

NOBIS 97-1-15
COMBI-REMEDIATIE; GECOMBINEERDE SANE-
RINGSANPAK VAN CKW EN BTEX

Fase 1

dr.ir. P. Doelman (IWACO B.V.)
ir. S.T. Hofstra (IWACO B.V.)
ir. H.C. van Liere (TNO-MEP)
ing. J. Smittenberg (IWACO B.V.)
ir. J.B.M. van Bommel (Bioclear B.V.)
dr.ir. H.H.M. Rijnaarts (TNO-MEP)

oktober 1999

Gouda, CUR/NOBIS

Auteursrechten

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

Het is toegestaan overeenkomstig artikel 15a Auteurswet 1912 gegevens uit deze uitgave te citeren in artikelen, scripties en boeken mits de bron op duidelijke wijze wordt vermeld, alsmede de aanduiding van de maker, indien deze in de bron voorkomt, "©"Combi-remediatie; Gecombineerde saneringsaanpak van CKW en BTEX - Fase 1", oktober 1999, CUR/NOBIS, Gouda."

Aansprakelijkheid

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

Copyrights

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

It is allowed, in accordance with article 15a Netherlands Copyright Act 1912, to quote data from this publication in order to be used in articles, essays and books, unless the source of the quotation, and, insofar as this has been published, the name of the author, are clearly mentioned, "©"Combi-remediation; Combined biodegradation of chlorinated solvents and BTEX by engineered mixing of groundwater plumes - Phase 1", October 1999, CUR/NOBIS, Gouda, The Netherlands."

Liability

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

Titel rapport

Combi-remediatie; Gecombineerde saneringsaanpak van CKW en BTEX
Fase 1

CUR/NOBIS rapportnummer

97-1-15

Project rapportnummer

97-1-15 fase 1

Auteur(s)

dr.ir. P. Doelman
ir. S.T. Hofstra
ir. H.C. van Liere
ing. J. Smittenberg
ir. J.B.M. van Bommel
dr.ir. H.H.M. Rijnaarts

Aantal bladzijden

Rapport: 38

Bijlagen: 12

Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)

Stichting Bodemsanering NS (drs. C.J. van de Meene, 030-2988310)
IWACO B.V. (ir. S.T. Hofstra, 073-6874122)
TNO-Milieu, Energie en Procesinnovatie (dr.ir. H.H.M. Rijnaarts, 055-5493380)
Bioclear B.V. Milieutechnologie (ir. J.B.M. van Bommel, 050-5717920)

Uitgever

CUR/NOBIS, Gouda

Samenvatting

Op veel industriële locaties is sprake van grondwaterverontreiniging van zowel aromatische alifatische koolwaterstoffen (zoals BTEX) als gechloreerde koolwaterstoffen (CKW). Het idee van combi-remediatie is dat BTEX als brandstof kan dienen voor de afbraak van gechloreerde koolwaterstoffen zoals PER en TRI. Op het NS-Revisieterrein te Tilburg van de SBNS komen beide verontreinigingen naast elkaar voor en zijn gedeeltelijk reeds gemengd. Door literatuur-, veld- en laboratoriumonderzoek is gekeken of combi-remediatie een haalbaar saneringsconcept is. Onderzoek is verricht naar het mechanisme van de biologische afbraak en de haalbaarheid van het mengen van grondwaterpluimen. Het onderzoek toont in de mengzone een sterke afbraak aan van CKW en BTEX. Een koppeling tussen de afbraak van BTEX en CKW kan echter niet worden aangetoond, omdat in de BTEX-zone tevens minerale olie aanwezig is. Het waargenomen proces van combi-remediatie kan daarom beter worden omschreven als gecombineerde afbraak van CKW-componenten en BTEX/minerale oliecomponenten. Toepassing zal plaatsvinden in de implementatiefase.

Trefwoorden**Gecontroleerde termen:**

benzeen, biologische afbraak, ethylbenzeen, in situ bodemsanering, mengen, minerale olie, modellen, tetrachlooretheen, trichlooretheen, toluen, xylenen

Vrije trefwoorden:

gecombineerde afbraak

Titel project

Combi-remediatie; Gecombineerde saneringsaanpak van CKW en BTEX

Projectleiding

IWACO B.V.
(ir. S.T. Hofstra, 073-6874122)

Dit rapport is verkrijgbaar bij:
CUR/NOBIS, Postbus 420, 2800 AK Gouda

Report title

Combi-remediation; Combined biodegradation of chlorinated solvents and BTEX by engineered mixing of groundwater plumes
Phase 1

CUR/NOBIS report number

97-1-15

Project report number

97-1-15 phase 1

Author(s)

dr.ir. P. Doelma
ir. S.T. Hofstra
ir. H.C. van Liere
ing. J. Smittenberg
ir. J.B.M. van Bommel
dr.ir. H.H.M. Rijnaarts

Number of pages

Report: 38

Appendices: 12

Executive organisation(s) (Consortium)

Stichting Bodemsanering NS (drs. C.J. van de Meene, 030-2988310)
IWACO B.V. Consultants for water and environment (ir. S.T. Hofstra, 073-6874122)
TNO-Milieu, Energie en Procesinnovatie (dr.ir. H.H.M. Rijnaarts, 055-5493380)
Bioclear B.V. Milieutechnologie (ir. J.B.M. van Bommel, 050-5717920)

Publisher

CUR/NOBIS, Gouda

Abstract

Solvents, like chloroethylenes and BTEX are ubiquitous groundwater pollutants. Such groundwater plumes are often found close to each other or are sometimes even mixed, as observed at the site of SBNS in Tilburg. The process of 'combi-remediation' is based on the idea that BTEX could fuel the anaerobic dechlorination of chlorinated solvents. Goal of the study was to determine if degradation of PCE/TCE and BTEX can be stimulated by mixing a PCE/TCE plume with a BTEX plume. Literature review and research in field and laboratory was executed. Biodegradation was observed of both PCE/TCE and BTEX in the mixed zone. But the presence of mineral oil components in the BTEX plume hampered the study of combined degradation of BTEX with PCE/TCE. The observed process of 'combi-remediation' should be defined as combined degradation of BTEX/mineral oil components PCE/TCE with. Implementation will take place in phase 2.

Keywords**Controlled terms:**

benzene, biodegradation, ethylbenzene, in situ soil remediation, mineral oil, mixing, modelling, tetrachloroethene, toluene, trichloroethene, xylenes

Uncontrolled terms:

combined degradation

Project title

Combi-remediation; Combined biodegradation of chlorinated solvents and BTEX by engineered mixing of groundwater plumes

Projectmanagement

IWACO B.V. Consultants for water and environment
(ir. S.T. Hofstra, 073-6874122)

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

VOORWOORD

De voor U liggende rapportage, een samenvatting van zes deelrapporten, is de gepolijste resultante van een plezierige en leerzame samenwerking tussen IWACO, Bioclear, TNO, de SBNS en NOBIS. Het geheel opschrijven, zoals beloofd voordat er begonnen was, heeft nogal wat hoofdbrekens gekost, omdat de resultaten wel eens anders waren dan verwacht. Er ligt een wereld van verschil tussen 'het bedenken van een concept' (een idee hebben) en het waarmaken ervan (het aantonen).

Het concept van 'combi-remediatie' komt neer op het door elkaar mengen van twee verschillende soorten verontreinigingen, waardoor de ene verontreiniging kan dienen als brandstof voor de microbiologische afbraak van de andere verontreiniging. Dan heeft een bacterie beide soorten vervuilingen binnen handbereik en zou de afbraak van beide stoffen kunnen worden gestimuleerd; een soort synergie in de sanering. Dit concept is gebaseerd op het principe dat voor de afbraak van gechloreerde koolwaterstoffen vaak ander organisch materiaal nodig is. Uit microbiologisch onderzoek is bekend dat vetzuren, alcoholen en dergelijke geschikt organisch materiaal zijn om dechlorering te stimuleren. Het idee van de initiatiefnemers was dat de afbraak van PER en TRI en BTEX, bij gelijktijdige beschikbaarheid, elkaar gunstig zouden kunnen beïnvloeden met betrekking tot hun microbiologische afbraak.

Op het NS-Revisieterrein in Tilburg werden deze verontreinigingen naast elkaar aangetroffen. De SBNS (Stichting Bodemsanering NS) vond het een interessant plan en NOBIS waardeerde het idee, want dergelijke verontreinigingen worden vaak in combinatie aangetroffen.

De uitwerking van het idee en het onderzoek in het veld en het laboratorium heeft geleid tot deze rapportage.

oktober 1999

INHOUD

		SAMENVATTING	vi
		SUMMARY	ix
Hoofdstuk	1	INLEIDING	1
Hoofdstuk	2	CONCEPT	3
	2.1	Microbiologisch concept	3
	2.2	Hydrologisch concept	3
Hoofdstuk	3	PROCES VAN COMBI-REMIEDIATIE	5
	3.1	Microbiologisch proces	5
	3.2	Anaërobe afbraak van BTEX, PER/TRI en een mogelijke koppeling	7
	3.2.1	Afbraak van BTEX	7
	3.2.2	Afbraak van CKW	8
	3.2.3	Gekoppelde afbraak van BTEX en CKW	9
	3.3	State of the art van mengen en pluimen	10
	3.4	State of the art van mesocosms	10
Hoofdstuk	4	ONDERZOEKSLOCATIE EN VERONTREINIGINGSSITUATIE	13
	4.1	Locatiebeschrijving	13
	4.2	Bodemopbouw	13
	4.3	Verontreinigingssituatie	15
	4.4	Werkzaamheden nadere veldkarakterisatie	16
Hoofdstuk	5	RESULTATEN VAN NADERE VELDKARAKTERISATIE EN LABORATORIUMEXPERIMENTEN	17
	5.1	Nadere veldkarakterisatie	17
	5.2	Concentratie- en redoxprofielanalyses	18
	5.2.1	Organische verontreinigingen en afbraakproducten	18
	5.2.2	Redoxparameters	20
	5.2.3	Overall redoxkarakterisatie	22
	5.2.4	Conclusies	22
	5.3	Laboratoriumexperimenten	22
	5.3.1	Batchexperimenten	22
	5.3.2	Kolomproeven	24
	5.4	Mengen van grondwaterpluimen: hydrogeologische modellering en strategie bepaling	27
	5.5	Mesocosms	30
Hoofdstuk	6	EVALUATIE	31
		LITERATUUR	35
Bijlage	A	TOEPASSINGSMOGELIJKHEDEN VAN DIVERSE MESOCOSMS EN FOTO'S VAN DE INSTALLATIE VAN MESOCOSM FILTERBUIS-TECHNIEK	
Bijlage	B	REDOXCLASSIFICATIE VAN CHAPELLE	

- | | | |
|---------|---|--|
| Bijlage | C | OPBOUW VAN KOLOMPROEVEN (INCL. FOTO VAN DE LABORATORIUMOPSTELLING) |
| Bijlage | D | FIGUREN D1 EN D2: UITWERKING VAN HET SANERINGS-ONTWERP |

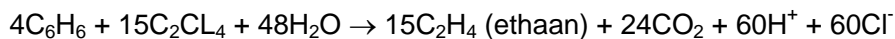
SAMENVATTING

Combi-remediatie; Gecombineerde saneringsaanpak van CKW en BTEX

Dit is het samenvattende eindrapport van de haalbaarheidsfase van het implementatieproject 'Combi-remediatie' (NOBIS-project 97-1-15).

Op de SBNS-locatie NS-Revisieterrein te Tilburg is er sprake van grondwaterverontreiniging met enkelvoudig aromaten (benzeen, toluen, ethylbenzeen en xylenen: BTEX) en gechloreerde ethenen (tetrachlooretheen en trichlooretheen: PER en TRI). Het basisidee van de saneringsaanpak van deze locatie is dat BTEX als brandstof zou kunnen dienen voor de afbraak van PER en TRI. Dus het principe van het opruimen van 'vuil met vuil': 'CKW' met 'BTEX' of 'BTEX' met 'CKW'. Er zou sprake moeten zijn van een 'gecombineerde' in situ afbraak van twee of meer verontreinigingen: 'combi-remediatie'.

Indicaties dat dit proces plaatsvindt zijn reeds op andere locaties waargenomen, zoals Rade-markt. Tevens is in fundamenteel onderzoek aangetoond dat PER voor bepaalde micro-organismen als elektronenacceptor kan dienen en daardoor wordt gereduceerd tot *cis* of zelfs etheen en ethaan. Dit is het proces van halo-respiratie, waarbij organische stoffen worden 'verademd' met chloorkoolwaterstoffen. De halo-respiratie van benzeen (C₆H₆) door middel van PER (C₂CL₄) zou dan volgens de volgende reactie verlopen:



Om vijftien moleculen PER totaal te dechloreren zouden dus maar vier moleculen benzeen nodig zijn. Voor gedeeltelijk dechlorering is minder benzeen nodig.

Doel

Het doel van de hier gepresenteerde studie is om aan te tonen dat door het mengen van twee verschillende vervuilingen er gecombineerde, gekoppelde microbiologische afbraak kan worden bereikt.

Knelpunten

- Het effect van het mengen van verontreinigingen op de biologische afbraak is kwalitatief en kwantitatief onbekend.
- In hoeverre kan menging van verontreinigingspluimen tot stand worden gebracht.
- Met welk instrumentarium kan het effect van menging en afbraak worden gemeten.

Probleemdefinitie

- In hoeverre is er nu al sprake van verhoogde biologische activiteit als gevolg van het deels reeds vermengd voorkomen van verontreinigingen? Een en ander ter verdere onderbouwing van de reeds bekende gegevens.
- Kan door middel van modellering een conceptueel model worden opgezet, waarmee het verloop van menging en afbraak kan worden voorspeld?
- In hoeverre kunnen 'simpele' mesocosms worden ingezet om een beeld te verkrijgen van veranderingen in concentraties van verontreiniging, redoxparameters en biologische activiteit in grond en grondwater?

Uitwerking en onderzoek

De 'State of the art' is beschouwd van de anoxische afbraak van BTEX en PER en TRI, van mesocosms en het mengen van pluimen. De locatie is nader gekarakteriseerd en via laboratoriumexperimenten is de haalbaarheid van gekoppelde afbraak onderzocht. De integrale beschouwing heeft plaatsgevonden aan de hand van de geformuleerde knelpunten, probleemdefinities en doelstellingen van het onderzoek.

'State of the art'

Het idee van de mogelijkheid van gecombineerde afbraak van CKW en BTEX wordt bevestigd door:

- experts;
- thermodynamische berekeningen;
- veldwaarnemingen.

Dit kan in het haalbaarheidsonderzoek niet onomstotelijk worden aangetoond.

Veldkarakterisatie en laboratoriumproeven

De uitgebreide veldkarakterisatie maakt duidelijk dat in de CKW- en BTEX-mengzone sterkere afbraak plaatsvindt van beide componenten dan waar deze apart voorkomen. De mening overheerst dat het concept praktisch klopt. Een complicerende factor is dat in de BTEX-pluim ook minerale olie aanwezig is. De afbraak van CKW kan daarom ook gestimuleerd zijn door minerale olie-(afbraak)componenten. In batchproeven met grond uit de mengzone is anoxische biologische afbraak van zowel BTEX als CKW vastgesteld, waarbij dechlorering van PER tot en met etheen is aangetoond. Ook in de kolomproeven stimuleert het grondwater met BTEX, minerale olie en DOC de anaërobe afbraak van CKW. Met name in de bovenste 10 cm van de 42 cm lange kolom is dat zeer duidelijk, met gelijktijdig een lichte daling van de BTEX. Omdat in een dieper gedeelte van de kolom dit 'gekoppelde' fenomeen niet meer wordt waargenomen, is er veel voorzichtigheid met de conclusies. Aanbevolen wordt in de implementatiefase ook aanvullend onderzoek te doen naar de rol van Fe(III) en BTEX bij menging. Mogelijk is naast CKW ook ijzer nodig voor de afbraak van BTEX.

Via de 'black-box'-beschouwing van de nadere veldkarakterisatie wordt de wederzijdse stimulering waargenomen. De verhouding PER : BTEX is gunstig voor halorespiratie en er is zelfs veel extra organisch materiaal (DOC: 100 mg/l). Dit gezamenlijk aanwezig zijn en het hoge DOC-gehalte, in relatie tot BTEX, hindert echter wellicht de ontrafelende analyse van het combi-remediatieproces in het laboratorium, omdat tijdens de experimenten wellicht eerst het DOC wordt gebruikt en later pas de BTEX. De berekende afbraaksnelheden van CKW uit de batchexperimenten komen overeen met die van de veld- en laboratoriumwaarnemingen, zoals in de literatuur is vermeld. Deze afbraaksnelheden zijn berekend op basis van afname van de totale verontreinigingsmassa (in grond en grondwater). De via kolomexperimenten berekende snelheden liggen veel hoger, omdat deze snelheden nagenoeg geheel gebaseerd zijn op afbraak in de waterfase. Welke snelheden bij menging in het veld kunnen worden gerealiseerd moet uit veldonderzoek blijken.

Uit de veldkarakterisatie en het laboratoriumonderzoek blijkt dat naast BTEX ook met minerale oliecomponenten (die een groot deel van de hoge DOC-gehalten veroorzaken) rekening moet worden gehouden. Het onderscheid tussen combi-remediatie waarbij BTEX dechlorering stimuleert, en combi-remediatie waarbij de minerale oliecomponent dechlorering ondersteunt, kan moeilijk worden gemaakt. Ondanks deze complicatie is deze bevinding van grote betekenis voor de praktijk: BTEX en minerale olie komen heel vaak samen voor. Nader onderzoek is nodig om dit te ontrafelen.

Geohydrologische berekeningen

De oplossing van één van de hoofdknelpunten (het creëren van een situatie door middel van menging, zodat gecombineerde afbraak kan plaatsvinden) is 'conceptueel' geslaagd door via een bovengrondse omleiding te onttrekken en te infiltreren. Via een modelleringsstudie is aangetoond dat het ondergronds mengen van de CKW- en BTEX-pluimen in de praktijk niet haalbaar is, omdat het transport van de BTEX-verontreiniging door de bodemmatrix naar de CKW-kern meer dan 15 à 20 jaar in beslag zal nemen. Daarom is een mengconcept ontwikkeld waarbij BTEX-houdend grondwater wordt opgepompt, bovengronds omgeleid en geïnfiltreerd in een CKW-kern.

Het werken via zo'n omleidingssysteem heeft als voordeel dat er zelfs wat extra's kan worden toegevoegd om de afbraak te bevorderen. Dit kunnen zowel extra elektronendonoren zijn, als extra elektronenacceptoren, als extra sporenelementen.

Toepassing van mesocosms

Bestaande mesocosms lijken vooralsnog niet eenvoudig te gebruiken voor het monitoren van concentraties in de vaste bodemfase, vandaar dat een eigen mesocosmsysteem ontwikkeld is: de Mesocosm Filterbuis-Techniek.

Conclusie

Aanvullend onderzoek is gewenst voor het beter begrijpen van de fenomenen en het toepassen op andere locaties. De beste toets ter bepaling van de haalbaarheid van het concept is de uitvoering van een proefsanering. Ervaring op doen met het concept van 'combi-remediatie' is van vitaal belang voor de integrale aanpak van grondwatersanering, want het vlak bij elkaar voorkomen van diverse soorten vervuiling is regel in industriële gebieden.

SUMMARY

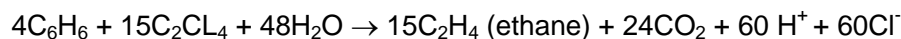
Combi-remediation; Combined biodegradation of chlorinated solvents and BTEX by engineered mixing of groundwater plumes

Herewith the summary of the final report 'Combi-remediation, Phase 1' (NOBIS project 97-1-15). During this Phase the feasibility of the concept 'Combi-remediation' has been investigated. Implementation of the concept will take place in Phase 2.

