

NOBIS 95-1-43/96039
ANAËROBE AFBRAAK VAN BTEX OP LOCATIES
SLOCHTEREN EN SCHOONEBEEK 107/PIT-PRO-
JECT 'PUSH-PULL'

Samenvattend eindrapport

drs. A.A.M. Nipshagen (IWACO B.V.)
ir. C.D. Bakker (IWACO B.V.)
drs. S. Keuning (Bioclear Milieubiotechnologie B.V.)
ing. A.G. Velkamp (NAM 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' - Samenvattend 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' - Project summary", 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'

CUR/NOBIS rapportnummer

95-1-43/96039

Samenvattend eindrapport

Project rapportnummer

95-1-43/96039

Auteur(s)

drs. A.A.M. Nipshagen
ir. C.D. Bakker
drs. S. Keuning
ing. A.G. Veltkamp

Aantal bladzijden

Rapport: 17
Bijlagen: -

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)
Tauw 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.

Dit rapport is een samenvatting van het gehele project en beschrijft de resultaten met een visualisering hiervan.

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'

CUR/NOBIS report number

95-1-43/96039

Project summary**Project report number**

95-1-43/96039

Author(s)

drs. A.A.M. Nipshagen
ir. C.D. Bakker
drs. S. Keuning
ing. A.G. Veltkamp

Number of pages

Report: 17

Appendices: -

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 the (stimulating effect of the) intrinsic anaerobic biodegradation potential.

The report is a summary in which the results of the whole project are described and visualized.

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 (tot op grote diepte) een verontreiniging met BTEX van grote omvang wordt geconstateerd in de bodem is (functiegericht) saneren vaak slechts te realiseren door middel van standaard 'pump en treat', waarbij veel grondwater moet worden onttrokken, gezuiverd en geloosd. Dit concept heeft vele negatieve milieueffecten en kan zeer langdurig zijn. 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 hiervan. 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 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 dit eventueel plaatsvindt, hoe deze snelheid te meten is en of de afbraak wellicht te stimuleren is.

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.

Voor u ligt de samenvattende eindrapportage van het implementatieproject, waarin de resultaten van de uitgevoerde werkzaamheden beknopt zijn weergegeven en gevisualiseerd. Voor een diepgaander beschrijving van de werkzaamheden wordt verwezen naar onderliggende rapportages van NOBIS-projectnummer 95-1-43 en 96039.

Met de 'Vis van Veltkamp' en de 'Roux van Keuning' is het een fantastische maaltijd geworden.

mei 2001

INHOUD

	INLEIDING	1
1	Is B(TEX) biologisch afbreekbaar?	3
2	Wat is de redoxstatus van de locatie?	4
3	Treedt intrinsieke afbraak op?	5
4	Wat is het afbraakpotentieel?	8
5	Wat zijn de capaciteiten, de kinetiek en de limitaties van de B(TEX)-afbraakprocessen?	9
6	Is de afbraak van benzeen stimuleerbaar in het veld?	12
7	Hoe kun je de afbraaksnelheid bepalen?	13
8	Wat was het werkproces en wat zijn de 'lessons learned'?	14
9	Hoe leidt dit tot een extensief saneringsconcept?	17

INLEIDING

In het kader van NOBIS (Nederlands Onderzoeksprogramma Biotechnologische In-situ Sanering) is een implementatieproject uitgevoerd inzake de anaërobe afbraak van BTEX op de NAM-locaties Slochteren en Schoonebeek 107. Hierbij is getracht een extensief saneringsconcept te ontwikkelen voor in situ biorestauratie van omvangrijke BTEX verontreinigingen in diepe watervoerende pakketten, dat als onderdeel kan dienen van een functiegerichte saneringsvariant. Bij de invulling van het saneringsconcept bij dit soort verontreinigingsgevallen wordt steeds meer gedacht aan het stimuleren van de natuurlijke processen in de bodem, zodat dit concept minder inspanning behoeft dan een standaard 'pump en treat' aanpak, met als sterke punten minder negatieve milieueffecten en lagere kosten. Hierbij zou optimaal gebruik kunnen worden gemaakt van het van nature aanwezige biodegradatiepotentieel (intrinsieke reinigingsvermogen) in de bodem. In een actieve saneringsperiode zou de in situ biodegradatie kunnen worden gestuurd en gestimuleerd. Zo'n periode kan na voldoende vrachtverwijdering wellicht overgaan in een passieve periode van natuurlijke afbraak (NA), ervan uitgaande dat dit optreedt.

Het implementatieproject is gestart in maart 1996 en beëindigd in mei 2000 en heeft bestaan uit de volgende fasen:

Fase 1: Karakterisatiefase:

- Fase 1.1: State of the art, veldkarakterisatie (redoxstatus) en batchproeven (biodegradatiepotentieel).
- Fase 1.2: Laboratoriumexperimenten (kwantificering van afbraakprocessen).

Fase 2: Veldexperimenten (kwantificering van afbraak).

Aangaande het implementatieproject zijn de volgende rapportages verschenen onder NOBIS-projectnummer 95-1-43 en 96039:

- Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107 - Fase 1: Deelresultaat 1: State of the art en toetsing projectplan, oktober 1996 (CUR/NOBIS-rapport 95-1-43).
- Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107 - Fase 1.1: State of the art, veldkarakterisatie en batchproeven, april 1997 (CUR/NOBIS-rapport 95-1-43).
- Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107 - Fase 1.2: Fluidized-bed experimenten, gedetailleerde batchexperimenten en kolomexperimenten, mei 2000 (CUR/NOBIS-rapport 95-1-43, verschenen in april 2001).
- Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107/PIT-project 'Push-pull': Push-pull experimenten, modellering, radioactieve isotopenfractionering en batchexperimenten - Eindrapport, juli 2000 (CUR/NOBIS-rapport 95-1-43/96039, verschenen in mei 2001).

