

NOBIS 96-2-04
DEFINITIESTUDIE BIOTECHNOLOGISCHE
SANERING VOORMALIGE GASFABRIEKS-
TERREINEN

Eindrapport

dr.ir. P. Doelman (IWACO B.V.)
ir. A. Groenewolt (IWACO B.V.)
ir. J.A.N.M. Heersche (NV Hanze Milieu)
ing. I.V. van der Heide (NV Hanze Milieu)
drs. S. Keuning (Bioclear B.V.)
ir. D. Riedstra (BION Overijssel B.V.)

juni 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, "©"Definitiestudie biotechnologische sanering voormalige gasfabrieksterreinen - Eindrapport", juni 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, "©"Feasibility study bioremediation of former manufactured gas plants - Final report", June 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

Definitiestudie biotechnologische sanering
voormalige gasfabrieksterreinen

CUR/NOBIS rapportnummer

96-2-04

Eindrapport

Project rapportnummer

96-2-04

Auteur(s)

dr.ir. P. Doelman
ir. A. Groenewolt
ir. J.A.N.M. Heersche
ing. I.V. van der Heide
drs. S. Keuning
ir. D. Riedstra

Aantal bladzijden

Rapport: 106
Bijlagen: 60

Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)

Bioclear B.V. (drs. S. Keuning, 050-5718455)
BION Overijssel B.V. (ir. D. Riedstra, 0546-577919)
NV EDON (drs.ing. M. Geersing, 038-4554127)
Provincie Groningen (ing. G.C. Koeling, 050-3164355)
NV Hanze Milieu (ir. J.A.N.M. Heersche, 0546-577919)
IWACO B.V. (drs. A.A.M. Nipshagen, 050-5214247)

Uitgever

CUR/NOBIS, Gouda

Samenvatting

Een definitiestudie is uitgevoerd naar de potentie en de plaats van biotechnologische technieken bij de sanering van voormalige gasfabrieksterreinen (GFT).

In het eerste deel zijn de resultaten weergegeven van de literatuurstudie en recente onderzoeken elders. Hoewel er veel onderzoek is gedaan naar aërobe afbraak van individuele componenten, is er weinig bekend over de (anaërobe) afbraak van GFT-cocktails. Aanvullend afbreekbaarheidsonderzoek is uitgevoerd met grond afkomstig van drie gasfabrieksterreinen. Ondanks de aanwezigheid van voldoende PAK-, cyanide- en olieafbrekers is er geen significante afname in de concentratie van de betreffende componenten waargenomen.

Het tweede deel gaat in op de randvoorwaarden die een marktconform ontwikkelingsplan stelt aan de toepassing van biotechnologische saneringstechnieken. Dit heeft geleid tot de ontwikkeling van een methodiek waarbij ontwikkelings- en saneringsscenario's op elkaar worden afgestemd om tot een integrale aanpak te komen.

Trefwoorden**Gecontroleerde termen:**

bodemverontreiniging, cyanide,
gasfabrieken, PAK

Vrije trefwoorden:

biologische reiniging, cocktails,
Fentons reagens, ontwikkelings-
potentie, plan van aanpak

Titel project

Definitiestudie biotechnologische sanering
voormalige gasfabrieksterreinen

Projectleiding

NV Hanze Milieu
(ir. J.A.N.M. Heersche, 0546-577919)

Dit rapport is verkrijgbaar bij:

CUR/NOBIS, Postbus 420, 2800 AK Gouda

Report title
Feasibility study bioremediation of
former manufactured gas plants

CUR/NOBIS report number
96-2-04

Final report

Project report number
96-2-04

Author(s)
dr.ir. P. Doelman
ir. A. Groenewolt
ir. J.A.N.M. Heersche
ing. I.V. van der Heide
drs. S. Keuning
ir. D. Riedstra