At a site of the Dutch Railroad Company ('Nederlandse Spoorwegen': NS) - the overhaul location in the city of Tilburg - the groundwater is contaminated with two kinds of contaminants: i) aromatic compounds as benzene, ethylbenzene, toluene and xylenes (BTEX) and ii) chlorinated ethenes as tetra-, and trichloroethenes (PER and TRI).

The concept of 'Combi-remediation' is that the BTEX might serve as fuel (or 'engine') for micro-organisms in the degradation process of PER and TRI. Thus the basic thought is to eliminate a contaminant by using another contaminant, either PER and TRI with BTEX, or BTEX with PER and TRI.

Indications for this process have been observed in other NOBIS studies, as at the location Rademarkt in the city of Groningen. Moreover it has been proven in fundamental research that for certain bacteria PER can act as electron acceptor while becoming reduced to TRI, *cis* or respectively to ethene and ethane, whereas the bacteria uses other organic substrates as electron donor. This is called the process of 'halorespiration'. The halorespiration of benzene (C₆H₆) by PER (C₂CL₄) would take place according to the following reaction:



Thus for the complete degradation (mineralization) of 15 molecules PER only 4 molecules of benzene are necessary. For partly degradation (transformation) less benzene is necessary.

Aim

The aim of the here presented investigation is to show that mixing two different contaminations may lead to combined microbial degradation.

Bottlenecks

- Unknown is the qualitative and quantitative effect of mixing contaminants on microbial degradation.
- To what extent can be established the mixing of groundwater plumes.
- Which means are available to measure the effect of mixing and of biodegradation in the field situation.

Problem definition

- Is increased microbial activity already measurable in the zone of partly mixed contaminants.
- Is it possible to develop a conceptual model by means of groundwater modelling, to predict the course of mixing and biodegradation.
- How far can a simple system of 'mesocosms' be used for in situ measurement - in ground and groundwater - of contaminants, environmental conditions, redox parameters and biological activity.

Elaboration and investigation

The 'State of the art' has been written on the anoxic degradation of BTEX and PER and TRI, on the application of mesocosms and on mixing groundwater plumes. The location has been characterized on all relevant parameters. By laboratory experiments the feasibility of coupled biodegradation has been investigated. The integrated consideration of the concept took place by defining aim, bottlenecks and problem definition of the entire research.

'State of the art'

The concept of possible combined degradation of PER and TRI and BTEX has been confirmed by:

- experts;
- thermodynamic calculations;
- field observations.

Field characterization and laboratory experiments

Extensive characterization of soil and groundwater shows a stronger degradation of both contamination components in co-existing presence (in the mixed zone), than when they are separately present. The opinion dominates that the concept is correct. A complicating factor in proving this theory is the presence of mineral hydrocarbons within the BTEX plume. The PER and TRI degradation may be affected by the presence of those hydrocarbons or their transformation products. Batch experiments with soil and groundwater from the mixed zone shows anoxic biodegradation of BTEX as well as complete dechlorination of PER and TRI to ethene. Also in undisturbed column experiments the biodegradation of PER and TRI is stimulated by percolating groundwater containing BTEX, mineral hydrocarbons and dissolved organic carbon (DOC). Especially in the top layer (first 10 cm) of the 42 cm column it co-occurs with a decrease in BTEX. This 'coupled' phenomenon was not detected throughout the whole column and therefore the jump to a conclusion of 'coupled degradation' should be considered with care. It has been recommended to extend investigation towards the role of Fe(III) and BTEX by mixing within the implementation stage. Possibly the degradation of PER and TRI also needs Fe.

By considering only the 'ins' and the 'outs' (the 'black-box approach') of the extensive field characterization the mutual stimulation in degradation has been observed. The ratio PER : BTEX is favourable for halo-respiration and even extra organic matter is present (DOC 100 mg/l). However the combined presence of a high DOC content in relation to BTEX may hinder the explaining analysis of the combi-remediation process in the laboratory. The rates of biodegradation as determined in batch experiments correspond with field- and laboratory data as presented in the international literature. These rates are based on the decline in total mass of contamination (in ground and groundwater). The rates determined by column experiments are much higher, because these rates are based on the degradation in groundwater mainly. Coming field data of Phase 2 have to show which rates really occur due to mixing.

Field characterization and laboratory experiments show that, besides BTEX, also the role of mineral oil components (a substantial part of the total DOC content) has to be considered. In the observed process of combi-remediation no distinction can be made between dechlorination induced by BTEX or dechlorination induced by DOC. Notwithstanding these complications, the results are of practical importance: simultaneous occurrence of BTEX + mineral hydrocarbons and PER and TRI is a very common phenomenon. More research is needed to unravel this process.

Geohydrological calculations

One of the bottlenecks was the creation of a mixed-plume situation, to facilitate the Combi-remediation process. Geohydrological calculations showed the practical impossibility of subsoil mixing of plumes. It would take 15 - 20 years before the BTEX plume has crossed a PER and TRI plume. Therefore a mixing concept has been developed as follows: BTEX containing groundwater is pumped up, transported aboveground and subsequently infiltrated in the core of the PER and TRI plume.

The advantage of this system is the possibility to add also other biodegradation enhancing factors, such as spore elements or electron donors or acceptors.

Application of mesocosms

The existing mesocosms are not suitable for monitoring concentrations in soil systems (ground and groundwater), therefore a new mesocosm device has been developed: the Mesocosm Filter-tube Technique.

Conclusions

Additional research is necessary for better understanding of the phenomenon 'Combi-remediation' and its implementation at other sites. The best feasibility test is a pilot study or full-scale application. Experience with the concept of combi-remediation is of vital importance for the integrated approach of groundwater remediation. Moreover the occurrence of various groups of contaminants in groundwater is rather a rule than an exception in industrial areas.

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

De hier behandelde problematiek betreft de vraag of het mogelijk is 'vuil met vuil op te ruimen'. Of het zinnig en mogelijk is een situatie te creëren door middel van geforceerde menging waarbij wederzijdse biologische afbraak van verschillende verontreinigende stoffen wordt gestimuleerd, dus gecombineerde remediatie: combi-remediatie.

Dit is het eindrapport van de haalbaarheidsfase van het NOBIS-project 'Combi-remediatie' (NOBIS-project 97-1-15). Het volgende deel van het project is de implementatiefase. Diverse onderdelen van deze rapportage zijn reeds in zes afzonderlijke rapporten beschreven [Doelman et al., 1998; State of the Art van microbiologische afbraak], [Smittenberg en Van den Brink, 1999; Grondwatermodellering], [Van Bommel, 1998; State of the Art van mesocosms], [Van Bommel, 1999; Batchproeven], [Van Liere et al., 1999a; Nadere veldkarakterisatie], [Van Liere et al., 1999b; Multipoortkolomproeven]. Bij de diverse consortiumleden zijn deze rapporten beschikbaar. Hier worden de hoofdlijnen weergegeven.

Oplosmiddelen, zoals gechlloreerde alifaten (bijvoorbeeld PER en TRI) en aromatische koolwaterstoffen (benzeen, toluen, ethylbenzeen en xylenen: BTEX) zijn veel voorkomende grondwaterverontreinigingen. Beide oplosmiddelen worden veelal binnen één bedrijfsproces, zoals metaalbewerking en machineonderhoud, toegepast. Pluimen van deze verontreinigingen kunnen naast elkaar voorkomen en zijn soms zelfs gemengd.

Op de SBNS-locatie NS-Revisieterrein te Tilburg is sprake van grondwaterverontreiniging met enkelvoudige aromaten (BTEX), minerale olie en gechlloreerde ethenen (tetrachlooretheen en trichlooretheen: PER en TRI). Deze verontreinigingen bevinden zich in het anoxische (anaërobe) milieu. Zowel BTEX als PER en TRI zijn onder dat soort omstandigheden microbiologisch afbreekbaar. Voor de afbraak van gechlloreerde ethenen is extra brandstof in de vorm van organisch materiaal nodig. Het basisidee van de saneringsaanpak van deze locatie is dat BTEX als brandstof zou kunnen dienen voor de afbraak van PER en TRI. Er zou dan sprake zijn van een 'gecombineerde' in situ afbraak van twee of meer verontreinigingen: 'combi-remediatie'. Indicaties dat dit plaatsvindt zijn reeds waargenomen in het NOBIS-project 'Rademarkt' [Nipshagen et al., 1997b] en andere projecten [Rijnaarts et al., 1998].

In samenwerking met de probleembezitter SBNS (Stichting Bodemsanering NS), het kennisinstituut TNO, en Bioclear is door IWACO een basisprojectplan geformuleerd, waarin de volgende knelpunten worden gesignaleerd:

- het effect van het mengen van verontreinigingen op de biologische afbraak is kwantitatief onbekend;
- in hoeverre kan menging van verontreinigingspluimen tot stand worden gebracht;
- met welk instrumentarium kan het effect van menging en afbraak worden gemeten.

Daartoe worden de volgende onderzoeksvragen gesteld:

- In hoeverre is er nu al sprake van verhoogde biologische activiteit als gevolg van het vermengd voorkomen van verontreinigingen? Een en ander ter verdere onderbouwing van de reeds bekende gegevens.
- Kan door middel van modellering een conceptueel model worden opgezet, waarmee het verloop van menging en afbraak kan worden voorspeld?

- In hoeverre kunnen 'simpele' mesocosms worden ingezet voor de monitoring van veranderende verontreinigingsconcentraties, redoxparameters en biologische activiteit in grond en grondwater?

De doelstelling van het project combi-remediatie is:

- het bepalen van de potentie van combi-remediatie als saneringsstrategie bij het voorkomen van meerdere verschillende, lang-naleverende verontreinigingspluimen;
- het bepalen en scheppen van randvoorwaarden voor een dergelijk saneringssysteem.

Het project is opgesplitst in een haalbaarheidsfase en een implementatiefase. De doelstelling van de hier gepresenteerde studie, de haalbaarheidsfase, is om aan te tonen dat door het mengen van twee verschillende vervuilingen er gecombineerde, gekoppelde microbiologisch afbraak kan worden bereikt. Daartoe is de *'state of the art'* beschouwd van anoxische afbraak van BTEX en PER en TRI, van mesocosms en het mengen van pluimen. De locatie is nader gekarakteriseerd en via laboratoriumexperimenten is de haalbaarheid van gekoppelde afbraak onderzocht.

Tijdens de uitwerking van het project is de invulling van het proces aangepast, zonder de aard van het concept (zoals hierboven beschreven) aan te tasten.

De oorzaak en aard van de aanpassingen zijn:

1. Uit de veldkarakterisatie is gebleken dat er geen sprake is van een enkelvoudige BTEX-verontreiniging, maar een mengsel van BTEX, minerale olie en afbraakproducten van minerale olie. Ook is in de BTEX-pluim sprake van een hoog DOC-gehalte dat niet geheel is toe te schrijven aan de alifatische verontreinigingen en haar afbraakproducten. Het proces combi-remediatie is op deze locatie dus niet alleen toe te schrijven aan de koppeling van BTEX met CKW, maar aan de koppeling van een mengsel van BTEX + afbraakproducten van olie + DOC met CKW.
2. Uit de eerste geohydrologische berekeningen van de eerste fase grondwatermodellering is al snel gebleken dat het ondergronds mengen van de twee pluimen geen haalbare zaak is. Alleen al op basis van de te bereiken transportsnelheid zal de menging minstens 15 à 20 jaar duren. Daarom is gekozen voor een meer pragmatische aanpak, bestaande uit het oppompen van water uit de BTEX/oliepluim, bovengronds omleiden en herinfiltreren in de CKW-pluim. Het mengproces wordt hiermee aanzienlijk versneld ten opzichte van de eerste opzet van ondergrondse menging. In hoeverre er bij ondergrondse menging van de verontreinigingen volledige menging na 20 jaar daadwerkelijk kan worden bereikt is in de tweede modelfase niet meer onderzocht.

Het rapport is als volgt opgebouwd. Het concept van combi-remediatie wordt beschreven in hoofdstuk 2. De processen, die daarbij een rol spelen, zijn toegelicht in hoofdstuk 3. Een beschrijving van de onderzoekslocatie is gegeven in hoofdstuk 4 en de resultaten van het uitgevoerde onderzoek (veld- en laboratoriumonderzoek) zijn gegeven in hoofdstuk 5. Besloten wordt in hoofdstuk 6 met de evaluatie.

HOOFDSTUK 2

CONCEPT

Het project 'combi-remediatie' kent twee conceptuele benaderingen. De eerste is van microbiologische aard: kan een micro-organisme of een microbiel consortium beide verontreinigingen gezamenlijk beter afbreken dan elke verontreiniging afzonderlijk. De tweede is van hydrologisch aard: is het mogelijk om twee verschillende 'grondwaterpluimen' te mengen.

2.1 Microbiologisch concept

De vraag of een mengsel van verontreinigingen sneller microbiologisch wordt afgebroken dan de afzonderlijke pluimen is via literatuurstudie onderzocht [Doelman et al., 1998; 'State of the Art'].

Voor aërobe milieus is vanuit de literatuur reeds bekend dat de afbraak van TRI wordt gestimuleerd door de aanwezigheid en afbraak van methaan, toluen of fenol en dergelijke. De afbraak van TRI is dan een soort meesleeffect van de afbraak van methaan, toluen of fenol. Er wordt hier gesproken van co-metabolische afbraak.

Omdat met name toluen (als onderdeel van BTEX en ook afzonderlijk) een veel voorkomende grondwaterverontreinigingscomponenten is en het soms gelijktijdig voorkomt met PER en TRI, en omdat het diepere grondwater in Nederland veelal anaëroob is, is de combi-remediatiegedachte ontstaan voor anaërobe milieus. In de praktijk wordt deze gecombineerde afbraak onder anaërobe omstandigheden reeds waargenomen door Patterson et al. [1993] in West Australië en door Beeman et al. [1994] en Robb en Hayes Martin [1999] in Amerika. In laboratoriumstudies is dit aangetoond voor toluen [Sewel en Gibson, 1991] en alkylbenzenen [Wilson et al., 1986; Johnson et al., 1996].

Ondersteunende argumenten voor dit concept zijn gegeven door de thermodynamische beschouwing en de ontdekking van de halorespiratie. Thermodynamisch is het mogelijk dat micro-organismen energie halen uit de gekoppelde reductieve dehalogenering van PER (en/of TRI) en de oxidatie van BTEX-componenten onder diverse redoxomstandigheden [Wiedemeier et al., 1996a].

De isolatie van halorespiratiebacteriën, die PER als elektronenacceptor gebruiken [De Weerd et al., 1990] is een aanwijzing dat 'combi-remediatie' van CKW met organische stoffen reeds in de natuur plaatsvindt. De rol van H₂ daarin is cruciaal. De basisgedachte is dat micro-organismen eerst onder meer H₂ maken uit organisch materiaal. Door dan H₂ als elektronendonoren te gebruiken en PER als elektronenacceptor kan PER gedeeltelijk of geheel worden gedechlorerd. Bij de bespreking van het microbiologische proces wordt hier nader op ingegaan (zie 3.1).

2.2 Hydrologisch concept

Mengen van water met twee verschillende oplossingen is per definitie mogelijk. In grondwatersystemen kan echter zowel menging als verdringing optreden. Er is geen literatuur aanwezig waaruit blijkt dat er ooit menging is bestudeerd.

HOOFDSTUK 3

PROCES VAN COMBI-REMEDIATIE

3.1 Microbiologisch proces

Het microbiologische proces van gelijktijdige afbraak van PER en BTEX kan als volgt worden toegelicht. Bij de microbiologische afbraak van organisch materiaal (zoals BTEX) komt energie vrij. De micro-organismen in de bodem leven van deze energieopbrengst. Elektronenacceptoren zijn hierbij nodig voor de 'ademhaling' of 'respiratie'. De micro-organismen kunnen daarvoor verschillende stoffen gebruiken. De 'ademhaling' van zuurstof heeft de voorkeur, omdat dit de meeste energie oplevert. Bij gebrek aan O₂ wordt overgeschakeld op de respiratie met achter-eenvolgens nitraat, mangaan, ijzer(III), sulfaat of kooldioxide. Deze energie kan echter onder bepaalde omstandigheden ook worden geleverd door de respiratie met CKW.

Het biochemische proces voor verademing van benzeen met PER als elektronenacceptor verloopt in theorie als volgt:



In tabel 1 is aangegeven dat de verschillende respiratieprocessen kunnen optreden bij een bepaalde redoxpotentiaal in het grondwater.

Tabel 1. Respiratie met verschillende elektronenacceptoren en de indicatieve redoxpotentialen.

elektronenacceptor	proces	(reductie)product	redoxpotentiaal (mV) (indicatief)
1. zuurstof (O ₂)	aërobe respiratie	H ₂ O	+820
2. nitraat (NO ₃ ⁻)	denitrificatie	N ₂	+720
3. mangaan (Mn ⁴⁺)	mangaanreductie	Mn ²⁺	+520
4. ijzer(III)	ijzerreductie	Fe ²⁺	-50
5. <i>chloorkoolwaterstoffen</i>	dechlorering PER	<i>ethaan en Cl</i>	<i>+100 tot -100</i>
6. sulfaat (SO ₄ ²⁻)	sulfaatreductie	S ²⁻	-220
7. kooldioxide (CO ₂)	methanogenese	CH ₄	-240

De redoxpotentiaal is een maat voor de elektronenactiviteit (of 'concentratie van vrije elektronen'), die wordt bepaald door de verdeling van redoxevenwichten. Precies zoals de pH (= de concentratie H⁺) wordt bepaald door de verdeling van zuur-base-evenwichten.

Zo worden de volgende redoxcondities onderscheiden:

- zuurstofreducerende (aërobe) omstandigheden;
- nitraatreducerende omstandigheden;
- mangaanreducerende omstandigheden;
- ijzerreducerende omstandigheden;
- sulfaatreducerende omstandigheden;
- kooldioxidereducerende condities.

In tegenstelling tot de pH-meting levert de meting van de redoxpotentiaal een vaak niet betrouwbare maat voor de redoxevenwichten in de bodem.

Daarvoor zijn twee redenen te noemen [Appelo en Postma, 1994]:

- gebrek aan evenwicht tussen verschillende redoxkoppels in hetzelfde grondwater;
- analytische problemen bij de meting.

Een alternatief voor de meting van de redoxpotentiaal is de meting van een ander tussenproduct dat vrijkomt bij de fermentatie van organisch materiaal, namelijk H_2 (zie fig. 1). Via de splitsing van H_2 worden vervolgens de elektronen voor het verdere reductieproces geleverd ($H_2 \rightarrow 2H + 2$ elektronen). Chapelle [Chapelle et al., 1996] heeft een empirische relatie tussen de waterstofconcentratie en de redoxconditie gevonden (zie bijlage B). Onder nitraatreducerende condities is de waterstofconcentratie laag, terwijl onder kooldioxidereducerende condities de waterstofconcentratie hoog is. De waterstofconcentratie is dus indirect een indicator voor de redoxconditie. Bij de uitvoering van de veldkarakterisatie zijn zowel de redoxpotentiaal als de H_2 -concentratie gemeten. Een uitvoerig onderzoek naar de rol van waterstof is recent gerapporteerd [Ter Meer et al., 1999].

