

NOBIS 96-3-05
BENZEENAFBRAAK IN EEN STERK REDUCE-
RENDE BODEM

Fase 1: Eindrapportage

dr. J. Griffioen (NITG TNO)
ir. H. Hidding (Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V.)
ir. P.C. Slik (Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V.)
ir. W.N.M. van Heiningen (TNO-MEP)
dr.ir. A.A.M. Langenhoff (TNO-MEP)
dr.ir. H.H.M. Rijnaarts (TNO-MEP)

september 1999

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, "©"Benzeenafbraak in een sterk reducerende bodem - Fase 1: Eindrapportage", september 1999, 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, "©"Benzene degradation in a strongly reducing soil - Phase 1: Final report", September 1999, 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

Benzeenafbraak in een sterk reducerende bodem

CUR/NOBIS rapportnummer

96-3-05

Fase 1: Eindrapportage

Project rapportnummer

95-3-05 fase 1

Auteur(s)

dr. J. Griffioen
ir. H. Hidding
ir. P.C. Slik
ir. W.N.M. van Heiningen
dr.ir. A.A.M. Langenhoff
dr.ir. H.H.M. Rijnaarts

Aantal bladzijden

Rapport: 56
Bijlagen: 47

Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)

Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V. (ir. H. Hidding, 0513-634313)
Nederlands Instituut voor Toegepaste Geowetenschappen TNO (dr. J. Griffioen, 015-2696820)
Provincie Groningen (ing. J.C.M. Schulte, 050-3164036)
Oosterhof Holman Milieutechniek B.V. (ing. T.J.M. Noordstrand, 0549-280123)

Uitgever

CUR/NOBIS, Gouda

Samenvatting

Het onderzoek is uitgevoerd op bodemmateriaal van de projectlocatie 'Flebo' in Hoogezand. De bodem op deze projectlocatie wordt omschreven als 'diep anaëroob' (sulfaatreducerend tot methanogeen milieu). Het grondwater op de projectlocatie is verontreinigd met benzeen. In het onderzoek is het bodemsysteem nader gekarakteriseerd. Dit heeft geresulteerd in het 'werkvoorschrift' voor het bepalen van de redoxstatus van de bodem. Aansluitend is op laboratoriumschaal onderzocht of in de huidige situatie reeds (intrinsieke) afbraak van benzeen plaatsvindt en of deze kan worden gestimuleerd door het toedienen van de elektronenacceptoren nitraat of sulfaat. Uit de resultaten blijkt dat geen intrinsieke afbraak van benzeen plaatsvindt. Het toedienen van sulfaat leidt niet tot de afbraak van benzeen. Het toedienen van zowel nitraat als een minimale hoeveelheid zuurstof leidt echter wel tot de (volledige) afbraak van benzeen. De resultaten betekenen een doorbraak op het gebied van de anaërobe biologische afbraak van benzeen.

Trefwoorden**Gecontroleerde termen:**

afbraak, anaëroob, benzeen, nitraat, sulfaat
zuurstof

Vrije trefwoorden:

redoxstatus, werkvoorschriften

Titel project

Benzeenafbraak in een sterk reducerende bodem

Projectleiding

Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V.
(ir. H. Hidding, 0513-634313)

Dit rapport is verkrijgbaar bij:

CUR/NOBIS, Postbus 420, 2800 AK Gouda

Report title
Benzene degradation in a strongly reducing soil

CUR/NOBIS report number
96-3-05

Phase 1: Final report

Project report number
96-3-05 phase 1

Author(s)
dr. J. Griffioen
ir. H. Hidding
ir. P.C. Slik
ir. W.N.M. van Heiningen
dr.ir. A.A.M. Langenhoff
dr.ir. H.H.M. Rijnaarts

Number of pages
Report: 56
Appendices: 47

Executive organisation(s) (Consortium)

Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V. (ir. H. Hidding, 0513-634313)
Netherlands Institute of Applied Geoscience TNO (dr. J. Griffioen, 015-2696820)
Province of Groningen (ing. J.C.M. Schulte, 050-3164036)
Oosterhof Holman Milieutechniek B.V. (ing. T.J.M. Noordstrand, 0549-280123)

Publisher

CUR/NOBIS, Gouda

Abstract

The investigation was carried out with soil material from the project location 'Flebo' in Hoogezand. The soil at this location can be described as 'deeply anaerobe' (sulphate-reducing up to a methanogenic environment). The groundwater at the project location is contaminated with benzene. During the investigation a further characterization of the soil was made. This resulted in the 'work procedure' for the determination of the redox status of the soil. Subsequently, it was investigated, by way of laboratory tests, whether in the present situation (intrinsic) degradation of benzene is already taking place and whether degradation can be stimulated by the application of the electron acceptors nitrate or sulphate. The results of the tests show that no intrinsic degradation of benzene is taking place. The application of sulphate does not lead to degradation of benzene. However, application of both nitrate and a minimal quantity of oxygen does result in (complete) degradation of benzene. These results are a breakthrough in the field of anaerobe, biological degradation of benzene

Keywords

Controlled terms:

anaerobe, benzene, degradation, nitrate, oxygen
sulphate

Uncontrolled terms:

redox status, work procedures

Project title

Benzene degradation in a strongly reducing soil

Projectmanagement

Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V.
(ir. H. Hidding, 0513-634313)

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

VOORWOORD

Dit eindrapport beschrijft de resultaten van de eerste fase van het onderzoek "Benzeenafbraak in een sterk reducerende bodem". Dit project is uitgevoerd met steun van de stichting Nederlands Onderzoeksprogramma Biotechnologische In-situ sanering (NOBIS).

Het onderzoek heeft plaatsgevonden op bodemmateriaal van de projectlocatie 'Flebo' in Hoogezand. Op deze locatie is het grondwater vooral verontreinigd met benzeen. De bodem op de projectlocatie kan worden omschreven als 'diep anaëroob' (sulfaatreducerend tot methaangeen).

In het onderzoeksproject is het bodemsysteem nader gekarakteriseerd en zijn op laboratoriumschaal de mogelijkheden onderzocht voor het stimuleren van de anaërobe afbraak van benzeen door het toevoegen van de elektronenacceptoren nitraat en sulfaat.

Het onderzoek is opgesteld en uitgevoerd door het consortium bestaande uit de provincie Groningen, Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V., het Nederlands Instituut voor Toegepaste Geowetenschappen (NITG TNO) en Oosterhof Holman Milieutechniek B.V.

In opdracht van het consortium zijn onderdelen van het project uitgevoerd door TNO Voeding (afdeling Toxicologie) en de afdeling Milieubiotechnologie van TNO-MEP (Milieu, Energie en Procesinnovatie).

Het eindrapport omvat de synthese van vier deelrapporten. Niet alle onderzoeksgegevens zijn in dit eindrapport opgenomen. Veldwerkgegevens, extra (achtergrond)informatie over de projectlocatie en dergelijke zijn bewust achterwege gelaten om het rapport niet onnodig dik te maken. Deze informatie is uiteraard wel opvraagbaar bij de leden van het consortium.

september 1999

INHOUD

		SAMENVATTING	vi
		SUMMARY	viii
Hoofdstuk	1	INLEIDING	1
Hoofdstuk	2	KARAKTERISATIE VAN DE LOCATIE	3
	2.1	Verontreinigingen	3
	2.2	Geologie	3
	2.3	Onderzoek ter karakterisatie van het watervoerende pakket	5
	2.3.1	Bemonstering van grond en grondwater	5
	2.3.2	Analyses van grond en grondwater	6
	2.4	Resultaten	6
	2.4.1	Bodemopbouw	6
	2.4.2	Analyseresultaten van grondwater	6
	2.4.3	Analyseresultaten van grond	12
	2.5	Conclusies	13
Hoofdstuk	3	LABORATORIUMONDERZOEK	15
	3.1	Inleiding	15
	3.2	Micro-oxymax experimenten naar de consumptie van zuurstof door natuurlijke reductoren	15
	3.2.1	Onderzoeksopzet	15
	3.2.2	Onderzoeksresultaten	16
	3.3	Biogeochemische experimenten naar de natuurlijke afbraak van benzeen op de locatie	21
	3.3.1	¹⁴ C-batchincubaties	21
	3.3.2	Batchexperimenten	22
	3.4	Biogeochemische experimenten naar de gestimuleerde afbraak van benzeen	24
	3.4.1	Uitgebreide batchexperimenten	24
	3.4.2	Fluidized bed experimenten	34
	3.5	Algemene discussie en conclusies	41
Hoofdstuk	4	MOGELIJKHEDEN VOOR TOEPASSING VAN ONDERZOEKS-RESULTATEN	45
	4.1	Inleiding	45
	4.2	Interpretatie van de onderzoeksresultaten	45
	4.3	In aanmerking komende saneringstechnieken voor de locatie	46
	4.4	Uitgangspunten en randvoorwaarden	46
	4.5	Nadere uitwerking van de saneringstechnieken voor de locatie	47
	4.5.1	Techniek 1: Persluchtinjectie	47
	4.5.2	Techniek 2: Grondwateronttrekking en volledige zuivering	48
	4.5.3	Techniek 3: Toepassing van ORC	48
	4.5.4	Techniek 4: Toevoegen van nitraat aan het grondwater	49
	4.5.5	Techniek 5: Minimale zuurstofdoserings	50

	4.5.6	Techniek 6: Grondwateronttrekking, zuivering op benzeen en infiltratie	50
	4.6	Evaluatie van de saneringstechnieken voor de locatie	50
	4.7	Mogelijke toepassing van resultaten op overige locaties	53
		LITERATUUR	55
Bijlage	A	TEKENINGEN	
Bijlage	B	REDOXKARAKTERISATIE	
Bijlage	C	AANVULLENDE TABELLEN VOOR KARAKTERISATIE VAN DE LOCATIE	
Bijlage	D	EXPERIMENTELE PROCEDURE VOOR MICRO-OXYMAX EXPERIMENTEN	
Bijlage	E	EXPERIMENTELE PROCEDURE VOOR ¹⁴ C-BATCHINCUBATIES	
Bijlage	F	EXPERIMENTELE PROCEDURE VOOR UITGEBREIDE BATCH-EXPERIMENTEN	
Bijlage	G	EXPERIMENTELE PROCEDURE VOOR FLUIDIZED BED EXPERIMENTEN	
Bijlage	H	FIGUREN	

SAMENVATTING

Benzeenafbraak in een sterk reducerende bodem

In de voormalige chemische fabriek 'Flebo' in Hoogezand zijn natuurlijke geur- en smaakstoffen geëxtraheerd en verwerkt tot andere verbindingen. Als gevolg van deze activiteiten zijn grond en grondwater op de locatie ernstig verontreinigd geraakt met oplosmiddelen en geur- en smaakstoffen. Van de oplosmiddelen kan benzeen als maatgevende component worden beschouwd. De bodem op de projectlocatie kan worden omschreven als 'diep anaëroob'.

De sanering van het verontreinigde grondwater heeft in eerste instantie plaatsgevonden door het grondwater op te pompen en bovengronds te zuiveren. Het effluent is vervolgens op het riool geloosd. Het grondwater op de locatie bevat van nature veel pyriet en zwavelwaterstof. Deze stoffen zijn vrijgekomen in de zuivering en uit het effluent en hebben stankoverlast veroorzaakt voor de omgeving. Als gevolg van deze overlast is de sanering stilgelegd.

In het NOBIS-project is de bodem op de projectlocatie nader gekarakteriseerd. Daarnaast is onderzocht of in de huidige situatie reeds afbraak van benzeen plaatsvindt en of deze afbraak kan worden gestimuleerd door het toedienen van minimale hoeveelheden zuurstof en/of de elektronenacceptoren nitraat en sulfaat.

Uit het onderzoek blijkt dat op de locatie sprake is van een sulfaatreducerend tot (mogelijk) methanogeen milieu. In de kern van de verontreiniging zijn hoge gehalten sulfide aangetoond. Naar de rand van de verontreiniging nemen met toenemende redoxpotentiaal de gehalten sulfide af. Van zowel de bemonsterde grond als het grondwater is het reducerend vermogen vastgesteld. Het blijkt dat, voor het bodemsysteem, de grond maatgevend is.

Onderzocht is of onder de huidige omstandigheden reeds benzeen wordt afgebroken. De conclusie is dat gedurende de proef geen significante (anaërobe) afbraak van benzeen is aangetoond.

Het toedienen van sulfaat als elektronenacceptor leidt niet tot de afbraak van benzeen. Geconcludeerd is dat in het onderhavige materiaal geen sulfaatreducerende micro-organismen aanwezig zijn die benzeen onder de gegeven omstandigheden kunnen omzetten. Dit correspondeert met de veldgegevens, waaruit blijkt dat in het grondwater reeds sulfaat aanwezig is.

Het toedienen van nitraat als elektronenacceptor leidt in het laboratorium wel tot de (volledige) afbraak van benzeen. Dit is in verschillende experimenten (waaronder ook de continue cultuur) aangetoond. Het nitraat wordt tevens verbruikt voor de afbraak van bulk organisch materiaal. Nitraat is in het grondwater van de projectlocatie niet of nauwelijks aanwezig. De resultaten betekenen een doorbraak op het gebied van de anaërobe biologische afbraak van benzeen.

Er blijkt ook afbraak op te treden in de monsters waaraan een geringe hoeveelheid zuurstof is toegevoegd (circa 20 % van de totale zuurstofbehoefte). Door het toedienen van zuurstof wordt de afbraak van benzeen geactiveerd volgens een nog onbekend proces. Na deze activatie vindt vervolgens ook onder zuurstofloze condities afbraak van benzeen plaats.

Uit de laboratoriumexperimenten blijkt dat het reducerend vermogen van de grond beperkt is, maar wel langdurig heerst. Het lijkt erop dat, bij het toevoegen van een elektronenacceptor als nitraat en/of zuurstof, de oxidatie van benzeen veel sneller verloopt dan de oxidatie van sulfiden en bulk organisch materiaal.

Voor de toekomstige sanering van de projectlocatie komen een aantal 'conventionele' en 'innovatieve' technieken in aanmerking. Deze technieken zijn op hoofdlijnen uitgewerkt en onderling met elkaar vergeleken op basis van een aantal locatiespecifieke en locatieoverstijgende beoordelingscriteria.

Op basis van zowel de locatiespecifieke als de locatieoverstijgende criteria gaat voor de sanering van de projectlocatie de voorkeur uit naar het toedienen van nitraat aan het grondwater. Als 'second-best' is de injectie van minimale hoeveelheden zuurstof (2 mg/l) naar voren gekomen.

Met deze beide technieken wordt het bestaande bodemsysteem zo min mogelijk verstoord, waardoor bovengrondse (zuiverings)installaties eenvoudiger kunnen worden uitgevoerd.

Voor beide technieken geldt dat vooraf een praktijkproef moet worden uitgevoerd om na te gaan of de vastgestelde afbraak van benzeen ook daadwerkelijk in het veld plaatsvindt. Met het uitvoeren van een dergelijke praktijkproef wordt een belangrijke stap gezet in de verdere kennisontwikkeling en implementatie van de huidige onderzoeksresultaten.

Gesteld kan worden dat de saneringstechnieken en 'werkvoorschriften', die naar aanleiding van dit onderzoek naar voren zijn gekomen en respectievelijk zijn opgesteld, voldoende toepassingsmogelijkheden hebben in Nederland maar ook daarbuiten.

SUMMARY

Benzene degradation in a strongly reducing soil

At the former chemical plant 'Flebo' in Hoogezand natural colourings and flavourings were extracted and processed into other compounds. As a result of these activities serious contamination of soil and groundwater with solvents and colourings and flavourings has taken place. Benzene is the indicative component of the solvents present. The soil in the area of investigation can be considered as 'deeply anaerobe'.

In the first instance remedial action was carried out by extraction of the contaminated groundwater followed by aboveground treatment. Next, the effluent was discharged into the sewerage. The groundwater at the location is rich in pyrite and hydrogen sulphide. These substances were released during treatment and from the effluent and gave off a bad smell. As a result of this nuisance the remedial action was stopped.

During the NOBIS-project a further characterization of the soil in the area of investigation was made. Furthermore, it was investigated whether in the present situation degradation of benzene is already taking place and whether this degradation can be stimulated by the application of minimal quantities of oxygen and/or the electron acceptors nitrate and sulphate.

The results of investigation show that at the location there is question of a sulphate-reducing to (possibly) methanogenic environment. In the core of the contamination high concentrations of sulphide were measured. At the edge of the contamination the concentrations of sulphide are decreasing at an increasing redox potential. The reducing capacity of both soil and groundwater was determined. It turns out that the soil is indicative of the soil system.

It was investigated whether under the present conditions degradation of benzene is already taking place. The conclusion is that during the test no significant (anaerobe) degradation of benzene has taken place.

The application of sulphate as an electron acceptor does not lead to the degradation of benzene. It has been concluded that the material under consideration does not contain sulphate-reducing micro-organisms that may convert benzene under the given circumstances. This corresponds with the field data showing that the groundwater already contains sulphate.

During laboratory tests it was found that the application of nitrate as an electron acceptor does lead to the (complete) degradation of benzene. This was demonstrated during various experiments (including continuous culture). Nitrate is also used for the degradation of bulk organic material. The groundwater in the area of investigation hardly contains any nitrate. The results of these tests are a breakthrough in the field of anaerobe, biological degradation of benzene.

Furthermore, degradation also turns out to take place in samples to which a slight quantity of oxygen has been added (about 20 % of the total oxygen demand). By the application of oxygen the degradation of benzene is being activated by way of a not yet defined process. After this activation degradation of benzene is continuing even under oxygen-free conditions.

Laboratory experiments show that the reducing capacity of the soil is limited, but continues for a long time. It seems that by the application of an electron acceptor like nitrate and/or oxygen the oxidation of benzene is going much faster than the oxidation of pyrite and bulk organic material.

For the future remediation of the project area a number of 'conventional' and 'innovative' techniques can be applied. These techniques have been outlined and compared to each other on the basis of a number of location-specific evaluation criteria and criteria not related to the location.

Based on both the location-specific criteria and the criteria not related to the location, the preferred method for remediation of the project area is the application of nitrate to the groundwater. Second-best alternative is the injection of minimal quantities of oxygen (2 mg/l).

With both techniques disturbance of the existing soil system is reduced to the minimum, so that relatively simple aboveground (treatment) installations can be realized.

For both techniques first a practical test will be carried out to find out whether degradation of benzene will actually take place in the field. Such a practical test means an important step towards a further development of know-how in this field and the implementation of the present results of investigation.

It can be stated that the remediation techniques and 'work procedures' resulting from this investigation offer sufficient application possibilities both in the Netherlands and abroad.

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

De chemische fabriek 'Flebo' in Hoogezand is begin jaren tachtig opgehouden te bestaan. In de fabriek zijn natuurlijke geur- en smaakstoffen geëxtraheerd en verwerkt tot andere verbindingen. Op het terrein is een verontreiniging achtergebleven met oplosmiddelen. Deze zijn gemorst en gestort op diverse locaties op het terrein. Het betreft benzeen, toluen en dichloormethaan. Van 1988 tot in 1994 zijn met onderbrekingen sanerende maatregelen uitgevoerd (grond en grondwater). De sanering heeft geresulteerd in vrijwel de volledige verwijdering van dichloormethaan. Ook toluen en geur- en smaakstoffen worden vrijwel niet meer in het grondwater aangetroffen. Tijdens de grondwatersanering zijn er van de omwonenden stankklachten gekomen. Als gevolg van deze overlast is de sanering gestaakt.

De provincie Groningen heeft zich genoodzaakt gezien over te gaan naar een beheerssituatie. Onttrekking van het grondwater, waarbij via een zuivering de stankcomponenten worden verwijderd, heeft onevenredig hoog geachte kosten met zich meegebracht.

Er resteert nog een verontreiniging in het grondwater met benzeen met een oppervlak binnen de streefwaardecontour van circa 42.000 m². Het oppervlak met overschrijding van de interventiewaarde bedraagt 1.200 m². De bovenste meters van het grondwater zijn gesaneerd. De verontreiniging is aanwezig op een diepte tussen circa 7 en 21 m-mv. In totaal is binnen de interventiewaardecontour in de grond en het grondwater naar schatting nog 3,6 kg benzeen aanwezig. Tussen de streefwaarden en de interventiewaardecontour is nog eens 3,4 kg aanwezig.

De bebouwing is gesloopt en het terrein is in gebruik als parkeerterrein.

De verontreiniging bevindt zich in zanden van de Formatie van Twente, die ter plaatse voorkomen vanaf het maaiveld tot een diepte van circa 25 m-mv. De Formatie van Twente wordt aan de onderzijde begrensd door mariene afzettingen (Eemien). De aard van de afzettingen (fijn zand, plaatselijk slibhoudend en lemig zand en dunnere laagjes leem), waarin plaatselijk detritus aanwezig is en plaatselijk dunne laagjes veen, heeft belangrijke consequenties voor de grondwatersaneringen in het gebied. De organische stof in het profiel zorgt voor een sterk reducerend milieu (grijze (slibhoudende) zanden), waardoor de ijzergehalten in het grondwater hoog zijn. De bodem bevat daarnaast sulfiden.

In principe is benzeen onder alle omstandigheden oxidatief afbreekbaar wanneer de geschikte micro-organismen aanwezig zijn en wanneer er (naast de noodzakelijke elementen) voldoende elektronenacceptoren aanwezig zijn.

De resterende verontreiniging met benzeen is op de locatie Flebo aanwezig in een diep reducerend, mogelijk methanogeen milieu. Biologische afbraak zou kunnen plaatsvinden wanneer hiervoor voldoende sulfaat of nitraat beschikbaar is. Onderzocht moet worden in hoeverre er **intrinsieke** afbraak optreedt met eventueel aanwezig sulfaat en in hoeverre de afbraak door het inbrengen van elektronenacceptoren kan worden gestimuleerd. Wanneer een en ander haalbaar blijkt, kan sulfaat of nitraat worden geïnjecteerd om de afbraak volledig te doen zijn.

In het huidige NOBIS-project is de redoxtoestand van de bodem nader gekarakteriseerd (zie hoofdstuk 2) en is er laboratoriumonderzoek uitgevoerd naar de mogelijke intrinsieke afbraak van benzeen in het anaërobe milieu van de locatie en de mogelijkheden om afbraak op gang te brengen. Verder zijn met fluidized bed experimenten ontwerpparameters gezocht voor de sane-

ring door middel van de injectie met elektronenacceptoren in de praktijksituatie (zie hoofdstuk 3). In hoofdstuk 4 is nader ingegaan op de toepasbaarheid van het inbrengen van nitraat in het watervoerende pakket ten opzichte van andere in aanmerking komende saneringstechnieken.

HOOFDSTUK 2

KARAKTERISATIE VAN DE LOCATIE

2.1 Verontreinigingen

De chemische fabriek Flebo in Hoogezand is begin jaren tachtig opgehouden te bestaan. In de fabriek zijn natuurlijke geur- en smaakstoffen geëxtraheerd en verwerkt tot andere verbindingen. Op het terrein is een verontreiniging achtergebleven met oplosmiddelen. Deze zijn gemorst en gestort op diverse locaties op het terrein. Het betreft benzeen, toluen en dichloormethaan. Op de locatie is vanaf 1981 bodemonderzoek uitgevoerd in opdracht van de provincie Groningen. In 1988 is een eerste saneringsplan opgesteld. In 1989 is circa 3.400 ton verontreinigde grond ontgraven en afgevoerd; met het grondwateronttrekkingssysteem is circa 50.000 m³ grondwater onttrokken, gezuiverd en deels weer geïnfiltrerd. Daarna is de grondwatersanering uitgebreid met enkele extra deepwells. Van juni 1992 tot februari 1994 is gesaneerd met vijf deepwells met een totaal debiet van 60 m³/uur. Het onttrokken water is deels gezuiverd via een stripinstallatie met zuivering van de striplucht op actief kool. De zuiveringsinstallatie is na een aantal maanden afgekoppeld, omdat de gehalten in het onttrokken water lozing op de riolering mogelijk maakten.

Tijdens de gehele sanering zijn er van de omwonenden stankklachten gekomen; het betreft een mengsel van rotte eieren-geur en door de fabriek geproduceerde geurstoffen. Na afkoppeling van de zuivering zijn de stankklachten sterk toegenomen. De klachten zijn niet verminderd door diverse aanpassingen aan de afvoeren van de woningen en de riolering. Vanwege de door de grondwateronttrekking veroorzaakte overlast is de onttrekking in 1994 gestaakt. De provincie heeft zich genoodzaakt gezien over te gaan naar een beheerssituatie. Onttrekking van het grondwater, waarbij via een zuivering de stankcomponenten worden verwijderd, heeft onevenredig hoog geachte kosten met zich meegebracht.

Er resteert nog een verontreiniging in het grondwater met een oppervlak binnen de streefwaardcontour van circa 42.000 m². De omvang van de verontreiniging is weergegeven op een situatie-tekening in bijlage A. Het oppervlak met overschrijding van de C-waarde (5 µg/l) bedraagt 1.200 m². De bovenste meters van het grondwater zijn gesaneerd. De verontreiniging is aanwezig op een diepte tussen circa 7 en 21 m-mv. In totaal is binnen de C-contour in de grond en het grondwater naar schatting nog 3,6 kg benzeen aanwezig. Daarbuiten is nog eens 3,4 kg aanwezig.

Op het topografisch overzicht in bijlage A is de ligging van het terrein weergegeven.

De bebouwing is gesloopt en het terrein is in gebruik als parkeerterrein.

2.2 Geologie

Op het Flebo-terrein kunnen vanaf het maaiveld de volgende formaties worden aangetroffen:

- Formatie van Griendtsveen (Holoceen);
- Formatie van Twente (Weichselien);
- Eemformatie;
- Formatie van Drente (Saalien);
- Formaties van oudere rivierzanden (Harderwijk).

In het volgende wordt kort ingegaan op de genese en de samenstelling van de verschillende formaties, te beginnen met de ondergrond. De oudere rivierafzettingen (dieper dan circa 35 m-mv)

bestaan in hoofdzaak uit fijne deels slibhoudende zanden. Bij het kouder worden van het klimaat hebben de rivieren tot de landijsbedekking in het Saalien sterker fluctuerende debieten gehad, waardoor de afzettingen grover zijn geworden.

In de omgeving van Hoogezand zijn de zogenoemde ijscontactafzettingen (keileem, Formatie van Drente) afwezig. Tijdens de laatste fase van de landijsbedekking heeft de grens van het ijs noordoostelijk van Hoogezand gelegen. Ter hoogte van Hoogezand zijn grove smeltwaterzanden afgezet in een ice-marginal valley (Formatie van Drente). In de daaropvolgende warme periode (Eemien) is de zeespiegel sterk gestegen.

Het Eemien in de omgeving van Hoogezand bestaat uit slibhoudend zeezand en klei (25 - 35 m-mv). Aan de randen van de uitbreiding van de Eemzee is veen gegroeid. Door de mariene herkomst van de Eemformatie bevat deze afzetting relatief veel zwavel.

In de daaropvolgende ijstijd (Weichselien) is de Formatie van Twente tot afzetting gekomen. De afzettingen uit deze periode zijn gevormd uit materiaal van lokale herkomst (keileem, smeltwaterzanden en mariene afzettingen). De omstandigheden worden aangeduid als fluvioperiglaciaal. De afzettingen zijn tot stand gekomen in een zogenoemd vlechtend rivierensysteem, dat wil zeggen een netwerk van geulen en (grote) zandbanken, waarop enige begroeiing kon ontstaan. In rustige gebieden kon slibhoudend, humeus materiaal worden afgezet of veengroei optreden. Plaatselijk is verstuiwing opgetreden. Door erosie kon een en andere worden opgenomen en elders weer worden gesedimenteerd. Meestal bestaan de afzettingen hierdoor uit fijn zand, dat vrijwel altijd wat detritus, dit is fijn verdeeld plantaardig materiaal, bevat. Ook worden er laagjes slibhoudend zand, leem en veen aangetroffen.

De bovenste meters van de Formatie van Twente bestaan uit dekzand. Na de ijstijd is hierin een podzolprofiel ontwikkeld met hierop, naderhand ontwikkeld veen (Formatie van Griendtsveen), dat in de recente geschiedenis is afgegraven.

Het terrein van Flebo is 0,5 à 1,5 m opgehoogd met zandig materiaal. Daaronder komt het oorspronkelijke maaiveld voor, waarin het podzolprofiel op een aantal plaatsen nog aanwezig is.

De gelaagde afzettingen (fijn zand, slibhoudend en lemig zand en dunnere laagjes leem) en het algemeen aanwezig zijn van geringe hoeveelheden detritus en zeer plaatselijk dunne laagjes veen hebben belangrijke consequenties voor de grondwatersaneringen in het gebied.

Uit de opbouw en de samenstelling van de bodem kan het volgende worden geconcludeerd:

- Waarschijnlijk verplaatst het grondwater zich in sterke mate via voorkeursstroombanen. Gedeelten van de bodem waarin nauwelijks grondwaterstroming optreedt, worden afgewisseld met gedeelten waarin relatief hoge stroomsnelheden voorkomen.
- Organische verontreinigingen adsorberen aan de organische stof, die heterogeen verdeeld (detritus) en in laagjes aanwezig is.
- De organische stof in het profiel zorgt voor een reducerend milieu (grijze, deels slibhoudende zanden), waardoor de ijzergehalten in het grondwater hoog zijn.
- Uit het organisch materiaal in de Formatie van Twente en uit de Eemformatie komen zwavelverbindingen in het grondwater, veelal in de vorm van sulfiden. Het grondwater heeft hierdoor de geur van rotte eieren.

2.3 Onderzoek ter karakterisatie van het watervoerende pakket

Het onderzoek is gericht op de aanwezigheid van verontreinigingen en op componenten die met de verontreinigingen concurreren om de beschikbare elektronenacceptoren. Het stimuleren van de anaërobie in situ biodegradatie kan alleen succesvol zijn als de hoeveelheid elektronenacceptor die in de bodem wordt gebracht voldoende is voor afbraak van de verontreinigingen. De oxidatie van bodemcomponenten, zoals organische stof, Fe^{2+} , sulfiden en dergelijke, vraagt naar verwachting verreweg het grootste deel van de hoeveelheid toe te dienen elektronenacceptor (zie bijlage B).

Om de betreffende parameters te kunnen bepalen en tevens het materiaal te verzamelen voor het onderzoek naar afbraak in het laboratorium, zijn boringen uitgevoerd met peilfilters voor de bemonstering van grondwater. Tijdens de boringen zijn ongeroerde grondmonsters gestoken.

2.3.1 Bemonstering van grond en grondwater

Op het terrein zijn van vroeger onderzoek minifilters en peilbuizen aanwezig en een aantal deepwells. Voor het onderzoek van grondwater is hiervan gebruik gemaakt. Daarnaast zijn voor het verkrijgen van grond voor het laboratoriumonderzoek (zie hoofdstuk 3) en voor de verdere karakterisatie van de bodem 3 boringen uitgevoerd tot circa 22 m-mv. Het betreft de boringen 101, 102 en 103 (zie bijlage A). In deze boringen zijn filters geplaatst op diepten van 7 - 8, 14 - 15 en 21 - 22 m-mv. Van de grond op filterdiepte en eveneens van de lagen daartussen zijn grondmonsters gestoken, in totaal 17 stuks.

Monstername van de grond

Teneinde anaërobie omstandigheden in het boorgat te waarborgen, is het bij de boringen gebruikte werkwater in het bufferbassin geflushed met stikstof. De redoxpotentiaal in het werkwater varieerde van -134 tot -184 mV. Daarnaast is, voordat de grondmonsters zijn gestoken, gedurende 3 minuten stikstof door het water in het boorgat geleid. Het uiteinde van de (roestvrijstaal)steekbus is zodra deze boven kwam in een bak met bentoniet gestoken zodat geen zuurstof kon toetreden, vervolgens is de steekbus afgekoppeld en onder stikstofstroom aan beide zijden afgedopt en afgetaped. De boringen, het steken van de grondmonsters en het plaatsen van de peilbuizen is uitgevoerd door Raadgevend Ingenieursbureau Wiertsema en Partners uit Tolbert. De monsters zijn gekoeld opgeslagen en naar het laboratorium vervoerd.

Monstername van het grondwater

De geplaatste filters zijn door 'Oranjewoud' doorgepompt en vervolgens is dit wekelijks gedurende 4 weken gebeurd. Ook de filters 701 en 702 uit eerder onderzoek, geplaatst buiten de vlek met benzeen verontreinigd grondwater, zijn wekelijks afgepompt. Bij het wekelijks afpompen van de filters en voorafgaande aan de bemonstering zijn de pH, Ec, Eh en temperatuur van het grondwater gemeten.

De grondwatermonsters zijn verzameld conform de procedure bemonstering grondwater van 'Oranjewoud'; VUVB-protocol nr. 2 'Procedure monsterneming grondwater' welke is gebaseerd op de NEN 5744 en de ontwerp NEN 5745. De monsters voor de analyse op ijzer zijn in het veld gefiltreerd over een 0,45 μm filter en vervolgens aangezuurd. De overige grondwatermonsters zijn in het veld niet voorbehandeld.

De watermonsters uit de deepwells zijn genomen nadat deze zijn doorgepompt (11 m³ uit deepwell A, 12 m³ uit deepwell 1 en 150 liter uit deepwell 2). De deepwells zijn doorgepompt met het putdeksel open, dit om te zien of daadwerkelijk de bedoelde deepwell werd bemonsterd. Vervolgens zijn grondwatermonsters uit de deepwell genomen volgens het VUVB-protocol nr. 2. De grondwatermonsters zijn in een koelbox opgeslagen en vervoerd naar het laboratorium.

2.3.2 Analyses van grond en grondwater

Grond

De ongeroerde grondmonsters zijn door NITG TNO onderzocht op korrelgrootteverdeling, totaal koolstof, organisch koolstof, calcië, totaal zwavel, met hydroxylamine extraheerbaar ijzer, mangaan en aluminium en op CEC. De karakterisatie van de grond is uitgevoerd aan 9 monsters

Grondwater

De grondwatermonsters (minifilters buiten de vlek, deepwells en 9 nieuw geplaatste filters binnen de vlek) zijn onderzocht op nitraat-N, ammonium-N, sulfaat-S, ijzer, methaan, BZV, CZV, calcium, magnesium en chloride. Sulfiden en bicarbonaat zijn in het veld bepaald. Daarnaast zijn de gehalten aan vluchtige aromaten (BTEX) onderzocht en zijn GC/MS-screenings uitgevoerd op de aanwezigheid van andere koolwaterstoffen.

2.4 Resultaten

2.4.1 Bodemopbouw

Het gehele geboorde profiel bestaat uit (licht) grijs, matig fijn tot matig grof zand. Op circa 6 m, tussen 8 en 13 m en op 18 m diepte wordt dit profiel onderbroken door laagjes (donker) grijs/bruin kleiig materiaal of zelfs klei (circa 0 tot enkele decimeters dik).

2.4.2 Analyseresultaten van grondwater

Tijdens het wekelijks afpompen van de filters is gebleken dat het grondwater in het dieptetraject 7 tot 15 m-mv buiten de vlek zuurder is en een hogere redoxpotentiaal heeft dan binnen de vlek (zie tabel C1 in bijlage C). De verschillen bedragen ongeveer een hele pH-eenheid en 100 tot 200 mV, waarbij binnen de vlek waarden worden gemeten variërend van -6 tot -295 mV en daarbuiten van -43 tot +82 mV. In temperatuur en elektrische geleidbaarheid zijn er binnen en buiten de vlek geen verschillen. De verschillen in zuurgraad en redoxpotentiaal kunnen worden veroorzaakt door anaërobe afbraak van verontreinigingen binnen de vlek, maar deze kunnen ook worden veroorzaakt door toevallige verschillen in bodemsamenstelling. Van de monsterlocaties buiten de vlek is geen bodembeschrijving beschikbaar. Van de resultaten van de grondwateranalyses zijn per diepte gemiddelde waarden bepaald. Deze zijn weergegeven in tabel C2 van bijlage C. Een aantal resultaten zijn grafisch weergegeven in de figuren 1 t/m 5. Daarbij zijn de concentraties verontreinigingen, aangetoond met de GC/MS-screening, opgeteld (zonder BTEX) en als overige verontreinigingen (som koolwaterstoffen) weergegeven. Uit tabel C2 blijkt dat nitraat vrijwel afwezig is. De gehalten ijzer zijn over het algemeen laag, maar lopen op bij een stijgende redoxpotentiaal. Sulfaat en sulfide zijn beide aanwezig, hetgeen sulfaatreducerende omstandigheden aangeeft. Methaan is ook in significante concentraties aanwezig. De redoxstatus is dus diep anaëroob.

De hoogste gehalten aan koolwaterstoffen, BZV, CZV, bicarbonaat en sulfide worden gevonden bij de laagste redoxpotentiaal (hoogste pH). Hier is kennelijk biologische activiteit. De sulfiden worden gevormd bij afbraak waarbij sulfaat als elektronenacceptor optreedt. Mogelijk vindt er hier vastlegging van tweewaardig ijzer plaats in de vorm van ijzersulfiden. Mogelijk ook komt sulfide vrij bij de afbraak van organisch materiaal en wordt vervolgens gedeeltelijk geoxideerd. Dit zou het geval kunnen zijn aangezien in het bodemprofiel op een diepte van circa 8,2 tot 8,5 à 11 m-mv een laag wordt aangetroffen met een donkerbruine kleur. Dit zou een laag kunnen zijn met een relatief hoog organisch stofgehalte (in de grondmonsters blijkt het hoogste gehalte organische stof echter op grotere diepte) (zie 2.4.3).

Op grond van het bovenstaande wordt de redoxsituatie op de locatie gekarakteriseerd als anoxisch (nitraat afwezig, tweewaardig ijzer en sulfaat aanwezig) tot sulfaatreducerend en methanogeen, waarbij tweewaardig ijzer deels is vastgelegd als sulfide, pyriet, sideriet of FeCO_3 .

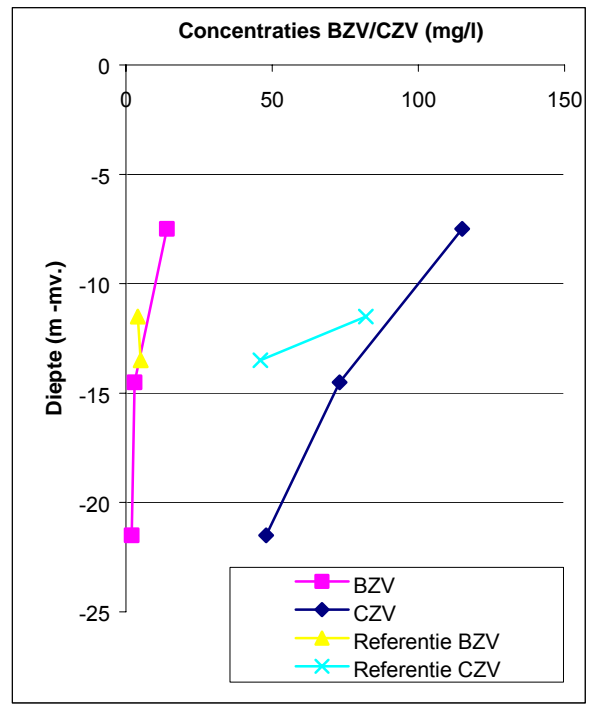
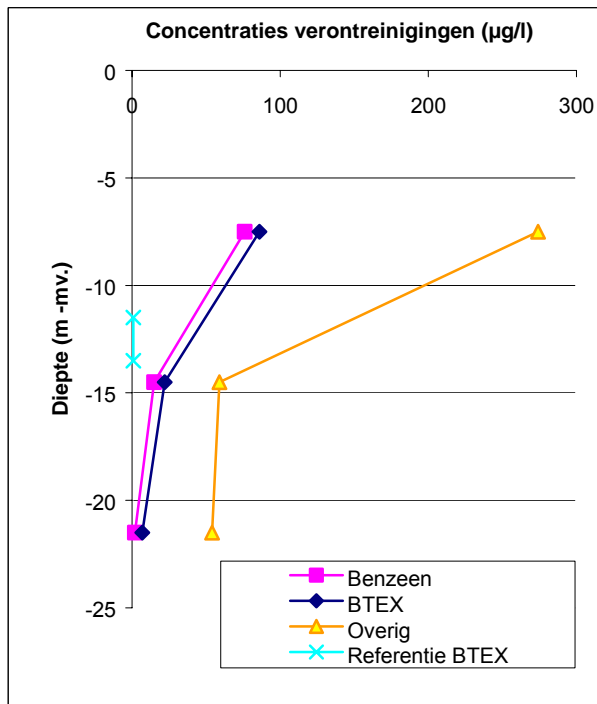


Fig. 1. Analysesresultaten van grondwater voor respectievelijk benzeen, vluchtige aromaten (BTEX), overige verontreinigingen en het BZV- en CZV-gehalte (inclusief referentiewaarden).