Number of pages
Report: 106
Appendices: 60

Executive organisation(s) (Consortium)
Bioclear B.V. (drs. S. Keuning, 050-5718455)
BION Overijssel B.V. (ir. D. Riedstra, 0546-577919)
NV EDON (drs.ing. M. Geersing, 038-4554127)
Provincie Groningen (ing. G.C. Koeling, 050-3164355)
NV Hanze Milieu (ir. J.A.N.M. Heersche, 0546-577919)
IWACO B.V. (drs. A.A.M. Nipshagen, 050-5214247)

Publisher
CUR/NOBIS, Gouda

Abstract

A study has been performed to determine the feasibility of bioremediation techniques on contaminated soil and groundwater at former manufactured gas plants (MGP).

In the first part the results of an extensive literature search and interviews with many research groups world-wide are given. Although much research is done on aerobic degradation of individual compounds little experience was reported on the (anaerobic) degradation of MGP cocktails. Therefore several aerobic and anaerobic batch experiments have been performed with low and highly (cocktail) contaminated soils from three different MGP in the Netherlands. In spite of the presence of sufficient PAH, cyanides and mineral oil degrading bacteria no significant decrease in concentration levels were determined.

In the second part a general methodology is presented how to deal with the different authorities (local, province) and companies (energy/insurance companies, investors, developers etc.) which ensures an optimal fit between the (bio)remediation and development activities on former manufactured gas plants.

Keywords

Controlled terms:
contaminated soil, cyanide,
development
manufactured gas plants, PAH

Uncontrolled terms:
bioremediation, cocktails,
methodology, Fenton's Reagent

Project title
Feasibility study bioremediation of
former manufactured gas plants

Projectmanagement
NV Hanze Milieu
(ir. J.A.N.M. Heersche, 0546-577919)

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

VOORWOORD

Voor u ligt het rapport waarin de resultaten worden gepresenteerd van het NOBIS-project 'Definitiestudie biotechnologische sanering voormalige gasfabrieksterreinen'.

Het rapport bestaat uit twee delen, die achter elkaar zijn geplaatst. Een algemene inleiding is gegeven in hoofdstuk 1. Deel I (hoofdstuk 2 t/m 6) gaat in op de potentie van biotechnologische saneringstechnieken ten behoeve van gasfabrieksterreinen. Deel II (hoofdstuk 7 t/m 12) gaat in op de randvoorwaarden die nodig zijn voor een afstemming tussen sanering en ontwikkeling.

Dit NOBIS-project is mede mogelijk gemaakt door de inzet van het consortium dat bestaat uit Bioclear B.V., BION Overijssel B.V., NV EDON, Provincie Groningen, NV Hanze Milieu en IWACO B.V. Het consortium wil graag zijn dank uitspreken voor de actieve bijdrage van de geïnterviewden en de deelnemers aan de op 9 oktober 1998 gehouden workshop.

