200 µg/l).

peilbuisnummer	M2	M3	M9	M10
29 december	< 200	< 200	< 200	< 200
19 januari	< 200	< 200	< 200	< 200

Tabel L21. Bromide (mg/l).

peilbuisnummer	M2	M3	M9	M10
13 oktober	1,2	1,1	4,6	1
15 oktober	8,2	1,3	7,6	8,1
18 oktober	8,7	1,2	7,7	8,4
20 oktober	9,2	1,3	7,3	8,3
22 oktober	8,7	1,2	7,3	8,5
25 oktober	8,8	1,2	7,8	8,6
27 oktober	7,8	1,1	6,7	8,7
29 oktober				
02 november			7,2	8,3
04 november	8,9	1,3	7,5	8,8
09 november		1,2	8,8	8,4
11 november				

Tabel L22. Sulfaat (mg/l).

peilbuisnummer	M2	M3	M9	M10
13 oktober	1,4	< 0,1	20	3,2
15 oktober	89	27	64	82
18 oktober	48	36	37	44
20 oktober	54	0,35	36	49
22 oktober	48	0,28	36	49
25 oktober	53	0,19	37	49
27 oktober	55	0,25	39	50
29 oktober				
02 november			38	49
04 november	55	0,39	37	47
09 november		0,12	54	52
11 november				

Tabel L23. pH.

peilbuisnummer	M2	M3	M9	M10
13 oktober	6,49	6,3	6,45	6,32
15 oktober	6,55	6,25	6,42	6,92
18 oktober	6,41	6,24	6,43	6,5
20 oktober	6,36	6,21	6,36	6,48
22 oktober	6,62	6,28	6,48	6,48
25 oktober	6,51	6,25	5,56	6,42
27 oktober	6,5	6,23	6,5	6,52
29 oktober	6,5	6,23	6,5	6,52
02 november	6,51	6,29	6,51	6,46
04 november	6,52	6,35	6,49	6,49
09 november	6,56	6,37	6,48	6,56
11 november	6,69	6,34	6,55	6,54

Tabel L24. Elektrische geleidbaarheid ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

peilbuisnummer	M2	M3	M9	M10
13 oktober	1.012	895	1.069	874
15 oktober	780	891	830	816
18 oktober	768	878	846	791
20 oktober	777	888	870	777
22 oktober	790	884	881	768
25 oktober	783	884	882	770
27 oktober	784	885	850	782
29 oktober	784	885	850	782
02 november	799	882	861	778
04 november	783	810	861	761
09 november	805	869	818	754
11 november	797	863	831	757

Tabel L25. Redoxpotentiaal (mV).

peilbuisnummer	M2	M3	M9	M10
13 oktober	85	75	58	86
15 oktober	88	63	64	115
18 oktober	63	65	68	102
20 oktober	82	68	92	142
22 oktober	89	64	48	65
25 oktober	126	84	47	73
27 oktober	62	101	74	130
29 oktober	62	101	74	130
02 november	61	76	86	147
04 november	60	71	56	55
09 november	115	70	56	59
11 november	97	59	51	69

Overige analyses run 2

Tabel L26. IJzerverbindingen ($\mu\text{g/l}$).

peilbuisnummer	M9	501	410
29 december 1999			
Fe(totaal)	140.000	24.000	
Fe(II)	9	8,3	
Fe(III)	< 0,25	22	
4 januari 2000			
Fe(totaal)			110.000
Fe(II)			110.000
Fe(III)			< 0,25

BIJLAGE M

MEETMETHODE VOOR DE BENZOËZUURDERIVATEN

Op het monster wordt een zuur-base-extractie met dichloormethaan uitgevoerd. Na concentrering van het extract worden de componenten met behulp van gaschromatografie gescheiden en met een massaspectrometer gedetecteerd. Componenten als benzoëzuurderivaten kunnen semi-kwantitatief worden geanalyseerd. De analysemethode is afgeleid van EPA 625.