In figuur 1 is schematisch weergegeven hoe de redoxprocessen in de bodem en het grondwater verlopen. In de bodem treden op ieder moment redoxprocessen op, processen waarbij elektronenoverdracht plaatsvindt. Micro-organismen spelen daarbij een hoofdrol: deze leven enerzijds van de energie die bij die processen vrijkomt en anderzijds groeien deze op de vrijkomende voedingsstoffen (C, H, N, O, P, enz.). Micro-organismen verteren organisch materiaal (elektroendonator) die in opgeloste vorm (dissolved organic carbon: DOC) of vaste vorm (solids-associated organic carbon: SOC) in de bodem aanwezig is. De elektronen, die daarbij vrijkomen, dragen deze over op de in de bodem aanwezige elektronenacceptoren, waarvan zuurstof, nitraat, Mn(IV), Fe(III), sulfaat en kooldioxide de belangrijkste zijn.

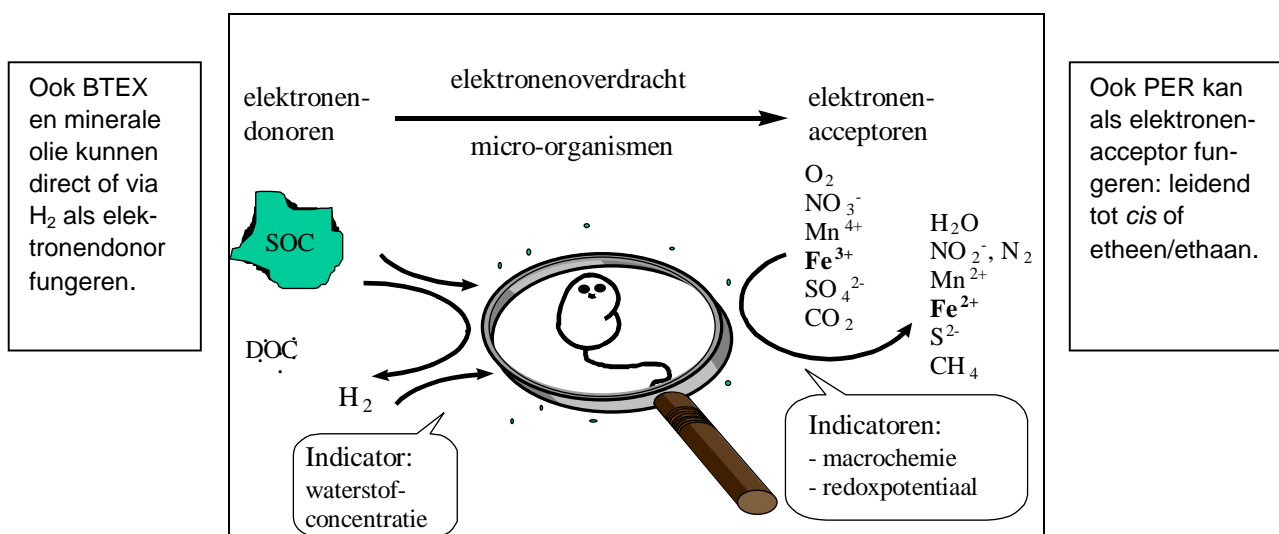


Fig. 1. Redoxchemie van de bodem en het grondwater en indicatoren voor de redoxconditie (DOC = dissolved organic carbon, SOC = solids-associated organic carbon).

Een derde belangrijke methode om de redoxconditie te karakteriseren is het meten van de concentraties elektronenacceptoren met haar gekoppelde bijproducten (macrochemische karakterisering). De concentraties van de elektronenacceptoren bepalen bovendien in hoge mate de redoxpotentiaal van het grondwater.

3.2 Anaërobe afbraak van BTEX, PER/TRI en een mogelijke koppeling

De 'state of the art' aangaande de anaërobe afbraak van PER en BTEX is reeds eerder beschreven. De anoxische afbraak van BTEX is beschreven in het Slochteren/Schoonebeek-project van NOBIS [Nipshagen et al., 1996] en het Rademarkt-project van NOBIS [Nipshagen et al., 1997a]. De afbraak van PER is al beschreven in het Rademarkt-project van NOBIS en in de NOBIS-projecten voor chemische wasserijen [Schippers et al., 1997].

3.2.1 Afbraak van BTEX

De anoxische microbiële afbraak van BTEX is zowel waargenomen in laboratoriumstudies als in het veld. Toluëen is in het algemeen onder elke redoxomstandigheid en met elke elektronen-acceptor (NO_3^- , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , Mn^{4+} en CO_2) afbreekbaar. Ethylbenzeen en xylenen breken het gemakkelijkst af onder nitraatreducerende omstandigheden, maar ook met behulp van de genoemde andere elektronenacceptoren. De anoxische afbraak van benzeen is nog steeds een discussabel punt. In Amerikaans grondwater wordt veel vaker afbraak van benzeen aangetoond dan in Nederlands grondwater. De verschillen in geochemie van het grondwater kan hieraan ten basis liggen. Welke die verschillen zijn is niet duidelijk, maar gedacht kan worden aan een verschil in ijzer en zuurstof. Een aantal publicaties over diepere grondwatermicrobiologie [Ghiorse en Wilson, 1988] geeft aanleiding tot het vermoeden dat minutieuze hoeveelheden zuurstof aanwezig zouden kunnen zijn in de grovere Amerikaanse glaciale sedimenten. Dit komt onder meer vanwege het voorkomen van protozoën op grote diepten. In Nederlands grondwater is het Fe-gehalte betrekkelijk hoog. Met ijzer [Lovley et al., 1989 en 1995] is anaërobe afbraak van benzeen aangetoond, even als onder sulfaatreducerende/methanogene omstandigheden [Grbic-Galic en Vogel, 1987], maar in Nederland is het in een studie zelfs niet gelukt na 3 jaar incubatie [Langenhoff, 1997]. In Nederland is alleen eenmalig nitraatreducerende afbraak van benzeen aangetoond [Nipshagen et al., 1996].

Bij de afbraak kan het aantal intermediären legio zijn, maar er zijn in principe drie basale afbraakwegen:

- a. leidend tot benzoyl-Coa;
- b. leidend tot resorcinol;
- c. leidend tot phloroglucinol [Fuchs et al., 1994].

Voor de praktijk is het vooral van belang enig idee van de snelheid te krijgen en van de oxidatie- en reductiecapaciteit van grond en grondwater. Over oxidatie- en reductiecapaciteiten zijn geen gegevens verzameld. In tabel 2 zijn in het veld gemeten afbraakconstanten (eerste-orde) weer gegeven [Nipshagen et al., 1996].

Tabel 2. Gemiddelde afbraaksnelheidsconstanten van BTEX-componenten op verschillende locaties, gebaseerd op veldmetingen.

BTEX-component	gemiddelde afbraakconstante (/dag)	standaarddeviaties	N (aantal locaties/experimenten)
benzeen	0,007	0,014	16
tolueen	0,037	0,058	12
ethylbenzeen	0,012	0,016	11
ortho-xyleen	0,023	0,057	12
meta-xyleen	0,008	0,011	12
para-xyleen	0,009	0,013	13

De gepresenteerde biodegradatieconstanten zijn gemeten in diverse aquifer-typen onder diverse redoxcondities (zie gedetailleerdere informatie in bijlage 1 van het rapport 'State of the Art' [Doelman et al., 1998]).

3.2.2 Afbraak van CKW

Microbiologische dechlorering vindt plaats met significante snelheid als aan de volgende voorwaarden is voldaan:

- als ΔG negatief is: de Gibb's energie van de reactie is negatief;
- als er een voorkeur bestaat voor dechlorering boven ander mogelijke reacties in dat milieu;
- als er micro-organismen aanwezig zijn met de vereiste geschikte enzymen;
- als alle ander noodzakelijke componenten in voldoende mate aanwezig zijn, zoals elektronen-donoren of co-substraten.

Zowel in het veld als in het laboratorium is natuurlijke afbraak van gechloreerde ethenen waargenomen [De Bruin et al., 1992; Distefano et al., 1991; Maymo-Gatell et al., 1997]. Daarbij kunnen de volgende typen van intrinsieke dechlorering worden onderscheiden [Rijnaarts et al., 1998]:

- i. complete reductieve dechlorering;
- ii. incomplete reductieve dechlorering;
- iii. complete sequentiële reductieve/oxidatieve dechlorering;
- iv. incomplete sequentiële reductieve/oxidatieve dechlorering;
- v. redoxonafhankelijke dechlorering;
- vi. geen dechlorering.

Complete reductieve dechlorering (type i) van PER en TRI via *cis*-DCE en VC tot etheen is waargenomen op veel locaties in de VS en in Nederland. Belangrijke factoren die dit proces ondersteunen zijn voldoende lage redoxcondities en voldoende beschikbaarheid van elektronendonoren, zoals natuurlijk organisch materiaal, organisch-houdend water afkomstig uit lekkende riolen of stortplaatsen, BTEX en BTEX-afbraakproducten zoals benzoaten en fenolen. In figuur 2 wordt de rol van organisch materiaal als leverancier van H_2 bij volledige dechlorering van PER geschematiseerd.

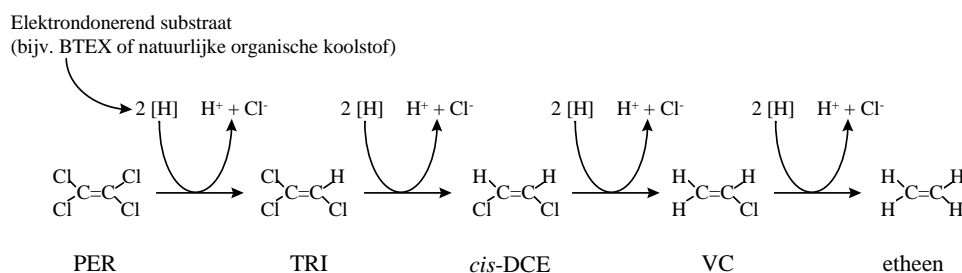


Fig. 2. Volledige dechlorering van PER naar etheen, waarbij elektrondonerend substraat, bijvoorbeeld BTEX of natuurlijk organische koolstof, de omzetting kan stimuleren.

Snelheden van anoxische dechlorering

De in diverse studies gemeten afbraakconstanten van chloorethenen op verschillende veldlocaties zijn verzameld door Praamstra [Praamstra, 1996]. De gemiddelde waarden zijn weergegeven in tabel 3.

Tabel 3. Afbraakconstanten van (eerste-orde) gechloreerde ethenen in het veld.

chloorethenen	gemiddelde afbraakconstanten	aantal locaties	afbraakconstante in aanwezigheid van BTEX
PER	0,0023	3	
TRI	0,0038	4	0,0081 (n = 1)
<i>cis</i>	0,002	2	0,0072 (n = 1)
<i>trans</i>	0,0045	2	0,0010 (n = 1)
DCE	0,004	2	0,0084 (n = 1)
VC (vinylchloride)	0,0015	1	
totaal chloorethenen	0,0019	1	

De afbraaksnelheden van BTEX en van PER en TRI liggen in dezelfde orde van grootte. Dit is geen garantie voor gecombineerde of gekoppelde afbraak. Onder sterk gereduceerde anoxische omstandigheden kunnen PER en TRI als elektronenacceptor gekoppeld zijn aan organisch materiaal als een elektronendonor. Gecombineerde of gekoppelde microbiologisch afbraak van TRI en organische verbindingen onder aërobe omstandigheden is veelvuldig aangetoond. Met name co-metabolische afbraak bij de methaan-, toluen- en fenoloxidatie.

3.2.3 Gekoppelde afbraak van BTEX en CKW

In tabel 4 is aangegeven of de gekoppelde afbraak wel of niet energie oplevert en dus theoretisch mogelijk is. Tevens zijn de gewenste molaire verhoudingen aangegeven van de elektronenacceptor (chloorethenen) en het substraat (BTEX).

Tabel 4. Gibb's vrije energie (ΔG^0_r in kJ/mol onder standaardcondities) gerelateerd aan de gekoppelde reactie van reductieve dechlorering van chloorethenen en oxidatie van BTEX-componenten onder verschillende redoxcondities [Wiedemeier et al., 1996a].

	benzeenoxidatie		tolueenoxidatie		ethylbenzeenoxidatie		m-xyleenoxidatie	
	ΔG^0_r (kJ/mol)	*	ΔG^0_r (kJ/mol)	*	ΔG^0_r (kJ/mol)	*	ΔG^0_r (kJ/mol)	*
PER-reductieve dehalogenering	-1.500	32:1	-1.781	32:1	-2.078	33:1	-2.066	33:1
TRI-reductieve dehalogenering	-1.465	25:1	-1.738	26:1	-2.028	26:1	-2.016	26:1
<i>cis</i> -reductieve dehalogenering	-1.166	19:1	-1.380	19:1	-1.610	19:1	-1.598	19:1
vinylchloride-reductieve dehalogenering	-1.370	12:1	-1.624	12:1	-1.895	12:1	-1.883	12:1

* stoichiometrische massabalans tussen elektronenacceptor (chlooretheen) en primair substraat (BTEX)

Vanuit tabel 4 wordt duidelijk dat betrekkelijk weinig organisch materiaal in de vorm van een BTEX-component (1 : ca. 30 tot 1 : ca. 10) nodig is om gechloreerde ethenen te dechloreren. Voor volledige dechlorering van PER is een verhouding met organisch materiaal nodig van circa 4 : 1.

Het idee van gekoppelde anaërobe afbraak is dus logisch. Een expert op dit gebied, Prof. Ed Bouwer (The John Hopkins University, Baltimore, USA), ondersteunt deze gedachte, maar hij wijst erop dat zo iets nog niet proefondervindelijk is aangetoond.

3.3 State of the art van mengen van pluimen

Er is geen literatuur gevonden, waaruit blijkt dat het mengen van grondwaterverontreinigingen ooit bestudeerd is.

3.4 State of the art van mesocosms

Het afbraakproces in de bodem kan worden gevolgd door middel van monitoring van het concentratieverloop in het grondwater, door middel van bemonstering/analyse van het grondwater via peilbuizen. Voor een goede voorspelling van het verloop van het proces is het echter ook van belang de concentratieveranderingen in de grond te monitoren. Daarvoor kunnen mesocosms worden toegepast, officieel in situ mesocosms genoemd. Deze kunnen worden gedefinieerd als 'technieken waarin microbiologische, chemische en fysische processen worden bestudeerd binnen het dynamische milieu van de bodem'. Het basisprincipe is dat wordt uitgegaan van een kwantitatief gedefinieerde beginsituatie.

De resultaten van de literatuurstudie naar toepassingsmogelijkheden van mesocosms [Van Bommel, 1998] zijn hier beschreven, evenals de 'Mesocosm Filterbuis-Techniek', die door IWACO en Bioclear binnen dit project is ontwikkeld.

In de literatuur zijn twee typen mesocosms goed beschreven, de 'In Situ Microcosm (ISM)' [Gilham et al., 1990a en b; Nielsen et al., 1996a) en de 'Multi Layer Sampler' (MLS) [Mandelbaum et al., 1997].

De ISM bestaat uit een stalen cilinder, open aan de onderzijde, met een filter/ventiel aan de bovenzijde. De testkamer isoleert zodoende een bodemvolume van circa 2 liter van het bodemsysteem. Via het ventiel/filter kunnen grondwatermonsters worden genomen voor de monitoring van bodemprocessen en kunnen eventueel toevoegingen/verontreinigingen worden gespiked.

De MLS bestaat uit meerdere op elkaar gemonteerde dialysecellen van enkele centimeters hoogte. De MLS maakt het mogelijk de chemische samenstelling van grondwater te bestuderen over intervallen van enkele centimeters in één enkel monitoringsfilter. De membranen van de dialysecellen (0,2 µm poriedoorsnede) zijn doorlatend voor verontreinigingen, maar weerhouden de doorgang van bacteriën.

In het NOBIS-project 'Biosparging en Bioventing' is het 'Biosock Concept' (BC) ontwikkeld en getest. Het bodemmateriaal wordt opgeboord, gehomogeniseerd en in een filterkous teruggeplaatst in de filterbuizen. Een referentiemonster wordt direct geanalyseerd. In de loop van het te monitoren proces kunnen periodiek monsters worden opgehaald en geanalyseerd. Deze techniek is geëvalueerd in een aëroob landfarming proces (aërobe afbraak van minerale olie).

De 'Mesocosm Filterbuis-Techniek' (MFT) is ontwikkeld door IWACO en Bioclear binnen het huidige project 'Combi-remediatie'. Het bodemmateriaal wordt opgeboord, anaëroob gehomogeniseerd in een aëroob monsternamesvat (van Eikelkamp) en in meerdere, korte smalle filterbuisjes teruggeplaatst in een breder grondwatermonitoringsfilter in het veld, waarin tevens een grondwatermonsternameslang is geplaatst. Een anaëroob referentiemonster en een grondwatermonster worden direct geanalyseerd. In de loop van het te monitoren proces kunnen periodiek monsters van zowel de grond als het grondwater worden getrokken en geanalyseerd.

In de tabel van bijlage A worden de toepassingsmogelijkheden van de verschillende mesocosms weergegeven.

Het is aangetoond [Nielsen et al., 1996b] dat de meting van afbraaksnelheden van organische verontreinigingen via de ISM-techniek geen aantoonbaar betere resultaten oplevert dan batchproeven in het laboratorium. Bovendien bestaan er sommige technische complicaties bij deze techniek. Aanbevolen wordt de ISM te gebruiken voor wetenschappelijk onderzoek in plaats van de monitoring van bioremediatieprocessen.

De MLS-techniek is op dit moment vooral interessant voor de bepaling van de chemische samenstelling van grondwater in slecht doorlatende watervoerende pakketten. De techniek is geschikt voor wetenschappelijk onderzoek voor de bepaling van de biodegradatie van een specifieke verontreiniging door een specifieke bacteriecultuur.

De Biosock-techniek is een interessante techniek voor het monitoren van bodemverontreiniging tijdens in situ saneringen via bioventing of biosparging. De met Biosock's berekende afbraaksnelheid is echter hoger dan in de ongestoorde bodem als gevolg van een toename van de biologische beschikbaarheid van de verontreiniging na de homogenisatie. Met behulp van de Biosock-techniek is een goede inschatting te maken van de te verwachten restverontreinigingen in de bodem bij in situ saneringen.

Met de Mesocosm Filterbuis-Techniek is het mogelijk om zowel grond- als grondwaterverontreinigingen te monitoren in dezelfde peilbuis gedurende de saneringsactiviteiten. Het is aangetoond dat het technisch mogelijk is deze mesocosm filterbuizen te vullen met anaëroob bemonsterde/gehomogeniseerde grond en terug te plaatsen in de bodem. Toepassing van de Mesocosm Filterbuis-Techniek is naar verwachting goedkoper dan de conventionele grondbemonstering, omdat dan op ieder tijdstip van de monsternamen veel monsters moeten worden genomen. De mogelijkheid om de verontreiniging te analyseren in zowel de grond als het grondwater in één en dezelfde peilbuis zal naar verwachting belangrijke informatie opleveren over de efficiëntie van het saneringsproces in zowel de grond als het grondwater.

Geconcludeerd kan worden dat de Mesocosm Filterbuis-Techniek het meest geschikt is om toe te passen in de implementatiefase van combi-remediatie. De Biosock's zijn meer geschikt bij minder oplosbare verontreinigingen en vluchtige verontreinigingen. Het doel van de toepassing van de Mesocosm Filterbuis-Techniek is het monitoren van de afbraak-, sorbtie- en desorbtieprocessen in de grond gedurende de implementatiefase van combi-remediatie.