Met de aanpak van veld via laboratorium naar veld is getracht gestalte te geven aan de eerder geschetste doelstelling van het project. Teneinde de resultaten van het project toegankelijker te maken is in consortiumverband besloten een samenvattende eindrapportage op te stellen van het gehele project.

Dienaangaande zijn een aantal kernvragen gedestilleerd uit het project, die uiteindelijk een belangrijke rol hebben gespeeld in het realiseren van de doelstelling. Deze vragen zijn:

1. Is B(TEX) biologisch afbreekbaar?
2. Wat is de redoxstatus van de locatie?
3. Treedt intrinsieke afbraak op?
4. Wat is het afbraakpotentieel?
5. Wat zijn de capaciteit, de kinetiek en de limitaties van de B(TEX) afbraakprocessen?
6. Is de afbraak van benzeen stimuleerbaar in het veld?
7. Hoe kun je de afbraaksnelheid bepalen?
8. Wat was het werkproces en wat zijn de 'lessons learned'?
9. Hoe leidt dit tot een extensief saneringsconcept?

In het onderhavige samenvattend eindrapport van het project worden de antwoorden op de kernvragen kort besproken en - ter verhoging van het leesgenot - ook gevisualiseerd. Voor diepgaander beschouwingen en achterliggende informatie omtrent het project wordt verwezen naar de onderliggende, hierboven genoemde rapportages.

1 Is B(TEX) biologisch afbreekbaar?

In een saneringsconcept gebruik maken van natuurlijke afbraakprocessen betekent wel dat de aanwezige verontreiniging afbreekbaar moet zijn onder de van nature voorkomende redoxomstandigheden.

Uit de **state of the art** blijkt dat in principe is aangetoond dat BTEX-componenten biodegradeerbaar zijn onder alle redoxcondities. De afbraak van benzeen onder anaërobe omstandigheden is echter nog steeds een controversieel discussiepunt.

In tegenstelling tot de aërobe afbraakroutes van BTEX is minder bekend over de anaërobe afbraakroutes van BTEX. Mogelijk verlopen de aërobe en anaërobe afbraakroutes parallel tot aan benzoëzuur. Benzoëzuren worden als typische voorlopers gezien voor reductie onder anaërobe omstandigheden van de aromatische ring tot cyclohexaan- of cyclohexeenverbindingen. Benzeen kan onder aërobe omstandigheden worden geoxideerd tot catechol en dit kan onder methanogene omstandigheden worden gereduceerd tot cyclohexeen. Methylcatecholen kunnen ook onder denitrificerende omstandigheden worden afgebroken.

De mogelijke redenen voor het niet optreden van afbraak van een verontreiniging in de grond, ondanks bewezen microbiologische afbreekbaarheid, kunnen zijn, ongunstige milieuomstandigheden, negatieve interacties tussen de micro-organismen en de verontreiniging, en het niet beschikbaar komen van de verontreiniging voor de micro-organismen. Boven concentraties van 10 tot 100 mg BTEX per liter kan toxiciteit optreden. Dit is echter niet algemeen geldend. Het hangt onder andere af van het soort organisme en de adaptatie.

Fermentatie zou kunnen optreden bij de aanwezigheid van organisch materiaal en de afwezigheid van een externe elektronenacceptor. Vooral nog wordt verondersteld dat fermentatie een ondergeschikt proces is in de intrinsieke biodegradatie.

Bij de gezamenlijke anaërobe afbraak van BTEX wordt vaak waargenomen dat toluen als eerste verdwijnt en dat benzeen als laatste stof aanwezig blijft. In hoeverre de BTEX-componenten elkaar onderling beïnvloeden bij de afbraak en in hoeverre andere koolwaterstoffen daarbij een rol spelen, is veelal niet bekend. In de aanwezigheid van gemakkelijk afbreekbaar substraat wordt de moeilijker afbreekbare verbinding pas afgebroken als het gemakkelijk afbreekbaar substraat verbruikt is.

2 Wat is de redoxstatus van de locatie?

Het optreden van intrinsieke afbraak in een verontreinigd gebied leidt tot een verlaging van de redoxstatus in dat gebied ten opzichte van de niet-verontreinigde achtergrond. Het meten van de redoxstatus op een locatie kan derhalve een aanwijzing geven voor het optreden van intrinsieke afbraak, alhoewel daarmee nog niet voor een specifieke component zoals bijvoorbeeld benzeen kan worden aangegeven dat de afbraak ook daadwerkelijk optreedt. Door in een raai - bovenstrooms van - en in de pluim een grondwaterbemonstering uit te voeren, waarna de macrochemische samenstelling wordt bepaald, kan een redoxstatus worden afgeleid.

Uit de veldkarakterisatie voor het eerste watervoerende pakket bij **Schoonebeek 107** komt naar voren dat sulfaatreductie het overheersende proces is; het reducerend oplossen van Fe-oxiden lijkt een geringe rol te spelen, mede omdat de voorraad reduceerbaar Fe als beperkt moet worden aangemerkt (dit geldt ook voor Slochteren). Voor **Slochteren** geldt dat de macrogrondwatersamenstelling, die wij hebben gemeten zoals thans te doen gebruikelijk is, binnen het verontreinigde gebied weinig afwijkt van die buiten het verontreinigde gebied. De (proef)sanering, die sinds januari 1996 gaande is, bemoeilijkt de interpretatie ook. Zowel de SO_4 -reductie als het reducerend oplossen van Fe-oxiden zouden een rol kunnen spelen. Ook methanogenese zou een rol kunnen spelen, omdat op kwalitatieve wijze methaan is waargenomen in het grondwater.

In algemene zin hangt de mogelijkheid om het wel of niet optreden van intrinsieke afbraak aan te tonen af van:

1. de meetnetdichtheid;
2. de achtergrondwatersamenstelling;
3. de concentratieverandering in de afgebroken BTEX-componenten.

