

NOBIS 98-1-21
BESLISSINGSONDERSTEUNEND SYSTEEM
VOOR DE BEOORDELING VAN NATUUR-
LIJKE AFBRAAK ALS SANERINGSVARIANT
(VERSIE 2.0)

dr.ir. A.J.C. Sinke (TNO-MEP)
dr.ir. T.J. Heimovaara (IWACO B.V.)
ir. H. Tonnaer (Tauw bv)
drs. J. Ter Meer (TNO-MEP)

april 2001

Gouda, CUR/NOBIS

Auteursrechten

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

Het is toegestaan overeenkomstig artikel 15a Auteurswet 1912 gegevens uit deze uitgave te citeren in artikelen, scripties en boeken mits de bron op duidelijke wijze wordt vermeld, alsmede de aanduiding van de maker, indien deze in de bron voorkomt, "©"Beslissingsondersteunend systeem voor de beoordeling van natuurlijke afbraak als saneringsvariant (versie 2.0)", april 2001, CUR/NOBIS, Gouda."

Aansprakelijkheid

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

Copyrights

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

It is allowed, in accordance with article 15a Netherlands Copyright Act 1912, to quote data from this publication in order to be used in articles, essays and books, unless the source of the quotation, and, insofar as this has been published, the name of the author, are clearly mentioned, "©"Decision support system for the assessment of natural attenuation as remediation alternative (version 2.0)", April 2001, CUR/NOBIS, Gouda, The Netherlands."

Liability

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

Titel rapport

Beslissingsondersteunend systeem voor de beoordeling van natuurlijke afbraak als saneringsvariant (versie 2.0)

CUR/NOBIS rapportnummer

98-1-21

Project rapportnummer

98-1-21

Auteur(s)

dr.ir. A.J.C. Sinke
dr.ir. T.J. Heimovaara
ir. H. Tonnaer
drs. J. Ter Meer

Aantal bladzijden

Rapport: 42
Bijlagen: 14

Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)

TNO Milieu, Energie en Procesinnovatie (dr.ir. A.J.C. Sinke, 055-5493116)
IWACO B.V. (dr.ir. T.J. Heimovaara, 010-2865580)
Tauw bv (ir. H. Tonnaer, 0570-699430)
Provincie Utrecht (ir. M. Hoogbergen, 030-2583616)
Stichting Bodemsanering NS (ir. G.N.M. Stokman, 030-2988310)
Provincie Gelderland (ir. D. Coppel, 026-3598838)
Gemeente Arnhem (drs. M.E. Visser, 026-3774361)
Gemeentelijk Havenbedrijf Amsterdam (ing. R. Barkhuis, 020-5238704)
Dow Benelux (ir. P.A.L.M. van Riet, 0115-672112)
Gemeentelijk Havenbedrijf Rotterdam (ing. W.A. van Hattem, 010-2521447)

Uitgever

CUR/NOBIS, Gouda

Samenvatting

Dit rapport beschrijft een aangepaste versie van een beslissingsondersteunend systeem waarin richtlijnen worden gegeven voor het beoordelen van het optreden van natuurlijke afbraak (NA) op een verontreinigde locatie. Het beslissingsondersteunend systeem is geformuleerd in de vorm van een 'natuurlijke afbraakroute' met vier verkeerslichten. Bij elk verkeerslicht wordt beoordeeld of NA op de gegeven locatie een kansrijke optie is (groen verkeerslicht), een kansarme optie (rood verkeerslicht) of dat nadere informatie nodig is (oranje verkeerslicht).

De eerste twee verkeerslichten zijn van technisch-wetenschappelijke aard en bepalen de kans dat NA op de locatie voldoende optreedt om als saneringsaanpak in aanmerking te komen. Bij het eerste verkeerslicht is het doel om met een beperkte set van veldgegevens snel en kosteneffectief een inzicht te verkrijgen in de mogelijkheden voor NA. Bij het tweede verkeerslicht wordt op basis van modellering een voorspelling gemaakt van de pluimontwikkeling in de toekomst. De uiteindelijke beslissing over het daadwerkelijk toepassen van NA op de locatie wordt bij het derde verkeerslicht genomen en hangt af van het resultaat van het overleg tussen de probleembezitter en het bevoegd gezag die zich daarbij baseren op de resultaten van de eerste twee verkeerslichten en op beleidsmatige en praktische aandachtspunten. Voor de identificatie van de beleidsmatige en praktische aandachtspunten is een checklist opgenomen die bij alle stoplichten wordt geraadpleegd. Bij het vierde verkeerslicht wordt overgegaan tot de implementatie van NA. Hierbij worden handvatten gegeven hoe het gedrag van de verontreiniging kan worden gemonitord om zowel het verloop van de NA te verifiëren als om de bescherming van eventuele bedreigde objecten te garanderen.

Het beslissingsondersteunend systeem is geformuleerd op basis van de huidige stand van kennis en bij een verdere kennisontwikkeling is het te verwachten dat het model zal worden bijgesteld. Het model is vooralsnog beperkt tot de in Nederland meest voorkomende mobiele verontreinigingen: gechlloreerde koolwaterstoffen en BTEX.

Trefwoorden**Gecontroleerde termen:**

beslissingsondersteunend systeem, BTEX, CKW's, natuurlijke afbraak

Vrije trefwoorden:**Titel project**

Beslissingsondersteunend systeem voor de beoordeling van natuurlijke afbraak als saneringsvariant (versie 2.0)

Projectleiding

TNO-MEP
(dr.ir. A.J.C. Sinke, 055-5493116)

Dit rapport is verkrijgbaar bij:

CUR/NOBIS, Postbus 420, 2800 AK Gouda

Report title

Decision support system for the assessment of natural attenuation as remediation alternative (version 2.0)

CUR/NOBIS report number

98-1-21

Project report number

98-1-21

Author(s)

dr.ir. A.J.C. Sinke
dr.ir. T.J. Heimovaara
ir. H. Tonnaer
drs. J. Ter Meer

Number of pages

Report: 42

Appendices: 14

Executive organisation(s) (Consortium)

TNO Environment, Energy and Process innovation (dr.ir. A.J.C. Sinke, 055-5493116)
IWACO B.V. (dr.ir. T.J. Heimovaara, 010-2865580)
Tauw bv (ir. H. Tonnaer, 0570-699430)
Province of Utrecht (ir. M. Hoogbergen, 030-2583616)
Stichting Bodemsanering NS (ir. G.N.M. Stokman, 030-2988310)
Province of Gelderland (ir. D. Coppel, 026-3598838)
Municipality of Arnhem (drs. M.E. Visser, 026-3774361)
Port Management of Amsterdam (ing. R. Barkhuis, 020-5238704)
Dow Benelux (ir. P.A.L.M. van Riet, 0115-672112)
Port of Rotterdam (ing. W.A. van Hattem, 010-2521447)

Publisher

CUR/NOBIS, Gouda

Abstract

In the report an adapted version of a decision support model is presented to judge the potential for natural attenuation (NA) as remedial strategy at a specific site. The decision support model is depicted as a 'natural attenuation route' with four 'traffic lights'. In each phase at the sequential traffic lights, the chances on natural attenuation as a remediation option are determined as good (green light), fair change (orange light) or no chance (red light). In case the traffic light remains orange, additional information has to be collected.

The first two traffic lights are based on technical and scientific information and can be used to evaluate existing data on whether natural attenuation is occurring, to identify and collect additional data and to prognosticate the long-term behaviour of the plume.

Goal of the approach is to make as early as possible with as little as possible expenses, a good estimation on the probability that monitored natural attenuation is an appropriate strategy to achieve site specific remediation objectives within a reasonable time frame.

The decision on whether NA will be applied at the given location depends on the discussion between problem owner and authorities taking into account the results of the first traffic lights. Besides, political and practical aspects may play a role in the final decision and those aspects are listed and can be consulted at each traffic light. A checklist with those aspects for the Netherlands conditions is added.

At the fourth traffic light NA is implemented. The model gives suggestions for a monitoring strategy that is focused on verification of the taken assumptions of future behaviour and on protection of targets.

As the model is based on the current technical and scientific state of the art, it is expected that it will be subject to continuous adaptations. The model is formulated for the two most common mobile pollutants in the Netherlands: chlorinated solvents and BTEX.

Keywords**Controlled terms:**

BTEX, chlorinated solvents, decision support system, natural attenuation

Uncontrolled terms:**Project title**

Decision support system for the assessment of natural attenuation as remediation alternative (version 2.0)

Projectmanagement

TNO-MEP
(dr.ir. A.J.C. Sinke, 055-5493116)

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

VOORWOORD

Het hiervoor u liggende rapport is een aangepaste versie van een beslissingsondersteunend systeem waarin richtlijnen worden gegeven voor het beoordelen van het optreden van natuurlijke afbraak (NA) op een verontreinigde locatie. Het beslissingsondersteunend systeem voor natuurlijke afbraak (BOS-NA) is ontwikkeld in het kader van het gelijknamige NOBIS-project. In een eerdere fase van dit project is een eerste versie van dit systeem gepresenteerd [Sinke et al., 1998] die in een vervolgpriject op zes demonstratielocaties is uitgetest. Drie locaties waren verontreinigd met gechloteerde koolwaterstoffen, twee met BTEX en één met beide typen verontreinigingen. Naar aanleiding van de verkregen resultaten is de oorspronkelijke versie 1.0 aangepast tot de hier beschreven versie 2.0. Het beslissingsondersteunend systeem is geformuleerd op basis van de huidige stand van kennis. Nieuwe kennis en praktijkervaringen zouden in de toekomst kunnen leiden tot een verdere aanpassing van het systeem. Deze verschillende opeenvolgende versies worden aangegeven met nummers, waarbij structurele veranderingen met een nieuw versienummer zullen worden aangegeven en kleine aanpassingen met een nieuwe subcode (bijvoorbeeld versie 2.1).

Op de separaat verkrijgbare cd-rom staan de software (BOS-NA versie 2.0) en een handleiding. Met de software is het mogelijk om volgens de richtlijnen van het beslissingsondersteunend systeem de natuurlijke afbraakpotentie op met chloorkoolwaterstoffen verontreinigde locaties te bepalen. Op deze cd-rom staat ook een PowerPoint presentatie die is gebruikt als ondersteuning van de cursus "Natuurlijke afbraak: beoordelen en beslissen". Naar verwachting is de cd-rom medio 2001 verkrijgbaar.

De uitkomsten van het systeem kunnen worden gebruikt voor het beoordelen van de haalbaarheid van natuurlijke afbraak als verwijderings- of beheersalternatief. Daarnaast dient het systeem als basis voor het gestructureerd en kosteneffectief verzamelen van gegevens. Hiermee wordt beoogd dat in de Nederlandse saneringspraktijk de mogelijkheden voor natuurlijke afbraak op een verontreinigde locatie op een vergelijkbare wijze worden gepresenteerd en beoordeeld. Het systeem is vooralsnog beperkt tot de in Nederland meest voorkomende mobiele verontreinigingen: gechloteerde koolwaterstoffen en BTEX. Daarnaast worden aanbevelingen gedaan over de mogelijkheden tot het uitbreiden van het beslissingsondersteunend systeem voor PAK en cyaniden.

Het uitvoerend team heeft hoge verwachtingen van de mogelijkheden om natuurlijke afbraak in te zetten als kosteneffectieve verwijderings- of beheersvariant. Het geheel staat echter nog in de kinderschoenen. Ook de versterking van het draagvlak bij zowel bevoegd gezag als locatie-eigenaren verdient aandacht. Naarmate er in de komende tijd meer informatie beschikbaar komt over de effectiviteit van natuurlijke afbraak en over de bruikbaarheid van het beslissingsondersteunend systeem in de praktijk, kan het worden aangescherpt. Wij hopen dan ook van u allen terugmeldingen, commentaar en suggesties voor verbeteringen te krijgen.

april 2001

INHOUD

		SAMENVATTING	vi
		SUMMARY	vii
Hoofdstuk	1	INLEIDING	1
	1.1	Positie van het beslissingsondersteunend systeem	1
	1.2	Doel van het beslissingsondersteunend systeem	2
Hoofdstuk	2	OPBOUW VAN HET BESLISSINGSONDERSTEUNEND SYSTEEM	5
Hoofdstuk	3	BELEIDSMATIGE EN PRAKTISCHE AANDACHTSPUNTEN	7
	3.1	Beperkingen in de tijd	7
	3.2	Beperkingen aan de ruimte	8
	3.3	Overige beperkingen en aandachtspunten	8
Hoofdstuk	4	EERSTE VERKEERSLICHT: QUICK-SCAN VAN HISTORISCHE GEGEVENS	11
	4.1	Toepassing bij chlooretheenlocaties	11
	4.2	Toepassing bij BTEX-locaties	16
Hoofdstuk	5	TWEEDE VERKEERSLICHT	19
	5.1	Opzet van de modellering	19
	5.2	Bepalen van de kleur van het tweede verkeerslicht	22
Hoofdstuk	6	DERDE VERKEERSLICHT	25
Hoofdstuk	7	VIERDE VERKEERSLICHT	27
Hoofdstuk	8	ADDITIONELE METINGEN	29
	8.1	Aanvullende informatie over chloorethenen: waterstofmetingen	29
	8.2	Aanvullende informatie over BTEX	30
Hoofdstuk	9	ONTWIKKELING EN UITBREIDING VAN HET BOS-NA	33
	9.1	Ontwikkeling van het BOS-NA	33
	9.2	Toekomstige ontwikkelingen	33
Hoofdstuk	10	SAMENVATTING VAN DE TOEPASSING VAN HET BOS-NA OP ZES LOCATIES	35
	10.1	Zeist	35
	10.2	Arnhem	36
	10.3	Tilburg	36
	10.4	Petroleumhaven	36
	10.5	Achterste Molen	37
	10.6	DOW (Terneuzen)	37
	10.7	Algemene conclusie	38

Hoofdstuk	11	AANBEVELINGEN VOOR ONDERZOEK OP NIEUWE LOCATIES	39
		LITERATUUR	41
Bijlage	A	ACHTERGRONDINFORMATIE OVER BODEMPROCESSEN	
	A1	Transportprocessen	
	A2	Sorptieprocessen	
	A3	Afbraakprocessen	
Bijlage	B	AANPASSINGEN VAN VERSIE 2.0 TEN OPZICHTE VAN VERSIE 1.0	

SAMENVATTING

Beslissingsondersteunend systeem voor de beoordeling van natuurlijke afbraak als saneringsvariant (versie 2.0)

Dit rapport beschrijft een aangepaste versie van een beslissingsondersteunend systeem waarin richtlijnen worden gegeven voor het beoordelen van het optreden van natuurlijke afbraak (NA) op een verontreinigde locatie. Het beslissingsondersteunend systeem is geformuleerd in de vorm van een 'natuurlijke afbraakroute' met vier verkeerslichten. Bij elk verkeerslicht wordt beoordeeld of NA op de gegeven locatie een kansrijke optie is (groen verkeerslicht), een kansarme optie (rood verkeerslicht) of dat nadere informatie nodig is (oranje verkeerslicht).

De eerste twee verkeerslichten zijn van technisch-wetenschappelijke aard en bepalen de kans dat NA op de locatie voldoende optreedt om als saneringsaanpak in aanmerking te komen. Bij het eerste verkeerslicht is het doel om met een beperkte set van veldgegevens snel en kosteneffectief een inzicht te verkrijgen in de mogelijkheden voor NA. Bij het tweede verkeerslicht wordt op basis van modellering een voorspelling gemaakt van de pluimontwikkeling in de toekomst. De uiteindelijke beslissing over het daadwerkelijk toepassen van NA op de locatie wordt bij het derde verkeerslicht genomen en hangt af van het resultaat van het overleg tussen de probleembezitter en het bevoegd gezag die zich daarbij baseren op de resultaten van de eerste twee verkeerslichten en op beleidsmatige en praktische aandachtspunten. Voor de identificatie van de beleidsmatige en praktische aandachtspunten is een checklist opgenomen die bij alle stoplichten kan worden geraadpleegd. Bij het vierde verkeerslicht wordt overgegaan tot de implementatie van NA. Hierbij worden handvatten gegeven hoe het gedrag van de verontreiniging kan worden gemonitord om zowel het verloop van de NA te verifiëren als om de bescherming van eventuele bedreigde objecten te garanderen.

Het beslissingsondersteunend systeem is geformuleerd op basis van de huidige stand van kennis en bij een verdere kennisontwikkeling is het te verwachten dat het model zal moeten worden bijgesteld. Het model is vooralsnog beperkt tot de in Nederland meest voorkomende mobiele verontreinigingen: gechloreerde koolwaterstoffen en BTEX.

SUMMARY

Decision support system for the assessment of natural attenuation as remediation alternative (version 2.0)

In the report an adapted version of a decision support model is presented to judge the potential for natural attenuation (NA) as remedial strategy at a specific site. The decision support model is depicted as a 'natural attenuation route' with four 'traffic lights'. In each phase at the sequential traffic lights, the chances on natural attenuation as a remediation option are determined as good (green light), fair chance (orange light) or no chance (red light). In case the traffic light remains orange, additional information has to be collected.

The first two traffic lights are based on technical and scientific information and can be used to evaluate existing data on whether natural attenuation is occurring, to identify and collect additional data and to prognosticate the long-term behaviour of the plume.

Goal of the approach is to make as early as possible with as little as possible expenses, a good estimation on the probability that monitored natural attenuation is an appropriate strategy to achieve site specific remediation objectives within a reasonable time frame.

The decision on whether NA will be applied at the given location depends on the discussion between problem owner and authorities taking into account the results of the first traffic lights. Besides, political and practical aspects may play a role in the final decision and those aspects are listed and can be consulted at each traffic light. A checklist with those aspects for the Netherlands conditions is added.

At the fourth traffic light NA is implemented. The model gives suggestions for a monitoring strategy that is focused on verification of the taken assumptions of future behaviour and on protection of targets.

As the model is based on the current technical and scientific state of the art, it is expected that it will be subject to continuous adaptations. The model is formulated for the two most common mobile pollutants in the Netherlands: chlorinated solvents and BTEX.

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

Momenteel vinden in Nederland in het kader van BEVER vele vernieuwingen plaats in het bodemsaneringsbeleid. Het multifunctionaliteitsprincipe, dat voorheen de basis vormde van het Nederlandse bodembeleid, wordt langzaam losgelaten. Gebleken is dat het onmogelijk is om alle verontreinigde locaties volledig te saneren. In plaats daarvan zullen locaties zoveel mogelijk functiegericht en kosteneffectief worden aangepakt.

Natuurlijke afbraak is een saneringsvariant die in het kader van het veranderende bodembeleid sterk in opkomst is. In veel gevallen is deze variant een kosteneffectieve optie, die kan voldoen aan de doelstellingen die aan een locatie worden gesteld. Natuurlijke afbraakprocessen treden echter niet op iedere locatie in voldoende mate op om vanzelfsprekend te kunnen worden beschouwd als een goede saneringsvariant. Een goede onderbouwing is derhalve noodzakelijk voordat kan worden overgegaan tot de implementatie van natuurlijke afbraak als verwijderings- of beheersvariant op een locatie.

Gezien de kennis die de laatste jaren is ontwikkeld op het gebied van natuurlijke afbraak is het in veel gevallen goed mogelijk een schatting te maken van de (on)mogelijkheden van natuurlijke afbraak op een bepaalde locatie. Hoewel er veel consensus bestaat over de uit te voeren berekeningen en de parameters die noodzakelijkerwijs moeten worden bepaald, is er geen vast kader of richtlijn waarbinnen deze afwegingen moeten worden gemaakt.

1.1 Positie van het beslissingsondersteunend systeem

In het NOBIS-project "Ontwikkeling van een BeslissingsOndersteunend Systeem voor de beoordeling van Natuurlijke Afbraak als saneringsvariant (BOS-NA)" is een beslissingsondersteunend systeem ontwikkeld [Sinke et al., 1998, versie 1.0]. Het doel van dit beslissingsondersteunend systeem is het geven van richtlijnen voor het beoordelen van de haalbaarheid van NA als verwijderings- of beheersaanpak. Het systeem is gebaseerd op de huidige stand van kennis die aanwezig is binnen de universiteiten, het NOBIS-programma, bij de grote technologische instituten (GTI's) en de grote adviesbureaus. In het systeem is de kennis gebundeld om tot een instrument te komen waarmee de effectiviteit van natuurlijke afbraak kan worden aangetoond (zie fig. 1).

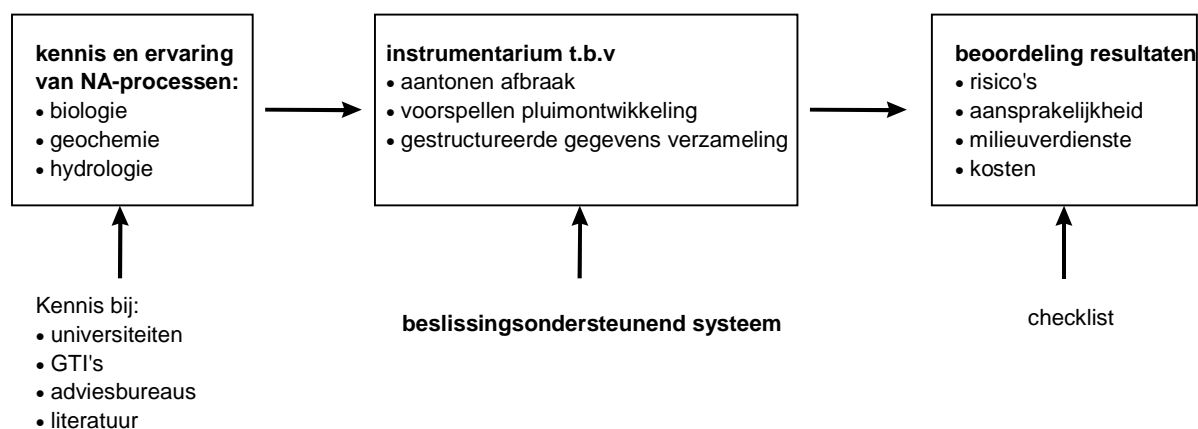


Fig. 1. Schematische weergave van de positie van het beslissingsondersteunend systeem tussen 'wetenschap' en 'beleid'.