BIJLAGE N

HANDLEIDING VOOR HET REKENMODEL PUSH-PULL

N1 Inleiding

Deze handleiding behoort bij het rekenmodel voor het beschrijven van push-pull experimenten dat is ontwikkeld in het kader van het NOBIS-project "Toepassing van push-pull tests in combinatie met biologische referentiemethoden om afbraaksnelheid in het veld te meten".

Gebruik makend van een beperkte set gegevens kan met het model het verloop van de concentraties aan ingebrachte stoffen (b.v. verontreiniging en tracer) tijdens een push-pull experiment worden gesimuleerd. Er wordt onderscheid gemaakt in drie fasen. In de eerste fase wordt een bepaalde massa aan verontreiniging en tracer via het filter in een watervoerend pakket gebracht. In fase twee stroomt deze verontreiniging af met de natuurlijke grondwaterstroming, waarbij een eerste-orde reactiesnelheid kan worden gedefinieerd. In de derde fase fungeert het filter als grondwateronttrekking en wordt de massa in het watervoerende pakket (al dan niet gedeeltelijk) teruggetrokken.

Het model heeft twee verschillende toepassingsmogelijkheden:

- Ten eerste kan het voorafgaand aan de uitvoering van een push-pull experiment worden gebruikt om de praktische opzet van het experiment te onderbouwen. Parameters, zoals in te brengen volume, te gebruiken concentraties, verblijftijd in de bodem, te onttrekken volume e.d., kunnen worden geoptimaliseerd door vooraf modelsimulaties uit te voeren.
- Ten tweede kan het model ondersteuning leveren bij de interpretatie van de verkregen resultaten.

N2 Hardware-eisen en installatie

Het model is beschikbaar als een computerprogramma (pushpull32.exe) in een Windows 95-omgeving of hoger. Het kan eenvoudig worden gestart door de pushpull32.exe-file te starten.

N3 Theorie

N3.1 *Transportprocessen*

Het programma 'Push-pull' berekent het transport van een ingebrachte stof op analytische wijze voor een tweedimensionale of driedimensionale schematisatie. De toediening van de stof (de 'push') gaat gepaard met een bepaald debiet. De verplaatsing van de stof wordt bepaald door de volgende processen:

- advectie (grondwaterstroming);
- retardatie (vertraging als gevolg van adsorptie);
- dispersie (extra verplaatsing als gevolg van variatie van stroomsnelheden op micro-schaal);
- afbraak (b.v. als gevolg van biodegradatie).

Advectie

De advectieve stroming wordt berekend aan de hand van analytische formules voor een put in een uniform stromingsveld. Rondom de put worden deeltjes gegenereerd die op een aantal tijdstippen tijdens de 'push' worden losgelaten. Deze deeltjes verplaatsen zich met kleine tijdstappen langs de berekende stroombaan. Van elk deeltje wordt bijgehouden wanneer het vertrekt en waar het zich op een bepaald moment in de aquifer bevindt. De totale aanvangsmassa wordt evenredig over het totale aantal deeltjes verdeeld.

Retardatie

Door reversibele sorptie aan bodemdeeltjes verplaatst een deeltje zich trager dan de advectieve grondwaterstroming. De snelheid, waarmee het deeltje zich langs de stroombaan verplaatst, wordt daarom gecorrigeerd voor de retardatiefactor.

Dispersie

Door dispersie wijkt een deeltje enigszins af van de berekende stroombaan. Deze afwijking wordt berekend op basis van de 'Random Walk' methode (volgens [Uddink, 1985]). Voor elke tijdstap wordt daarbij een extra verplaatsing berekend in willekeurige richting, zowel langs de stroombaan (longitudinaal) als dwars daarop (transversaal). De extra verplaatsing is een random beweging, die wordt bepaald door een kansverdeling, die weer afhankelijk is van de berekende stroomsnelheid en de opgegeven dispersiviteit. De dispersiviteit is afhankelijk gesteld van de totale afgelegde weg langs de stroombaan. Voor de longitudinale dispersiefactor wordt veelal uitgegaan van 5 à 10 % van de afgelegde weg. Voor de transversale dispersiefactor wordt meestal uitgegaan van 0,1 maal de longitudinale waarde. Deze waarden zijn gebaseerd op ervaringscijfers uit de literatuur.