Er zal immers gelden dat hoe groter de concentratieverandering door afbraak is, hoe groter de verandering in macrogrondwatersamenstelling is. Daarnaast geldt dat afbraak van BTEX-componenten leidt tot een verlaging van de redoxstatus, dus een ondergrond met van nature een hoge redoxstatus (O_2 - en NO_3 -houdend grondwater) zal sterker worden veranderd dan een ondergrond met een van nature lage redoxstatus (sulfaatreducerend, methanogeen).

3 Treedt intrinsieke afbraak op?

Teneinde in een saneringsconcept voor een specifieke component gebruik te kunnen maken van intrinsiek optredende afbraak, zal moeten worden aangetoond dat de componentspecifieke afbraak daadwerkelijk optreedt. Hiervoor zijn, anders dan bepaling van de redoxstatus, aanvullende bepalingen noodzakelijk. In het navolgende wordt ingegaan op onderdelen binnen het project die aanwijzingen geven voor intrinsieke afbraak van een specifieke BTEX-component.

Op basis van de veldkarakterisatie en de laboratoriumexperimenten kan resumerend worden gesteld dat waarschijnlijk intrinsieke afbraak van TEX optreedt op beide locaties. Intrinsieke benzeenafbraak treedt waarschijnlijk niet op, alhoewel het referentiekolomexperiment bij locatie Schoonebeek 107 een aanwijzing geeft voor het wel optreden. Daar benzeen toch een problematische component blijkt te zijn en ook vaak de dominant aanwezige en zich verst verspreidende BTEX-component is, heeft in het verdere onderzoek in het project de aandacht zich vooral gericht op (kwantificering van) gestimuleerde benzeenafbraak.

Veldkarakterisatie

Concluderend kan worden gesteld dat, op basis van de in fase 1.1 uitgevoerde grondwater- en grondanalyses, het optreden van intrinsieke afbraak van BTEX aannemelijk kan worden gemaakt volgens drie (bio)geochemische procedures:

1. Verandering in de onderlinge verhouding tussen BTEX-componenten langs een stroombaan vanaf de haard van de verontreiniging.
2. Het voorkomen van tussenproducten.
3. De distributie van reactieve Fe-oxiden en het voorkomen van opgeloste (redoxgevoelige) stoffen in concentraties die afwijken van de achtergrondwatersamenstelling (zie hiervoor vraag 2).

Bij de uitwerking van de gegevens blijkt dat geen van deze bewijsvoeringen uniek en eenduidig is, maar dat het optreden van intrinsieke afbraak op beide locaties in ieder geval voor toluene hard kan worden gemaakt. Voor benzeen, ethylbenzeen en de xylenen geldt dat intrinsieke afbraak door middel van de uitgevoerde screening (met een beperkte omvang en een relatief korte waarnemingsduur) niet aantoonbaar is. Het vóórkomen van benzoëzuur en fenol in het grondwater kan duiden op de afbraak van benzeen, maar deze relatie is niet eenduidig in het geval van aanwezigheid van andere componenten en bovendien kunnen deze verbindingen uit de bron afkomstig zijn.

Fluidized-bed experimenten

Op basis van de in fase 1.2 uitgevoerde fluidized-bed experimenten, berustend op het rondpompen van BEX-houdend grondwater door een kolom waardoor het aanwezige sediment van de locatie Schoonebeek 107 of Slochteren in suspensie wordt gehouden, kan het volgende worden opgemerkt aangaande het al dan niet optreden van intrinsieke afbraak.

Uit de intrinsieke variant (geen elektronendonoren toegevoegd aan het grondwater) met sediment afkomstig van de locaties Slochteren en Schoonebeek 107 blijkt dat er wel natuurlijke afbraak van ethylbenzeen en de xylenen optreedt, maar hoogstwaarschijnlijk niet van benzeen. Ethylbenzeen wordt als eerste afgebroken, waarna m-xyleen en p-xyleen relatief het snelst afbreken. O-xyleen wordt verhoudingsgewijs minder snel afgebroken dan ethylbenzeen, m- en p-xyleen. Door een experimenteel artefact is het niet mogelijk uit dit experiment degradatiesnelheden van BTEX af te leiden.

Langdurige batches

Gebaseerd op de resultaten van de karakteriseringsfase was de verwachting bij de aanvang van deze in fase 1.2 uitgevoerde experimenten dat de natuurlijke afbraak van benzeen op deze anaërobe locaties niet ofwel verwaarloosbaar langzaam optreedt. Het doel was deze veronderstelling te toetsen met langdurige experimenten. Gedurende een periode van 400 dagen is geen significante afname van de benzeenconcentratie geconstateerd.

Kolomexperimenten

In fase 1.2 zijn anaërobe kolomproeven uitgevoerd met gestoken kolommen van met BTEX verontreinigde grond van de locaties Slochteren en Schoonebeek 107. Deze kolomproeven zijn een vervolg op de in fase 1.1 uitgevoerde veldkarakterisaties en batchincubaties onder methanogene, sulfaatreducerende, ijzerreducerende, denitrificerende en aërobe milieucondities. Voor de uitvoering van de proeven is gebruik gemaakt van ongestoorde grondkolommen met elk circa 10 kg grond, afkomstig van een diepte van circa 22 m-mv (locatie Slochteren) en circa 7 m-mv (locatie Schoonebeek 107). De kolommen zijn gevoed met water, waaraan mineralen en BTEX zijn toegevoegd tot concentraties zoals die zijn gemeten in het veld. In de eerste 10 weken van het experiment is in de kolommen een referentiesituatie getest (intrinsieke afbraak), waarbij de afbraak van BTEX niet is gestimuleerd.

In de beide kolommen van de locatie **Slochteren** is tijdens de referentieperiode alleen afbraak van toluen en xyleen opgetreden. Benzeen en ethylbenzeen zijn tijdens de referentieperiode niet afgebroken. Toluene, ethylbenzeen en benzeen worden in één kolom van de locatie **Schoonebeek 107** niet en in de andere kolom waarschijnlijk wel afgebroken met lage snelheden. De xylenen worden tijdens de referentieperiode in beide kolommen afgebroken.