In het beslissingsondersteunend systeem worden criteria geformuleerd die nodig zijn om de effectiviteit van NA te beoordelen. De belangrijkste vragen, die daarbij moeten worden beantwoord, zijn:

1. Treedt natuurlijke afbraak van de verontreiniging op?
2. Verloopt de afbraak snel genoeg ten opzichte van de getolereerde verspreiding?
3. Verloopt het proces volledig of is er sprake van stagnatie op termijn?

Deze vragen sluiten direct aan bij het rapport "Van trechter naar zeef" (vTnZ), waarin een aantal randvoorwaarden worden gesteld aan verwijderings- en beheersmaatregelen [SDU, 1999].

Ad 1. Treedt natuurlijke afbraak van de verontreiniging op?

Indien natuurlijke afbraak van de verontreiniging optreedt, is het te verwachten dat op korte of lange termijn een *stabiele eindsituatie* wordt bereikt. In vTnZ is het binnen een termijn van 30 jaar bereiken van een stabiele eindsituatie geformuleerd als saneringsdoel voor de ondergrond. Een stabiele eindsituatie is te omschrijven als een situatie met acceptabele eindconcentraties in het grondwater en geen bedreiging van bestaande kwetsbare objecten en/of grote belemmering voor het huidig of toekomstig gebruik van de locatie of de omgeving. In veel gevallen, maar niet altijd noodzakelijkerwijs, zal er sprake zijn van een duurzame evenwichtssituatie in de bodem, waarbij enerzijds toelevering en anderzijds natuurlijke afbraak en/of vastlegging elkaar in balans houden. Korter gezegd: onder een stabiele eindsituatie wordt verstaan een situatie die geen nazorg behoeft en aan haar lot kan worden overgelaten. Afhankelijk van de omgeving kan registratie en/of monitoring nog wel gewenst zijn [Timmermans et al., 2000].

Ad 2. Verloopt de afbraak snel genoeg ten opzichte van de getolereerde verspreiding?

In vTnZ is uitdrukkelijk de mogelijkheid gelaten om de bodem als *'reactorvat'* te laten fungeren. Dit houdt in dat onder bepaalde voorwaarden een pluim zich tijdelijk mag uitbreiden. Voor het toepassen van natuurlijke afbraak schept dit extra mogelijkheden, omdat in sommige situaties kan worden vastgesteld of voorspeld (gemodelleerd, gemeten) dat een pluim zich nog gedurende een bepaalde periode zal uitbreiden totdat een *stationaire situatie* is bereikt. Stationair betekent in dit verband: er is binnen de contouren beweging, maar het geheel blijft op zijn plek. In praktische termen wordt gesproken van een stationaire pluim als de isoconcentratielijnen (S-, T- en I-contour) op hun plaats blijven.

Ad 3. Verloopt het proces volledig of is er sprake van stagnatie op termijn?

Indien stagnatie van de afbraak optreedt, en bijvoorbeeld in het geval van afbraak van gechlorideerde verbindingen (PER, TRI) de concentraties CIS of vinylchloride toenemen, is natuurlijke afbraak geen duurzame saneringsrichting. Hoewel *duurzaamheid* niet als zodanig is gesteld als randvoorwaarde in vTnZ, wordt hier wel op een indirecte manier aan gerefereerd in het begrip 'stabiel'.

1.2 Doel van het beslissingsondersteunend systeem

Het doel van het beslissingsondersteunend systeem is het geven van richtlijnen voor het beoordelen van de haalbaarheid van NA als verwijderings- of beheersaanpak. Indien voor het beoordelen van de mogelijkheden voor natuurlijke afbraak door de uitvoerende partijen een vergelijkbare systematiek wordt gehanteerd, vormt dit de basis voor een *kwaliteitsgarantie* voor de gekozen aanpak. Nu gebeurt het nog regelmatig dat een opdrachtgever wordt geconfronteerd met uitspraken in de trant van natuurlijke afbraak treedt op want "de temperatuur is lokaal verhoogd" of "we zien een verhoogde alkaliniteit" of "er is CIS gemeten". Hoewel al deze constateringingen op zich een aanwijzing kunnen zijn voor het optreden van natuurlijke afbraak, is geen ervan doorslaggevend als basis om natuurlijke afbraak daadwerkelijk als saneringsvariant te implementeren.

Het toepassen van een eenduidige aanpak schept helderheid voor zowel opdrachtgever, adviesbureau als bevoegd gezag.

Naast de genoemde zaken draagt het beslissingsondersteunend systeem bij aan het gestructureerd verzamelen en rangschikken van onderzoeksgegevens, die kunnen worden gebruikt voor het verder optimaliseren van de beoordeling van NA.

Als hulpmiddel voor de datastructurering en de afweging is een spreadsheet ontworpen, waarmee met relatief weinig inspanning het eerste deel van het beslissingsondersteunend systeem ('quick-scan') gestructureerd kan worden doorlopen. De mogelijkheden en de werking van de spreadsheet komen in dit rapport niet aan de orde.

In het project zijn de volgende eisen, waaraan het systeem moet voldoen, geformuleerd:

- eenvoudig toepasbaar en begrijpelijk voor alle belanghebbenden (bevoegd gezag, probleemhebbers, adviesbureaus);
- gebaseerd op bestaande meet- en analysemethoden;
- het moet de financiële middelen zo efficiënt mogelijk benutten (voorkomen van onnodig onderzoek, minimaliseren van saneringskosten e.d.);
- het moet een uitspraak doen over de effectiviteit van NA voor de meest voorkomende mobiele verontreinigingen in Nederland.

Op basis van de bovenstaande eisen zijn de volgende conclusies getrokken omtrent de opbouw en invulling van het beslissingsondersteunend systeem:

- Het beslissingsondersteunend systeem moet modulair worden opgebouwd. Dit houdt in dat met minimale middelen en inspanning in een zo vroeg mogelijk stadium kan worden besloten of het zinvol is verder te gaan met het onderzoeken van de mogelijkheden van NA als verwijderings- of beheersvariant.
- De aanpak moet gericht zijn op:
 - het vaststellen van de maximale omvang van de verontreiniging (de bodem als reactorvat);
 - het vaststellen of een verontreiniging een (bedreigd) object zal bereiken;
 - het bepalen van de tijdsspanne die nodig is voordat een stabiele eindsituatie wordt bereikt.

De opbouw van dit rapport is als volgt. In hoofdstuk 2 wordt het beslissingsondersteunend systeem gepresenteerd en wordt een toelichting gegeven op de opbouw van het systeem. In hoofdstuk 3 komen de beleidsmatige en praktische aandachtspunten aan de orde waarmee rekening moet worden gehouden bij een beslissing over NA en in de hoofdstukken 4, 5, 6 en 7 wordt de invulling van het beslissingsondersteunend systeem besproken. In hoofdstuk 8 worden een aantal nieuwe methoden en technieken beschreven die kunnen worden gebruikt om aanvullende gegevens te verkrijgen op complexe locaties. In hoofdstuk 9 worden de mogelijkheden besproken om het systeem uit te breiden naar andere veel voorkomende verontreinigingen, zoals PAK en cyaniden. In hoofdstuk 10 wordt een samenvatting gegeven van de resultaten van de toepassing van het systeem op zes locaties. De originele rapporten, waarin de totale uitwerkingen zijn terug te vinden, staan op de cd-rom "Toepassing BOS-NA op zes locaties" die te bestellen is bij CUR/NOBIS [CUR/NOBIS, 2000]. Tenslotte worden in hoofdstuk 11 aanbevelingen gedaan voor een meetstrategie op nieuwe locaties die toegespitst is op het beoordelen van de mogelijkheden voor natuurlijke afbraak.

In bijlage A wordt een overzicht gegeven van bodemprocessen die relevant zijn voor het gedrag van verontreinigingen in de ondergrond. Deze kennis is essentieel voor het inschatten van de mogelijkheden voor natuurlijke afbraak als saneringsvariant.

HOOFDSTUK 2

OPBOUW VAN HET BESLISSINGSONDERSTEUNEND SYSTEEM

Het beslissingsondersteunend systeem voor natuurlijke afbraak (BOS-NA) is ontworpen om op systematische wijze de mogelijkheden voor natuurlijke afbraak als saneringsvariant te bepalen. Het BOS-NA wordt schematisch voorgesteld als een weg met vier verkeerslichten. Elk van deze verkeerslichten komt overeen met een bepaalde fase in het beslissingsondersteunend systeem, die moet worden doorlopen alvorens verder te gaan met natuurlijke afbraak als saneringsvariant. Pas wanneer alle fasen (verkeerslichten) zijn doorlopen kan worden overgegaan op de implementatie van natuurlijke afbraak. Als in één van de fasen blijkt dat de mogelijkheden voor natuurlijke afbraak onvoldoende zijn, staat het verkeerslicht op rood en moet worden gezocht naar alternatieven voor de sanering. In figuur 2 zijn de vier fasen - in de vorm van verkeerslichten - te zien die in het BOS-NA moeten worden doorlopen.

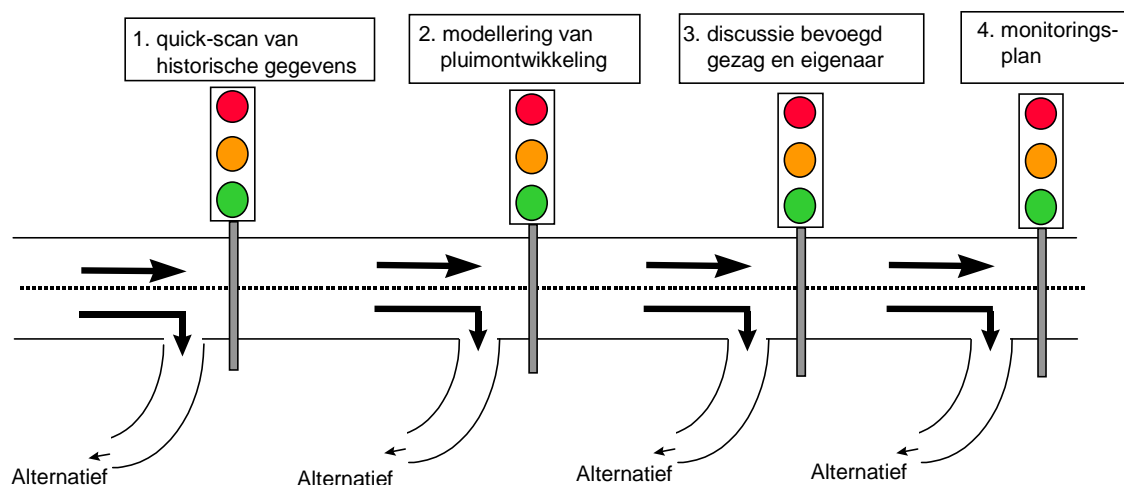


Fig. 2. De vier fasen van het BOS-NA, gesymboliseerd door verkeerslichten.

In tabel 1 worden de activiteiten behorende bij de vier verkeerslichten samengevat. In de hoofdstukken 4 tot en met 7 zal in detail worden ingegaan op ieder verkeerslicht.

Tabel 1. Beschrijving van de activiteiten als onderdeel van de verkeerslichten in het BOS-NA.

verkeerslicht	activiteit
1	analyseer bestaande gegevens en bepaal met eenvoudige criteria de kans op natuurlijke afbraak; gebruik de spreadsheet als hulpmiddel
2	voer een modellering uit en bepaal: <ul style="list-style-type: none">• de verandering van de vracht in de tijd• de ontwikkeling van de omvang van de pluim in de tijd
3	discussie tussen bevoegd gezag en eigenaar
4	stel een monitoringsplan op voor lange termijn om: <ul style="list-style-type: none">• het gebruikte model en de efficiëntie van natuurlijke afbraak te evalueren en zo nodig bij te sturen• de veiligheid van bedreigde objecten in de omgeving te garanderen

BELEIDSMATIGE EN PRAKTISCHE AANDACHTSPUNTEN

In het beslissingsondersteunend systeem wordt een uitspraak gedaan over de haalbaarheid van natuurlijke afbraak als saneringsvariant. De uiteindelijke beslissing over de aanpak van de locatie wordt genomen door de probleembezitter in overleg met het bevoegd gezag. Het is niet wenselijk om algemene richtlijnen te geven voor het nemen van deze beslissing aangezien hierin beleidsmatige en praktische afwegingen een rol spelen, die per locatie kunnen verschillen. Deze aandachtspunten komen met name bij het derde verkeerslicht aan de orde. Echter, wanneer niet reeds bij het begin van het hele traject wordt overlegd of natuurlijke afbraak vanuit praktisch en beleidsmatig oogpunt wenselijk en mogelijk is, loopt men het risico te investeren in het onderzoeken van een bij voorbaat kansloze variant. Als hulpmiddel wordt in het beslissingsondersteunend systeem een *checklist* gegeven met de beleidsmatige en praktische aandachtspunten die mede bepalend kunnen zijn bij de keuze over de gewenste aanpak van de locatie.

Naarmate er gedurende het doorlopen van het beslissingsondersteunend systeem meer gegevens boven water komen, is het aan te bevelen om de checklist ook tussentijds nog eens te doorlopen. Het doel van de checklist is om de beleidsmatige of praktische aspecten, die op de betreffende locatie beperkend zouden kunnen zijn voor de uitvoering van NA, al in een vroeg stadium te signaleren. Op basis hiervan kan in het beslissingsondersteunend systeem gericht informatie worden verzameld en kan een onnodige (financiële) inspanning worden vermeden. Daarnaast kunnen de antwoorden die tijdens het doorlopen van de checklist worden gegeven, in een latere fase worden gebruikt bij het opstellen van een monitoringsstrategie (zie hoofdstuk 7). Met nadruk wordt vermeld dat de checklist niet kan worden gebruikt als primair bewijsmiddel op basis waarvan natuurlijke afbraak geïmplementeerd zal worden.

De twee belangrijkste aspecten die een rol spelen bij het inzetten van NA als extensieve saneringsaanpak zijn de beschikbare hoeveelheid tijd (zie 3.1) en de beschikbare hoeveelheid ruimte (zie 3.2). Daarnaast spelen nog een aantal andere praktische en maatschappelijke aspecten een rol (zie 3.3). Deze aspecten vormen de basis voor de checklist. Het verdient aanbeveling om de vragen zo concreet mogelijk te beantwoorden. Hiervoor zijn twee redenen aan te voeren: ten eerste door het scherp formuleren van de eisen aan de 'sanering' kan reeds in een vroeg stadium worden bepaald of NA vanuit maatschappelijk standpunt 'acceptabel' is en ten tweede kan de beantwoording van de vragen worden gebruikt om een monitoringsprogramma op te stellen dat rekening houdt met maatschappelijke eisen. Het beslissingsondersteunend systeem zelf doet uitsluitend uitspraken over de haalbaarheid van NA als saneringsvariant.

3.1 Beperkingen in de tijd

Hoeveel tijd is beschikbaar?

In de meeste gevallen blijft men bij het toepassen van NA langer met een verontreinigde situatie zitten dan wanneer wordt gekozen voor intensievere concepten. Afhankelijk van het type verontreiniging, de hoeveelheden en de omstandigheden in de bodem varieert de saneringsduur van enkele tientallen tot honderden jaren. Naarmate het beslissingsondersteunend systeem verder wordt doorlopen, kan een redelijke schatting van het benodigde tijdsbestek worden gemaakt.

Ook van belang is wanneer een situatie met 'minimale zorg' wordt bereikt. Volgens vTnZ dient dit voor standaardgevallen binnen een periode van 30 jaar te gebeuren.

Bij het beantwoorden van de tijdsvraag kunnen verschillende aspecten spelen, zoals:

- juridische aspecten: de grond moet opnieuw worden uitgegeven;
- planologische aspecten: het terrein is bijvoorbeeld aangewezen als bouwterrein.

Bij het beantwoorden van deze vraag (zo concreet mogelijk!!) kan worden gedacht aan een uitspraak als 5 jaar, 10 jaar, 30 jaar, nog langer. Eventueel zijn hieraan randvoorwaarden te koppelen, waarbij gedurende een zekere periode gebruiksbepalingen aan een bepaald gebied worden gesteld.

3.2 Beperkingen aan de ruimte

Hoeveel ruimte is beschikbaar?

Bij het toepassen van NA als saneringsvariant kan het gebeuren dat, in vergelijking met intensievere concepten, een groter gebied verontreinigd zal raken. De reden hiervoor is dat wordt toegelaten dat de verontreiniging zich tijdelijk uitbreidt. In vTnZ wordt deze optie specifiek toegelaten en verwoord als 'de bodem als reactorvat'. Na verloop van tijd wordt verdere uitbreiding van de pluim voorkomen, doordat deze wordt gecompenseerd door de (microbiologische) afbraak. Uiteindelijk kan NA zorgen voor een nagenoeg volledige verwijdering van de verontreiniging. Hoe ver de verontreiniging zich uitbreidt voordat de pluim stationair wordt en zelfs weer gaat krimpen, hangt af van het type verontreiniging ('mobiliteit'), de grondwaterstroming en de samenstelling van de bodem. Naarmate het beslissingsondersteunend systeem verder wordt doorlopen, kan een redelijke schatting van de benodigde ruimte worden gedaan.

Bij het beantwoorden van de vraag hoeveel ruimte beschikbaar is kunnen verschillende subvragen spelen, zoals:

- Wat is de positie van het meest nabije bedreigd object?
- Is men bereid om een deel van de bodem - ook al is het tijdelijk - te laten verontreinigen?
- Hoe zit het met de aansprakelijkheid als de pluim eigendomsgrenzen overschrijdt?
- Kunnen beperkingen worden opgelegd aan het toekomstig gebruik (geen grondwateronttrekkingsputten, geen woningbouw)?

Bij het beantwoorden van de vraag (zo concreet mogelijk!!) kan worden gedacht aan een uitspraak die:

- *eendimensionaal is; bijvoorbeeld x meter tot het meest nabije bedreigd object;*
- *tweedimensionaal is; bijvoorbeeld maximale pluim met een oppervlak van $x \text{ m}^2$;*
- *driedimensionaal is; bijvoorbeeld maximaal $x \text{ m}^3$ verontreinigde bodem of $x \text{ m}^3$ verontreinigd grondwater.*

3.3 Overige beperkingen en aandachtspunten

Wat zijn de risico's tijdens de aanpak met natuurlijke afbraak?

Het wegnemen van humane en ecologische risico's is één van de randvoorwaarden van saneren. Bij een verontreiniging met gechloreerde verbindingen is de kans groot dat tijdens het NA-proces tussenproducten worden gevormd, waardoor het berekende humaan en ecologisch risico tijdelijk toeneemt. Met name wordt hier het ontstaan van vinylchloride als tussenproduct vermeld. Naarmate het beslissingsondersteunend systeem verder wordt doorlopen, kan een redelijke schatting van de mogelijke toename in humane en ecologische risico's worden gedaan.

Wat zijn de risico's als NA achterblijft bij de verwachting?

Deze vraag zou bij alle saneringsvarianten moeten worden gesteld. Bij veel saneringen blijft men na verloop van tijd met een stagnerende sanering zitten. Door veel mensen wordt gewezen op de noodzaak van een goed vangnet. In principe moet het verloop van de sanering - onafhankelijk van de gekozen saneringsvariant - goed worden gemonitord. De betrouwbaarheid van de schatting over het gedrag van de pluim kan worden vergroot door de meet- en modelleerinspanning op te voeren.

Zijn er maatschappelijke tegenstromingen te verwachten ('publieke opinie')?

Als de publieke opinie sterk is gemobiliseerd, kan het toepassen van NA worden bemoeilijkt omdat het lijkt of 'men niets doet'. Als de haalbaarheid van NA goed kan worden onderbouwd en daarbij ook een duidelijke risico-communicatie plaatsvindt, is dit probleem wellicht deels te ondervangen.

Is een ander type sanering sowieso mogelijk (praktisch en economisch)?

In bepaalde gevallen kan het vanuit economisch of praktisch oogpunt onmogelijk zijn om de verontreiniging aan te pakken met intensieve saneringsvarianten. Als voorbeelden kunnen worden genoemd:

- de verontreiniging is op grote diepte gelegen;
- de verontreiniging is onder bebouwd terrein gelegen;
- een intensieve saneringsaanpak van de verontreiniging geeft als consequentie dat een industrieel proces moet worden stilgelegd.

HOOFDSTUK 4

EERSTE VERKEERSLICHT: QUICK-SCAN VAN HISTORISCHE GEGEVENS

Het doel van dit eerste verkeerslicht is om in een zo vroeg mogelijk stadium en met zo min mogelijk middelen een goede inschatting te maken van de 'fysieke' mogelijkheden voor natuurlijke afbraak als saneringsvariant. Aan de hand van eenvoudige criteria wordt bepaald of locatie-specifieke saneringsdoelstellingen kunnen worden gehaald binnen redelijke tijd.

Het eerste verkeerslicht is een 'quick-scan' van bestaande historische locatiegegevens, die meestal kunnen worden overgenomen uit bodemonderzoeksrapporten en waarvoor dus geen extra inspanning en kosten gemaakt hoeven worden. Aan de hand van deze gegevens kan reeds in een vroeg stadium een oordeel worden gegeven over de mogelijkheden voor natuurlijke afbraak, waardoor kosten voor uitgebreid onderzoek worden uitgespaard indien natuurlijke afbraak een kansarme saneringsoptie is.

De quick-scan bij het eerste verkeerslicht kan alleen dan volledig en betrouwbaar worden uitgevoerd indien zowel de positie van de peilbuizen als ook de gemeten parameters in overeenstemming met de benodigde input in het BOS-NA zijn.

Bij het plaatsen van de peilbuizen moet rekening worden gehouden met de stromingsrichting van het grondwater, waarbij zowel voor de bron als in een baan parallel aan de stromingsrichting moet worden gemeten. Daarnaast moet ook de redox worden bepaald en - in het geval van gechloreerde verbindingen - het uitgangproduct en alle tussenproducten.

Een uitgebreidere beschrijving van het bemonsteringsschema en de benodigde meetgegevens wordt gegeven in hoofdstuk 11.