juni 1999

INHOUD

		SAMENVATTING	vii
		SUMMARY	xv
DEEL I			
Hoofdstuk	1	INLEIDING	1
	1.1	Achtergrond en doel van de studie	1
	1.2	Uitgevoerde werkzaamheden	1
	1.3	Leeswijzer	2
Hoofdstuk	2	TYPISCHE VERONTREINIGINGEN OP GASFABRIEKSTERREINEN	3
	2.1	Overzicht van aangetroffen verontreinigingen	3
	2.2	Karakteristieke eigenschappen van GFT-componenten	6
Hoofdstuk	3	BIOLOGISCHE AFBREEKBAARHEID	9
	3.1	Cyanide	9
	3.1.1	Algemeen voorkomen	9
	3.1.2	Omzettingen van cyanide	10
	3.1.3	Toxiciteit van cyaniden	11
	3.2	MAK en PAK	11
	3.2.1	MAK	11
	3.2.2	PAK	13
	3.3	Overige creosootverbindingen	17
	3.3.1	Inleiding	17
	3.3.2	Fenolen	17
	3.3.3	NSO-verbindingen	18
	3.4	Rol van zware metalen	22
	3.4.1	Zware metalen en aërobe mineralisatieprocessen	22
	3.4.2	Zware metalen en aërobe zuiveringsprocessen	23
	3.4.3	Conclusie	23
Hoofdstuk	4	FYSISCHE EN CHEMISCHE BEHANDELINGSMOGELIJKHEDEN	25
	4.1	Inleiding	25
	4.2	Desorptie-verhogende middelen	25
	4.3	Organische oplosmiddelen	26
	4.4	Surfactants/biosurfactants	27
	4.5	Voorkraken door straling of oxidantia	29
	4.6	Enten met specifieke micro-organismen	30
	4.7	(Andere) conventionele technieken	31
Hoofdstuk	5	ERVARING MET DE REINIGING VAN VERONTREINIGINGEN OP GASFABRIEKSTERREINEN	35
	5.1	Literatuuronderzoek	36
	5.1.1	Onderzoek op laboratoriumschaal	36
	5.1.2	In situ biorestauratie: pilot- en praktijkschaal	38
	5.1.3	Ex situ biorestauratie: pilot- en praktijkschaal	39

	5.2	Combinaties van biologische en fysisch/chemische technieken	40
	5.3	Telefonische interviews	43
	5.4	Samenvatting van ervaringen	47
Hoofdstuk	6	NAAR EEN SANERINGSSTRATEGIE	49
	6.1	Indeling in deelproblemen	49
	6.1.1	Indeling op basis van ontstaansgeschiedenis	49
	6.1.2	Indeling naar wijze van voorkomen	51
	6.2	Ontwikkelingspotenties	53
	6.3	Potenties van reinigingstechnieken	54
	6.3.1	Potenties van conventionele technieken	54
	6.3.2	Potenties van biotechnologische technieken	55
	6.4	Aanvullend afbreekbaarheidsonderzoek	55
	6.4.1	Kennisleemte en doel van aanvullend onderzoek	55
	6.4.2	Resultaten van aanvullend onderzoek	56
	6.4.3	Slotconclusies	57
	6.5	Suggesties voor saneringsscenario's	57
	6.5.1	Inleiding	57
	6.5.2	Terreinen met een hoge ontwikkelingspotentie	58
	6.5.3	Terreinen met een lagere ontwikkelingspotentie	59
DEEL II			
Hoofdstuk	7	MAATSCHAPPELIJKE RANDVOORWAARDEN	61
Hoofdstuk	8	ACTOREN	63
Hoofdstuk	9	BELEID EN VERNIEUWING	69
Hoofdstuk	10	LERING UIT ERVARINGEN: CIBOGA	73
	10.1	Saneringsonderzoeken	73
	10.2	Ruimtelijke planontwikkeling	74
	10.3	Integrale aanpak van bodemsanering en ruimtelijke ontwikkeling	75
Hoofdstuk	11	GASFABRIEKSTERREINEN NOORD-NEDERLAND; AANZET TOT PROGRAMMERING	77
	11.1	Inleiding	77
	11.2	Uitgangspunten voor clustering	77
	11.3	Milieu-urgentie	78
	11.4	Maatschappelijke urgentie	80
	11.5	Ontwikkelingspotenties	81
	11.6	Conclusie en aanpak	82
Hoofdstuk	12	SYSTEMATISCHE AANPAK	87
	12.1	Stappenplan	87
	12.2	Integrale terreinanalyse	88
		LITERATUUR	91