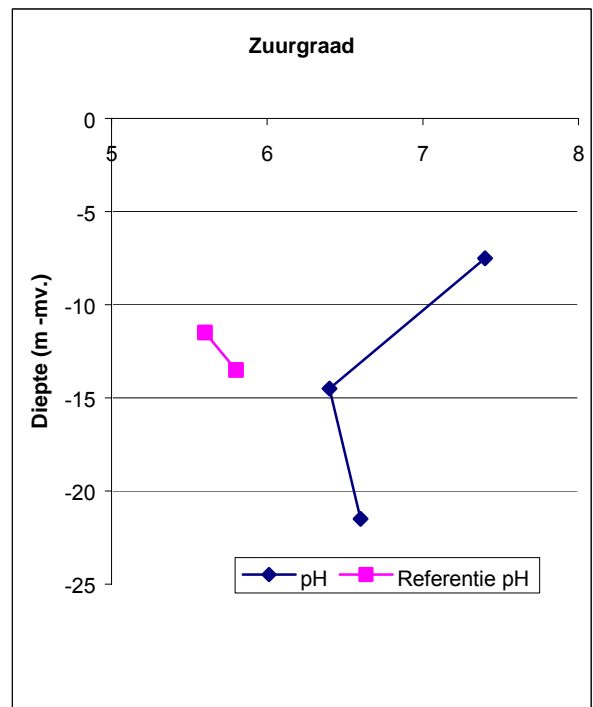
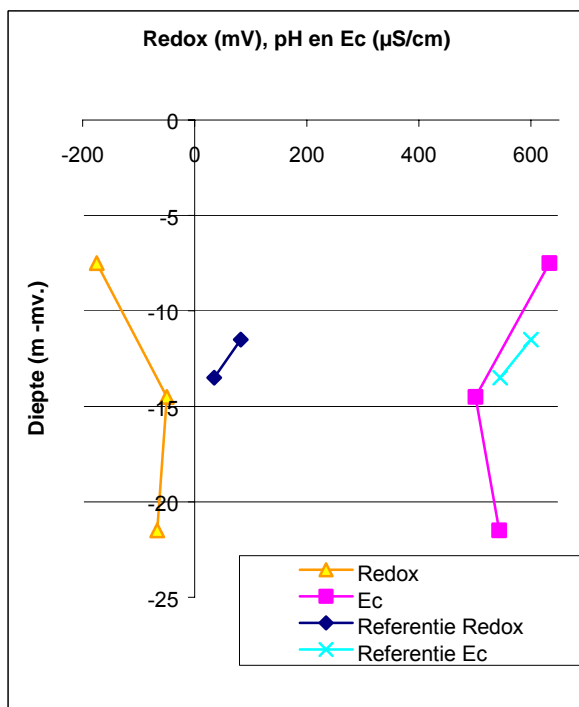


Fig. 2. Resultaten van redoxmetingen en concentraties aromaten, pH, Ec en pH (inclusief referenties).

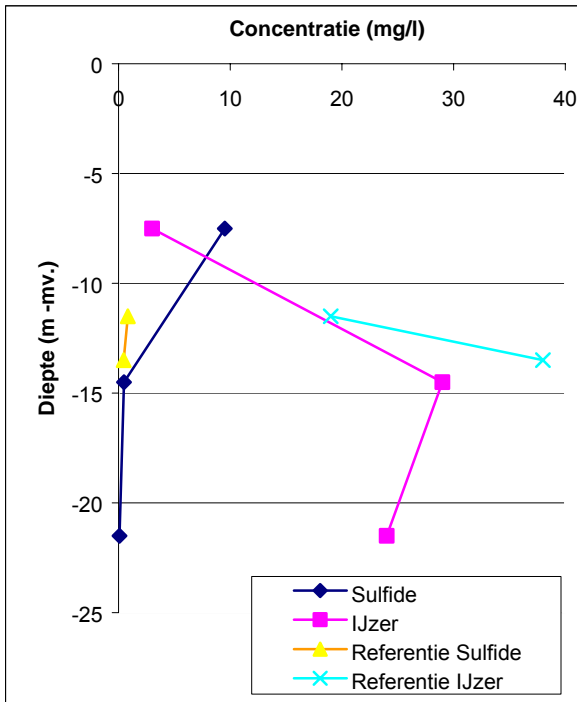


Fig. 3. Analyseresultaten van grondwater voor respectievelijk sulfide en ijzer (inclusief referenties).

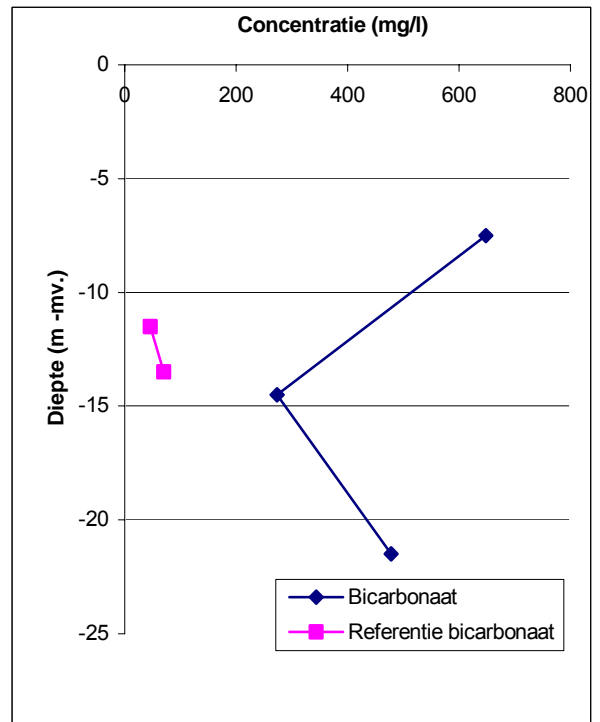


Fig. 4. Analyseresultaat van grondwater voor bicarbonaat (inclusief referentie).

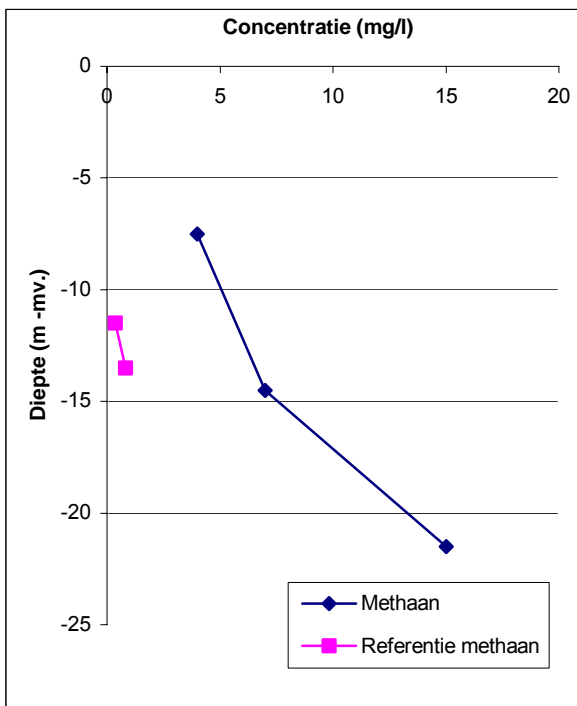
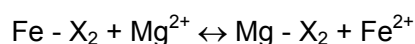
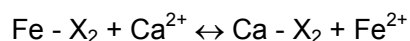


Fig. 5. Analyseresultaat van grondwater voor methaan (inclusief referentie).

Op de diepte van 7 - 8 m-mv heersen de meest anaërobe omstandigheden (laagste redoxpotentiaal en hoogste CZV-gehalte). Op deze diepte is ook de meeste verontreiniging aanwezig (koolwaterstoffen). Mede hierdoor is mogelijk de redoxpotentiaal relatief laag.

De hoeveelheid uitwisselbaar ijzer, een mogelijke buffer voor elektronenacceptoren is berekend met behulp van de CEC en de calcium-, ijzer- en magnesiumconcentraties in het grondwater.

Uitwisseling tussen Fe en Ca en Fe en Mg kan worden beschreven als:



$$K_{\text{Ca/Fe}} = \frac{[\text{Ca} - \text{X}_2][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe} - \text{X}_2][\text{Ca}^{2+}]} = \frac{\beta_{\text{Ca}}[\text{Fe}^{2+}]}{\beta_{\text{Fe}}[\text{Ca}^{2+}]}, \text{ idem voor } K_{\text{Mg/Fe}}$$

$$\beta_{\text{Ca}} = \frac{\beta_{\text{Fe}}[\text{Ca}^{2+}]}{K_{\text{Fe/Ca}}[\text{Fe}^{2+}]}, \text{ idem voor } \beta_{\text{Mg}}$$

en

$$\beta_{\text{Mg}} + \beta_{\text{Ca}} + \beta_{\text{Fe}} = 1$$

$$\beta_{\text{Fe}} \left(\frac{[\text{Mg}^{2+}]}{K_{\text{Fe/Mg}}[\text{Fe}^{2+}]} + \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{K_{\text{Fe/Ca}}[\text{Fe}^{2+}]} \right) + \beta_{\text{Fe}} - 1 = 0$$

$$K_{\text{Ca/Fe}} = 0,67 \text{ en } K_{\text{Mg/Fe}} = 0,83$$

De overige invoergegevens en de resultaten zijn vermeld in tabel 1.

Tabel 1. Invoergegevens (gemiddelde waarden) en berekend uitwisselbaar ijzer in de bodem op verschillende diepten (gemiddelde, hoogste en laagste gehalten).

diepte	Ca	Mg	Fe	CEC (cmol/kg)	uitwisselbaar ijzer in meq/100 gram
7 - 8	61 mg/l; 52 mmol/l	4,1 mg/l; 0,17 mmol/l	3,13 mg/l; 0,056 mmol/l	2,1	(0,015 - 0,09) 0,05
14 - 15	39,6 mg/l; 0,97 mmol/l	9,4 mg/l; 0,39 mmol/l	28,6 mg/l; 0,505 mmol/l	1,9	(0,25 - 0,47) 0,44
21 - 22	105,3 mg/l; 2,62 mmol/l	5,9 mg/l; 0,24 mmol/l	24 mg/l; 0,43 mmol/l	2,7	(0,23 - 0,26) 0,25

Uit de berekeningen blijkt dat relatief veel Fe^{II} aanwezig is in de lagen van 14 - 15 m-mv en 21 - 22 m-mv. Het verschil met de laag van 7 - 8 m-mv bedraagt circa een factor 5. Mogelijk is Fe^{II} in de ondieper gelegen lagen vastgelegd als sulfide. Bij de waargenomen gehalten ijzer in het grondwater (enkele tientallen mg/l), kan bij de introductie van zuurstof in het pakket de waterdoorlatendheid afnemen doordat vlokken ijzerhydroxide ontstaan. Wanneer minder sterke oxidatoren worden ingebracht, is de porieverstopping mogelijk geringer.

Om te bepalen of er andere koolwaterstoffen dan benzeen verantwoordelijk kunnen zijn voor het 'zuurstofverbruik' zijn de BTEX-gehalten bepaald en is een GC/MS-screening uitgevoerd. De berekende gemiddelde gehalten zijn eveneens in tabel C1 van bijlage C weergegeven.

Uit deze resultaten blijkt dat benzeen binnen de BTEX-verontreiniging de belangrijkste component is. Daarnaast blijkt dat plaatselijk hoge concentraties andere verontreinigingen (o.a. isopropylbenzeen tot 625 µg/l en n-hexaan tot 29 µg/l) in het grondwater voorkomen. De afbraak van deze verbindingen zal beslag leggen op een deel van beschikbare elektronenacceptoren.

Diep wells

De resultaten van de analyses van het grondwater uit drie op het terrein aanwezige diep wells zijn in de figuren 6 t/m 9 weergegeven en ontleend aan tabel C3 van bijlage C.

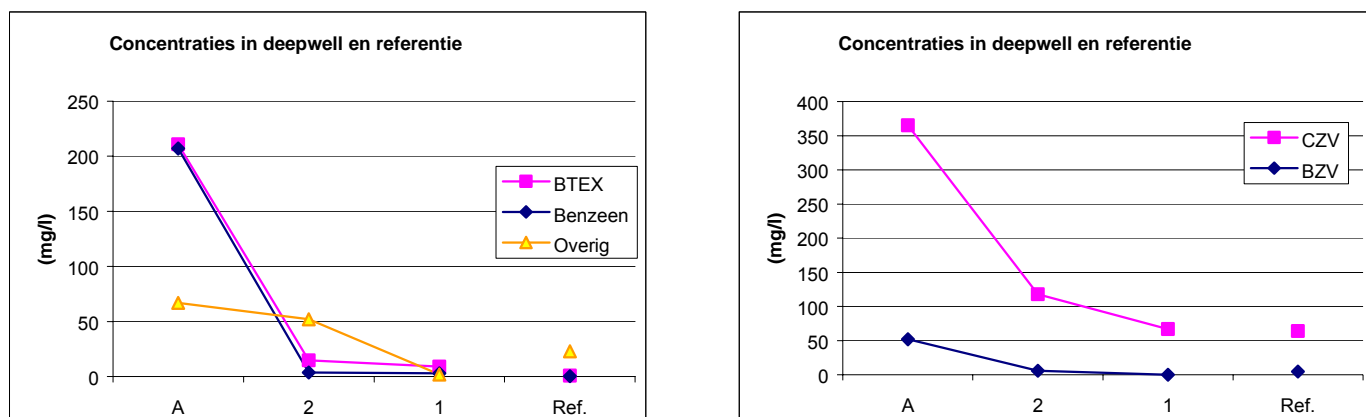


Fig. 6. Analyseresultaten van grondwater voor respectievelijk benzeen, vluchtige aromaten (BTEX), overige verontreinigingen en het BZV- en CZV-gehalte (inclusief referentiewaarden).

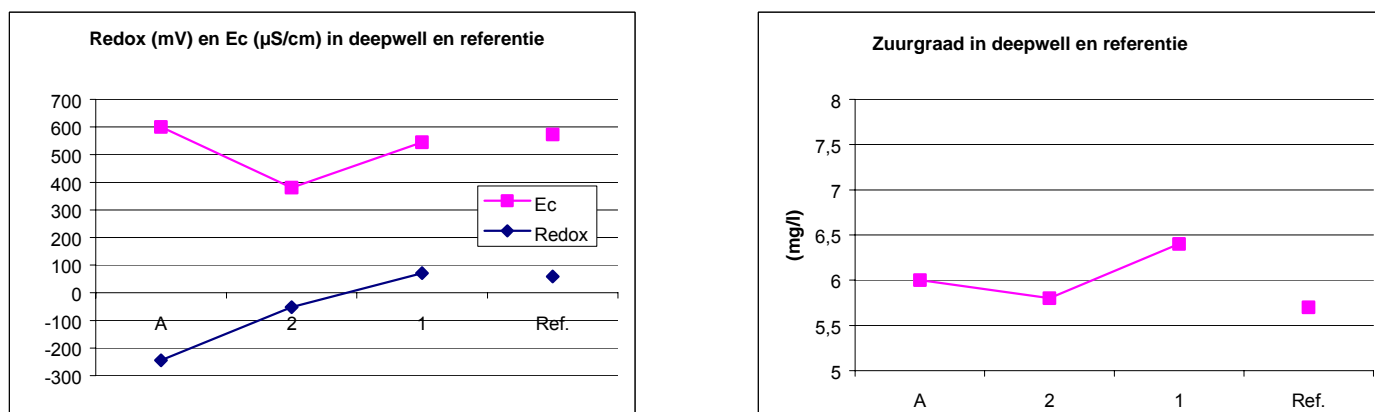


Fig. 7. Resultaten van redoxmetingen, pH, Ec en pH (inclusief referenties).

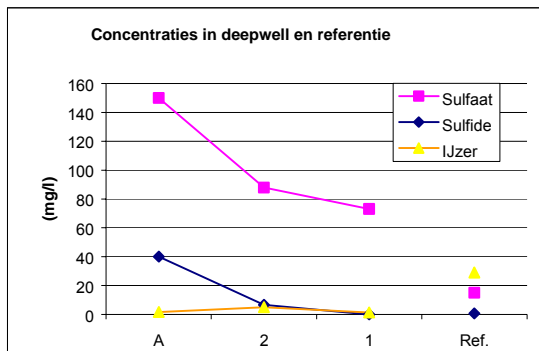


Fig. 8. Analyseresultaten van grondwater voor respectievelijk sulfide en ijzer (inclusief referenties).

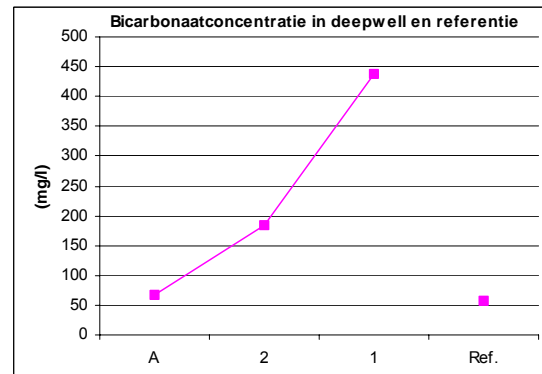


Fig. 9. Analyseresultaat van grondwater voor bicarbonaat (inclusief referentie).

Uit de resultaten blijkt dat uit diepwell A in het centrum van de verontreiniging het sterkst gereduceerde water wordt opgepompt (veel ammonium, relatief veel sulfiden, een hoog CZV-gehalte en een lage redoxpotentiaal). Het sulfide- en het CZV-gehalte zijn een factor 2 à 2,5 hoger dan de hoogste waarnemingen op de overige meetpunten.

Indien ervan wordt uitgegaan dat in de kern van de verontreiniging voldoende substraat (in de vorm van verontreiniging) aanwezig is, kan er wellicht sprake zijn van microbiële activiteit door onder andere sulfaatreducerende bacteriën waarbij sulfaat optreedt als elektronenacceptor en sulfide wordt gevormd. Rondom de diepwell kan op deze wijze een 'bioreactor' ontstaan met een sterk anaëroob effluent.

In het grondwater ter plaatse van diepwell 1, momenteel aan de rand van de vlek, heerst de minst gereduceerde toestand (er wordt nog nitraat gemeten, sulfiden zijn niet aantoonbaar en de redoxpotentiaal is positief, toch wordt er iets methaan gemeten). Ter plaatse worden overigens weinig verontreinigingen aangetoond. Deze diepwell staat momenteel nagenoeg aan de rand van de verontreiniging.

Diepwell 2 neemt een tussenpositie in: het nitraatgehalte is relatief laag, sulfiden worden aangetoond, de redoxpotentiaal is negatief. Ter plaatse zou sprake kunnen zijn van enige bacteriologische activiteit. Deze diepwell staat nog net in de vlek.

Referentiepeilbuizen

De resultaten van het grondwater uit de bemonsterde referentiepeilbuizen zijn weergegeven in tabel C4 van bijlage C. Buiten de vlek (bovenstrooms) blijkt het sulfaatgehalte in het grondwater duidelijk lager dan in de vlek; hoge sulfidegehalten zijn buiten de vlek niet aangetroffen. Verder zijn buiten de vlek, en overigens op vergelijkbare diepte, de concentraties van de onderzochte componenten vergelijkbaar, met uitzondering van bicarbonaat, methaan, benzeen en 'overige verontreinigingen'.

Het bicarbonaatgehalte is bovenstrooms van de vlek veel lager dan er binnen, het methaan-gehalte is relatief laag. De biologische activiteit lijkt binnen de vlek aanzienlijk groter dan er buiten. De herkomst van 'overige verontreinigingen' (n-hexaan $\pm 10 \mu\text{g/l}$ en ook dichloormethaan $\pm 6,4 \mu\text{g/l}$) bovenstrooms van de vlek is niet bekend.

In de kern van de verontreiniging worden de hoogste sulfideconcentraties gemeten met daarbij (uiteraard) lage redoxpotentialen. Naar de randzone van de verontreiniging nemen de sulfideconcentraties af en stijgt de redoxpotentiaal. Binnen de vlek is het gehalte totaal zwavel hoger dan

er buiten. Mogelijk 'vangt' de vlek sulfaat uit passerend grondwater. Door de omzetting in sulfide wordt dit zwavel minder mobiel.

2.4.3 Analyseresultaten van grond

Vrijwel alle onderzochte monsters bestaan uit matig grof tot matig fijn leem-arm zand. Eén monster op circa 21 m-mv bestaat uit zwak lemig zeer fijn zand. In dit monster is ook het hoogste gehalte organisch C aangetroffen, namelijk 0,15 %. Van de analyseresultaten zijn per diepte de gemiddelde gehalten berekend. Deze zijn in tabel C5 van bijlage C opgenomen. De weergegeven Fe-, Mn- en Al-gehalten zijn verkregen door extractie met hydroxylamine. Deze gehalten geven een indicatie voor de hoeveelheid amorf ijzer, mangaan en aluminiumoxide in de bodem. Een aantal resultaten zijn grafisch weergegeven in figuur 10.

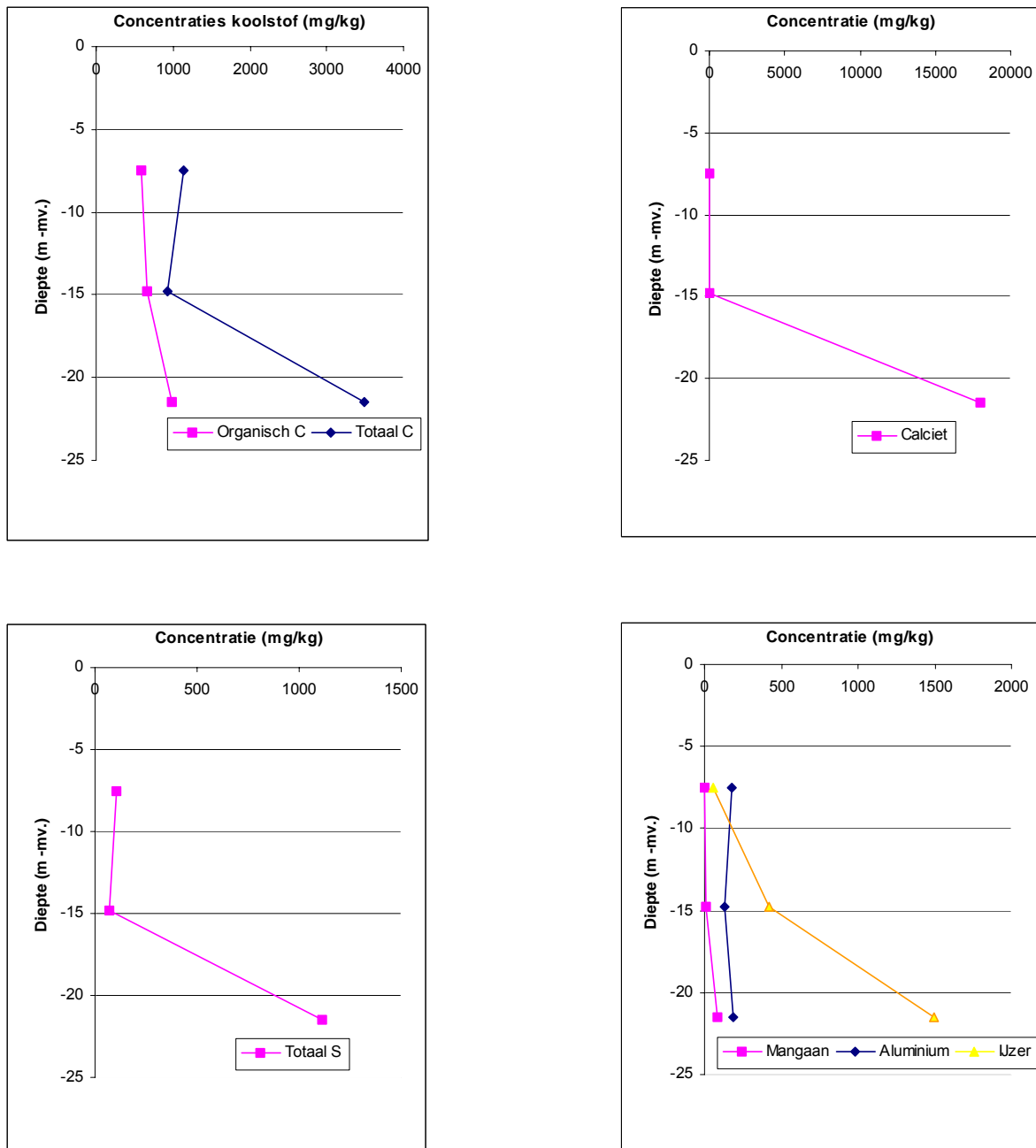


Fig. 10. Verloop van de gemiddelde gehalten organische C, totaal C, calciet, totaal S en hydroxylamine extraheerbaar mangaan, ijzer en aluminium met de diepte.

Opvallend aan de resultaten van de grondanalyses is het feit dat in het algemeen in de diepere grondlagen hogere gehalten organisch koolstof, totaal zwavel en amorf ijzer worden aangetoond. Mogelijk kan dit worden verklaard door de nabijheid van de Eemienafzettingen.

De hoeveelheid amorf ijzeroxide vormt een indicatie voor het oxidatief buffervermogen. De grootste hoeveelheid amorf ijzeroxide is gevonden op de grootste diepte, daar waar de minst gereduceerde toestand heerst. Dit komt overeen met de verwachting, bovenin is (op circa 7 - 8 m-mv) het minste amorf ijzeroxide aangetoond en is de toestand naar verhouding het meest gereduceerd.

Een indicatieve berekening van het totale reducerende vermogen per kilogram grond (optelling van de reducerende vermogens van grondwater (ammonium, ijzer²⁺, sulfide, methaan, koolwaterstoffen) en grond (organisch koolstof, ijzer aan het adsorptiecomplex)) in de meest anaërobie laag op 7 - 8 m-mv komt uit op 339 milli-equivalent per liter bodem (poriënvolume 35 %). Dit komt overeen met 2.712 mg O₂ per liter bodem. In de gegeven situatie wordt 98 % hiervan geleverd door organisch koolstof. Hierbij is uitgegaan van de volgende vergelijkingen:

$\text{NO}_3^- \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2$	5 elektron equivalenten per mol
$\text{Fe}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	1 elektron equivalent per mol
$\text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}$	8 elektron equivalenten per mol
$\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4$	8 elektron equivalenten per mol
$\text{CH}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2$	4 elektron equivalenten per mol
$\text{CH} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	5 elektron equivalenten per mol

Organisch stof is voorgesteld als CH₂O, waarbij aangenomen is dat er geen stikstof of zwavel in aanwezig is.

Van de diverse reductoren wordt bij de introductie van nitraat of sulfaat een deel biologisch omgezet. De diverse reactiesnelheden zijn niet bekend.

Van de organische C wordt bij de introductie van zuurstof of een andere elektronenacceptor maar een gering deel geoxideerd, de reactie verloopt langzaam. De humusachtige verbindingen zijn tamelijk persistent. Verwacht wordt dat van de totale hoeveelheid per jaar niet meer dan 1 % zal oxideren.

Uitgaande van dit percentage en het volledig doorberekenen van de reductoren bepaald in het grondwater, wordt 8 milli-equivalent actief reducerend vermogen berekend, overeenkomend met 83,2 mg nitraat per liter bodem. Ongeveer 30 % hiervan wordt ingenomen door ammonium-N en 15 % door tweewaardig ijzer. Deze laatste component is reactief en daardoor toch relatief belangrijk. Het actief reducerend vermogen heeft daarmee dezelfde orde van grootte als het BZV.

Voor de dimensionering van laboratoriumonderzoek kan, enige veiligheid in acht nemend, worden uitgegaan van 200 mg nitraat per liter bodem of 200 mg sulfaat. Gezien het voorkomen van sulfaat in het watervoerende pakket zou maar een geringe hoeveelheid extra sulfaat behoeven te worden toegevoegd.

2.5 Conclusies

Gemiddeld genomen is de situatie in het bovenste deel van het verontreinigde pakket het meest gereduceerd. De locatie wordt op een diepte van 7 - 8 m-mv als sulfaatreducerend gekarakteriseerd, dieper in het pakket anoxisch, plaatselijk sulfaatreducerend, tot mogelijk methanogeen (ervan uitgaande dat het methaan in de betreffende laag wordt gevormd).

In de kern van de verontreiniging is de situatie het meest gereduceerd, naar de randzone van de verontreiniging neemt de redoxpotential toe en het sulfidegehalte af.

De aanwezigheid van organische verbindingen anders dan benzeen kan van invloed zijn op het 'zuurstofverbruik'. De bijdrage daarvan aan de totale 'zuurstofbehoefte' is echter gering vergeleken met de 'zuurstofbehoefte' voor de omzetting van bulkorganisch materiaal in de grond.

Het inbrengen van nitraat of sulfaat in de bodem is mogelijk. Het vereist echter wel grote hoeveelheden wanneer wordt uitgegaan van volledige oxidatie van organisch materiaal, hetgeen een hoge zuurstofbehoefte geeft. Een belangrijk nadeel van het toevoegen van oxidatoren als nitraat en zuurstof is mogelijk het ontstaan van onoplosbare ijzercomplexen in de bodem, waardoor deze minder goed doorlatend wordt. Bij sulfaatinjectie zal dit minder het geval zijn.

Verwacht wordt dat het verbruik van elektronenacceptor door organisch bodem-C beperkt blijft tot maximaal 1 % van het aangetoonde gehalte. Bij een in situ sanering en in laboratoriumonderzoek zou met 'Flebo-bodem' kunnen worden gewerkt met een gehalte van 200 mg/liter nitraat of sulfaat per liter bodem. Nadere informatie aangaande de benodigde concentraties wordt verkregen in het laboratoriumonderzoek.

Het grondwater ter plaatse van de deepwell in de kern van de verontreiniging is het meest gereduceerd. Indien in de kern voldoende substraat (verontreiniging) aanwezig is, zou het hoge sulfidegehalte kunnen worden verklaard uit activiteit van sulfaatreducerende bacteriën. Daarmee zou die deepwell binnen de locatie de meest geschikte zijn voor het uitvoeren van verdere veldexperimenten en proefsaneringen.

HOOFDSTUK 3

LABORATORIUMONDERZOEK

3.1 Inleiding

Het tweede onderdeel van dit project betreft het laboratoriumonderzoek naar de afbraak van benzeen onder huidige (natuurlijke) en gestimuleerde omstandigheden. In tabel 2 is het onderzoeksprogramma van het laboratoriumonderzoek samengevat.

Tabel 2. Onderzoeksprogramma van het laboratoriumonderzoek.

doel van het onderzoek	onderzoeksmethode	uitwerking in	
		paragraaf	bijlage(n)
bepalen van de natuurlijke reductiecapaciteit van de bodem	micro-oxymax	3.2	D
bepalen of in de huidige (heersende) omstandigheden anaërobe afbraak van benzeen plaatsvindt	¹⁴ C-batchincubaties	3.3.1	E
	batchexperimenten	3.3.2	F
nagaan of de afbraak van benzeen kan worden gestimuleerd door het inbrengen van elektronenacceptoren	uitgebreide batch experimenten	3.4.1	F
	fluidized bed experimenten	3.4.2	G

3.2 Micro-oxymax experimenten naar de consumptie van zuurstof door natuurlijke reductoren

Overwogen wordt de afbraak van benzeen op de locatie te stimuleren door het toedienen van een elektronenacceptor als nitraat, sulfaat en/of zuurstof. Dit wordt 'gestimuleerde *in situ* bioremediatie' genoemd.

Om de slagingskans van een dergelijke sanering te bepalen, is het van belang te weten hoeveel van de toegediende hoeveelheid elektronenacceptor(en) wordt verbruikt door elektronendonoren die (naast benzeen) reeds in de bodem aanwezig zijn. Vooral de reactiviteit van organisch materiaal en ijzersulfiden zijn bepalend voor dit verbruik.

Om inzicht te verkrijgen in de natuurlijke reductiecapaciteit van de bodem (in dit geval het verbruik van zuurstof), zijn er bij TNO-MEP experimenten met de micro-oxymax uitgevoerd. De micro-oxymax is een instrument dat, volledig automatisch, het zuurstofverbruik en de koolzuurproductie in de tijd meet van een bodemmonster dat wordt belucht.

Indien een anaëroob bodemmonster wordt blootgesteld aan elektronenacceptoren zoals zuurstof maar ook nitraat en sulfaat, zullen de natuurlijk aanwezige reductoren oxideren. Bij oxidatie onder aërobe omstandigheden wordt er altijd zuurstof verbruikt en zal, afhankelijk van het soort proces, kooldioxide worden geproduceerd. De zuurstofconsumptie en kooldioxideproductie kan met de micro-oxymax in de tijd worden gevolgd. Hierdoor is het mogelijk om zowel de capaciteit (hoeveelheid) als de intensiteit (kinetiek) van de natuurlijke oxidatieprocessen te karakteriseren.

3.2.1 Onderzoeksopzet

Er zijn twee typen experimenten met de micro-oxymax uitgevoerd:

1. het bepalen van de zuurstofconsumptie van zowel de grond als het grondwater;
2. het bepalen van de zuurstofconsumptie van een ontkalkt en onbehandeld grondmonster.

Beide typen experimenten zijn in duplo uitgevoerd. Voor beide typen experimenten is tevens een blanco ingezet. Voor experiment 1 was dit een leeg reactievat en voor experiment 2 een reactievat gevuld met kraanwater.

De experimentele uitvoering is beschreven in bijlage D. Een overzicht van de experimenten is weergegeven in tabel 3. In deze tabel is tevens de herkomst van de grondmonsters weergegeven. Het grondwater was afkomstig uit filter 1. Het benzeengehalte in dit grondwater bedroeg 222 µg/l.

Het zuurstofverbruik is in experiment 1 bepaald voor het grondwater en voor de combinatie grond + grondwater. De incubatietijd van deze monsters bedroeg $\frac{3}{4}$ dag. Voor het tweede experiment is gebruik gemaakt van een grondmonster waaraan kraanwater is toegevoegd. Op deze wijze is alleen het zuurstofverbruik door de vaste (natuurlijke) bodemdelen bepaald.

In tabel 4 zijn de percentages organisch koolstof, totaal zwavel en kalk van de gebruikte grondmonsters opgenomen.

Tabel 3. Micro-oxymax experimenten.

experiment	materiaal	duur	monster
1a	grondwater	1 dag	
1b	grond + grondwater	1 dag	Flebo B 101
2a	grond onbehandeld + leidingwater	1 maand	Flebo B 103
2b	grond ontkalkt + leidingwater	1 maand	Flebo B 103

Tabel 4. Percentages organisch koolstof, totaal zwavel en kalk.

monstercode	diepte (m-mv)	organisch C (%)	totaal S (%)	kalk (%)
Flebo B 101	7,0 - 8,0	0,030	0,005	-
Flebo B 103	21,3 - 21,7	0,15	0,28	4,3

3.2.2 Onderzoeksresultaten

Uit experiment 1 is gebleken dat er na $\frac{3}{4}$ dag nauwelijks verschil is tussen de zuurstofconsumptie door het grondwater en de zuurstofconsumptie door de combinatie grondwater/grond. De zuurstofconsumptiecapaciteit is voor:

- 100 ml grondwater : 0,96 ± 0,03 mg zuurstof;
- 15 gram grond + 100 ml grondwater : 1,04 ± 0,03 mg zuurstof.

Doordat gebruik is gemaakt van vervuild lokaal grondwater is het niet duidelijk of de zuurstof wordt verbruikt voor afbraak van natuurlijk opgelost organisch stof (DOC) of voor afbraak van benzeen.

Voor het tweede type experiment is het monster zowel onbehandeld als ontkalkt in duplo in de oxymax ingezet. Het ontkalkte monster is gebruikt om uitsluitsel te geven op de vraag of er tijdens het experiment CO₂-productie plaatsvindt door het oplossen van kalk. De aanwezigheid van kalk kan de interpretatie van de gegevens compliceren doordat een additionele bron van CO₂ aanwezig is.

In figuur 11 van bijlage H is het cumulatieve zuurstofverbruik en de cumulatieve kooldioxideproductie van de onbehandelde en ontkalkte Flebo B 103 monsters uitgezet tegen de tijd. In

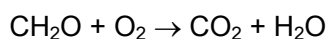
figuur 12 van bijlage H is het cumulatieve zuurstofverbruik uitgezet tegen de cumulatieve kooldioxideproductie en is, door middel van lineaire regressie-analyse, het verband tussen beide bepaald. Tabel 5 geeft een overzicht van de chemische macrosamenstelling van het leidingwater, de oplossingen aan het eind van het experiment en de blanco experimenten.

Tabel 5. De chemische macrosamenstelling van het ingezette leidingwater en de oplossingen na afloop van het experiment.

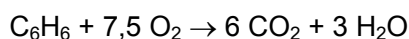
	pH	HCO ₃ (mmol/l)	Cl (mmol/l)	NO ₃ (mmol/l)	SO ₄ (mmol/l)	Na (mmol/l)	Mg (mmol/l)	K (mmol/l)	Ca (mmol/l)	Fe totaal (mmol/l)
leidingwater	8,13	1,78	0,52	0,23	0,15	0,63	0,21	0,05	1,10	0,03
Flebo I	7,57	2,08	0,41	0,00	7,17	1,06	0,42	0,15	8,02	0,08
Flebo II	7,9	2,48	0,43	0,00	8,20	1,15	0,47	0,19	9,69	0,10
Flebo ontkalkt I	2,17	0	19,00	0,02	28,74	0,60	1,32	0,31	16,64	12,61
Flebo ontkalkt II	2,15	0	17,81	0,02	30,34	0,58	1,15	0,25	14,79	14,74
blanco I	7,95	2,6	0,36	0,06	0,09	0,42	0,20	0,06	1,36	0,01
blanco II	8,1	2,76	0,35	0,06	0,09	0,41	0,21	0,06	1,35	0,01

Capaciteit van de oxidatieprocessen

Uit de figuren 11a en 12a en b (zie bijlage H) blijkt dat het zuurstofverbruik van de onbehandelde Flebo-monsters gedurende het gehele experiment vrijwel gelijk is aan de kooldioxideproductie. Afbraak van bulk organisch materiaal door zuurstof kan als volgt worden weergegeven:

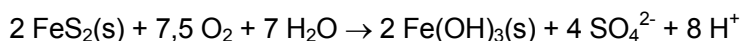


Organisch materiaal is hierbij aangegeven als puur organisch materiaal (CH₂O) zonder aminogroepen, fosfaatgroepen, enzovoorts, met voor koolstof een elektronenvalentie van 0. Op mol-basis wordt hierbij evenveel zuurstof verbruikt als kooldioxide wordt geproduceerd. Hoewel het gaat om een sterk vereenvoudigde weergave, blijkt ook voor de meer complexe organische verbindingen de verhouding tussen de zuurstofconsumptie en kooldioxideproductie over het algemeen in de buurt van 1,0 te liggen. De volledige oxidatie van benzeen door zuurstof zou bijvoorbeeld verlopen volgens:



De molaire verhouding tussen het geproduceerde O₂ en het geconsumeerde CO₂ is 7,5 : 6, oftewel 1,25 : 1.

Wanneer er alleen ijzersulfiden worden geoxideerd, wordt er ook zuurstof verbruikt maar geen kooldioxide geproduceerd. Volledige oxidatie van pyriet door zuurstof kan als volgt worden weergegeven:



Uit de bovenstaande reactievergelijking blijkt dat er bij oxidatie van ijzersulfiden zuurstof wordt verbruikt maar geen kooldioxide wordt geproduceerd. Wel gaat er sulfaat in oplossing en treedt er verzuring op door productie van ijzerhydroxiden. Hierdoor onderscheidt dit proces zich van oxidatie van organisch materiaal en is het mogelijk om deze processen met de oxymax afzonderlijk te karakteriseren.

Onbehandelde monsters

Uit figuur 12 (zie bijlage H) blijkt dat de kooldioxideproductie/zuurstofverbruik-ratio van de onbehandelde Flebomonsters groter is dan 0,9. Hieruit kan worden geconcludeerd dat tijdens het

experiment organisch materiaal wordt afgebroken. Uit tabel 4 blijkt dat het Flebo B 103 monster zowel organisch materiaal als pyriet bevat. Experimenteel is dus duidelijk geworden dat het organisch materiaal in het monster reactiever is dan het pyriet. Er is vrijwel geen verschil in het zuurstofverbruik en de kooldioxideproductie tussen de duplo's aangetroffen.

Uit tabel 5 blijkt dat de oplossingen die na afloop van het experiment zijn geanalyseerd, in vergelijking met de leidingwaterexperimenten, een hoge calcium- en sulfaatconcentratie bevatten. Omdat er geen pyrietoxidatie tijdens het experiment heeft plaatsgevonden, is het dus niet mogelijk dat dit de bron is van de hoge sulfaatconcentraties. Berekeningen hebben aangetoond dat de oplossingen licht onderverzadigd zijn ten opzichte van gips en licht oververzadigd ten opzichte van calciet. De hoge calcium- en sulfaatconcentraties zijn mogelijk ontstaan door het oplossen van gips. Gips wordt echter gewoonlijk niet in de Nederlandse ondergrond aangetroffen maar het kan zijn ontstaan na de monsternamen door de oxidatie van pyriet en het oplossen van kalk.

Ontkalkte monsters

Een duplomonster is ontkalkt om te achterhalen wat de rol van kalk is bij de micro-oxymax experimenten. Het oplossen van kalk (onder zuurproductie) kan een bron van CO₂ zijn tijdens de experimenten en de aanwezigheid van kalk kan het experiment dus compliceren. Omdat het mede om een experimentele haalbaarheidsstudie naar de mogelijkheden van de micro-oxymax ging, is het Flebo-sediment zowel kalkhoudend als ontkalkt ingezet. Het sediment is ontkalkt met een geconcentreerde zoutzuuroplossing. Bij deze behandeling lost niet alleen kalk op, maar lossen ook oxiden en amorfe sulfiden op. Bovendien verweren silikaatmineralen versneld.

Uit de figuren 11b en 12c en d (zie bijlage H) blijkt dat de experimenten met de ontkalkte Flebo-monsters totaal andere resultaten opleveren dan de experimenten met de onbehandelde monsters. Door het ontkalkte monster wordt, met uitzondering van de eerste dag, geen kooldioxide geproduceerd. Wel wordt er ongeveer vijfmaal zoveel zuurstof geconsumeerd in vergelijking met de onbehandelde monsters. Dit is een duidelijke aanwijzing dat er pyrietoxidatie plaatsvindt. Deze veronderstelling wordt bevestigd door de analyseresultaten van de oplossing zoals is weergegeven in tabel 5. De ijzer- en sulfaatconcentraties zijn duidelijk verhoogd in vergelijking met de controlemonsters en het leidingwater. De conclusie is dat door de behandeling van de monsters met zoutzuur het pyriet reactief is geworden. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat de pyrietkorrels in het monster tegen oxidatie worden beschermd door de aanwezigheid van kalk- of ijzerhydroxydehuidjes. Tijdens de ontkalking lossen deze huidjes op, waardoor het pyriet of de Fe-oxiden reactief worden. Het is niet mogelijk om achteraf aan te geven of deze huidjes van nature aanwezig zijn, of dat deze zijn ontstaan door onvolkomenheden tijdens de monsternamen en/of conservering.