Als hulpmiddel is een spreadsheet ontworpen, waarmee met relatief weinig inspanning het eerste deel van het beslissingsondersteunend systeem (quick-scan) gestructureerd kan worden doorlopen. De mogelijkheden en de werking van de spreadsheet komen in dit rapport niet aan de orde.

Omdat chlooretheen- en BTEX-verontreinigingen qua gedrag in de bodem van elkaar verschillen en ook andere afbraakmechanismen hebben, wordt bij het eerste verkeerslicht een onderscheid gemaakt tussen deze verontreinigingen.

In de volgende paragrafen worden de criteria voor het eerste verkeerslicht voor beide groepen toegelicht.

4.1 Toepassing bij chlooretheenlocaties

Bij de beoordeling van locaties met chloorethenen moeten achtereenvolgens de stappen en berekeningen worden uitgevoerd die zijn weergegeven in figuur 3.

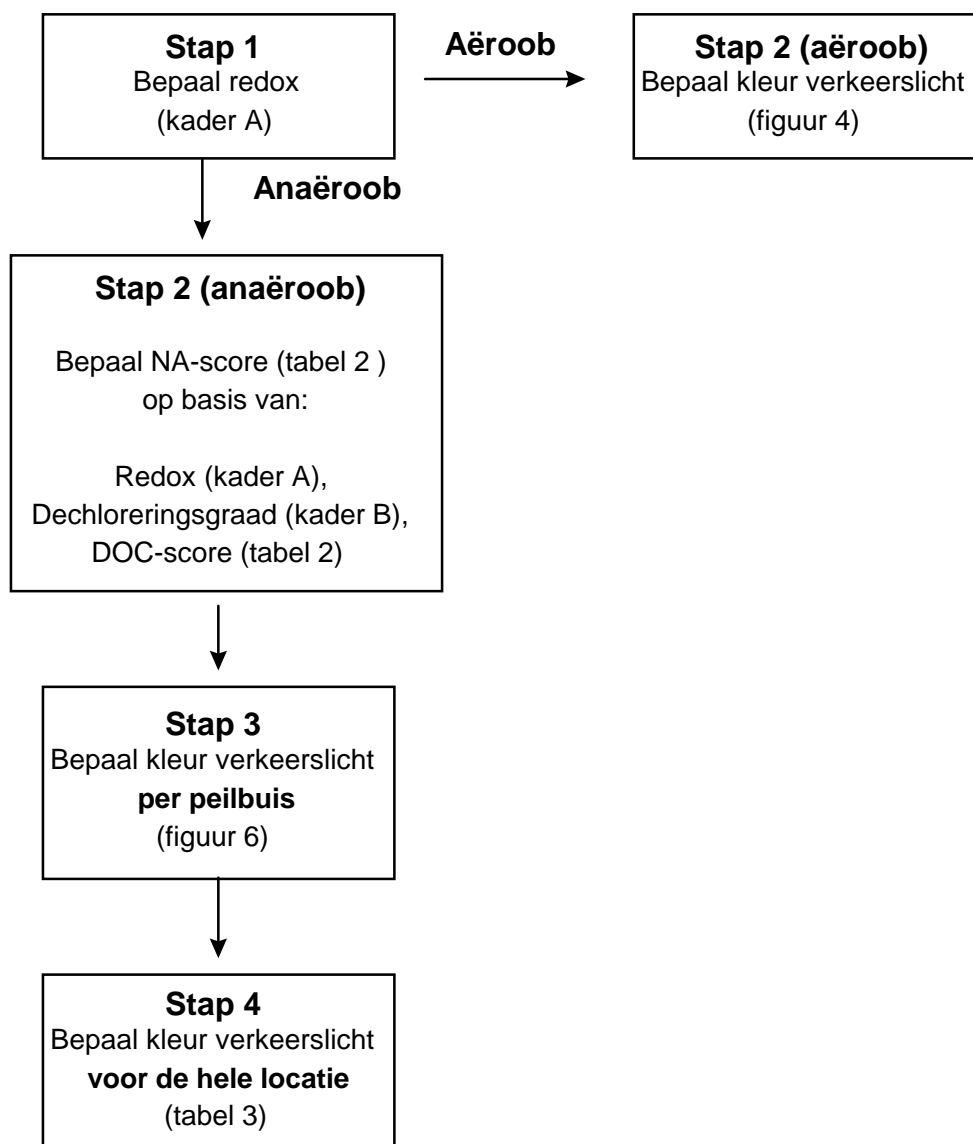


Fig. 3. Stromingsdiagram voor het eerste verkeerslicht bij locaties met gechloroerde ethenen.

Toelichting op het stromingsdiagram voor CKW's

Stap 1

Als eerste wordt er een schifting gemaakt tussen aërobe en anaërobe locaties (zie fig. 4 en kader A). Dit wordt gedaan omdat de afbraakmechanismen sterk verschillend zijn tussen deze condities.

Stap 2 (aëroob)

Indien aërobe condities heersen, wordt het optreden van natuurlijke afbraak sterk bepaald door de aanwezigheid van de verschillende uitgangs- en tussenproducten die aanwezig zijn. Als voornamelijk PER aanwezig is, is de kans op natuurlijke afbraak klein omdat PER onder aërobe condities niet afbreekbaar is. TRI en CIS zijn ook slecht afbreekbaar onder aërobe condities, maar is cometabolisch wel mogelijk. Natuurlijke afbraak heeft daarom een kans bij de aanwezigheid van deze componenten. VC daarentegen is aëroob goed afbreekbaar, waardoor de kansen voor natuurlijke afbraak gunstig zijn bij de aanwezigheid van deze component.

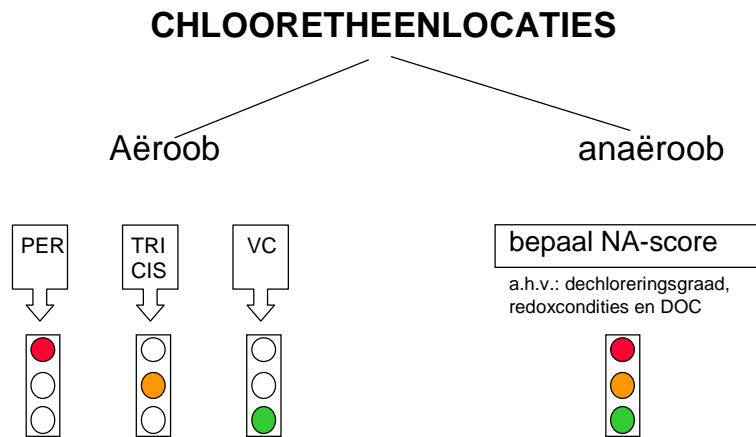


Fig. 4. Beslisschema voor het beoordelen van natuurlijke afbraak voor chloorethenen bij het eerste verkeerslicht van het BOS-NA.

Kader A: Bepaling van de redoxomstandigheden			
$O_2 > 1 \text{ mg/l}$ en $Fe^{2+} < 2 \text{ mg/l}$	→	aëroob	(volg aërobe route)
↓			
$NO_3 > 1 \text{ mg/l}$	→	nitraatreducerend	
↓			
$CH_4 > 1 \text{ mg/l}$, of S^{2-} aanwezig	→	methanogeen en sulfaatreducerend	
↓			
overigen	→	ijzerreducerend	

Stap 2 (anaëroob)

Indien de condities anaëroob zijn, worden de kansen voor natuurlijke afbraak bepaald aan de hand van drie parameters:

- redoxcondities
- dechloreringsgraad
- gehalte opgelost organisch koolstof (DOC, dissolved organic carbon)

Redoxcondities

De redoxcondities zijn bepalend voor het verloop van de reductieve dechlorering waarbij steeds een atoom chloride wordt afgesplitst. Hoe gereduceerder de condities des te makkelijker verloopt de dechlorering. Onder aërobe condities verloopt de reductieve dechlorering in zijn geheel niet. Deze zijn om die reden reeds in een eerder stadium apart in beschouwing genomen. Redoxcondities kunnen worden bepaald aan de hand van het redoxschema dat is aangegeven in het omliggende kader A.

Dechloreringsgraad

De dechloreringsgraad wordt bepaald aan de hand van de verhouding tussen de verschillende moeder- en dochterproducten en is een directe maat voor de dechlorering die is opgetreden (zie fig. 5). Als bijvoorbeeld bij een oorspronkelijke verontreiniging met PER voornamelijk hooggechlorideerde componenten zoals PER en TRI aanwezig zijn, is de dechloreringsgraad laag, wat erop duidt dat de mate van dechlorering die heeft plaatsgevonden beperkt is. Indien meer laag-

gechloreerde afbraakproducten zoals CIS en VC aanwezig zijn, is de dechloreringsgraad hoger, wat duidt op een relatief grote mate van dechlorering. In het omliggende kader B staat hoe de dechloreringsgraad wordt berekend. De berekening van de dechloreringsgraad is alleen dan zinvol en betrouwbaar indien de som van de concentraties van de gechloreerde verbindingen hoger is dan 5 µg/l.

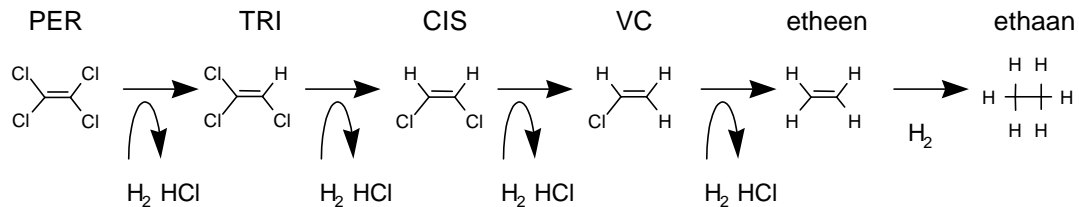


Fig. 5. Reductieve dechlorering van PER tot etheen waarbij per molecuul respectievelijk bij de vorming van TRI 1 chloride is afgesplitst, 2 bij CIS, 3 bij VC en 4 bij etheen.

Kader B: Berekening van de dechloreringsgraad

De dechloreringsgraad is het percentage afgesplitst chloride

Gebruik concentraties op de molaire schaal. Omrekeningsfactoren van gram naar mol zijn:

PER: 166 g/mol
 TRI: 132 g/mol
 CIS: 97 g/mol
 VC: 63 g/mol
 etheen: 28 g/mol
 ethaan: 30 g/mol

Bereken het % dechlorering slechts indien de som van de afbraakproducten van de chloorethenen groter is dan 5 µg/l.

• Uitgaande van **PER als uitgangproduct**

Afgesplitst chloride: [TRI] + 2[ΣDCEs] + 3[VC] + 4[etheen] + 4[ethaan]

Dechloreringsgraad = % afgesplitst chloride:

$$\frac{([TRI] + 2[\Sigma DCEs] + 3[VC] + 4[etheen] + 4[ethaan])}{4 \cdot ([PER] + [TRI] + [\Sigma DCEs] + [VC] + [etheen] + [ethaan])} \cdot 100\%$$

Indien, uitgaande van 1 eenheid (mol) PER, na verloop van tijd uitsluitend nog een eenheid (mol) VC wordt aangetroffen, is het percentage dechlorering: 3 maal 1 mol VC gedeeld door 4 maal 1 mol VC is 75 %.

• Uitgaande van **TRI als uitgangproduct**

Afgesplitst chloride: [ΣDCEs] + 2[VC] + 3[etheen] + 3[ethaan]

Dechloreringsgraad = % afgesplitst chloride:

$$\frac{([\Sigma DCEs] + 2[VC] + 3[etheen] + 3[ethaan])}{3 \cdot ([TRI] + [\Sigma DCEs] + [VC] + [etheen] + [ethaan])} \cdot 100\%$$

Indien, uitgaande van 1 eenheid (mol) TRI, na verloop van tijd uitsluitend nog een eenheid (mol) VC wordt aangetroffen, is het percentage dechlorering: 2 maal 1 mol VC gedeeld door 3 maal 1 mol VC is 66 %.

Gehalte opgelost organisch koolstof (DOC, dissolved organic carbon)

De reductieve dechlorering wordt ook beïnvloed door het *DOC-gehalte* in het grondwater. DOC is nodig als koolstof en energiebron voor micro-organismen die de dechlorering uitvoeren. Hoe hoger het DOC-gehalte des te meer dechlorering kan plaatsvinden.

Stap 3

Elk van de drie beschreven parameters is onder te verdelen in categorieën waaraan een punten-score is verbonden, de NA-score (zie tabel 2). De maximale waarde die kan worden bereikt is 10 punten. Bij 10 punten is het grootste deel van de gechloreerde verbindingen reeds afgebroken (dechloreringsgraad > 80 %) en zijn zowel de redoxomstandigheden (sulfaatreducerend/methanogeen) als de hoeveelheid DOC (> 10 mg/l) optimaal voor verdere afbraak. Aan de hand van deze score kan per monsterpunt worden beoordeeld wat de mogelijkheden zijn voor natuurlijke afbraak. De toegekende punten van de drie onderdelen worden bij elkaar opgeteld volgens tabel 2 en vervolgens vergeleken met figuur 6.

Tabel 2. Schema voor het bepalen van de NA-score.

onderdelen voor de NA-score	toegekende punten
<i>dechloreringsgraad:</i> - > 80 % - 60 tot 80 % - 30 tot 80 % - < 30 %	4 3 2 1
<i>redoxconditie:</i> - sulfaatreducerend/methanogeen - ijzerreducerend - nitraatreducerend	3 2 1
<i>DOC-gehalte:</i> - > 10 mg/l - 5 tot 10 mg/l - < 5 mg/l	3 2 1

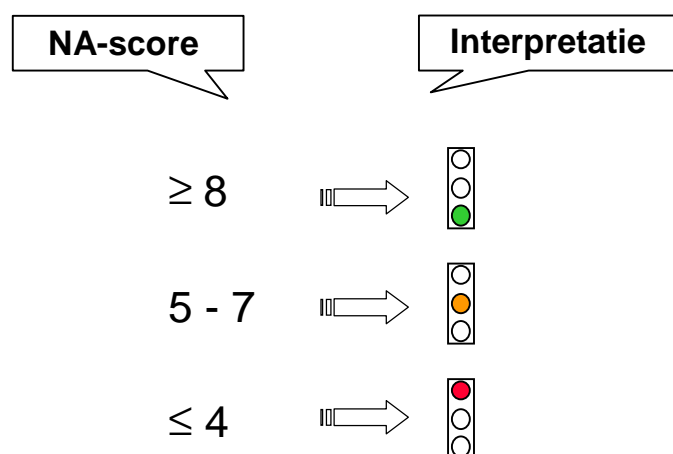


Fig. 6. Interpretatie per peilbuis van de berekende NA-score.

Stap 4

Beoordeling van natuurlijke afbraak voor de hele locatie

Met de hierboven beschreven procedure voor de quick-scan bij CKW's wordt per peilbuis bepaald of natuurlijke afbraak kan optreden. De integratie van al deze afzonderlijke scores geeft - bij een goede verdeling van de peilbuizen over de locatie - inzicht in het optreden van natuur-

lijke afbraak op de gehele locatie. Met behulp van de trends in de kleur van de verkeerslichten per buis in de ruimte en tijd, kan worden bepaald wat de kans is dat NA op de locatie optreedt (zie tabel 3). Hierbij moet worden opgemerkt dat in de gevallen waarbij de uitspraak 'kans' wordt gedaan, men in het vervolgtraject alert moet zijn op mogelijke stagnatie van de afbraak in (delen van) de pluim.

Tabel 3. Conditie waaronder NA een kansrijke saneringsoptie is voor CKW-locaties. Als basisgegevens worden gebruikt: de trends in de kleur van de verkeerslichten per peilbuis in de tijd of in de ruimte.

pluim	kleur en verloop in de ruimte en tijd	kans op NA
CKW's	overwegend rood, geen verloop	rood, kansarm
CKW's	overwegend oranje, geen verloop	oranje, kans
CKW's	verloop in de <i>ruimte</i> : - rood bij de bron - oranje of groen aan de randen	oranje, kans
CKW's	verloop in de <i>tijd</i> : - bij eerdere metingen meer rode en oranje buizen dan bij recente metingen	groen, kansrijk
CKW's	verloop in de <i>ruimte</i> : - oranje bij de bron - groen aan de randen van de pluim	groen, kansrijk
CKW's	overwegend groen	groen, kansrijk
CKW's (ouderdom < 3 jaar)	tussenproducten gemeten	groen, kansrijk

4.2 Toepassing bij BTEX-locaties

Bij de beoordeling van locaties met BTEX moeten achtereenvolgens de stappen en berekeningen worden uitgevoerd die zijn weergegeven in figuur 7.

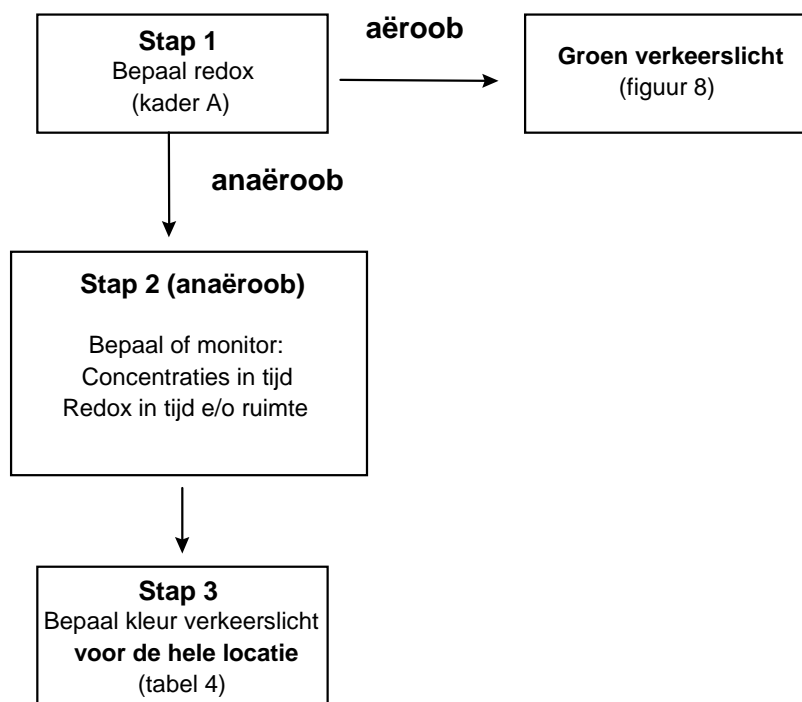


Fig. 7. Stromingsdiagram voor het eerste verkeerslicht bij locaties met BTEX.

Toelichting op het stromingsdiagram voor BTEX

Stap 1

Bij de BTEX-locaties wordt net als bij de chloorethenen reeds in een vroeg stadium een schifting gemaakt tussen aëroobe condities en anaëroobe condities (zie fig. 8). Aëroobe condities zijn zonder meer gunstig voor het afbraakproces van BTEX, waardoor de mogelijkheden voor natuurlijke afbraak goed zijn. Anaëroobe condities zijn minder gunstig voor het afbraakproces waardoor het verkeerslicht op oranje of rood komt te staan (zie stap 2).

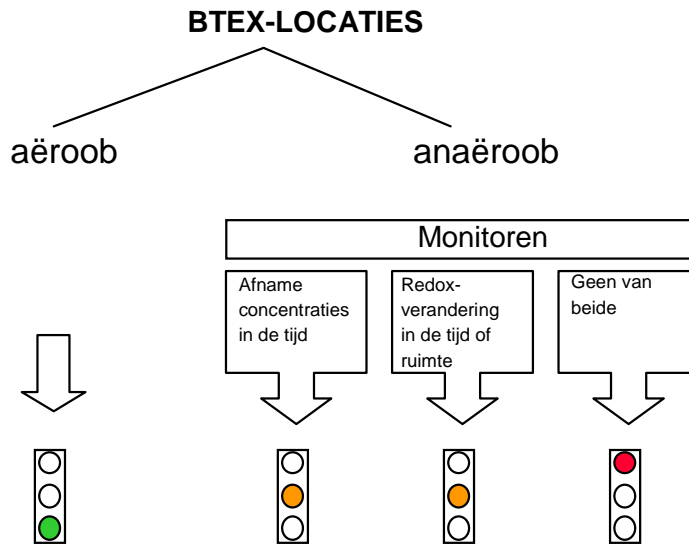


Fig. 8. Beslisschema voor het beoordelen van natuurlijke afbraak voor BTEX bij het eerste verkeerslicht van het BOS-NA.

Stap 2

Anaëroobe condities zijn minder gunstig voor het afbraakproces en de mogelijkheden voor natuurlijke afbraak zijn als gevolg daarvan beperkter. Monitoren is noodzakelijk om vast te stellen of natuurlijke afbraak optreedt. Gekeken wordt of concentraties afnemen in de tijd of dat een relatie bestaat tussen BTEX en de redoxcondities.

Stap 3

Op basis van de gegevens over de ontwikkeling van de concentraties in de tijd en/of de veranderingen in redox in ruimte en tijd, kan de kleur van het verkeerslicht op de locatie worden bepaald (zie tabel 4). Indien de concentraties duidelijk afnemen in de tijd, of indien de redox duidelijk verandert in de tijd en/of ruimte, is er een kans dat natuurlijke afbraak plaatsvindt (oranje verkeerslicht). Zo niet, dan moet worden besloten dat natuurlijke afbraak geen goede keuze is (rood verkeerslicht).

Omdat bij deze beoordeling al een afweging over trends op de gehele locatie wordt gemaakt en niet zoals bij CKW's per peilbuis een beoordeling wordt gegeven, is bij verontreinigingen met BTEX geen stap 4 in het stromingsdiagram opgenomen.