Bijlage	A	OMZETTING EN AFBRAAK VAN CYANIDE
Bijlage	B	AFBRAAK VAN MAK EN PAK
Bijlage	C	AFBRAAK VAN FENOL
Bijlage	D	EX SITU SANERING (LANDFARM)
Bijlage	E	IN SITU SANERING
Bijlage	F	BIOLOGISCHE GRONDWATERREINIGING
Bijlage	G	AFBREEKBAARHEIDSTESTS MET GROND AFKOMSTIG VAN VOORMALIGE GASFABRIEKSTERREINEN OUDE PEKELA EN CIBOGA - BATCHPROEVEN BIOCLEAR
Bijlage	H	AFBREEKBAARHEIDSTESTS MET GROND AFKOMSTIG VAN VOORMALIGE GASFABRIEKSTERREINEN OUDE PEKELA EN STADSKANAAL - TERRARIUMPROEVEN BION OVERIJSEL
Bijlage	I	SAMENVATTING VAN DE SYSTEMATIEK VAN DE WBB- TIJDSTIPBEPALING

SAMENVATTING

Definitiestudie biotechnologische sanering voormalige gasfabrieksterreinen

In het kader van Nederlands Onderzoeksprogramma Biotechnologische In-situ Sanering (NOBIS) is een definitiestudie uitgevoerd naar de potentie en de plaats van biotechnologische technieken bij de sanering van voormalige gasfabrieksterreinen. Daarbij gaat het enerzijds om een technische benadering ten aanzien van de saneringsmogelijkheden en anderzijds om het ontwikkelen van een methodiek op hoofdlijnen voor de totale aanpak van de betreffende terreinen.

In deel I zijn de resultaten weergegeven van de literatuurstudie en recente onderzoeken elders. Vragen die daarbij aan de orde zijn gekomen zijn welke stoffen op gasfabrieksterreinen worden aangetroffen, in welke vorm deze voorkomen, welke behandelingstechnieken voorhanden zijn en welke ervaring er is met betrekking tot de reiniging van gasfabrieksterreinen. Op basis van de geconstateerde leemten in kennis zijn praktijkproeven gedefinieerd en uitgevoerd. De resultaten worden besproken en een gedetailleerd technisch rapport is opgenomen in bijlage G en H.

Deel II gaat in op de randvoorwaarden die een marktconform ontwikkelingsplan stelt aan de toepassing van de biotechnologie voor de sanering. Dit heeft geleid tot de ontwikkeling van een methodiek waarbij ontwikkelings- en saneringsscenario's op elkaar worden afgestemd om tot een integrale aanpak te komen.

DEEL I

Type verontreinigingen

Gasfabrieksterreinen kunnen een verscheidenheid van duizenden verontreinigingscomponenten bevatten, die zeer heterogeen verspreid en tot op een diepte van vele meters voorkomen. Qua chemische structuur kunnen de verontreinigingen in drie groepen worden ingedeeld:

- Creosootverbindingen: zoals enkelvoudige aromatische koolwaterstoffen (MAK, waaronder BTEX: benzeen, toluen, ethylbenzeen en xylene), polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK), fenolen en heterocyclische NSO-componenten.
- Cyaniden: zowel vrije (oplosbare) cyaniden, complexe cyaniden, organische cyaniden en thiocyanaat.
- Zware metalen.

De verontreinigingen - van origine van natuurlijke aard (kolen en olie) - zijn, met uitzondering van complexe cyaniden en zware metalen, in principe alle microbiologisch afbreekbaar. De meesten onder aërobe omstandigheden en vele tevens onder anaërobe omstandigheden. Dat sinds het stoppen van de activiteiten op de gasfabrieksterreinen (circa 1970) de gronden nog steeds zijn verontreinigd, is het gevolg van het geringe beschikbaar zijn van de verontreinigingen voor microbiologische afbraak en het heersen van ongeschikte milieuomstandigheden. Teerlagen, PAK-sintels en complexe cyaniden, zoals Berlijns Blauw, hebben een geringe oplosbaarheid en verdwijnen maar zeer langzaam doordat slechts de in water opgeloste fractie biologisch afbreekt.