HOOFDSTUK 4

ONDERZOEKSLOCATIE EN VERONTREINIGINGSSITUATIE

4.1 Locatiebeschrijving

Het NS-Revisieterrein is gelegen in het centrum van Tilburg en is al meer dan 100 jaar in bezit van de 'Nederlandse Spoorwegen' (NS). Het terrein is gebruikt voor het onderhoud en de revisie van het spoorwegmateriaal. Oppervlaktebehandelingen van metaal met oplosmiddelen spelen een grote rol, zoals het ontvetten en schoonmaken van motoren en het verven van metaaloppervlakken. Het terrein is ongeveer 12 ha groot. Het onderzoek is gericht op het centrale deel van het terrein, revisiehal nr. 67, waar de ontvettingsbaden hebben gelegen. De bodemverontreiniging bestaat hier hoofdzakelijk uit PER en TRI.

Op circa 300 meter ten noordwesten van het revisieterrein ligt het voormalige gasfabrieksterrein (GEB-terrein). Deze locatie is gedeeltelijk gesaneerd maar heeft nog een restverontreiniging, waaronder een omvangrijke grondwaterverontreiniging met BTEX. Deze verontreinigingspluim is deels vermengd met de verontreiniging van het NS-Revisieterrein. Door de instandhouding van een grondwaterbeheerssysteem op het GEB-terrein wordt ook de CKW-verontreiniging van het NS-Revisieterrein richting GEB-terrein getrokken.

In figuur 3 wordt de verontreinigingssituatie weergegeven op het NS-terrein en de bij dit onderzoek bemonsterde peilbuizen.

4.2 Bodemopbouw

De regionale bodemopbouw is als volgt:

- Van 0 m tot 5 - 12 m bestaat de bodem uit fijn lemig zand en betreft de deklaag, Nuenenformatie.
- Van 5 - 12 m tot 52 - 57 m wordt aangetroffen matig grof tot uiterst grof zand en betreft het eerste watervoerende pakket, Formatie van Sterksel en Veghel.
- Van 52 - 57 m tot 140 m is er matig fijn tot matig grof zand met kleilagen en betreft de eerste scheidende laag, Formatie van Kedichem en Tegelen.
- Het maaiveld bevindt zich op circa 14,7 m +NAP.

De lokale bodemopbouw van de 'deklaag' (0 - 10 m-mv) en het eerste watervoerende pakket (10 - 53 m-mv) kan als volgt worden beschreven:

- Van 0 tot circa 2 m-mv wordt matig fijn tot matig grof lemig zand aangetroffen.
- Van 2 tot circa 3,5 m-mv, uitlopend tot 5 m-mv, wordt zwak zandige leem aangetroffen.
- Van 3,5 tot circa 10 m-mv, uitlopend tot 12 m-mv, wordt matig fijn tot matig grof, zwak lemig zand aangetroffen. Op een diepte van circa 7 - 8 m-mv bevindt zich plaatselijk een veenlaag, variërend in dikte van 0,5 - 1,0 meter. Een tweede veenlaag komt op een diepte van circa 10 - 12 m-mv voor. Deze veenlagen worden plaatselijk ook op het noordelijk gelegen GEB-terrein aangetroffen. Daarnaast komen plaatselijk leemschollen voor.
- Van 10 - 12 m-mv tot aan de onderzijde van het eerste watervoerende pakket (circa 53 m-mv) wordt matig fijn tot matig grof zand aangetroffen.
- Op een diepte van circa 21 - 23 m-mv is op het noordelijke terreindeel een leemlaag aangetroffen.

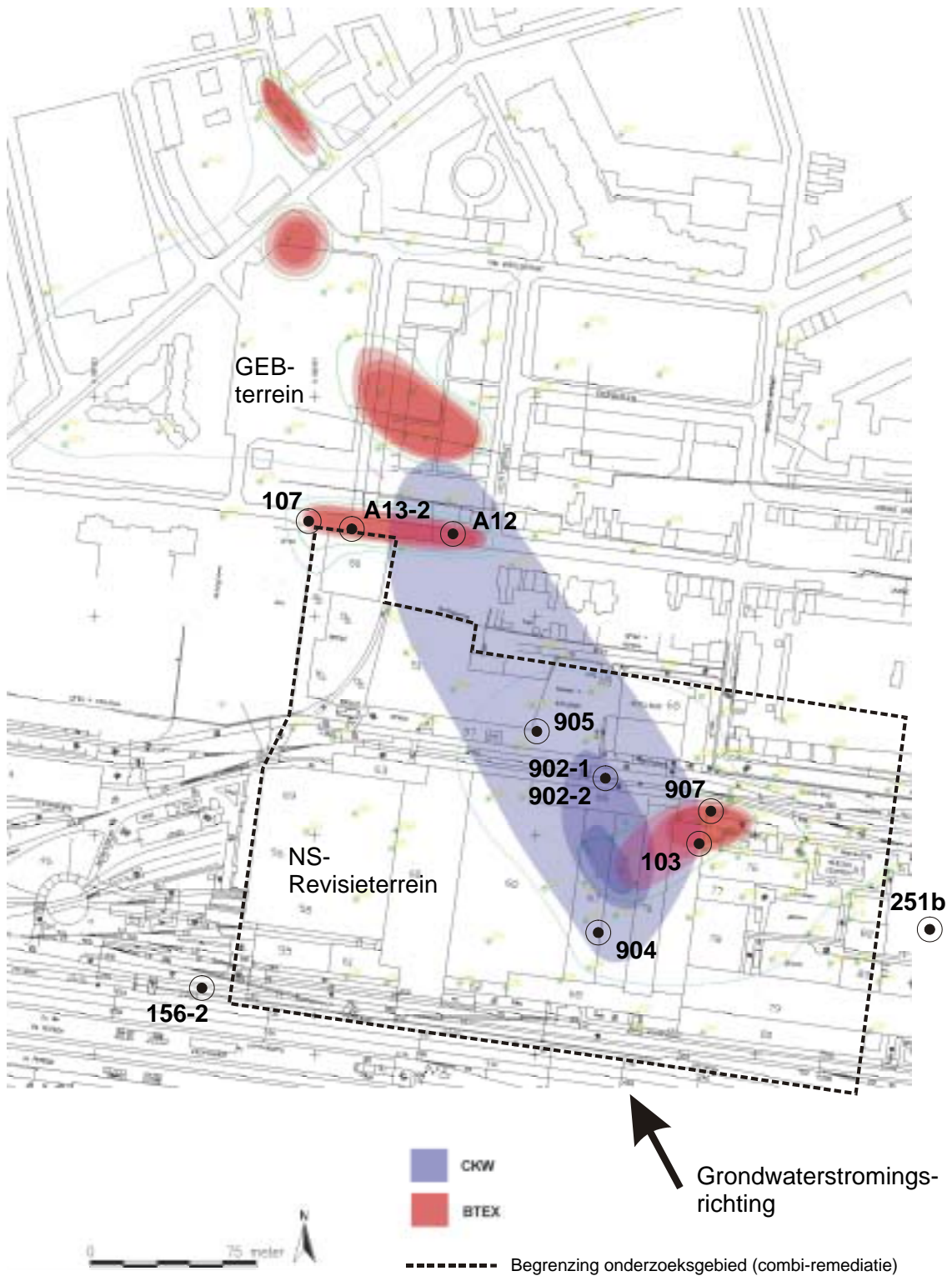


Fig. 3. Locatieoverzicht met daarin de verspreiding van de verontreiniging (CKW = paars en BTEX = rood), bemonsterde peilbuizen en de behandelde stroombanen. De heersende grondwaterstromingsrichting is noordwestelijk van peilbuis 907 naar 107.

4.3 Verontreinigingssituatie

De PER/TRI-verontreiniging is via het ondiepe grondwater (5 - 15 m-mv) naar het diepe grondwater (50 m-mv) verspreid. In dit project wordt echter alleen de verontreiniging van het ondiepe grondwater onderzocht. De kern van de PER/TRI-verontreiniging ligt onder gebouw 67, waar de ontvettingsbaden hebben gelegen. De concentraties PER en TRI in het grondwater zijn daar respectievelijk 47.000 - 62.000 $\mu\text{g.l}^{-1}$. De 'sigaarvormige' verontreinigingsvlek heeft zich als gevolg van natuurlijke grondwaterstroming en onttrekking met name in noordwestelijke richting tot 300 m van de kern verspreid. De terreingrens ligt op 180 m van de kern. De PER- en TRI-concentraties zijn daar respectievelijk nog 100 - 1.000 $\mu\text{g.l}^{-1}$ en 1.000 - 5.000 $\mu\text{g.l}^{-1}$.

De BTEX- en minerale olieverontreinigingen komen tezamen voor en bevinden zich uitsluitend in het ondiepe grondwater. De kern van de BTEX-verontreiniging ligt onder gebouw 74. De BTEX-concentratie in het grondwater is maximaal 1.300 $\mu\text{g.l}^{-1}$. De kern van de minerale olieverontreiniging ligt onder de gebouwen 74, 70 en 67. De minerale olieconcentratie in het grondwater is maximaal 10.000 $\mu\text{g.l}^{-1}$. De BTEX-vlek en de minerale olieplek vertonen geen duidelijk verspreidingspatroon zoals de PER-vlek.

De CKW-verontreiniging en de BTEX/minerale olieverontreiniging overlappen elkaar gedeeltelijk. In de kern zijn beide verontreinigingen aanwezig tot op 15 m-mv. Stroomafwaarts komen beide verontreinigingen waarschijnlijk meer gescheiden voor, waarbij de CKW-verontreiniging dieper ligt dan de BTEX/minerale olieverontreiniging. De totale omvang van de BTEX/minerale olieplek is een stuk kleiner dan de CKW-vlek en valt geheel binnen de CKW-vlek. Om ook in de diepte een idee van de verontreiniging te hebben, wordt in figuur 4 de verticale verspreiding van de deelverontreinigingen in beeld gebracht.

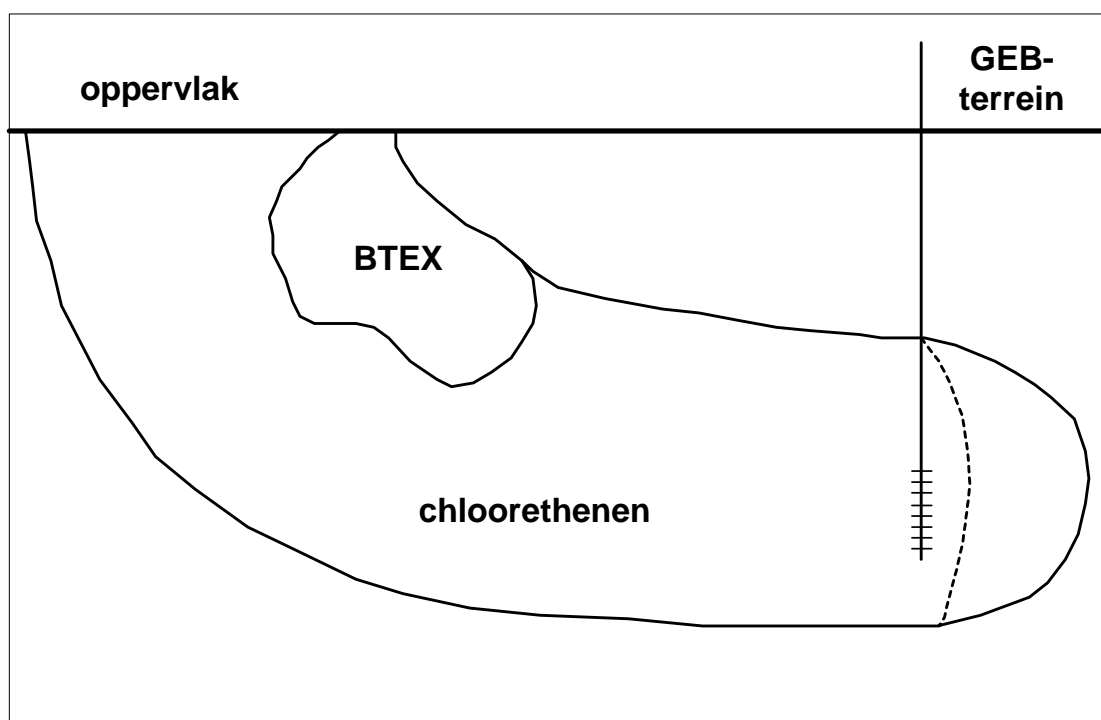


Fig. 4. Schematische dwarsdoorsnede van de PER/TRI- en BTEX-verontreiniging op het NS-Revisieterrein en gedeeltelijk het GEB-terrein (met onttrekkingsput) in Tilburg.

4.4 Werkzaamheden nadere veldkarakterisatie

Voor het stellen van een diagnose of gecombineerde natuurlijke biologische afbraak van CKW en BTEX (minerale olie) reeds plaatsvindt, zijn de volgende gegevens verzameld en geïnterpreteerd:

1. grondwaterstromingsrichting;
2. fysisch/chemische conditie van het grondwater (redoxchemie);
3. aanwezigheid van verontreinigingen en afbraakproducten in het grondwater.

De grondwaterstromingsrichting op het NS-Revisieterrein in Tilburg is globaal genomen noordwestelijk. Op basis van dat gegeven zijn in noordwestelijke richting tien peilbuizen geselecteerd voor bemonstering (zie fig. 3). Zeven peilbuizen liggen ondiep (5 - 6 m-mv) en overbruggen een afstand van 414 m (dit wordt stroombaan I genoemd). Drie peilbuizen liggen diep (9 - 11 m-mv) en liggen op 252 tot 420 m vanaf peilbuis 156-2 (dit wordt stroombaan II genoemd).

Het analysepakket bevat de karakteristieken zoals wordt vermeld in tabel 5.

Tabel 5. Geanalyseerde verbindingen.

organische verontreinigingen en afbraakproducten	- BTEX, (alkyl)fenolen, benzoaten - PER, TRI, <i>cis</i> , VC, etheen, ethaan
redoxchemie	- O ₂ , NO ₃ ⁻ /NO ₂ ⁻ , Mn-totaal, Fe(III)/Fe(II), SO ₄ ²⁻ /S ²⁻ , CH ₄ - redoxpotentiaal, waterstof
afbraakindicatoren en algemene bepalingen	- chloride, pH, temperatuur - DOC, BZV, CZV - Kjeldahl-stikstof, ammonium en o-fosfaat - zuurverbruik (alkaliniteit)

HOOFDSTUK 5

RESULTATEN VAN NADERE VELDKARAKTERISATIE EN LABORATORIUM- EXPERIMENTEN

5.1 Nadere veldkarakterisatie

Van tien peilbuizen is het grondwater geanalyseerd en de resultaten zijn weergegeven in tabel 6. Tabel 6 is de 'moedertabel' van de nadere veldkarakterisatie.

Tabel 6. Grondwateranalyseresultaten van het NS-Revisieterrein in Tilburg (mei 1998).

bemonsteringspunt	156-2	251-b	907	103	904	902-2	905	107	902-1	A12-2	A13-2
filterstelling (m-mv)	5,5	6	6	6	6,5	5 - 6	5 - 6	5 - 6	10 - 11	11	9 - 11
pH	5,8	6,2	6,7	6,8	5,8	6,4	6,3	6,4	6,6	6	6,1
temperatuur (°C)	11,5	12,4	12,2	15	17,1	13,5	12,1	12,5	14,3	14	13,1
redox (mV)	40	185	-50	-75	-18	310	312	148	307	229	181
zuurstof (mg/l)	<0,1	<0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
nitraat (mg/l)	<0,04	5,6	0,08	<0,04	11,6	7,2	1,8	<0,04	1,1	n.g.	<0,04
nitriet (mg/l)	<0,051	n.g.	<0,051	<0,051	<0,051	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
Mn-totaal (mg/l)	0,16	n.g.	2	1,1	0,32	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
Fe(III) (mg/l)	<0,25	n.g.	<0,25	<0,25	<0,25	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
Fe(II) (mg/l)	0,25	n.g.	14	17	0,85	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
sulfaat (mg/l)	1,6	5,6	0,17	0,1	6,7	3,7	9,3	3,2	1,1	n.g.	0
sulfide (mg/l)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
methaan (µg/l)	3,8	89	2.600	1.460	97	75	56	130	107	156	202
chloride (mg/l)	34,0	n.g.	75,0	160,0	47,0	27,3	34,2	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
BTEX(totaal) (µg/l)	<0,8	11	380	1.500	<0,8	<0,8	<0,8	2.200	<0,8	0,9	<0,8
benzeen (µg/l)	<0,2	0,3	67	290	<0,2	<0,2	<0,2	70	0,4	0,7	0,2
tolueen (µg/l)	<0,2	3,1	51	280	<0,2	<0,2	<0,2	260	<0,2	0,2	<0,2
ethylbenzeen (µg/l)	<0,2	1,6	36	130	<0,2	<0,2	<0,2	320	<0,2	<0,2	<0,2
xyleen (µg/l)	<0,2	5,5	220	790	<0,2	<0,2	<0,2	1.500	<0,2	<0,2	<0,2
fenol (µg/l)	<0,5	<0,5	<5	<5	<0,5	<0,5	<0,5	11	<0,5	<0,5	<0,5
alkylfenolen (som) (µg/l)	<1,4	4,7	290	290	<1,4	<1,4	<1,4	<41	<1,4	<1,4	<1,4
benzoaten (µg/l)	n.a.	n.a.	790	550	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
BZV (mg/l)	<5	n.g.	86	58	<5	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
CZV (mg/l)	18	n.g.	297	269	25	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
DOC (mg/l)	2,6	n.g.	71	62	4,0	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
PER (µg/l)	<1	540	<1	<1	780	20	<1	<1	4.600	<1	<1
TRI (µg/l)	<1	270	<1	<1	<1	<1	<1	<1	980	1.900	<1
cis-1,2-dichlooretheen (µg/l)	<5	420	45.000	12.000	<5	<5	<5	<5	230	2.100	400
trans-1,2-dichlooretheen (µg/l)	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
VC (µg/l)	<1	50	31.000	34.000	<1	<1	<1	<1	<1	88	<1
etheen (µg/l)	<0,1	146	1.450	11.000	0,4	1,1	0,1	<0,1	3,7	4,2	1,3
ethaan (µg/l)	<0,1	0,8	33	7,8	1,2	2,3	0,6	1,9	2,1	<0,1	1,2

n.g. niet gemeten
n.a. niet aantoonbaar

De verspreiding van de verontreinigingen is visueel weergegeven in figuur 3.

De hoogste BTEX-waarden worden waargenomen in peilbuis 907 (380 µg/l), 103 (1.500 µg/l) en 107 (2.200 µg/l), terwijl in twee (907 en 103) van deze peilbuizen ook de hoogste concentraties aan afbraakintermediären (alkylfenolen en benzoaten) van BTEX worden gemeten.

De hoogste PER-waarden worden gemeten in peilbuis 251-b (540 µg/l), 904 (780 µg/l) en 902-1 (4.600 µg/l). De hoogste TRI-waarden worden gemeten in peilbuis 251-b (270 µg/l), 902-1 (980 µg/l) en A12-2 (1.900 µg/l). Hoge *cis*-waarden worden gemeten in peilbuis 251-b (420 µg/l), 902-1 (230 µg/l), A12-2 (2.100 µg/l) en A13-2 (400 µg/l). Extreme hoge *cis*-waarden worden gemeten in peilbuis 907 (45.000 µg/l) en 103 (12.000 µg/l). In deze laatste twee peilbuizen worden ook hoge waarden VC en etheen gemeten!

Uit tabel 6 wordt direct duidelijk dat in de mengzone van de CKW- en BTEX-pluim (peilbuis 907 en 103) volledige afbraak van PER en TRI is opgetreden.