Tabel 4. Conditie waaronder NA een kansrijke saneringsoptie is voor BTEX-locaties. Als basisgegevens worden gebruikt de redoxcondities en het verloop van de concentraties verontreinigingen en redox in de tijd of ruimte.

pluim	redox en verloop van de redox en verontreiniging in de ruimte en tijd	kans op NA
BTEX	anaërobe omstandigheden, geen verloop van de redox in de <i>ruimte</i> of afname van de concentraties in de <i>tijd</i>	rood, kansarm
BTEX	anaërobe omstandigheden, verloop van de redox in de <i>ruimte</i> : redoxgradient van anaëroob in de kernzone naar aëroob in de pluim anaërobe omstandigheden, afname van de concentraties in de <i>tijd</i> : bij eerdere metingen hogere concentraties dan bij recente metingen	oranje, kans
B	anaërobe omstandigheden, verloop van de redox in de <i>ruimte</i> en verloop van de concentraties in de <i>tijd</i>	oranje, kans
TEX	anaërobe omstandigheden, verloop van de redox in de <i>ruimte</i> en verloop van de concentraties in de <i>tijd</i>	groen, kansrijk
BTEX	aërobe omstandigheden	groen, kansrijk

NB: Omdat benzeen onder anaërobe omstandigheden zeer moeilijk afbreekbaar is, dient het gedrag van benzeen ten opzichte van de andere componenten kritisch te worden gevolgd.

TWEEDE VERKEERSLICHT

Natuurlijke afbraak kan humane, ecotoxicologische en verspreidingsrisico's van een verontreiniging aanzienlijk verminderen en op termijn zelfs opheffen. Wanneer de aanvoer van verontreinigingen vanuit een 'hotspot', zoals een zinklaag (CKW) of drijfslag (BTEX), in evenwicht is met de afbraak, is de verontreinigingssituatie in een 'steady state' en ontstaat een *stationaire pluim*. Een stationaire pluim is één van de opties voor het bereiken van een *stabiele eindsituatie* [Timmermans et al., 2000]. De 'verontreinigingspluim' in het grondwater groeit niet verder aan. In zo'n situatie lijkt het richten van de saneringsinspanning op de hot spot het meest efficiënt; sanering van de pluim kan plaatsvinden door natuurlijke afbraak. Simulaties tonen aan dat als de bron van de verontreiniging is verwijderd of uitgeput, de concentraties in de pluim als gevolg van natuurlijke afbraak snel kunnen afnemen.

Voor het voorspellen van de pluimontwikkeling is modellering essentieel. De modellering kan in het ene geval bestaan uit eenvoudige handmatige berekeningen en in andere gevallen uit bijvoorbeeld zeer complexe geohydrologische modellering. Onafhankelijk van hoe er wordt gemodelleerd, moet voor het bepalen van de kleur van het verkeerslicht een antwoord worden gegeven op de vraag: Hoe ontwikkelt de pluim zich in de toekomst?

Kernvragen, die moeten worden beantwoord, zijn:

- Hoever zal de pluim zich in de toekomst nog uitbreiden? (ruimte vs tijd).
- Hoe snel vermindert de vracht door het optreden van NA? (vracht vs tijd).
- Hoe betrouwbaar zijn de antwoorden op bovenstaande vragen?

5.1 Opzet van de modellering

Voor een betrouwbare modellering is een bepaalde set aan basisgegevens nodig die informatie geven over het gedrag van de verontreiniging. Belangrijk daarbij zijn de verspreiding in de stromingsrichting van het grondwater en in de diepte, de afbraaksnelheid en de verhouding tussen afbraaksnelheid en transport. Ook de duurzaamheid van de processen wordt in beschouwing genomen.

De betrouwbaarheid van de schatting over het gedrag van de verontreiniging in de toekomst kan worden vergroot door aanvullende informatie te verzamelen (zie tabel 5). De benodigde aanvullende informatie is afhankelijk van het type verontreiniging. Naarmate de 'zekerheid' die wordt verlangd groter is, omdat bijvoorbeeld economische of beleidsmatige belangen in het geding zijn, wordt een uitgebreidere modellering uitgevoerd waarbij meer gemeten parameters worden ingevoerd. Ook indien sprake is van een complexe verontreinigingssituatie wordt een omvangrijker modellering uitgevoerd waarbij meer parameters worden gebruikt, zoals bijvoorbeeld het aantal bodemlagen of het optreden van een gefaseerde afbraak.

Voor de modellering van een verontreinigde locatie kunnen verschillende modellen worden ingezet [Tonnaer en Hanneman, 1998]. In principe kan voor de meeste gevallen worden volstaan met een eendimensionale modellering langs een stroombaan. Voor de laterale verspreiding kunnen daarbij een aantal aannamen worden gemaakt, waardoor ook tweedimensionale verspreidingsplaatjes kunnen worden gegenereerd. In de eerste fase zijn modellen ingezet die in principe alle driedimensionaal zijn en derhalve ook voor de complexe situaties kunnen worden ingezet. De combinatie van MODFLOW (stroming) met RT3D (stoftransport en afbraak) werd door

het team TNO-NITG-Universiteit Delft en het team IWACO-Tauw met succes ingezet. Ook VERA, beproefd door Geo Delft, en METROPOL (Wageningen Universiteit), bleken goed bruikbaar. Dit slaat op de eerste fase 'modellering'. In de tweede fase gebruikt IWACO bijvoorbeeld een eenvoudig analytisch model gebaseerd op de oplossing van Domenico, zoals gebruikt in BIOSCREEN en BIOCHLOR.

Tabel 5. Informatie die nodig is om een modellering te kunnen uitvoeren en om een uitspraak te kunnen doen over het gedrag van de verontreiniging in de toekomst.

te bepalen parameters:	CKW	BTEX
a. karakterisering van de bodemopbouw	✓	✓
b. grondwaterstroming (richting, snelheid)	✓	✓
c. hoeveelheden uitgangproduct in de pluim	✓	✓
d. hoeveelheden afbraakproducten in de pluim	✓	X
e. afbraaksnelheid	✓	✓
f. karakterisering van de vaste fase	✓	✓
g. karakterisering van de beschikbare 'brandstof'	✓	X
h. karakterisering van de redoxomstandigheden	✓	✓
i. karakterisering van de bron	✓	✓
j. gedetailleerdere monsternamen	✓	✓

Toelichting bij tabel 5:

a. *Karakterisering van de bodemopbouw*

Bij het beoordelen van de verspreiding van een verontreiniging is het van belang om de bodemopbouw te kennen. Afhankelijk van het type bodem kan het grondwater snel stromen in goed doorlatende zandpakketten of juist langzaam in bijvoorbeeld kleilagen. De ruimtelijke ligging van goed doorlatende en ondoorlatende lagen bepaalt daarmee voor een groot deel de verspreidingsroutes van de verontreiniging.

De bodemopbouw geeft niet alleen informatie over de mogelijke verspreiding in het grondwater maar ook over de te verwachten microbiologische processen. Bij CKW-verontreinigingen is gebleken dat de aanwezigheid van veen en lutum in een zanderige bodem een positief effect heeft op de afbraak (zie ook punt g).

Informatie over de bodemopbouw kan worden verkregen uit geologische kaarten voor een eerste grove inschatting, maar ook door gedetailleerde geofysische metingen op locatie, afhankelijk van de gewenste nauwkeurigheid en beschikbare budgetten. In de bijlagen van het deelrapport Meten 1 [Heimovaara et al., 1998] worden een aantal methoden beschreven waarmee een goed beeld van de ondergrond kan worden verkregen.

b. *Karakterisering van de grondwaterstroming*

Omdat de verspreiding van de verontreiniging vooral plaatsvindt door transport met het grondwater, is het van belang om de richting en de grootte van de grondwaterstroming te kennen. Ook voor de grondwaterstroming kan de informatie met verschillende detail worden verkregen. Een ruwe schatting kan worden verkregen met behulp van de grondwaterkaarten van TNO. Meer gedetailleerde informatie kan worden verkregen uit metingen aan stijghoogten die gecombineerd worden met een geohydrologische modellering. Het meest nauwkeurig detail kan worden verkregen door middel van zogenoemde tracerexperimenten op locatie. In hoofdstuk 2 van het deelrapport Meten 1 [Heimovaara et al., 1998] wordt in meer detail ingegaan op de transportprocessen en wat er aan gegevens nodig zijn om deze te kwantificeren (zie ook bijlage A).

c. *Hoeveelheid verontreiniging in de pluim*

Door een integratie van volume en concentraties verontreiniging kan de hoeveelheid verontreiniging in de pluim worden geschat. Deze gegevens worden gebruikt om de werkelijke verspreiding van de verontreiniging te bepalen. In het geval van een CKW-verontreiniging is het mogelijk dat door NA het uitgangspunt wordt omgezet in tussenproducten die ook toxisch zijn. Het totaal (uitgangspunt + tussenproducten) bepaalt in dit geval de grootte van de pluim (zie ook punt d).

d. *Hoeveelheid afbraakproduct in de pluim*

De verhouding tussen de oorspronkelijke verontreiniging en de afbraakproducten kan worden gebruikt om afbraaksnelheden te schatten. Afhankelijk van de microbiologie, de bodemgesteldheid en macrochemische parameters kan de afbraak van CKW's volledig tot kooldioxide en chloride gaan of (tijdelijk) blijven steken op CIS of vinylchloride (VC). Bij het beoordelen van de toekomstige humane en ecologische risico's is het van groot belang om te weten of VC zich tijdelijk ophoopt en wat dan de te verwachten concentraties zijn.

e. *Afbraaksnelheid*

Voor een goede modellering is het van belang om te weten wat de afbraaksnelheid is van de verontreiniging. Als uitgangspunt kunnen de in de literatuur vermelde waarden worden gebruikt. Echter, de range hiervan is zeer groot. In sommige gevallen kan de afbraaksnelheid worden geschat uit de gemeten veldgegevens. Indien bijvoorbeeld metingen beschikbaar zijn over een lange tijdsperiode, of indien een duidelijke gradiënt in de pluim aanwezig is, kan de afbraaksnelheid vrij betrouwbaar worden geschat.

Als er een continue bron aanwezig is én er is afbraak, dan zal na verloop van tijd (enkele tientallen tot mogelijk zelfs honderden jaren, afhankelijk van de afbraaksnelheid) een stationaire situatie ontstaan, waarbij de concentraties in ruimte niet meer zullen veranderen. Het aannemen van een stationaire situatie is een vrij eenvoudige manier om afbraaksnelheden te schatten. Nieuwe metingen kunnen dan worden gericht op het aantonen c.q. bevestigen van deze aanname.

f. *Karakterisering van de vaste fase*

Voor het beoordelen van de bronzone, de afbraak en het transport is het van belang om bepaalde eigenschappen van de vaste fase te kennen. Het belangrijkste is de hoeveelheid organische stof, omdat deze in grote mate de adsorptie van verontreiniging aan de vaste fase bepaalt. Daarnaast blijkt dat de vaste fase in staat is om de redoxeigenschappen van de bodem te bufferen. De oxidatiecapaciteit, die wordt bepaald aan de vaste fase, is hiervoor een maat.

g. *Karakterisering van de beschikbare brandstof (alleen voor CKW's)*

Het is belangrijk voor eerste stappen van de afbraak - de dechlorering onder sterk reducerende omstandigheden - dat er voldoende 'brandstof' in de vorm van organische verbindingen aanwezig is. Deze brandstof kan als DOC, TOC of co-contaminant (BTEX) aanwezig zijn. Ook voor het in gang blijven van de reductieve dechlorering op langere termijn is het nodig dat er in verhouding tot de hoeveelheid gechlorideerde verbindingen voldoende organische koolstof aanwezig is.

h. *Karakterisering van de redoxomstandigheden*

De afbraak van verontreinigingen in de bodem is het gevolg van het metabolisme van micro-organismen in de bodem. Bij deze metabolische reacties worden elektronen van de ene stof naar de andere stof overgedragen waarbij energie vrijkomt. Deze reacties heten reductie-oxidatiereacties (redox). Afhankelijk van de redoxomstandigheden kunnen bepaalde verontreinigingen moeilijk of zelfs in het geheel niet worden afgebroken. Zo is bijvoorbeeld bekend dat de afbraak van PER alleen maar kan plaatsvinden onder anaërobe condities. Indien er een verontreiniging met PER is én er is zuurstof aanwezig, dan is afbraak van PER niet mogelijk.

i. *Karakterisering van de bron*

Een bron is een gedeelte van de bodem dat verontreiniging nalevert aan de pluim. Dit kan komen doordat de verontreiniging in de bron voorkomt als bellen puur product van een slecht oplosbare stof die geleidelijk in het langsstromende grondwater oplost (bijvoorbeeld PER en TRI). Een ander type is de zogeheten 'secundaire' bron die kan zijn ontstaan doordat opgeloste verontreiniging in hele kleine poriën in de bodem is gaan zitten door diffusie of aan bijvoorbeeld een veenpakket is gesorbeerd. Ook in deze situatie kan de verontreiniging langzaam aan het grondwater worden afgegeven.

Afhankelijk van waar de restverontreiniging zit en hoe toegankelijk die is voor het langsstromende grondwater, kan gedurende een lange (veel restverontreiniging in slecht doorlatende laag en sterk gesorbeerd) of relatief korte (weinig restverontreiniging in goed doorlatende laag) periode worden nageleverd. Bij een situatie met afbraak ontstaat in een dergelijke situatie op den duur een stationaire pluim.

Het aantonen van een bronzone en het schatten van de omvang daarvan, vereenvoudigt het modelleren aanzienlijk omdat dan kan worden uitgegaan van een continue bron. Bovendien is de duur van het proces bepaald door de hoeveelheid in de bron. Op het moment dat de bron opdroogt, zal bij afbraak de pluim snel krimpen.

j. *Gedetailleerdere monsternamen (CKW's en BTEX)*

Bij veel meetseries blijken de peilbuizen vanuit modelleringstandpunt niet ideaal te staan. Het slaan van extra buizen op voor de modellering belangrijke posities (b.v. in een stroombaan van het grondwater) kan veel extra informatie opleveren.

5.2 Bepalen van de kleur van het tweede verkeerslicht

Om uiteindelijk de kleur van het tweede verkeerslicht te kunnen bepalen wordt de pluimontwikkeling voorspeld, waarbij wordt gekeken naar het globale verloop van de 'vracht' en de 'verspreiding' in de tijd. Deze resultaten kunnen in twee grafieken worden weergegeven (zie fig. 9).

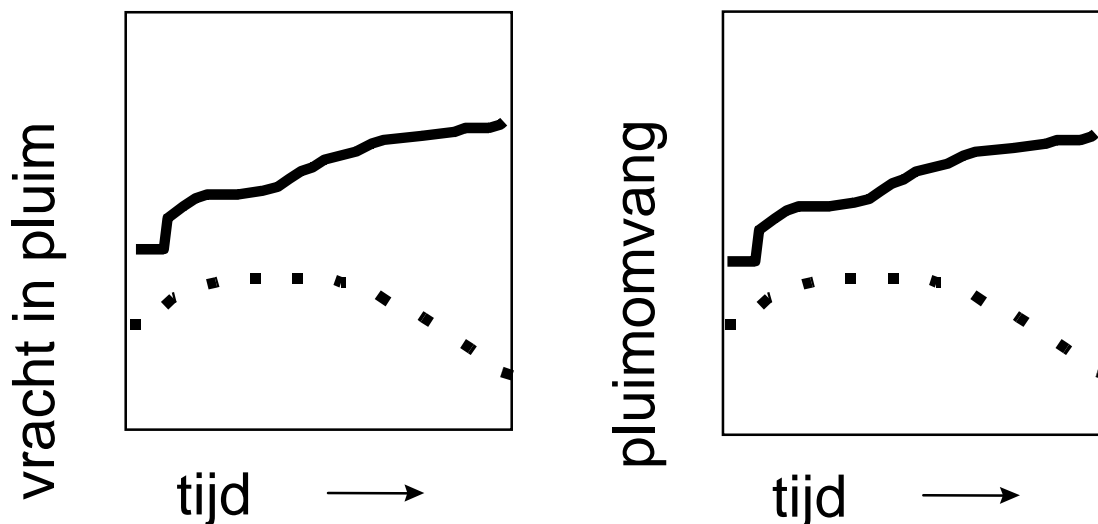


Fig. 9. Verandering van de vracht in de pluim in de tijd en verspreiding in de tijd.

In de eerste grafiek wordt het verloop van de vracht aan verontreinigingen in de pluim weergegeven en in de tweede grafiek de verspreiding (in stromingsrichting) in de tijd. Bij deze grafieken moet in ieder geval een indicatie worden gegeven over de betrouwbaarheid van de weergegeven lijnen. Dit geldt zowel voor de betrouwbaarheid op de y-as als op de x-as. Voor de y-as gaat het om een indicatie van de betrouwbaarheid van de maximale vracht in de pluim en de maximale lengte van de pluim. Als richtlijn kan worden aangehouden dat een schatting met een

bandbreedte binnen een grootteorde als 'voldoende betrouwbaar' en van meer dan een grootteorde als 'onvoldoende betrouwbaar' kan worden aangemerkt. Voor de x-as gaat het om een schatting van het tijdsbestek. Mede in het licht van "Van trechter naar zeef" [SDU, 1999] wordt, indien een duidelijk afbuigen van de grafiek rond de 30 jaar wordt voorspeld, een betrouwbaarheid met een speling van plus of min 10 jaar als goed aangemerkt. De betrouwbaarheid van een voorspelling kan in de loop der tijd sterk worden verbeterd door de gegevens uit de monitoring terug te koppelen naar de modellering.

Hieronder wordt een beknopte toelichting gegeven op de grafieken.

Vracht in de pluim in de tijd (grafiek A)

Onder de vracht in de pluim wordt verstaan de totale hoeveelheid opgeloste verontreinigingen. In principe is alleen de hoeveelheid opgeloste verontreiniging van belang en niet zozeer de hoeveelheid geadsorbeerde verontreiniging. De hoeveelheid geadsorbeerde verontreiniging is vooral belangrijk indien deze functioneert als 'secundaire' bron. Indien de geadsorbeerde verontreiniging daadwerkelijk 'duurzaam' is vastgelegd, levert deze geen directe bijdrage aan de vracht. Hoewel de aanwezigheid van puur product (of beter gezegd, een naleverende bron) wel essentieel is voor het modelleren van de pluimontwikkeling dient de hoeveelheid, die eventueel in het brongebied aanwezig is, voor de grafische weergave niet te worden meegenomen aangezien het geen onderdeel uitmaakt van de grondwaterpluim.

Als mogelijke modeluitkomst over de afname van de vracht zijn in de grafiek twee extremen weergegeven:

- als doorgetrokken lijn een scenario waarin een toename van de vracht in de pluim plaatsvindt. Dit kan optreden indien nog een bron aanwezig is en de nalevering vanuit de bron naar de pluim groter is dan de afbraak in de pluim.
- als gestippelde lijn een scenario waarin, na een tijdelijke toename, een duidelijke afname van de vracht in de pluim plaatsvindt.

Verspreiding in de tijd (grafiek B)

In veel gevallen zal kunnen worden volstaan met het eendimensionaal (over een stroombaan) modelleren van de pluimontwikkeling. Een stijgende lijn in de grafiek betekent dat de pluim nog groeit. Een horizontale lijn of een dalende lijn betekent dat de pluim respectievelijk stationair is of krimpende.

Als mogelijke model uitkomst over de ontwikkeling van het zwaartepunt van de verontreiniging in de tijd zijn wederom twee extremen weergegeven:

- als getrokken lijn een scenario waarin de omvang van de pluim sterk toeneemt in x- en/of y-richting ten opzichte van de oorspronkelijke positie. Een stijgende lijn geeft aan dat een deel van de bodem, dat oorspronkelijk schoon was, verontreinigd raakt. Er is in dit geval sprake van een 'mobiele' verontreiniging.
- als gestippelde lijn een scenario waarbij de verontreiniging eerst iets toeneemt en vervolgens op dezelfde positie blijft en tenslotte afneemt. Er kan in dit geval sprake zijn van een 'immobiele' verontreiniging die zich amper of niet in het grondwater beweegt of van een verontreiniging die in principe 'mobiel' is en vanuit de bron aan de pluim wordt afgegeven, maar die met een dermate hoge snelheid wordt afgebroken dat de nageleverde hoeveelheid verontreiniging vanuit de bron richting pluim(pje) continu en effectief wordt verwijderd.

Beoordeling van NA

Bij wat oudere pluimen valt te verwachten dat een groot deel van de pluimen 'stationair' is. Deze stationaire toestand wordt in de loop der tijd bereikt, zodra de voeding gelijke tred houdt met de natuurlijke verminderingsprocessen in het bodemsysteem, zoals natuurlijke afbraak [Timmermans et al., 2000]. De afname binnen het bodemsysteem is in het stationaire geval gelijk aan de voeding vanuit de bron. Omdat het meestal (zeer) lang duurt alvorens de bron is uitgeput, is er een relatief lange periode gedurende welke de pluim stationair is (zie fig. 10).

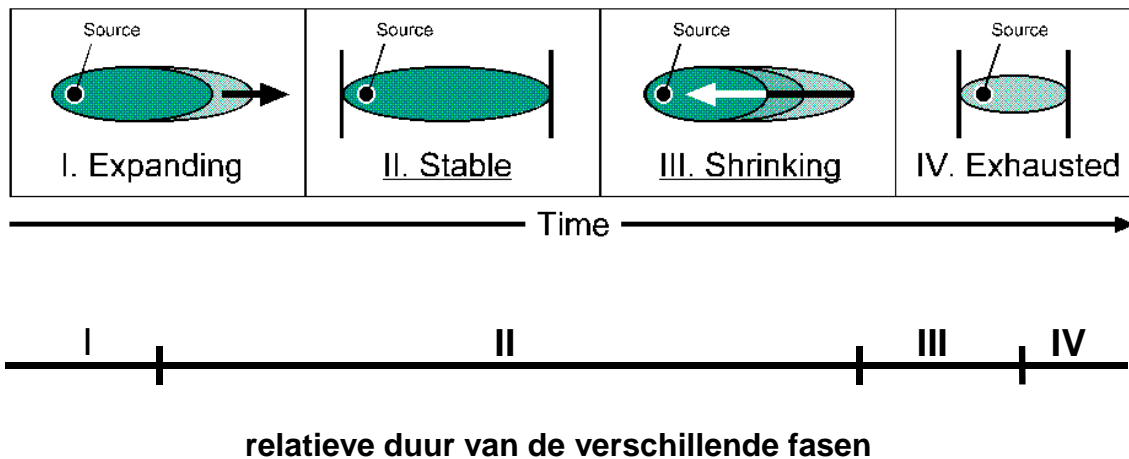


Fig. 10. Levenscyclus van een pluim met I: groeifase, II: stationaire fase, III: krimpende fase en IV: uitdovende eindfase. Op de tijd-as is een globale indicatie van de relatieve duur van elk van deze fasen gegeven [Newell en Connor, 1998].