Indeling in representatieve deelproblemen

Het oorspronkelijke uitgangspunt om iedere locatie op grond van de ontstaansgeschiedenis in representatieve deelproblemen te vangen, blijkt door onder andere de volgende oorzaken niet haalbaar:

- ten eerste is het moeilijk een koppeling te leggen tussen verontreinigingskenmerken en historische informatie, omdat deze informatie vaak niet te achterhalen is;
- deelproblemen overlappen elkaar vaak, waardoor de aangetroffen verontreiniging niet volledig aan een activiteit of periode is toe te schrijven;
- bodemonderzoeken zijn vaak vanwege beperkte financiële middelen globaal opgezet en - met name oudere onderzoeken - vaak incompleet (niet alle stofgroepen, zoals fenolen, zijn meegenomen);
- ook (vooral) de zeer heterogene bodemopbouw alsmede de verontreinigingssituatie met sterk wisselende concentraties en samenstelling van de verontreinigingen op relatief korte afstand maken de bovenstaande indeling tenslotte onmogelijk.

Een indeling naar de wijze van vóórkomen van de verontreinigingen blijkt daarentegen wel perspectief te bieden. Met deze insteek, waarbij op basis van de verschijningsvorm, mobiliteit en uitdamping de verontreiniging in een drietal categorieën wordt ingedeeld, wordt direct vastgelegd wat de mogelijkheden zijn voor in situ dan wel ex situ sanering. Bovendien wordt overeenkomstig onderscheid gemaakt in verontreinigingskenmerken van de bodem in het kader van de discussie over de beleidsvernieuwing op het gebied van bodemsanering.

Vaste verontreiniging in de grond (tot diepte 3 m-mv)

Het betreft hier vooral PAK en cyanide. Met betrekking tot deze verontreiniging moet worden opgemerkt dat de cyanide gemiddeld voor circa 90 % uit gecomplexeerde cyanide bestaat en voor slechts 10 % uit vrije cyanide en thiocynaat. De PAK is immobiel, deels in de vorm van sintels aanwezig en heeft daardoor een beperkte biologische beschikbaarheid.

In de drijf laag aanwezige verontreinigingen (zowel mobiel als immobiel)

Het betreft vooral enkelvoudige aromatische koolwaterstoffen (BTEX: benzeen, toluen, ethylbenzeen en xylenen), PAK of een cocktail van beide. De drijf lagen vormen een smeer laag rondom de fluctuerende grondwaterspiegel. De drijf laag als puur product fase vertoont op zich een weinig mobiel karakter, maar vormt de bron van het verspreidingsgedrag van de mobiele verontreinigingen.

Mobiele grondwater-gerelateerde verontreinigingen

Verspreiding van naftaleen, fenol, BTEX en cyanide tot op honderden meters van het terrein via diep en ondiep grondwater.

Bij de drie bovengenoemde verontreinigingsbeelden kan tenslotte nog onderscheid worden gemaakt in verontreiniging door een individuele component of door een cocktailverontreiniging. Aldus ontstaan zes categorieën.

Ervaring met reiniging van gasfabrieksterreinen

Op basis van de literatuurinventarisatie en de gesprekken met de deskundigen zijn de volgende conclusies getrokken:

- Het meeste onderzoek met betrekking tot gasfabrieksterreinen is gericht geweest op de aërobe afbraak van lagere PAK. Daarnaast worden BTEX als belangrijke verontreinigingen gezien. Minder aandacht wordt besteed aan cyaniden, fenolen en heterocyclische NSO-houdende verbindingen.
- Het overgrote deel van de in de grond aanwezige cyaniden ligt vast in de vorm van complexen. Om biologische sanering mogelijk te maken is een fysisch/chemische voorbehande-

ling noodzakelijk. Directe biologische sanering van in het grondwater aanwezige vrije cyaniden is in principe wel mogelijk.