Isotopenfractionering

Recent wetenschappelijk onderzoek heeft aangetoond dat de organismen die verantwoordelijk zijn voor de anaërobe afbraak van organische verontreinigingen in de meeste gevallen 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. 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. 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 component specifieke isotopenanalyse (CSIA). 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. 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. Dit betekent dat het gebruik van deze methode 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.

De methode is toegepast op 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 de in fase 1.2 uitgevoerde laboratoriumexperimenten met monsters van de locatie Slochteren geen intrinsieke afbraak van benzeen kan worden aangetoond. Een ander positief punt van deze resultaten is dat de afwezigheid van fractionering aantoont dat het transport van benzeen via grondwater geen fractionerende werking heeft, hetgeen een voorwaarde is voor het kunnen aantonen van biologische afbraak met CSIA.

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

4 Wat is het afbraakpotentieel?

In fase 1.1 is in batchproeven de afbraakpotentie van BTEX in grondmonsters, afkomstig van de locaties Slochteren (van circa 20 m-mv) en Schoonebeek 107 (van circa 6 m-mv), bepaald onder optimale omstandigheden. Hierbij zijn verschillende redoxomstandigheden aangelegd, met nitraat, sulfaat, ijzer en CO₂ als elektronenacceptor.

De doelstelling van de uitgevoerde batchproeven is tweeledig:

- vaststellen welke biologische processen op de locatie kunnen bijdragen aan de intrinsieke verwijdering van BTEX-componenten;
- vaststellen welk proces of processen in het veld qua potentie in aanmerking komen om te worden gestimuleerd, bijvoorbeeld door het toevoegen of beschikbaar maken van extra elektronenacceptor.

Stimulering wordt hierbij dus gezien als het opheffen van limitaties die de voortgang van het natuurlijke afbraakproces belemmeren.

Dit impliceert dat uiteindelijk kan blijken dat stimulering op de locaties niet mogelijk is, omdat de afbraakmogelijkheid zelfs niet in potentie aanwezig is, bijvoorbeeld omdat de geschikte organismen niet aanwezig zijn.

Op basis van de resultaten van de batchexperimenten kan gesteld worden dat anaërobe afbraak van BTEX-componenten op de locaties Slochteren en Schoonebeek 107 in potentie mogelijk is onder NO₃⁻, Fe- en SO₄-reducerende condities. Er zijn zeer summiere aanwijzingen dat ook onder methanogene condities afbraak plaatsvindt, maar dit moet in batchproeven met een langere looptijd worden onderzocht. In een aantal gevallen speelt een spoor zuurstof een cruciale rol bij de initiatie van de afbraak. Dit geldt met name bij benzeen en xyleen in combinatie met nitraat, en bij benzeen, ethylbenzeen en xyleen in combinatie met ijzer of sulfaat. Voor stimulering van in situ biodegradatie van BTEX op de locaties Slochteren en Schoonebeek 107 komen denitrificerende of sulfaatreducerende condities, in aanwezigheid van een spoor zuurstof, het meest in aanmerking.

Omdat batchproeven met grondmonsters kostbaar zijn, mede vanwege het verkrijgen van sedimentmateriaal, en vaak op locaties al diverse filters aanwezig zijn, is gekeken of het mogelijk is de afbraakpotentie te bepalen met behulp van grondwaterbatches. Uit de resultaten van de waterbatches van grondwater van beide locaties blijkt dat met beide typen (grond en water) batches vergelijkbare resultaten worden gevonden.

Onder strikt anaërobe omstandigheden vindt geen benzeenafbraak plaats, terwijl bij zuurstofadditie gecombineerd met dosering van nitraat of sulfaat wel benzeenafbraak optreedt. Qua methodiek is de conclusie dat vaststelling van de biodegradatiepotentie met behulp van grondwatermonsters **kwalitatief** mogelijk is. In dit onderzoek is gebleken dat een extra inspanning in de methodenontwikkeling noodzakelijk is. Het aantal monsters dat is onderzocht is zo klein dat nog enig voorbehoud wordt gemaakt bij de conclusie. Voor een **kwantitatieve** bepaling is onderzoek aan gestoken bodemonsters noodzakelijk.

5 Wat zijn de capaciteit, de kinetiek en de limitaties van de B(TEX)-afbraakprocessen?

Kwalitatieve gegevens aangaande de stimuleerbaarheid van de afbraak is onvoldoende basis voor het uitvoeren van een veldproef inzake het aantonen van (de snelheid van) afbraak. Teneinde een ontwerp te kunnen maken van zo'n veldproef, uiteindelijk leidend tot een werkbaar extensief saneringsconcept, is een nadere kwantificering nodig van een aantal procesparameters. Hiervoor zijn in fase 1.2 van het project een aantal laboratoriumexperimenten uitgevoerd.

Resumerend kan worden gesteld dat anaërobe afbraak van met benzeen verontreinigde watervoerende pakketten het best kan worden bewerkstelligd door sulfaattoevoeging met een beperkte zuurstofdosering. In grondwater met van nature aanwezige sulfaat verloopt na de initiële fase met zuurstof de benzeenafbraak goed. Nitraatadditie is minder efficiënt en kan worden overwogen als in het vooronderzoek is vastgesteld dat benzeenafbraak met nitraat als enige elektronenacceptor voor een locatie mogelijk is. Op de onderzochte locaties is dat niet het geval. In grondwater van een andere locatie in Groningen is nitraatafhankelijke benzeenafbraak wel gevonden. Het toevoegen van dit grondwater (met de aanwezige microflora) aan het grondwater op de hier onderzochte NAM-locaties voor introductie van nitraatreducerende benzeenafbraak is een interessante optie.