Jonge pluimen breiden zich vaak nog snel uit en krijgen derhalve automatisch een rood verkeerslicht. Bij oudere pluimen die (nog) niet in evenwicht zijn en dus groeien in lengte of vracht, hangt de beoordeling sterk af van de locatiespecifieke randvoorwaarden. In principe staat hier het verkeerslicht op oranje. Uiteraard staat voor pluimen die krimpen en waarvan de vracht afneemt in de tijd het verkeerslicht op groen. In figuur 11 worden de mogelijke combinaties genoemd en de bijbehorende kansen voor natuurlijke afbraak.

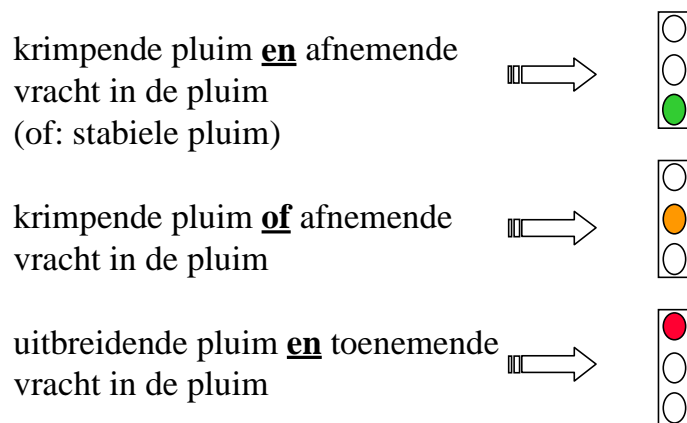


Fig. 11. Interpretatie van de uitkomsten van de modellering en beoordeling van de kansen voor natuurlijke afbraak.

HOOFDSTUK 6

DERDE VERKEERSLICHT

Op basis van de uitkomsten van het eerste en tweede verkeerslicht is het inmiddels duidelijk dat natuurlijke afbraak optreedt. Bij de uiteindelijke beslissing of natuurlijke afbraak op de betreffende locatie ook daadwerkelijk acceptabel is, zal overleg moeten worden gevoerd tussen de betrokken partijen. Belangrijk in dit stadium is dat de randvoorwaarden met betrekking tot de hoeveelheid beschikbare tijd en ruimte scherp zijn geformuleerd.

Hiertoe kan de in hoofdstuk 3 beschreven *checklist* als leidraad dienen:

- *Hoeveel tijd is beschikbaar?*
- *Hoeveel ruimte is beschikbaar?*
- *Wat zijn de risico's tijdens de aanpak met natuurlijke afbraak?*
- *Wat zijn de risico's als NA achterblijft bij de verwachting (vangnet)?*
- *Zijn er maatschappelijke tegenstromingen te verwachten ('publieke opinie')?*
- *Is een ander type sanering sowieso mogelijk (praktisch en economisch)?*

Indien overeengekomen wordt dat natuurlijke afbraak als saneringsvariant 'acceptabel' is, moet een *eisenpakket* worden geformuleerd dat in overeenstemming is met de eisen die aan het toekomstig gedrag en ontwikkeling van de pluim worden gesteld. Dit eisenpakket is mede gebaseerd op het met behulp van modellering verkregen toekomstperspectief. De eisen zullen met name de ruimtelijke schaal en de tijdsschaal betreffen.

Voorbeelden van eisen zijn:

- de pluim moet op zijn plek blijven;
- de pluim mag niet verder komen dan punt x;
- de pluim mag zich nog maximaal gedurende x jaar uitbreiden;
- de vracht in de pluim moet gelijk blijven;
- de vracht moet binnen x jaar tot de helft zijn gereduceerd.

Ook moet worden geformuleerd op welke termijn de effectiviteit van natuurlijke afbraak wordt geëvalueerd door middel van monitoring. De lengte van deze implementatieperiode hangt af van de modeluitkomsten en de beleidsmatige afweging. Ook moet in het overleg worden gedefinieerd wat er moet gebeuren als natuurlijke afbraak achterblijft bij de verwachting. Hiertoe wordt een *vangnet* ontworpen. Dit vangnet kan bestaan uit afspraken over alternatieve saneringsvarianten, zoals 'pump en treat', of additionele maatregelen, zoals stimulatie van natuurlijke afbraak of het onderscheppen van de pluim met bijvoorbeeld een bioscherm.

HOOFDSTUK 7

VIERDE VERKEERSLICHT

Bij dit onderdeel is reeds besloten dat natuurlijke afbraak wordt toegepast op de locatie. Er wordt voor de locatie een specifieke monitoringsstrategie opgesteld die een tweeledige doelstelling heeft:

- *Controleren van de effectiviteit van natuurlijke afbraak*
Het is van belang dat de monsterpunten zodanig worden gekozen dat het mogelijk wordt het eerder gedefinieerde eisenpakket te controleren. Voor het controleren van de vrachtwontwikkeling in de tijd zullen monsterpunten anders worden gekozen dan voor het controleren van de omvang van de pluim.
- *Verzamelen van gegevens om het gebruikte model te valideren*
Het is van belang om monsterpunten te kiezen rond het te verwachten zwaartepunt van de pluim. Door het regelmatig meten kan het gebruikte model worden gevalideerd en neemt de zekerheid over de voorspelling van het gedrag van de verontreiniging sterk toe.

Na afloop van de afgesproken implementatieperiode wordt het verloop van natuurlijke afbraak geëvalueerd. Hierbij zijn drie uitkomsten mogelijk:

- **Rood verkeerslicht**
Natuurlijke afbraak blijft achter bij de verwachting
In dit geval treedt het vangnet in werking. Er worden additionele maatregelen genomen om verspreiding van de verontreiniging tegen te gaan.
- **Oranje verkeerslicht**
Natuurlijke afbraak is twijfelachtig
Het waargenomen verloop van het natuurlijke afbraakproces blijft achter bij het voorspelde verloop. Afhankelijk van de randvoorwaarden kan worden besloten om:
 - de implementatieperiode te verlengen;
 - additionele veldmetingen uit te voeren;
 - een additionele modellering uit te voeren;
 - aanvullende saneringsmaatregelen te nemen.
- **Groen verkeerslicht**
Natuurlijke afbraak loopt als verwacht
De monitoringsinspanning kan worden gereduceerd.

ADDITIONELE METINGEN

Om meer zekerheid te verkrijgen over het verloop van het natuurlijke afbraakproces, zou in een aantal gevallen behoefte kunnen bestaan aan aanvullend bewijs. Besloten kan worden dat in aanvulling op het eerste verkeerslicht additionele onderzoek wordt uitgevoerd. In de volgende paragrafen worden de mogelijkheden besproken voor respectievelijk chloorethenen en BTEX.

8.1 Aanvullende informatie over chloorethenen: waterstofmetingen

Uit recent onderzoek is naar voren gekomen dat waterstofconcentraties in het grondwater een graadmeter zijn voor de in situ redoxcondities en een indicatie kunnen geven van de mogelijkheden voor dechlorering [Ter Meer et al., 1999]. Waterstof is een kortlevend tussenproduct wat wordt gevormd bij de fermentatie van organisch materiaal in de bodem en wat vervolgens wordt geconsumeerd bij redox- en dechloreringsreacties. De concentratie waterstof, die wordt gemeten, is een directe afspiegeling van het optreden van verschillende redox- en dechloreringsreacties in de bodem. Lage waterstofconcentraties worden aangetroffen indien energetisch gunstige redoxreacties plaatsvinden (zoals: zuurstofreductie en nitraatreductie). Relatief hoge concentraties treden op als energetisch minder efficiënte reacties plaatsvinden (zoals: sulfaatreductie en methanogenese). Ieder redoxproces heeft dus als het ware een karakteristieke waterstofrange, die op empirische wijze is bepaald. In figuur 12 wordt een overzicht gegeven uit de bestaande literatuur.

Steady-state hydrogen range

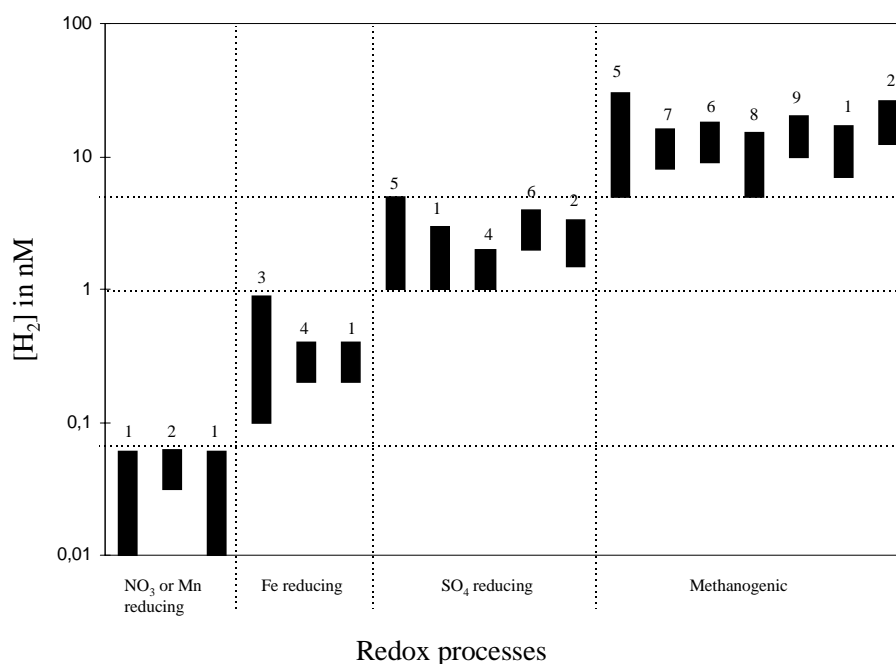


Fig. 12. Overzicht van de gemeten waterstofconcentraties bij verschillende redoxcondities. De ranges zijn gebaseerd op de volgende literatuur: 1: Lovley and Goodwin, 1988; 2: Hoehler et al., 1998; 3: Chapelle and Lovley, 1992; 4: Lovley and Philips, 1987; 5: Vroblesky and Chapelle, 1994; 6: Lovley et al., 1982; 7: Lovley and Klung, 1982; 8: Goodwin et al., 1988; 9: Conrad et al., 1987 (voor referenties zie: [Ter Meer et al., 1999]).

Indien op basis van de traditionele redoxkarakteriseringsmethoden een onvoldoende betrouwbare uitspraak kan worden gedaan, zouden waterstofmetingen een goede aanvulling kunnen zijn voor het bepalen van de redoxcondities en uiteindelijk kunnen leiden tot een verbeterde inschatting van natuurlijke afbraak.

Dechloreringsreacties, die strikt genomen ook redoxreacties zijn, hebben ook een karakteristieke waterstofrange. Op basis van de stand van zaken in huidig onderzoek lijkt het erop dat de mate waarin dechloreringsprocessen optreden relatief hoog is bij waterstofconcentraties boven 0,5 nM. Meer onderzoek is echter nodig alvorens deze bevinding door te vertalen in termen van natuurlijke afbraak.

8.2 Aanvullende informatie over BTEX

Bij BTEX-verontreinigingen is het soms niet eenduidig vast te stellen of werkelijk afbraak van benzeen plaatsvindt. Aangezien benzeen van het BTEX-mengsel de enige is die onder anaërobe omstandigheden uitermate slecht wordt afgebroken, en daardoor problemen kan opleveren, is het vaststellen van afbraak van benzeen cruciaal in de beoordeling van de mogelijkheden voor natuurlijke afbraak. In deze gevallen is aanvullende informatie nodig die deels in het veld en deels in het laboratorium kan worden gegenereerd. Het verkrijgen van de informatie, die hier wordt opgesomd, is relatief kostbaar. Het vergaren van deze informatie is alleen dan zinvol indien sprake is van een relatief groot benzeenprobleem, waarbij een investering in het kwantificeren van NA zich kan 'terugverdienen'. De extra informatie geeft aanwijzing dat afbraak van benzeen optreedt, maar is geen 'hard bewijs'.

a. *Afbraak in batches of kolomexperimenten*

Indien in batches of in kolomexperimenten onder de redoxomstandigheden, zoals die in het veld aanwezig zijn, afbraak van benzeen kan worden aangetoond, is dit een aanwijzing dat het proces ook op de locatie kan optreden. Hoewel de meningen over de betrouwbaarheid van de extrapolatie van batch- en kolomgegevens naar het veld sterk verschillen, wordt ook in enkele andere bestaande richtlijnen deze optie genoemd als 'aanvullend bewijs' [Sinke en le Hecho, 1999].

b. *Afbraak in het veld*

Indien uit veldmetingen blijkt dat benzeen wordt afgebroken, is NA als saneringsvariant kansrijk. Voor deze bepaling zijn verschillende methoden in ontwikkeling [Heimovaara et al., 1998]:

1. metingen aan de isotopenratio $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$;
2. push-pull experimenten;
3. verschillende moleculaire technieken (DNA-, RNA-analyse).

Ad 1. Metingen aan de isotopenratio $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$

Koolstof bestaat van nature voor circa 99 % uit ^{12}C en voor circa 1 % uit ^{13}C . Het blijkt dat deze twee verschillende stabiele koolstofisotopen zich verschillend gedragen bij biologische afbraakprocessen. Nieuwe analysetechnieken maken het mogelijk om van specifieke aromaten in lage concentraties in grondwater de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -verhouding te bepalen. Recent onderzoek heeft aangetoond dat er bij de anaërobe omzetting van aromatische verbindingen een selectieve voorkeur bestaat voor de afbraak van de ^{12}C -isotoop, waardoor als gevolg van afbraak de isotopenratio wordt verhoogd. Door in de stroombaan van een verontreinigingspluim op verschillende plaatsen monsters te nemen, kan een soort tijdsprofiel over de pluim worden verkregen (de verontreiniging die op de grootste afstand van de bron wordt gevonden, is het langst onderweg geweest). Wanneer er afbraak van de verontreiniging heeft plaatsgevonden, zal de verontreiniging aan de rand van de pluim dus een hoger ^{13}C -gehalte bevatten dan in de bronzone. Hoewel deze

methode in het veld is getest voor toluen, is het niet zeker of de afbraak van benzeen en PAK's voldoende snel verloopt om een meetbare afwijking van de (geringe) natuurlijke variatie van de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -verhouding te bereiken. Als deze methode gevoelig genoeg is, levert het kwantitatieve gegevens over het optreden van anaërobe afbraak in het veld.

Ad 2. Push-pull experimenten

In het kader van NOBIS-projecten zijn hierover twee rapporten verschenen:

- deelrapportage 2 van PIT-project 'push-pull' (96039);
- concept rapportage project Slochteren (95-1-43); Pilotproef push-pull en isotopenfractionering.

Deze twee rapporten worden als één rapport uitgebracht. Het rapport verschijnen medio 2001 als CUR/NOBIS-rapport 95-1-43/96039 (Eindrapport).

Ad 3. Verschillende moleculaire technieken (DNA-, RNA-analyse)

Bij DNA- of RNA-analyse wordt het in de bodem aanwezige genetische materiaal (meestal 16S RNA) gekarakteriseerd en vergeleken met gegevens uit een database. De basistechniek voor de uitvoering van de methode is beschikbaar, maar optimalisatie en standaardisatie voor deze specifieke toepassing moet nog plaatsvinden. Er zijn in principe twee mogelijkheden voor de interpretatie. Bij de eerste methode wordt een database gebruikt, waarin de RNA-analyses van een groot aantal verschillende verontreinigde locaties zijn opgenomen; interpretatie gebeurt dan door vast te stellen of het RNA-profiel overeenkomt met dat van locaties waar afbraak optreedt. Wetenschappelijk betrouwbaarder is echter de tweede methode, waarbij het RNA-profiel wordt vergeleken met dat van micro-organismen met het vermogen om benzeen anaëroob af te breken. Beide databases moeten echter nog worden ontwikkeld, omdat tot dusver nog geen bacteriën zijn geïsoleerd die benzeen anaëroob kunnen afbreken, en zijn sterk afhankelijk van de vergelijkbaarheid van de aangeleverde gegevens, zodat de interpretatie de aankomende jaren nog niet mogelijk is. DNA/RNA-analyse kan een zeer sterk bewijs voor het optreden van een bepaald biologisch proces leveren, maar is een kwalitatieve methode en is dus niet geschikt voor het bepalen van snelheden.

ONTWIKKELING EN UITBREIDING VAN HET BOS-NA

9.1 Ontwikkeling van het BOS-NA

Het beslissingsondersteunend systeem is gebaseerd op de huidige stand van kennis binnen de bodemsaneringswereld. Daarbij is zowel de Nederlands kennis en expertise in ogenschouw genomen als ook de internationale. De laatste jaren zijn er in internationaal verband vele protocollen en richtlijnen gepubliceerd voor het beoordelen van de mogelijkheden voor natuurlijke afbraak op verontreinigde locaties [Rittman et al., 2000]. Door de US-EPA zijn een aantal voorwaarden gedefinieerd voor het opstellen van een goede richtlijn. Zo worden als belangrijke aandachtspunten gesteld dat zowel overheden, wetenschappers als gebruikers bij de totstandkoming moeten worden betrokken en dat de richtlijn regelmatig aan de voortschrijdende inzichten wordt aangepast. De hier gepresenteerde versie (2.0) voldoet aan deze voorwaarden, aangezien het in een breed opgezet consortium is ontwikkeld waarin overheden, probleemeigenaren, gebruikers en kennisontwikkelaars waren vertegenwoordigd. Daarnaast is in deze versie 2.0 gekozen voor een duidelijk verbeterde insteek ten opzicht van versie 1.0 die in 1998 is gepresenteerd [Sinke et al., 1998]. Verbeteringen zijn totstandgekomen naar aanleiding van opmerkingen op de door het consortium georganiseerde workshops en de (informele) contacten tussen de ontwikkelaars en gebruikers. Ook op wetenschappelijk vlak zijn een aantal aanpassingen doorgevoerd. Een overzicht van de aanpassingen is gegeven in bijlage B.

9.2 Toekomstige ontwikkelingen

Het huidige beslissingsondersteunend systeem is toegesneden op BTEX en gechloreerde koolwaterstoffen. In principe leent het systeem zich goed voor uitbreiding naar andere verontreinigingen. Met name de quick-scan voor het eerste verkeerslicht dient in een dergelijke uitbreiding te worden aangepast. Voor het tweede verkeerslicht blijven de uitgangspunten overeind staan, maar dient meer ervaring te worden opgebouwd met de specifieke modelleringsaspecten van de betrokken verontreinigingen.

Voor respectievelijk polycyclische aromatische koolwaterstoffen en cyanide zijn hieronder de mogelijkheden voor inbouw in het beslissingsondersteunend systeem gegeven en enkele nog te beantwoorden kennisvragen. Uiteindelijk dient het aangepaste, uitgebreide beslissingsondersteunend systeem te worden uitgetest op een aantal demonstratielocaties.

Een ander belangrijk aspect bij een eventuele uitbreiding is het verder integreren van de nieuwe uitgangspunten in het BEVER-traject zoals verwoord in "Van trechter naar zeef" [SDU, 1999]. Zo bestaat in vTnZ de mogelijkheid om onder bepaalde voorwaarden gebruik te maken van de ondergrond als reactorvat. Met name bij verontreinigingen die semi-duurzaam zijn gesorbeerd of vastgelegd en daardoor slechts zeer langzaam vrijkomen in het grondwater, kan natuurlijke afbraak, ondanks de langdurige aanwezigheid van grote hoeveelheden verontreiniging, een goede, kosteneffectieve oplossing zijn. In deze gevallen gaat het om de beschikbaarheid van de verontreinigingen en de verhouding tussen de vrijkomende hoeveelheid en de afbraaksnelheid.

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen

De toepasbaarheid van het BOS-NA voor polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) is goed vergelijkbaar met die voor de mono-aromatische verontreinigingen (BTEX), en dan met name met benzeen. PAK bestaan uit meerdere gecondenseerde benzeenringen en de biologische afbreekbaarheid van de lagere PAK's (tot 4 aromatische ringen) komt globaal overeen

met die van benzeen, waarbij de afbraaksnelheden van PAK doorgaans iets lager liggen. Over de afbraak van de hogere PAK's is minder bekend. Het aantonen van biodegradatie wordt bemoeilijkt door het feit dat er bij de afbraak van PAK geen specifieke tussen- of eindproducten te meten zijn en zal daarom veelal gebaseerd zijn op indirecte bewijsvoering (b.v. verdwijning in de tijd, redoxzonering, CO₂-productie).

De fysische eigenschappen van PAK wijken sterk af van die van BTEX, waarbij vooral de hydrofobiciteit van belang is voor NA. PAK zijn zeer slecht oplosbaar in water, waardoor de mobiliteit ervan veel lager is dan van BTEX. Modelmatig is het transport van PAK in de bodem vrij goed te voorspellen doordat de benodigde sorptiegegevens beschikbaar zijn. Combinatie hiervan met eerste-orde afbraakkinetiek levert een model dat kan worden gebruikt om de verspreiding van PAK te voorspellen.

Als specifieke kennisvragen kunnen worden geformuleerd:

- Wat is het effect van veroudering van de PAK's ('aging') op de afbraaksnelheid en de beschikbaarheid?
- Wat zijn de effecten van de samenstelling van de verschillende PAK's op de afbraaksnelheid?

Cyanide

In principe is de aanpak die binnen het BOS-NA wordt gevolgd ook toepasbaar voor cyanide. In tegenstelling tot CKW's en aromatische verontreinigingen is voor NA bij cyanide echter niet alleen biologische afbraak, maar ook de fysisch-chemische verschijningsvorm van het cyanide een belangrijke factor. Cyanide kan in de bodem voorkomen als vrij cyanide, als complex gebonden cyanide of als thiocynaat. Deze verschillende verschijningsvormen (speciaties) hebben sterk afwijkende fysisch-chemische en biologische eigenschappen. Kennis over de speciatie is daardoor essentieel om het gedrag van cyanide in de bodem te kunnen voorspellen en dus om NA te kunnen toepassen.