De hoge chlorideconcentraties van 18 en 19 mmol/l (zie tabel 5) wijzen erop dat de monsters niet voldoende zijn gespoeld na het ontkalken met zoutzuur. De oplossing is direct na de start van het experiment verzuurd. Hierdoor kan de kooldioxideproductie tijdens de eerste dag van het experiment worden verklaard: verzuring zet het bicarbonaat in het leidingwater om naar koolzuur en ontsnapt als CO₂ in een open, zuur milieu. Mede op basis van deze bevindingen is geconcludeerd dat het ontkalken van monsters ten behoeve van respiratie-experimenten met de micro-oxymax niet noodzakelijk is. Het optreden van kalkreacties kan op eenduidige wijze worden meegenomen in de interpretatie van de resultaten.

Tabel 6 geeft van zowel de onbehandelde als de ontkalkte Flebo-monsters:

- een overzicht van het totale zuurstofverbruik aan het eind van het experiment;
- de kooldioxideproducties als gevolg van ontgassing en afbraak van organisch materiaal aan het eind van het experiment;
- de verhouding tussen kooldioxideproductie en zuurstofverbruik;
- de reactieve vaste fase in het monster;
- het afgebroken organisch koolstofpercentage en totaal zwavelpercentage, berekend uit het totale zuurstofverbruik en de CO₂/O₂-verhouding. Als de CO₂/O₂-verhouding bijvoorbeeld 0,85 is, dan is er 0,85 x ΔO₂ mmol organisch materiaal afgebroken en (1 - 0,85) x ΔO₂ mmol pyriet geoxideerd.

Tabel 6. Totaal zuurstofverbruik (mmol O₂/kg grond) en kooldioxideproductie (als gevolg van ontgassing (mmol HCO₃/l) en afbraak van organisch materiaal (mmol CO₂/kg grond)), de kooldioxideproductie/zuurstofverbruik-ratio, de reactieve component in het monster en het organisch koolstof en totaal zwavelgehalte berekend uit het zuurstofverbruik en de kooldioxideproductie.

	ΔO ₂ (mmol/kg)	ΔCO ₂ ontgassing (HCO ₃ mmol/l)	ΔCO ₂ respiratie (mmol/kg)	CO ₂ /O ₂ -ratio	reactieve vaste fase	-ΔC _{org}	-ΔS
						berekend (gew. %)	
Flebo a	23,9	0,23	22,2	0,93	org. mat	0,27	0,031
Flebo b	23,1	0,20	21,1	0,91	org. mat	0,25	0,038
Flebo - kalk a	91,7	2,78	0,9	0,01	pyriet	0,013	1,7
Flebo - kalk b	111	2,73	1,1	0,01	pyriet	0,016	2,0

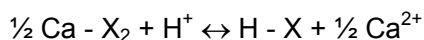
Uit de verhouding tussen het zuurstofverbruik en de kooldioxideproductie van de onbehandelde Flebo-monsters blijkt dat een geringe hoeveelheid pyriet is geoxideerd. Deze hoeveelheid is echter niet voldoende om de hoge sulfaatconcentraties van de oplossing te veroorzaken.

Het Flebo-monster bevat zowel organisch materiaal als ijzersulfiden. Het gemeten organisch koolstofgehalte is 0,15 % en het gemeten totaal zwavelgehalte is 0,28 %. Het organisch koolstofgehalte berekend uit het zuurstofverbruik en de kooldioxideproductie van de onbehandelde monsters zijn met 0,27 % en 0,25 % bijna tweemaal zo hoog als het gemeten gehalte. Het berekende totaal zwavelgehalte van de ontkalkte monsters is met 1,7 % en 2,0 % ruim zesmaal zo hoog als het geanalyseerde gehalte. Na vier weken experimenteren wordt er door zowel de ontkalkte als de onbehandelde monsters nog steeds zuurstof verbruikt. Als het experiment langer zou duren zal het berekende percentage organisch koolstof en totaal zwavel nog verder toenemen. Het verschil met het gemeten percentage zal dus nog groter worden.

Voor het verschil tussen de berekende en gemeten gehalten zijn twee mogelijke verklaringen. De eerste verklaring is dat tijdens het experiment nog een ander onbekend proces plaatsvindt dat zuurstof verbruikt. De tweede en tevens meer waarschijnlijke verklaring is dat het organisch koolstof en totaal zwavelgehalte van het Flebo B 103 monster niet goed of niet representatief is bepaald. Dit laatste wordt waarschijnlijk geacht, want de verschillende monsters zijn steekproefsgewijs uit de kern genomen en niet statistisch significant gescheiden met een splitter.

De oxidatie van pyriet door zuurstof in leidingwater in afwezigheid van kalk is gemodelleerd met het computerprogramma PHREEQC [Parkhurst, 1995]. Bij de modellering is ervan uitgegaan dat het verschil tussen het totale zuurstofverbruik en de totale kooldioxideproductie is verbruikt voor pyrietoxidatie. Het modelresultaat is vergeleken met de chemische analyses van de oplossing. Dit is weergegeven in tabel 7. Uit tabel 7 blijkt dat de gemeten en gemodelleerde pH goed over-

eenkomen. De gemeten sulfaat- en ijzerconcentraties zijn hoger dan de modelberekeningen. Het grootste verschil tussen de modellering en de analyse zit in de calciumconcentraties. De hoge gemeten calciumconcentraties zijn waarschijnlijk veroorzaakt door het onvoldoende spoelen van de monsters na de ontkalking en wat desorptie, waarvan de reactie er als volgt uit ziet:



Tabel 7. Samenstelling van de oplossing van de ontcalcite Flebo-monsters na pyrietoxidatie zoals gemodelleerd met PHREEQC en zoals gemeten.

	O ₂ -verbruik (mmol/vat)		pH	HCO ₃ ⁻ (mmol/l)	SO ₄ ²⁻ (mmol/l)	Fe ²⁺ (mmol/l)	Ca ²⁺ (mmol/l)
Flebo - kalk I	1,42	berekend	2,01	0	20,4	10,2	1,35
		gemeten	2,17	0	28,8	12,6	16,6
Flebo - kalk II	1,55	berekend	1,98	0	22,3	11,1	1,35
		gemeten	2,15	0	30,3	14,8	14,8

Kinetiek van oxidatieprocessen

De snelheid van de oxidatieprocessen is recht evenredig met het zuurstofverbruik per tijdseenheid. Deze is weergegeven als de helling in figuur 11 (zie bijlage H). Uit figuur 11a blijkt dat bij de onbehandelde Flebo-monsters de afbraaksnelheid van het reactieve organisch materiaal direct na de start van het experiment het grootst is (na een korte lagfase) en afneemt tijdens de duur van het experiment. Tabel 8 geeft het zuurstofverbruik per liter bodem per dag aan het begin en het eind van het experiment en de verhouding hiertussen. Uit tabel 8 blijkt dat het zuurstofverbruik van de onbehandelde monsters na een maand met een factor twee is gedaald. Wanneer het zuurstofverbruik wordt geëxtrapoleerd, blijkt dat na ongeveer 60 dagen het monster inert is geworden (zie fig. 13 van bijlage H). Dit komt overeen met de algemeen aanvaarde veronderstelling dat als eerst de meest reactieve organische verbindingen worden afgebroken, gevolgd door de meer persistente componenten.

Tabel 8. Zuurstofverbruik aan het begin en het eind van het experiment (in mg O₂/kg grond/uur) en de verhouding tussen het zuurstofverbruik aan het eind en het begin van het experiment.

monster	O ₂ -verbruik begin (mg/l bodem/dag)	O ₂ -verbruik eind (mg/l bodem/dag)	O ₂ eind/O ₂ begin
Flebo I	77	34	0,45
Flebo II	75	37	0,50
Flebo ontcalcit I	211	167	0,79
Flebo ontcalcit II	278	180	0,65

Als één liter bodem 300 ml grondwater bevat, kan uit de micro-oxymax experimenten met grondwater worden berekend dat door het grondwater ongeveer 4 mg O₂ per liter bodem per dag wordt verbruikt. Dit is ongeveer een factor 20 lager dan het zuurstofverbruik door afbraak van bulk organisch materiaal zoals gemeten met de experimenten met grond direct na de start van het experiment. De zuurstofconsumptiecapaciteit van het Flebo B 103 grondmonster is dus vele malen groter dan die van grondwater.

Het zuurstofverbruik van de ontcalcite Flebo-monsters is tijdens het experiment slechts met ongeveer 30 % afgenomen. In figuur 11b (zie bijlage H) is te zien dat het zuurstofverbruik na onge-

veer 15 dagen ineens toeneemt, dus dat de pyrietoxidatiesnelheid wordt verhoogd. Deze plotse verandering geeft inzicht in de kinetiek van pyrietoxidatie. Het is bekend dat pyrietoxidatie zowel chemisch als microbiologisch kan verlopen. Pyrietoxidatie kan onder zure omstandigheden (pH < 4,5) enorm worden versneld door ijzeroxiderende bacteriën die een optimum hebben bij een pH van 3,5 [Evangelou en Zhang, 1995]. De hoge chlorideconcentratie van de oplossing (zie tabel 5) van de ontkalkte monsters is waarschijnlijk veroorzaakt doordat de monsters na de ontkalking met zoutzuur niet voldoende zijn gespoeld. Hierdoor is de oplossing waarschijnlijk direct nadat het kraanwater is toegevoegd, verzuurd. De ijzeroxiderende bacteriën hebben daarom goede omstandigheden en voldoende tijd gehad om zichzelf te vermenigvuldigen. De eerste twee weken van het experiment is de pyrietoxidatie waarschijnlijk een chemisch proces. Na 13 dagen is de activiteit van de ijzeroxiderende bacteriën in de ontkalkte Flebo-monsters mogelijk zodanig ontwikkeld dat pyrietoxidatie een microbiologisch proces is geworden, waardoor de snelheid is toegenomen.

Totale zuurstofbehoefte per liter bodem

De totale zuurstofbehoefte van de natuurlijke reductoren in de ondergrond is berekend door extrapolatie van het gemeten zuurstofverbruik (zie fig. 13 van bijlage H). Vervolgens is het zuurstofverbruik van het monster omgerekend naar mg per liter bodem, waarbij een porositeit van 30 % is aangenomen. In tabel 9 is een schatting van de totale zuurstofbehoefte van de onbehandelde en de ontkalkte monsters weergegeven. Een liter bodem bevat circa 300 ml grondwater. Indien wordt uitgegaan van de onbehandelde monsters en een zuurstofgehalte van het grondwater van 1 mg/l, zijn er circa 6.000 porievolumes nodig om al het organisch materiaal in 1 liter bodem volledig af te breken. De zuurstofbehoefte van de grond is dus zeer groot ten opzichte van de oxidatiecapaciteit van water bij de zogenoemde micro-aërofiële variant.

Elke biologische in situ saneringsvariant moet rekening houden met deze natuurlijke zuurstofbehoefte, vooral technieken waarbij de oxidatoren in de waterfase worden toegediend. De microoxymax biedt de mogelijkheid om inzicht te krijgen in de reactiviteit van natuurlijke elektronendonoren. Experimenteel inzicht is handig, omdat de reactiviteit van bulk organisch materiaal sterk uiteenloopt. Wanneer wordt uitgegaan van het totaal organisch koolstofgehalte van grond als maat voor het reductievermogen, zal vaak een overschatting worden gemaakt. In plaats hiervan is de experimentele bepaling van de zuurstofconsumptie te prefereren. De verschillende onvolkomenheden en complicaties, zoals die in bovenstaande bespreking naar voren zijn gekomen, zijn gemakkelijk op te heffen.

Tabel 9. Totale zuurstofbehoefte berekend door extrapolatie van het gemeten zuurstofverbruik.

monster	zuurstofbehoefte (mmol/gr grond)	zuurstofbehoefte (mg/l bodem)
Flebo I	0,033	1.940
Flebo II	0,031	1.770
Flebo ontkalkt I	0,118	7.000
Flebo ontkalkt II	0,097	5.700

3.3 Biogeochemische experimenten naar de natuurlijke afbraak van benzeen op de locatie

3.3.1 ¹⁴C-batchincubaties

Om aan te kunnen tonen of onder de huidige (heersende) omstandigheden anaërobe afbraak van benzeen plaatsvindt, zijn ¹⁴C-batchincubaties verricht. Daartoe wordt geproduceerd radioactief ¹⁴CO₂ gemeten [Van Heiningen et al., 1998]. Voor de methode is een procedure ontwikkeld zoals is beschreven in bijlage E.

Drie grondmonsters en bijbehorend grondwater zijn bewerkt:

1. grondmonster van boring 101 (7,30 tot 7,70 m-mv) en grondwater van filter 1 (met 222 µg benzeen/l);
2. grondmonster van boring 101 (14,6 tot 15,0 m-mv) en grondwater van filter 2 (met 6,3 µg benzeen/l);
3. grondmonster van boring 103 (14,6 tot 15,0 m-mv) en grondwater van filter 2 (met 34 µg benzeen/l).

Bij de uitwerking van de resultaten is twijfel gerezen omtrent het inzetten van de batchincubaties. Er hebben zich onder andere problemen voorgedaan bij de massabalans. De slechte massabalans wordt vermoedelijk veroorzaakt door de handelingen die nodig zijn voor de bepaling van de ^{14}C in de grond. Indien er benzeen of vluchtige afbraakproducten aanwezig zijn, kunnen deze verdwijnen bij het drogen. Nadere verfijning van de methode op dit punt is nodig. De bepaling van de massabalans met een vluchtige stof, zoals benzeen, is in het algemeen problematisch door de gevoeligheid voor experimentele handelingen, maar in principe wel mogelijk. In meer algemene zin is het mogelijk om in het laboratorium degradatiesnelheden te bepalen die representatief zijn voor het veld (bijvoorbeeld [Nielsen et al., 1995; Nuck en Federle, 1996]). Het vereist wel *uiterste* zorgvuldigheid.

Het is mogelijk gebleken om reducerende condities te handhaven in de toetsflesjes, gezien de gemeten redoxpotentialen aan het einde van de toets. In hoeverre de gemeten redoxpotentialen representatief zijn voor de situatie *in situ* blijft een vraag. De bereikte redoxpotentiaal zal in hoge mate afhankelijk zijn van de initiële condities en de concentraties van de reactieve organische stoffen, nitraat en sulfaat in het water. Het is daarom noodzakelijk om de toetsmethode uit te breiden met meting van de pH, zuurstofconcentratie, totaal organisch koolstof (TOC), nitraat en sulfaat in het grondwater bij het inzetten van de toets.

3.3.2 *Batchexperimenten*

De natuurlijke afbraak van benzeen op de Flebo-locatie is eveneens bestudeerd in anaërobe batchexperimenten. Deze batchexperimenten zijn uitgevoerd als onderdeel van experimenten waarin ook een aantal gestimuleerde condities zijn onderzocht (zie 3.4.1). De experimentele uitvoering is beschreven in bijlage F. De proeven zijn in triplo ingezet.

De resultaten van de controle-experimenten (steriele controles met en zonder azide) zijn weergegeven in figuur 14.

Figuur 14 toont ongewijzigde benzeen-, nitraat- en sulfaatconcentraties gedurende de incubatieperiode van 125 dagen. De benzeenconcentratie neemt in deze periode niet af in de steriele controles, wat erop duidt dat abiotische processen geen rol spelen bij de afbraak van benzeen en dat de experimenten dusdanig zijn uitgevoerd dat geen introductie van micro-organismen en/of zuurstof tijdens het experiment is opgetreden. Bij de ontwikkeling van de methode is gebleken dat dit twee artefacten zijn die gemakkelijk kunnen optreden bij ondeskundige uitvoering van batchexperimenten.

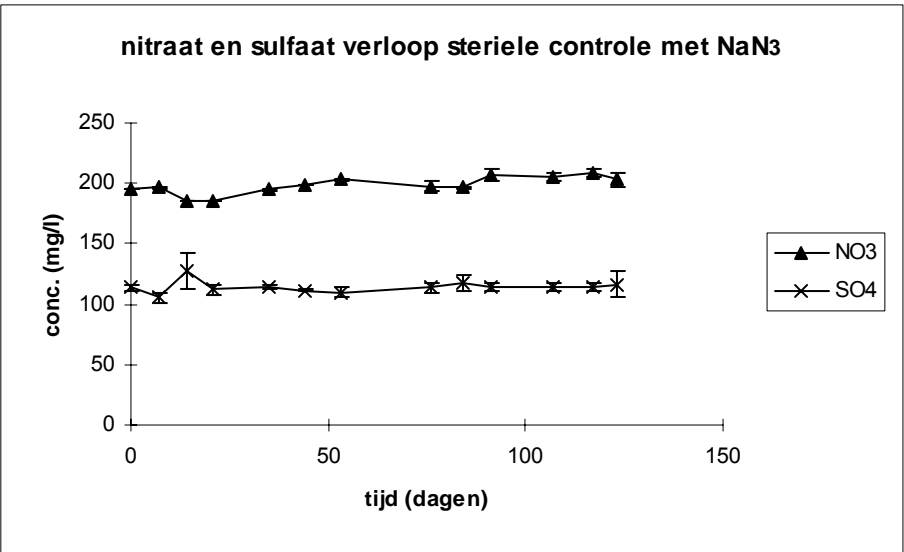
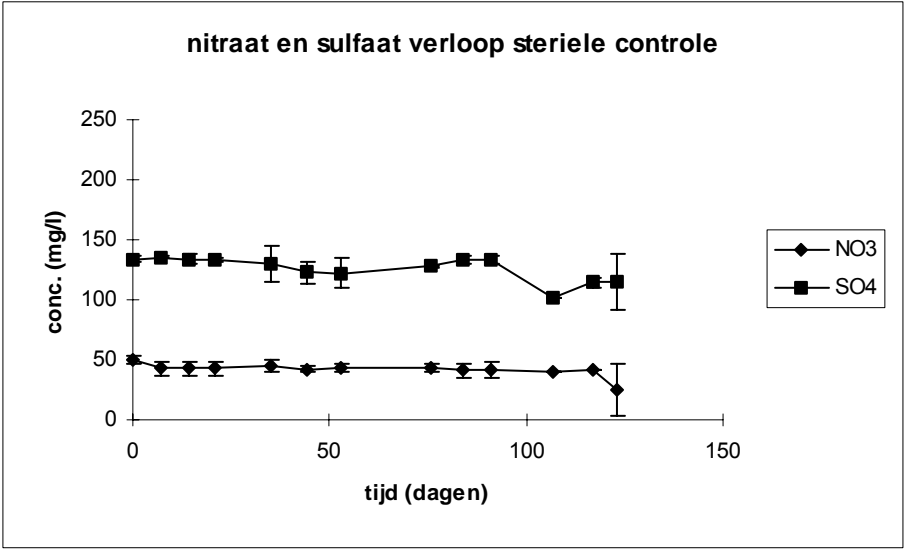
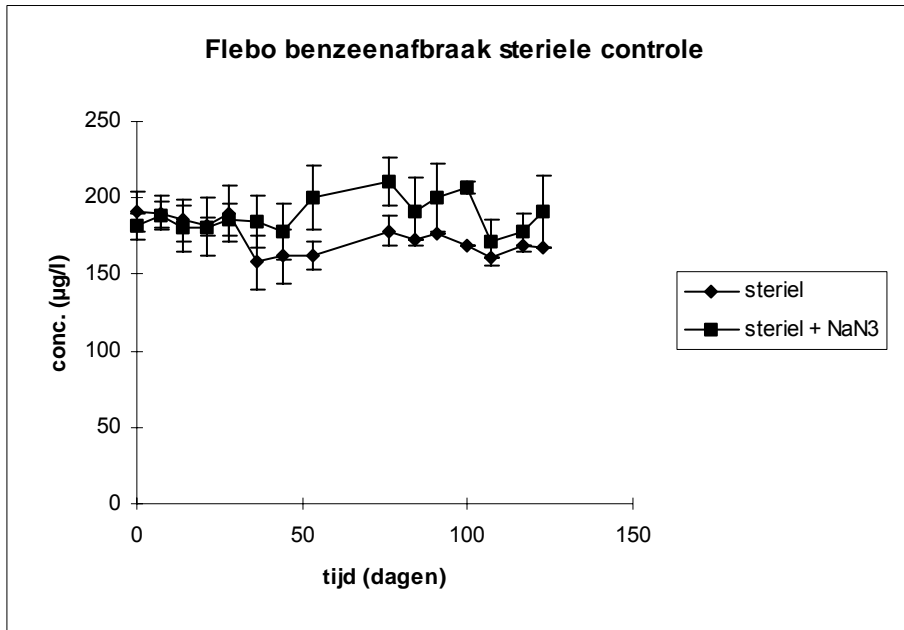


Fig. 14. Steriele controles met en zonder azide (NaN_3): benzeenconcentraties (a), nitraat/sulfaatconcentraties zonder azide (b) en met azide (c), als functie van de tijd.

De benzeenconcentraties in de batches onder natuurlijke condities zijn weergegeven in figuur 15 en in bijlage F.

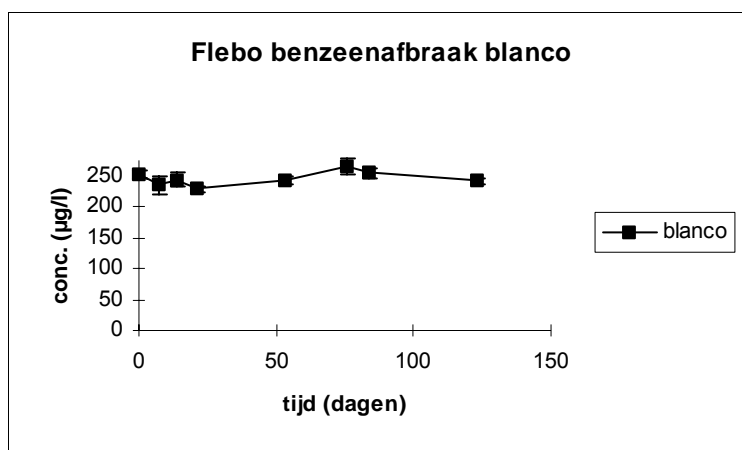


Fig. 15. Benzeenconcentraties als functie van de tijd in batchexperimenten zonder extra toevoeging van nitraat of sulfaat. De reeds aanwezige sulfaatconcentratie was circa 110 mg/l, nitraat was afwezig.

De benzeenconcentratie blijkt in dit experiment (dat in drievoud is uitgevoerd) niet aantoonbaar af te nemen. Hieruit blijkt aldus dat er geen significante natuurlijke afbraak van benzeen optreedt gedurende de geteste incubatieperiode van 125 dagen.

3.4 Biogeochemische experimenten naar de gestimuleerde afbraak van benzeen

3.4.1 Uitgebreide batchexperimenten

Onderzocht is of de anaërobe afbraak van benzeen kan worden gestimuleerd door het toedienen van elektronenacceptoren. Door TNO-MEP zijn daartoe een aantal anaërobe batchexperimenten uitgevoerd. De verschillende ingezette condities zijn weergegeven in tabel 10. De experimentele uitvoering is beschreven in bijlage F. De proeven zijn in triplo ingezet.

Tabel 10. De verschillende toevoegingen aan de batchflesjes (in triplo), zoals ingezet voor de diverse incubaties.

code	omschrijving	benzeen (µg/l)	nitraat (mg/l)	sulfaat (mg/l)	zuurstof (mg/l)
Flebo 1	steriele controle	200	0	0	0
Flebo 1A	steriel met azide	200	0	0	0
Flebo 2	blanco	200	0	0	0
Flebo 3	blanco nitraat	0	50	0	0
Flebo 4	blanco sulfaat	0	0	200	0
Flebo 5	nitraat laag	200	50	0	0
Flebo 6	nitraat midden	200	100	0	0
Flebo 7	nitraat hoog	200	200	0	0
Flebo 8	sulfaat midden	200	0	200	0
Flebo 9	sulfaat hoog	200	0	250	0
Flebo 10	nitraat/zuurstof	200	50	0	2
Flebo 11	sulfaat/zuurstof	200	0	200	2

Controle-experimenten

Er zijn een aantal controle-experimenten uitgevoerd:

1. een normale steriele controle;
- 1A. een chemisch steriele controle met natriumazide (NaN_3);
2. een experiment waarbij de benzeenconcentratie op 250 $\mu\text{g/l}$ is gebracht en waarbij geen nitraat of sulfaat is toegevoegd (natuurlijke afbraak);
3. een experiment waarbij nitraat is toegevoegd, maar geen extra benzeen;
4. een experiment waarbij sulfaat is toegevoegd, maar geen extra benzeen (zie tabel 10).

De resultaten van experiment 1, 1A en 2 zijn besproken in 3.3.2.

Hieruit is gebleken dat:

- a. geen significante *natuurlijke* afbraak (dus zonder enige extra dosering van zuurstof, nitraat en/of sulfaat) van benzeen optreedt binnen de proefperiode van 125 dagen;
- b. abiotische processen geen rol spelen bij een eventuele afbraak van benzeen;
- c. de experimenten zo zijn uitgevoerd dat geen introductie van micro-organismen en/of zuurstof tijdens het experiment optreedt.

De resultaten van de experimenten 3 en 4 zijn weergegeven in figuur 16. Hierbij is geen extra benzeen toegevoegd, maar is de afbraak van het benzeen, wat van nature in het grondwater op deze locatie aanwezig is, getest in aanwezigheid van nitraat (50 mg/l) of sulfaat (200 mg/l).

De toevoeging van sulfaat heeft geen significante afname in de benzeenconcentratie gegeven. In de batches, waarbij nitraat is toegevoegd, treedt na een lagfase van 20 tot 50 dagen een reactie op. Een lagfase is een initiële periode waarbinnen geen waarneembare microbiële gecontroleerde reacties optreden (afbraak van benzeen), maar waar wel adaptatie van de aanwezige microbiële populatie plaatsvindt.

Het aanwezige benzeen (75 $\mu\text{g/l}$) wordt na een lagfase in 25 tot 50 dagen afgebroken. Hieruit volgt dat het toevoegen van nitraat een positieve invloed heeft op de afbraak van benzeen, hetgeen duidt op een anaërobe nitraat-afhankelijke omzetting van benzeen.

Een stoichiometrische relatie tussen de afbraak van benzeen en nitraatconcentraties is niet zichtbaar omdat voor de omzetting van 250 μg benzeen/l ongeveer 1 mg nitraat/l nodig is, wat bij de gehanteerde nitraatdosering niet significant aantoonbaar is.

Het aanwezige nitraat wordt echter wel in significante mate afgebroken (circa 15 - 20 mg/l), met name in de eerste 20 dagen.

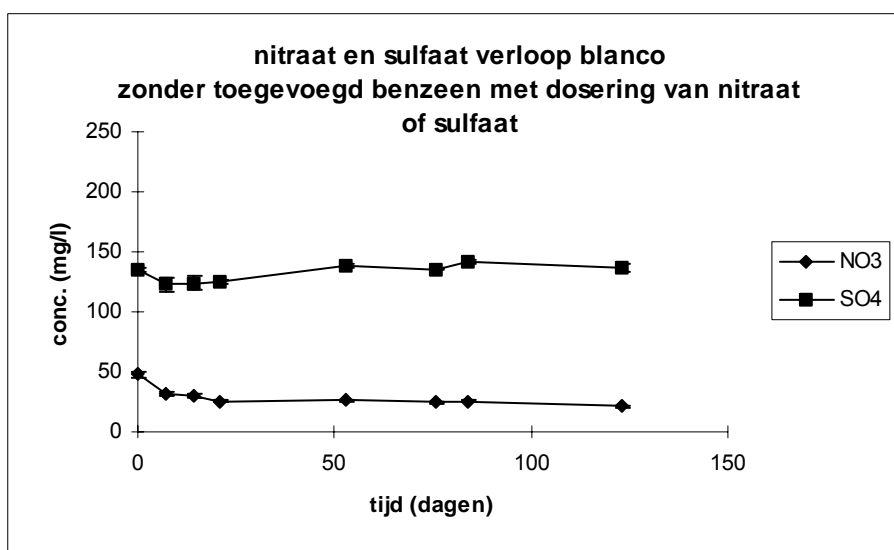
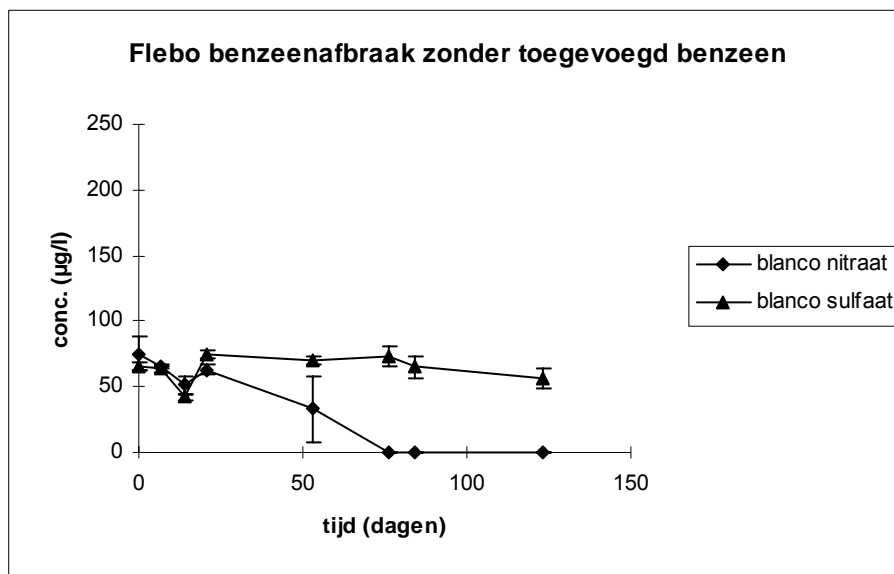


Fig. 16. Benzeenconcentraties (a) en nitraat- en sulfaatconcentraties (b) als functie van de tijd in batchexperimenten *zonder* extra toevoeging van benzeen, maar *met* dosering van nitraat of sulfaat

Afbraak van benzeen bij verschillende nitraatconcentraties

De resultaten van de experimenten naar de nitraat-afhankelijke afbraak van benzeen zijn weergegeven in figuur 17. Meer gedetailleerde resultaten van deze experimenten zijn weergegeven in bijlage F.

Het blijkt dat de benzeenconcentraties in alle nitraatbatches significant afnemen. In een aantal batches wordt benzeen zelfs geheel afgebroken. Tot nog toe is dit slechts enkele malen eerder gevonden [Nales et al., 1998; Burland en Edwards, 1999].

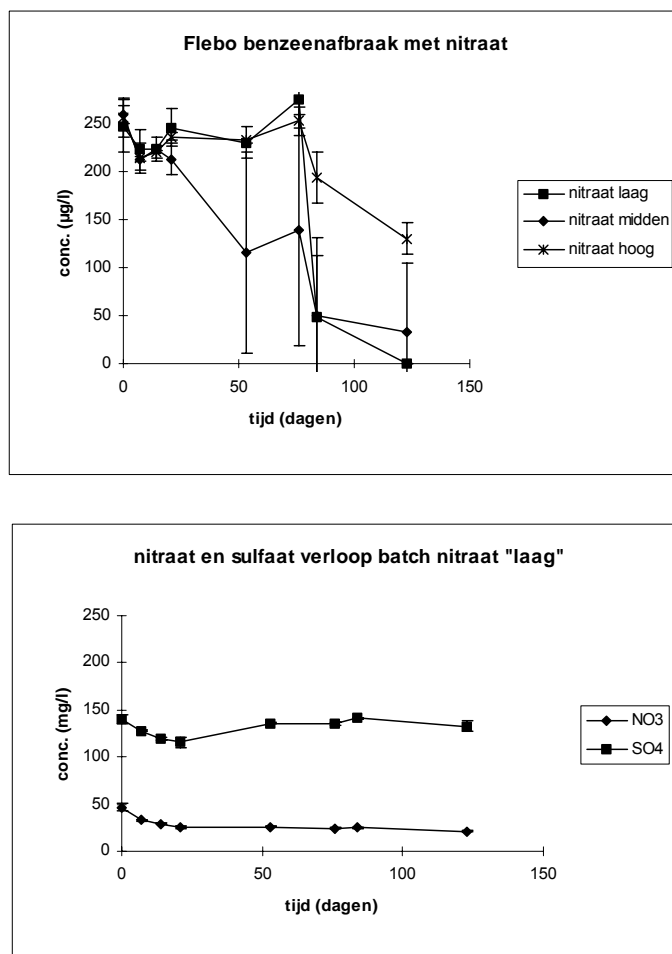


Fig. 17. Benzeenaafbraak bij nitraatdosering. Benzeenconcentraties (a) en nitraat- en sulfaatconcentraties (b) als functie van de tijd in batchexperimenten. De anionengegevens (b) zijn alleen voor de laagste nitraatdosering gegeven (voor overige gegevens zie bijlage F).

De gegevens van de individuele batches (zie bijlage F) laten zien dat er een lagfase is, variërend van 25 tot 75 dagen in aanwezigheid van 50 mg/l nitraat (zie fig. 18). Voor de andere nitraatconcentraties zijn andere lagfasen gevonden (zie bijlage F).

Opvallend is dat bij de laagste nitraatdosering (50 mg/l) in alle batches benzeen volledig wordt afgebroken. In aanwezigheid van hogere nitraatconcentraties (100 of 200 mg/l) wordt niet altijd de afbraak van benzeen gevonden. Bij 100 mg/l nitraat wordt in twee van de drie batches afbraak van benzeen gevonden en bij 200 mg/l slechts in één batch. Dit is een eerste indicatie dat met een toename van de nitraatconcentratie de duur van de lagfase toeneemt en mogelijk ook de snelheid van de afbraak afneemt. Om werkelijk zo'n effect en een eventuele oorzaak aan te kunnen tonen, is verder onderzoek nodig. Eén van de mogelijke oorzaken is de vorming van nitriet uit nitraat, wat toxische effecten kan veroorzaken. In geen van de batches is een toename in de nitrietconcentraties gevonden, zodat een mogelijk toxisch effect van nitrietvorming kan worden uitgesloten. Mogelijk zijn andere intermediairen van de nitraatreductie (N₂O of NO) betrokken bij een remmend effect en zijn waarschijnlijk ook andere factoren van belang. Dit zal nader moeten worden uitgezocht.

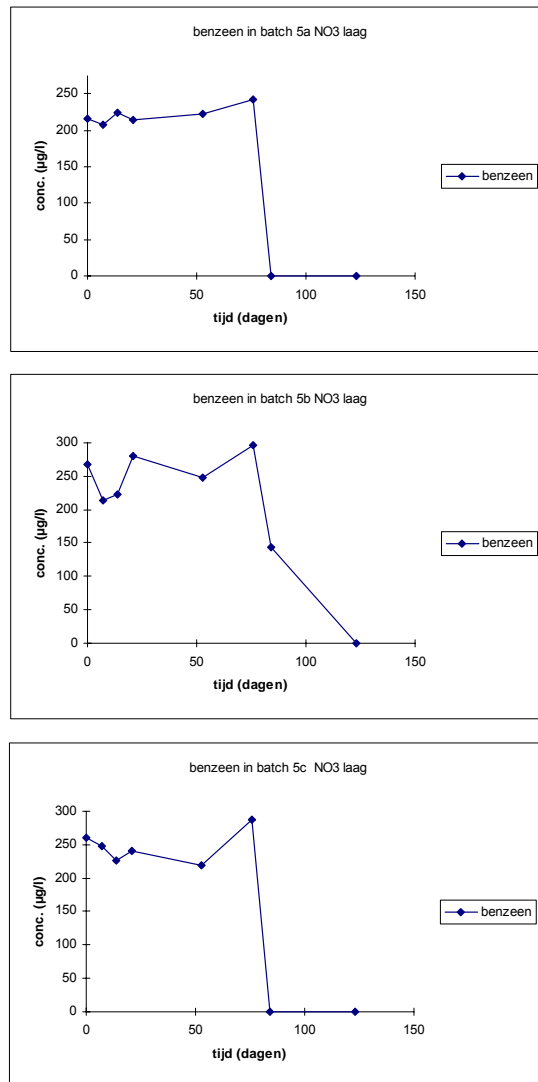


Fig. 18. Benzeenafbraak bij lage nitraatdosering (50 mg/l) in de individuele batches van het in drievoud uitgevoerde experiment. Typisch is de inactieve benzeenbiodegradatiefase (lagfase) gevolgd door een actieve fase waarin benzeenbiodegradatie optreedt.

Vast staat dat bij nitraatconcentraties van 50 mg/l, benzeen microbiologisch kan worden afgebroken na een lagfase variërend tussen de 20 en 70 dagen en met een snelheid van $26 \pm 17 \mu\text{g}$ benzeen per liter per dag. Dit is biotechnologisch en microbiologisch-wetenschappelijk een doorbraak omdat dit nog nauwelijks is aangetoond voor de anaërobe afbraak van benzeen, met mogelijk grote consequenties voor de praktijk van *in situ* sanering van benzeenlocaties. Hierbij moet er wel rekening mee worden gehouden dat de lagfase een belangrijke rol speelt bij de uiteindelijke tijd die nodig is voor een sanering. Oftewel, een eventuele modelmatige beschrijving, moet rekening worden gehouden met een:

1. lagfase: $d[\text{benzeen}]/dt = 0, \quad t < t_{\text{Lag}};$
2. biologisch actieve fase $d[\text{benzeen}]/dt = f([\text{benzeen}]) \quad t > t_{\text{Lag}}.$

Indien de afbraakkinetiek volgens een eerste-orde model verloopt, corresponderen de waargenomen afbraaksnelheden bij een nitraatconcentratie van 50 mg/l met een eerste-orde afbraakcoëfficiënt in de orde van grootte van 0,5 - 1 dag⁻¹. Of het werkelijk eerste-orde kinetiek betreft, zal met nader onderzoek worden vastgesteld.

Dit zou kunnen worden vastgesteld door de huidige actieve batches daarvoor te gebruiken. *Spiken* van deze batches met benzeen in oplopende concentraties kan aangeven of het om eerste-orde of een andere kinetiek gaat.

Een relatie tussen de afbraak van benzeen en nitraatconcentraties is niet zichtbaar omdat voor de omzetting van 250 µg/l benzeen circa 1 mg nitraat nodig is. Dit is bij de gebruikte nitraatconcentraties (50 tot 200 mg/l) niet significant aantoonbaar. Het nitraat wordt echter wel in significante mate afgebroken (circa 15 - 20 mg/l), met name in de eerste 20 dagen. Dat moet het gevolg zijn van nitraatreductie door de omzetting van organische stoffen anders dan benzeen.

Uit de oxymax experimenten blijkt een zuurstofbehoefte van het grondwater van 1 mg/batch, wat overeenkomt met circa 11 mg zuurstof per liter grondwater. Indien nitraat voor de volledige verademing van de organische stoffen in het grondwater verantwoordelijk is, zou hier theoretisch circa 15 mg/l nitraat voor nodig zijn. Dit klopt qua orde van grootte met de waargenomen afname in de nitraatconcentratie in de batches. Kennelijk wordt de bulk van de organische stof in het grondwater door nitraatreductie gemineraliseerd.

Opvallend is dat de grootste afname van de nitraatconcentratie in de eerste 20 dagen plaatsvindt en dat in alle gevallen waar afbraak van benzeen optreedt de afbraak pas na dit tijdstip start. Zeer waarschijnlijk zijn de organische stoffen makkelijker afbreekbaar dan benzeen en worden deze eerst afgebroken alvorens benzeen kan worden omgezet.

Afbraak van benzeen bij verschillende sulfaatconcentraties

De resultaten van de experimenten naar de sulfaat-afhankelijke afbraak van benzeen zijn weergegeven in figuur 19. Meer gedetailleerde resultaten van deze experimenten zijn weergegeven in bijlage F.

In geen van de gevallen is een significante afname van de benzeenconcentraties in aanwezigheid van sulfaat waargenomen. Bovendien is geen afname in de sulfaatconcentraties waargenomen. Alleen een zeer geringe hoeveelheid nitraat, die bij de aanvang van de experimenten aanwezig is, wordt geconsumeerd waardoor het nitraat na enkele weken niet meer wordt gedetecteerd.

Geconcludeerd kan worden dat in dit diep anaërobe sediment en grondwater geen sulfaatreducerende micro-organismen aanwezig zijn die benzeen onder de gegeven omstandigheden kunnen omzetten.

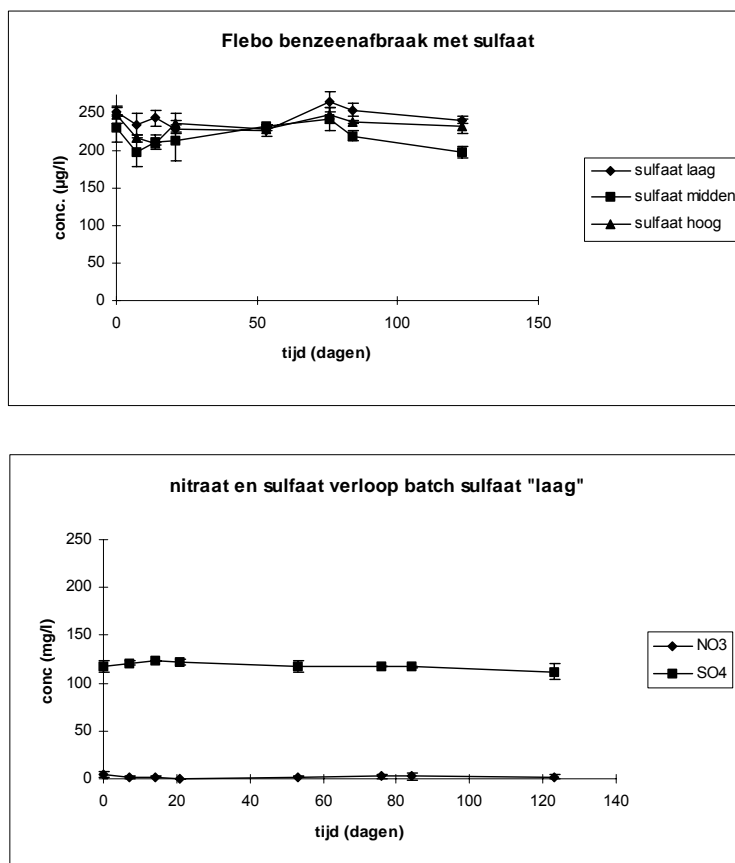


Fig. 19. Benzeenafbraak bij sulfaatosering. Benzeenconcentraties (a) en nitraat- en sulfaatconcentraties (b) als functie van de tijd in batchexperimenten. De anionengegevens (b) zijn alleen voor de laagste sulfaatosering gegeven (voor overige gegevens zie bijlage F).