De concentraties *cis* en VC zijn erg hoog, maar er wordt ook een hoge concentratie etheen gemeten. Daaruit blijkt dat er ook afbraak van *cis* en VC plaatsvindt. De redoxcondities zijn in de mengzone duidelijk lager dan in haar omgeving.

Tabel 6, de 'moedertabel', wordt nader ontrafeld in de onderstaande paragrafen, waarin het verloop wordt geanalyseerd van:

- concentraties van verontreinigingen en haar afbraakproducten;
- redoxkarakterisatie:
 - macrochemische parameters;
 - redoxpotentiaal;
 - waterstofspanning.

5.2 Concentratie- en redoxprofielanalyses

5.2.1 *Organische verontreinigingen en afbraakproducten*

In de figuren 5 en 6 is het verloop van de concentraties van de verontreinigingen over de stroombaan op twee diepten (stroombaan I = 5 - 6 m-mv en stroombaan II = 9 - 11 m-mv) weergegeven.

Uit figuur 5 en 6 is het volgende op te maken:

- In de kern van de verontreinigingspluimen (peilbuis 907 en 103) worden BTEX-componenten omgezet naar fenolen en benzoaten. Het DOC-gehalte is daar verhoogd ten opzichte van de andere metingen.
- In peilbuis 107, waarin eveneens hoge concentraties BTEX zijn gedetecteerd, worden daarentegen nauwelijks BTEX-afbraakproducten aangetroffen, alleen enig fenol. Waarschijnlijk wordt BTEX hier niet of slechts in zeer beperkte mate afgebroken. Mogelijk worden wel BTEX-afbraakproducten gevormd, maar dan zijn deze niet in het grondwater detecteerbaar omdat ze verder worden omgezet.
- Bij alle vier de peilbuizen waar BTEX aangetroffen wordt is het opvallend dat xyleen, in vergelijking met de overige BTEX-componenten, steeds in de hoogste concentratie aanwezig is. Onduidelijk is waarom dit het geval is.

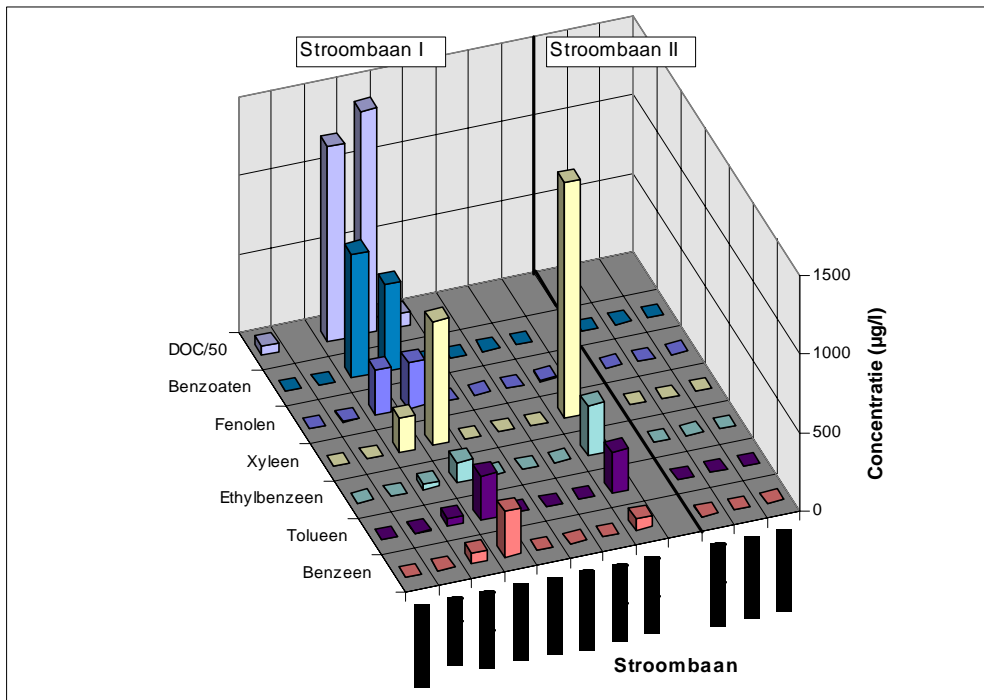


Fig. 5. Concentratieprofielanalyse van BTEX, fenolen, benzoaten en DOC bekeken langs twee stroombanen: 5 - 6 m-mv (I) en 9 - 11 m-mv (II). DOC/50 betekent dat de werkelijke DOC-concentratie 50 keer zo hoog is.

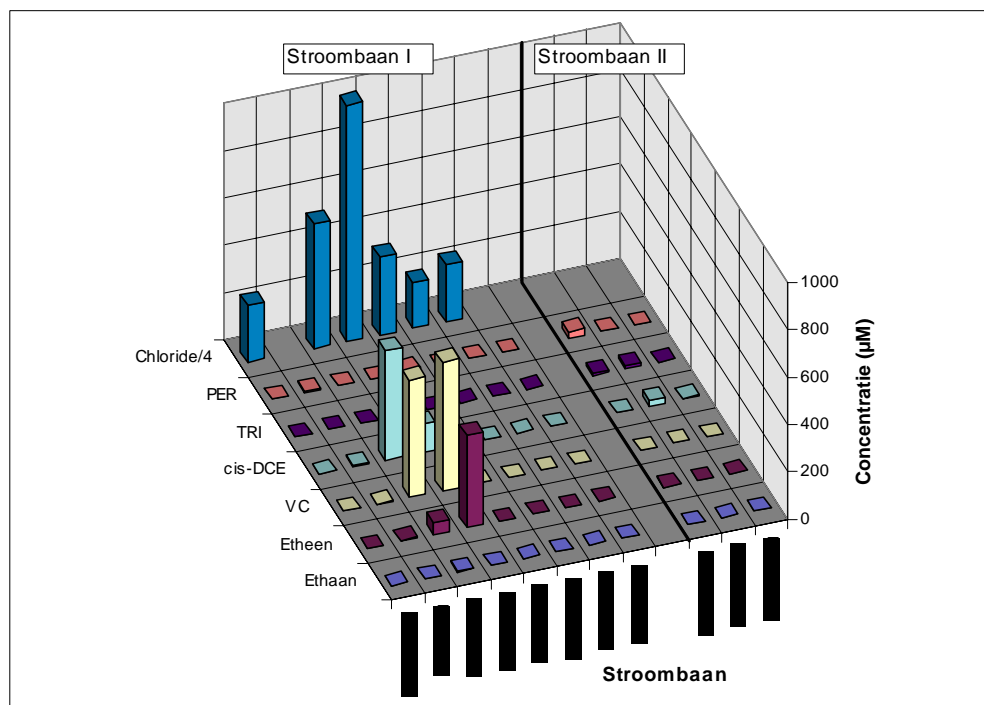


Fig. 6. Concentratieprofielanalyse van de chloorethenen PER, TRI, *cis*, VC, etheen, ethaan en chloride bekeken langs twee stroombanen: 5 - 6 m-mv (I) en 9 - 11 m-mv (II). Chloride/4 betekent dat de werkelijke chlorideconcentratie 4 keer zo hoog is.

5.2.2 Redoxparameters

In de figuren 7, 8 en 9 zijn drie redoxkarakterisaties voor de locatie gegeven op basis van: macrochemische parameters, redoxpotentiaal en waterstofconcentratie.

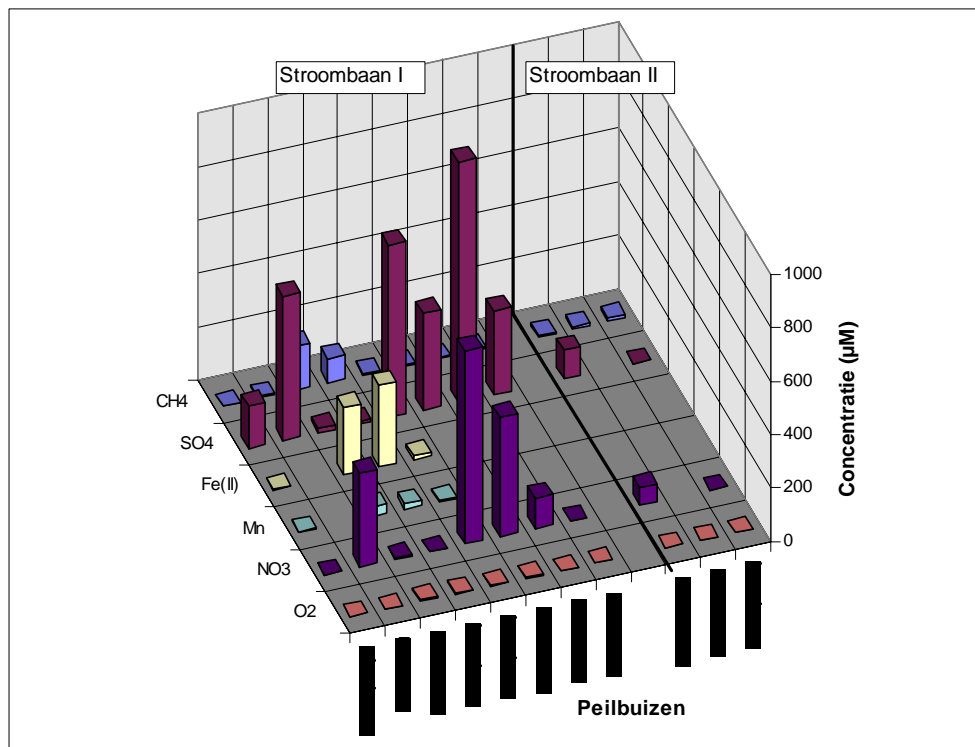


Fig. 7. Macrochemie van het grondwater bekeken langs twee stroombanen op 5 - 6 m-mv en 9 - 11 m-mv diepte¹.

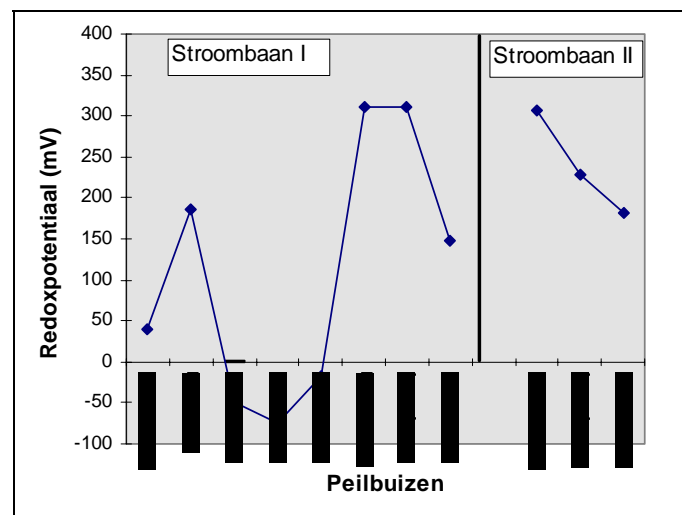


Fig. 8. Redoxpotentiaal in het grondwater bekeken langs twee stroombanen op 5 - 6 m-mv en 9 - 11 m-mv diepte.

¹ De concentraties voor NO_2^- , Fe^{3+} en S^{2-} liggen onder de detectielimiet en zijn daarom niet opgenomen in figuur 7.

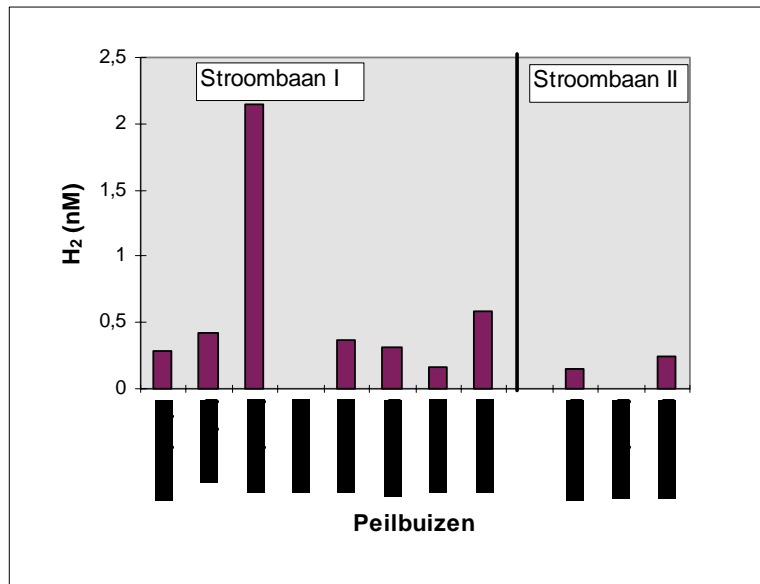


Fig. 9. Waterstofconcentratie in het grondwater bekeken langs twee stroombanen op 5 - 6 m-mv en 9 - 11 m-mv diepte.

Om te kunnen bepalen welke redoxomstandigheden er heersen op de locatie kan gebruik worden gemaakt van de redoxclassificatie van Chapelle [Chapelle et al.,1995] (zie bijlage B). Aan de hand van dit schema is op een systematische manier gekeken naar de concentratieveranderingen van macrochemische componenten en waterstofspanning langs een stroombaan.

De resultaten van de drie methoden (macrochemie, redoxpotentiaal en waterstofconcentratie) zijn in tabel 7 naast elkaar gezet ter vergelijking. De diagnose van de 'overall' redoxconditie op de locatie is gebaseerd op de macrochemie, waarbij de waterstof- en de redoxpotentiaalgegevens als aanvullend en controlerend zijn gehanteerd.

Tabel 7. Overzicht van de redoxomstandigheden per peilbuis.

stroombaan I (5 - 6 m-mv)	redoxomstandigheden			
	op basis van macrochemie	op basis van H ₂ -concentratie	op basis van redoxpotentiaal	overall
156-2 (Ref.)	S	0,28 IJ	+40 IJ	S/IJ
251-b (0 m)	N*	0,42 IJ	+185 N/IJ	N/IJ
907 (120 m)	M	2,14 S	-50 IJ	M/S
103 (135 m)	M	-	-75 IJ	M
904 (189 m)	N	0,37 IJ	-18 IJ	N/IJ
902-2 (252 m)	N*	0,31 IJ	+310 N	N/IJ
905 (293 m)	N*	0,16 N/IJ	+312 N	N
107 (414 m)	S*	0,59 IJ	+148 N/IJ	S/IJ
stroombaan II (9 - 11 m-mv)				
902-1 (252 m)	N*	0,15 N/IJ	+307 N	N
A12-2 (372 m)	-*	-	+229 N/IJ	N/IJ
A13-2 (420 m)	M?	0,25 IJ	+181 N/IJ	IJ

* aantal macrochemische parameters ontbreken

N nitraatreducerend

IJ ijzerreducerend

S sulfaatreducerend

M methanogeen

5.2.3 Overall redoxkarakterisatie

In de kern van de PER- en BTEX-verontreinigingen (907 en 103) lijken methanogene en sulfaat-reducerende condities te heersen. Op de rest van de locatie zijn de omstandigheden overwegend ijzerreducerend tot nitraatreducerend. Stroomopwaarts en -afwaarts heersen sulfaatreducerende tot ijzerreducerende condities.

5.2.4 Conclusies

De conditie voor de natuurlijke afbraak van zowel BTEX als PER/TRI lijken in het centrale deel van de verontreinigingsvlek gunstig. Drie relevante varianten voor combi-remediatie zijn geïdentificeerd. Deze varianten zijn bij het nader laboratoriumonderzoek (batch- en kolomexperimenten) op hun haalbaarheid getoetst.

5.3 Laboratoriumexperimenten

Door middel van laboratoriumonderzoek is ingegaan op de daadwerkelijke combinatie van afbraak: de koppeling. Het materiaal van de locatie is zowel door middel van batchproeven bestudeerd (Bioclear) als via kolomproeven (TNO). Batchproeven zijn slurrieproeven. De grond wordt met gebiedseigen water gemengd tot dikke homogene slurrie. Kolomproeven betreffen gestoken grondkolommen, die de homogeniteit/heterogeniteit van de bodem weerspiegelen. Batchproeven verschaffen vooral inzicht in de afbraakpotentie. Kolomproeven worden geacht realistisch inzicht te geven in de afbraaksnelheden.

5.3.1 Batchexperimenten

Aanpak

Er zijn vijf batchproeven uitgevoerd met de drie verschillende grond- en grondwatermonsters afkomstig uit de mengpluim, de BTEX-pluim en de CKW-pluim. Van deze vijf batchproeven is één batchproef uitgevoerd met BTEX, één met CKW en drie met een mengsel van CKW en BTEX (in 3 verschillende verhoudingen). Om eventuele experimentele verliezen (gerelateerd aan de uitvoering van het experiment, zoals eventuele lekverliezen) en/of abiotische afbraak te kunnen kwantificeren zijn van elk van de vijf batchproeven referentiebatches ingezet. Experimentele verliezen en eventuele abiotische afbraak kunnen hier niet worden gescheiden en worden daarom samengevat onder de noemer 'abiotische afname'.

Werkwijze en monstername

De grondmonsters zijn gestoken met een zuigerboor, afgedicht met zwelklei, afgesloten met een kap en vervoerd naar Bioclear, waar de grondmonsters gekoeld zijn opgeslagen (10 °C). De grondmonsters (IWACO) en grondwatermonsters (Bioclear) zijn genomen op drie locaties (zie fig. 3):

- in de mengpluim waar een grondwaterverontreiniging met BTEX en CKW voorkomt (bemonsteringspunt 907, 5 - 6 m-mv);
- in de CKW-pluim (bemonsteringspunt 902, 5 - 6 m-mv);
- in de BTEX-pluim (bemonsteringspunt 906 (nabij peilbuis 107), 5 - 6 m-mv/107, 5 - 6 m-mv).

De peilbuizen 902 en 907 zijn geplaatst in het boorgat waar de grondmonsters uit zijn genomen. Peilbuis 107 staat in de directe nabijheid van de plaats waar grondmonster 906 is genomen.

Startconcentraties en toevoeging van BTEX en CKW

Om de onderlinge vergelijkbaarheid van de batches goed te houden, is in alle batches met CKW een gelijke hoeveelheid PER toegevoegd. Om de drie verschillende verhoudingen aan BTEX : CKW te realiseren, is de toe te voegen hoeveelheid aan BTEX gevarieerd (zie tabel 8).

Tabel 8. Overzicht van de toevoegingen aan anaërobe batches.

batch	grond	toevoegingen				
		PER	BTEX	S ²⁻	HgCl ₂	NaN ₃
902	CKW-pluim	2 mg	-	+	-	-
902-abiotisch	CKW-pluim	2 mg	-	-	+	+
906	BTEX-pluim	-	0,25 mg	+	-	-
906-abiotisch	BTEX-pluim	-	0,25 mg	-	+	+
907A	BTEX + CKW	2 mg	0,25 mg	+	-	-
907A-abiotisch	BTEX + CKW	2 mg	0,25 mg	-	+	+
907B	BTEX + CKW	2 mg	0,50 mg	+	-	-
907B-abiotisch	BTEX + CKW	2 mg	0,50 mg	-	+	+
907C	BTEX + CKW	2 mg	0,125 mg	+	-	-
907C-abiotisch	BTEX + CKW	2 mg	0,125 mg	-	+	+

PER is toegevoegd aan de batches door injectie van pure PER (injectie met glazen spuit). In de batches waaraan BTEX en PER zijn toegevoegd, is het pure BTEX-mengsel in de juiste verhouding opgelost in pure PER. Vervolgens is dit mengsel geïnjecteerd.

De batches zijn geanalyseerd door middel van extractie van de gehele batchfles met methanol (opofferingsexperimenten). Bij extractie wordt de totale hoeveelheid aan verontreiniging in de batchfles bepaald.