Afbraak

Afbraak als gevolg van biodegradatie wordt verdisconteerd door middel van een halfwaardetijd. Er wordt uitgegaan van een eerste-orde afbraak, waarbij de massa aan het einde van een periode wordt berekend volgens:

$$m_{t=t_1} = m_{t=t_0} \cdot e^{-\lambda(t_1-t_0)}$$

met:

$$\lambda = \ln(2)/T_{1/2}$$

waarin:

- m is de massa (g);
- λ is de afbraakconstante (d^{-1});
- $T_{1/2}$ is de halfwaardetijd (d).

N3.2 Effect van onvolkomenheid (driedimensionale versus tweedimensionale berekening)

Indien de dikte van de aquifer aanzienlijk groter is dan de lengte van het putfilter, wordt gesproken van onvolkomenheid. Door onvolkomenheid treedt naast de horizontale stromingscomponent ook een verticale stromingscomponent op in de omgeving van het putfilter. Deze stroming kan eveneens analytisch worden berekend (methode van verticale spiegelingen). Door de driedimensionale stroming zal een differentiatie ontstaan in de verticaal ten aanzien van verplaatsingssnelheden en verplaatsingsrichtingen in de omgeving van het putfilter. Dit heeft gevolgen voor de berekening van de concentratieverdeling in de aquifer en de doorbraakcurve.

Daarnaast kan een driedimensionale situatie gevolgen hebben voor het invloedsgebied van het putfilter. Bij een tweedimensionale situatie is het intrekgebied niet variabel met de diepte. De vorm van het intrekgebied is daardoor constant over de hele diepte van de aquifer. Bij een driedimensionale situatie is het intrekgebied groter ter hoogte van het filter en neemt de omvang van het intrekgebied af met toenemende diepte (als het filter bovenin het pakket staat). In dit geval kan de vorm van het intrekgebied in een driedimensionale situatie worden vergeleken met de boeg van een schip. Bij de berekeningen moet worden afgewogen of kan worden volstaan met een tweedimensionale schematisatie of dat een driedimensionale berekening noodzakelijk is.

N4 Berekeningen uitvoeren

Via het programmamenu kunnen achtereenvolgens gegevens worden ingevoerd, de berekening worden gestart en het berekende concentratieverloop in de put en eventuele observatiefilters worden bekeken.

N5 Invoergegevens

De benodigde invoergegevens zijn weergegeven in tabel N1.

Tabel N1. Invoergegevens.

type gegevens	parameters	eenheid
geohydrologie	dikte D doorlaatfactor k stijghoogteverhang l richting porositeit	m m/d m/m graden m ³ /m ³
stofeigenschappen	retardatiefactor dispersiefactor longitudinaal dispersiefactor transversaal halfwaardetijd (afbraak) massa	- - - dagen gram
perioden	debiet periode 1 tijdsduur periode 1 tijdsduur periode 2 debiet periode 3 tijdsduur periode 3	m ³ /dag dagen dagen m ³ /dag dagen

Geohydrologie

D: De dikte D geeft de dikte aan van de aquifer, waarin de ingebrachte vloeistof gedurende de tweede periode na de push in het watervoerende pakket zich verspreidt. D hoeft bij een 2D-schematisatie dus niet per definitie gelijk te zijn aan de dikte van het watervoerende pakket.

Doorlaatfactor: De doorlaatfactor is een maat voor de horizontale doorlatendheid van de bodem.

Stijghoogteverhang: Het stijghoogteverhang is de maat voor de stijghoogtegradient.

Richting: De richting is de stroomopwaartse richting waar het grondwater als gevolg van het verhang vandaan stroomt. Het aantal graden geeft de richting gerekend vanuit oost en tegen de klok in. Bijvoorbeeld in geval van 270 graden stroomt het grondwater in noordelijke richting.

Porositeit: De porositeit is de volumefractie van de poriën in de bodem.

Stofeigenschappen

Retardatiefactor: De retardatiefactor geeft de mate van vertraging van een opgeloste stof ten opzichte van het grondwater als gevolg van reversibele sorptie.