Over de biologische afbraak van cyanide is momenteel nog te weinig kennis beschikbaar om NA toepasbaar te maken. In het laboratorium is aërobe en anaërobe afbraak voor zowel vrij cyanide als complex cyanide aangetoond, maar over in situ afbraak is nog vrijwel niets bekend.

Als kennisvragen met betrekking tot de natuurlijke afbraak van cyanide, die nader onderzoek behoeven, kunnen worden gedefinieerd:

- Wat is het effect van speciatie van cyanide op het gedrag in de bodem en de toxiciteit?
- Hoe snel is de biodegradatie van cyanide onder natuurlijke omstandigheden in de bodem?
- Eelke omgevingsfactoren bepalen de snelheid van natuurlijke afbraak?
- Hoe moet de modellering plaatsvinden van de verspreiding van de verschillende verschijningsvormen van cyanide?
















De zo gegenereerde kennis kan bijdragen tot het uitbreiden van het beslissingsondersteunend systeem voor cyanide.

SAMENVATTING VAN DE TOEPASSING VAN HET BOS-NA OP ZES LOCATIES

Als onderdeel van het project zijn de eerste twee verkeerslichten van het BOS-NA toegepast op zes locaties. Hiermee zijn op de locaties de mogelijkheden voor natuurlijke afbraak bepaald en is tevens de werking van het beslissingsondersteunend systeem verder gevalideerd. De uitwerkingen van dit locatiespecifiek onderzoek zijn te vinden op de cd-rom "Toepassing BOS-NA op zes locaties" [CUR/NOBIS, 2000]. In dit hoofdstuk is een samenvatting van dit rapport opgenomen.

De zes geselecteerde locaties zijn sterk verschillend qua geohydrologie en verontreinigings-situatie, waardoor het beslissingsondersteunend systeem optimaal kan worden gevalideerd. Op drie locaties is sprake van een chlooretheenverontreiniging, op twee locaties van een BTEX-verontreiniging en op één locatie is een combinatie van een chlooretheen- en BTEX-verontreiniging aanwezig. In tabel 6 is weergegeven welke locaties zijn opgenomen en welk type verontreiniging aanwezig is. Tevens is per locatie de kleur van het eerste en tweede verkeerslicht samengevat. In de hiernavolgende paragrafen zullen de resultaten worden toegelicht.

Tabel 6. Overzicht van de geselecteerde locaties, met de uitvoerder, type verontreiniging en de uitslagen van de eerste twee verkeerslichten.

locatie	verontreiniging	verkeerslicht 1	verkeerslicht 2
Zeist	chlooretheen		
Arnhem	chlooretheen/BTEX	chlooretheen  BTEX 	voorspelling onbetrouwbaar 
Tilburg	chlooretheen		
Petroleumhaven	BTEX	 additioneel 	niet modelleerbaar 
Achterste Molen	chlooretheen	deellocatie 1  deellocatie 2 	deellocatie 1 
DOW (Terneuzen)	BTEX		niet eenduidig 

10.1 Zeist

Gezien de heersende redoxomstandigheden, de zeer lage dechloreringsgraad en het lage DOC-gehalte kan worden geconcludeerd dat NA als saneringsoptie voor de locatie 'Van Amersfoort' te Zeist kansarm is. Dit komt tot uiting in de relatief lage totaalscore voor NA. Deze score varieert tussen 3 en 7, hetgeen overeenkomt met een variatie van rood tot oranje.

De uitslag van het tweede verkeerslicht bevestigt de uitspraak van het eerste verkeerslicht. Omdat er geen afbraak van TRI plaatsvindt, verdwijnt geen TRI uit de aquifer. Uit de modellering blijkt dat de 0,1 µg/L contour van TRI zich in een periode van 20 jaar ruim 500 m zal verplaatsen, waarbij de totale vracht aan TRI in de pluim toeneemt. Al met al een rood verkeerslicht dat zonder ingrijpen eeuwig op rood blijft staan. Op basis van de eerste twee verkeerslichten van het

BOS-NA is het niet verantwoord om op NA te vertrouwen voor de verwijdering van TRI uit het grondwater en zal naar alternatieve saneringsvarianten moeten worden gekeken.

10.2 Arnhem

Op deze locatie is BTEX niet meer aangetoond in de laatste meetronde. De natuurlijke afbraak van BTEX is derhalve in dit gebied zo voorspoedig verlopen dat verdere toepassing van het beslissingsondersteunend systeem weinig zinvol is. Daarnaast kon op basis van de historische gegevens en de modellering aannemelijk worden gemaakt dat de BTEX-verontreiniging gedurende langere tijd heeft gefungeerd als 'biologisch scherm' en heeft geleid tot een verhoogde mate van afbraak in dat deel van de CKW-pluim dat vlak langs de BTEX-verontreiniging stroomde.

De verdere beoordeling van NA heeft hier betrekking op de chlooretheenpluim. Op deze locatie is zowel een aërobe als anaërobe beoordeling uitgevoerd, omdat er sprake is van gedeeltelijk aërobe en anaërobe condities. Uit de aërobe beoordeling blijkt dat in bijna alle gevallen PER dominerend is over de tussenproducten (TRI, CIS, VC, etheen en ethaan). PER is aëroob niet afbreekbaar en daarom ongunstig voor de kansen van NA: rood verkeerslicht. Ook uit de anaërobe beoordeling blijkt dat de mogelijkheden voor NA in het anaërobe gedeelte van de locatie zeer beperkt zijn. De nitraatreducerende redoxcondities en de over het algemeen lage DOC-gehalten zijn ongunstig voor NA, wat vervolgens tot uiting komt in een lage NA-score. Kortom, op de locatie Arnhem zijn de mogelijkheden voor NA zeer beperkt, zowel binnen het aërobe als anaërobe gedeelte.

Uit de modellering van de pluimontwikkeling, als onderdeel van het tweede verkeerslicht, lijkt de pluim zich uit te breiden in de toekomst. Dit resulteert in een rood verkeerslicht. Omdat tijdens de modellering echter bleek dat niet alle vragen omtrent de locale hydrologie afdoende konden worden ingevuld en er daarnaast onzekerheid bestond omtrent de historische gegevens, is het niet mogelijk om een betrouwbare uitspraak te kunnen doen. Derhalve moet worden besloten om vooralsnog een oranje verkeerslicht toe te kennen.

10.3 Tilburg

Op de locatie Tilburg zijn de redoxcondities, het DOC-gehalte en de dechloreringsgraad sterk variabel. Hierdoor varieert ook de totale NA-score sterk (tussen de 3 en de 10). Op grond van de klassering uit het BOS-NA scoren 5 van de 22 filters een waarde groter dan 8 (groen verkeerslicht), 11 van de 22 filters scoren tussen de 5 en 7 (oranje verkeerslicht) en 6 filters scoren lager dan 4 (rood verkeerslicht). Vijf van deze 6 filters bevinden zich in de pluim, 1 in de kern. Op grond van deze totaalscore staat het eerste verkeerslicht voor de gehele locatie op oranje.

Uit de modellering blijkt dat de concentraties in de pluim afnemen als functie van de tijd. De verplaatsing van de pluim neemt toe, maar het geheel van de pluim wordt beheerst door de grondwateronttrekking die plaatsvindt op de locatie. Al met al kleurt het tweede verkeerslicht groen op deze locatie.

10.4 Petroleumhaven

Een beoordeling van deze locatie volgens het BOS-NA geeft eerst een oranje verkeerslicht, omdat op deze locatie benzeen aanwezig is onder anaërobe omstandigheden. In het BOS-NA wordt slechts een beperkte 'quick-scan' uitgevoerd. Op de locatie is aanvullend ondersteunend onderzoek uitgevoerd, waarbij geanalyseerd is op $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. Deze aanvullende resultaten met de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -analyses leveren een sterke aanwijzing voor het optreden van natuurlijke afbraak en daarmee kan het eerste verkeerslicht op groen worden gezet.

Gezien de complexe geohydrologische situatie bleek het voor deze locatie niet haalbaar om op basis van de beschikbare gegevens een modellering voor het tweede verkeerslicht uit te voeren. Het tweede verkeerslicht is hierom voor deze locatie op oranje gezet.

10.5 **Achterste Molen**

Deellocatie 1: Het pluimgebied

De redoxsituatie in het pluimgebied kan in de meeste filters in zowel de ondiepere als diepere lagen worden gekarakteriseerd als ijzerreducerend. Enkele filters laten echter nitraatreducerende omstandigheden zien. Geconcludeerd wordt dat de bodem niet sterk anaëroob is en daarom niet optimaal is voor NA. De aangetroffen DOC-gehalten variëren tussen de 1 en 5 mg/l, wat duidt op een beperkte beschikbaarheid van substraat in de pluim. De dechloreringsgraad ligt in de meeste filters tussen de 30 en 60 %. Er zijn enkele uitzonderingen naar zowel boven als beneden. De totaal beoordeling voor de locatie komt uit op een rood tot oranje verkeerslicht. Natuurlijke afbraak als saneringsvariant op de locatie moet daarom worden gezien als kansarm.

Ook bij het tweede verkeerslicht komt naar voren dat de mogelijkheden voor NA op deze locatie zeer beperkt zijn, omdat voorspeld is dat de pluim zich uitbreidt in de toekomst. De modellering wijst uit dat toename van de omvang van de pluim met name te verwachten is in het concentratiebereik lager dan 500 µg/l. Voor PER wordt de grootste toename van de pluimomvang verwacht. De berekende verplaatsing van de 500 µg/l concentratielijns na 30 jaar bedraagt circa 70 m. Voor de 10 µg/l contour is de verplaatsing circa drie keer zo groot. Uit de modelleringsresultaten blijkt dat de rol van afbraak voor de verspreiding beperkt is en dat de vertraging door adsorptie (retardatie) gering is. Hierdoor blijft PER maatgevend voor de verspreiding, ondanks de iets grotere retardatie ten opzichte van de afbraakproducten. Op lange termijn kan deze situatie zich wijzigen, zeker indien de uitloging vanuit het brongebied afneemt c.q. wordt weggenomen door middel van saneringsmaatregelen.

Deellocatie 2: Achterste Molenweg 12

De redoxsituatie ter plaatse van Achterste Molenweg 12 wordt in de pluim gekarakteriseerd als aëroob/nitraatreducerend. Ter plaatse van het brongebied is de redoxsituatie ijzerreducerend. De redoxscore ligt voor de pluim op maximaal 1 en in het brongebied op 2. Evenals bij deellocatie 1 zijn de DOC-gehalten relatief laag. Aan het begin van de pluim liggen de gehalten rond de 5 à 6 mg/l. Verder in de pluim dalen de waarden tot ruim onder de 5 mg/l. Geconcludeerd kan worden dat de beschikbaarheid van substraat in de pluim ook hier beperkt is. De DOC-score verloopt over de hoofdas van de verontreiniging van 2 naar 1. De dechloreringsgraad ligt in de meeste filters tussen de 60 en 80 %. De scores op de dechloreringsgraad bedragen voor de meeste peilbuizen 3. De totaalbeoordeling voor de Achterste Molenweg 12 komt op basis van de beoordeling uit op een oranje verkeerslicht. Natuurlijke afbraak als saneringsvariant op deze deellocatie krijgt dus de kwalificatie 'kans'. Het tweede verkeerslicht is niet uitgevoerd op deze deellocatie.

10.6 **DOW (Terneuzen)**

De redoxomstandigheden voor afbraak van benzeen (en afbraak van BTEX in het algemeen) zijn anaëroob en daarom niet optimaal. Afbraak van benzeen onder anaërobe omstandigheden is in de praktijk wel aangetoond, maar verloopt relatief traag. Ondanks de te verwachten lage afbraaksnelheid werkt de langzame grondwaterstroming, en daarmee de hoge verblijftijd, in het voordeel van NA als saneringsvariant. Bovendien nemen de absolute concentraties benzeen af. Onduidelijk is nog of biologische afbraak hiervoor verantwoordelijk is. Verspreiding en verschillen in bemonsteringsmethodiek zouden hier tevens aan ten grondslag kunnen liggen. De kansen voor natuurlijke afbraak worden in termen van het beslissingsondersteunend systeem aangeduid als oranje.

Voor de voorspelling van de toekomstige pluimontwikkeling zijn 3 scenario's doorgerekend bij het tweede verkeerslicht. Deze scenario's verschillen van elkaar in de waarde van de afbraakconstante (minimale, maximale en 'best guess' afbraak). In het geval van de 'best guess' variant wordt binnen 2 jaar een krimpende pluim verwacht. Op basis van dit scenario wordt gesuggereerd dat NA een kansrijke saneringsoptie is. Echter, gezien de lage kwantiteit aan gegevens met betrekking tot de benzeenconcentratie op grotere diepte op verschillende tijdstippen, kan aan de hand van de modellering nog geen eenduidige conclusie (rood of groen verkeerslicht) worden getrokken. Voorlopig staat het tweede verkeerslicht dan ook op oranje. De nadruk licht hierbij op 'voorlopig', aangezien twee zaken uiteindelijk tot een eenduidige conclusie moeten kunnen leiden: de isotopenanalyse en de monitoring.

10.7 Algemene conclusie

Opvallend bij het vergelijken van de zes locaties is, dat voor de meeste locaties het eerste en tweede verkeerslicht op rood of oranje staat.

Dit kan twee oorzaken hebben:

- de criteria van het beslissingsondersteunend systeem zijn te strikt, waardoor NA niet snel genoeg wordt geaccepteerd;
- de locaties zijn daadwerkelijk ongeschikt voor NA.

Dit laatste is het waarschijnlijkst. De locaties, die zijn geselecteerd voor dit project, zijn te zien als probleemgevallen waarvoor geen directe oplossing voorhanden is. De meer conventionele locaties daarentegen zijn niet voorgedragen aan het consortium, waardoor voorbeelden met een sterke mate van NA niet voorkomen.

Gezien de uniformiteit van de uitwerkingen bij het eerste verkeerslicht, lijkt het erop dat de richtlijnen die zijn geformuleerd goed toepasbaar zijn op de verschillende locaties. Het eerste verkeerslicht wordt daarom geschikt geacht als instrument om een objectieve beoordeling van NA te geven. Wel is gebleken dat het eerste verkeerslicht voor chlooretheenlocaties uitvoeriger is dan voor de BTEX-locaties, waardoor meer vertrouwen bestaat in de uiteindelijke beoordeling. Dit gebrek aan vertrouwen heeft bij één van de BTEX-locaties geleid tot een additionele beoordeling met behulp van vrachtberekeningen, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -analyses en tritiumanalyses.

Een goede beoordeling bij het tweede verkeerslicht was niet voor alle locaties haalbaar, omdat het gebrek aan voldoende meetgegevens kon leiden tot een onbetrouwbare modellering. Dit was het geval bij de locaties Arnhem en DOW. De locatie Petroleumhaven kon vanwege de gecompliceerde geohydrologie sowieso niet worden gemodelleerd. Alleen indien de modellering betrouwbaar is en de pluimontwikkeling in de twee grafieken (vracht in de pluim vs. tijd en pluimomvang in de tijd) is uitgezet, kan een goede beoordeling van NA worden gegeven bij het tweede verkeerslicht.

AANBEVELINGEN VOOR ONDERZOEK OP NIEUWE LOCATIES

Bij het uitvoeren van een onderzoek naar een verontreiniging op een 'nieuwe' locatie kan al direct bij het opstellen van de meetstrategie rekening worden gehouden met de mogelijkheid dat NA op de locatie optreedt en gekwantificeerd dient te worden. Momenteel is het nog zo dat het onderzoek er vooral op gericht is de omvang van de verontreiniging te bepalen.

De peilbuizen dienen zo te worden gezet dat parallel aan een stroombaan kan worden gemeten en dat ook een indruk wordt verkregen over de laterale spreiding (zie fig. 13). Als indicatie voor de stromingsrichting van het grondwater kunnen de grondwaterkaarten van TNO worden gebruikt.

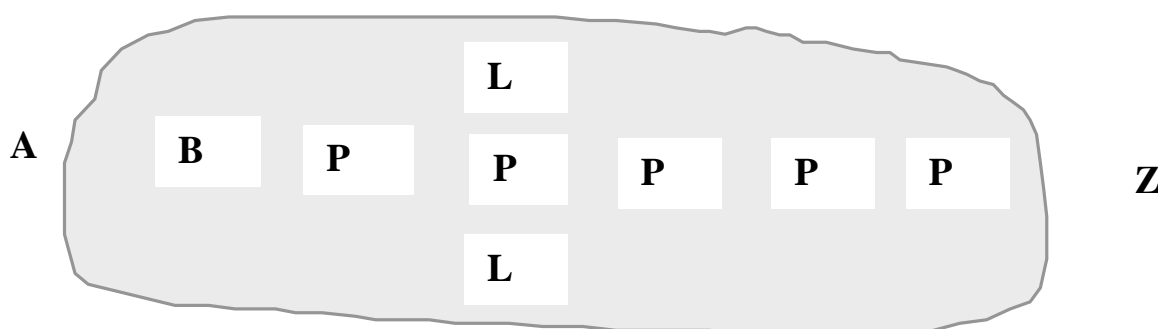


Fig. 13. Schematische weergave van een pluim en de bemonsteringsstrategie met peilbuizen in de bron (B), in de pluim parallel aan een stroombaan (P), in de pluim dwars op een stroombaan om de laterale verspreiding te karakteriseren (L), stroomopwaarts van de bron (A) en net buiten de pluim (Z).

Op basis van de ervaringen op de demonstratielocaties zijn een aantal aanbevelingen voor de meetstrategie op verontreinigde locaties geformuleerd:

- De peilbuizen dienen volgens de in figuur 13 weergegeven strategie te worden geplaatst: parallel aan stroombanen, aanbeveling minimaal 10 peilbuizen.
- In het gebied dient een geohydrologische karakterisering plaats te vinden, waarbij worden bepaald: de stroomsnelheid, de stromingsrichting en de bodemopbouw.
- De hoeveelheid verontreiniging in de bron dient te worden gekwantificeerd. De hoeveelheid verontreiniging die nog resteert, is bepalend voor de duur van het proces. Natuurlijke afbraak gaat relatief langzaam en indien veel verontreiniging resteert, kan de saneringsduur oplopen tot ongewenste lengte.
- Bij CKW's: alle uitgangs- en tussenproducten dienen te worden bepaald (PER, TRI, CIS, VC, etheen).
- Bij CKW's: hoeveelheid 'brandstof' in de vaste fase en opgelost in het grondwater (DOC en co-verontreinigingen) dient te worden bepaald.
- De redoxomstandigheden dienen te worden bepaald (bij BTEX en CKW's).

LITERATUUR

- Anderson, R.T., J.N. Rooneyvarga, C.V. Gaw en D.R. Lovley, 1998.
Anaerobic benzene oxidation in the Fe(III) reduction zone of petroleum contaminated aquifers.
Environmental Science & Technology 32 (9): 1222-1229.
- Chapelle, F.H., P.M. Bradley, D.E. Lovley en D.A. Vroblesky, 1996.
Measuring rates of biodegradation in a contaminated aquifer using field and laboratory methods.
Ground Water 34 (4): 691-698.
- CUR/NOBIS, 2000.
Toepassing BOS-NA op zes locaties.
Verkrijgbaar op cd-rom, CUR/NOBIS, Gouda.
- Dempster, H.S., B. Sherwood Lollar en S. Feenstra, 1997.
Tracing organic contaminants in groundwater: a new methodology using compound-specific isotopic analysis.
Environmental Science & Technology 31 (11): 3193-3197.
- Heimovaara, T.J., P.A. Alphenaar, T.N.P. Bosma, S.W. Moolenaar, J. Quist, A.J.C. Sinke en F. Volkering, 1998.
Beslismodel Natuurlijk Afbraak - Fase 1: "State of the art" meetmethoden.
CUR/NOBIS-rapport 97-1-02, CUR/NOBIS, Gouda.
- Landmeyer, J.E., F.H. Chapelle, M.D. Petkewich en P.M. Bradley, 1998.
Assessment of natural attenuation of aromatic hydrocarbons in groundwater near a former manufactured-gas plant, South Carolina, USA.
Environmental Geology 34 (4): 279-292.
- Meckenstock, R.U., B. Morasch, R. Wahrtmann, B. Schink, E. Annweiler, W. Michaelis en H.H. Richnow, 1999.
 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope fractionation of aromatic hydrocarbons during microbial degradation.
Submitted to Environmental Microbiology, B. Sherwood Lollar et al., to appear in Organic Geochemistry.
- Newell, C.J. en J.A. Connor, 1998.
Characteristics of dissolved petroleum hydrocarbon plumes.
API Soil/Groundwater Technical Task Force.
- Rittman et al., 2000.
Natural attenuation for groundwater remediation.
National Academy Press, Washington DC.
- SDU, 1999.
Van trechter naar zeef: afwegingsproces saneringsdoelstelling.
SDU, Den Haag, ISBN 90 1208843 7.

Sinke, A.J.C., T.J. Heimovaara, H. Tonnaer en J. van Veen, 1998.
Beslissingsondersteunend model Natuurlijke Afbraak - Fase 1: Deelrapport 1: Ontwikkeling van een beslissingsondersteunend model ten behoeve van de acceptatie van natuurlijke afbraak als saneringsvariant.
CUR/NOBIS-rapport 97-1-02, CUR/NOBIS, Gouda.

Sinke, A.J.C. en I. le Hecho, 1999.
Monitored Natural Attenuation: Review of existing guidelines and protocols.
TNO-Nicole-rapport, TNO-MEP-R99/313.

Ter Meer, J., J. Gerritse, C. di Mauro, M.P. Harkes en H.H.M. Rijnaarts, 1999.
Hydrogen as indicator for in situ redox condition and dechlorination - Phase 1.
CUR/NOBIS-rapport 96.024, CUR/NOBIS, Gouda.