De biotische batches zijn op t = -1, 0, 4, 8 en 14 weken geanalyseerd op BTEX en CKW. De extracties en analyses zijn uitgevoerd door het IWACO-milieulaboratorium. De gehalten aan verontreinigingen zijn gerapporteerd in mg/kg ds. en omgerekend naar µmol/kg ds.

Afbraaksnelheden in de batchproeven

Aan de hand van een numeriek model voor sequentiële dechlorering zijn indicatieve waarden voor de afbraaksnelheden van de componenten PER, TRI en *cis* in de batches met grond uit de mengzone (907A, B en C) afgeleid.

Uitgangspunten hierbij zijn:

- sequentiële biologische dechlorering verloopt via eerste-orde processen;
- lagfases treden niet op;
- de resultaten zijn gecorrigeerd voor de waargenomen abiotische afname in de batches.

Er is rekening gehouden met een waargenomen abiotische afname in de batches voor alle componenten van ongeveer 80 % in 14 weken en er is gesteld dat deze afname volgens een eerste-orde proces verloopt. Voor deze afname kan dan een k-waarde worden berekend van 0,016. In tabel 9 zijn de eerste-orde afbraakconstanten voor de verschillende CKW-componenten vermeld, zoals deze zijn waargenomen. Ook zijn de voor de abiotische afname gecorrigeerde waarden vermeld.

Tabel 9. Indicatieve eerste-orde afbraakconstanten voor PER, TRI en *cis* (/dag).

zonder correctie voor abiotische verliezen			
batch	907A	907B	907C
PER	0,03	0,04	0,007
TRI	0,4	0,5	0,09
<i>cis</i>	0,025	0,02	0,03
gecorrigeerd voor abiotische verliezen			
batch	907A	907B	907C
PER	0,014	0,024	-
TRI	0,384	0,484	0,074
<i>cis</i>	0,009	0,004	0,014

Deze resultaten leiden tot de volgende conclusies:

- In batches uit de CKW-pluim van het NS-Revisieterrein te Tilburg is geen anaërobe biologische dechlorering vastgesteld.
- In batches met grond uit de BTEX-pluim is anaërobe biologische afbraak van BTEX vastgesteld.
- In batches met grond uit de mengzone (BTEX en CKW) is anaërobe biologische afbraak van zowel BTEX als CKW vastgesteld.
- Anaërobe biologische dechlorering van PER tot het onschadelijke etheen is in principe mogelijk in grond uit de mengzone.
- Op basis van de uitgevoerde batchproeven kan niet worden aangetoond of biologische dechlorering en biologische BTEX-degradatie direct aan elkaar gekoppeld zijn.
- Indicatieve eerste-orde constanten voor anaërobe biologische dechlorering liggen in de range van 0,014 - 0,04/dag voor PER, 0,074 - 0,5/dag voor TRI en 0,004 - 0,03/dag voor *cis*.

5.3.2 Kolomproeven

Op basis van de veldkarakterisatie en batchproeven is nu aangetoond dat in de mengzone van de twee verontreinigingspluimen anaërobe afbraak van zowel BTEX als CKW optreedt. Ook is vastgesteld dat de omstandigheden in de kern gunstig zijn voor volledige dechlorering van CKW, alhoewel er wel sprake is van (tijdelijke) ophoping van vinylchloride en etheen.

Om meer gedetailleerd inzicht te krijgen in het afbraakproces en de te verwachten afbraaksnelheden is een laboratoriumonderzoek met multipoortkolommen uitgevoerd [Van Liere et al., 1999b].

Het onderzoek is gericht op de volgende vragen:

1. Treedt natuurlijke biologische afbraak van PER/TRI en BTEX op?
2. Wordt de afbraak van PER/TRI gestimuleerd door de aanwezigheid van BTEX of BTEX-houdend gebiedseigen water en vice versa (combi-remediatie)?
3. Hoe snel en hoe volledig worden PER/TRI en BTEX omgezet?

Werkwijze en resultaten

De experimenten zijn uitgevoerd met bodemmateriaal en grondwater afkomstig van het NS-Revisieterrein. De opzet van de experimenten en de resultaten zijn samengevat in tabel 10 en toegelicht in bijlage C.

Tabel 10. Overzicht van de dechloreringsconstanten (k) in alle kolommen.

kolomnummer	1	2	3	4
grondherkomst	peilbuis 907 + 135	peilbuis 907 + 135	peilbuis 902-1 + 903	peilbuis 902-1 + 903
oorspronkelijke verontreiniging	PER	PER	PER + BTEX	PER + BTEX
influentensamenstelling	PER	PER + BTEX	PER	PER + BTEX
k-PER (uur ⁻¹)	2,90	1,09	1,04	1,03
k-TRI (uur ⁻¹)	0,51	1,40	0,67	0,77
k-cis (uur ⁻¹)	0,03	0,02	0,64	0,02
k-VC (uur ⁻¹)	0,02	0,02	0,20	0,05
k-etheen ¹ (uur ⁻¹)	0,05	0,20	0,52	0,25

¹ k-etheen is de vormingsconstante van etheen

In tabel 10 zijn de CKW-dechloreringsconstanten (k) voor PER, TRI, *cis* en VC berekend voor alle 4 kolommen. Hierbij moet worden vermeld dat deze dechloreringsconstanten een orde-grootte aangeven aangezien de kolommen ten aanzien van de chloorkoolwaterstofconcentraties ten tijde van de metingen niet in alle gevallen een steady-state situatie bereikt hadden.

In alle kolommen, ongeacht het kolom materiaal, lijkt het erop dat de eerste twee dechloreringsstappen (PER- en TRI-omzetting) het snelst verlopen. De k-waarden van PER en TRI liggen veel hoger dan die van *cis* en VC. De omzetting van *cis* en VC vormen de snelheidsbepalende stappen in de totaaldechlorering.

De vervolgstappen (*cis*- en VC-omzetting) verlopen weliswaar veel langzamer in alle kolommen maar wel met ongeveer dezelfde snelheid, met uitzondering van kolom 3. In kolom 3 is de PER-dechlorering het snelst en meest volledig. BTEX lijkt een rol van betekenis te spelen. Als gevolg van een spreiding in de metingen kan er echter geen uitspraak worden gedaan over de invloed van BTEX op de afbraak van PER en vice versa.

De dechloreringsconstanten (gemiddelde k-waarden van kolom 1, 2, 3 en 4) zijn omgerekend naar de eenheid dag⁻¹ en worden in tabel 11 vergeleken met literatuurwaarden uit de rapportage 'State of the Art' [Doelman et al., 1998]. De CKW-dechloreringsconstanten in de 'State of the Art' rapportage zijn een gemiddelde van verschillende veld- en laboratoriumexperimenten.

De hier berekende dechloreringsconstanten zijn veel hoger dan de in de literatuur genoemde waarden en de via de batchproeven berekende afbraakconstanten. Een belangrijk deel van dit verschil wordt veroorzaakt door de methode van bepaling. Via de kolomproeven wordt een constante bepaald voor de afbraak in (nagenoeg alleen) de waterfase. Via de batchproeven is een afbraakconstante bepaald op basis van de totale verontreinigingsmassa, zowel in de water- als in de grondfase. Ook de literatuurwaarden zijn gebaseerd op de gemeten afname van de totale verontreinigingsmassa in de bodem (grond en grondwater). Afhankelijk van de mate (en snelheid) van nalevering vanuit de grond naar de waterfase treden hierdoor aanzienlijke verschillen op in de gerapporteerde afbraakconstanten.

In tabel 12 zijn de BTEX-afnameconstanten weergegeven. In kolom 2 nemen de concentraties van alle BTEX-componenten significant af, terwijl in kolom 4 de concentraties stabiel blijven of licht toenemen. De afname in kolom 2 is waarschijnlijk het gevolg van microbiële omzetting. Sortieprocessen en analyseproblemen als oorzaak van de afname zijn uitgesloten. In kolom 4 is BTEX niet omgezet, waarschijnlijk als gevolg van het gebrek aan elektronenacceptoren.

Tabel 11. Vergelijking van CKW k-waarden van multipoortkolomexperimenten met veldexperimenten.

dechloreringsconstanten	kolom	veld	verhouding kolom versus veld
k-PER (dag ⁻¹)	36,39	0,0023	16000
k-TRI (dag ⁻¹)	20,09	0,0038	5000
k-cis (dag ⁻¹)	4,33	0,0020	2000
k-VC (dag ⁻¹)	1,74	0,0015	1000

Tabel 12. Overzicht van de BTEX-afnameconstanten in de multipoortkolommen 2 en 4.

kolomnummer	2		4	
grondherkomst	peilbuis 907+135		peilbuis 902-1 + 903	
oorspronkelijke verontreiniging	PER		PER + BTEX	
Influentsamenstelling	PER + BTEX		PER + BTEX	
	min. ¹	max.	min.	max.
k-benzeen (uur ⁻¹)	0,012 ²	0,065 ²	0,004 ²	0,006 ³
k-tolueen (uur ⁻¹)	0,011 ²	0,033 ²	0,001 ²	0,046 ³
k-ethylbenzeen (uur ⁻¹)	0,006 ²	0,079 ²	0,009 ³	0,061 ³
k-o-xyleen (uur ⁻¹)	0,004 ²	0,107 ²	0,012 ³	0,07 ³

¹ de minimale k-waarde is berekend over 0 - 42 cm kolomafstand en de maximale waarde over 0 - 9 cm kolomafstand

² afnameconstante

³ vormingsconstante

Evaluatie van de beïnvloeding van BTEX op de afbraak van CKW

Een vergelijking tussen kolom 2 en 4 geeft aan dat er minimale verschillen in de afbraak van CKW zijn en dat het waarschijnlijk is dat er afbraak van BTEX in kolom 2 heeft plaatsgevonden. Deze afbraak is mogelijk beperkt door een te geringe hoeveelheid elektronenacceptor. De invloed die de afbraak van BTEX op de PER-dechlorering heeft en vice versa kan niet uit de uitgevoerde kolomexperimenten worden afgeleid. De complicerende factoren die hierbij een rol spelen zijn de af-/aanwezigheid van elektronenacceptoren, zoals Fe(III), en de rol van de elektronendonor DOC waarvan een belangrijk deel bestaat uit minerale oliecomponenten. Er is berekend dat de DOC-concentratie in het grondwaterinfluent (50 - 100 mg/l) ruim voldoende is om PER volledig te kunnen dechloreren.

Additioneel uitgevoerde experimenten

Naast de kolomexperimenten zijn er additioneel experimenten uitgevoerd met grondmateriaal dat afkomstig is van de onderzoekslocatie (E. Graf Pannatier (NITG-TNO) in samenwerking met J. Gerritse (TNO-MEP)). In deze studie is onderzocht wat de relatie is tussen ijzeroxiden/hydroxiden en de biologische beschikbaarheid daarvan voor de afbraak van tolueen. Aan de grond die afkomstig is van peilbuis 907 en 135 is Fe-EDTA (EDTA verhoogt de biologische beschikbaarheid van ijzer) en tolueen toegevoegd. Na tien weken was de tolueen volledig verdwenen, terwijl de tolueenconcentratie in de steriele sedimenten en in de microcosmos waaraan ferrihydriet was toegevoegd niet was afgenomen. Deze resultaten laten zien dat er micro-organismen aanwezig zijn die in staat zijn tolueen af te breken in aanwezigheid van toegevoegde Fe(III)-oxiden. Het ontbreken of het niet goed beschikbaar zijn van Fe(III) als elektronenacceptor in kolom 4 kan, zoals reeds is vermeld, de reden zijn voor het niet optreden van de afbraak van BTEX.

Deze resultaten leiden tot de volgende conclusies:

- Reductieve dechlorering van PER treedt op in alle kolommen die zijn doorstroomd met grondwater uit het CKW-BTEX-verontreinigingsgebied.
- Mogelijk is de PER-dechlorering gestimuleerd door het in het grondwater aanwezige DOC (100 mg/l).
- Hoewel de dechloreringsproducten van PER accumuleren in de multipoortkolommen, met name *cis* en VC, is vastgesteld dat volledige dechlorering tot etheen haalbaar is.
- De snelheid voor dechlorering is gekwantificeerd in de vorm van eerste-orde afbraakconstanten. Voor de verschillende dechloreringsstappen zijn de volgende gemiddelde waarden van *k* in de kolommen gevonden.:
 - *k*-PER (dag⁻¹) = 36,39
 - *k*-TRI (dag⁻¹) = 20,09
 - *k*-*cis* (dag⁻¹) = 4,33
 - *k*-VC (dag⁻¹) = 1,74
- In kolom 2 neemt de BTEX-concentratie over de hele kolomlengte voor alle BTEX-componenten af tot een plateauwaarde. Volledige verwijdering heeft niet plaatsgevonden.
- Het verschil in de BTEX-afname tussen kolom 2 en 4 is waarschijnlijk te verklaren uit het feit dat - volgens de veldkarakterisatie - het bodemmateriaal uit de CKW-BTEX-vlek (kolom 4) veel sterker gereduceerd is dan het bodemmateriaal uit de CKW-vlek (kolom 2). Elektronenacceptoren, zoals Fe(III), mogelijk aanwezig in het grondwaterinfluent (?), blijven in kolom 2 beschikbaar voor de afbraak van BTEX. In de sterker gereduceerde kolom 4 reageren deze elektronenacceptoren met het bodemmateriaal en zijn deze niet beschikbaar voor de afbraak van BTEX.
- In additionele batchexperimenten met bodemmateriaal uit de CKW-BTEX-vlek is aangetoond dat toluen wordt omgezet in aanwezigheid van beschikbaar Fe(III) als elektronenacceptor. In het bodemmateriaal zijn dus anaërobe micro-organismen aanwezig die tot anaërobe afbraak van (B)T(EX) in staat zijn.
- De beschikbaarheid van Fe(III) is echter cruciaal bij de omzetting van toluen. Kennelijk is de biodegradatiepotentie aanwezig, maar wordt deze gelimiteerd door de hoeveelheid beschikbare elektronenacceptor.
- De invloed die de afbraak van BTEX op de PER-dechlorering heeft en vice versa kan niet uit de uitgevoerde kolomexperimenten worden afgeleid.

5.4 **Mengen van grondwaterpluimen: hydrogeologische modellering en strategiebe-paling**

Door middel van geohydrologische modelberekeningen kan in eerste instantie de dynamiek van de grondwatermenging worden voorspeld. In tweede instantie kan via een koppeling aan stoftransportmodellen de dynamiek van de verwachte afbraakprocessen worden voorspeld. Daarnaast zijn in deze paragraaf mogelijkheden aangegeven (en doorgerekend) voor het geforceerd mengen van de aanwezige CKW- en BTEX/olieverontreiniging [Smittenberg en Van den Brink, 1999].

Er is een selectie gemaakt uit bestaande geohydrologische modellen die zouden kunnen worden toegepast voor de beschrijving van de processen. In tabel 13 worden de mogelijkheden van de beschouwde modellen samengevat.

Tabel 13. Samenvatting van de modellen.

criterium	modellen				
	Bioscreen	Triwaco/ Sorwaco	Modflow		
			RT3D	Bioredox	MT3D/spreadsheet
programma algemeen • oplossingsmethode • gebruikersvriendelijkheid	analytisch goed	numeriek goed	numeriek goed	numeriek matig/goed	numeriek/analytisch goed
modellering <i>hydrologie</i> • aantal modellagen • rivieren/onttrekkingen mogelijk • berekening stroombanen/iso- hypsens • heterogeniteit te modelleren • tijdsafhankelijke berekeningen	1 nee nee nee nee	meerdere ja ja ja ja	meerdere ja ja ja ja	meerdere ja ja ja ja	meerdere ja ja ja ja
<i>stoftransport</i> • zowel BTEX/CKW • diffusie mogelijk • dispersie mogelijk • niet-lineaire sorptie mogelijk • chemische niet-evenwichten mogelijk • multicomponenttransport mogelijk	BTEX nee ja nee nee nee	ja ja nee ja ja nee	ja ja ja ja ja ja	ja ja ja ja ? ja	Ja ja ja ja nee nee
<i>biologische afbraak</i> • type afbraak • sequentiële afbraak mogelijk • invloed redoxomstandigheden (instantane afbraak) mogelijk	1e orde nee ja, BTEX	1e orde nee nee	meerdere ja ja	meerdere ja ja	1e orde indicatief indicatief

De uiteindelijke keuze van het model hangt af van de gestelde randvoorwaarden voor 'Combi-remediatie'. Exacte afbraakroutes bij het gecombineerd voorkomen van BTEX en CKW in relatie tot de redoxomstandigheden zijn nog niet bekend.

Voor de eerste fase van modelering (uitvoering van berekeningen) is gekozen voor de combinatie Modflow/MT3D/spreadsheet. Met Modflow kan de grondwaterstroming nauwkeurig worden berekend. De hydrologische effecten van 'geforceerd' mengen van pluimen kunnen worden aangegeven. Met MT3D kan de verspreiding per stof bij het mengproces worden aangegeven. Met de spreadsheet kan de interactie tussen de verschillende stoffen worden aangegeven, hetgeen resulteert in een toename of afname van stoffen.

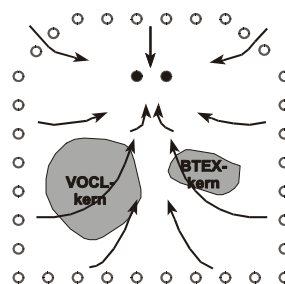
Mengscenario's

Voor het mengen van de CKW- en BTEX-pluim zijn drie scenario's uitgewerkt zoals is gevisualiseerd in figuur 10.

In alle opties wordt vooralsnog uitgegaan van mengingen van anaërobe afbraak van de organische componenten. Indien het saneringsverloop onder anaërobe condities stagneert, kan worden overgegaan tot versnelde aërobe afbraak van de restverontreiniging.

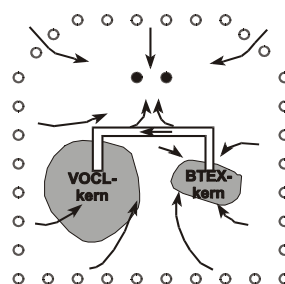
Optie 1:

Infiltratie aan de randen van de verontreinigingspluimen, onttrekking stroomafwaarts



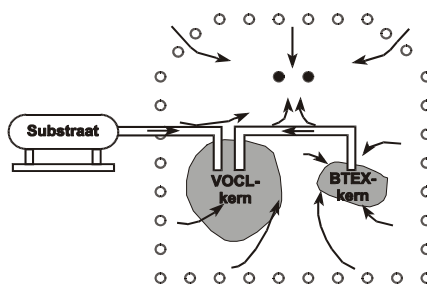
Optie 2:

Onttrekking uit kern BTEX-pluim, herinfiltratie in VOCL-pluim



Optie 3:

Als optie 2, met aanvullend infiltratie van additieven



Legenda

- infiltratie
- onttrekking
- ┌─┐ leidingtracé

Fig. 10. Geohydrologische uitwerking van 3 mengscenario's.

Uit de voorlopige uitwerking van optie 1 blijkt dat gezien het hoge organisch stofgehalte het geforceerd mengen van de verontreiniging wordt bemoeilijkt door de grote retardatie (vertraging) van het verontreinigingsfront. Naar verwachting duurt het circa 25 jaar voordat de verontreinigingen min of meer optimaal zijn gemengd.

In optie 2 wordt het probleem uit optie 1 opgelost door de BTEX/olieverontreiniging over te hevelen vanuit de BTEX-kern naar de CKW-kern via leidingen. Grondwater met BTEX en olie wordt onttrokken en geherinfiltrated in de CKW-kern. Dit is vooral een pragmatisch ontwerp van een mengsysteem en gebaseerd op geohydrologische berekeningen en niet op basis van bestudering van het mengproces.