Afbraak van benzeen door combinatie van zuurstofdosering met nitraat of sulfaat

De resultaten van de experimenten naar de afbraak van benzeen in aanwezigheid van nitraat en zuurstof, of sulfaat en zuurstof zijn weergegeven in de figuren 20 en 21. De experimenten zijn in twee fasen te verdelen. In de eerste fase is de initiële benzeenconcentratie 250 µg/l en in de tweede fase is deze 1.000 µg/l.

In de eerste fase vindt bij beide combinaties, nitraat-zuurstof en sulfaat-zuurstof, na een eerste dosering met zuurstof direct omzetting van benzeen plaats (zie fig. 20a). De benzeenafname tussen het tweede en het derde meetpunt vindt plaats bij zuurstofconcentraties beneden de detectielimiet van 0,01 mg/l (zie fig. 20b).

Ook na een tweede zuurstofdosering zakt de zuurstofconcentratie in één dag beneden de detectielimiet en op $t = 30$ dagen is ook benzeen niet meer waarneembaar. Op dit tijdstip is opnieuw benzeen *gespiked* (250 µg/l), maar geen zuurstof toegediend. Benzeen wordt in de daaropvolgende periode van circa 25 dagen anaëroob afgebroken tot beneden de detectielimiet.

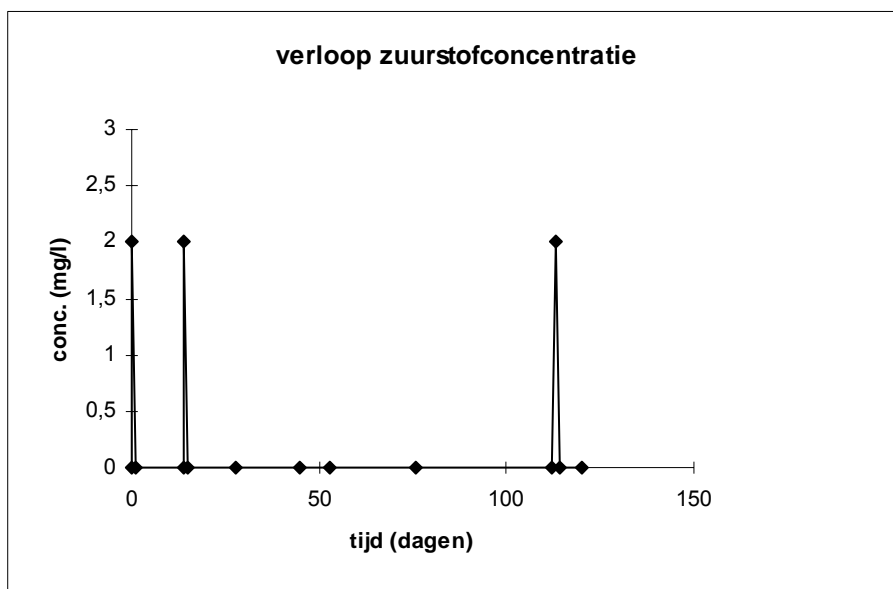
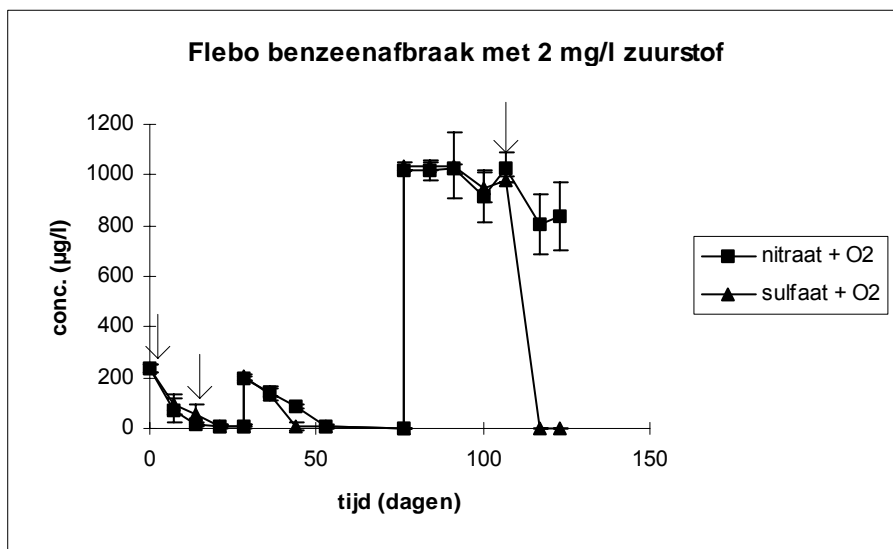


Fig. 20. Benzeenafbraak bij combinatie van zuurstofdosing met nitraat of sulfaat. Benzeenconcentraties (a) en zuurstofconcentraties (b). De zuurstofconcentraties op het moment van zuurstof-spiken (pijlen) zijn maximumwaarden (2 mg/l) en zijn berekend ervan uitgaande dat de hoeveelheid toegediende zuurstof (0,2 mg) momentaan in de waterfase oplost. De overige waarden zijn werkelijk gemeten zuurstofconcentraties. Voor nitraat en sulfaat zijn de zuurstofprofielen identiek.

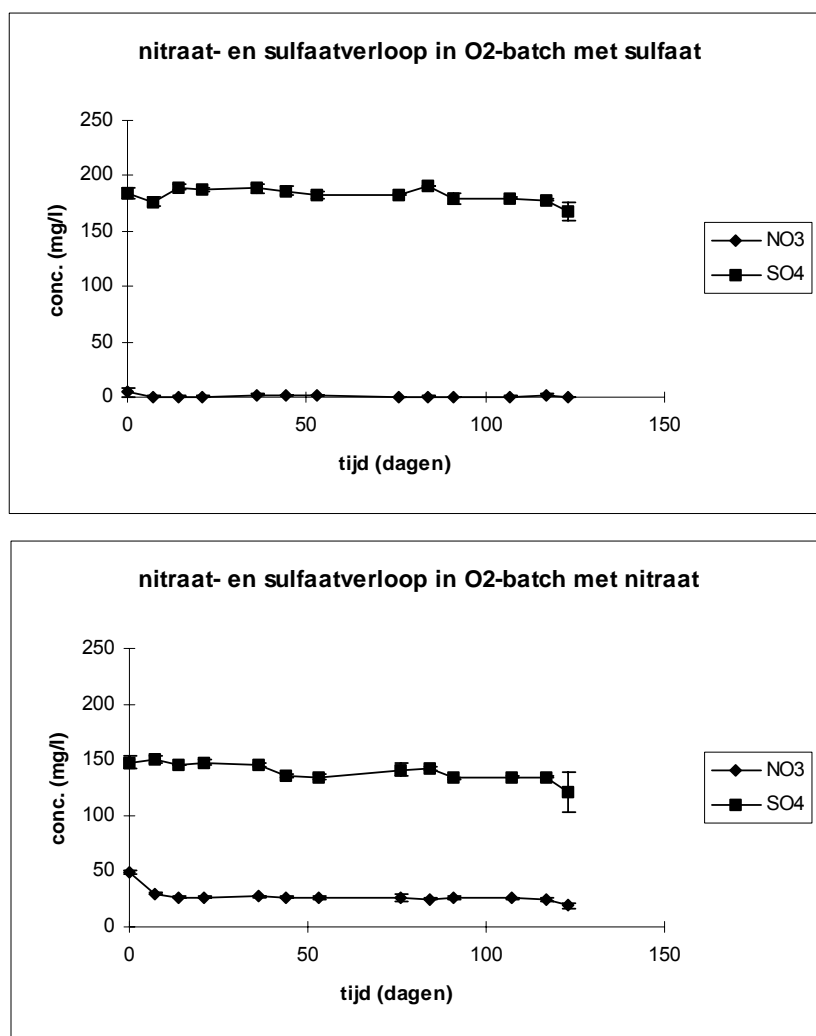


Fig. 21. Anionenconcentraties bij combinatie van zuurstofdosing met nitraat of sulfaat als functie van de tijd.

De hoeveelheid zuurstof die is gedoseerd, is toegediend in porties van 0,2 mg. Deze hoeveelheid komt overeen met minder dan 20 % van de zuurstofbehoefte (circa 1 mg voor de grond en het grondwater en 0,08 mg voor de mineralisatie van 0,025 mg benzeen/batch). Het feit dat de zuurstof op een of ander manier de benzeenbiodegradatie op gang brengt geeft aan dat zuurstof beschikbaar is voor de daarbij betrokken processen en niet oneindig snel wordt weggevangen door andere oxidatieprocessen die geen rol spelen bij de afbraak van benzeen. Na de tweede dosering is circa 40 % van de reductiecapaciteit verbruikt. Onder deze omstandigheden vindt de anaërobe afbraak van benzeen plaats. Waarschijnlijk vindt geen ophoping van tussenproducten van benzeen plaats. Bij de GC-analyse van de watermonsters zijn geen extra pieken gevonden; fenol, benzoaat, ftalaat of andere stoffen die potentieel tussenproduct van de afbraak van benzeen zijn, worden deels ook met deze methode gedetecteerd. Waarschijnlijk wordt benzeen dus afgebroken naar eindproducten, zoals CO₂, H₂O of wellicht ook CH₄; in alle batches is een hoge concentratie aan methaan aangetroffen (data niet getoond).

Een aan de anaërobe benzeenbiodegradatie gekoppelde response in de nitraat- en sulfaatconcentraties (zie fig. 21) is niet waarneembaar. Weliswaar neemt de nitraatconcentratie in de eerste dagen af met 15 - 20 mg/l, maar dat wordt waargenomen ook in de controles zonder af-

braak van benzeen (zie fig. 16b). Indien 250 µg/l benzeen volledig door middel van nitraat of sulfaat zou worden gemineraliseerd, zou dit tot een afname van circa 1 mg/l in de nitraat- of sulfaatconcentratie leiden. Dit is in de huidige concentratierange van nitraat (enkele tientallen mg/l) en sulfaat (> 100 mg/l) niet waarneembaar.

Om een mogelijke sulfaat- en of nitraat-afhankelijke biodegradatie te kunnen aantonen, is in een tweede fase een hogere dosering van benzeen voorzien. De bedoeling was, eventueel na meerdere keren *spiken* van benzeen, een mogelijke koppeling tussen afbraak van benzeen en nitraat- of sulfaatreductie aan te kunnen tonen. De tweede fase van het experiment vangt aan op t = 80 dagen, waar opnieuw benzeen is *gespiked* maar dan in een hogere concentratie (1.000 µg/l). In eerste instantie is op t = 80 dagen geen zuurstof gedoseerd. Gedurende een daaropvolgende periode van circa 30 dagen vindt echter geen anaërobe afbraak van benzeen plaats. Het is niet waarschijnlijk dat dit het effect is van een toxische werking van de hogere benzeenconcentratie; de toxische grenswaarde voor aromaten en micro-organismen liggen in het bereik van de tientallen mg/l [Verschueren, 1983]. Kennelijk blijft de anaërobe benzeenbiodegradatie-activiteit, die tussen dag 30 en dag 55 is opgetreden, niet automatisch in stand. Om die reden is op t = 110 dagen opnieuw zuurstof gedoseerd om de afbraak opnieuw te induceren. Onmiddellijk heeft afbraak van benzeen in de sulfaat-gedoseerde batches plaatsgevonden. De biodegradatie in de nitraatbatches is echter niet terugkeerd in een meetperiode van twee weken.

Discussie

De waargenomen anaërobe omzetting van benzeen na initiatie met zuurstof en in aanwezigheid van nitraat of sulfaat, en het weer wegvallen van die biodegradatie-activiteit, kan mogelijk worden veroorzaakt door één of meerdere van de volgende processen:

1. *Initiële oxidatie van de benzeenring met oxygenases gevolgd door een anaërobe afbraak, bij zuurstofconcentraties beneden de huidige detectielimiet*

Er is een minimale zuurstofconcentratie nodig voor de eerste oxidatiestap van de benzeenring met oxygenases. Het is mogelijk dat de zuurstofconcentratie in de batches boven deze grenswaarde ligt, zodat een aërobe initiatie van de afbraak van benzeen, gevolgd door anaërobe omzetting, mogelijk is. Deze grenswaarde kan wel beneden de detectielimiet voor zuurstof liggen (10 µg/l), zodat het lijkt alsof er geen zuurstof meer aanwezig is in de batches. Uiteindelijk wordt de zuurstofconcentratie toch zo laag dat ook de oxygenase-activiteit wegvalt en de benzeenbiodegradatie stopt. Of deze processen werkelijk optreden kan wellicht met een nieuwe batchmethode worden aangetoond, die met TNO Voeding in ontwikkeling is genomen. In die batches kan met behulp van een zeer eenvoudige maar nauwkeurige laser-sensortechniek de zuurstofconcentratie tot in de 10 - 100 ng/l range worden gevolgd, zodat meer inzicht kan worden verkregen in de rol van zuurstof bij de initiële oxidatie van benzeen.

2. *Anaërobe afbraak van benzeen met door zuurstof gevormde elektronenacceptoren en katalytische bestanddelen*

In dit geval wordt een deel van de gedoseerde zuurstof gebruikt om ijzer(II) (of andere elektronendonoren) te oxideren naar ijzer(III)-oxiden (of andere redoxproducten). Deze spelen vervolgens een rol als elektronenacceptor en/of katalytisch oppervlak bij de biologische en mogelijk deels abiotische omzetting van benzeen. Indien deze geoxideerde componenten worden verbruikt bij de (bio)degradatie van benzeen als elektronenacceptor raken ze op een moment uitgeput en stopt de benzeenomzetting. Nader onderzoek met batches en het monitoren van de ijzerspecies (ijzerextracties, kationenchromatografie) in batchexperimenten kan hierbij uitkomst bieden.

3. *De volledige anaërobe (sulfaat en/of nitraatreducerende en mogelijk zelfs deels methanogene) biodegradatie van benzeen wordt geactiveerd na een eerdere omzetting van benzeen met zuurstof*

Het consortium bestaande uit sulfaat- en nitraatreducerende en methanogene micro-organismen wordt na initiatie met zuurstof over een drempel voor de aanmaak van benzeen-afbrekende enzymen geholpen. Mogelijk is de aanwezigheid van veel andere organische moleculen in het Flebo-grondwater hierbij een voordeel [Alvarez et al., 1998]. Voor nitraatreducerende micro-organismen is dit een bekend verschijnsel: na depletie van de beschikbare zuurstof kunnen deze micro-organismen overschakelen op volledig anaërobe processen. Voor sulfaatreducerende en methanogene micro-organismen is dit verschijnsel nog niet gerapporteerd. Het mechanisme achter de waarneming dat de afbraak van benzeen bij de laatste zuurstofdoserings in aanwezigheid van nitraat niet en bij de sulfaatgedoseerde systemen wel is teruggekeerd, is niet vast te stellen en vereist verder onderzoek.

3.4.2 *Fluidized bed experimenten*

Fluidized bed experimenten zijn uitgevoerd om:

- a. de kinetiek van de afbraak van benzeen te kunnen meten;
- b. de mate van competitie tussen natuurlijke elektronendonoren (organisch materiaal, pyriet) en verontreinigende elektronendonoren (benzeen) te kunnen vaststellen;
- c. een massabalans te kunnen opstellen voor de verschillende elektronendonoren en elektronenacceptoren die bij de verschillende reacties betrokken zijn.

Fluidized bed experimenten zijn uitgevoerd voor een drietal condities, waarvan de experimentele uitvoering beschreven is in bijlage G:

1. suboxische, gesloten-retourbemaling variant (50 mg/l NO_3 is aan het anaërobe grondwater toegevoegd);
2. oxische, open-retourbemaling variant (50 mg/l NO_3 is aan het drinkwater toegevoegd);
3. micro-aërofiële variant (een spoortje O_2 (ca. 2 mg/l) en 25 mg/l SO_4 is aan het grondwater toegevoegd).

Onder 'suboxisch' wordt hierbij verstaan nitraathoudend water waarin zuurstof beneden de 0,1 mg/l voorkomt en geen Fe(II) of Mn(II) voorkomt [Broers et al., 1994]. De resultaten zullen per variant worden besproken. Een overzicht van alle analyseresultaten is opgenomen in bijlage G. Alvorens de locatiespecifieke resultaten te presenteren zullen eerst enkele algemene resultaten worden gepresenteerd.

Alle fluidized bed experimenten zijn uitgevoerd met sedimentmonsters van dezelfde locatie. Tabel 4 geeft enige karakteristieken van het gebruikte sediment (Flebo B 101). In het sediment voor de fluidized bed experimenten is geen kalk boven de detectielimiet van 0,1 % waargenomen. Het kan echter niet worden uitgesloten dat het sediment kalkhoudend is, want het sedimentmonster dat voor de micro-oxymax experimenten is gebruikt is wel kalkhoudend.

Voor de eerste en derde variant geldt dat de zuurstofconcentratie van het effluent gelijk aan of nabij de detectielimiet van 0,1 mg/l is. Dit bevestigt in de eerste plaats dat het experimentele systeem goed luchtdicht is en in de tweede plaats dat tijdens de micro-aërofiële variant alle opgeloste zuurstof is geconsumeerd. Voor de tweede variant daarentegen heeft het effluent een zuurstofconcentratie van circa 7 mg/l. Deze hoge zuurstofwaarde ligt voor de hand aangezien het een oxische variant betreft. De gemiddelde samenstelling van het injectiewater voor Flebo 1 t/m 3 wordt in tabel 11 weergegeven.

De benzeenconcentraties uit de voorraadflesjes zijn niet geheel identiek aan de benzeenconcentraties die zijn gevonden in de injectiespuit. Het verlies varieert in het algemeen van 0 tot 10 %.

De oorzaken die voor het verlies in aanmerking komen zijn:

- a. verlies tijdens de verplaatsing van de geconcentreerde benzeenoplossing ;
- b. verlies tijdens de opslag van de geconcentreerde benzeenoplossing;
- c. verlies door systematische fouten na de bemonstering en bij de analyse.

Tabel 11. Samenstelling (in mg/l) van het injectiewater voor de fluidized bed experimenten.

parameters	variant 1 ontijzerd grondwater + 50 mg/l NO ₃	variant 2 drinkwater + 50 mg/l NO ₃	variant 3 ontijzerd grondwater + 25 mg/l SO ₄
pH	7,7	8,4	8,0
Na	130	38	120
K	45	2,0	43
Ca	43	68	40
Mg	9,0	6,0	14
Fe	0,71	0,76	3,1
Mn	0,08	0,01	0,07
Cl	22	30	22
HCO ₃	440	198	440
SO ₄	56	19	71
NO ₃	50	57	0,40

Variant 1: suboxische, gesloten-retourbemaling variant

In deze variant is, na ontijzering tot 0,71 mg/l Fe, 50 mg/l NO₃ aan het grondwater toegevoegd. Figuur 22 van bijlage H geeft grafieken weer van Flebo 1, waarbij de gemeten benzeenconcentraties van het effluent worden vergeleken met het influent gecorrigeerd voor de verdunning. Op de x-as staat het cumulatieve volume water dat door de fluidized bed reactor is geïnjecteerd. Het volume van de fluidized bed reactor is 490 ml en de gemiddelde verblijftijd van het influent is 20 uur (of 16 uur voor het derde experiment). Wanneer er alleen verdunning optreedt zonder bio-geochemische processen, moeten de lijnen identiek en evenwijdig langs de x-as lopen. In de meeste gevallen is benzeen geheel verdwenen (< 2,5 µg/l). De hoogste effluentconcentratie wordt gevonden bij een gepercoleerd volume van 4.500 ml (109 µg/l). Bij een gepercoleerd volume van 13 liter wordt voor de inlet een benzeenconcentratie van 669 µg/l berekend: deze piek wordt in mindere mate teruggevonden in het effluent, 14 µg/l. De verhoogde benzeenconcentratie in het influentmonster kan worden toegeschreven aan het lage debiet waarmee op dat moment het grondwater werd geïnjecteerd; het lage debiet heeft een tijdelijk geringere verdunning van benzeen veroorzaakt, wat een piek tot gevolg heeft.

Op basis van het verschil tussen de voor verdunning gecorrigeerde injectieconcentratie en de effluentconcentratie, kan een minimale nulde- of eerste-orde degradatieconstante worden berekend (zie bijlage G). De minimale degradatieconstante is gebaseerd op de concentratie-afname en de gemiddelde verblijftijd in de kolom. De werkelijke degradatieconstante kan groter zijn als de concentratie daalt tot beneden de detectielimiet. Voor die gevallen waar de effluentconcentratie kleiner is dan de detectielimiet, is de effluentconcentratie gelijkgesteld aan de detectielimiet en is de reactietijd gelijk aan het volume van de kolom gedeeld door het debiet. De berekende waarden zijn gegeven in tabel 12 voor het derde monsterpunt op 4,5 liter, het vijfde monsterpunt op 7,8 liter, het tiende monsterpunt op 13 liter en het laatste monsterpunt op 21 liter. Waar de effluentconcentraties kleiner zijn dan de detectielimiet (rond de 10 liter gepercoleerd volume) wordt een gemiddelde nulde- en eerste-orde afbraakconstante berekend.

Tabel 12. Grootte van de minimale degradatieconstante voor afbraak van benzeen bij de sub-oxische denitrificatievariant.

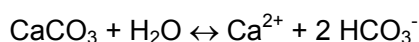
gepercoleerd volume (l)	nulde-orde (mg/l/d)	eerste-orde (1/d)
4,5	0,14	0,87
7,8	0,24	2,81
± 10	≥ 0,29	≥ 9,50
13	0,27	1,60
21	0,22	2,97

De eerste-orde afbraakconstanten variëren van 0,87 tot 9,50 1/d. Daar waar de benzeenconcentratie onder de detectielimiet wordt gemeten, wordt een minimale degradatieconstante van 9,5 eenheid per dag berekend. De berekende eerste-orde afbraakconstanten liggen binnen het bereik van de afbraakconstanten die voor laboratoriumsituaties in de literatuur worden gevonden; de literatuurwaarden lopen echter ver uiteen en zijn ook op verschillende manieren uitgewerkt [CUR/NOBIS, 1996]. In algemene zin geldt wel dat de afbraaksnelheden geldend voor de laboratoriumsituatie een factor 10 - 50 hoger liggen dan de afbraaksnelheden gevonden voor de veldsituatie. Een verklaring voor dit verschil in afbraaksnelheden is dat de omstandigheden onder laboratoriumcondities veel gunstiger zijn dan die in het veld.

In figuur 23 van bijlage H zijn de de influent- en effluentconcentraties van verschillende parameters weergegeven. Hierbij moet worden opgemerkt dat de y-as voor de pH en de HCO₃-concentratie niet bij nul begint. Aan de hand van de Cl-concentraties kan worden nagegaan of de verdunning juist is verlopen, want Cl gedraagt zich als een conservatief ion. De Cl-concentratie in het effluent is gemiddeld 1,5 mg/l lager dan de berekende influentconcentratie; dit betekent een verlies van 6,7 %. Aangezien de anionen en kationen al een volumecorrectie hebben ondergaan, zou het verlies niet aan verdunning kunnen worden toegeschreven. In dit geval lijkt het erop dat de verdunning niet geheel correct is verlopen. Voor de overige macro-elementen geldt nu dat een afname pas significant is als de 6,7 % wordt overschreden. In de eerste instantie wordt voor Ca een geringe afname gesignaleerd; procentueel gezien is de afname echter nihil (5,6 %).

In figuur 24 van bijlage H is de verzadigingsindex (SI) van calciet uitgezet tegen het gepercoleerde volume. Voor de eerste helft van het experiment wordt, voor zowel het influent als het effluent, een oververzadiging aan calciet berekend. In de tweede helft van het experiment wordt er voor het influent, met uitzondering van één meetpunt, een lichte oververzadiging aan calciet berekend. Het effluent is in het tweede deel van het experiment grotendeels verzadigd aan calciet, slechts twee meetpunten hebben een SI < 0.

Het volgende evenwicht wordt beschouwd:

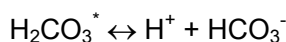


Voor de HCO₃-concentratie wordt een afname van 6 - 8 % waargenomen; na correctie is de werkelijke afname ± 1 % wat overeenkomt met ± 4,5 mg/l. De afname van de HCO₃-concentratie zou voor een deel kunnen worden toegeschreven aan vorming van calciet. De afname van de Ca-concentratie is echter nihil, waardoor de hypothese kan worden verworpen. Voor Fe wordt in het effluent een lagere concentratie waargenomen: na correctie ± 5 % wat overeenkomt met ± 0,06 mg/l. Uit de evenwichtsberekeningen blijkt dat sideriet (FeCO₃) onderverzadigd is. De afname van Fe is dus waarschijnlijk niet het gevolg van siderietvorming.

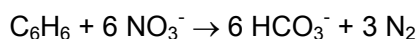
Andere chemische reacties die kunnen optreden, zijn:

1. $2 \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})} + 4\text{H}^+$
2. $5 \text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + 7 \text{H}_2\text{O} + 9 \text{HCO}_3^- \rightarrow 5 \text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})} + \frac{1}{2} \text{N}_2 + 9 \text{H}_2\text{CO}_3^*$

Aangezien het een suboxische variant betreft, is de eerste reactie uitgesloten. Het is mogelijk dat reactie 2 is opgetreden; de Fe-concentratie is echter dermate laag (0,06 mg/l) dat er geen aantoonbare verlaging van NO_3 kan worden beschouwd. De pH in het effluent is in de meeste gevallen 0,1 pH-eenheid lager dan de pH in het influent. De pH van de in- en effluentmonsters schommelt tussen 7,5 en 8,0. Vanwege de relatief hoge pH van het grondwater is het in principe mogelijk dat de tweede reactie leidt tot een verlaging van de pH door verschuiving van het carbonaatevenwicht:



Bij een doorstroomvolume van 4 t/m 10 liter wordt een significante afname van NO_3 waargenomen, gemiddeld 2,7 mg/l. Voor de laatste drie meetpunten wordt een significante daling van 1,7 mg/l NO_3 gevonden. Voor de suboxische variant met NO_3 als oxidator kan het volgende oxidatieproces worden beschouwd:



Het is enigszins merkwaardig dat voor de afbraak van benzeen onder denitrificerende omstandigheden de HCO_3 -concentratie niet is toegenomen. Uit berekeningen blijkt dat 200 $\mu\text{g/l}$ benzeen kan zorgdragen voor een toename van 0,9 mg/l HCO_3 en een afname van 1 mg/l NO_3 . De berekende afname in nitraat door afbraak van benzeen is dus vergelijkbaar met de waargenomen afname; oxidatie van pyriet (FeS_2) door nitraat is geen significant optredend proces, want er wordt geen toename van de SO_4 -concentratie waargenomen.

Voor SO_4 en Mn geldt dat er geen chemische processen optreden die tot merkbare veranderingen aanleiding geven. Nitriet geeft een grillig plaatje. De NO_2 -concentraties zijn voor zowel het influent als het effluent vrij hoog: 2 tot 8 mg/l met uitschieters tot 20 mg/l. Het effluent volgt het influent in grote lijnen met uitzondering van twee monsterpunten aan het einde van het experiment. Hier is de effluentconcentratie ruim tien mg/l lager dan het influent. Nitriet kan mogelijk beperkend werken op de microbiële activiteit, maar er zijn geen aanwijzingen dat incomplete nitraatreductie tot nitriet optreedt in plaats van volledige denitrificatie tot N_2 .

Variant 2: oxische, open-retourbemaling variant

In deze variant is 50 mg/l NO_3 aan het drinkwater toegevoegd. Figuur 25 van bijlage H geeft grafieken weer van Flebo 2, waarbij de gemeten benzeenconcentraties van het effluent worden vergeleken met de inlet gecorrigeerd voor de verdunning. Voor de eerste negen meetpunten is benzeen volledig verdwenen (< 2,5 $\mu\text{g/l}$). Na een doorstroomvolume van 13,2 liter wordt een benzeenconcentratie van 5,5 $\mu\text{g/l}$ gemeten. De laatste drie monsters geven benzeenconcentraties van respectievelijk 6 $\mu\text{g/l}$, 21 $\mu\text{g/l}$ en nogmaals 6 $\mu\text{g/l}$.

De inlet-concentraties gecorrigeerd voor de verdunning zijn redelijk constant (ca. 200 $\mu\text{g/l}$). Bij een doorstroomvolume van 13 liter wordt een verhoogde inlet-concentratie gemeten. Deze verhoogde concentratie is te wijten aan een analysefout.

Op basis van het verschil tussen de voor verdunning gecorrigeerde injectieconcentratie en de effluentconcentratie, kan ook voor deze variant een nulde- of eerste-orde degradatieconstante

worden berekend (zie bijlage G). De berekende waarden zijn gegeven in tabel 13 voor de verschillende monsterpunten.

Tabel 13. Grootte van de degradatieconstante voor afbraak van benzeen bij de oxische, openretourbemaling variant.

gepercoleerd volume (l)	nulde-orde (mg/l/d)	eerste-orde (1/d)
0 - 12	≥ 0,26	≥ 11,0
13,2	0,43	5,28
16,6	0,24	4,42
17,8	0,17	2,57
19,5	0,23	4,45

De berekende degradatieconstanten liggen ook weer binnen het bereik van afbraakconstanten die worden gevonden in de literatuur geldend voor laboratoriumsituaties [CUR/NOBIS, 1996]. Daar waar de benzeenconcentratie kleiner is dan de detectielimiet (gepercoleerd volume is 14,9 liter) wordt een degradatieconstante gevonden die buiten het bereik van de literatuurwaarden ligt (11,0 1/d).

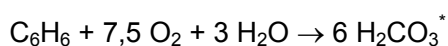
In figuur 26 van bijlage H zijn de influent- en effluentconcentraties van verschillende parameters weergegeven. Gemiddeld genomen ligt de Cl-concentratie voor zowel het influent als het effluent rond de 30 mg/l. In het algemeen is de Cl-concentratie van het effluent ongeveer 1,7 mg/l lager dan in het influent; er treedt een significant verlies op van ± 5,5 %. De anionen- en kationenconcentraties in het effluent zijn reeds gecorrigeerd voor de verdunning en toch is er sprake van een verlaging van de Cl-concentratie. Het verlies kan worden toegeschreven aan incorrecte verdunningen. Dit probleem is ook bij de eerste variant, Flebo 1, gesignaleerd.

Voor HCO₃, SO₄, NO₃ en Mn zijn de in- en effluentconcentraties nagenoeg hetzelfde; de verlaging die optreedt is gelijk aan de verlaging die optreedt bij Cl. Voor Mn wordt er één incidentele piek waargenomen. Waarschijnlijk is hier sprake van contaminatie of een analysefout. Voor Fe wordt er na correctie een marginale afname van 0,02 mg/l berekend: ijzer zou kunnen worden geoxideerd door aanwezig O₂ (zie reactievergelijking 1 in deze paragraaf). Het verschil is echter zeer gering. De pH van het influent is gedurende de eerste helft van het experiment hoger (pH 8,5) dan de pH van het effluent (pH 8,1). De benzeenconcentratie zit ook hier geregeld beneden de detectielimiet. Na 12 liter doorstroomvolume is de pH voor de in- en effluentconcentratie nagenoeg identiek.

Voor calciet is de verzadigingsindex berekend (zie fig. 27 van bijlage H). Calciet is oververzadigd; gedurende het experiment zal Ca en HCO₃ worden weggenomen om neer te slaan als calciet. De afname van Ca is gemiddeld 0,8 mg/l. Dit betekent dat 1,2 mg/l HCO₃ nodig is om Ca en HCO₃ in de vorm van CaCO₃ te doen neerslaan.

Voor de tweede variant zijn in principe drie oxidatoren mogelijk: O₂, NO₃ en SO₄. Aangezien er geen significante verlaging van NO₃ en SO₄ wordt waargenomen, is O₂ de enige oxidator die bij dit experiment een rol speelt.

Onder aërobe condities wordt C₆H₆ als volgt afgebroken:



Om 200 µg/l C₆H₆ af te breken is 0,6 mg/l O₂ nodig. Uit O₂-metingen blijkt (O_{2(infl)} - O_{2(effl)}) dat circa 1,5 mg/l O₂ is geconsumeerd. Maar liefst 488 µg/l C₆H₆ kan worden afgebroken door 1,5 mg/l O₂. De reactie produceert een zwak zuur, H₂CO₃, die de pH van het water licht zal doen dalen. Dit is ook in de waarnemingen teruggevonden. Aërobe degradatie van benzeen verklaart dus de waargenomen effluentsamenstelling.

Net als in variant 1 treedt ook in deze variant geen oxidatie van pyriet (FeS₂) op, daar er geen significante toename van SO₄ wordt gemeten. Oxidatie van organisch materiaal door O₂ of NO₃ lijkt ook hier niet waarschijnlijk, aangezien er en geen afname in NO₃ en geen toename van HCO₃ wordt waargenomen.

Variant 3: micro-aërofiële variant

In deze variant is 25 mg/l SO₄ en een spoortje zuurstof toegevoegd aan het grondwater. Figuur 28 van bijlage H geeft grafieken weer van Flebo 3, waarbij de gemeten benzeenconcentraties van het effluent worden vergeleken met de inlet gecorrigeerd voor de verdunning. Van de veertien meetpunten wordt in slechts twee monsters benzeen aangetroffen: na een doorstroomvolume van 15,7 liter wordt een benzeenconcentratie van 5,0 µg/l gemeten en bij een doorstroomvolume van 19,6 liter wordt een benzeenconcentratie van 7,7 µg/l waargenomen. De inletconcentraties gecorrigeerd voor verdunning zijn constant (ca. 200 µg/l).

Net als bij variant 1 en 2 kan op basis van het verschil tussen de voor verdunning gecorrigeerde injectieconcentratie en de effluentconcentratie een nulde- of eerste-orde degradatieconstante worden berekend (zie bijlage G). De berekende waarden zijn gegeven in tabel 14 voor een gepercoleerd volume van 0 - 14 liter, 15,7 liter en 19,6 liter.

Tabel 14. Grootte van de degradatieconstante voor afbraak van benzeen bij de micro-aërofiële variant.

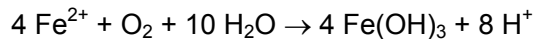
gepercoleerd volume (l)	nulde-orde (mg/l/d)	eerste-orde (1/d)
0 - 14	≥ 0,27	≥ 13,1
15,7	0,24	5,35
19,6	0,23	4,29

De berekende degradatieconstante 13,1 1/d is voortgekomen uit een gemiddelde, waarbij de effluentconcentratie gelijk is aan de detectielimiet en de reactietijd gelijk is aan het volume van de kolom gedeeld door het debiet. De enige twee meetpunten waar wel benzeen wordt aangetroffen in het effluent hebben een degradatieconstante die binnen het bereik van de literatuurwaarden valt.

In figuur 29 van bijlage H zijn de influent- en effluentconcentraties van verschillende parameters weergegeven. Hierbij moet worden opgemerkt dat de y-as voor HCO₃ en de pH niet bij nul begint. Uit de Cl-meting komt naar voren dat de verdunning niet helemaal correct is verlopen; gemiddeld genomen is de Cl-concentratie in het effluent ± 1,1 mg/l lager dan in het influent wat overeenkomt met ± 4,5 %. Alle gemeten macro-elementen moeten worden gecorrigeerd voor dit verlies van 4,5 %.

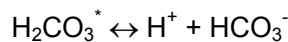
Voor de eerste zes meetpunten is de Fe-concentratie in het effluent significant lager dan in het influent (gemiddeld 0,55 mg/l). De laatste zes meetpunten laten een beduidend lagere afname zien: gemiddeld over de zes meetpunten 0,06 mg/l. Voor Mn wordt er voornamelijk halverwege het experiment en in de laatste twee meetpunten een significante afname gevonden: 11 µg/l. De afname van Fe en Mn kan het gevolg zijn van voortgaande oxidatie. Bij 4 tot 12 liter gepercoleerd

volume wordt voor de pH een afname van $\pm 0,2 - 0,3$ pH-eenheid waargenomen. De mogelijkheid bestaat dat er ijzeroxidatie heeft plaatsgevonden, waarbij Fe neerslaat in de vorm van $\text{Fe}(\text{OH})_3$. De reactievergelijking, waarbij Fe wordt geoxideerd door O_2 , ziet er als volgt uit:



Uit evenwichtsberekeningen (WATEQ4F [Ball en Nordstrom, 1991]) blijkt dat Fe waarschijnlijk niet neerslaat in de vorm van sideriet (FeCO_3). Sideriet is onderverzadigd gedurende het experiment.

Voor deze variant wordt voor de HCO_3^- -concentratie een afname van circa 2,2 mg/l gevonden. De verlaging van HCO_3^- kan deels worden veroorzaakt doordat het zuurbufferend optreedt volgens de volgende reactie:

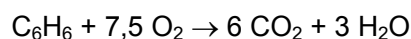


In figuur 30 van bijlage H is de verzadigingsindex van calciet uitgezet tegen het gepercoleerde volume.

Gedurende het gehele experiment is zowel het influent als het effluent oververzadigd aan calciet. Voor de Ca-concentratie wordt een marginale afname waargenomen van $\pm 0,1$ mg/l. Zowel Ca, zij het gering, als HCO_3^- nemen af en aangezien er sprake is van een oververzadiging aan calciet is het mogelijk dat Ca en HCO_3^- in vorm van calciet in de kolom achterblijven.

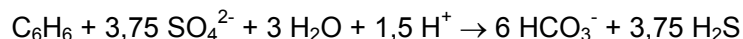
Uit de stoichiometrie van de afbraakreacties kan worden afgeleid dat er mogelijk drie elektronen-acceptoren voor de afbraak van benzeen verantwoordelijk zijn. De eerste oxidator die in aanmerking komt voor afbraak van benzeen is O_2 . Uit de onderstaande afbraakreacties blijkt dat voor de volledige afbraak van 1 mol benzeen 7,5 mol zuurstof nodig is. Gedurende het experiment lag de zuurstofconcentratie onder de detectielimiet. Met de circa 2 mg/l zuurstof, die tijdens het experiment werd geconsumeerd, kan dus in totaal 0,65 mg benzeen volledig tot CO_2 en water worden afgebroken:

oxidatie van benzeen door O_2



Onder sulfaatreducerende condities ziet de reactievergelijking voor de afbraak van C_6H_6 er als volgt uit:

oxidatie van benzeen door SO_4^{2-}



Uitgaande van 200 $\mu\text{g/l}$ C_6H_6 zou de SO_4^{2-} -concentratie volgens de genoemde reactiestoichiometrie met 0,9 mg/l moeten afnemen. In veel gevallen ligt de afname na de correctie rond de 0,3 mg/l. In deze variant bevat het injectiewater ± 70 mg/l SO_4^{2-} ; percentueel is de SO_4^{2-} -afname dus slechts een halve procent. Voor NO_3^- wordt een gemiddelde afname van 0,20 mg/l berekend. Het injectiewater bevat slechts 0,40 mg/l NO_3^- . Doordat de nitraatconcentratie van het influent laag is, wordt het lastig uitspraken te doen over het wel of niet optreden van denitrificatie. Waarschijnlijk treedt er geen denitrificatie en sulfaatreductie op, omdat het aanwezige O_2 , thermodynamisch gezien, als eerste elektronenacceptor benzeen oxideert.

Oxidatie van organisch materiaal door O_2 of NO_3 treedt hier waarschijnlijk niet op, omdat de afname van NO_3 zeer gering is en er geen toename van HCO_3 wordt waargenomen. Hierbij moet worden opgemerkt dat het gehalte organisch koolstof betrekkelijk laag is: 0,030 %. Daar het totaal S-gehalte in het sediment slechts 0,005 % is en er geen significante toename van SO_4 wordt gemeten, kan worden geconcludeerd dat oxidatie van pyriet niet optreedt.

Voor de eerste zes meetpunten worden zowel voor het influent als voor het effluent hoge NO_2 -concentraties van circa 15 mg/l gemeten. Rondom de 11 liter gepercoleerd volume nemen de influent- en effluentconcentraties af naar circa 2 mg/l. Het verschil tussen influent en effluent is gering en niet systematisch. De opmerkingen omtrent nitriet bij variant 1 zijn daarom ook hier geldig. De oorzaak voor de concentratiedaling rondom de 11 liter is niet duidelijk.

3.5 Algemene discussie en conclusies

Haalbaarheid van natuurlijke afbraak

De resultaten van de uitgebreide batchexperimenten (zie 3.4.1) laten zien dat de afbraak van benzeen in het sterk gereduceerde grondwaterpakket van de Flebo-locatie niet significant optreedt. De natuurlijk heersende condities in het bodempakket zijn niet geschikt om benzeen af te breken. In de ^{14}C -gelabelde batchincubaties (zie 3.3.1) is afbraak van benzeen waargenomen, maar het is niet duidelijk of het hier gaat om natuurlijke afbraak of dat de afbraak geïnitieerd is door intrede van zuurstof bij het inzetten van het experiment. Mede omdat met de afbraaksnelheden, zoals waargenomen in de ^{14}C -gelabelde incubaties, de verontreiniging reeds verdwenen had moeten zijn, wordt een natuurlijke afbraakvariant op de Flebo-locatie als niet haalbaar aangemerkt.

Mogelijkheden voor in situ bioremediatie

Het laboratoriumonderzoek naar batchexperimenten (zie 3.4.1) en fluidized bed experimenten (zie 3.4.2) heeft nieuwe mogelijkheden voor de *in situ* sanering van met benzeen verontreinigde locaties zichtbaar gemaakt. De resultaten vormen voor Nederland technologisch en wetenschappelijk een doorbraak en zijn internationaal ook opmerkelijk: de batchexperimenten hebben duidelijk aangetoond dat de anaërobe afbraak van benzeen onder denitrificerende omstandigheden optreedt in het Flebo-sediment. Dit is waargenomen in meerdere batches, waarbij heel duidelijk bewezen is dat de proefopzet betrouwbaar is. Deze afbraak is uniek in Nederland, omdat in andere, vergelijkbare experimenten met materiaal van andere locaties in Nederland geen afbraak van benzeen is waargenomen. De resultaten van de fluidized bed experimenten bevestigen deze resultaten, maar zijn minder hard.