Gezien ook de resultaten van de (aanvullende) kolomproeven met nitraat en sulfaat, de resultaten van eerdere batchproeven, recente literatuurgegevens en de op de locaties al aanwezige sulfaatreducerende condities is besloten om in de veldproeven met sulfaatdosering te gaan werken in plaats van met nitraat. Daarbij is ook besloten om voorlopig naast sulfaatdosering geen complexe maatregelen te treffen om extra zuurstof in het grondwater te brengen, maar vooral ook geen maatregelen te treffen om de infiltratie (onnodig) anaëroob te laten plaatsvinden. De reductiecapaciteit speelt waarschijnlijk in de batchexperimenten mede vanwege de volledige menging een grote rol, in tegenstelling tot de situatie in het veld.

Kolomexperimenten

Op basis van de resultaten van de in fase 1.1 uitgevoerde veldkarakterisatie en batchexperimenten, heeft het kolomonderzoek zich geconcentreerd op de afbraak van BTEX onder denitrificerende en sulfaatreducerende condities in aanwezigheid van een spoor zuurstof onder met het veld vergelijkbare condities. Daarbij zijn gegevens verzameld met betrekking tot essentiële procesparameters, zoals verwijderingsrendementen, verwijderingssnelheden, nitraat-, sulfaat- en zuurstofbehoefte.

Voor de resultaten van de locatie Slochteren geldt dat toevoeging van nitraat een sterk stimulerend effect op de afbraak van BTEX. Vanaf enkele weken na het begin van de nitraattoevoeging worden toluen, xylenen en ethylbenzeen volledig afgebroken met snelheden van enkele tientallen (ethylbenzeen en toluen) tot enkele honderden (xylenen) $\mu\text{g}/\text{kg}$ grond per dag. Ook benzeen wordt afgebroken met een hoge snelheid (800 à 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ grond per dag), maar met een beperkt afbraakrendement (15 tot 20 %). Bij de locatie Schoonebeek 107 leidt toevoeging van nitraat aan het invoerwater binnen enkele weken tot een vrijwel volledige verwijdering van alle BTEX-componenten. De aanwezigheid van een spoor zuurstof lijkt hierbij geen kritische factor te zijn.

In aanvullende kolomexperimenten bleek bij omschakeling naar sulfaatreducerende condities voor de TEX-componenten een relatief snelle adaptatie op te treden tot vergelijkbare verwijderingsrendementen als onder het nitraatreducerende regime. Voor benzeen lijkt, in tegenstelling tot de voorafgaande nitraatreducerende periode, bij sulfaattoediening de afbraak tot een beter rendement te leiden. In het influent waren echter sporen zuurstof (0,1 - 0,5 mg/l) aanwezig, die niet eenvoudig konden worden verhinderd. Gezien de ervaringen bij de in fase 1.2 uitgevoerde batchexperimenten, kan zuurstof derhalve toch een rol hebben gespeeld in de afbraak van B(TEX).

Eén van de kolommen van de locatie Slochteren is sindsdien echter operationeel gehouden en periodiek geanalyseerd om te onderzoeken of na verloop van tijd onder de anaërobe sulfaatreducerende condities door adaptatie wellicht toch strikt anaërobe benzeenafbraak gaat optreden. Begin 2000 bleek dat een sterke verbetering was opgetreden in de benzeenverwijdering (rendement 70 tot 80 %) in de grondkolom met sulfaat als elektronenacceptor. Na adaptatie is uiteindelijk toch significante benzeenafbraak onder anaërobe (sulfaatreducerende) omstandigheden opgetreden. Dit is een belangrijke doorbraak en biedt perspectieven voor in situ sanering van diepe BTEX-grondwaterverontreinigingen.

Fluidized-bed experimenten

De fluidized-bed experimenten zijn bedoeld als verdere verfijning en procesoptimalisering van het te kiezen saneringsconcept. Hierbij is een duurproef gedaan, waarbij continu zowel BEX als elektronenacceptoren in een dynamisch systeem recirculeerden. Omdat uit de veldkarakterisatie is gebleken dat toluen onder natuurlijke (anaërobe) omstandigheden wordt afgebroken, is toluen niet meegenomen in de experimenten. Voor de experimenten zijn een drietal varianten uitgevoerd:

- intrinsieke variant, waarbij geen elektronenacceptoren zijn toegevoegd (zie vraag 3);
- suboxische nitraatvariant, waarbij nitraat als elektronenacceptor is toegevoegd;
- microaërobe variant, waarbij een spoortje zuurstofhoudend water is toegevoegd om de benzeenafbraakreactie op gang te brengen.

Bij de suboxische nitraatvariant breekt ethylbenzeen verhoudingsgewijs het snelst af, gevolgd door de xylenen en als laatste benzeen. De waargenomen afbraak van BEX en het daarmee samenhangende verbruik van NO_3 blijkt goed overeen te komen met de theoretische reactiostoichiometrie. De uit de resultaten berekende afbraaksnelheden van BEX komen goed overeen met de gepubliceerde waarden voor afbraak onder laboratoriumcondities en voor benzeen ook voor de veldcondities.

Ook bij de microaërobe variant wordt ethylbenzeen het snelst afgebroken, gevolgd door de xylenen en wordt benzeen verhoudingsgewijs het minst goed afgebroken. Verder blijkt dat in aanwezigheid van een spoortje zuurstof benzeen verhoudingsgewijs sneller wordt afgebroken dan wanneer geen zuurstof aanwezig is. Uit de stoichiometrie van de afbraakreacties blijkt dat de experimenteel waargenomen afbraak bij de locatie Slochteren ruim een factor 3 en bij de locatie Schoonebeek 107 een factor 2 groter is dan de afbraak voorspeld op basis van volledige oxidatie door aanwezige zuurstof. Omdat een significante bijdrage van andere oxidatoren dan O_2 kan worden uitgesloten, wordt dit verschil waarschijnlijk veroorzaakt doordat of de afbraakreacties niet helemaal volledig zijn geweest of doordat er tijdens het experiment toch lekkage van O_2 heeft opgetreden.