Thierrin, J., G.B. Davis, C. Barber, B.M. Patterson, F. Pribac, T.R. Power en M. Lambert, 1993.
Natural degradation rates of BTEX compounds and naphthalene in a sulphate reducing ground-water environment.
Hydrological Sciences Journal 38: 309-322.

Timmermans, F. et al., 2000.
BEVER A5: Stabiele eindsituatie.
TNO-MEP-R2000/168.

Tonnaer, H. en F. Hanneman, 1998.
Ontwikkeling van een beslismodel ten behoeve van de acceptatie van natuurlijke afbraak als saneringsvariant: modelleren.
Tauw-rapport R3569160.D03.

Weiner, J.M. en D.R. Lovley, 1998.
Rapid benzene degradation in methanogenic sediments from petroleum-contaminated aquifer.
Applied & Environmental Microbiology 64 (5): 1937-1939.

Wilson, L.P. en E.J. Bouwer, 1997.
Biodegradation of aromatic compounds under mixed oxygen/denitrifying conditions: A review.
Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology 18 (2-3): 116-130.

BIJLAGE A

ACHTERGRONDINFORMATIE OVER BODEMPROCESSEN

Voorwoord

Naast het verontreinigingsscenario, de (fysisch-chemische) eigenschappen van verontreiniging en de bodemopbouw, zijn processen die zich afspelen in de bodem in sterke mate bepalend voor de mate waarin een verontreiniging zich verspreidt in de bodem en zich ontwikkelt in de tijd. Deze aspecten zijn van primair belang voor het inschatten van de mogelijkheden voor natuurlijke afbraak als saneringsvariant. In de volgende paragrafen zal specifiek worden ingegaan op de volgende processen:

- transportprocessen;
- sorptieprocessen;
- afbraakprocessen.

A1 **Transportprocessen**

Inleiding

Verontreinigingen zijn over het algemeen niet statisch maar bewegen door de bodem. Deze beweging is het gevolg van een aantal processen, waaronder:

- beweging als oplossing met de waterfase;
- beweging als gas in de gasfase;
- beweging door de bodem geadsorbeerd aan of geabsorbeerd in colloïdaal materiaal;
- dichtheidsstroming;
- beweging als gevolg van de verplaatsing van bodemmateriaal als geheel.

Bij het beoordelen van NA is inzicht in transportprocessen van wezenlijk belang. Tijdens het transport door de bodem kan een verontreiniging namelijk worden beïnvloed door tal van chemische, fysische en biologische processen. Een groot probleem is dat transport niet direct te meten is: transport kan alleen worden afgeleid uit andere metingen. In deze paragraaf wordt aangegeven hoe transport in de bodem kan worden beschreven. Hierbij wordt vooral aandacht besteed aan de gegevens en parameters die nodig zijn om transport te kwantificeren.

Naast transport van de verontreiniging zelf speelt bij natuurlijke afbraak het transport (de aanvoer) van stoffen die essentieel zijn bij de afbraak van de verontreiniging een even belangrijke rol. Het gaat hierbij bijvoorbeeld om redoxcomponenten, zoals zuurstof, nitraat, ijzer, sulfaat en organische stof.

In deze paragraaf wordt eerst het transport van water beschreven, waarna het transport van opgeloste stoffen samen met water wordt beschreven. Vervolgens wordt heel kort ingegaan op transport in de gasfase en meefasenstroming (dichtheidsstroming).

Watertransport

De snelheid waarmee water door een poreus medium beweegt, wordt meestal beschreven met behulp van de vergelijking van Darcy:

$$q = -K \frac{dh}{dl} \tag{A1}$$

waarin:

- q is de Darcy-flux ($\text{m}^3_{\text{water}} \text{m}^{-2}_{\text{bodem}} \text{dag}^{-1}$);
 K is de evenredigheidsconstante die een maat is voor de waterdoorlatendheid van de bodem (m/d);
 dh/dl is de gradiënt in de hydraulische drukhoogte.

Met behulp van deze vergelijking wordt de 'snelheid' waarmee het water stroomt (q) berekend als functie van de 'waterdoorlatendheid' (K) en het verschil in 'waterdruk' (dh) over de afstand (d). In principe geeft deze vergelijking aan dat water stroomt van een gebied met een hoge waterdruk naar een gebied met een lagere waterdruk en dat de stroomsnelheid evenredig is met het drukverschil. De waterdoorlatendheid is een evenredigheidsparameter die afhankelijk is van het type materiaal waar het water doorheen stroomt. Zo is de waterdoorlatendheid van grof zand vele malen groter dan de waterdoorlatendheid van klei en vaste gesteenten.

Naast de snelheidsvergelijking is voor het beschrijven van watertransport de wet van behoud van massa nodig. Deze wet wordt veelal gebruikt in de vorm van een massabalans: *de massa-verandering van water in een bepaald Representatief Elementair Volume (REV) gedurende een bepaalde tijdsperiode is het gevolg van de verandering in stroomsnelheid over de lengte van dit REV.*

Voor het beschrijven van grondwatertransport is het vaak van belang om de snelheidsveranderingen in alle drie de ruimtelijke dimensies (x , y , z) rondom het REV mee te nemen. Dit resulteert dan in de volgende vergelijking:

$$S_s \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_{xx} \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_{yy} \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_{zz} \frac{\partial h}{\partial z} \right) + Sink \quad (A2)$$

waarin:

- $Sink$ is de term die alle termen bevat die watertoevoeging dan wel wateronttrekking uit het REV beschrijven;
 S_s is de specifieke opslagcapaciteit;
 K_{xx} , K_{yy} , K_{zz} zijn de componenten van de doorlatendheidsensor als de coördinaatassen gericht zijn langs de richtingen van anisotropie.

Om een uitspraak te doen over het watertransport worden deze vergelijkingen gecombineerd met zogeheten randvoorwaarden aan de grenzen van het te bestuderen systeem.

Mogelijke randvoorwaarden zijn:

- een ondoorlatende laag;
- een grens waardoor geen horizontale waterstroming optreedt, bijvoorbeeld een waterscheiding;
- een grens waar de waterstroming bekend is;
- een grens met een bekende waterdruk.

Wat te meten? Toestandgrootheden en materiaal eigenschappen

Worden de vergelijkingen onderworpen aan een nader onderzoek, waarbij rekening wordt gehouden met de informatie die nodig is om met deze vergelijkingen te rekenen, dan kunnen toestandsgrootheden, snelheden en materiaaleigenschappen worden onderscheiden. De toestandsgrootheid in vergelijking (A2) is de waterdruk uitgedrukt als 'druk-' (h) of 'stijghoogte' (H), de snelheden zijn de 'Darcy-flux' q en de onttrekking of 'bronflux' in $Sink$. De materiaaleigen-

schappen zijn de 'waterdoorlatendheid' (K) en de 'specifieke opslagcapaciteit' (S). In principe variëren al deze grootheden in de ruimte. De snelheden en toestandsgrootheden veranderen onder sommige condities ook nog in de tijd. De opslagcapaciteit hangt sterk af van de samen-drukbaarheid van het substraat waar het water doorheen stroomt. Over het algemeen wordt deze parameter als constant verondersteld.

Om (enigszins) betrouwbare uitspraken te doen over watertransport moet een aantal zaken bekend zijn, waaronder in ieder geval:

- de grootte van de randvoorwaarden;
- de verdeling van de waterdoorlatendheid en de specifieke opslagcapaciteit als functie van de ruimte;
- op enkele punten in de ruimte een aantal metingen van de toestandsgrootheid.

Deze metingen worden vergeleken met de resultaten van de voorspellingen gedaan met vergelijking (A2).

Transport van opgeloste stoffen

Bij het bewegen van water door de bodem bewegen ook de in dat water opgeloste stoffen. Dit wordt 'convectief transport' genoemd. Daarnaast bewegen stoffen door de bodem als gevolg van concentratiegradiënten. Dit wordt 'diffusie' genoemd. Doordat het water door een poreus medium beweegt, is voor het beschrijven van het stoftransport ook het begrip 'dispersie' ingevoerd. Dit begrip is te illustreren door naar de beweging van water met daarin opgeloste stoffen op de schaal van de korrels in het medium te kijken. Water moet om de korrels heen stromen. Op deze schaal kan het water worden beschouwd als pakketjes met opgeloste stof. Niet alle pakketjes stromen langs dezelfde weg, maar zullen verschillende paden afleggen met verschillende lengten. Als water door een buis zand heen stroomt, zullen bepaalde pakketjes eerder arriveren dan andere die tegelijkertijd waren gestart. Dit betekent dat een scherp front wordt afgevlakt. Dit proces heet mechanische dispersie en uit zich op een vergelijkbare wijze als diffusie. Dit is de reden dat dispersie en diffusie vaak worden gecombineerd in één parameter, de 'schijnbare dispersieparameter' D .

Al deze processen gecombineerd kunnen worden beschreven met de volgende flux-vergelijking die de 'stroomsnelheid' van stof i beschrijft:

$$F_{i,x} = J_{w,x} C_i - D \frac{dC_i}{dx} \quad (A3)$$

waarin:

- $F_{i,x}$ is de flux van stof i in de richting x ;
- C_i is de opgeloste stofconcentratie van stof i uitgedrukt per volume-eenheid water;
- dC_i/dx is de opgeloste concentratiegradiënt van stof i in de richting x ;
- $J_{w,x}$ is de waterflux in de richting x ;
- D is de gecombineerde diffusie- en dispersieterm ($D = D_{\text{dif}} + D_{\text{dis}}$).

Bij grote stroomsnelheden is de diffusiebijdrage aan de gecombineerde diffusie- en dispersieterm te verwaarlozen.

Wordt eenzelfde benadering gevolgd als voor watertransport, dan kan op basis van de wet van behoud van massa voor een REV de Convectorie Dispersie-Vergelijking (CDV) voor stoftransport worden afgeleid:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (J_{w,i} C) + Sink_c \quad (A4)$$

waarin:

- $x_{i,j}$ is de coördinaat van de x -, y - en z -richtingen;
- $Sink_c$ is de snelheid van toevoeging of verwijdering uit de oplossing als gevolg van eventuele bronnen en putten.

De CDV is veelal het uitgangspunt voor het beschrijven van stoftransport in de bodem. Door een invulling aan de $Sink_c$ -term te geven, kunnen de volgende processen worden ingevoegd:

- sorptieprocessen (zie A2);
- mobiele en immobiele zones in de bodem;
- vorming en oplossing van neerslagen;
- chemische reacties in oplossing;
- afbraakprocessen (zie A3).

Bij het bestuderen van natuurlijke afbraak en de relevante processen is het van belang stil te staan bij een aantal kenmerken van deze processen. Zo is het van belang onderscheid te maken in evenwicht en niet-evenwicht. Evenwichtsbeschrijvingen worden vooral gebruikt om in verhouding tot het watertransport relatief snelle reversibele processen te beschrijven. Bij langzame en irreversibele processen wordt een kinetische beschrijving gebruikt. Omdat de snelheid van de processen bij evenwicht er niet toe doet, wordt het evenwichtsproces niet als aparte *Sink* beschreven maar wordt deze vaak beschreven met de zogeheten retardatiefactor R .

Retardatie als gevolg van evenwichtsprocessen

Evenwichtsprocessen worden meestal beschreven als functie van 'de opgeloste stofconcentratie'. Veranderingen in de evenwichtsreactie als gevolg van veranderingen in de opgeloste stofconcentratie kunnen worden uitgewerkt met behulp van de kettingregel. Hierdoor kan dan de retardatiefactor worden afgeleid.

Voor een algemeen evenwichtsproces geldt de volgende afleiding voor de 'retardatiecoëfficiënt' R :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \chi \frac{\partial E}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial f(C)}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} = R \frac{\partial C}{\partial t} \quad (A5)$$

waarin:

$$R = 1 + \chi \frac{\partial f(C)}{\partial C} \quad (A6)$$

Parameter E is de concentratie als gevolg van de evenwichtsreactie, die wordt beschreven met $f(C)$. De parameter χ is noodzakelijk om de eenheden van E om te rekenen naar de eenheden van C .

De algemene vorm van de CDV, inclusief retardatie en kinetische *Sink*-processen, wordt hierdoor:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (J_{w,i} C) + Sink_c \quad (A7)$$

Transport in de andere bodemfasen

Naast het transport door de waterfase is er ook transport in de andere fasen die in de bodem voorkomen. Hier wordt onderscheiden: de gasfase, de vaste stoffase en de puur productfase.

In de onverzadigde zone van de bodem speelt bij vluchtige stoffen het transport door de gasfase een grote rol. Gastransport kan op eenzelfde manier worden beschreven als stoftransport in de waterfase, alleen de bijdrage van diffusie is in de gasfase vele malen belangrijker dan in de waterfase. Bij NA is gastransport van ondergeschikt belang, omdat NA vooral optreedt in de verzadigde zone. Gastransport wordt betrokken bij NA in het geval dat er vluchtige toxische stoffen via gastransport voor risico's kunnen zorgen.

Doordat er dieren in de bodem graven, wordt bodemmateriaal verplaatst. Als er in dit materiaal verontreiniging zit, wordt de verontreiniging dus ook verplaatst. Voor NA is dit transport echter van ondergeschikt belang.

Bij zeer ernstige verontreinigingen kan het voorkomen dat de oplosbaarheid van de verontreiniging in de waterfase wordt overschreden. In dit geval is er dan sprake van puur product en krijgen we te maken met meefasenstroming. Het puur product in de bodem concurreert als het ware met het in de bodem voorkomende water en lucht voor een gedeelte van het poriënvolume. Het is mogelijk om deze meefasenstroming theoretisch te beschrijven. Voor de doelstellingen van dit rapport voert het te ver om hier in detail op in te gaan. Wat voor NA vooral van belang is, is het al of niet voorkomen van puur product in de bodem. Dit is echter zeer moeilijk te bepalen vanwege het heterogene karakter van meefasenstroming in de bodem.

A2 **Sorptieprocessen**

Een belangrijke categorie *Sink*-processen wordt gevormd door de 'sorptieprocessen'. Onder sorptie wordt in het algemeen verstaan de binding van de opgeloste stof aan ander materiaal, waardoor de stof niet meer in de bewegende waterfase zit.

Voorbeelden van sorptieprocessen zijn:

- hydrofobe sorptie van verontreinigingen aan organische stof;
- ionuitwisseling (competitieve sorptie);
- chemische sorptie (als gevolg van covalente bindingen);
- fysische sorptie (als gevolg van lading, of als gevolg van indringing in poriën).

Deze sorptieprocessen worden veelal beschreven met behulp van de volgende principes, waarbij onderscheid wordt gemaakt in evenwichtsprocessen en kinetische processen.

Voorbeelden van beschrijvingen van evenwichtssorptie:

Lineaire adsorptie-isotherm (distributiecoëfficiënt)

$$S = K_d C \quad (\text{A8})$$

waarin:

S is de gesorbeerde concentratie ($\text{kg}_{\text{stof}} \text{kg}^{-1}_{\text{bodem}}$);
 K_d is de distributiecoëfficiënt ($\text{m}^3_{\text{water}} \text{kg}^{-1}_{\text{bodem}}$).

$$\chi = \frac{\rho_b}{\theta} \quad (\text{A9})$$

waarin:

ρ_b is de droge bulkdichtheid van de bodem ($\text{kg}_{\text{bodem}} \text{m}^{-3}_{\text{bodem}}$);
 θ is het volumetrische watergehalte ($\text{m}^3_{\text{water}} \text{m}^{-3}_{\text{bodem}}$).

De retardatiefactor is in dit geval:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_d \quad (\text{A10})$$

Freundlich adsorptie-isotherm

De Freundlich adsorptie-isotherm is een niet-lineaire adsorptie-isotherm:

$$S = K_f C^N \quad (\text{A11})$$

waarin:

K_f is de Freundlich distributiecoëfficiënt;
 N is de Freundlich exponent.

De retardatiefactor is in dit geval:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_f N C^{N-1} \quad (\text{A12})$$

Langmuir adsorptie-isotherm

De Freundlich adsorptie-isotherm is in principe onbegrensd en beschrijft een onbeperkte adsorptie en is daardoor alleen toepasbaar bij lage concentraties in oplossing. De Langmuir adsorptie-isotherm is een begrensde niet-lineaire adsorptievergelijking:

$$S = \frac{\alpha\beta C}{1 + \alpha C} \quad (\text{A13})$$

waarin:

α is de adsorptieconstante die gerelateerd is aan bindingsenergie ($\text{m}^3_{\text{bodem}} \text{kg}^{-1}_{\text{bodem}}$);
 β is de maximale hoeveelheid stof die kan adsorberen ($\text{kg}_{\text{stof}} \text{kg}^{-1}_{\text{bodem}}$).

De retardatiefactor is in dit geval:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} \left(\frac{\alpha\beta}{(1 + \alpha C)^2} \right) \quad (\text{A14})$$

In sommige gevallen is de snelheid van de sorptie veel langzamer dan de transportsnelheden. In deze gevallen is er sprake van kinetische sorptie. Voorbeelden van deze processen zijn:

- kinetische reversibele lineaire en niet-lineaire sorptie die worden bepaald door de sorptie- en desorptiesnelheden;
- berging van opgeloste stof in immobiele fasen.

A3 Afbraakprocessen

In deze paragraaf wordt beknopt ingegaan op de processen die tijdens de natuurlijke afbraak van organische verontreinigingen een rol spelen. Daarbij wordt speciaal aandacht besteed aan de afhankelijkheid van het afbraakproces van de omstandigheden in de bodem, zoals de aanwezigheid van zuurstof c.q. de actuele redoxomstandigheden, de zuurgraad, de temperatuur, enzovoorts.

In deze paragraaf wordt ingegaan op de milieuomstandigheden die relevant zijn voor de biologische afbraak van deze verontreinigingen. Daartoe worden eerst de belangrijkste afbraakwegen besproken voor chloorkoolwaterstoffen, BTEX, minerale olie en PAK.

Afbraak van chloorkoolwaterstoffen

Lange tijd is aangenomen dat chloorkoolwaterstoffen - op een enkele uitzondering na - niet afbreekbaar zijn. Gedurende de laatste tien jaar is dit beeld volledig veranderd. In laboratoriumonderzoek van vele groepen in binnen- en buitenland is inmiddels aangetoond dat deze verbindingen microbiologisch kunnen worden afgebroken. De reden dat lange tijd afbraak niet werd aangetoond is onder andere dat veel studies zich slechts gericht hebben op de mogelijke afbraak in aanwezigheid van zuurstof. Inmiddels is duidelijk geworden dat de afbraak van chloorkoolwaterstoffen juist in sterk gereduceerde milieus, bij afwezigheid van zuurstof, goed verloopt. Met name de afbraak van gechloreerde ethenen is de laatste jaren goed onderzocht (zie tabel A1).

Tabel A1. Aërobe en anaërobe afbraak van gechloreerde ethenen. De tekens geven de afbraaksnelheid aan (+++ hoog, ++ redelijk, + matig en - niet afbreekbaar).

stof	afkorting	afbraak	
		anaëroob	aëroob
perchlooretheen	PER	+++	-
trichlooretheen	TRI	+++	+ (cometabolisch)
dichlooretheen: - 1,2 cis-dichlooretheen - 1,2 trans-dichlooretheen - 1,1-dichlooretheen	DCE cis-DCE trans-DCE 1,1-DCE	++ ++ ++	++ (cometabolisch) ++ (cometabolisch) ++ (cometabolisch)
vinylchloride	VC	+	+++
etheen	n.v.t.	+	+++

Anaërobe afbraak van chloorkoolwaterstoffen

Alle gechloreerde ethenen kunnen door het proces van reductieve dechlorering uit PER worden gevormd (zie fig. A1). Reductieve dechlorering vindt onder anaërobe omstandigheden, dat wil zeggen zonder zuurstof, plaats. Vroeger werd gedacht dat het om een toevallige reactie ging die moeilijk beheersbaar zou zijn. Tegenwoordig is bekend dat bacteriën energie kunnen winnen uit de reductieve dechlorering van chloorkoolwaterstoffen: de bacteriën gebruiken de chloorkoolwaterstoffen om organische verbindingen, zoals suikers en vetzuren, te verbranden. De chloorkoolwaterstof vervult voor deze organismen dus de rol die zuurstof voor aërobe organismen

- zoals de mens - heeft. De aanwezigheid van brandstof in de vorm van natuurlijke organische verbindingen, zoals suikers en vetzuren, is dus een belangrijke factor in het optreden van afbraak van chloorkoolwaterstoffen onder anaërobe omstandigheden. De aanwezigheid van 'producten' die via reductieve dechlorering kunnen worden gevormd, is een belangrijke aanwijzing voor het optreden van intrinsieke afbraak. In het specifieke geval van PER wijst de aanwezigheid van TRI, DCE, VC en etheen op intrinsieke afbraak. Daarbij kan uit de verhouding van de concentraties van deze verbindingen worden afgeleid hoever de natuurlijke afbraak reeds is gevorderd: wanneer hoog gechloreerde producten domineren, heeft nog weinig afbraak plaatsgevonden, wanneer laag gechloreerde producten of zelfs niet-gechloreerde producten (zoals etheen) domineren, is de afbraak reeds ver gevorderd.

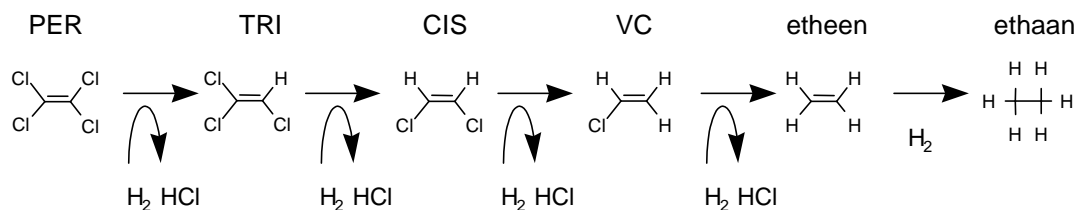


Fig. A1. Reductieve dechlorering van chloorethenen.