De capaciteit om benzeen af te breken is te verhogen door het toevoegen van kleine hoeveelheden elektronenacceptor.

Een drietal methoden zijn succesvol gebleken in batchexperimenten en kunnen op de Flebo-locatie tot een toepassing leiden:

- i. stimuleren van de anaërobe afbraak van benzeen door het toevoegen van nitraat;
- ii. stimuleren van de afbraak van benzeen door het toevoegen van minimale zuurstofconcentraties gecombineerd met nitraat;
- iii. stimuleren van de afbraak van benzeen door het toevoegen van minimale zuurstofconcentraties (eventueel gecombineerd met sulfaat).

Ad variant i

De bevindingen van deze studie (afbraak van benzeen onder nitraatreducerende condities) zijn een doorbraak, omdat de afbraak van benzeen onder nitraatreducerende omstandigheden slechts door enkele onderzoeksgroepen overtuigend is aangetoond [Nales et al., 1998; Burland en Edwards, 1999]. Deze optie, de gestimuleerde anaërobe biodegradatie van benzeen door het toevoegen van nitraat, is het meest interessant, omdat deze variant technologisch gezien het meeste perspectief biedt: nitraat is zeer gemakkelijk te doseren en problemen met putverstopping door vorming van ijzer(III)neerslagen worden mogelijk vermeden. Dit laatste zal alleen het geval zijn als de biogeochemische reactie tussen opgelost nitraat en Fe(II) tamelijk traag is. Dit moet verder worden bestudeerd, alvorens de techniek in de praktijk wordt getoetst.

Zowel uit de batchexperimenten (zie 3.4.1) als uit de fluidized bed experimenten (zie 3.4.2) blijkt dat onder denitrificerende omstandigheden afbraak van benzeen plaatsvindt. In het geval van de fluidized bed experimenten blijkt uit de reactiostoichiometrie dat afbraak van benzeen volledig is toe te schrijven aan nitraat. De berekende eerste-orde afbraakconstanten liggen binnen het bereik van de afbraakconstanten die voor laboratoriumsituaties in de literatuur worden gevonden: de eerste-orde afbraakconstanten variëren van 0,87 tot 9,5 1/d.

De overdraagbaarheid van een eventueel toe te passen techniek is niet direct in te schatten, omdat op veel andere locaties de afbraak van benzeen in aanwezigheid van nitraat niet kon worden aangetoond. Daarnaast is het inzicht in de procesparameters, waarmee het proces zou moeten worden gestuurd, ook nog beperkt aanwezig.

Ad variant ii

De haalbaarheid van de combinatie zuurstof- en nitraatdosering is vooralsnog niet duidelijk. Na een oorspronkelijk effectieve afbraak van benzeen in de batchexperimenten is na een herhaalde dosering de biodegradatie van benzeen in de beperkte beschikbare meetperiode van twee weken uitgebleven. Langer doormeten van deze batchsystemen is noodzakelijk om vast te stellen of de biodegradatie werkelijk niet meer opgang komt of dat het om een lagfase gaat, waarna de afbraak wel weer gaat plaatsvinden. In de fluidized bed experimenten is geen denitrificatie opgetreden, omdat zuurstof in overmaat aanwezig was.

Deze optie is vanuit technologisch standpunt het meest pragmatisch, omdat gewoon leidingwater zou kunnen worden geïnjecteerd. Thermodynamisch bezien is deze optie ook interessant, omdat na de consumptie van zuurstof (aan natuurlijk voorkomende elektronenacceptoren) nitraat als sterke elektronenacceptor nog aanwezig is. Oxidatie van reactieve sulfiden zou echter kunnen optreden en de vorming van ijzeroxiden in de ondergrond kan mogelijk verstoppend werken.

Ad variant iii

Simpelweg periodiek een beperkte hoeveelheid zuurstof doseren in het methanogene, sulfaat-houdende watervoerende pakket is mogelijk ook een goed alternatief. Uit de fluidized bed experimenten volgt een afbraaksnelheid van 4,3 tot 13,1 1/d. Verder blijkt uit de batchexperimenten dat na initiële oxidatie door zuurstof een voortgaande afbraak van benzeen door sulfaat mogelijk is. Het achterliggende afbraakproces wordt echter niet begrepen en bij de keuze voor deze techniek

is nader onderzoek voor een voldoende verantwoorde saneringsaanpak wenselijk. Bovendien moet verder onderzoek uitwijzen of oxidatie van opgelost Fe(II) inderdaad niet tot complicaties zal leiden ten aanzien van verstopping van de ondergrond.

Bij het toedienen van zuurstof en/of nitraat zal een deel van de ingebrachte elektronenacceptoren verdwijnen naar de natuurlijk aanwezige elektronendonoren. In potentie zijn dit zowel bulk organisch materiaal als sulfiden. Een nieuw ontwikkelde techniek, respiratie-experimenten met behulp van de micro-oxymax, heeft aangetoond dat in eerste instantie het bulk organisch materiaal sneller zal reageren. De respiratie-experimenten maken het mogelijk om experimenteel inzicht te vergaren in de reductiecapaciteit en -intensiteit van grond voor zuurstof (en daaruit afgeleid andere elektronenacceptoren, zoals nitraat en sulfaat). Men hoeft zich dus niet te baseren op bepalingen van het totaalgehalte van TOC en S om een inschatting te maken van het reductievermogen van grond, maar kan dit experimenteel uitwerken.

HOOFDSTUK 4

MOGELIJKHEDEN VOOR TOEPASSING VAN ONDERZOEKSRESULTATEN

4.1 Inleiding

Uit de resultaten van de systeemkarakterisatie en het laboratoriumonderzoek blijkt onder meer dat de afbraak van benzeen kan worden gestimuleerd door het toevoegen van nitraat, een minimale hoeveelheid zuurstof of een combinatie van beide aan het bodemsysteem.

Voor de daadwerkelijke sanering van de locatie komen naast deze 'innovatieve' technieken nog een aantal 'conventionele' technieken in aanmerking.

Dit hoofdstuk heeft tot doel de meest optimale saneringstechniek **voor de onderzoekslocatie** vast te stellen. Daartoe zijn de in aanmerking komende saneringstechnieken met elkaar vergeleken op basis van een aantal locatiespecifieke en locatieoverstijgende criteria.

Locatiespecifieke criteria zijn onder meer het verwachte saneringsrendement, de gevoeligheid voor storingen, het bedieningsproces en de saneringskosten. Locatieoverstijgende criteria omvatten onder meer kennisontwikkeling en innovatie. In 4.2 t/m 4.6 is dit nader uitgewerkt.

Naast de mogelijke toepassing op de onderzoekslocatie zelf, kunnen de onderzoeksresultaten mogelijk ook op **andere locaties** worden toegepast. Hierop wordt in 4.7 nader ingegaan.

4.2 Interpretatie van de onderzoeksresultaten

Op basis van de resultaten van de systeemkarakterisatie en het laboratoriumonderzoek kunnen onder meer de volgende conclusies worden getrokken:

- Op de projectlocatie is sprake van een sulfaatreducerend tot mogelijk methanogeen milieu.
- Bij de huidige omstandigheden op de projectlocatie vindt geen afbraak van benzeen plaats.
- Het toedienen van sulfaat als elektronenacceptor leidt niet tot de afbraak van benzeen. Geconcludeerd is dat in het onderhavige materiaal geen sulfaatreducerende micro-organismen aanwezig zijn die benzeen onder de gegeven omstandigheden kunnen omzetten.
- De meerwaarde van het toedienen van sulfaat aan het grondwater is niet aangetoond, temeer omdat van nature reeds sulfaat in het grondwater aanwezig is.
- Het toedienen van nitraat als elektronenacceptor leidt tot de (volledige) afbraak van benzeen. Dit is zowel tijdens de batchexperimenten als tijdens de fluidized bed experimenten aangetoond. Nitraat is bovendien niet of slechts in zeer lage concentraties aanwezig in het grondwater van de projectlocatie.
- Afbraak van benzeen is tevens vastgesteld in monsters waaraan een geringe hoeveelheid zuurstof is toegevoegd (circa 20 % van de totale zuurstofbehoefte van het monster). Door zuurstof toe te dienen wordt de afbraak van benzeen geactiveerd volgens een nog onbekend proces. Vervolgens vindt ook onder zuurstofloze condities verdere afbraak van benzeen plaats.
- Het gecombineerd toedienen van nitraat en zuurstof leidt eveneens tot de afbraak van benzeen.
- Uit het laboratoriumonderzoek blijkt dat de reactiviteit van de grond beperkt is, maar wel langdurig heerst (weken tot maanden). Het lijkt erop dat, bij het toevoegen van een elektronenacceptor als nitraat en/of zuurstof, de oxidatie van benzeen veel sneller verloopt dan de oxidatie van sulfiden en bulk organisch materiaal.
- In kalkhoudende grond is het organisch materiaal reactiever dan de sulfiden. In ontkalkte grond zijn de ijzersulfiden de meest reactieve component.

De genoemde conclusies mogen niet zonder meer worden vertaald naar de veldsituatie. Om aan te kunnen tonen of in het veld ook daadwerkelijk afbraak optreedt, moet een praktijkproef worden uitgevoerd. Met deze praktijkproef worden tevens ontwerpparameters verkregen op basis waarvan de sanering kan worden gedimensioneerd en uitgevoerd.

4.3 In aanmerking komende saneringstechnieken voor de locatie

Maatgevend voor de verontreinigingssituatie van het grondwater zijn de gemeten gehalten benzeen op de projectlocatie. Daarnaast bevat het grondwater door de fabriek 'Flebo' geproduceerde natuurlijke geur- en smaakstoffen.

Op basis van het laboratoriumonderzoek komen voor de sanering van de locatie een aantal innovatieve technieken voor nadere uitwerking in aanmerking. Daarbij wordt er vooralsnog van uitgegaan dat de vastgestelde afbraak ook in de veldsituatie plaatsvindt. Daarnaast komen een aantal conventionele saneringstechnieken in aanmerking. De geselecteerde technieken zijn:

1. persluchtinjectie;
2. grondwateronttrekking, volledige zuivering en lozing op het riool;
3. toepassing van ORC;
4. toevoegen van nitraat aan het grondwater (nitraatinjectie);
5. toevoegen van zuurstof aan het grondwater (minimale zuurstofdoserings);
6. grondwateronttrekking, zuivering op benzeen en infiltratie.

De gecombineerde injectie van zuurstof en nitraat heeft saneringstechnisch geen meerwaarde ten opzichte van de injectie van alleen nitraat (techniek 4) of zuurstof (techniek 5).

4.4 Uitgangspunten en randvoorwaarden

Voor de toekomstige sanering van de locatie zijn een aantal uitgangspunten en randvoorwaarden opgesteld. De belangrijkste hebben betrekking op de verontreinigingssituatie, het voorkomen van hinder/overlast voor de omgeving en de terugsaneerwaarde.

Verontreinigingssituatie

De verontreinigingssituatie na de onderbroken grondwatersanering (juni 1992 - februari 1994) is weergegeven in bijlage A. De gemeten gehalten zijn getoetst aan het huidige toetsingskader met streef- en interventiewaarden. Daarnaast is de contourlijn van de voormalige B-waarde op tekening weergegeven (voormalige terugsaneerwaarde).

Uit de vergelijking met de oorspronkelijke situatie blijkt dat de (beëindigde) grondwatersanering een merkbaar effect heeft gehad op de verontreinigingssituatie. Zo is de omvang van de verontreiniging afgenomen. Daarnaast zijn ook de gehalten benzeen afgenomen.

Hoewel de omvang van de verontreiniging is afgenomen, is het grondwater nog steeds over een grote oppervlakte verontreinigd. Het grondwater stroomt in noordelijke richting met een snelheid van circa 1 m/jaar. Bij een percentage organische stof in de ondergrond van gemiddeld 1 %, verplaatst de verontreiniging met benzeen zich met een gemiddelde snelheid van 0,25 m/jaar.

Voorkomen van overlast voor de omgeving

De sanering van het verontreinigde grondwater op de locatie in Hoogezand heeft in eerste instantie plaatsgevonden door het grondwater op te pompen en bovengronds te zuiveren. Het effluent is vervolgens op de riolering geloosd. Deze methode blijkt op zich effectief voor het verwijderen van benzeen uit het grondwater.

Het grondwater op de projectlocatie bevat van nature echter veel pyriet en zwavelwaterstof. Deze stoffen zijn vrijgekomen in de zuivering en uit het effluent en hebben stankoverlast veroorzaakt voor de omgeving. Nadat aanpassingen aan het riool onvoldoende effectief zijn gebleken, is de sanering in 1994 stilgelegd. Bij het hervatten van de sanering moet stankoverlast worden voorkomen.

Terugsaneerwaarde

Voorafgaand aan de sanering is indertijd besloten om als terugsaneerwaarde de voormalige 'B-waarde' voor benzeen te hanteren. Deze waarde bedraagt 1 µg/l benzeen. In het onderhavige rapport wordt vooralsnog van deze waarde uitgegaan. Op basis van de huidige ontwikkelingen op bodemsaneringsgebied wordt niet uitgesloten dat in een later stadium de terugsaneerwaarde zal worden aangepast. Zo wordt in het rapport 'Afwegingsproces saneringsdoelstelling; van trechter naar zeef II' [Koooper et al., 1999] een terugsaneerwaarde genoemd van 15 µg/l ('tussenwaarde'). Op basis van de te kwantificeren risico's zal, voorafgaand aan de daadwerkelijke sanering, de terugsaneerwaarde definitief moeten worden vastgesteld.

4.5 Nadere uitwerking van de saneringstechnieken voor de locatie

4.5.1 Techniek 1: Persluchtinjectie

Persluchtinjectie kan worden toegepast bij het reinigen van de verzadigde zone. De geïnjecteerde lucht stroomt door het grondwater omhoog, waarbij onder meer benzeen uit het grondwater wordt gestript. Een neveneffect is dat zuurstof in het pakket wordt ingebracht, waardoor ook de afbraak in situ wordt gestimuleerd. De techniek 'persluchtinjectie' wordt, voor de onderhavige grote debieten, gecombineerd met bodemluchtextractie. Met bodemluchtextractie wordt een onderdruk gecreëerd in de onverzadigde zone. Daarmee wordt de verontreinigde perslucht afgevangen. Een groot voordeel van deze techniek is dat in principe geen grondwater hoeft te worden onttrokken.

De bodemluchtextractie wordt, gezien het niveau van de grondwaterspiegel, met horizontale drains uitgevoerd. Voor de injectie van perslucht worden met een sondeertruck (kostbare) stalen buizen tot op 25 m diepte gebracht. Door de sanering gefaseerd uit te voeren, worden de stalen buizen meermalen gebruikt. Alle lansen worden individueel aangesloten op een drukregelaar. Met behulp van een PLC-systeem worden alle lansen individueel aangestuurd.

Een grote pompcapaciteit is nodig om de benodigde over- en onderdruk te kunnen realiseren. Bij toepassing van persluchtinjectie bestaat overigens het risico dat verontreinigd grondwater wordt 'weggedrukt' en/of dat de grond 'dichtslaat' door de oxidatie van ijzer. Een praktijkproef moet uitwijzen of dit ook daadwerkelijk in de praktijk plaatsvindt.

Het verloop van de bellenbanen is afhankelijk van de bodemopbouw. Zo kunnen kleilagen of horizontale discontinuïteiten het stromingspatroon sterk beïnvloeden. Hierdoor kunnen horizontale luchtstromingen ontstaan en kan niet worden gegarandeerd dat alle geïnjecteerde lucht ook daadwerkelijk via bodemluchtextractie wordt onttrokken. Als gevolg hiervan bestaat een risico op stankoverlast. Door het systeem goed in te regelen kan een deel van de bovenstaande problemen worden ondervangen.

In de onttrokken bodemlucht zullen naast benzeen ook geur- en smaakstoffen en mogelijk ook zwavelwaterstof (H₂S) aanwezig zijn. Deze lucht moet worden gezuiverd om stankoverlast voor de omgeving te voorkomen. In het verleden is een biofilter niet bruikbaar gebleken voor het zuiveren van de striplucht uit de grondwaterzuivering. Mogelijk is het biofilter 'vergiftigd' geraakt door een te hoge vuilbelasting. Zuivering van de striplucht zal derhalve moeten plaatsvinden met actief kool.

4.5.2 *Techniek 2: Grondwateronttrekking en volledige zuivering*

Deze techniek gaat uit van voortzetting van de (in februari 1994 onderbroken) sanering door middel van gerichte grondwateronttrekkingen en lozing van het bemalingswater op het riool. Om het lozen van bemalingswater op het riool mogelijk te maken, moet het van zowel pyriet, H₂S als geurstoffen worden ontdaan. Het gehalte benzeen zal naar verwachting de lozingsnorm niet overschrijden, waardoor zuivering op deze component niet noodzakelijk is.

De onttrekking van grondwater vindt plaats door één centrale deepwell in de verontreiniging te plaatsen. Voor de sanering van het grondwater moet deze onttrekking circa 4 jaar in stand worden gehouden. In totaal wordt circa 30 m³ grondwater per uur onttrokken.

Zuivering van het grondwater vindt plaats door:

- Het omzetten van H₂S in pyriet door het toedienen van ijzerchloride en loog.
- Het verwijderen van gevormd pyriet (slibdeeltjes) in een bezinkbak en achtergeschakeld zandfilter. In deze stap worden tevens de gevormde ijzerhydroxiden verwijderd.
- Het polijsten van het effluent door de oxidatie met peroxide. Hiermee worden ook de nog aanwezige geurstoffen verwijderd.

Verwacht wordt dat per dag circa 1 m³ slib wordt geproduceerd. Dit materiaal moet worden afgevoerd en verwerkt. De zuivering wordt op een PLC-systeem aangesloten. Om stankoverlast voor de omgeving te voorkomen, moet het systeem goed worden ingeregeld en moet een overmaat aan ijzerchloride en loog aan het influent worden toegevoegd.

4.5.3 *Techniek 3: Toepassing van ORC*

Deze techniek heeft raakvlakken met techniek 5 (minimale zuurstofdoserings). Uit het laboratoriumonderzoek blijkt namelijk dat het eenmalig inbrengen van zuurstof de afbraak van benzeen gedurende langere tijd activeert. De afbraak vindt vervolgens ook nog onder zuurstofloze condities plaats.

ORC (Oxygen Release Compound) heeft als eigenschap dat het langzaam zuurstof afgeeft aan het grondwater. Daarbij kan, ten opzichte van persluchtinjectie, een hogere concentratie zuurstof per liter grondwater in oplossing gaan. Dit laatste is echter voor de onderhavige locatie geen groot voordeel, doordat in de laboratoriumexperimenten de afbraak van benzeen reeds werd geactiveerd nadat niet meer dan 20 % van de totale zuurstofbehoefte was toegediend. Een bekende ORC is magnesiumperoxide. Deze stof kan in bestaande of nieuw te plaatsen filters worden ingebracht. Het kan echter ook direct in de bodem worden geïnjecteerd.

Voor de onderhavige locatie wordt uitgegaan van de injectie van een ORC-slurry in de bodem. Door de geringe stroomsnelheid van het grondwater moet om de 3,5 m worden geïnjecteerd. Op deze wijze wordt meer dan 8.000 kg ORC geïnjecteerd. De geïnjecteerde slurry bestaat voor 30 % uit ORC. Vanuit de geïnjecteerde ORC wordt over een periode van ongeveer 6 maanden zuurstof aan het grondwater afgegeven. Grondwaterextractie maakt geen onderdeel uit van het ontwerp.

Over het saneringsrendement kunnen in dit stadium geen uitspraken worden gedaan. Daardoor moet rekening worden gehouden met eventuele nieuwe applicaties van ORC. Dit risico hangt nauw samen met de geringe stroomsnelheid van het grondwater op de locatie.

4.5.4 *Techniek 4: Toevoegen van nitraat aan het grondwater*

Bij een grondwaterstroming van 1 m/jaar is de jaarlijkse verplaatsing van het benzeenfront circa 0,25 m en die van het nitraatfront nagenoeg 1 m. Een probleem is dat benzeen in de huidige situatie niet wordt geconsumeerd en nitraat wel. Dit betekent dat wanneer eenmalig nitraat in de bodem wordt geïnjecteerd, dit op zeker moment is verbruikt. In de tussentijd is alleen het langs-

stromende grondwater behandeld. De voornaamste uitdaging bij de toepassing van deze techniek is dan ook het op efficiënte wijze inbrengen van nitraat in de bodem.

Mogelijkheden hiervoor zijn:

- het op relatief veel plaatsen injecteren van nitraatoplossing;
- het op minder plaatsen injecteren van hogere concentraties nitraat of
- het vergroten van de stroomsnelheid van het grondwater door gerichte grondwateronttrekkingen in combinatie met de infiltratie van het bemalingswater onder toevoeging van nitraat.

Voor de onderhavige locatie wordt uitgegaan van het laatste alternatief. Daarbij wordt in het centrum van de verontreiniging grondwater onttrokken. Het onttrokken grondwater (30 m³ per uur) wordt vervolgens in een gesloten systeem van zwevende stof ontdaan, van nitraat voorzien en geïnfiltreerd. Hiertoe worden rond de verontreiniging in totaal 24 infiltratiefilters geplaatst (h.o.h. 20 m). In deze filters worden haalbuizen geplaatst, waardoor het grondwater onder druk wordt geïnfiltreerd. Voor de behandeling van het ondiepe grondwater worden enkele infiltratiedrains aangebracht.

Om verstopping van het systeem te voorkomen, zal het systeem zoveel mogelijk zuurstofloos moeten worden gehouden. De grondwateronttrekking hoeft ten opzichte van techniek 2 minder lang in stand te worden gehouden. Dit hangt samen met het gegeven dat benzeen zich minder snel in de bodem verplaatst dan nitraat. Aangehouden is dat het gehele bodemsysteem in 9 maanden van nitraat voorzien kan zijn. Vervolgens wordt de onttrekking stopgezet en wordt het verloop van de afbraak van benzeen in een monitoringsprogramma gevolgd.

Aangehouden is dat een concentratie van 50 mg/l nitraat aan het grondwater wordt toegevoegd. Deze concentratie correspondeert met de normen voor potentieel winbaar drinkwater [Richtlijn 98/93/EG, 1998]. Nitraat dat niet wordt gebruikt bij het omzetten van benzeen zal worden geconsumeerd door de bodem. Hierdoor bestaan geen risico's op verspreiding van nitraathoudend water na de afbraak van benzeen. Dit zal in het monitoringsprogramma worden gecontroleerd. De huidige gehalten nitraat in het grondwater liggen rond de 0,15 à 0,20 mg/l.

Belangrijke voordelen van deze techniek zijn de kortdurende bemalingen en het ontbreken van risico's op stankoverlast voor de omgeving (gesloten systeem).

Aan deze techniek zijn twee knelpunten verbonden. Ten eerste wordt het grondwater niet ontdaan van benzeen voordat het in de bodem wordt geïnfiltreerd. De infiltratie van verontreinigd water is strijdig met het 'Infiltratiebesluit Bodembescherming'. Doordat de situatie beheersbaar is, kan mogelijk in overleg met het bevoegd gezag vrijstelling worden verkregen. Wanneer het te infiltreren water voorafgaand aan de infiltratie moet worden gezuiverd, is de meerwaarde van het toevoegen van nitraat nihil. Daarnaast leidt het infiltreren van nitraathoudend water in de infiltratiebronnen mogelijk tot slibaanwas in de filters. Hierdoor neemt de infiltratiecapaciteit af. De kans op verstopping van de filters wordt in belangrijke mate teruggebracht door vooraf zwevende stof af te vangen. Daarnaast geldt als voordeel dat de filters slechts geringe tijd (minimaal 9 maanden) naar behoren moeten blijven functioneren.

4.5.5 *Techniek 5: Minimale zuurstofdoserings*

Uit het laboratoriumonderzoek blijkt dat in de huidige omstandigheden geen afbraak van benzeen plaatsvindt. Tijdens de laboratoriumexperimenten is aangetoond dat de afbraak van benzeen kan worden gestimuleerd door het eenmalig inbrengen van een geringe hoeveelheid zuurstof (20 % van de totale zuurstofbehoefte).

Om het verontreinigde grondwater voldoende te kunnen beluchten, moet een relatief groot aantal persluchtlanen worden geplaatst. Het systeem is daarmee vergelijkbaar met techniek 1 (persluchtinjectie). In tegenstelling tot techniek 1 wordt echter niet continu lucht geïnjecteerd. De lanen worden gedurende twee dagen onder druk gezet (opbouwen kegel) en vervolgens twee weken niet. Ten opzichte van techniek 1 kan daarom met een kleinere pompcapaciteit worden volstaan. Daardoor hoeft geen systeem voor bodemluchtexttractie te worden aangelegd. Door het geringe infiltratiedebiet is het risico op verspreiding van verontreinigd grondwater gering.

Gezien de hoge materiaalkosten van de injectielanen wordt, evenals bij techniek 1, rekening gehouden met een gefaseerde sanering. De sanering wordt in drie fasen uitgevoerd, te beginnen in het bovenstroomse deel van de verontreiniging. Nadat dit deelgebied is gereinigd, worden de persluchtlanen verwijderd en in deelgebied 2 geïnstalleerd.

4.5.6 *Techniek 6: Grondwateronttrekking, zuivering op benzeen en infiltratie*

Deze techniek gaat uit van voortzetting van de in februari 1994 onderbroken sanering door middel van gerichte grondwateronttrekkingen. Voordat de lozing van het bemalingswater op het riool mogelijk is, moet het bemalingswater worden ontdaan van pyriet, H₂S en geurstoffen. Deze techniek (2) is reeds uitgewerkt.

De onderhavige techniek gaat er echter van uit dat het bemalingswater alleen wordt ontdaan van benzeen en zwevende stof en vervolgens weer wordt geïnfiltrerd. Om al het benzeen uit het grondwater te kunnen verwijderen, moet de onttrekking 4 jaar in bedrijf worden gehouden. Het probleem bij deze techniek is dat door de beluchting van het grondwater een deel van het aanwezige ijzer neerslaat. Dit kan leiden tot storingen in de zuivering en de infiltratiefilters. In de zuivering moet derhalve noodgedwongen ook een ontijzeringsstap worden ingebouwd.

De zuivering van het bemalingswater bestaat uit een beluchter, bezinkbassin, terugspoelbaar zandfilter en actief waterkoolfilter. Vervolgens wordt het bemalingswater weer in de bodem geïnfiltrerd. Doordat de filters zeker 4 jaar moeten blijven functioneren (tegen circa 9 maanden bij techniek 4), is regelmatig onderhoud van de infiltratiefilters noodzakelijk.

De infiltratie en zuivering van het bemalingswater moet goed op elkaar worden afgestemd. Aangehouden is dat de zuivering en infiltratie via een PLC-systeem wordt aangestuurd. Voorkomen moet worden dat zuurstofrijk grondwater en/of met zwevende stof verontreinigd grondwater wordt geïnfiltrerd.

4.6 **Evaluatie van de saneringstechnieken voor de locatie**

De in 4.5 uitgewerkte technieken zijn tegen elkaar afgewogen op basis van locatiespecifieke en locatieoverstijgende criteria (zie 4.1).

Met name de locatieoverstijgende aspecten zijn niet of moeilijk in grootheden te kwantificeren. Daardoor zijn deze ook niet in een 1:1 relatie te vergelijken met de locatiespecifieke criteria. Er is dan ook voor gekozen om voor beide groepen van criteria een voorkeur uit te spreken. In tabel 15 is voor elk van de technieken aan genoemde criteria inhoud gegeven.

Tabel 15. Evaluatie van de saneringstechnieken.

	techniek 1: perslucht-injectie	techniek 2: grondwateronttrekking + volledige zuivering	techniek 3: toepassing van ORC
locatiespecifieke criteria			
verwacht saneringsrendement	verontreiniging verwijderd tot voormalige B-waarde binnen 3 x 0,5 jaar	verontreiniging verwijderd tot voormalige B-waarde binnen 4 jaar	onduidelijk is of een enkele applicatie van ORC leidt tot het te behalen eindresultaat
gevoeligheid voor storingen	kans op verstopping van persluchtfilter + kans op verplaatsen van verontreinigd grondwater	de kans op storingen in het onttrekkings-systeem is gering; wanneer de zuivering goed is ingeregeld, is het risico op storingen ook gering	gering
bedieningsproces	eenvoudig	gecompliceerd; goede controle op zuivering nodig	zeer eenvoudig
belasting rioolwaterzuivering	geen	30 m ³ /uur	geen
kans op overlast voor omgeving (stankklachten)	aanwezig voor omwonenden	afhankelijk van de mate van nazorg die aan de zuivering wordt verleend	geen overlast voor omgeving, wel dient het terrein hersteld te worden door de vele boorgaten
voorzieningen	veel leiding en een persluchtfilters nodig	weinig leidingwerk	geen
vergunningstechnische knelpunten	-	-	-
totale saneringskosten (exclusief B.T.W.)	f 1.650.000,00	f 2.380.000,00	≈ f 950.000,00 (indien meer applicaties nodig zijn lopen de kosten snel op)
locatieoverstijgende criteria			
kennisontwikkeling/innovatie: - algemeen oordeel - verklaring	+/- vaker toegepast	+/- grondwaterextractie is conventionele techniek (-); de zuivering van het grondwater is echter gecompliceerd, maar uitvoerbaar (+)	++ nieuwe techniek; nog niet of weinig in Nederland toegepast

Tabel 15. Evaluatie van de saneringstechnieken (vervolg).

	techniek 4: nitraatinjectie	techniek 5: minimale zuurstofdoserings	techniek 6: grondwateronttrekking, zuivering op benzeen en infiltratie
locatiespecifieke criteria			
verwacht saneringsrendement	verontreiniging verwijderd tot voormalige B-waarde binnen 1,5 jaar	verontreiniging verwijderd tot voormalige B-waarde binnen 3 x 0,5 jaar	verontreiniging verwijderd tot voormalige B-waarde binnen 4 jaar
gevoeligheid voor storingen	kans op verstopping van infiltratiesysteem	geringe kans op verstopping van persluchtfilters	kans op verstopping van infiltratiesysteem + zuivering op benzeen moet (om infiltratie mogelijk te maken) volledig zijn
bedieningsproces	vereist nodige aandacht	eenvoudig	gecompliceerd (zuivering + infiltratie)
belasting rioolwaterzuivering	geen	geen	geen
kans op overlast voor omgeving (stankklachten)	geen (systeem is slechts 9 maanden actief in werking)	afhankelijk van injectie-debiet	gering bij juiste nazorg aan zuivering
voorzieningen	veel infiltratiefilters nodig	veel leidingen en persluchtfilters nodig	veel infiltratiefilters nodig
vergunningstechnische knelpunten	infiltratie van ongezuiverd water strijdig met 'Infiltratiebesluit Bodembescherming'	-	-
totale saneringskosten (exclusief B.T.W.)	f 1.200.000,00	f 1.190.000,00	f 1.930.000,00
locatieoverstijgende criteria			
kennisontwikkeling/innovatie: - algemeen oordeel - verklaring	++ nieuwe techniek; in tegenstelling tot andere locaties lijkt de methode hier wel te werken	+ gezien de resultaten van het laboratoriumonderzoek interessante optie, wordt echter vaker (onbewust) toegepast	+/- conventionele technieken; combinatie maakt systeem gecompliceerd

Opgemerkt wordt dat de geraamde saneringskosten indicatief zijn en slechts zijn berekend om bovenstaande technieken onderling te kunnen vergelijken. De saneringskosten kunnen nader worden gespecificeerd op het moment dat de voorkeurstechiek verder wordt uitgewerkt.

Uit tabel 15 blijkt dat het onttrekken en bovengronds zuiveren van het verontreinigde grondwater (technieken 2 en 6) kostbaar en gecompliceerd is. De kosten worden voor een groot deel bepaald door de saneringsduur (instandhouden van systeem, controle en nazorg).

Persluchtinjectie (techniek 1) biedt geen meerwaarde ten opzichte van minimale zuurstofdoserings (techniek 5). Dit omdat het risico op overlast voor de omgeving bij techniek 1 groter is, het systeem storingsgevoeliger is en sanering volgens deze variant bovendien duurder is.

Het toepassen van ORC in de bodem lijkt vooralsnog de goedkoopste techniek te zijn. Het betreft een (voor Nederland) nog weinig toegepaste techniek. Onduidelijkheid bestaat echter over het saneringsrendement. Omdat de ORC, naar opgave van de leverancier, maar circa 6 maanden actief blijft, moet rekening worden gehouden met nieuwe doseringen. Aangezien het

grootste deel van de kosten (circa 80 %) in de injectie zelf zit, zijn nieuwe doseringen erg kostbaar. Op basis van dit risico wordt van deze techniek afgezien.

Voor de toekomstige sanering van de locatie gaat op basis van de locatiespecifieke criteria de voorkeur uit naar techniek 4 (nitraatinjectie) of techniek 5 (minimale zuurstofdoserings). Ondanks de wat grotere kans op storings bij techniek 4, wordt op basis van de locatieoverstijgende criteria de voorkeur uitgesproken voor toepassing van techniek 4. Wel moet vooraf een praktijkproef worden uitgevoerd om na te gaan of afbraak van benzeen ook daadwerkelijk in het veld optreedt. Met het uitvoeren van een sanering en/of een praktijkproef volgens techniek 4 wordt een belangrijke stap gezet in de kennisontwikkeling en implementatie van de huidige onderzoeksresultaten.

4.7 Mogelijke toepassing van resultaten op overige locaties

Zoals gezegd kunnen de resultaten van de systeemkarakterisatie en het laboratoriumonderzoek in eerste instantie alleen op de projectlocatie zelf worden gebruikt/toegepast. Wel zijn 'werkvoorschriften' opgesteld op basis waarvan de toegepaste methoden op andere locaties kunnen worden herhaald.

Voor de onderzoekslocatie heeft het toevoegen van nitraat of minimale hoeveelheden zuurstof als belangrijk voordeel dat het bodemsysteem zo min mogelijk wordt verstoord. Problemen met stankoverlast en mogelijke verstopping van de bodem worden daarmee voor een groot deel voorkomen. Deze problemen hangen samen met de aanwezigheid van onder meer zwavelwaterstof en ijzer in het grondwater. De saneringstechnieken vormen dan ook een alternatief voor locaties waar sprake is van een anaëroob bodemmilieu. In Nederland betreft dit een groot gedeelte van de westelijke en noordelijke provincies.

De saneringstechnieken kunnen mogelijk ook in de rest van Nederland worden toegepast. Wel zullen conventionele saneringstechnieken in dat geval prijstechnisch eerder concurrerend zijn, doordat bovengrondse (zuiverings)installaties eenvoudiger kunnen worden uitgevoerd. Bij de injectie van nitraat kunnen door het bevoegd gezag, afhankelijk van de grondwaterkwaliteit en de mate van natuurlijke 'consumptie' door de bodem, nadere eisen aan de te injecteren gehalten worden gesteld.

Samenvattend kan worden gesteld dat de nieuwe saneringstechnieken, die naar aanleiding van dit onderzoek als alternatief naar voren zijn gekomen, voldoende toepassingsmogelijkheden hebben in Nederland maar ook daarbuiten. Voor de systeemkarakterisatie is dit draagvlak zelfs nog groter, doordat het ook kan worden toegepast op locaties met een aëroob bodemmilieu.

Voorafgaand aan de mogelijke toepassing moet een praktijkproef worden uitgevoerd. Deze praktijkproef moet aantonen of de vastgestelde afbraak van benzeen ook daadwerkelijk in het veld plaatsvindt. Met het uitvoeren van een dergelijke praktijkproef wordt een belangrijke stap gezet in de verdere kennisontwikkeling en implementatie van de onderzoeksresultaten.

LITERATUUR

- Alvarez, P.J.J., L.A.Cronkrite en C.S. Hunt, 1998.
Use of benzoate to establish reactive buffer zones for enhanced attenuation of BTX migration.
Environmental Science and Technology, 32: 509-515.
- Ball, J.W. en D.K. Nordstrom, 1991.
User's manual for WATEQ4F.
U.S. Geol. Survey, open-file report 91-183.
- Broers, H.P., J. Griffioen en E.A. Buijs, 1994.
Relaties tussen grondwatersamenstelling en sedimentsamenstelling voor 5 putlocaties van het provinciaal grondwaterkwaliteitsmeetnet van Noord-Brabant.
TNO Grondwater en Geo-energie, rapportnummer OS 94-38-A.
- Burland, S.M. en E.A. Edwards, 1999.
Anaerobic benzene biodegradation linked to nitrate reduction.
Applied and Environmental Microbiology 65: 529-533.
- CUR/NOBIS, 1996.
Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107 - Fase 1: Deelresultaat 1: State of the art en toetsing projectplan.
CUR/NOBIS-rapport 95-1-43, Gouda.
- Evangelou, V.P. en Y.L. Zhang, 1995
Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention.
Critical reviews in Environmental Science and Technology 25(2): 141-199.
- Heiningen, W. van, H.H.M. Rijnaarts, A.O. Hansveit, P.I. Van de Leur-Mutzall en J. Griffioen, 1998.
Benzeenaafbraak in een sterk reducerende bodem. Deelrapport 2: labkarakterisatie van natuurlijke en gestimuleerde afbraak.
Rapport NITG TNO.
- Hutchins, S.R., G.W. Sewell, D.A. Kovacs en G.A. Smith, 1991.
Biodegradation of aromatic hydrocarbons by aquifer microorganisms under denitrifying conditions.
Environmental Science and Technology 25: 68-76.
- International Standard ISO 11734, 1996.
Water - Evaluation of the ultimate anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge - Method by measurement of the biogas production.
International Organization for Standardization, Geneva.
- Kooper, W. et al., 1999.
Afwegingsproces saneringsdoelstelling; van techter naar zeef II.
Notitie van Kernteam A.
- Nales, M., B.J. Butler en E.A. Edwards, 1998.
Anaerobic benzene biodegradation: A microcosm survey.
Bioremediation Journal 2: 125-144.
- Nielsen, P.H., H. Bjarnadottir, P.L. Wineter en T.H. Ristensen, 1995.

In situ and laboratory studies on the fate of specific organic compounds in an anaerobic landfill leachate plume, 2. Fate of aromatic and chlorinated aliphatic compounds.
Journal of Contaminant Hydrology 20: 51-66.

Nuck, B.A. en T.W. Federle, 1996.

Batch test for assessing the mineralization of ¹⁴C radiolabeled compounds under realistic anaerobic conditions.

Environmental Science and Technology 30: 3597-3603.

Parkhurst, D.L., 1995.

User's guide to PHREEQC - a computer program for specification, reaction, advective-transport, and inverse geochemical calculations.

U.S. Geological Survey Water Res. Inv. (95)-4227.

Richtlijn 98/83/EG, 1998.

Richtlijn 98/83/EG van de Raad van de Europese Unie van 3 november 1998 betreffende de kwaliteit van voor menselijke consumptie bestemd water.

Verschueren, K., 1983.

Handbook of environmental data on organic chemicals.

New York, Van Nostrand Reinhold Company.

Geraadpleegde literatuur

Edwards, E.A. en D. Grbić-Galić, 1992.

Complete mineralization of benzene by aquifer micro-organisms under strictly anaerobic conditions.

Applied and Environmental Microbiology 58: 2663-2666.

Edwards, E.A., L.E. Wills, M. Reinhard en D. Grbić-Galić, 1992.

Anaerobic degradation of toluene and xylene by aquifer micro-organisms under sulfate-reducing conditions.

Applied and Environmental Microbiology 58: 794-800.

Harwood, C.S. en J. Gibson, 1997.

Shedding light on the anaerobic benzene ring degradation: a process unique to Prokaryotes?

Journal of Bacteriology 179(2): 301-309.

Lovley, D.R., J.D. Coates, J.C. Woodward en E.J.P. Phillips, 1995.

Benzene oxidation coupled to sulphate reduction.

Applied and Environmental Microbiology 61: 953-958.

Lovley, D.R., J.C. Woodward en F.H. Chapelle, 1994.

Stimulated anoxic biodegradation of aromatic hydrocarbons using Fe(III) ligands.

Nature 370: 128-131.

Wilson, L.P. et al., 1997.

Bioremediation of BTEX, naphthalene, and phenantrene in aquifer material using mixed oxygen/nitrate electron acceptor conditions.

EPA.

BIJLAGE A
TEKENINGEN

BIJLAGE B

REDOXKARAKTERISATIE

Werkvoorschrift voor het bepalen van de redoxstatus van de bodem inclusief de bepaling van methaan in grondwater

Probleemstelling

Wanneer een verontreiniging met koolwaterstoffen in het grondwater wordt aangetroffen, kan worden overwogen deze verontreiniging te bestrijden door middel van in situ biodegradatie. In sommige gevallen kan sprake zijn van intrinsieke afbraak. Intrinsieke afbraak treedt op wanneer naast de verontreiniging koolwaterstoffen afbrekende organismen aanwezig zijn en elektronenacceptoren in de vorm van zuurstof, nitraat, driewaardig ijzer en sulfaat. Intrinsieke afbraak treedt op binnen de vlek, waarbij de concentraties aan elektronenacceptor afnemen, totdat de afbraak stopt. In een zone achter het front van de vlek blijft de afbraak doorgaan, waarbij buiten de vlek de genoemde elektronenacceptoren aanwezig zijn.

Wanneer deze elektronenacceptoren niet, of niet meer aanwezig zijn, doordat deze door diverse biologische processen zijn verbruikt, kan het nodig zijn elektronenacceptoren in het betreffende watervoerende pakket te introduceren. De aanwezige microflora breekt daarna de koolwaterstoffen af met behulp van de ingebrachte elektronenacceptoren, maar daarnaast worden ook deeltjes veen of humus, sulfiden, ammonium-stikstof en tweewaardig ijzer geoxideerd. Voor het bepalen van de hoeveelheden in te brengen elektronenacceptoren moet het verbruik van elektronenacceptoren voor de oxidatie van de bodem-eigen componenten worden geschat. De redoxstatus beschrijft de theoretische behoefte aan elektronenacceptor bij de afbraak van verontreiniging en meer in het bijzonder de elektronenacceptor die verbruikt wordt bij de oxidatie van 'bodem-eigen' componenten.