Uit uitgevoerde zuurstofopname-experimenten blijkt dat in het sediment van de locatie Slochteren de ijzersulfiden de meest reactieve componenten zijn. Uit de fluidized-bed experimenten blijkt dat de aanwezigheid van deze ijzersulfiden een remmende invloed heeft op de degradatiesnelheid van BEX doordat elektronenacceptoren (O_2 en NO_3) worden verbruikt bij de oxidatie van deze ijzersulfiden. Voor de locatie Schoonebeek 107 is gebleken dat het organisch materiaal het meest reactief is. De aanwezigheid van dit natuurlijke organische materiaal heeft geen merkbaar effect gehad op de resultaten van de fluidized-bed experimenten.

Gedetailleerde batchexperimenten

Er zijn gedetailleerde experimenten uitgevoerd voor de nadere vaststelling van de beste wijze waarop de biodegradatie van benzeen en ethylbenzeen kan worden gestimuleerd. Benzeen is op de beide locaties de bepalende verontreiniging, ethylbenzeen komt daarnaast op de locatie Schoonebeek 107 in redelijke mate voor. Hierbij is onderzocht of de anaërobe afbraak van benzeen en ethylbenzeen kan worden geïnitieerd door het toevoegen van sulfaat of nitraat als elektronenacceptor, of door een geringe zuurstofdoserings in combinatie met het toevoegen van nitraat en/of sulfaat.

Door het toevoegen van nitraat of sulfaat onder strikt anaërobe condities, kan in geen enkel geval benzeenafbraak worden bewerkstelligd. Ethylbenzeendegradatie is voor één bodemmonster (van locatie Schoonebeek 107) getest. Alleen na sulfaatadditie blijkt ethylbenzeen anaëroob te worden afgebroken. Een natuurlijke en/of gestimuleerde anaërobe afbraak van ethylbenzeen is alleen te verwachten onder sulfaatreducerende omstandigheden.

In de batches waar zuurstofadditie is gecombineerd met dosering van nitraat en sulfaat is afbraak van benzeen aangetoond. Om de zuurstofdoserings gecontroleerd te kunnen uitvoeren, is van alle bodemmonsters de reductiecapaciteit (RC) bepaald. De reductiecapaciteit is de hoeveelheid zuurstof die nodig is voor volledige chemische en biologische oxidatie van de (an)organische stof in een sediment. Uit de resultaten van deze metingen blijkt dat de reductiecapaciteit van het sediment een limiterende factor kan zijn in de toepasbaarheid van gestimuleerde benzeenafbraak in een extensief saneringsconcept.

De combinatie zuurstof- en sulfaatdoserings levert een benzeenverwijdering op die tweemaal groter is dan die voor de combinatie zuurstof- en nitraatdoserings. Stimulering van benzeenbiodegradatie in sulfaathoudende watervoerende pakketten zal daarom bij voorkeur moeten beginnen met zuurstofdoserings gecombineerd met processen met sulfaat als elektronenacceptor. Slechts in afwezigheid of na verbruik van het sulfaat is nitraatadditie een optie. Het verbruik van nitraat of sulfaat verloopt onafhankelijk van de afbraak van benzeen. Een stoichiometrische analyse van de hoeveelheid zuurstof toegevoegd en verbruikt ten opzichte van de hoeveelheid benzeen geconsumeerd (verhoudingsfactor 3), geeft aan dat vermoedelijk een initiële oxidatie van benzeen optreedt die wordt gevolgd door anaërobe afbraak van de gevormde producten.

6 Is de afbraak van benzeen stimuleerbaar in het veld?

In fase 1 van het project zijn laboratoriumexperimenten 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. Deze resultaten zijn in fase 2 getoetst in het veld op de locaties Slochteren en Schoonebeek 107. Hierbij is gebruik gemaakt van het push-pull principe. Tijdens de push-fase wordt grondwater met de gewenste samenstelling (elektronenacceptoren, tracer) via een filter in de bodem geïnjecteerd. Door de push zal het oorspronkelijke grondwater in een radiale zone rond het filter worden weggedrukt. Gedurende de verblijftijd in de bodem zullen de concentraties aan geïnjecteerde stoffen bij het filter als gevolg van grondwaterstroming en dispersie afnemen. Daarnaast kan een extra afname van elektronenacceptoren en verontreiniging plaatsvinden door het optreden van afbraakprocessen, waarbij eveneens afbraakproducten 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. In principe vindt er door periodieke 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 het restant van de ingebrachte stoffen terug te krijgen voor het opstellen van een massabalans. Hiervoor moet een groter volume worden onttrokken dan is geïnjecteerd.

Uit het push-pull experiment op de locatie Slochteren blijkt uit de recovery dat een significant deel van het benzeen (38 %) niet wordt teruggevonden, terwijl in de referentie push-pull is aangetoond dat nauwelijks sorptie optreedt en geen strikt anaërobe afbraak. 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:

1. 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, maar is in ieder geval voldoende voor initiële oxidatie van benzeen.
2. Het verschijnen van (mogelijk anaërobe) afbraakproducten en ijzer(II) tijdens de gestimuleerde push-pull benzeen.
3. Er is geen sprake van een significante afname van sulfaat tijdens het gestimuleerde experiment.

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.

Uit de veldproef op de locatie Schoonebeek 107 is geen direct bewijs gevonden dat dosering van sulfaat en een spoor zuurstof heeft geleid tot benzeenafbraak. Er is echter indirect bewijs waaruit kan worden afgeleid dat benzeenafbraak mogelijk via ijzerreductie is afgebroken. Hierbij treedt wellicht ijzer(III) op als elektronenacceptor, die onder inwerking van zuurstof zou kunnen zijn gevormd.