Zoals uit tabel A1 blijkt neemt de afbraaksnelheid af met een afnemende mate van dechlorering. Met andere woorden: laag gechloreerde verbindingen zijn anaëroob slechter afbreekbaar. Tegenwoordig is er toenemende aandacht voor het optreden van afbraak in zwak gereduceerde anaërobe milieus, bijvoorbeeld onder omstandigheden waar ijzer en nitraat worden gereduceerd. De aard van deze afbraakprocessen is nog onvoldoende bekend om al aan te kunnen geven welke factoren het al dan niet optreden ervan sturen.

Aërobe afbraak van chloorkoolwaterstoffen

Van de met chloor verzadigde koolwaterstoffen, de perchloorkoolwaterstoffen, is nog nooit aërobe afbraak, preciezer: reactie met zuurstof, gevonden. De afbreekbaarheid van chloorkoolwaterstoffen in zuurstofrijke milieus neemt toe met afnemende chloreringsgraad. Er zijn in aërobe milieus twee wezenlijk verschillende processen die afbraak kunnen bewerkstelligen. Enerzijds zijn er de zogenaamde *metabolische* reacties en anderzijds de *cometabolische* reacties.

Metabolische reacties hebben een rol in de opbouw van 'biomassa' en de winning van energie door de betrokken micro-organismen. De micro-organismen gebruiken de chloorkoolwaterstoffen dus als nutriënten en zijn ervan afhankelijk voor hun groei. Daarbij worden de verbindingen volledig geconverteerd in biomassa, CO_2 , H_2O en Cl^- . Wanneer naar de chloorethenen wordt gekeken, zien we dat alleen het optreden van metabolische afbraak van VC is bewezen.

Cometabolische reacties zijn de tegenhanger van de metabolische reacties. De cometabolische reacties spelen een belangrijke rol bij de aërobe afbraak van chloorethenen. Deze reacties treden op als nevenreacties van metabolische reacties en zijn vaak het gevolg van een onvoldoende specifieke werking van de enzymen die de hoofdreactie katalyseren. Chloorkoolwaterstoffen worden cometabolisch omgezet door tal van micro-organismen die in een metabolische reactie zuurstof aan een ander molecuul koppelen, zoals de oxidatie van ammonium door nitrificerende bacteriën, de oxidatie van methaan door methanotrofe bacteriën en de oxidatie van aromaten door bacteriën die groeien op aromatische koolwaterstoffen, zoals BTEX, fenolen en benzoëzuur. De mate waarin cometabolische omzetting van chloorkoolwaterstoffen kan op-

treden is - uiteraard - afhankelijk van de beschikbaarheid van de eventuele primaire substraten, zoals ammonium, methaan en aromaten.

Afbraak van BTEX, minerale olie en PAK

Inleiding

Alle aromaten (BTEXN) breken onder aërobe omstandigheden af. De aandacht bij de natuurlijke afbraak van aromaten richt zich derhalve met name op de anaërobe afbraak.

De (natuurlijke) anaërobe afbraak van aromatische verontreinigingen staat sterk in de belangstelling als een mogelijke oplossing voor de problemen die verontreinigingen met deze verbindingen met zich meebrengen. De afbraak van gesubstitueerde aromatische verbindingen, zoals toluen, ethylbenzeen, de xylenen en fenol, is goed beschreven en wordt ook in het veld vaak gevonden. Dit geldt echter niet voor ongesubstitueerde aromatische verbindingen (benzeen en PAK's). Tot circa 5 jaar geleden werd aangenomen dat deze verbindingen onder anaërobe omstandigheden niet of nauwelijks biologisch afbreekbaar zijn. Recent wetenschappelijk onderzoek heeft echter aangetoond dat onder bepaalde omstandigheden anaërobe afbraak van deze verbindingen toch mogelijk is en ook daadwerkelijk op diverse plaatsen in de bodem optreedt.

Achtergronden van de anaërobe afbraak

Bij de biologische afbraak van aromatische verontreinigingen halen de betrokken micro-organismen energie uit oxidatie van de verontreiniging, waarbij elektronen worden overgedragen van de verontreiniging naar een geschikte elektronenacceptor. Afbraak kan dus alleen optreden als zowel de verontreiniging als de geschikte organismen en een geschikte elektronenacceptor aanwezig zijn. Onder aërobe omstandigheden wordt zuurstof gebruikt als elektronenacceptor, onder anaërobe condities worden hiervoor andere in de bodem voorkomende verbindingen als nitraat, Fe(III), sulfaat of CO₂ aangewend. Omdat verschillende organismen verschillende elektronenacceptoren kunnen gebruiken, wordt de redoxconditie doorgaans gekarakteriseerd aan de hand van de gebruikte elektronenacceptor.

De slechte anaërobe afbreekbaarheid van benzeen en PAK's wordt voornamelijk veroorzaakt door de hoge thermodynamische stabiliteit van de ongesubstitueerde aromatische ring (dit geldt dus niet voor gesubstitueerde aromaten als toluen, ethylbenzeen en de xylenen). Om deze aromatische ring te kunnen afbreken gebruiken aërobe organismen zuurstof niet alleen als elektronenacceptor, maar ook voor de ringsplitsing. Onder anaërobe condities zijn organismen dus aangewezen op andere mechanismen voor ringsplitsing. Er zijn aanwijzingen dat onder condities met een lage zuurstofconcentratie zuurstof wordt aangewend voor de ringsplitsing, terwijl als elektronenacceptor een andere verbinding wordt gebruikt [Wilson en Bouwer, 1997]. Voor deze zogenaamde microaërobe afbraak is dan ook veel minder zuurstof nodig dan voor volledige aërobe afbraak.

Laboratoriumstudies

Zoals reeds vermeld is de mogelijkheid van anaërobe afbraak van benzeen en PAK's pas recentelijk onderkend. Inmiddels is echter in diverse publicaties de anaërobe afbraak van deze verbindingen in het laboratorium aangetoond. Tabel A2 geeft een overzicht van de huidige kennis (voorjaar 1999) over de afbraak van benzeen en PAK's onder verschillende redoxcondities. Microaërobe condities zijn hierin niet opgenomen, maar de potentiële afbreekbaarheid onder deze omstandigheden is hoogstwaarschijnlijk vergelijkbaar met die onder aërobe condities. De afbraak onder denitrificerende omstandigheden is nog het meest omstreden en is daarom in twee rijen (+ en -) onderverdeeld. De opzet van de experimenten komt hierbij namelijk erg nauw en hoewel er met name de laatste 2 jaar een aantal publicaties is verschenen waarin goed

opgezet onderzoek is beschreven, zijn er vooral voor benzeen onder denitrificerende condities veel publicaties waarin in het laboratorium geen afbraak kan worden gevonden.

Tabel A2. Overzicht van de afbreekbaarheid van benzeen en naftaleen onder verschillende redoxcondities.

redoxconditie	benzeen	naftaleen
aëroob	++	++/+
nitraatreducerend	±	±
ijzerreducerend	+	?
sulfaatreducerend	+	+
methanogeen	+	±

++ snelle, volledige afbraak

± gedeeltelijke afbraak

? te weinig of onduidelijke gegevens

+ volledige afbraak

- geen afbraak

Anaërobe afbraak in het veld

Het specifiek aantonen van anaërobe afbraak van benzeen en PAK's in het veld is erg moeilijk, omdat het gaat om zeer lage afbraaksnelheden en omdat er vrijwel altijd andere verontreinigingen aanwezig zijn die de interpretatie van de resultaten verstoren. Globaal zijn er drie gangbare bewijslijnen voor het aantonen van anaërobe omzetting van gereduceerde organische verbindingen:

1. *Geochemische karakterisatie*

Het optreden van biologische afbraak heeft effect op de geochemische situatie in de aquifer. Het samenvallen van verontreiniging en geochemische afwijkingen is indirect bewijs voor biologische afbraak.

2. *Verdwijning van de verontreiniging*

Door vergelijking van de werkelijke verspreiding met de op basis van transport en sorptie verwachte verspreiding van de verontreiniging kan een afbraaksnelheid worden afgeleid.

3. *Aanwezigheid van specifieke biologische afbraakcapaciteit*

Dit kan bijvoorbeeld worden aangetoond in in situ experimenten of door het optreden van afbraak in laboratoriumexperimenten zonder lag-periode.

Omdat het moeilijk is harde bewijzen te leveren worden vaak twee of drie van deze bewijslijnen tegelijkertijd toegepast om tot een beeld van de optredende processen te komen.

Hoewel afbraak van benzeen en PAK's in het veld vaak is gerapporteerd, is het aantal publicaties waarin daadwerkelijk afbraak onder strikt anaërobe condities is aangetoond vrij beperkt. Voor benzeen is de afbraak in het veld aangetoond onder ijzerreducerende [Anderson et al., 1998], sulfaatreducerende [Chapelle et al., 1996; Landmeyer et al., 1998] en methanogene [Weiner en Lovley, 1998] omstandigheden. De gemiddelde eerste-orde afbraaksnelheid voor benzeen in de gevallen waar afbraak werd gevonden, varieert van 0,00012 tot 0,0006 d⁻¹ (halfwaardetijd circa 3 - 15 jaar). Voor PAK's is anaërobe afbraak in het veld alleen voor naftaleen onder sulfaatreducerende omstandigheden aangetoond; de afbraaksnelheid hierbij was 0,004 d⁻¹ [Thierrin et al., 1993]. Het is waarschijnlijk dat er nog meer gevallen zijn waar anaërobe afbraak is aangetoond, maar doordat veldstudies vaak niet in de internationale wetenschappelijke literatuur verschijnen is dit moeilijk te achterhalen. In het algemeen kan worden gesteld dat er voor ongesubstitueerde aromaten natuurlijke anaërobe afbraak in de meerderheid van de gevallen niet kan worden aangetoond. Hiervoor zijn twee verschillende verklaringen mogelijk. Ten eerste treedt anaërobe afbraak eenvoudigweg niet overal op. Op enkele locaties, die zeer uitgebreid zijn onderzocht, is gebleken dat de vereiste microbiologische afbraakcapaciteit (geschikte micro-organismen) niet aanwezig was. Daarnaast is het echter waarschijnlijk dat in minder

uitgebreide studies de gebruikte methoden voor het aantonen van anaërobe afbraak niet gevoelig genoeg waren. Door de zeer lage natuurlijke afbraaksnelheden en het feit dat er vrijwel altijd mengsels van verschillende verontreinigingen aanwezig zijn, leveren de interpretatie van de geochemische situatie en het verloop van de concentratiecontouren doorgaans niet voldoende bewijs op om harde uitspraken te kunnen doen over het optreden van biologische afbraak. Goede laboratoriumexperimenten voor het bepalen van de anaërobe afbraak van aromatische verontreinigingen zijn, zoals eerder gezegd, praktisch moeilijk uit te voeren en zijn daardoor kostbaar. Deze worden dan ook vrijwel alleen bij zeer uitgebreide onderzoeken uitgevoerd en zijn in de praktijk beperkt toepasbaar.

Nieuwe ontwikkelingen

De wetenschappelijke kennis over de anaërobe afbraak van aromatische verbindingen neemt snel toe. Vrijwel maandelijks verschijnen nieuwe wetenschappelijke publicaties op dit gebied en er wordt dan ook steeds meer bekend over de achterliggende microbiologische processen. In de nabije toekomst zullen er naar verwachting verscheidene micro-organismen worden geïsoleerd, afbraakroutes worden opgehelderd en betrokken enzymsystemen worden gekarakteriseerd. Naast het feit dat hierdoor op de langere termijn mogelijk kan worden begrepen waarom afbraak al dan niet optreedt op een bepaalde plaats onder bepaalde condities, komen hierdoor op kortere termijn waarschijnlijk een aantal nieuwe methoden beschikbaar waarmee specifieke anaërobe afbraakprocessen kunnen worden aangetoond. Drie potentieel geschikte methoden worden hieronder kort beschreven.

DNA/RNA-analyse

Bij DNA- of RNA-analyse wordt het in de bodem aanwezige genetische materiaal (meestal 16S RNA) gekarakteriseerd en vergeleken met gegevens uit een database. De basistechniek voor de uitvoering van de methode is beschikbaar, maar optimalisatie en standaardisatie voor deze specifieke toepassing moet nog plaatsvinden. Er zijn in principe twee mogelijkheden voor de interpretatie. Bij de eerste methode wordt een database gebruikt, waarin de RNA-analyses van een groot aantal verschillende verontreinigde locaties is opgenomen; interpretatie gebeurt dan door vast te stellen of het RNA-profiel overeenkomt met dat van locaties waar afbraak optreedt. Wetenschappelijk betrouwbaarder is echter de tweede methode, waarbij het RNA-profiel wordt vergeleken met dat van micro-organismen met het vermogen om benzeen anaëroob af te breken. Beide databases moeten echter nog worden ontwikkeld en zijn sterk afhankelijk van de vergelijkbaarheid van de aangeleverde gegevens, zodat de interpretatie de aankomende jaren nog niet mogelijk is. DNA/RNA-analyse kan een zeer sterk bewijs voor het optreden van een bepaald biologisch proces leveren, maar is een kwalitatieve methode en is dus niet geschikt voor het bepalen van snelheden.

Stabiele koolstofisotopenanalyse

Koolstof bestaat van nature voor circa 99 % uit ^{12}C en voor circa 1 % uit ^{13}C . Het blijkt dat deze twee verschillende stabiele koolstofisotopen zich verschillend gedragen bij biologische afbraakprocessen. Nieuwe analysetechnieken maken het mogelijk om van specifieke aromaten in lage concentraties in grondwater de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -verhouding te bepalen [Dempster et al., 1997]. Recent onderzoek op laboratorium- en veldschaal heeft aangetoond dat er bij de anaërobe omzetting van aromatische verbindingen een selectieve voorkeur bestaat voor de afbraak van de ^{12}C -isotoop, waardoor er dus tijdens de afbraak een aanrijking met de ^{13}C -isotoop optreedt [Merckenstock et al., 1999]. Door in de stroombaan van een verontreinigingspluim op verschillende plaatsen monsters te nemen, wordt een soort tijdsprofiel over de pluim verkregen (de verste verontreiniging is het langst onderweg geweest). Wanneer er afbraak van de verontreiniging heeft plaatsgevonden, zal de verontreiniging aan de rand van de pluim dus een hoger ^{13}C -gehalte bevatten dan in de bronzone. Voor toluen is reeds bewezen dat deze methode

werkt, maar het is niet zeker of de afbraak van benzeen en PAK's voldoende snel verloopt om een meetbare afwijking van de (geringe) natuurlijke variatie van de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -verhouding te bereiken. Dit wordt momenteel op meerdere locaties in Nederland getest. Als deze methode gevoelig genoeg is, levert het kwantitatieve gegevens over het optreden van anaërobe afbraak in het veld.

Analyse van tussenproducten

Bij de anaërobe omzetting van aromatische verbindingen wordt regelmatig de vorming van tussenproducten waargenomen. Voor mono-aromatische verontreinigingen zijn hierover redelijk veel gegevens beschikbaar, maar het nut voor benzeen is beperkt doordat er veel overlap zit in de afbraakroutes van de verschillende mono-aromatische verbindingen en het dus niet goed mogelijk is een tussenproduct te relateren aan één specifieke uitgangsstof (in dit geval benzeen). Voor PAK's zijn de gegevens over de vorming van tussenproducten nog erg onvolledig, maar omdat er naar verwachting minder overlap zal zijn tussen de afbraakroutes van de verschillende PAK's lijkt de aanpak voor deze verbindingen een eenvoudige en redelijk geschikte methode. Analyse van tussenproducten is een kwalitatieve methode voor het bepalen van anaërobe afbraak.

Conclusies

Er bestaat inmiddels voldoende wetenschappelijk bewijs dat ongesubstitueerde aromatische verbindingen (benzeen en PAK's) onder verschillende anaërobe condities biologisch kunnen worden omgezet. Op een aantal plaatsen is aangetoond dat deze omzettingen ook daadwerkelijk in het veld optreden. Over het algemeen kan worden gezegd dat de afbraak het meest wordt gevonden onder sulfaatreducerende condities, terwijl denitrificerende omstandigheden ongunstig lijken voor het optreden van afbraak van benzeen.

De bestaande methoden om anaërobe afbraak van benzeen aan te tonen zijn meestal te ongevoelig (geochemische karakterisatie, interpretatie/modellering concentratieprofielen) of te duur en complex (laboratoriumexperimenten, in situ microcosms) om breed toepasbaar te zijn. Zolang er geen relatief eenvoudige, betrouwbare en gevoelige methode beschikbaar komt voor het aantonen van anaërobe afbraak van specifieke aromatische verbindingen, is de praktische toepasbaarheid van anaërobe afbraak beperkt.

De ontwikkelingen op het gebied gaan echter snel. Wetenschappelijk onderzoek levert de basis voor nieuwe inzichten die kunnen leiden tot nieuwe methoden voor het aantonen van anaërobe afbraak. Onder andere in het kader van NOBIS-projecten worden een aantal van deze nieuwe meetmethoden getest, zodat op relatief korte termijn meer informatie beschikbaar komt.

BIJLAGE B

AANPASSINGEN VAN VERSIE 2.0 TEN OPZICHTE VAN VERSIE 1.0

In versie 2.0 zijn een aantal wijzigingen doorgevoerd ten opzichte van de eerder gepubliceerde versie 1.0 [Sinke et al., 1998]. Deze aanpassingen zijn doorgevoerd naar aanleiding van commentaar van gebruikers en suggesties van kennisontwikkelaars. Bovendien waren tijdens de georganiseerde workshops een aantal onduidelijkheden gesignaleerd die dringend verbetering behoefden.

1. *Gechloroerde koolwaterstoffen*

In versie 1.0 werden de berekeningen bij het eerste verkeerslicht in twee stappen uitgevoerd. Daarbij werd gebruik gemaakt van de 'chloride-index' die de bezetting per molecule met chloor aangaf en de 'redoxindex' die mogelijkheden voor afbraak van de verschillende componenten bij verschillende redoxomstandigheden aangaf. De splitsing in twee tabellen bleek bij de gebruikers tot veel verwarring aanleiding te geven. Daarnaast kwam ook van wetenschappelijke zijde het commentaar dat de splitsing artificieel was en de redoxindex discutabel, waarbij vooral werd gewezen op de rol van de concentratie opgelost organisch koolstof (DOC) die van doorslaggevende betekenis was voor de uitkomst.

In versie 2.0 zijn deze bezwaren ondervangen door de introductie van een aangepaste berekening, waarin de score wordt opgeteld voor de chloreringsgraad, de redoxconditie en de DOC-concentratie waarbij een totaalscore van 10 punten kan worden behaald.

Een ander bezwaar van versie 1.0 was dat geen rekening werd gehouden met de afbraak van gechloroerde verbindingen onder zuurstofrijke omstandigheden. Vooral de verbindingen met weinig chlooratomen, zoals vinylchloride, kan in aanwezigheid van zuurstof relatief makkelijke worden afgebroken. Het BOS-NA werd uitgebreid met een eerste indeling waarin al direct een onderscheid wordt gemaakt tussen omstandigheden zonder en met zuurstof.

2. *BTEX*

De eerste versie gaf een formule die diende om een onderscheid te maken tussen de relatieve afbraak van benzeen ten opzichte van de overige componenten. Benzeen is erg lastig of zelfs in het geheel niet afbreekbaar onder zuurstofarme omstandigheden, terwijl de afbraak van de andere componenten ook zonder zuurstof nog aanzienlijk kan zijn. Hoewel de formule voor een aantal goed omschreven locaties met gedefinieerde pluimen naar verwachting bleek te werken, werd al snel duidelijk dat alleen 'ideale' pluimen zich naar de formule wilden voegen. Ook voor het vaststellen van de 'bron'zone bleek de praktijk weerbarstiger te zijn dan verwacht, waardoor de resultaten discutabel werden. Een inventarisatie van andere berekeningen voor de inschatting van de afbraak van benzeen ten opzichte van de andere componenten leverde geen bruikbaar alternatief op.

Het BOS-NA is in versie 2.0 zo aangepast dat geen overbodig rekenwerk wordt verricht waarmee valse verwachtingen worden gewekt of, minstens net zo erg, locaties negatief worden beoordeeld die potentieel goede mogelijkheden hebben voor NA.

3. *Combinatie van verontreinigingen*

Op een locatie werd gerekend aan de natuurlijke afbraak van gecombineerde verontreinigingen. De aanwijzingen voor de stimulering van de afbraak van CKW door de aanwezigheid van BTEX waren op deze locatie sterk. Echter, de gegevens, die slechts voor één locatie werden verzameld, waren niet voldoende om een aanpassing in het BOS-NA te rechtvaardigen. Wel kan duidelijk als conclusie worden getrokken dat in het geval van een gecombineerde verontreiniging het zinvol is om beide verontreinigingen gezamenlijk te beschouwen

en te beoordelen, omdat sanering van een BTEX-verontreiniging zeer nadelige consequenties kan hebben voor de natuurlijke afbraak van de aanpalende CKW-verontreiniging.

4. *BOS-NA voor andere verbindingen*

Het BOS-NA kan als concept ook voor andere verbindingen worden gebruikt, waarbij kan worden gedacht aan polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's), cyaniden, arseen en (zware) metalen. In hoofdstuk 9 is van de mogelijkheden een kort overzicht gegeven. De uitwerkingen voor deze verontreinigingen in een uitgebreid BOS-NA (versie 3.0 of hoger) kan in aansluitende projecten worden uitgevoerd. Duidelijk is dat (zware) metalen wel in een beslissingsondersteunend systeem kunnen worden beoordeeld, maar dat van natuurlijke afbraak geen sprake is.

5. *Modelleren*

De wijze van modelleren en de nagestreefde betrouwbaarheid ervan is in de huidige versie beter uitgewerkt, waarbij ook uitdrukkelijk is geprobeerd aan te sluiten op de in "Van trechter naar zeef" [SDU, 1999] gedefinieerde 'stabiele eindsituatie'. Het is van belang om in de nabije toekomst de ervaring met dit type modellering en de 'betrouwbaarheid' van de voorspellingen goed bij te houden zodat de eisen, die redelijkerwijs aan de bandbreedte van de uitspraken mogen worden gesteld, en de relatie tussen veldmetingen en modellering kunnen worden aangescherpt.