In een vroeg stadium van onderzoek kunnen een aantal parameters (redoxkoppels) in bodem en grondwater worden bepaald, op basis waarvan een schatting van het verbruik van een elektronenacceptor wordt gemaakt. De sommatie van een aantal van deze parameters vormt de redoxstatus van de bodem. In het volgende worden de betreffende parameters en de sommatie ervan behandeld. Mangaan en andere elementen, die vanwege de relatief lage gehalten in bodem en grondwater kwantitatief van weinig invloed zijn op de redoxtoestand, worden buiten beschouwing gelaten.

Te onderzoeken parameters

Redoxpotentiaal, geleidbaarheid en zuurgraad

Na het plaatsen van peilbuizen worden de filters achtereenvolgens schoon- en doorgepompt. Tijdens het doorpompen, dat een aantal weken in beslag kan nemen, worden standaard de zuurgraad en het EGV gemeten. In de betreffende meetcel wordt nu een redoxelektrode toegevoegd. De aanzuigslang wordt tijdens de metingen bij voorkeur op filterdiepte gehangen. Wanneer de meetwaarden min of meer constant zijn, kan het grondwater worden bemonsterd voor de meting van diverse parameters. Het traject van de gemeten redoxpotentialen in een filter moet overeenkomen met de resultaten van hierna te bespreken metingen. In principe geven de redoxpotentiaal en de pH aan welke evenwichten ter plaatse actief zijn.

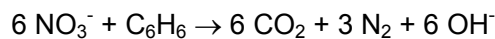
Ammonium-, nitraat-, nitriet- en Kjeldahl-N

Uit de bepaling van ammonium-N kan worden berekend hoeveel zuurstof (potentieel) wordt verbruikt voor de oxidatie van ammonium-N:



De ammonium-N is direct beschikbaar voor afbraak. Bij deze reactie worden per mol ammonium-stikstof 8 equivalenten elektronenacceptor verbruikt. Verder worden per mol ammonium-N 2 equivalenten zuur geproduceerd. Aangenomen wordt dat ammonium-N het best in grondmonsters kan worden bepaald.

Het nitraatgehalte is, wanneer de betreffende micro-organismen aanwezig zijn, een directe maat voor het in grondwater aanwezig oxiderend vermogen voor de oxidatie van diverse koolwaterstoffen, tweewaardig ijzer en sulfiden. Hier wordt als voorbeeld de oxidatie van benzeen gegeven:



Elk mol nitraat-ionen is elektronenacceptor voor 5 equivalenten elektronen. Per mol wordt er één equivalent base geproduceerd.

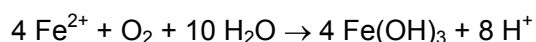
Nitriet moet worden bepaald om na te gaan of omzettingen van stikstof niet onverhoopt uitmonden in de ophoping van nitriet in het grondwater. Nitriet kan sterk remmend werken op de microflora. Nitriet treedt op als intermediair in redoxreacties met stikstof. Kwantitatief speelt het meestal geen belangrijke rol.

Kjeldahl-N is in hoofdzaak organisch gebonden stikstof; het is daardoor veel minder goed beschikbaar voor oxidatie dan ammonium-N. De oxidatie vraagt veel zuurstof, werkt verzurend en verloopt analoog aan de oxidatie van ammonium-N.

Het voorkomen van nitraat geeft aan dat in het grondwater diverse verbindingen kunnen worden geoxideerd of afgebroken (o.a. tweewaardig ijzer, zwavelverbindingen en diverse organische stoffen).

IJzer

Onder normale omstandigheden komt ijzer, opgelost in grondwater, vrijwel alleen in de tweewaardige vorm voor. Ferri-zouten zijn boven pH 5 in het grondwater vrijwel onoplosbaar. Uit de bepaling van ijzer in grondwater (gefiltreerd monster) kan daarom worden berekend hoeveel zuurstof nodig is voor de oxidatie van tweewaardig ijzer. Hier moet het aan het adsorptie complex geadsorbeerde tweewaardig ijzer worden verdisconteerd. Hiervoor bestaat een eenvoudige benadering, gebaseerd op de gehalten Ca, Mg en Fe^{II} in het grondwater en de CEC van de bodem.



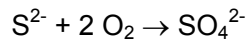
Bij de oxidatie van tweewaardig ijzer wordt een neerslag van amorf driewaardig ijzer(hydr)oxide gevormd en een hoeveelheid zuur.

Andersom vormt driewaardig ijzer in de bodem een deel van het oxiderend vermogen in de bodem. In de grond aanwezig driewaardig ijzer, beschikbaar voor de oxidatie van verontreinigingen is aanwezig als amorfe ijzeroxiden (roest). Amorfe ijzerhydroxiden worden bepaald in een

hydroxylamine-extract. Wanneer de bodem veel sulfiden bevat, kunnen met deze bepaling ook ijzersulfiden worden meebepaald.

Sulfaat en sulfiden

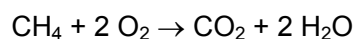
In een sterk gereduceerde bodem is zwavel aanwezig in de vorm van sulfiden en moleculaire zwavel. Sulfiden zijn in de bodem slecht oplosbaar en komen in hoofdzaak voor in onopgeloste vorm als ijzersulfiden. Sulfiden worden geoxideerd met zuurstof, nitraat of Fe^{III} als elektronen-acceptor.



Per mol sulfide worden 8 elektron equivalenten verbruikt. Sulfaat in de bodem kan in principe dienen als elektronenacceptor bij de oxidatie van diverse verontreinigingen. De energieopbrengst is echter minder dan bij zuurstof, nitraat en ferri-ionen.

Methaan en koolzuurgas

Methaan komt in de bodem vrij bij de anaërobe afbraak van organische stof (veendeeltjes). Omdat het gasvormig is hoeft het niet per se afkomstig te zijn uit de bodemlaag waarop het onderzoek zich richt. Methaan wordt geoxideerd met diverse elektronenacceptoren. Wanneer de verontreinigingen die moeten worden aangepakt zich in of nabij een laag bevinden waarin methaan duidelijk aanwezig is, moet de aanwezigheid worden verdisconteerd in de hoeveelheden elektronenacceptor die in het pakket worden gebracht.



Per mol methaan worden voor de volledige oxidatie 8 elektron equivalenten verbruikt. Anderzijds kan ook koolzuurgas in een anaëroob milieu fungeren als elektronenacceptor, bijvoorbeeld bij de anaërobe omzetting van vetzuren. Methaan wordt onderzocht door de bemonstering van grondwater op de diepte, waarop de processen zich afspelen. Bemonstering moet gebeuren met een monstervat dat in de peilbuis wordt afgelaten en op diepte wordt geopend en weer gesloten.

Organische stof (humus)

De aanwezigheid van lage gehalten organische stof in de bodem (enkele tienden van procenten), ook in watervoerende pakketten, maken dat de bodem grijs, blauwgrijs of bij hogere gehalten organische stof, zwart van kleur is, samenhangend met de aanwezigheid van tweewaardig ijzer en sulfiden op het bodemskelet.

Sporen zuurstof en nitraat, en bij hogere gehalten organische stof ook sulfaat, worden bij de oxidatie van organische stof verbruikt. Het is duidelijk dat deze organische stof ook mede bepalend is voor het succes van in situ biodegradatie. De effectiviteit van het toedienen van elektronen-acceptoren wordt negatief beïnvloed. De mate waarin dit het geval is kan moeilijk chemisch worden bepaald.

Humus, zoals in teelaarde, veen en andere organische materialen, wordt in een volledig aëroob milieu langzaam geoxideerd. Deze oxidatie is in veel gevallen afhankelijk van pH, zuurstofgehalte, N-gehalte van de organische stof, temperatuur en ook van de 'ouderdom' van het materiaal.

De oxidatie van organisch materiaal in een bouwvoor kan worden beschreven als een eerste-orde reactie met een constante van circa 0,02 tot 0,05 per jaar. Het materiaal in een watervoerend pakket is aanzienlijk ouder dan in een bouwvoor en bevat vermoedelijk minder N. De afbraakconstante van dit materiaal in grondwatercondities zou daarom nog zeer veel lager kun-

nen zijn. Het lijkt een veilige aanname te rekenen met een afbraak van de organische stof in watervoerende pakketten van 1 %.

Wanneer de biologische afbraak van verontreinigingen in 1 jaar wordt gerealiseerd, moet voor het verbruik van elektronenacceptoren rekening worden gehouden met de organische stof in de bodem die een (groot) deel van de toegediende elektronenacceptor verbruikt. Aangenomen wordt dat de organische stof de formule $<CH_2O>$ heeft. De oxidatie van organisch gebonden N wordt verwaarloosd.

Bufferend vermogen

Doordat bij de oxidatie van verschillende componenten zuur vrijkomt, is het van belang tevens het zuurbufferend vermogen van de grond te onderzoeken. Dit kan in de vorm van een titratie met zoutzuur, bijvoorbeeld tot pH 5. Omdat de zuur-base reacties in de bodem deels zeer langzaam verlopen, moet deze titratie ook langzaam worden uitgevoerd, bijvoorbeeld in vijf dagen.

Reducerend vermogen van de bodem

Het totale reducerende vermogen van bodem (en grondwater) wordt voorgesteld door de volgende som:

$$R = N + Fe^{II} + S + C + CH$$

waarin:

- R is het reducerend vermogen (of O-behoefte) in equivalenten per liter bodem;
- N is ammonium-N;
- Fe^{II} is tweewaardig ijzer, in grondwater en aan het adsorptiecomplex;
- S zijn sulfiden;
- C is organisch koolstof in de bodem;
- CH zijn koolwaterstoffen (verontreinigingen en methaan).

Alle parameters zijn uitgedrukt als milli-equivalenten zuurstof benodigd voor de oxidatie.

Wanneer wordt uitgegaan van nitraat als elektronenacceptor (oxidator) wordt ammonium-N in de sommatie niet meegenomen. Wanneer nitraat of driewaardig ijzer in de bodem aanwezig is, kunnen deze verbindingen meestal op het reducerend vermogen in mindering worden gebracht.

In het volgende is aangegeven hoeveel elektronenacceptor theoretisch zou moeten worden toegediend aan 1 m^3 bodem om de oxidatie van bodem-eigen stoffen te bewerkstelligen, uitgaande van 0,5 % organische stof, 14 mg/l bodem NH_4^+N , 28 mg/l bodem Fe^{II} , 32 mg/l bodem sulfiden en 8 mg/l bodem aan methaan.

1 m^3 grond weegt 1.600 kg met daarin 0,5 % organische stof, of 8 kg. Volgens de hiervoor genoemde bruto formule is dit 267 mol organische stof. Voor de oxidatie van deze organische stof tot koolzuurgas is per mol 2 mol O nodig. Dit komt neer op een zuurstofbehoefte van 8.533 gram.

Voor de ammonium-N in de bodem worden bij oxidatie tot nitraat een aantal equivalenten elektronen overgedragen overeenkomend met een hoeveelheid zuurstof:

$$[NH_4-N (\text{gram}/\text{m}^3) : 14] \cdot 8 (\text{el.eq.}/\text{mol N}) \cdot 16 (\text{gram}/\text{mol O}) : 2$$

Bij een gehalte ammonium-N van 14 gram/ m^3 bodem komt dit overeen met een O-behoefte van 64 gram per m^3 . Wanneer voor nitraat of sulfaat als elektronenacceptor wordt gekozen, treedt de nitrificatiereactie overigens maar ten dele, of helemaal niet op.

Voor het tweewaardige ijzer in de bodem worden bij oxidatie tot driewaardig ijzer een aantal equivalenten elektronen overgedragen overeenkomend met een hoeveelheid zuurstof:

$$[\text{Fe}^{\text{II}} (\text{gram}/\text{m}^3) : 56] \cdot 1 (\text{el.eq.}/\text{mol Fe}^{\text{II}}) \cdot 16 (\text{gram}/\text{mol O}) : 2$$

Bij een gehalte tweewaardig ijzer van 28 gram/m³ bodem komt dit overeen met een O-behoefte van 4 gram O. De reactie verloopt snel, zowel met zuurstof als met nitraat.

Voor sulfiden in de bodem worden bij oxidatie tot sulfaat een aantal equivalenten elektronen overgedragen overeenkomend met een hoeveelheid zuurstof:

$$[\text{S}^{2-} (\text{gram}/\text{m}^3) : 32] \cdot 8 (\text{el.eq.}/\text{mol S}^{2-}) \cdot 16 (\text{gram}/\text{mol O}) : 2$$

Bij een gehalte sulfiden van 32 gram per m³ bodem komt dit overeen met een O-behoefte van 64 gram.

Voor methaan in de bodem worden bij oxidatie tot CO₂ een aantal equivalenten elektronen overgedragen overeenkomend met een hoeveelheid zuurstof:

$$[\text{CH}_4 (\text{gram}/\text{m}^3) : 16] \cdot 8 (\text{el.eq.}/\text{mol CH}_4) \cdot 16 (\text{gram}/\text{mol O}) : 2$$

Bij een gehalte methaan van 8 gram/m³ bodem komt dit overeen met 32 gram O.

Het totale reducerende vermogen bedraagt in het getallenvoorbeeld:

$$R = \text{N} + \text{Fe}^{\text{II}} + \text{S} + \text{C} + \text{CH}$$

$$R + 8 + 0,5 + 8 + 1068 + 4 = 1.088,5 \text{ equivalenten}/\text{m}^3$$

of 8.708 gram zuurstof (circa 6.000 liter)

In het getallenvoorbeeld wordt het leeuwendeel van het reducerend vermogen ingenomen door organische stof (humus). Er is echter een groot verschil in de reactiviteit van de diverse componenten. Van opgeloste componenten wordt een relatief snelle reactie verwacht (Fe^{II}); van de organische stof in een watervoerend pakket wordt in een periode van een jaar door gestimuleerde afbraak naar schatting slechts 1% afgebroken:

$$R^{(1 \text{ jaar})} = \text{N} + \text{Fe}^{\text{II}} + \text{S} + 0,01 \text{ C} + \text{CH} = 8 + 0,5 + 8 + 10,68 + 4 = 31,18 \text{ equivalenten}/\text{m}^3$$

Dit betekent uitgedrukt in zuurstof 249 gram/m³ grond en in nitraat 387 gram/m³ grond.

De berekende hoeveelheid reducerend vermogen kan worden gebruikt voor de dimensionering van laboratoriumonderzoek. Tevens kan een inschatting worden gemaakt van de haalbaarheid van sanerende maatregelen.

In het getallenvoorbeeld moet er per m³ grond, ongeacht de verontreinigingen, effectief circa 175 liter O₂ in de bodem worden gebracht.

De hoeveelheid die voor de afbraak van verontreiniging matig is, moet nog worden bijgeteld. Het aanbrengen ineens van de benodigde hoeveelheid nitraat (387 gram/m³) of in grondwater (ruim 1 gram per liter) zou beleidsmatig problemen kunnen opleveren. In ieder geval zou sanering met

dergelijke nitraatgehalten betekenen dat een belangrijk deel van het in de bodem gebrachte stikstof weer zou moeten worden verwijderd door grondwateronttrekking.

In een watervoerend pakket met het hiervóór geschetste reducerend vermogen moet met laboratoriumexperimenten worden onderzocht hoeveel elektronenacceptor tijdens de afbraak van de verontreiniging wordt verbruikt.

De situatie op het terrein Flebo

Voor de meest verontreinigde laag op het terrein Flebo is, op basis van analyseresultaten, gerekend met het volgende reducerend vermogen:

- 952 gram elementaire koolstof per m³ bodem, overeenkomend met in totaal 317 elektron equivalenten;
- ijzer, opgelost en uitwisselbaar, in totaal 0,82 elektron equivalenten per m³ bodem;
- sulfiden, in grondwater, 0,945 elektron equivalenten per m³ bodem;
- methaan, in grondwater, 0,63 elektron equivalenten per m³ bodem;
- ammonium-N, in grondwater, 2,3 elektron equivalenten;
- benzeen en andere vluchtige koolwaterstoffen (400 µg/liter grondwater), 0,037 elektron equivalenten.

In de gegeven situatie is de organische stof in de bodem verreweg de grootste elektronendonor. De nauwkeurigheid, waarmee kan worden geschat welk deel van de organische stof door zuurstof, nitraat of sulfaat zal worden geoxideerd, is zo gering, dat de overige parameters nauwelijks relevantie hebben. Voor het verdere laboratoriumonderzoek is aangegeven dat 200 mg/dm³ bodem aan nitraat, ofwel 16 elektron equivalenten per m³ bodem voldoende zou moeten zijn. In het laboratoriumonderzoek is de behoefte aan elektronenacceptor voor de afbraak van benzeen in de gegeven situatie verder gepreciseerd. Inmiddels is gebleken dat in het laboratorium volledige afbraak van benzeen kan worden gerealiseerd met 50 mg/dm³ bodem of minder.

BIJLAGE C

AANVULLENDE TABELLEN VOOR KARAKTERISATIE VAN DE LOCATIE

Tabel C1. Redoxpotentiaal en zuurgraad in het grondwater binnen en buiten de vlek en in de ondergrond.

	binnen de vlek (7 - 15 m-mv)	buiten de vlek (7 - 15 m-mv)	binnen en buiten de vlek (21 - 22 m-mv)
Eh (gem. en bereik)	-121 (-6/-295)	+11 (-43/+82)	-107 (-62/-174)
Eh (gem. en bereik)	7,1 (6,0/9,1)	5,8 (5,5/7,0)	6,7 (6,2/7,3)

Tabel C2. Gemiddelde concentraties in het grondwater (met minima en maxima) van de redoxparameters (in mg/l tenzij anders aangegeven) op verschillende diepten.

diepte (m-mv)	ni-traat	ammonium	sulfaat	sulfide	ijzer	bicarbonaat	methaan	CZV	redoxpotentiaal (mV)	pH	Ec (µS/cm)
7 - 8	0,148	12,93	139	9,45	3,13	648	4,2	114,	-175	7,4	633
min	0,005	6,8	47	5,27	1,2	493	0,84	6	-213	6,5	440
max	0,35	17	210	15,6	4,6	761	6,9	80	-111	8,6	800
								162			
14 - 15	0,209	13,1	82,6	0,52	28,6	273	7,23	73,2	-50,3	6,4	501
min	0,089	5,5	55	0,22	12	171	1,9	60	-66	6,0	415
max	0,27	24	130	1,08	46	415	14	91	-57	6,7	660
21 - 22	0,166	6,1	104,6	0,11	24	478	15	47,6	-67,3	6,6	543
min	0,05	5,5	24	0	20	376	12	45	-78	6,6	435
max	0,27	7	180	0,18	29	595	17	52	-60	6,7	655

Tabel C2. (vervolg).

diepte (m-mv)	BZV	calcium	magnesium	chloride	benzeen (µg/l)	BTEX-totaal (µg/l)	overige verontreinigingen (µg/l)
7 - 8	14	61	4,06	38	75,6	85,5	273,5
min	5	11	1,2	21	1,9	2,7	78,4
max	24	130	8,3	59	222	236,2	643,6
14 - 15	2,67	39,6	9,4	125	14,6	22,4	59
min	1	31	5,1	59	3,6	9,9	21,8
max	4	45	16	220	34	34,6	126,6
21 - 22	1,67	105,3	5,9	82,3	1,75	6,6	54,1
min	1	83	4,4	47	0,5	1,2	1,7
max	3	140	8	140	3,5	14,6	154,9

Tabel C3. Concentraties van de verschillende parameters (mg/l) in het grondwater ter plaatse van de deepwells.

deepwell en diepte (m-mv)	nitraat	ammonium	sulfaat	sulfide	ijzer	bicarbonaat	methaan	CZV	redoxpotentiaal (mV)	pH	Ec (µS/cm)
A (6 - 20)	0,093	27	150	39,55	1,6	67,5	11	365	-245	6,0	600
1 (5 - 15)	1,4	7,6	73	< 0,1	1,4	439	1,2	67	71	6,4	545
2 (5 - 15)	0,4	8,7	88	6,65	5	185	3,5	118	-52	5,8	380

Tabel C3. (vervolg).

diepte (m-mv)	BZV	calcium	magnesium	chloride	benzeen (µg/l)	BTEX-totaal (µg/l)	overige verontreinigingen (µg/l)
A (6 - 20)	52	50	7,1	85	207	211	67,4
1 (5 - 15)	< 1	130	17	83	2,8	8,9	1,7
2 (5 - 15)	6	35	15	47	3,5	14,6	51,8

Tabel C4. Concentraties van de verschillende parameters (mg/l) in het grondwater bovenstrooms van de vlek.

minifilter en diepte (m-mv)	ni-traat	ammonium	sulfaat	sulfide	ijzer	bicarbonaat	methaan	CZ V	redoxpotentiaal (mV)	pH	Ec (µS/cm)
702 (11 - 12)	0,22	10	18	0,82	19	46,3	0,37	82	82	5,6	600
703 (13 - 14)	0,35	10	11	0,47	38	70,4	0,82	46	35	5,8	545

Tabel C4. (vervolg).

minifilter en diepte (m-mv)	BZV	calcium	magnesium	chloride	benzeen (µg/l)	BTEX-totaal (µg/l)	overige verontreinigingen (µg/l)
702 (11 - 12)	4	28	6,4	240	0,3	0,9	21,9
703 (13 - 14)	5	20	8,8	140	0,2	0,8	23,6

Tabel C5. Gemiddelde gehalten (mg/kg d.s.) van de onderzochte parameters op verschillende diepten in de grond.

monsterdiepte (m-mv)	totaal C	org. C	calciet	totaal S	CEC (cmol/kg)	Fe (als amorf ijzeroxide)	Mn (als amorf mangaanoxide)	Al (als amorf aluminiumoxide)
7,3 - 7,7	1133	595	bd	107,9	2,1	56,8	1,75	175
min	555,4	288,4		67,4	1,7	36,5	0	117
max	1.449,8	811,4		138,4	2,7	76,5	3,65	256
14,6 - 15	920	662	bd	72,4	1,9	420,8	10,5	128
min	786,1	483,6		52,6	1,5	183	2,7	108,5
max	1.006,6	870,4		96	2,3	890,5	25	168,5
21 - 22	3.483	981	18.000	1.113	2,7	1.494	84,8	189
min	1.567,1	505,8	5.000	192,9	1,6	459	21,5	350,5
max	6.732,4	1.537,7	40.000	2.794,9	3,4	2.704	167	567,5

bd: beneden detectielimiet 1 mg/kg d.s.

BIJLAGE D

EXPERIMENTELE PROCEDURE VOOR MICRO-OXYMAX EXPERIMENTEN

Het micro-oxymax experiment voor de Flebo-locatie is uitgevoerd met het Flebo B 103 monster. Van het monster is ongeveer 15 gram in reactievaatjes gedaan. Het reactievaatje wordt tot 50 ml aangevuld met leidingwater om een beter contact tussen de zuurstof en het monster te verkrijgen. Het reactievaatje is afgesloten en aangesloten op de micro-oxymax, waarna de beluchting is gestart. Na afloop van het experiment is de indamprest bepaald. Hiervoor is de grond uit het reactievaatje bij 110 °C gedroogd tot een constante temperatuur wordt bereikt.

Het reactievaatje is opgenomen in een gesloten circuit samen met een zuurstofmonitor, een kooldioxidemonitor en een kanaalwisselaar. Het zuurstof- en kooldioxidegehalte wordt gemeten door de lucht van de headspace door beide monitoren te pompen. Op vooraf in te stellen vaste tijden wisselt de kanaalwisselaar van reactievaatje en start een nieuwe meting, waarbij dus de gehele headspace van het reactievaatje is ververs. Nadat alle monsters zijn doorgemeten, start de cyclus opnieuw. Het verschil tussen twee opeenvolgende metingen is het zuurstofverbruik en de kooldioxideproductie als gevolg van beluchting van het monster.

Om inzicht te verkrijgen in het mogelijke effect van kalk op de kooldioxideproductie tijdens het experiment is een deel van het monster ontkalkt met zoutzuur. Na de behandeling met een 1 molair zoutzuuroplossing is het monster driemaal gespoeld met gedemineraliseerd water. Zowel het onbehandelde als het ontkalkte monster zijn voor het experiment gebruikt. Beide monsters zijn in duplo ingezet. Naast de reactievaten met monster en leidingwater zijn er tevens twee reactievaten op de micro-oxymax aangesloten met alleen leidingwater. Deze dienen als blanco bepaling voor het zuurstofverbruik en de kooldioxideproductie. De sedimentmonsters zijn hier na afloop van het experiment voor gecorrigeerd. De incubatietijd van de monsters heeft 1 maand bedragen.

Na afloop van het experiment is de waterfase geanalyseerd op hoofdelementen (Na, Mg, K, Ca, Mn en Fe), anionen (Cl, F, NO₃, PO₄, en SO₄), pH en alkaliniteit (HCO₃ + CO₃-concentratie). Deze gegevens moeten extra inzicht verschaffen in de (oxidatie)processen die tijdens het experiment hebben plaatsgevonden.

BIJLAGE E

EXPERIMENTELE PROCEDURE VOOR ¹⁴C-BATCHINCUBATIES

De gevolgde methode is een relatief eenvoudige methode, waarmee incubaties met ¹⁴C-gelabeld benzeen worden verricht van een mengsel van grond en grondwater. De incubaties worden verricht in een gesloten fles onder anaërobe condities met meting van ¹⁴CO₂ en de radioactiviteit van de waterfase. De methode is deels gebaseerd op de methode volgens Hutchins et al. [1991] en ervaring met anaërobe biodegradatietests volgens de Internationale Standaard ISO 11734 [1996].

Voor de incubaties worden 160 ml glazen serumflessen gebruikt, die afgesloten zijn met een septum en een aluminium dop. In de flessen wordt 60 tot 80 g vochtige grond gebracht en de flessen zijn verder volledig afgevuld met circa 130 ml grondwater. Als redoxindicator wordt resorcinol gebruikt dat van lichtrood in de aanwezigheid van zuurstof naar kleurloos verandert onder anaërobe omstandigheden. Alle experimentele handelingen worden verricht in een handschoenenkast, die met stikstofgas is gevuld. De flessen worden omgekeerd geïncubeerd bij 14 °C.

Het ¹⁴C-gelabelde benzeen wordt toegevoegd door 200 µl te injecteren door het septum met een gasdichte spuit. De totale hoeveelheid toegevoegd ¹⁴C-benzeen is ongeveer 0,05 µg, wat correspondeert met een concentratie van 0,3 µg/l. De initiële ¹⁴C-activiteit wordt bepaald door eenzelfde hoeveelheid te injecteren in een scintillatievloeistof (Ultima Gold) en de radioactiviteit te bepalen met een vloeistofscintillatieteller. Het ¹⁴C-gelabelde benzeen is bijvoorbeeld benzene-UL-14C van Sigma Chemicals. De verkregen hoeveelheid was 1 mCi met een specifieke activiteit van 2,2 gigabecquerel/mmol benzeen. Een stockoplossing wordt aangemaakt door ¹⁴C-benzeen met een gasdichte spuit te injecteren in een 5 ml N₂-gespoelde ultrapure wateroplossing.

De metingen worden in duplo verricht door middel van opofferingsexperimenten: voor elke meting in de tijd zijn twee flessen beschikbaar waaruit wordt bemonsterd. De bemonsterde flessen worden na de monsternamen niet verder geïncubeerd. Voor de monsternamen wordt de fles eenmaal geschud alvorens deze wordt neergezet om het vaste materiaal te laten bezinken. Een monster van 1 ml wordt genomen met een spuit door het septum heen en dit monster wordt onmiddellijk geïnjecteerd in de scintillatievloeistof. Vervolgens wordt de fles geopend en wordt met een pipet een monster van 10 ml genomen. Dit monster wordt in een biometerfles gedaan, waarin zich een KOH-oplossing bevindt, als sorbent voor CO₂. Een HCl-oplossing wordt aan het watermonster toegevoegd tot een pH kleiner dan 2. Hierna blijft de biometerfles geruime tijd staan om het CO₂ uit het watermonster te laten ontsnappen, dat zich weer bindt in de KOH-oplossing. De activiteit van de KOH-oplossing wordt vervolgens bepaald door middel van vloeistofscintillatietelling. De actuele hoeveelheid CO₂ wordt gecontroleerd door BaCl₂ aan een submonster van de KOH-oplossing toe te voegen, zodat BaCO₃ neerslaat. Het BaCO₃-neerslag wordt afgecentrifugeerd, waarna de radioactiviteit van het neerslag wordt bepaald. De laatste meting bevestigt de meting volgens de eerste methode.

BIJLAGE F

EXPERIMENTELE PROCEDURE VOOR UITGEBREIDE BATCHEXPERIMENTEN

De batchexperimenten zijn uitgevoerd met monsters van de Flebo-locatie. Er is gebruik gemaakt van één type grond en grondwater. Het betreft anaërobe batchexperimenten, waarin de afbraak van BTEX-componenten is bestudeerd met en zonder toevoeging van elektronenacceptoren. De geteste condities zijn weergegeven in het deelrapport 'Labkarakterisatie van natuurlijke gestimuleerde afbraak'. Ter controle zijn eveneens steriele batchexperimenten uitgevoerd. Naast een normale steriele controle (geautoclaveerd) is ook een chemische steriele controle met azide meegenomen. De achtergrond was dat bij de ontwikkeling van de methode is gebleken dat bij onzorgvuldig handelen de normale steriele controles kunnen gaan lekken, waardoor zuurstof en micro-organismen alsnog in de batches kunnen komen en biologische activiteit (afbraak van benzeen) veroorzaken.

De bemonsterde grond en het grondwater van de Flebo-locatie, zoals aangeleverd door NITG TNO, is anaëroob (onder N_2 doorborrelen) opgeslagen. Er zijn batchexperimenten ingezet met deze grond en dit grondwater. Dit is gedaan door de grond en het grondwater in een anaërobe kast over te brengen in glazen penicillineflesjes met een volume van 120 ml. Deze anaërobe kast is geflushed met stikstof, waaraan ongeveer 1 % koolstofdioxide is toegevoegd. Dit is gedaan om de pH in de batchflesjes op ongeveer 7 te houden. Aan de flesjes is met een balans 30,0 gram grond (op basis van nat gewicht) toegevoegd en vervolgens 90 ml grondwater toegevoegd. Dit grondwater is verdeeld in 6 delen, waaraan in verschillende concentraties sulfaat of nitraat is toegevoegd, teneinde verschillende condities in de batchflesjes te creëren. Het sulfaat en nitraat is in afgewogen hoeveelheden als natriumzout toegevoegd. Op dezelfde wijze zijn twee steriele controles ingezet. Beiden zijn gesteriliseerd (driemaal 1 uur bij 121 °C) en aan één is NaN_3 toegevoegd in een concentratie van 0,1 %. Na het steriliseren zijn deze batchflesjes doorborreld met stikstof/kooldioxide dat gefilterd is over 0,22 μm filters om de flesjes steriel te houden. De batchflesjes zijn afgesloten met een 1 cm dikke Viton-stop. Door de Viton-stop is 500 $\mu g/l$ van een 44 mg/l benzeenoplossing aan de batches toegevoegd, zodat de benzeenconcentratie is verhoogd met 200 $\mu g/l$. Alle condities zijn in drievoud ingezet en bemonsterd.

De in hoofdstuk 3 opgegeven concentraties zijn gebaseerd op de toegevoegde hoeveelheden. Aangezien het grondwater van nature al 120 mg/l sulfaat en soms enkele mg/l nitraat bevat, zijn de concentraties, daar waar nul gewenst is, dus gelijk aan de concentraties in het grondwater. Dit geldt ook voor benzeen. In het water is op het moment van toevoegen ongeveer 50 à 60 $\mu g/l$ benzeen aanwezig, waardoor de uiteindelijke concentraties in de batches op ongeveer 250 $\mu g/l$ uitkomt. Dit geldt niet voor de steriele controle, aangezien de benzeen die al aanwezig is bij het steriliseren uit het water is verdreven. Hierdoor is bij de steriele controle wel de beoogde concentratie gehaald. Op $t = 2$ dagen is aan de batches 10 en 11 met een gasdichte spuit (Hamilton, Bonaduz Zwitserland) 0,73 ml lucht toegevoegd door de stop. Dit komt overeen met een hoeveelheid van circa 0,2 mg zuurstof, die (bij momentaan oplossen direct na toevoeging) weer overeenkomt met een zuurstofconcentratie van circa 2 mg/l in de vloeistoffase. Dit is herhaald op dag 17 en dag 91. Tevens is op dag 28 opnieuw de benzeenconcentratie naar 200 $\mu g/l$ gebracht en op dag 76 naar 1.000 $\mu g/l$. De batchflesjes zijn gedurende het hele experiment (125 dagen) statisch bij 12 °C geïncubeerd.

De batchflesjes zijn na de toevoeging van benzeen en eventueel zuurstof gemengd, waarna met een glazen 1ml spuit (SGE, Bester Amstelveen) 0,5 ml is bemonsterd. Dit is toegevoegd aan 0,5 ml water in de flesjes, waarin de benzeenanalyse is uitgevoerd. Na de bepaling van de benzeenconcentratie is hetzelfde watermonster gebruikt voor de analyse van nitraat en sulfaat,

eventueel na verdere verdunning. De batchflesjes zijn gedurende het hele experiment met stikstof op overdruk gehouden door bij de monsternamen stikstofdruk aan te brengen. Dit is gedaan om inlekkers van zuurstof door het ontstaan van onderdruk te vermijden. In de eerste maand zijn alle batchflesjes wekelijks bemonsterd. Na de eerste maand zijn alleen de batchflesjes waaraan zuurstof is toegevoegd en de steriele controle wekelijks bemonsterd. De rest van de batchflesjes is verder maandelijks bemonsterd.

Analysemethoden

Benzeen is geanalyseerd op een Varian star 3600 CX gaschromatograaf (Varian chromatography systems, Walnut Creek USA), met hieraan gekoppeld een Varian 8200 CX autosampler, aangepast voor solid phase micro extraction (SPME), die is aangestuurd met behulp van de software Varian star 8200 control voor SPME. Een voorbeeld van een gaschromatogram is te zien in figuur 31 van bijlage H. Deze techniek is gebaseerd op de evenwichtinstelling van componenten tussen de waterfase en een fused silica fiber die gecoat is met een film die in staat is componenten vast te houden. De fiber wordt gedurende een van tevoren vastgestelde tijd (de minimale tijd die noodzakelijk is om de evenwichtinstelling te bereiken) in de vloeistoffase van het te analyseren monster gestoken. Na de evenwichtinstelling wordt de fiber uit het monster getrokken en in de injector van de gaschromatograaf gestoken. Deze injector is zodanig heet dat de componenten desorberen van de fiber en aldus op de kolom terecht komen. Met behulp van deze techniek is het mogelijk om in relatief kleine monsters (1 ml, minder is ook mogelijk) benzeenconcentraties van 5 tot 1.000 µg/l te bepalen (zonder daarbij water te hoeven injecteren, wat diverse nadelen kan geven).

De fiber, die voor deze experimenten is gebruikt, is een 85 µm polyacrylate coating (Supelco, Bellefonte USA). Deze fiber is gekozen vanwege zijn hoge opbrengst en zijn lage bleeding. De kolom, die voor de scheiding zorgt, is een Stabilwax DB (Restek, USA) van 30 m lengte met een interne diameter van 0,32 mm en een filmdikte van 1,0 µm. De flow van het dragergas (Helium) bedraagt 6,0 ml/min. Het temperatuurprogramma van de gaschromatograaf ziet er als volgt uit: eerst 3 minuten 50 °C, vervolgens loopt de temperatuur met een snelheid van 5 °C per minuut op naar 100 °C waar de temperatuur gedurende 3 minuten blijft, alvorens de gaschromatograaf afkoelt voor de volgende run. Als detector is een foto-ionisatiedetector (PID) gebruikt, waarvan de intensiteit is ingesteld op stand 5. De temperatuur van de PID bedraagt 200 °C. De retentietijd van benzeen is bij deze condities 7,5 minuten. De data acquisitie en verwerking is uitgevoerd met het computerprogramma Maestro, versie 2.4 (Chrompack BV, Middelburg NL).

Anionen zijn geanalyseerd op een Dionex DX-100 ionchromatograaf met hieraan gekoppeld een Marathon autosampler, die 100 µl injecteert. De kolom is een Dionex AS9-SC 4 mm en de flow is 2 ml per minuut. Als eluens is een carbonaatbuffer (1,8 mM Na₂CO₃/1,7 mM NaHCO₃) gebruikt. Als detectie is gebruik gemaakt van de geleidbaarheidsmeting. De range, waarop het apparaat is ingesteld, is 10 µS. Het meetbereik bij deze instellingen is voor nitraat 0 tot 15 mg/l en voor sulfaat 0 tot 25 mg/l. De retentietijd is 1,8 minuten voor nitraat en 3,0 minuten voor sulfaat. De data acquisitie en verwerking is gedaan met het computerprogramma Maestro, versie 2.4 (Chrompack BV, Middelburg NL).

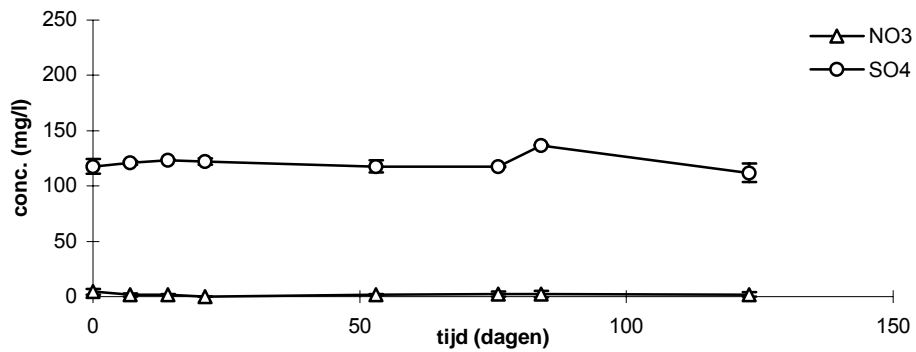
Voor de *zuurstof*analyse is met een glazen 25 µl spuit (Hamilton, Bonaduz Zwitserland) 10 µl bemonsterd uit de headspace van de batchflesjes, wat vervolgens is geïnjecteerd op een Varian 3700 gaschromatograaf. De kolom, die zorgt voor de scheiding van zuurstof en stikstof, is een CarboPlot P7 kolom van 25 m met een interne diameter van 0,53 mm en een filmdikte van 25 µm. De flow van het dragergas (Helium) bedraagt 10 ml per minuut. De temperatuur van de injector is 40 °C, evenals de temperatuur van de kolom, aangezien het een isotherme analyse betreft. Als detector is een temperatuurgeleidbaarheidsdetector (TCD) gebruikt met een temperatuur van 80 °C en een filament temperatuur van 170 °C. De data acquisitie en verwerking is uit-

gevoerd met het computerprogramma Mosaic (Chrompack BV, Middelburg NL). De retentietijd van zuurstof is bij deze instellingen 1,9 minuten en van stikstof 2,1 minuten.

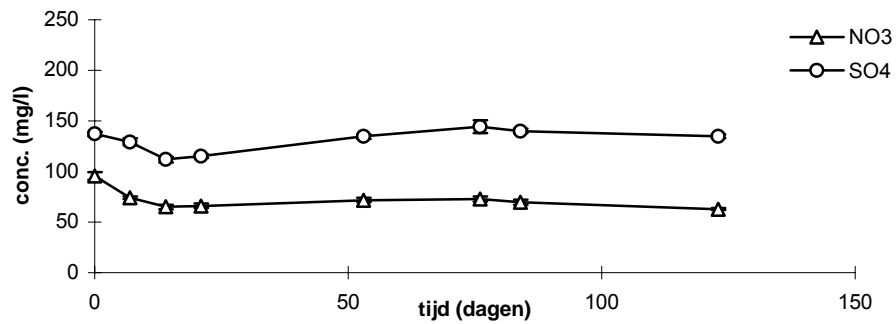
Om aan te tonen dat in diverse batchflesjes methanogene condities heersen, is eenmalig kwalitatief *methaan* geanalyseerd. Dit is gedaan door met een 100 µl spuit (Hamilton, Bonaduz Zwitserland) 100 µl uit de headspace van de batchflesjes te nemen en dit direct te injecteren op een Chrompack CP 9001 gaschromatograaf. Als kolom is een Poraplot Q kolom (Chrompack BV, Middelburg NL) van 25 m gebruikt met een interne diameter van 0,32 mm en een filmdikte van 5 µm. De flow van het dragergas (Helium) bedraagt 2,4 ml per minuut. De temperatuur van de injector is 250 °C en de temperatuur van de vlam-ionisatiedetector (FID) is 275 °C. De retentietijd van methaan is 2,6 minuten. Als data acquisitie en verwerking is gebruik gemaakt van het computerprogramma Maestro, versie 2.4 (Chrompack BV, Middelburg NL).