7 Hoe kun je de afbraaksnelheid bepalen?

Het aantonen van afbraak en de berekening van de bijbehorende afbraaksnelheid van verontreinigingen in het veld is voor de acceptatie van een extensief saneringsconcept van groot belang. De push-pull methode is in combinatie met een simulatiemodel ingezet om een afbraaksnelheid van benzeen en toluen te bepalen onder gestimuleerde omstandigheden. Dit principe berust op de hypothese dat in de bodem vrijwel altijd sprake is van evenwicht, doordat de processen die optreden zo langzaam verlopen. Om inzicht te krijgen in de evenwichtsbepalende snelheden in een in evenwicht verkerend bodemsysteem is het nodig dat evenwicht te verstoren. Tijdens het opnieuw instellen van het evenwicht kunnen aan de hand van het verloop van een aantal kritische parameters de afbraak- en transportsnelheden worden bepaald. Essentieel hierbij is dat een simulatiemodel ontwikkeld is, waarmee het verloop kan worden geschat en beoordeeld. De afbraaksnelheden zijn dan het resultaat van een berekening met het model.

Push-pull experimenten en modellering

Op de locatie Slochteren is het push-pull experiment als methode voor het in situ aantonen van de afbraaksnelheid goed toepasbaar voor toluen, waarbij echter nog de vraag is of de toluenverwijdering daadwerkelijk is toe te schrijven aan afbraak. De daadwerkelijke bepaling van de afbraaksnelheid moet plaatsvinden door ijking van het simulatiemodel met de monitoringsresultaten. Vervolgens kan de afbraaksnelheid worden berekend, waarbij wordt gecorrigeerd voor de retardatie.

Met behulp van de push-pull methode is voor benzeen in het veld op basis van de genormaliseerde benzeen- en bromideconcentraties, in combinatie met simulatie, in dit project geen afbraak(snelheid) van benzeen af te leiden. 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 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.

8 Wat was het werkproces en wat zijn de 'lessons learned'?

Het project 'Slochteren - Schoonebeek', zoals het in de wandelgangen is gaan heten, is een NOBIS-project van het eerste uur. Een bijzonderheid van het project is dat de start, de looptijd en de afronding nu ruim vier jaar later synchroon lopen aan NOBIS zelf. In een aantal opzichten is een project als Slochteren - Schoonebeek dan ook illustratief voor het NOBIS-tijdperk.

Het project beoogt om met een relatief eenvoudige biologische in situ techniek (back to basics) te komen tot een simpele en goedkopere oplossing van een lastig bodemprobleem, namelijk diepe BTEX-verontreinigingen. De weg er naar toe bleek minder eenvoudig en vol met technologische, maar ook niet-technische hobbels.

In 1995 is een stevig consortium opgetuigd, bestaande uit NAM B.V. en negen uitvoerende partijen: Gemeentelijk Havenbedrijf Rotterdam, Shell International Oil Products bv, Shell Nederland, IWACO B.V., Arcadis B.V., TNO-MEP, TNO-NITG, Oosterhof Holman Milieutechniek en Bioclear Milieubiotechnologie B.V. In 1999 zijn daar mensen uit het PIT-team 'Push-pull' (Tauf bv, TNO-MEP en IWACO B.V.) aan toegevoegd.

Bovendien is een bijzonder brede klankbordgroep ingesteld om zoveel mogelijk feed-back en draagvlak vanuit de praktijk te verkrijgen voor deze nieuwe aanpak. Dit betekende dat bij elke consortium/klankbordvergadering gemiddeld 15 personen betrokken waren! Er is dus veel gecommuniceerd in dit project. Vanuit het huidige perspectief oogt dit nogal zwaar ingestoken voor een project dat bijna 100 % technologisch georiënteerd is.

Het project en de discussies liepen echter parallel aan het NOBIS- en BEVER-spoor, dat recent is uitgemond in het nieuwe beleid van functioneel en kosteneffectief saneren. Het project heeft in feite mede als functie gehad het NOBIS- en BEVER-proces aan de hand van een praktisch bodemprobleem tussen de oren te krijgen en te ontwikkelen. Tegelijkertijd had het project de uitdaging in zich om technologische mogelijkheden en nieuw beleid op elkaar aan te laten sluiten. In dat opzicht was een brede opzet nuttig en, met het oog op een bredere acceptatie van de technologie, misschien wel noodzakelijk. Organisatorisch heeft dit natuurlijk een groot beroep gedaan op het project, aangezien het bijeenroepen van een voltallige vergadering en het veelvuldig bestuderen van alle stukken de nodige inspanningen vereisen.

Eén van de uitgangspunten van het project was 'KISS', zoals is verwoord door de NAM; oftewel 'Keep It Stupid Simple' (wat op zich al complex genoeg is). Het tegenovergestelde gebeurde echter, het project werd complexer:

- Benzeenafbraak bleek bijzonder lastig en alleen te verlopen in aanwezigheid van sporen zuurstof. De mechanismen hierachter waren duister. De technische complicaties waartoe dit leidde, zeker in het veld, waren groot.
- Allerlei vormen van bestaande en nieuwe vooronderzoeksmethoden zijn de revue gepasseerd met ieder hun eigen merites, maar ook hun beperkingen, dubbelingen en problemen.
- Het starten van de pilots werd belemmerd, doordat in het ene geval de verontreiniging was 'verdwenen' en in het andere geval de vergunningsprocedure roet in het eten gooide. Daarnaast bleek in beide gevallen een zekere plankenkoorts de opstart van de pilots te vertragen.

Na vier jaar leek het project af te koersen op een techniek die naar het zich liet aanzien veel ingewikkelder zou uitpakken en waaraan veel meer vragen en moeilijkheden kleefden dan aanvankelijk werd gehoopt. Uiteindelijk blijkt de nagestreefde eenvoud toch weer in beeld te komen. Zowel in de opbouw van het vooronderzoekstraject dat in de toekomst kan worden gevolgd, als in de in situ techniek die mogelijk kan worden toegepast om diepe BTEX-verontreinigingen anaëroob en op een extensieve manier aan te pakken. De praktische uitvoerbaarheid van de in situ afbraak van BTEX in diepe grondwaterpakketten, op een manier die aansluit bij het 'back to basics' principe van NOBIS, lijkt hierdoor weer een heel stuk dichterbij gekomen.