In optie 3 wordt het proces van anaërobe afbraak gestimuleerd door toevoeging van additieven als fenol, acetaat of methanol. Naarmate tetrachlooretheen sneller afbreekt, kan de aërobe afbraak van de restverontreiniging sneller worden ingezet.

Voorlopige indicatieve berekeningen geven aan dat naar verwachting binnen 10 - 15 jaar een groot deel van de verontreiniging kan afbreken. Hierbij is vooralsnog geen rekening gehouden met de capaciteit en beschikbaarheid van natuurlijke elektronenacceptoren en -donoren en met afbraaksnelheden die kunnen worden geschat aan de hand van laboratoriumproeven.

Gedurende het onderzoek is gebleken dat (afbraakproducten van) minerale olie - naast BTEX - mogelijk eveneens als brandstof kan dienen in het afbraakproces. Hiervoor zou de op het NS-Revisieterrein aanwezige olie eerst kunnen worden geactiveerd in een aparte aërobe afbraakstap. Het mengsel van afbraakproducten kan vervolgens - naast BTEX - worden geïnjecteerd in de CKW-kern. In eerste instantie wordt dit niet nog toegepast.

Conclusie

Uit deze resultaten blijkt dat optie 2 de beste optie lijkt voor het mengen van de twee verontreinigingen. In de figuren D1 en D2 van bijlage D is dit saneringssysteem nader uitgewerkt.

5.5 Mesocosms

De hier ontwikkelde Mesocosm Filterbuis-Techniek (MFT) is een variatie op de TAUW 'bio-sonde', maar dan aangepast voor anaërobe omstandigheden.

De mesocosm (of microcosm) bestaat uit een geperforeerde filterbuis van 15 cm lengte en een diameter van 2,5 cm, die met een schroefdeksel wordt gesloten en in een filtersok in een peilbuis wordt geplaatst.

De toepassingsprocedure bestond uit de volgende activiteiten:

- a. vanaf het oppervlak is een gat geboord met een Edelman-boor. Een casing (tot onder het grondwatervniveau) is geïnstalleerd tot een diepte van 4 m;
- b. van een diepte van 4 - 6 m is anaëroob grond verzameld met een zuigerboor (zie bijlage A, foto 2);
- c. het grondmonster is anaëroob gehomogeniseerd in een anaëroob monsternamevat gevuld met N₂ (zie bijlage A, foto 1 en 3);
- d. een 7,5 cm doorsnede buis met een filter op 4 - 6 m beneden het oppervlakkniveau is in het 6 m diepe boorgat geplaatst;
- e. 3 MF's zijn gevuld met gehomogeniseerde grond (tevens is zo'n homogeen grondmonster voor directe analyse bewaard);
- f. de 3 MF's zijn in de filterbuis geplaatst op een diepte van 4 - 6 m (zie bijlage A, foto 4).

Eén grondmonster is direct geanalyseerd voor de bepaling van de startconditie. Vervolgens zal in de loop van de implementatiefase periodiek een mesocosm worden bemonsterd. Tegelijkertijd zal het grondwater in dezelfde peilbuis worden bemonsterd. Uit de analyseresultaten kan een directe koppeling worden gelegd tussen de variaties van de concentraties in de grond en het grondwater.

HOOFDSTUK 6

EVALUATIE

De behandelde aspecten als 'State of the art' (i), nadere karakterisatie (ii) en laboratoriumexperimenten (iii) worden integraal becommentarieerd aan de hand van de geformuleerde onderzoeksvragen:

Probleemdefinitie:

- In hoeverre is er nu al sprake van verhoogde biologische activiteit als gevolg van het deels reeds vermengd voorkomen van verontreinigingen? Een en ander ter verdere onderbouwing van de reeds bekende gegevens.
- Kan door middel van modellering een conceptueel model worden opgezet, waarmee het verloop van menging en afbraak kan worden voorspeld?
- In hoeverre kunnen 'simpele' mesocosms worden ingezet om een beeld te verkrijgen van veranderingen in concentraties van verontreiniging, redoxparameters en biologische activiteit in grond en grondwater?

De resultaten van de nadere veldkarakterisatie maken duidelijk dat in de mengzone (verontreinigd met zowel CKW als BTEX/minerale olie (bemonsteringspunten 907 en 103)) reeds sterke afbraak plaatsvindt of heeft plaatsgevonden. Zowel de afbraakintermediären, alkylfenolen en benzoaten van de BTEX-componenten als die van PER (met name *cis*, VC en etheen) zijn in de mengzone beduidend hoger dan buiten de mengzone. Ook de redoxmetingen geven aan dat de voorwaarden voor anaërobe afbraak goed zijn.

Het idee dat er sprake kan zijn van een gecombineerde afbraak van PER/TRI enerzijds en van BTEX anderzijds is bevestigd door experts (literatuur) en door thermodynamische berekeningen. Via de uitgevoerde batch- en kolomproeven kan echter niet onomstotelijk worden bewezen dat deze processen ook gekoppeld zijn. Opgemerkt moet worden dat er maar vier kolomexperimenten en vijf batchexperimenten zijn uitgevoerd. De kolomexperimenten zijn in een periode van circa 20 weken uitgevoerd en dat blijkt relatief kort voor dit soort onderzoek.

In batchproeven van de grond uit de mengzone is anaërobe biologische afbraak van zowel BTEX als CKW vastgesteld, waarbij dechlorering van PER tot en met etheen is aangetoond en waarbij de afbraak van PER en TRI sneller verloopt dan van *cis* en VC. Het kwantificeren van het effect lukt echter niet. Ook uit de kolomproeven blijkt dat het grondwater uit de BTEX/oliekern anaërobe afbraak van CKW stimuleert. Met name in de bovenste 10 cm van de kolom is dat duidelijk, met gelijktijdig een lichte daling van de BTEX in minder gereduceerde kolommen. In een dieper gedeelte van de kolom wordt dit 'gekoppelde' fenomeen niet meer waargenomen en daarom is er zoveel voorzichtigheid met de conclusies.

Het ontrafelen van de potentie van combi-remediatie als saneringsstrategie is nog niet volledig gelukt, doch de resultaten van fase 2 (de implementatiefase) zullen hierover meer duidelijkheid verschaffen. Evaluerend moet worden opgemerkt dat het hoge gehalte opgelost organisch materiaal in het grondwater (DOC = 100 mg/l en CZV > 250 mg/l; BZV > 50 mg/l: voor een groot deel minerale oliecomponenten) de interpretatie van de kolomexperimenten en de veldkarakterisatie bemoeilijken. De verhouding BTEX : 'ander organisch materiaal' is zo laag dat het 'andere organisch materiaal' het BTEX-effect overschaduwde. Ook zou het kunnen dat dit 'andere organisch materiaal' allereerst aan bod komt bij de gecombineerde afbraak voordat BTEX als elektronendonor voor dechlorering wordt gebruikt.

De berekende afbraakconstanten (eerste-orde) van de batchexperimenten liggen in de orde van grootte van de in het veld gemeten waarden (literatuurwaarden). Deze waarden zijn gebaseerd op de afname van de totale verontreinigingsmassa (in grond en grondwater). Zij geven een goed beeld van de te verwachten afbraakpotentie van de bodem. De waarden van de kolomexperimenten liggen veel hoger (zie tabel 14), omdat zij nagenoeg geheel op de afname in de waterfase zijn gebaseerd. Deze getallen zijn bruikbaar als input voor stoftransportmodellen, omdat in dergelijke modellen veelal is opgenomen dat biologische afbraak alleen optreedt in de waterfase. In hoeverre de in het laboratorium gemeten snelheden kunnen worden gerealiseerd bij menging in het veld, moet blijken uit het onderzoek van fase 2.

Tabel 14. Via batch- en kolomproeven bepaalde afbraakconstanten versus gevonden literatuurwaarden (dag^{-1}).

afbraakconstanten (dag^{-1})	kolomproef	batchproef	literatuurwaarde (veldexperiment)
PER	36,39	0,014 - 0,04	0,0023
TRI	20,09	0,074 - 0,5	0,0038
cis	4,33	0,03 - 0,04	0,0020
VC	1,74	-	0,0015
etheen	-	-	-

Het hoofdknelpunt om twee grondwaterpluimen te mengen, zodat gecombineerde afbraak kan plaatsvinden, is conceptueel geslaagd. Dit gebeurt via het klassieke onttrekken en infiltreren: BTEX-houdend grondwater wordt opgepompt en geïnfiltrerd in een CKW-kern. Het blijkt uit geohydrologische berekeningen eenvoudiger om via 'bovengrondse omleidingen' te mixen (door het oppompen van grondwater uit de BTEX-pluim en deze te injecteren in de CKW-pluim) dan via ondergrondse menging van grondwaterpluimen, wat hier 15 - 25 jaar zou vragen teneinde een optimale menging te bereiken. Het werken via zo'n omleidingssysteem heeft nog als voordeel dat er zelfs wat extra's kan worden toegevoegd om de afbraak te bevorderen. Dit kunnen zowel extra elektronendonoren zijn als extra elektronenacceptoren als extra sporenelementen.

Bestaande mesocosms blijken vooralsnog niet eenvoudig te gebruiken voor het monitoren van concentraties in een anaërobe bodem, vandaar dat een eigen mesocosmsysteem bedacht is. Dit systeem wordt nu in de praktijk uitgetoet op de locatie.

De implementatiefase is begonnen in februari 1999. Daar voor deze SBNS-locatie in Tilburg reeds een 'waterdicht' saneringsplan ligt, kan het concept van combi-remediatie op *full scale* worden beproefd. Het combi-saneringssysteem is uitgewerkt in de figuren D1 en D2 van bijlage D. Daarnaast is de locatie zeer geschikt om allerlei extra veld- en pilotproeven uit te voeren. Immers, risico voor verspreiding is bij voorbaat afgedekt. Het is van belang om praktische ervaring op te doen met het concept van 'combi-remediatie' voor de integrale aanpak van grondwatersanering, want het vlak bij elkaar voorkomen van diverse soorten vervuiling is regel in industriële gebieden. Het voorkomen van tien- tot honderdtallen plekken met CKW in een bepaalde regio vraagt toch om een integrale aanpak: het combineren van vervuilingen en organische afvalstromen in grootschalige grondwatersystemen.

Het idee van gecombineerde afbraak is bedacht op basis van de gestelde aanwezigheid van BTEX en gechloreerde ethenen. In laboratorium- en veldonderzoek worden aanwijzingen voor gecombineerde afbraak gevonden. Het was niet mogelijk de rol van DOC (minerale olie) en BTEX bij combi-remediatie te onderscheiden. Ondanks deze complicerende factor is het verstandig dit met nader onderzoek wel te pogen. BTEX- en minerale oliecomponenten komen zeer vaak gezamenlijk voor.

Voor toepassing van combi-remediatie in de praktijk is dit van groot belang. Uitspraken over de rol van enkel BTEX zijn nu gebaseerd op rekensommen en zeer veel ondersteunende literatuurverwijzingen. Wat rest is de uitdaging van het daadwerkelijk mengen en dat wordt gerealiseerd in fase 2 van dit onderzoek: de implementatiefase.

LITERATUUR

Appelo, C.A.J. en D. Postma, 1994.
Geochemistry, groundwater and pollution.
A.A. Balkema, Rotterdam/Brookfield.

Beeman, R.E., S.H. Shoemaker, J.E. Howell, E.A. Salazar en Buttram, 1994.
A field evaluation of in situ microbial reductive dehalogenation by the biotransformation of chlorinated ethenes.

In: R.E. Hinchee, A. Leeson, L. Semprini, S.K. Ong (eds.), Bioremediation of chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbon compounds, pp. 14-27, Boca Raton, FL: Lewis.

Bemmel, J.B.M. van, 1998.
State of the Art in situ mesocosms, Literature study.
NOBIS-project 97-1-15, Bioclear, projectcode 97.821.

Bemmel, J.B.M. van, 1999.
Batchproeven combi-remediatie.
NOBIS-project 97-1-15, Bioclear, projectcode 97.821.

Chapelle, F.H., P.B. McMahon, N.M. Dubrovski, R.F. Fujii, E.T. Oaksford en D.A. Vroblesky, 1995.

Deducing the distribution of terminal electron-accepting processes in hydrologically diverse groundwater systems.

Water Resources Research, 31 (2): 359-371.

Chapelle, F.H., S.K. Haack, P. Adriaens, M.A. Henry en P.M. Bradley, 1996.
Comparison of Eh and H₂ measurements for delineating redox processes in a contaminated aquifer.
Environmental Science and Technology, 30: 3565-3569.

De Bruin, W.P., M.J.J. Kotterman, M.A. Posthumus, G. Schraa en A.J.B. Zehnder, 1992.
Complete biological reductive transformation of tetrachloroethene to ethane.
Applied and Environmental Microbiology, 58 (6): 1996-2000.

De Weerd, K.A., L. Mandelco, R.S. Tanner, C.R. Woese en J.M. Suflita, 1990.
Desulfomonile tiedjei gen. nov. and sp. nov., a novel anaerobic, dehalogenating, sulfate-reducing bacterium.
Arch. Microbiol., 154: 23-30.

Distefano, T.D., J.M. Gossett en S.H. Zinder, 1991.
Reductive dechlorination of high concentrations of tetrachloroethene to ethene by an anaerobic enrichment culture in the absence of methanogenesis.
Applied and Environmental Microbiology, 57 (2287): 2287-2292.

Doelman, P., S.T. Hofstra, H.C. van Liere, H.H.M. Rijnaarts, R. Vreugdenhil, 1998.
Combi-remediation: combined biodegradation of PER and BTEX by engineered mixing of groundwater plumes, Phase 1: State of the Art.
NOBIS-project 97-1-15, IWACO, projectnummer 3355670.

Fuchs, G., M.E.S. Mohamed, U. Altenschmidt, J. Koch, A. Lack, R. Brackmann, C. Lochmeyer en B. Oswal, 1994.

Biochemistry of anaerobic degradation of aromatic compounds. P 513-553.

In: C. Raledge (ed), Biochemistry of microbial degradation, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

Ghiorse, W.C. en J.T. Wilson, 1988.

Microbial ecology of terrestrial subsurface.

Adv. in Appl. Microbiol., 33: 107-172.

Gillham, R.W., M.J.L. Robin en D.J. Miller, 1990a.

A device for in situ determination of geochemical transport parameters 1. Retardation.

Ground Water, 28: 666-672.

Gillham, R.W., R.C. Starr en D.J. Miller, 1990b.

A device for in situ determination of geochemical transport parameters 2. Biochemical reactions.

Ground Water, 28: 858-862.

Grbíc-Galíc, D. en T. Vogel, 1987.

Transformation of toluene and benzene by mixed methanogenic cultures.

Applied and Environmental Microbiology, 53: 254-260.

Johnson, J.J., R.C. Borden en M.A. Barlaz, 1996.

Anaerobic biodegradation of alkylbenzenes and trichloroethylene in aquifer sediment down gradient of a sanitary landfill.

Journal of Contaminant Hydrology, 23 (4): 263-283.

Langenhoff, A.A.M, 1997.

Biotransformation of toluene, benzene and naphthalene under anaerobic conditions.

Ph. Thesis, Landbouwniversiteit Wageningen, ISBN 90-5485-660-2.

Liere, H.C. van, J. Gerritse en H.H.M. Rijnaarts, 1999a.

NOBIS-implementatieproject: Combi-remediatie; Nadere Veldkarakterisatie; 'Diagnosestelling van gecombineerde natuurlijke biologische afbraak van PER/TRI en BTEX'.

NOBIS-project 97-1-15, TNO-MEP-R 99/028, projectnummer 28724.

Liere, H.C. van, J. Gerritse en H.H.M. Rijnaarts, 1999b.

NOBIS-implementatieproject: Combi-remediatie; 'Gecombineerde biologische afbraak van PER en BTEX-laboratoriumexperimenten in multipoortkolommen'.

NOBIS-project 97-1-15, TNO-MEP-R 99/044, projectnummer 28724.

Lovley, D.R., M.J. Baedecker, D.J. Lonergan, I.M. Cozzarelli, E.J.P. Phillips en D.I. Siegel, 1989.

Oxidation of aromatic contaminants coupled to microbial iron reduction.

Nature, 339: 297-299.

Lovley, D.R., J.C. Woodward en F.H. Chapelle, 1995.

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

Nature, 370: 128-131

Mandelbaum, R.T., M.R. Shati en D. Ronen, 1997.

In situ microcosms in aquifer bioremediation studies.

FEMS Microbiology Reviews, 20: 489-502.

- Maymo-Gatell, X., Y.T. Chien, J.M. Gosset en S.H. Zinder, 1997.
Isolation of a bacterium that reductively dechlorinates tetrachloroethene to ethene.
Science, 276: 1568-1571.
- Nielsen, P.H., T.H. Christensen, H. Albrechtsen en R.W. Gillham, 1996a.
Performance of the in situ microcosm technique for measuring the degradation of organic chemicals in aquifers.
Ground Water Monitoring Remediation, 130-140.
- Nielsen, P.H., P.L. Bjerg, P. Nielsen, P. Smith en T.H. Christensen, 1996b.
In situ and laboratory determined first-order constants of specific organic compounds in an aerobic aquifer.
Environmental Science and Technology, 30: 31-37.
- Nipshagen, A.A.M. et al., 1996.
Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107 - Fase 1: Deelresultaat 1: State of the art en toetsing projectplan.
CUR/NOBIS-rapport 95-1-43, CUR/NOBIS, Gouda.
- Nipshagen, A.A.M., P. Doelman, S. Keuning, T.F. Praamstra en H.H.M. Rijnaarts, 1997a.
Afbraak van per- en trichlooretheen onder sequentiële redoxomstandigheden - Fase 1: Deelresultaat 1: State of the art en toetsing projectplan.
CUR/NOBIS-rapport 95-1-41, CUR/NOBIS, Gouda.
- Nipshagen, A.A.M., S. Keuning, J. Brinkman, H.H.M. Rijnaarts en M.A. van Aalst-van Leeuwen, 1997b.
Afbraak van per- en trichlooretheen onder sequentiële redoxomstandigheden - Fase 1: Deelresultaat 2-6: Veldkarakterisatie en laboratoriumexperimenten.
CUR/NOBIS-rapport 95-1-41, CUR/NOBIS, Gouda.
- Patterson, B.M., F. Pribac, C. Barber, G.B. Davis en R. Gibbs, 1993.
Biotransformation of selected alkylbenzenes and halogenated aliphatic hydrocarbons in methanogenic aquifer material: a microcosm study.
Environmental Science and Technology, 20: 997-1002.
- Praamstra, T.F., 1996.
De praktijk van in situ sanering: Biologische afbraak van gechlloreerde ethenen in grondwater.
Rapport 9933600.132, IWACO B.V.
- Rijnaarts, H.H.M., J.H. de Best, H.C. van Liere en T.N.P. Bosma, 1998.
Intrinsic biodegradation of chlorinated solvents: from thermodynamics to field.
CUR/NOBIS-rapport 96004, CUR/NOBIS, Gouda.
- Robb, J. en E.M. Hayes Martin, 1999.
Natural attenuation of commingled chlorinated PHC plumes at a New England DOD site.
In: Proceedings from the Fifth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium, April 19-22, San Diego, California, USA, Part 1, pp. 247-253, Battelle Press, Columbus, Ohio, USA.

Schippers, B.P.A., T.N.P. Bosma, J.H. van den Berg, C.B.M. te Stroet, H.C. van Liere, L. Schipper en T.F. Praamstra, 1997.