Aanvullende figuren behorende bij de uitgebreide batchexperimenten

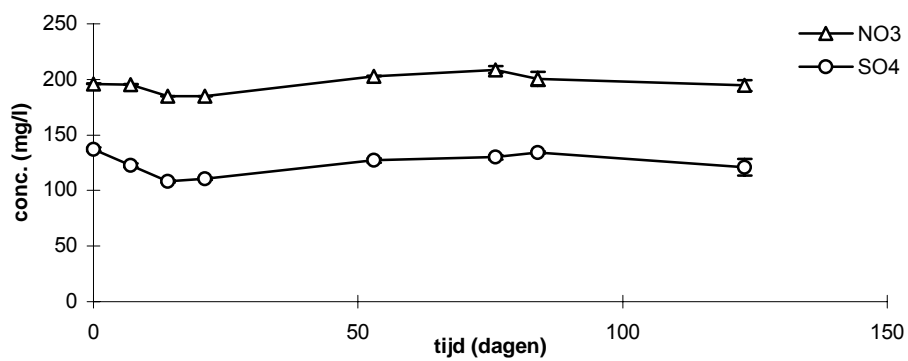
nitraat en sulfaat verloop blanco



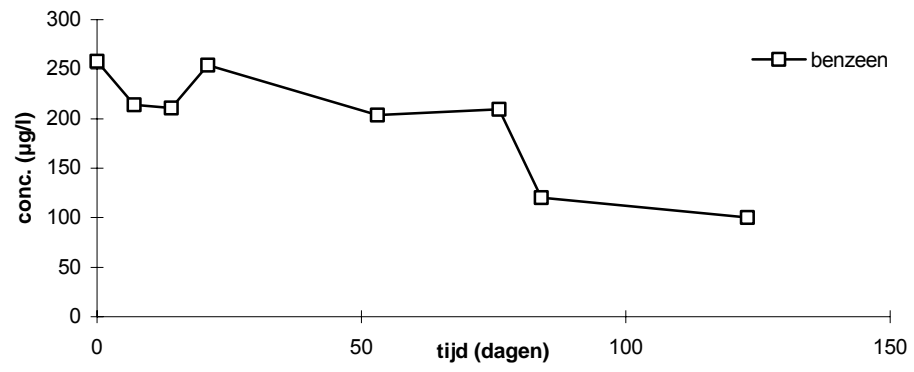
nitraat en sulfaat verloop batch nitraat "midden"



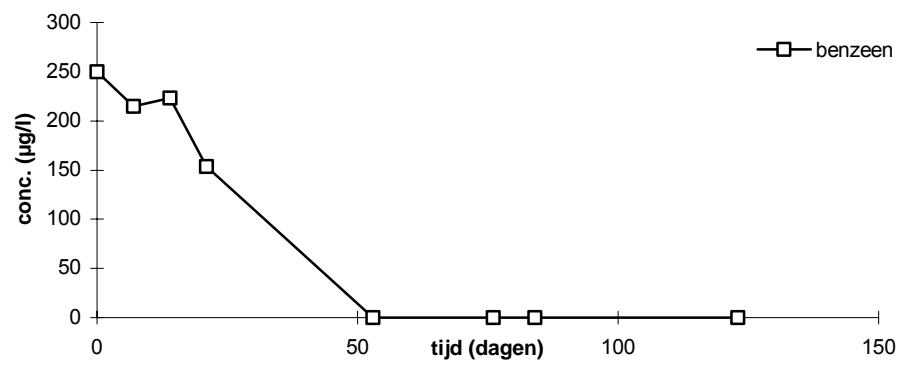
nitraat en sulfaat verloop batch nitraat "hoog"



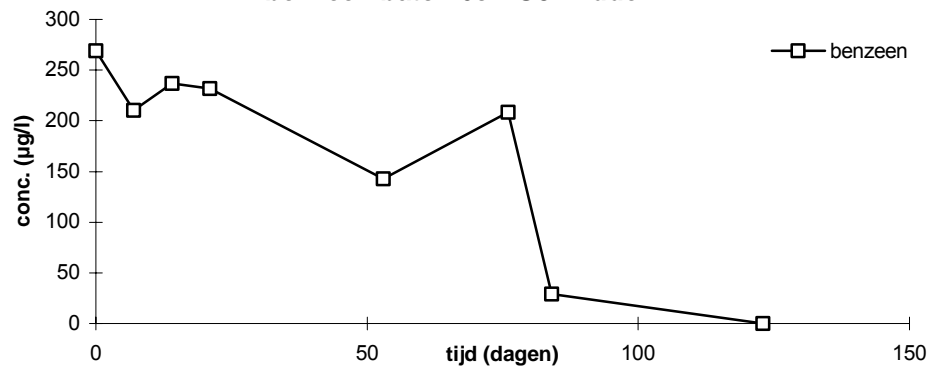
benzeen batch 6a NO3 midden



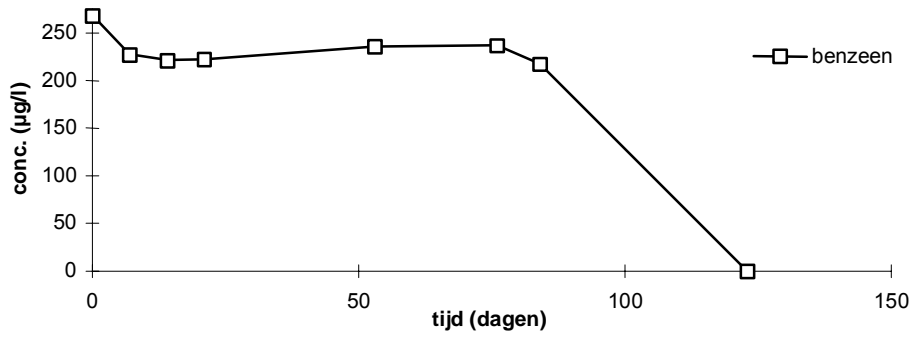
benzeen batch 6b NO3 midden



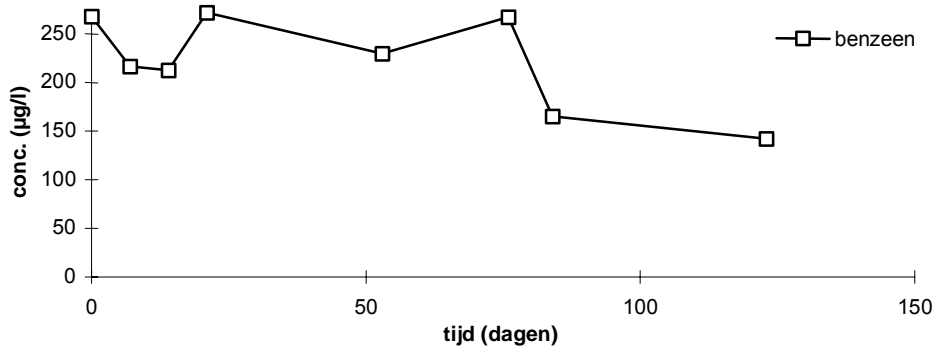
benzeen batch 6c NO3 midden



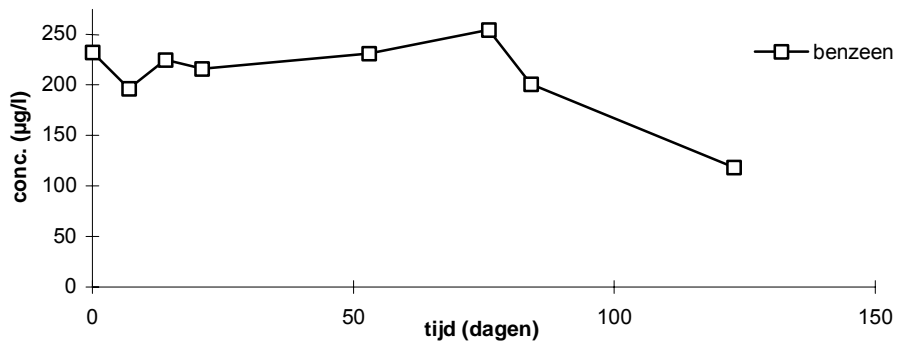
benzeen in batch 7a NO3 hoog

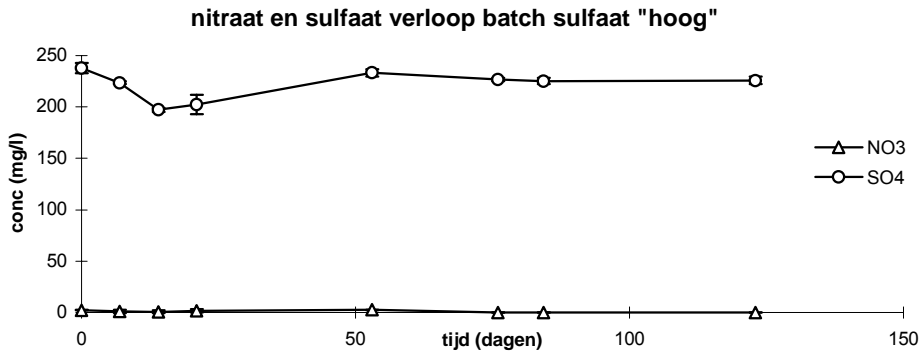
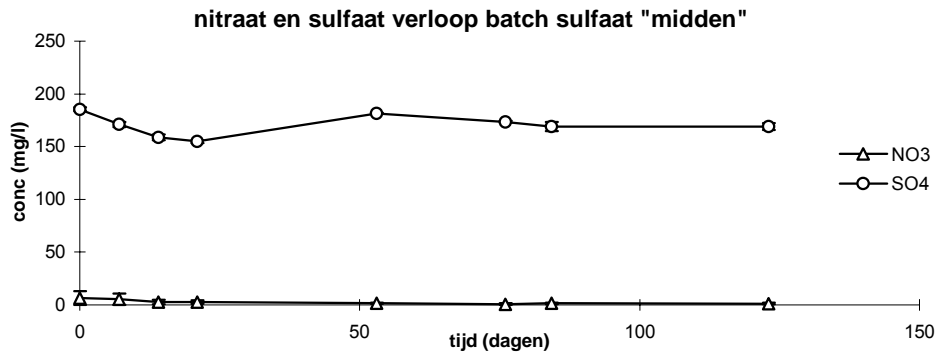


benzeen in batch 7b NO3 hoog



benzeen in batch 7c NO3 hoog





BIJLAGE G

EXPERIMENTELE PROCEDURE VOOR FLUIDIZED BED EXPERIMENTEN

Bemonstering van grond en grondwater

Op het Flebo-terrein nabij put B 101 is begin april 1998 een ongestoord grondmonster gestoken. De PVC-kolom, waarmee gestoken is, had een lengte van 1 m en een diameter van 15 cm. Na bemonstering zijn beide uiteinden van de kolom opgevuld met klei om verstoring van het monster en toetreding van zuurstof tegen te gaan. De kolom is vervolgens afgedopt en afgetaped en naar het laboratorium vervoerd. Op het laboratorium is de PVC-kolom opengesneden en de kern is bemonsterd onder stikstofcondities.

Het grondwater is met behulp van een kogelkleppomp bemonsterd uit put B 101 filter 1 (7,30 - 7,70 m-mv). Nadat driemaal de inhoud van de stijgbuis was afgepompt, zijn vervolgens 10 plastic vaten van 10 liter gevuld. Op de locatie is eveneens 50 liter drinkwater uit de kraan van het weegbrughuis getapt.

Uitvoering van fluidized bed experimenten

Het principe van de fluidized bed experimenten berust op het rondpompen van een oplossing die het sediment in suspensie houdt (zie fig. 32 van bijlage H). Daarnaast wordt een mengoplossing geïnjecteerd (influent). Het debiet van de oplossing, die de reactor verlaat (effluent), zal gelijk moeten zijn aan het debiet van de mengoplossing.

De fluidized bed experimenten bestaan uit een drietal varianten:

- FL1 ontijzerd grondwater met circa 50 mg/l NO_3 wat onder N_2/CO_2 -atmosfeer is gehouden (suboxische, gesloten-retourbemaling variant);
- FL2 drinkwater met circa 50 mg/l NO_3 (oxische, open-retourbemaling variant);
- FL3 ontijzerd grondwater met circa 25 mg/l SO_4 onder micro-aërofiële omstandigheden (micro-aërofiële variant).

FL1 heeft een doorlooptijd gehad van 24 april 1998 tot en met 29 juni 1998, FL2 van 24 april 1998 tot en met 15 juni 1998 en FL3 van 24 april 1998 tot en met 17 juni 1998.

Het injectiewater is gemengd met een benzeenhoudende oplossing. De mengoplossing heeft gemiddeld een benzeenconcentratie van circa 200 $\mu\text{g/l}$. Aan de benzeenhoudende oplossing is bromide (40 mg/l) als conservatieve tracer toegevoegd. De benzeenoplossing is toegevoegd vanuit een glazen 50 ml spuit (Hamilton) met behulp van een spuitpomp. De benzeenoplossing is met een debiet van 0,7 ml/uur toegevoegd.

Het geïnjecteerde grondwater is gefiltreerd door een 0,45 μm filter, waarbij de gevormde ijzer-oxiden zijn achtergebleven op het filter. Voor variant 1 is er 685,3 mg NaNO_3 toegevoegd aan 10 liter grondwater. Het grondwater is vervolgens anaëroob gemaakt door het te doorborrelen met N_2/CO_2 . Bij variant 2 is eveneens 685,3 mg NaNO_3 toegevoegd aan 10 liter drinkwater. Voor variant 3 is 641,9 mg $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ toegevoegd aan 10 liter grondwater. Om het grondwater anaëroob te houden, is het doorborreld met N_2/CO_2 -gas. Het gas is gehydrateerd door het gas te leiden door twee gaswasflessen die gevuld zijn met water.

Om het debiet van de pompen en de kwaliteit van het grondwater te checken, is tussen de pomp en de kolom een druppelaar en een aftapkraantje geplaatst. Voor de Watson & Marlow pomp is Tygon longlife slang gebruikt. Voor de toevoeging van het grondwater was voor variant 1 een P-50 hilaad pomp gebruikt, met een debiet dat schommelt rond de 0,4 ml/min. Voor variant 2 is een Masterflex

slangenpomp gebruikt met een debiet van $\pm 0,4$ ml/min. Voor variant 3 zijn twee pompen gebruikt: een Masterflex pomp met een debiet van 0,4 ml/min en een Ismatec microslangenpomp met een debiet van 0,1 ml/min. Met de eerste is anoxisch grondwater verpompt en met de tweede is oxisch grondwater verpompt. Menging van de twee in een verhouding van 1:4 geeft de micro-aërobiele conditie met 2 mg opgelost O_2 per liter.

De kolommen zijn eerst gevuld met de desbetreffende vloeistof, waarna vervolgens ± 50 g sediment is toegevoegd. Uit eerdere experimenten is gebleken dat de gebruikte opstelling anaëroob is. De experimenten hebben plaatsgevonden bij een temperatuur van 12 °C; daartoe is het toegevoegde grondwater en de kolommen gekoeld met behulp van koelsslagen. De koelsslagen zijn aangesloten op een koeler. Het fluidized bed is gecreëerd door middel van een slangenpomp (Watson & Marlow, 504S); deze pomp heeft als recirculatiepomp gediend.

Boven de glazen kolom is een filterhouder geplaatst, waarin een glasfiberfilter van 1 μm zit. Tweemaal per week is het filter vervangen; het kon niet worden voorkomen dat een deel van de fijne fractie hierop is achtergebleven.

Op het hoogste punt van de kolom is een ontgassingsvatje gedemonteerd; aan de onderzijde van het vatje zit een aansluiting voor de microzuurstofelektrode (YSI/instech micro O_2 -elektrode). De microzuurstofelektrode is aangesloten op een YSI biologische zuurstofmonitor (5300, digit).

Het afvalwater is de zuurkast ingeleid en is vervolgens, via een fles die gevuld is met actief kool, het afvalvat ingegaan. Het gepercoleerde volume is genoteerd. Het influent en effluent zijn twee keer per week bemonsterd. Bij de monsternamen van de outlet is er een 50 ml Hamilton spuit op de kolom gemonteerd, opdat er anaëroob kan worden bemonsterd. De in- en outlet zijn op anionen (Cl, Br, F, PO_4 , NO_3 en SO_4), kationen (Na, K, Mg, Fe, Mn en Ca) geanalyseerd. De outlet van de kolom is op benzeen geanalyseerd en de oplossing in de injectiespuit is eveneens op benzeen geanalyseerd. De anionen zijn gemeten met de Dionex DX-120 Ion Chromatograaf (IC). Kationen zijn bepaald met behulp van massaspectrometrie met inductief gekoppeld plasma (ICP-MS) en BEX is met een gaschromatograaf (GC) gemeten. De pH is met een Ross combinatie-elektrode gemeten en bicarbonaat met behulp van H_2SO_4 -titratie.

Berekeningen van verdunning, nulde- en eerste-orde afbraakconstante

Ten behoeve van de uitwerking van de gegevens moeten eerst verschillende berekeningen worden uitgevoerd. Het gaat hierbij om twee aspecten:

1. de directe vergelijking van de effluentconcentraties met die van het influent;
2. de verandering in concentratie als functie van de verblijftijd.

De verblijftijd in de kolom is gelijk aan het volume van de kolom gedeeld door het injectiedebiet. De kolom is 100 cm lang en heeft een straal van 1,25 cm. Hieruit kan worden berekend dat bij een debiet van 0,4 ml/min de kolom na 20,5 uur volledig is verversd en bij een debiet van 0,5 ml/min kost dat 16,4 uur.

Bromide is als conservatieve tracer aan de benzeenoplossing toegevoegd. Uit de bromideconcentratie van het effluent en de spuitoplossing kan de verdunning voor benzeen worden berekend.

Het uitgangspunt is de verdunning die optreedt bij menging van twee watertypen:

$$F = Q_{\text{effl}}/Q_{\text{sp}}$$

met:

$$Q_{\text{gw}} + Q_{\text{sp}} = Q_{\text{effl}}$$

waarin:

- F is de verdunningsfactor;
- Q_{gw} is het debiet van het grondwater;
- Q_{sp} is het debiet van de spuitpomp;
- Q_{effl} is het debiet van het effluent.

Bij menging van twee watertypen geldt het principe van massabehoud:

$$C_{\text{gw}} \cdot Q_{\text{gw}} + C_{\text{sp}} \cdot Q_{\text{sp}} = C_{\text{effl}} \cdot Q_{\text{effl}}$$

waarin:

- C_{sp} is de concentratie in de oplossing in de injectiespuit;
- C_{gw} is de concentratie in de grondwateroplossing;
- C_{effl} is de concentratie in het effluent.

Eliminatie van Q_{sp} door substitutie van de vorige vergelijking geeft:

$$C_{\text{gw}} \cdot Q_{\text{gw}} + C_{\text{sp}}(Q_{\text{effl}} - Q_{\text{gw}}) = C_{\text{effl}} \cdot Q_{\text{effl}}$$

Scheiding van de variabelen op Q geeft:

$$C_{\text{gw}} \cdot Q_{\text{gw}} - C_{\text{sp}} \cdot Q_{\text{gw}} = C_{\text{effl}} \cdot Q_{\text{effl}} - C_{\text{sp}} \cdot Q_{\text{effl}}$$

Dit kan worden herschreven tot:

$$Q_{\text{gw}} = \frac{Q_{\text{effl}}(C_{\text{effl}} - C_{\text{sp}})}{C_{\text{gw}} - C_{\text{sp}}}$$

Evenzo kan het debiet van de spuitpomp worden afgeleid uit de concentraties en het debiet van het effluent na de eliminatie van Q_{gw} :

$$C_{\text{gw}}(Q_{\text{effl}} - Q_{\text{sp}}) + C_{\text{sp}} \cdot Q_{\text{sp}} = C_{\text{effl}} \cdot Q_{\text{effl}}$$

Dit kan worden omgewerkt tot:

$$Q_{\text{sp}} = \frac{Q_{\text{effl}}(C_{\text{effl}} - C_{\text{gw}})}{C_{\text{sp}} - C_{\text{gw}}}$$

Het verschil tussen de effluentconcentratie en de influentconcentratie, gecorrigeerd voor de verdunning, kan worden toegeschreven aan biogeochemische of andere chemische processen. In het geval van BEX is het interessant om de afbraaksnelheid te berekenen. Voor de fluidized bed experimenten zijn slechts twee punten bekend: de influentconcentratie en de effluentconcent-

tratie. Het is dus triviaal welke mathematische vergelijking wordt gekozen om de afbraaksnelheid te bepalen. In deze studie is gekozen om zowel de eerste-orde afbraakconstante als de nulde-orde afbraakconstante te bepalen.

Voor de nulde-orde afbraak geldt de volgende differentiaalvergelijking:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\mu^0$$

waarin:

- μ^0 is de nulde-orde afbraakconstante in mg/l/uur;
- t is de tijd in uren;
- C_{in} is de concentratie in het influent in mg/l;
- C_{eff} is de concentratie in het effluent in mg/l.

In het geval van twee punten kan dit worden gediscretiseerd tot:

$$C_{in} - C_{eff} = \Delta C$$

$$\bar{t} = \Delta t = \frac{V_{kolom}}{Q_{eff}}$$

Substitutie van deze twee vergelijkingen in de eerste geeft:

$$\mu^0 = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

De differentiaalvergelijking voor eerste-orde afbraak is:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\mu^1 \cdot C \quad \text{eerste-orde afbraak}$$

waarin:

- μ^1 is de eerste-orde afbraakconstante in 1/uur.

Integreren van deze vergelijking met $c = C_{in}$ voor $t = 0$, geeft:

$$C_{eff} = C_{in} \cdot e^{-\mu^1 \cdot \Delta t}$$

Herschrijven van deze vergelijking geeft:

$$\ln\left(\frac{C_{eff}}{C_{in}}\right) = -\mu^1 \cdot \Delta t$$

Dit kan vervolgens weer worden herschreven tot:

$$\mu^1 = \frac{-\ln\left(\frac{C_{\text{eff}}}{C_{\text{in}}}\right)}{\Delta t}$$

De anionen en kationen, die in het effluent worden gemeten, moeten worden gecorrigeerd voor de verdunningsfactor (F_{cor}):

$$F_{\text{cor}} = \frac{Q_{\text{gw}}}{Q_{\text{gw}} + Q_{\text{sp}}}$$

Overzicht van analyseresultaten van fluidized bed experimenten

Concentratie van benzeen van het influent en het effluent en de berekende afbraakconstanten.

monster Id	benzeen (µg/l)	nulde-orde (mg/l/dag)	eerste-orde (1/dag)	monster Id	benzeen (µg/l)	nulde-orde (mg/l/dag)	eerste-orde (1/dag)
FL1 27/4 out	< 0,025	0,223	9,90	FL2 27/4 out	< 0,025	0,263	11,23
FL1 1/5 out	< 0,025	0,291	11,52	FL2 1/5 out	< 0,025		
FL1 4/5 out	109,30	0,139	0,87	FL2 4/5 out	< 0,025	0,221	10,73
FL1 6/5 out	< 0,025	0,632	12,81	FL2 6/5 out	< 0,025	0,198	10,64
FL1 11/5 out	25,78	0,240	2,81	FL2 11/5 out	< 0,025	0,249	11,15
FL1 13/5 out	< 0,025	0,226	7,96	FL2 13/5 out	< 0,025	0,259	11,59
FL1 22/5 out	< 0,025	0,265	7,17	FL2 22/5 out	< 0,025	0,210	10,70
FL1 25/5 out	< 0,025	0,245	11,10	FL2 25/5 out	< 0,025	0,245	10,76
FL1 27/5 out	< 0,025			FL2 27/5 out	< 0,025		
FL1 8/6 out	14,37	0,273	1,60	FL2 2/6 out	5,534	0,428	5,28
FL1 10/6 out	8,00	0,255	3,97	FL2 5/6 out	< 0,025	0,257	11,33
FL1 15/6 out	< 0,025	0,208	7,91	FL2 8/6 out	5,681	0,243	4,42
FL1 24/6 out	< 0,025	0,249	10,98	FL2 10/6 out	21,25	0,171	2,57
FL1 29/6 out	16,03	0,216	2,97	FL2 15/6 out	5,6	0,227	4,45

monster Id	benzeen (µg/l)	nulde-orde (mg/l/dag)	eerste-orde (1/dag)
FL3 27/4 out	< 0,025	0,304	12,92
FL3 1/5 out	< 0,025		
FL3 4/5 out	< 0,025	0,290	12,90
FL3 6/5 out	< 0,025	0,300	13,05
FL3 11/5 out	< 0,025	0,273	13,66
FL3 13/5 out	< 0,025	0,273	13,99
FL3 22/5 out	< 0,025	0,267	13,12
FL3 25/5 out	< 0,025	0,217	12,89
FL3 29/5 out	< 0,025	0,275	12,78
FL 3 2/6 out	5,013	0,242	5,35
FL 3 5/6 out	< 0,025	0,243	13,12
FL 3 8/6 out	7,690	0,225	4,29
FL3 10/6 out	< 0,025	0,258	13,34
FL3 15/6 out	< 0,025	0,264	12,65

monster Id	benzeen (mg/l)	monster Id	benzeen (mg/l)	monster Id	benzeen (mg/l)
FL1 27/4 in	8,86	FL2 27/4 in	9,72	FL3 27/4 in	7,82
FL1 1/5 in	9,93	FL2 1/5 in	8,86	FL3 1/5 in	9,90
FL1 4/5 in	8,77	FL2 4/5 in	8,13	FL3 4/5 in	9,21
FL1 6/5 in	9,07	FL2 6/5 in	7,57	FL3 6/5 in	8,14
FL1 11/5 in	8,70	FL2 13/5 in	8,45	FL3 11/5 in	8,90
FL1 13/5 in	8,53	FL2 22/5 in	8,36	FL3 13/5 in	8,43
FL1 20/05 in	8,64	FL2 27/5 in	8,30	FL3 22/5 in	8,55
FL1 22/5 in	8,48	FL2 2/6 in	8,10	FL3 29/5 in	8,78
FL1 27/5 in	8,75	FL2 5/6 in	8,31	FL3 2/6 in	8,36
FL1 5/6 in	8,08	FL2 8/6 in	7,99	FL3 5/6 in	8,14
FL1 8/6 in	8,55	FL2 10/6 in	7,68	FL3 8/6 in	7,74
FL1 10/6 in	7,50	FL2 15/6 in	8,05		
FL1 15/6 in	8,05				
FL1 24/6 in	7,62				
FL1 29/6 in	7,63				

BIJLAGE H

FIGUREN

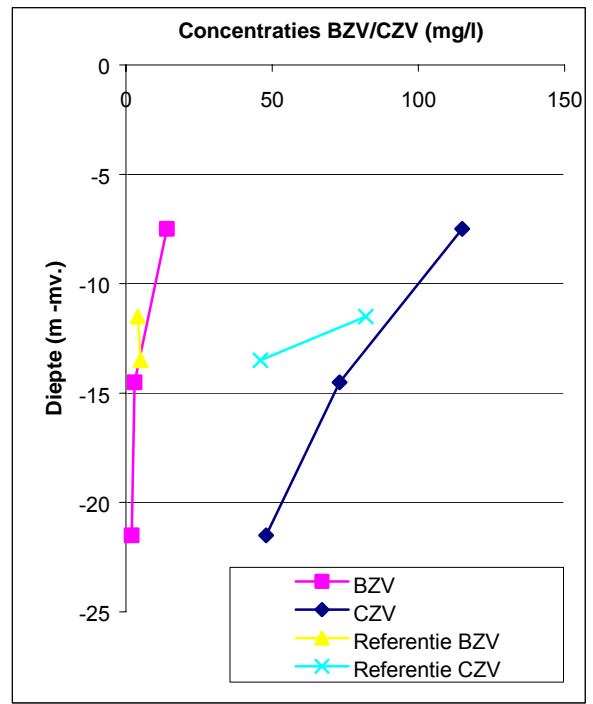
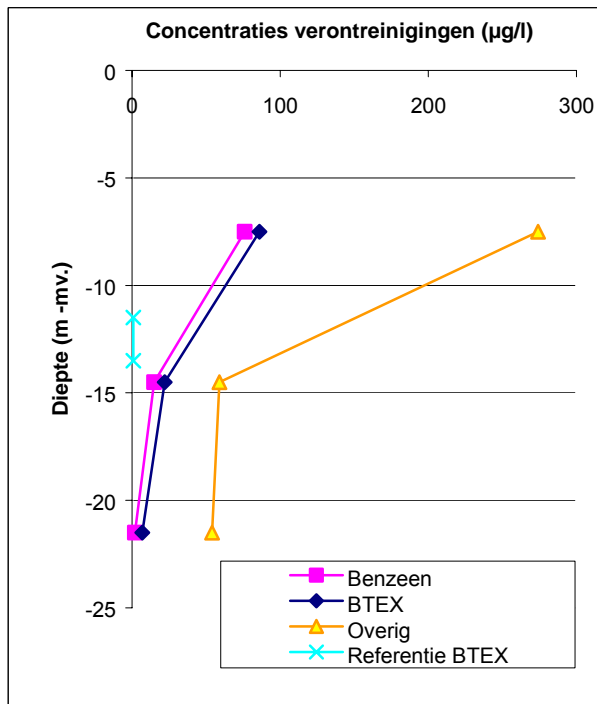


Fig. 1. Analysesresultaten van grondwater voor respectievelijk benzeen, vluchtige aromaten (BTEX), overige verontreinigingen en het BZV- en CZV-gehalte (inclusief referentiewaarden).

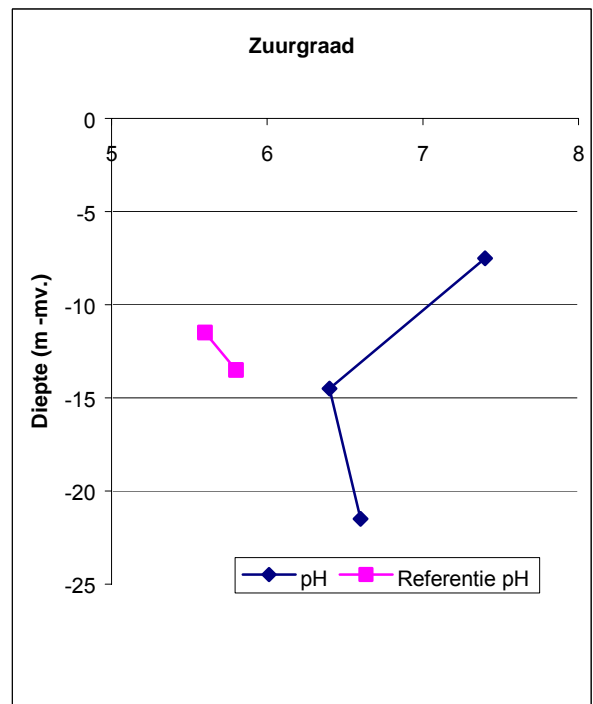
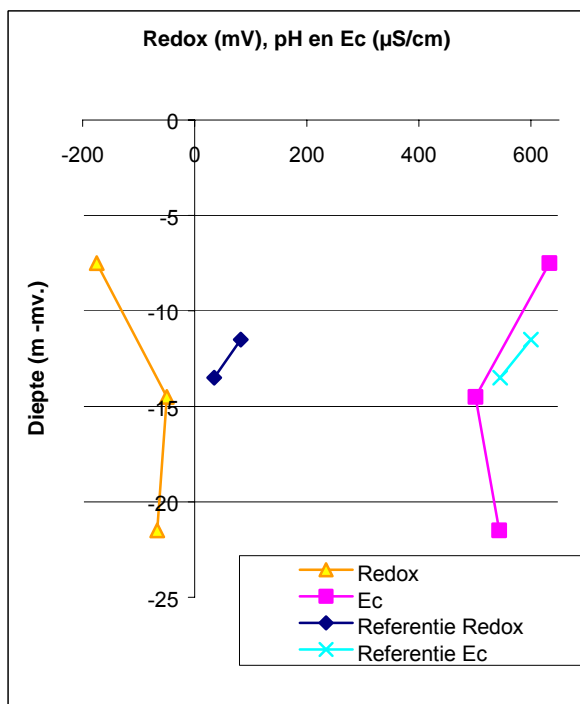


Fig. 2. Resultaten van redoxmetingen en concentraties aromaten, pH, Ec en pH (inclusief referenties).

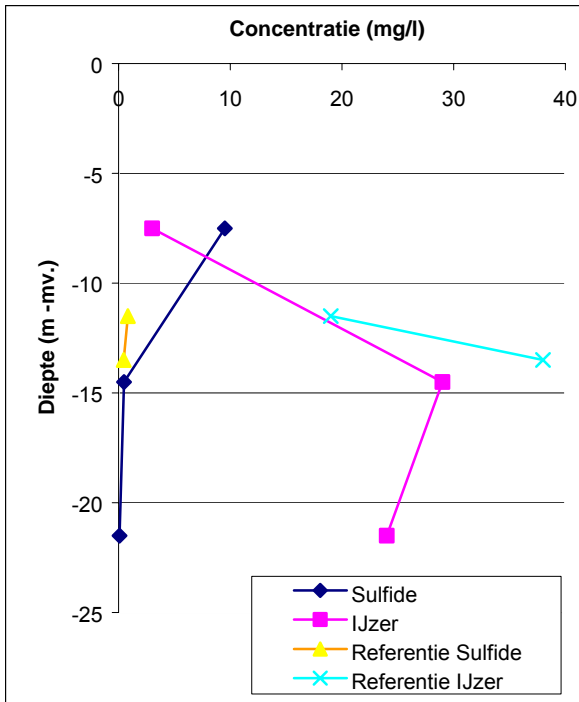


Fig. 3. Analyseresultaten van grondwater voor respectievelijk sulfide en ijzer (inclusief referenties).

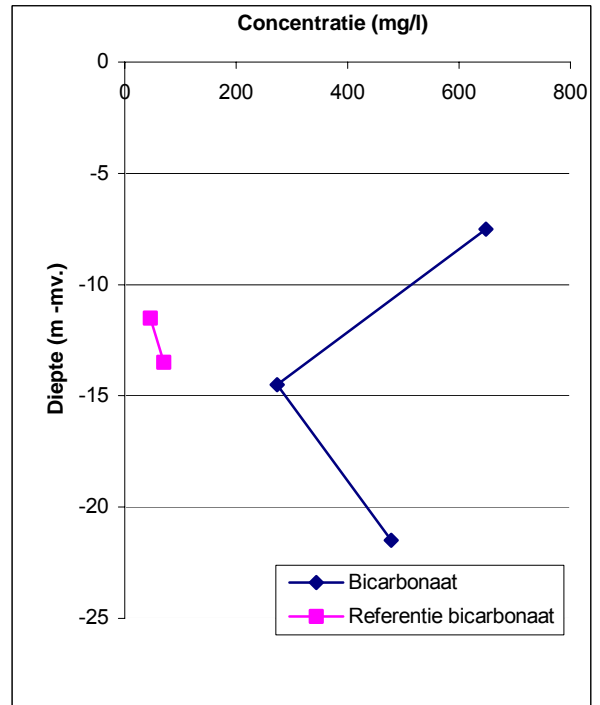


Fig. 4. Analyseresultaat van grondwater voor bicarbonaat (inclusief referentie).

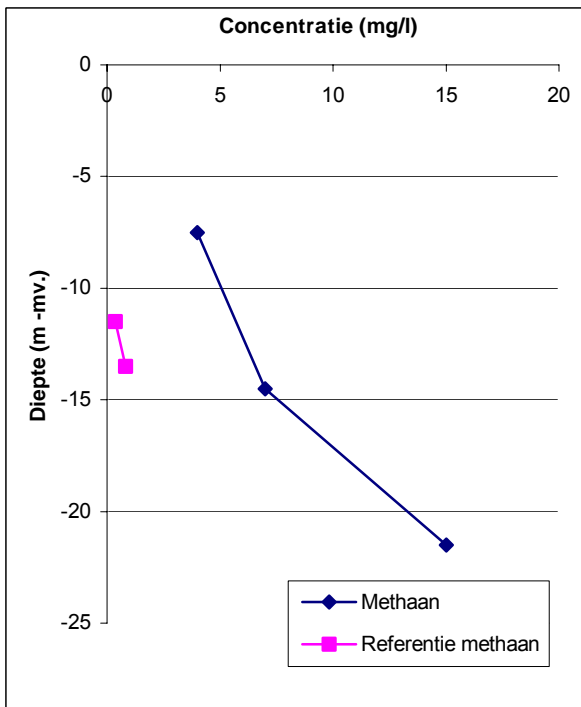


Fig. 5. Analyseresultaat van grondwater voor methaan (inclusief referentie).

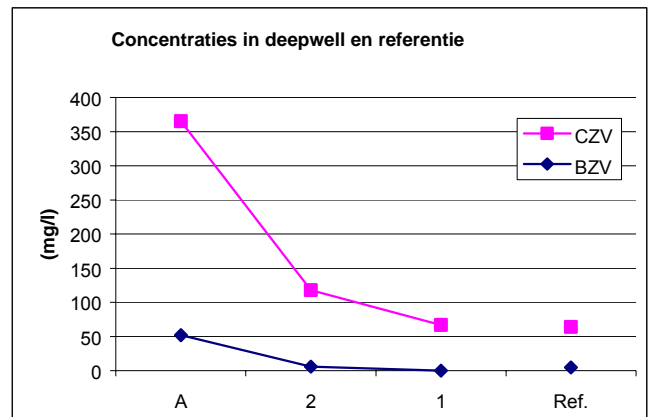
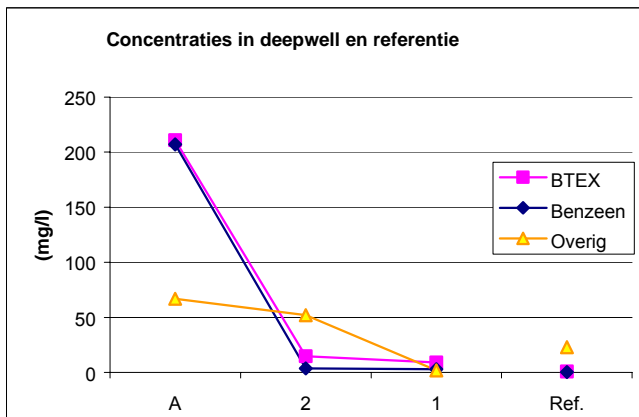


Fig. 6. Analyseresultaten van grondwater voor respectievelijk benzeen, vluchtige aromaten (BTEX), overige verontreinigingen en het BZV- en CZV-gehalte (inclusief referentiewaarden).

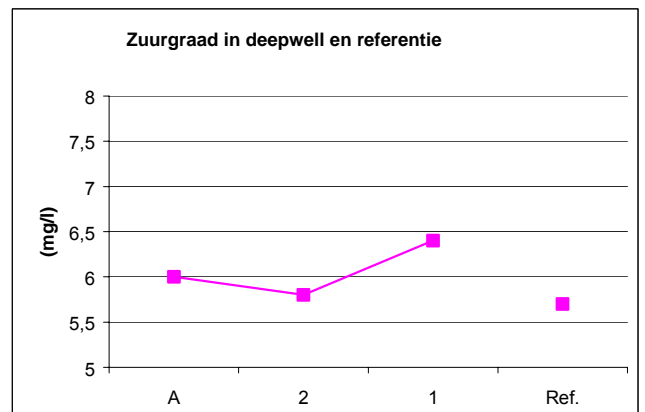
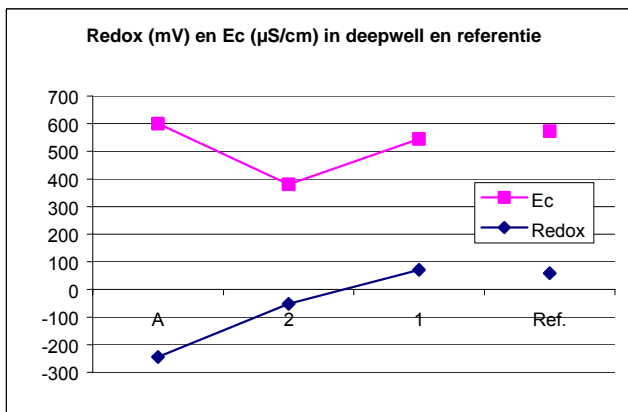


Fig. 7. Resultaten van redoxmetingen, pH, Ec en pH (inclusief referenties).

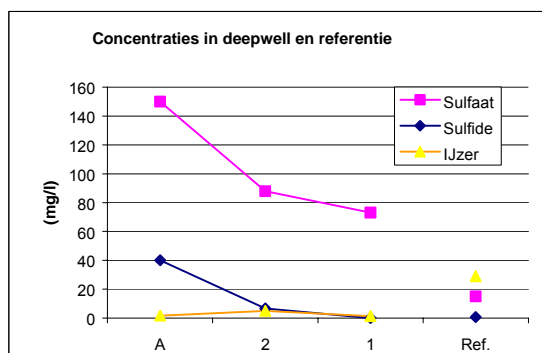


Fig. 8. Analyseresultaten van grondwater voor respectievelijk sulfide en ijzer (inclusief referenties).

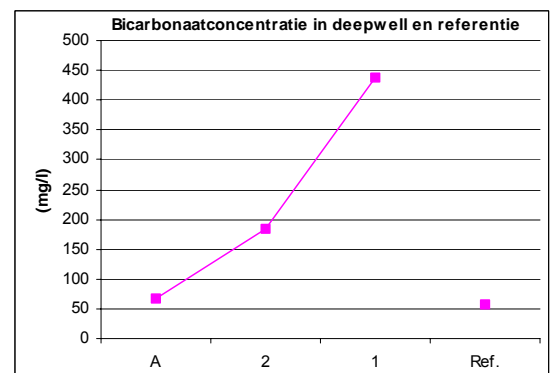


Fig. 9. Analyseresultaat van grondwater voor bicarbonaat (inclusief referentie).