Aanvankelijk was dus gedurende het project sprake van een proces van divergeren: de oplossingsrichtingen, onderzoeksmethoden en resultaten waaierden uiteen en er was sprake van een toenemende complexiteit en afwijkende geesten.

Op de valreep volgde echter een proces van convergeren: alle methoden, resultaten en gedachten konden worden herleid naar eenvoudige(r) conclusies en implicaties voor de praktijk. Dit heeft geleid tot figuur 1, die de 'Vis van Veltkamp' is gedoopt.

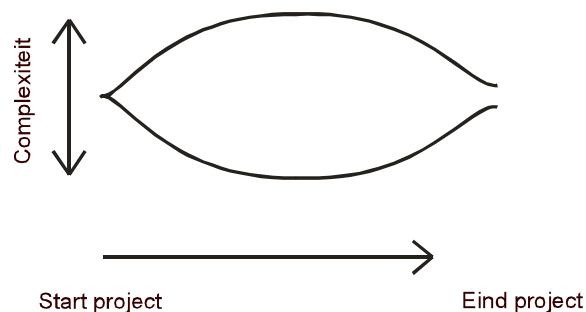


Fig. 1. De 'Vis van Veltkamp'.

Hoewel het grote consortium in dit project zeker functioneel is geweest, heeft NOBIS inmiddels wel geleerd dat bij de start van een project niet per definitie moet worden gestreefd naar een 100 % dekking van alle inhoudelijke aspecten van een project. Belangrijk is een goed evenwicht tussen enerzijds een consortium met een hanteerbare omvang en anderzijds voldoende inhoudelijke kennis die in en rond het project kan groeien. Het is vergelijkbaar met een papje (de roux) voor de bloemkool. Om een mooie roux te krijgen moet je aan het begin voldoende maïzena toevoegen, maar (en dat is de beginnersfout) vooral niet te veel. In het begin is dit lastig, omdat de roux aanvankelijk veel te dun lijkt en de verleiding groot is nog wat extra toe te voegen. Wat dat oplevert is bekend.

Een belangrijke 'lesson learned' is dat een consortium van verschillende partijen bij de aanvang van een project veel tijd en aandacht moet besteden aan het inhoudelijk doorspreken van de uitgangspunten en doelstellingen van het project en ieders rol daarin. In (NAM) vaktaal heet dat tegenwoordig: GRIP oftewel Goals; Responsibilities; Interpersonal Relations en Process. De tijd en energie, die hierin wordt gestoken, wordt later ruim terug verdiend door een betere en effectievere samenwerking. Dit wordt met name belangrijk in perioden dat een project wat moeilijker loopt en er gezamenlijk naar oplossingen moet worden gezocht of belangrijke knopen moeten worden doorgehakt.

Een belangrijke en ogenschijnlijk triviale les is verder dat van tevoren voldoende vragen moeten worden gesteld over een voorgestelde onderzoeks-aanpak bijvoorbeeld:

- Waarom doen we dit experiment/deze meting?
- Welke antwoorden gaat ons dit opleveren en wat gaan we doen met het resultaat?

Dit lijkt nogal vanzelfsprekend. Toch is gebleken dat dergelijke nuttige en richtinggevende vragen gauw te weinig aandacht krijgen. Voorafgaand aan een proef of experiment leeft nogal eens de (te) hoge verwachting dat de betreffende proef veel, zo niet alle vragen zal oplossen die ons kwellen. Dit zorgt dan achteraf weer voor teleurstellingen die veelal kunnen worden voorkomen door vooraf te beredeneren of de mogelijke antwoorden zullen bijdragen aan de oplossing. Dit kan een onderzoek vooraf bijsturen en soms ook overbodig maken.

In het consortium leefde bijvoorbeeld bij diverse betrokkenen het idee of de hoop dat met laboratoriumonderzoeken alle ontwerpgrondslagen voor een pilotproef worden gegenereerd. Dit is maar ten dele het geval, zoals uiteindelijk is gebleken en inmiddels ook kan worden beredeneerd.

Afbraaktests in de vorm van batchproeven zijn bijvoorbeeld voornamelijk kwalitatief van aard en helpen om keuzes te kunnen maken ten aanzien van het type afbraakproces dat in de praktijk kan worden gestimuleerd en ingezet voor een in situ sanering. Kolomproeven kunnen hier nog kwantitatieve gegevens omtrent de afbraakrendementen en doseringen aan toevoegen.

De 'proof' is uiteindelijk in 'eating the pudding'. Met andere woorden: in een pilotproef op locatie moet blijken of het saneringsconcept werkt en wat de invloed is van aspecten als heterogeniteit, schaalgrootte, infiltratierendement en dergelijke.

Alle proeven en dialoog ten spijt, de bodem - complex en grillig van aard - heeft toch nog altijd het laatste woord.

9 Hoe leidt dit tot 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 zuurstofdosing is echter minder dan zoals verwacht 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 uit kunnen breiden, 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 het 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 wordt een volume-aanpak als niet haalbaar beschouwd. Een lijnaanpak behoort wel tot de mogelijkheden. Daarbij kan een pluim 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).

De aanvullende kolomexperimenten, alsmede de literatuur hieromtrent, geven echter een doorzicht in de mogelijkheid dat, na een langdurige adaptatiefase, zich toch op enig moment in de bodem een strikt anaëroob benzeenafbrekend proces kan ontwikkelen in aanwezigheid van sulfaat. Dit kan op termijn dus toch leiden tot de mogelijkheid van een volume-aanpak van het benzeenprobleem. Hier ligt de uitdaging voor het op extensieve wijze realiseren van een schone bodem.