Dispersiefactor
longitudinaal: De longitudinale dispersiefactor is een maat voor de dispersie die in de lengterichting (met de grondwaterstroming mee) optreedt. Deze kan worden uitgedrukt als een lengtemaat (m) of, zoals in het onderhavige geval, als fractie van de afgelegde weg (langs een stroombaan).

Dispersiefactor
transversaal: De transversale dispersiefactor is de fractie van de longitudinale dispersiefactor en geeft een maat voor de dispersie die in de richting loodrecht op de grondwaterstromingsrichting optreedt.

Halfwaardetijd: De halfwaardetijd is de tijd waarbinnen de helft van de ingebrachte stof als gevolg van biologische afbraak is omgezet.

Massa: Ingebrachte massa van de stof tijdens de push.

Perioden

Debiet periode 1: Het debiet waarmee de vloeistof gedurende de push wordt ingebracht.

Tijdsduur periode 1: De tijdsduur van de push.

Tijdsduur periode 2: De tijdsduur van de periode tussen het einde van de push en het begin van de pull.

Debiet periode 3: Het debiet waarmee de vloeistof gedurende de pull wordt onttrokken.

Tijdsduur periode 3: De tijdsduur van de pull.

De invoergegevens kunnen via het commando 'file bewaren' of 'file bewaren als' worden opgeslagen met de extensie .inp. Opgeslagen invoergegevens kunnen worden geopend met het commando 'file openen'.

N6 Berekening van concentraties en doorbraakcurve

Het programma biedt de mogelijkheid om aan het einde van elke periode een concentratieverdeling voor de aquifer weer te geven en op te slaan. De concentratieverdeling wordt berekend aan de hand van een raster dat over de zone met massadeeltjes wordt geprojecteerd. Van elk massadeeltje in de aquifer wordt bepaald binnen welke rastercel deze valt. Per rastercel wordt vervolgens de concentratie in het grondwater berekend door de totale massa, gecorrigeerd voor afbraak, te delen door het volume grondwater per rastercel. Opgemerkt moet worden dat de berekende concentratieverdeling enigszins afhankelijk kan zijn van de dichtheid van het raster.

De resultaten kunnen worden weergegeven via het commando 'weergave .. concentraties in aquifer'. Hierbij wordt het grid automatisch vierkant gekozen, maar kan worden aangepast naar wens. Om het grid goed over het punt 0,0 (het push-pull filter) te laten vallen, moet het aantal gridlijnen op $(n \times \text{lengteas}) + 1$ worden ingesteld, waarbij n een geheel getal is. Zo kan bij een aslengte van 10 m het best een aantal gridlijnen van 11, 21, 31 enzovoorts worden gekozen. In het geval van een driedimensionale schematisatie moet ook de boven- en onderzijde van de projectie worden gedefinieerd. De concentratieweergave kan worden opgeslagen door na het weergeven het commando 'file uitvoer resultaten' te kiezen. Hiermee worden in de directory waar de programmapile staat drie files gecreëerd met de naam waarmee de invoergegevens zijn opgeslagen en de extensies GR1, GR2 en GR3. Deze files geven de concentraties aan het eind van de drie perioden en zijn te lezen met surfer. Als de invoergegevens niet zijn opgeslagen worden files met de naam pushpull gecreëerd.

Tijdens de pull-periode kan de ingebrachte massa geheel of gedeeltelijk worden opgepompt. Voor elk deeltje wordt bijgehouden wanneer deze het putfilter bereikt. De massa van het deeltje wordt vervolgens gecorrigeerd voor afbraak aan de hand van het moment van lozing en het moment van oppompen. Hieruit kan het concentratieverloop van het onttrokken water worden berekend (doorbraakcurve). Om de doorbraakcurve te bekijken moet eerst de berekening worden uitgevoerd via het commando 'berekenen .. doorbraakcurve'. Vervolgens wordt de door-

braakcurve weergegeven via het commando 'weergeven .. doorbraakcurve'. De resultaten van de doorbraakcurve worden opgeslagen in de file dbsort, die is op te vragen in een spreadsheet programma.