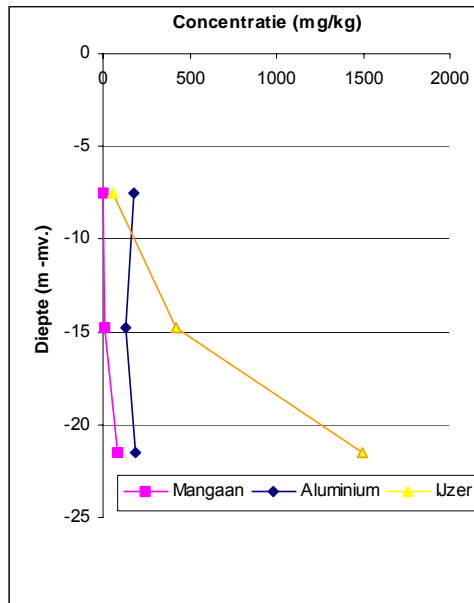
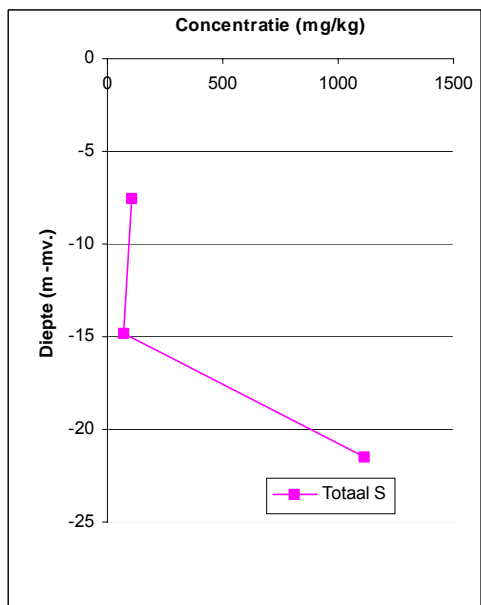
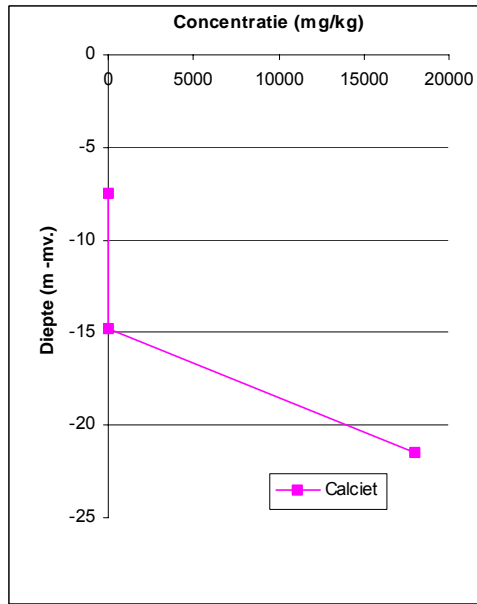
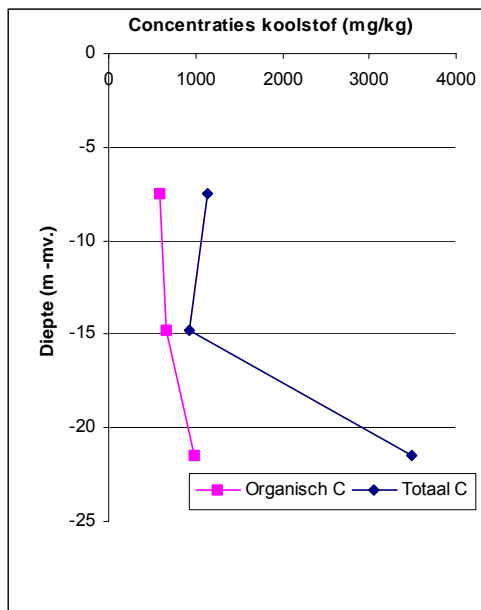


Fig. 10. Verloop van de gemiddelde gehalten organische C, totaal C, calciet, totaal S en hydroxylamine extraheerbaar mangaan, ijzer en aluminium met de diepte.

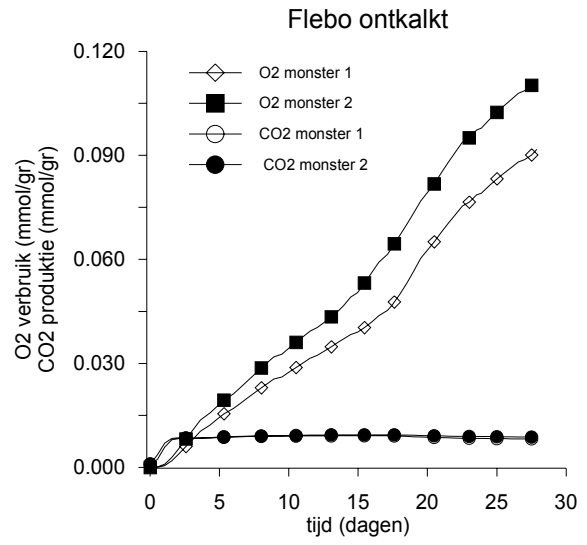
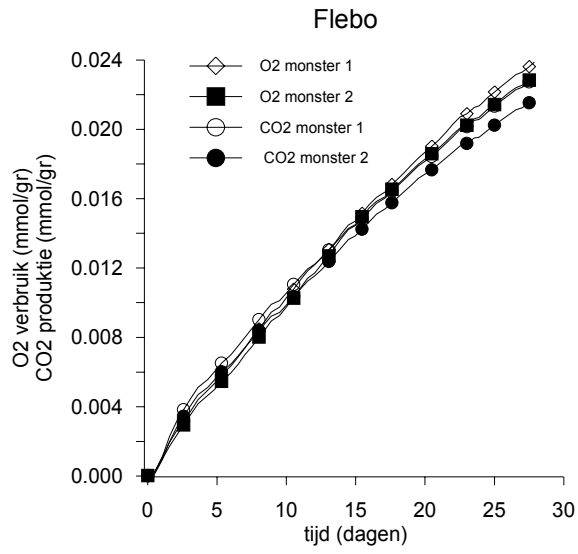


Fig. 11a en b. Cumulatief zuurstofverbruik en kooldioxideproductie van het onbehandelde (a) en ontkalkte (b) Flebo B 103 monster in de tijd.

Fig. 12a t/m d. Cumulatief zuurstofverbruik versus kooldioxideproductie (in mmol per gram grond) van de onbehandelde (a en b) en ontkalkte Flebo B 103 monsters (c en d) en het verband tussen beide bepaald door middel van lineaire regressie-analyse.

Fig. 13. Bepaling van de totale zuurstofbehoefte van het sedimentmonster door extrapolatie van het zuurstofverbruik.

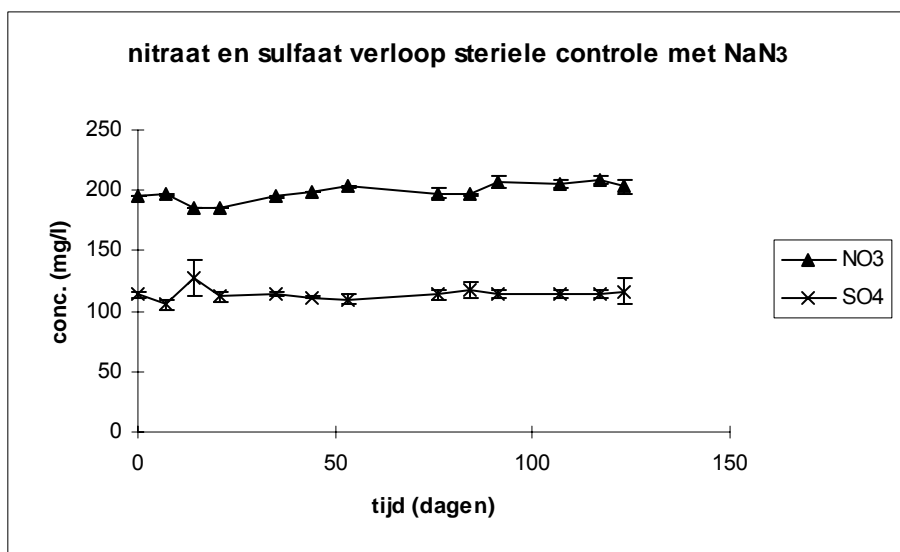
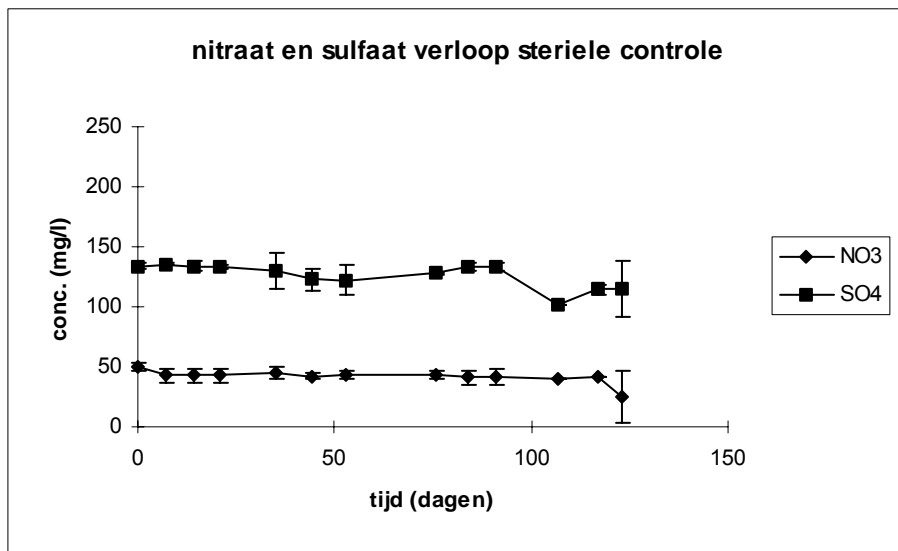
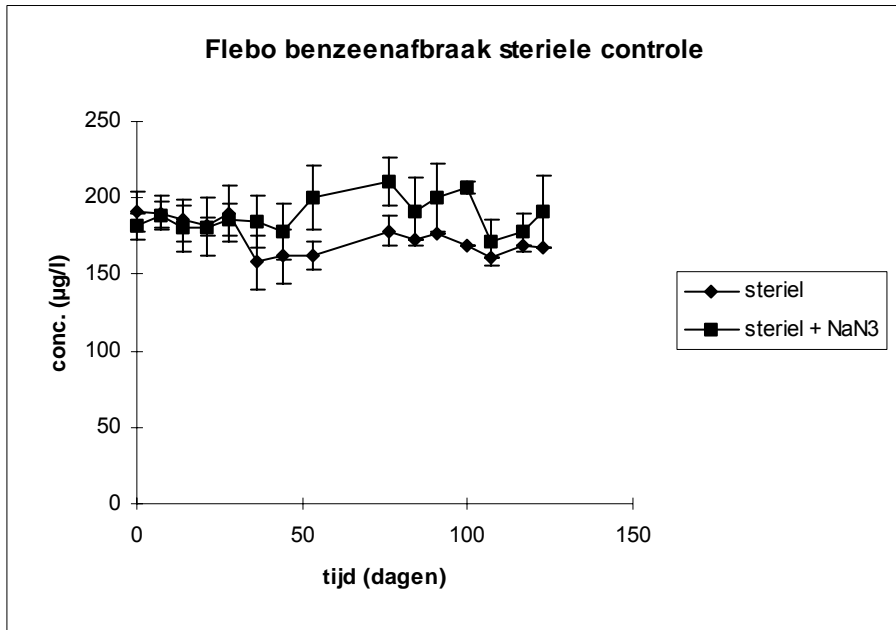


Fig. 14. Steriele controles met en zonder azide (NaN₃): benzeenconcentraties (a), nitraat/sulfaatconcentraties zonder azide (b) en met azide (c), als functie van de tijd.

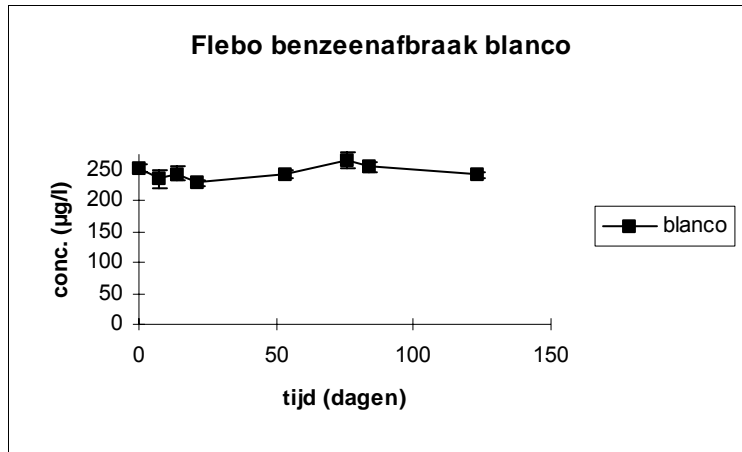


Fig. 15. Benzeenconcentraties als functie van de tijd in batchexperimenten zonder extra toevoeging van nitraat of sulfaat. De reeds aanwezige sulfaatconcentratie was circa 110 mg/l, nitraat was afwezig.

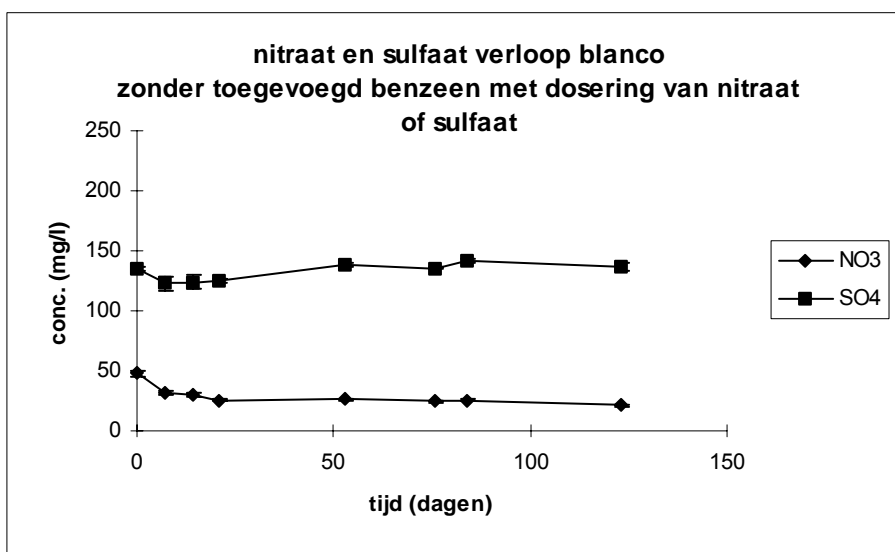
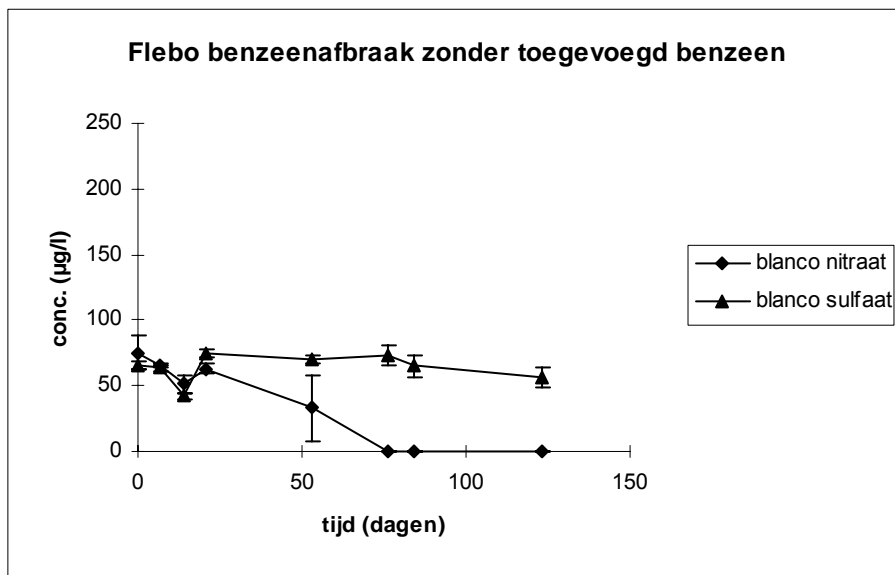


Fig. 16. Benzeenconcentraties (a) en nitraat- en sulfaatconcentraties (b) als functie van de tijd in batchexperimenten *zonder* extra toevoeging van benzeen, maar *met* dosering van nitraat of sulfaat.

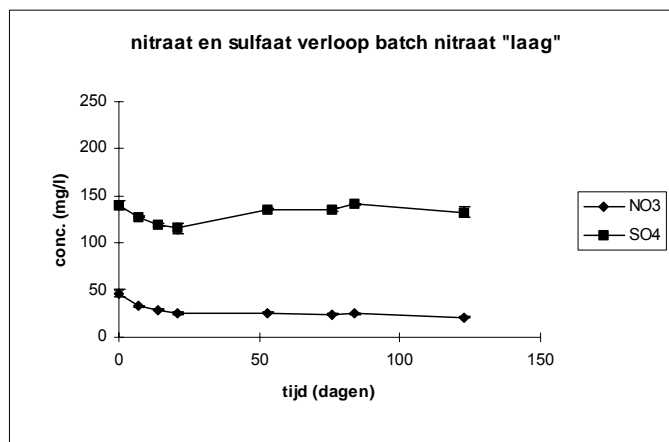
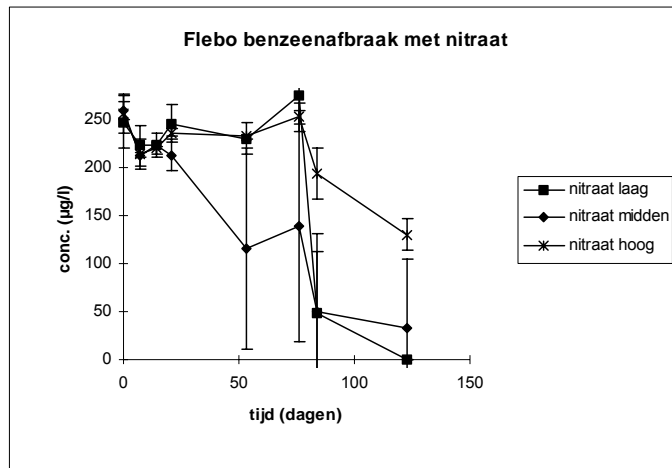


Fig. 17. Benzeenafbraak bij nitraatdosering. Benzeenconcentraties (a) en nitraat- en sulfaatconcentraties (b) als functie van de tijd in batchexperimenten. De anionengegevens (b) zijn alleen voor de laagste nitraatdosering gegeven (voor overige gegevens zie bijlage F).

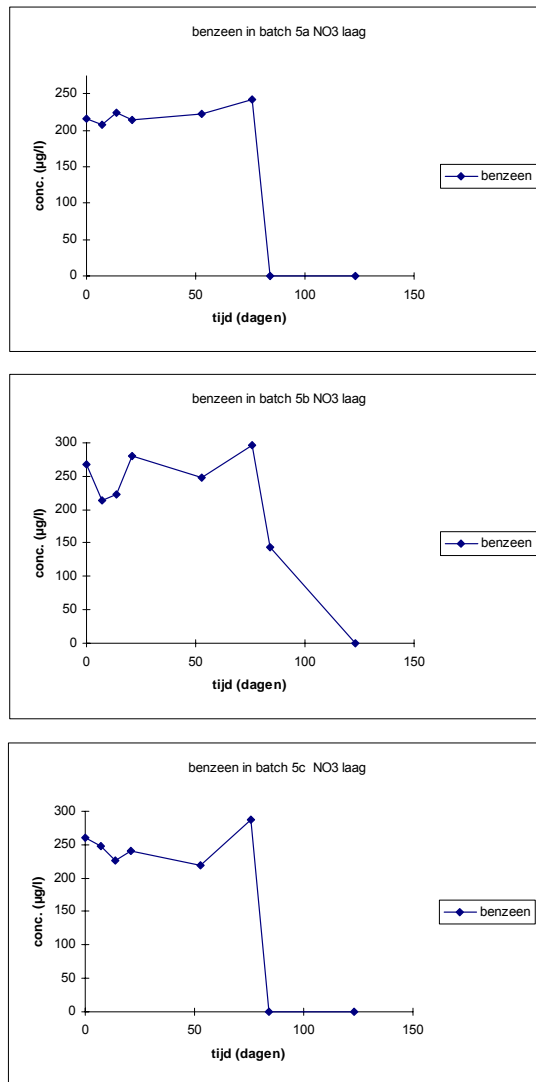


Fig. 18. Benzeenafbraak bij lage nitraatdosering (50 mg/l) in de individuele batches van het in drievoud uitgevoerde experiment. Typisch is de inactieve benzeenbiodegradatiefase (lagfase) gevolgd door een actieve fase waarin benzeenbiodegradatie optreedt.

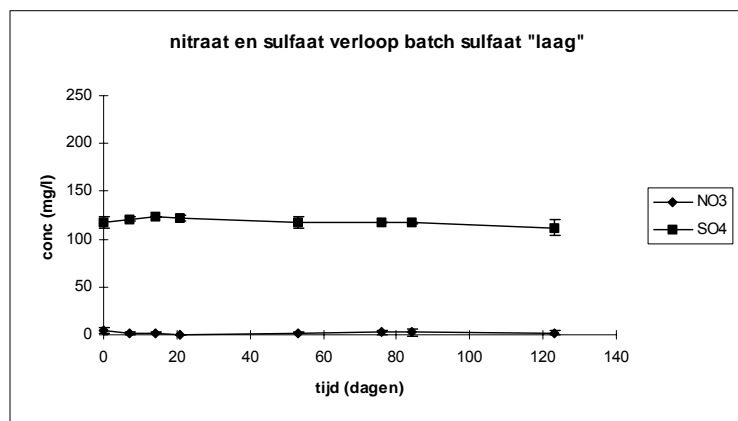
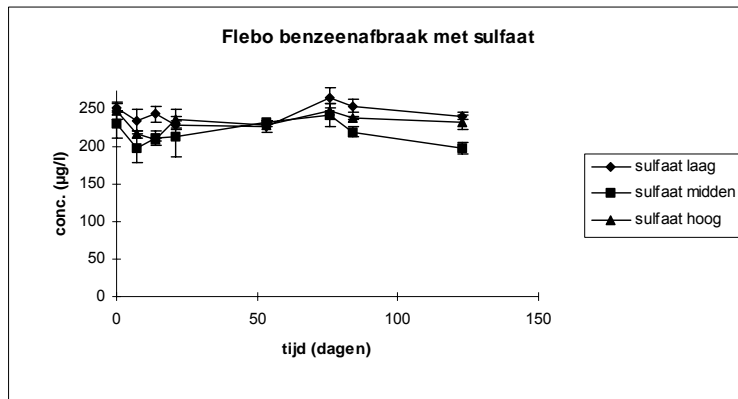


Fig. 19. Benzeenafbraak bij sulfaatdosering. Benzeenconcentraties (a) en nitraat- en sulfaatconcentraties (b) als functie van de tijd in batchexperimenten. De anionengegevens (b) zijn alleen voor de laagste sulfaatdosering gegeven (voor overige gegevens zie bijlage F).

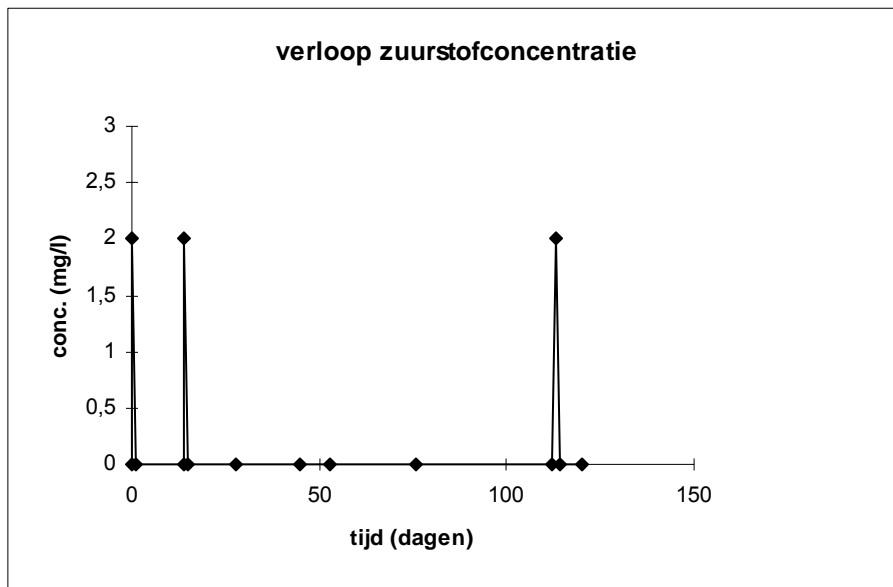
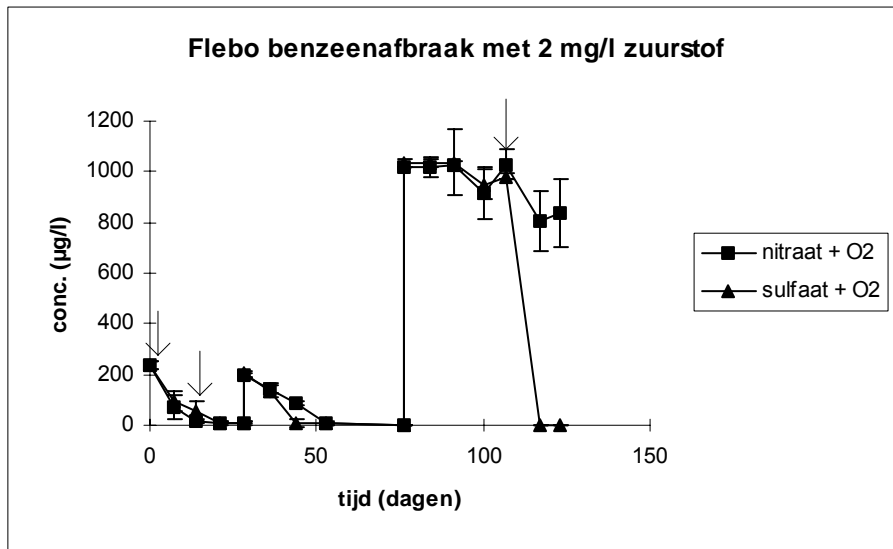


Fig. 20. Benzeenafbraak bij combinatie van zuurstofdosing met nitraat of sulfaat. Benzeenconcentraties (a) en zuurstofconcentraties (b). De zuurstofconcentraties op het moment van zuurstof-spikes (pijlen) zijn maximumwaarden (2 mg/l) en zijn berekend ervan uitgaande dat de hoeveelheid toegediende zuurstof (0,2 mg) momentaan in de waterfase oplost. De overige waarden zijn werkelijk gemeten zuurstofconcentraties. Voor nitraat en sulfaat zijn de zuurstofprofielen identiek.

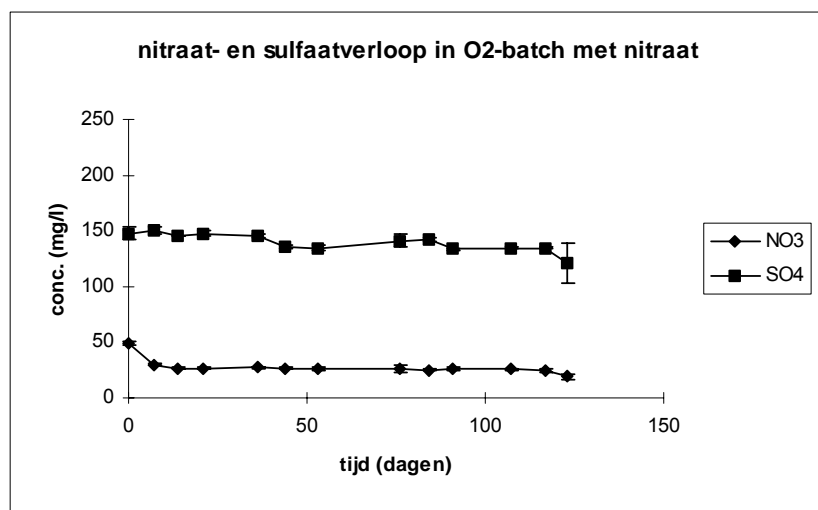
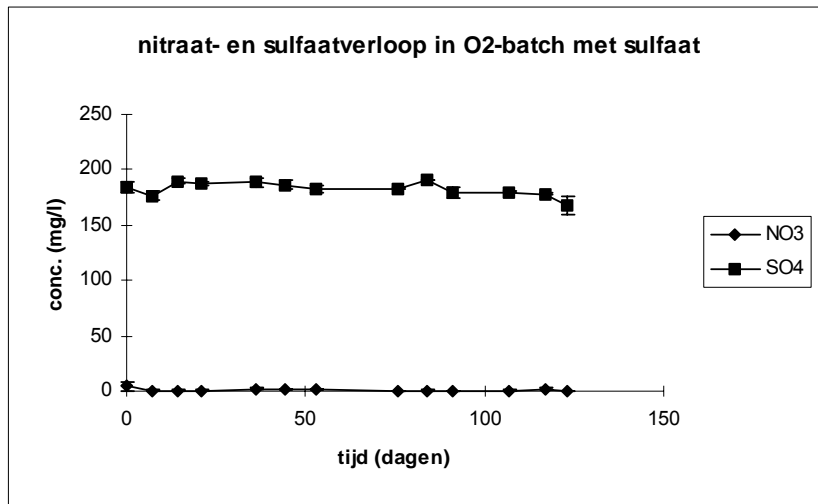


Fig. 21. Anionenconcentraties bij combinatie van zuurstofdoserings met nitraat of sulfaat als functie van de tijd.

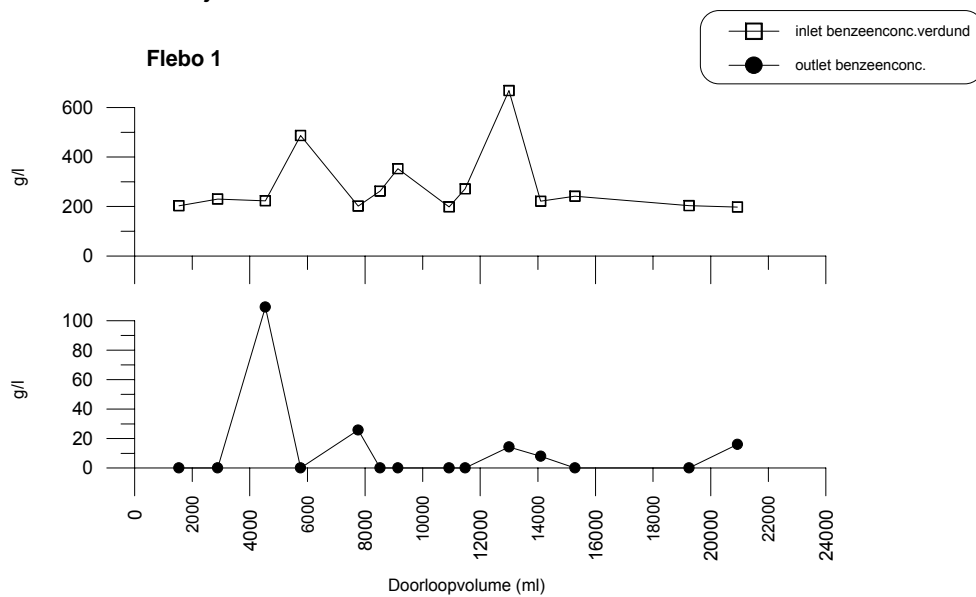


Fig. 22. Concentratieverloop van benzeen van effluent en influent (gecorrigeerd voor verdunning) uitgezet tegen het gepercoleerde volume. Variant 1.

Fig. 23. Influent- en effluentconcentraties fluidized bed experimenten (Flebo 1: additie nitraat (anaëroob)).

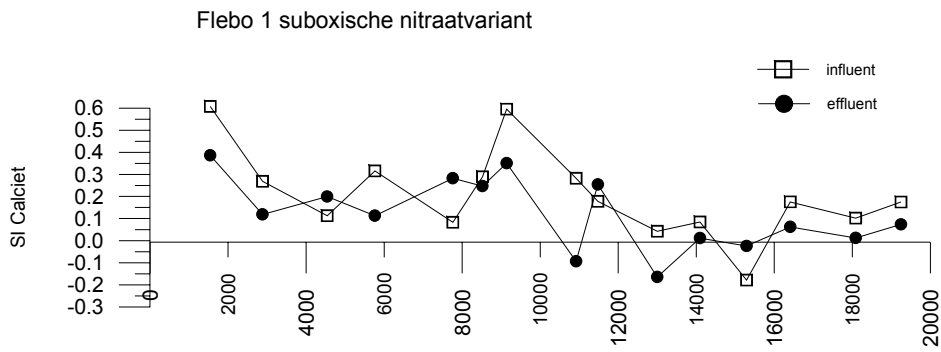


Fig. 24. Verzadigingsindex van calciëet (SI) versus het gepercoleerde volume (ml). Variant 1.

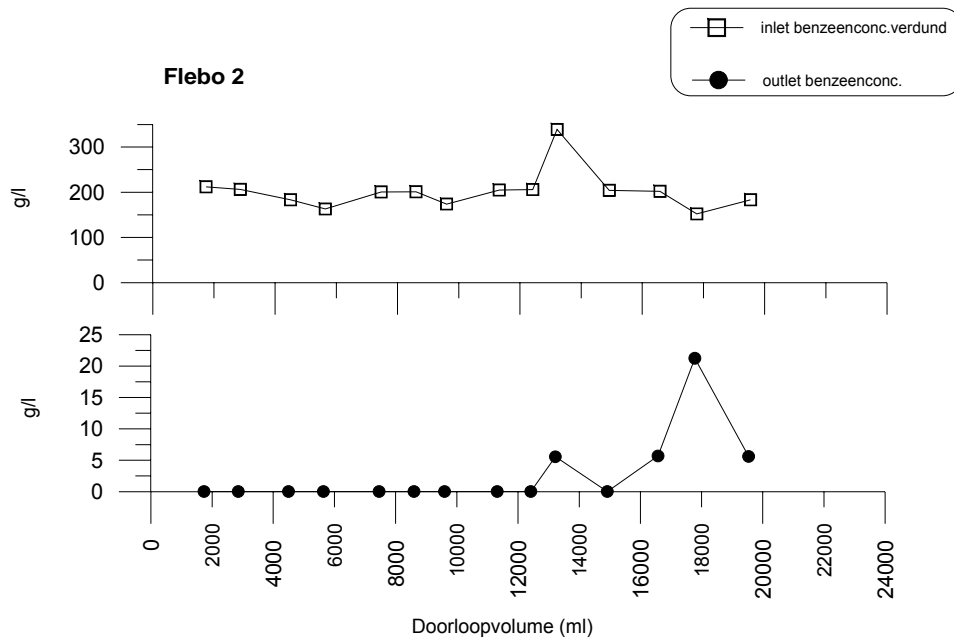


Fig. 25. Concentratieverloop van benzeen van effluent en influent (gecorrigeerd voor verdunning) uitgezet tegen het gepercoleerde volume. Variant 2.

Fig. 26. Influent- en effluentconcentraties fluidized bed experimenten (Flebo 2: additie nitraat (aëroob drinkwater)).

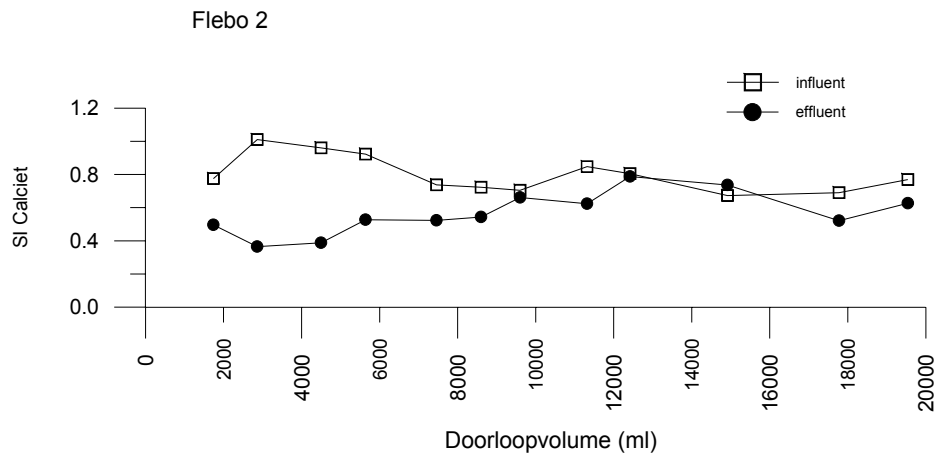


Fig. 27. Verzadigingsindex van calciët (SI) versus het gepercoleerde volume. Variant 2.

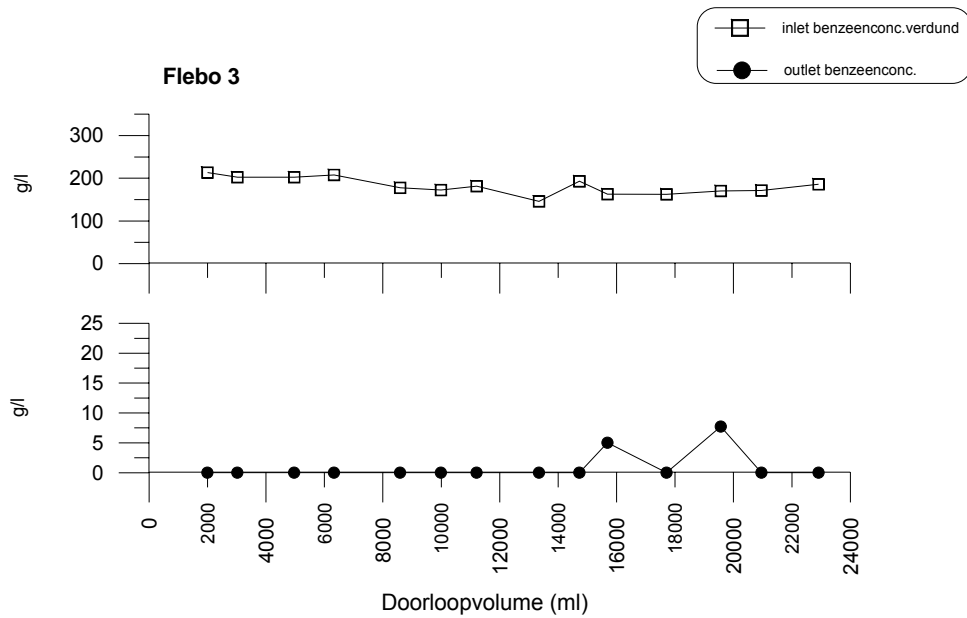


Fig. 28. Concentratieverloop van benzeen van effluent en influent (gecorrigeerd voor verdunning) uitgezet tegen het gepercoleerde volume. Variant 3.

Fig. 29. Influent- en effluentconcentraties fluidized bed experimenten (Flebo 3: additie sulfaat (micro-aërofiel)).

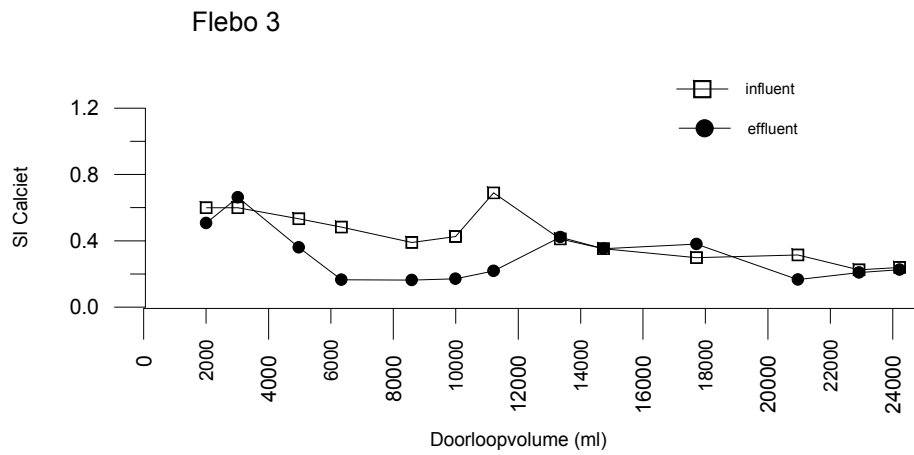


Fig. 30. Verzadigingsindex van calciëet versus het gepercoleerde volume. Variant 3.

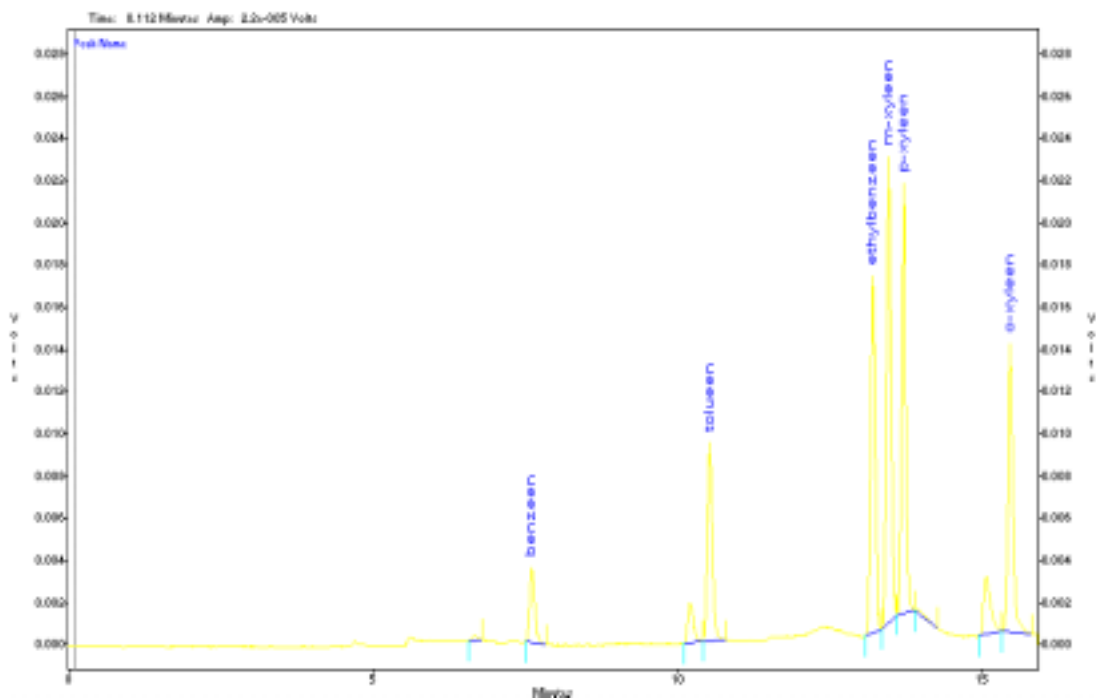


Fig. 31. Chromatogram van BTEX-componenten door middel van de GC-SPME-methode, speciaal ontwikkeld voor gedetailleerde batchexperimenten.

Fig. 32. Opstelling van een fluidized bed experiment.