Intrinsieke biodegradatie en bioreactieve schermen bij bodemverontreiniging bij textielreinigingsbedrijven - Fase 1: Probleemdefinitie en inventarisatie.

CUR/NOBIS-rapport 96-2-01, CUR/NOBIS, Gouda.

Sewel, G.W. en S.A. Gibson, 1991.

Stimulation of the reductive dechlorination of tetrachlorobenzene in anaerobic aquifer microcosms by the addition of toluene.

Environmental Science and Technology, 25: 982-984.

Smittenberg, J. en C. van den Brink, 1999.

NOBIS-implementatieproject: Combi-remediatie; 'Deelrapportage modellering'.

NOBIS-project 97-1-15, IWACO, projectnummer 3355670.

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.

Wiedemeier, T.H. et al., 1996a.

Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in groundwater. Draft-Revision 1.

U.S. Air Force Centre for Environmental Excellence, U.S. EPA Symposium on natural attenuation of chlorinated organics in groundwater, Dallas, TX, pp. 35-59.

Wilson, B.H., G.B. Smith en J.F. Rees, 1986.

Biodegradation and retardation of pce and btx compounds in aquifer material from western Australia using large-scale columns.

Journal of Contaminant Hydrology, 14 (3-4): 61-278.

Geraadpleegde literatuur

Chapelle, F.H., D.A. Vroblesky, J.C. Woodward en D.R. Lovley, 1997.

Practical considerations for measuring hydrogen concentrations in groundwater.

Environmental Science and Technology, 31: 2873-2877.

Harkness, M.A., A.A. Bracco, M.J. Brennan Jr., K.A. de Weerd en J.L. Spivack, 1999.

Use of bioaugmentation to stimulate complete reductive dechlorination of trichloroethene in dover soil columns.

Environmental Science and Technology, 33: 1100-1109.

Lee, M.D., J.M. Odom en R.J. Buchanan Jr., 1998.

New perspectives on microbial dehalogenation of chlorinated solvents: insight from the field.

Annu. Rev. Microbiol., 52: 423-52.

Scholz-Muramatsu, H., R. Szewzyk, U. Szewzyk en S. Gaiser, 1990.

Tetrachloroethylene as electron acceptor for the anaerobic degradation of benzoate.

FEMS Microbiology Letters, 66: 81-86.

BIJLAGE A

**TOEPASSINGSMOGELIJKHEDEN VAN DIVERSE MESOCOSMS EN FOTO'S VAN
DE INSTALLATIE VAN MESOCOSM FILTERBUIS-TECHNIEK**

Tabel A1. Toepassingen en bottlenecks van mesocosm technieken.

	ISM	MLS	biosondes (TAUW)	mesocosm pijpjes (IWACO, Bioclear)
toepassingen (gerapporteerd)	<ul style="list-style-type: none"> • retardatiebepaling in het veld • aantonen van biologisch afbraakpotentieel • in het veld vaststellen van biologische afbraaksnelheden van specifieke componenten • aantonen van het effect van verschillende redoxcondities 	<ul style="list-style-type: none"> • constructie van verticale grondwaterconcentratie profielen • vaststelling van het biologische afbraakpotentieel voor een specifiek organisme of culture • vaststelling van specifieke grondwaterstromingsnelheid • vaststelling van het verloop van verontreinigingsconcentraties in de tijd 	<ul style="list-style-type: none"> • monitoring van verontreinigingsconcentraties in grond 	<ul style="list-style-type: none"> • monitoring van verontreinigingsconcentraties in grond • bestuderen van de relatie tussen bodemverontreiniging en grondwaterverontreiniging
toepassingen (toekomstig)		<ul style="list-style-type: none"> • vaststelling van het biologisch afbraakpotentieel met materiaal van de watervoerende laag • vaststelling van biologische afbraaksnelheid • monitoring van redoxparameters • monitoring van microbiologische parameters (zoals het aantal specifieke bacteriën) 	<ul style="list-style-type: none"> • monitoring van redoxparameters • monitoring van microbiologische parameters (zoals het aantal specifieke bacteriën) 	<ul style="list-style-type: none"> • monitoring van redoxparameters • monitoring van microbiologische parameters (zoals het aantal specifieke bacteriën)
ervaring	aanwezig	beperkt	beperkt	alleen ervaring met installatie
gerapporteerde bottlenecks	<ul style="list-style-type: none"> • de gemeten afbraaksnelheid is geen werkelijke in situ afbraaksnelheid • beperkt aantal bemonsteringen mogelijk • bemonstering is moeilijk • een sorptiemodel is nodig voor interpretatie van de metingen 	<ul style="list-style-type: none"> • de processen in de MLS zijn diffusie gelimiteerd 	<ul style="list-style-type: none"> • door de homogenisatie wordt de biologische activiteit vergroot 	<ul style="list-style-type: none"> • vervluchting van verontreiniging bij de homogenisatie
verwachte bottlenecks		<ul style="list-style-type: none"> • mogelijkheid anaërobe monstername? • verstopping van de membranen? 		beperkte grondwaterstroming door de peilbuis en de mesocosm pijpjes vergeleken met de natuurlijke grondwaterstromingsnelheid
verbeteringen mogelijk	ja, door het concept aan te passen	ja		

Foto's van de installatie van Mesocosm Filterbuizen



Foto 1. Het anaërobe monsternamevat, met de cylinder stikstofgas.



Foto 2. De zuigerboor wordt geleegd in het anaërobe monsternamevat.



Foto 3. Homogenisatie.



Foto 4. Het plaatsen van een mesocosm in de filterbuis.

BIJLAGE B

REDOXCLASSIFICATIE VAN CHAPELLE

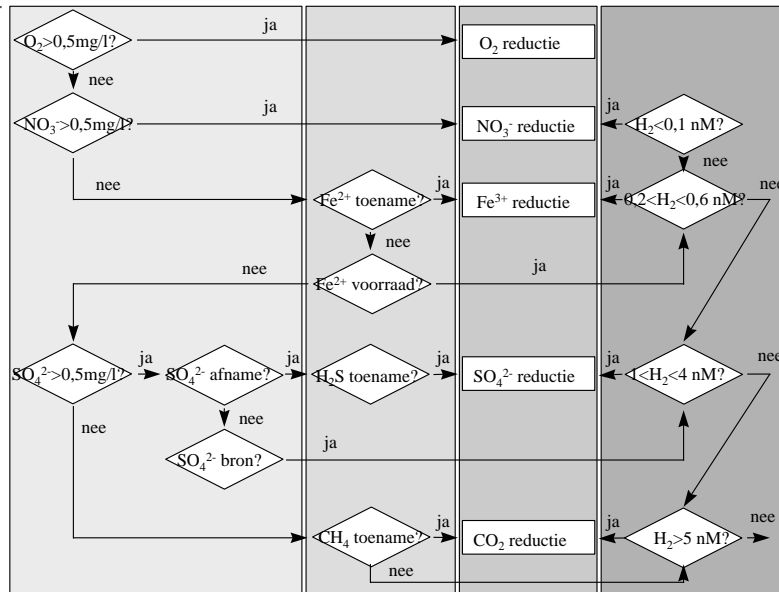


Fig. B1. Redoxclassificatie [Chapelle et al., 1995]; toename betekent dat er in de stromingsrichting een toename wordt gesignaleerd.

BIJLAGE C

OPBOUW VAN KOLOMPROEVEN (INCL. FOTO VAN DE LABORATORIUMOPSTELLING)

De 4 multipoortkolommen zijn gemaakt van niet-zuurstofdoorlatend PVC en hebben een interne diameter van 5 cm, een totale hoogte van 50 cm en een totaal werkvolume van 880 ml (zie tabel C1). De kolommen hebben 7 monsterpunten en een influent- en een effluentpunt die op verschillende afstanden van elkaar zijn gemonteerd (zie fig. C1). De kolommen zijn onder anaërobe omstandigheden met de aangeleverde grond gevuld, waarbij de grond continu is verzadigd met grondwater om de grond te ontgassen en een uniform gepakt systeem te krijgen.

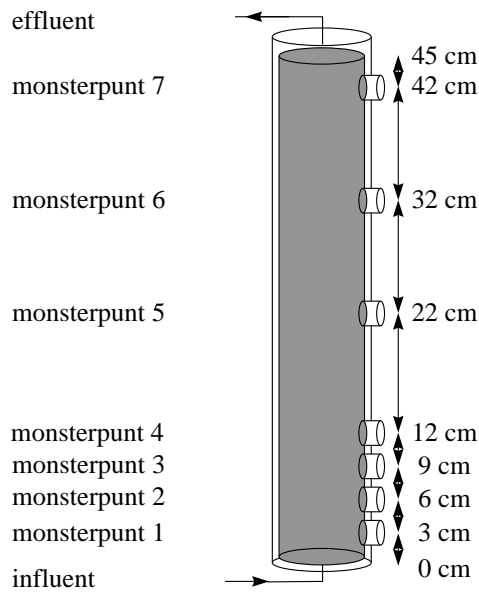


Fig. C1. Schematische opbouw van een multipoortkolom; afstand tussen de monsterpunten is cumulatief uitgezet.

De multipoortkolommen zijn in opwaartse richting doorstroomd. Het influent van de kolommen is anaëroob grondwater wat vooraf 1 nacht met N_2 is gestript om de vluchtige verbindingen kwijt te raken. Gedurende het experiment is het grondwater continu doorborreld met een N_2/CO_2 -mengsel om het anaëroob en op pH 7 te houden. Met behulp van een slangenpomp is het grondwater vanaf het voorraadvat naar de kolom gepompt. Alle leidingen in de opstelling zijn van viton of van roestvrij staal. Vlak voor de kolom zijn PER en/of BTEX met behulp van glazen Hamilton-spuiten, gemonteerd op een spuitenpomp, gedoseerd. De PER- en BTEX-oplossing is gemaakt door in een penicillineflesje, voorzien van een butylteflon septum, PER en BTEX op te lossen in MilliQ-water, wat vooraf geflushed is met stikstof. Tussen het injectiepunt en de ingang van de kolom zijn PER en/of BTEX gemengd met het grondwater met behulp van een mengleidinkje. De ingestelde concentraties van PER en totaal BTEX in het influent van de kolommen zijn respectievelijk 1,5 mg/l (9 μ M) en 0,4 mg/l (benzeen:tolueen:ethylbenzeen:xyleen, 0,1:0,1:0,1:0,1 mg/l). De temperatuur in de ruimte is 20 °C en de kolommen staan in het donker.

Een samenvatting van de experimentele gegevens is vermeld in tabel C1.

Tabel C1. Experimentele gegevens van de kolomexperimenten.

parameter	waarde	eenheid
totaal werkvolume kolom (diameter = 5 cm, hoogte = 45 cm)	880	ml
debiet cassetteslangenpomp (= grondwater)	13	ml/uur
berekende verblijftijd (aanname porositeit = 0,3)	20	uur
berekende stroomsnelheid	2,2	cm/uur
debiet spuitenpomp (= PER- en BTEX-oplossing)	200	µl/uur
verdunningsfactor (slangenpomp)	66,7	-
spuitconcentratie PER	100	mg/l
infusenconcentratie PER	1,5	mg/l
	9	µM
spuitconcentratie ΣBTEX	26,7	mg/l
infusenconcentratie ΣBTEX	0,4	mg/l
	4	µM

Uitvoering

Twee multipoortkolommen bevatten grondmateriaal dat afkomstig is van de locaties van de peilbuizen 907 en 135 (zie tabel C2). Beide peilbuizen liggen in de CKW-verontreinigingsvlek. Aan het grondwaterinfluent van kolom 1 is PER gedoseerd en aan het grondwaterinfluent van kolom 2 PER en BTEX. Twee andere multipoortkolommen bevatten grondmateriaal dat afkomstig is uit de peilbuizen 902-1 en 903. Beide peilbuizen liggen in de gecombineerde CKW- en BTEX-verontreinigingsvlek. Aan het grondwaterinfluent van kolom 3 is PER gedoseerd en aan het grondwaterinfluent van kolom 4 PER en BTEX (zie tabel C2).

Tabel C2. Overzicht van de uitvoering van multipoortkolomexperimenten.

kolomnummer	1	2	3	4
herkomst van het bodemmateriaal	peilbuis 907 (² / ₃ deel) 135 (¹ / ₃ deel)	peilbuis 907 (² / ₃ deel) 135 (¹ / ₃ deel)	peilbuis 902-1 (² / ₃ deel) 903 (¹ / ₃ deel)	peilbuis 902-1 (² / ₃ deel) 903 (¹ / ₃ deel)
verontreining in grondwater	CKW	CKW	CKW + BTEX	CKW + BTEX
toevoeging aan grondwaterInfluent	PER	PER + BTEX	PER	PER + BTEX

In figuur C2 is een schematisch overzicht van de experimentele opstelling weergegeven (zie ook foto 5).

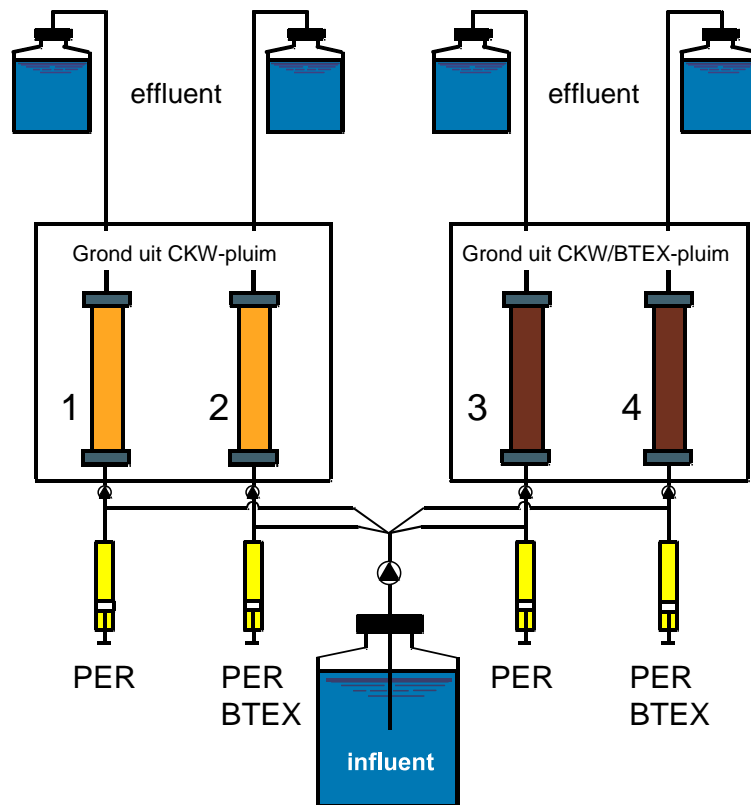


Fig. C2. Schematische weergave van de experimentele opstelling.

Het influent en effluent van de kolommen is gedurende een periode van 13 weken 2 wekelijks bemonsterd en geanalyseerd op PER, TRI, *cis*, VC, etheen en ethaan. Na 17 weken en na 23 weken zijn profielen van de 4 kolommen doorgemeten. Hiervoor zijn de monsterpunten op de kolom op PER, TRI, *cis*, VC, etheen en ethaan en BTEX geanalyseerd. Afhankelijk van de te meten verbinding is een hoeveelheid grondwater met behulp van een glazen spuit uit de kolom bemonsterd. Alle monsterpunten zijn in enkelvoud bemonsterd. De PER-, TRI-, *cis*- en BTEX-monsters zijn direct aan vials gedoseerd voor de headspace gaschromatograafanalyse. De VC-, etheen- en ethaanmonsters zijn direct op de 'purge and trap' gaschromatograaf gedoseerd.

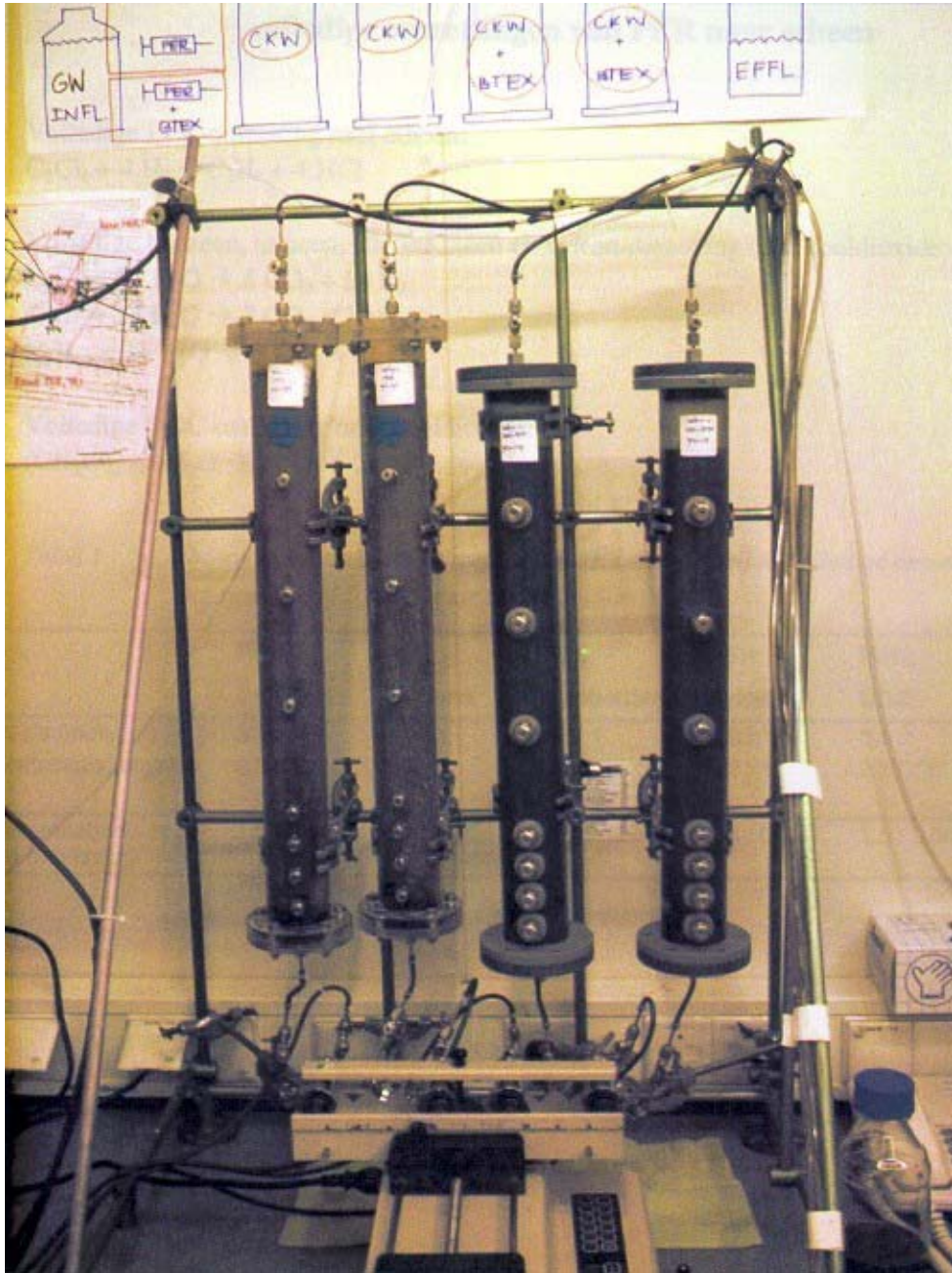


Foto 5. Kolomopstelling; van links naar rechts: kolom 1, 2, 3 en 4.

BIJLAGE D

FIGUREN D1 EN D2: UITWERKING VAN HET SANERINGSONTWERP