- De mogelijkheden van anaërobe afbraak zijn voor gasfabrieksterreinen weinig onderzocht, omdat de anaërobe afbraak van met name PAK niet of zeer langzaam verloopt.
- Er is weinig informatie over de wisselwerking tussen bepaalde verontreinigingen; bijvoorbeeld de invloed van hoge concentraties zware metalen en cyaniden op de afbraak van organische verontreinigingen en het optreden van cometabolische processen.
- Bovengrondse biologische reiniging van met PAK, cyaniden, fenolen en BTEX verontreinigd grondwater is in principe bewezen op praktijkschaal.
- Biologische sanering van grond en grondwater kan succesvol zijn in geval de sanering zich richt op de verwijdering van de meest mobiele en biologisch beschikbare verontreinigingen, die volgens de meeste deskundigen ook de grootste ecologische risico's inhouden. In situ of ex situ biologische sanering (landfarming) van met PAK verontreinigde grond van gasfabrieksterreinen is een langdurig proces. Volledige verwijdering van alle in de bodem aanwezige PAK is niet mogelijk, omdat maar een beperkt deel biologisch beschikbaar is. De biologisch beschikbare fractie PAK kan in een in situ of ex situ proces gedurende enkele jaren echter wel vrijwel volledig worden verwijderd.

Fysisch/chemische behandelingstechnieken

Uit de bovenstaande ervaring blijkt dat een tweetal veelvuldig op voormalige gasfabrieksterreinen aangetroffen verontreinigingstypen, te weten PAK en complexe cyaniden, door geringe beschikbaarheid slechts langzaam worden afgebroken. Een mogelijke versnelling van biotechnologische saneringstechnieken ligt dan ook in het beschikbaar maken van genoemde stoffen.

Bij het literatuuronderzoek is van een aantal fysisch/chemische behandelingsmogelijkheden nagegaan hoe kansrijk ze zijn ten aanzien van de problematiek van de gasfabrieksterreinen (in combinatie met biologische technieken):

- desorptie-verhogende middelen;
- organische oplosmiddelen;
- (bio)surfactants;
- voorkraken met behulp van straling en/of oxidantia;
- extra micro-organismen.

Gebleken is dat er weinig bekend is over het effect van fysisch/chemische voorbehandelingen van verontreinigde grond afkomstig van voormalige gasfabrieksterreinen. In de literatuur wordt het chemisch oxideren (voorkraken) met Fentons reagens of ozon wel vaak genoemd als zijnde kansrijk om 'zware' moeilijk beschikbare verontreiniging aan te pakken (maar niet beproefd).

Aanvullend afbreekbaarheidsonderzoek

Uit de literatuurstudie blijkt dat, hoewel over de biologische afbraak van de afzonderlijke verontreinigingen die op gasfabrieksterreinen voorkomen, veel bekend is, juist kennis ontbreekt over de biologische afbraak van cocktails van verbindingen, zoals die op voormalige gasfabriekslocaties voorkomen (hoofdzakelijk fenolen, naftaleen, BTEX en vrije cyaniden als mobiele verontreinigingen en met name PAK en complexe cyaniden als immobiele verontreinigingen).

Verder heeft het onderzoek, zoals in de literatuur bekend, zich tot dusver bovendien voornamelijk gericht op aërobe afbraak van enkelvoudige (groepen van) verbindingen. Over de anaërobe afbraak van de verontreinigingen, zoals die voorkomen op gasfabrieksterreinen, is veel minder bekend.

Niet of nauwelijks bekend is of afbraak van cyanide kan worden gestimuleerd door het toevoegen van nutriënten, of door het creëren van stikstoflimitaties (door een tekort aan stikstof zou de afbraak van cyanide als potentiële stikstofbron kunnen worden bevorderd).

Tot slot is in de literatuur weinig bekend over het effect van chemische voorbehandelingen van de verontreinigde grond, zoals het chemisch oxideren (voorkraken) met Fentons reagens (een mengsel van waterstofperoxide en ijzersulfaat) of ozon. Wel wordt vaak genoemd dat dit chemisch voorkraken perspectief biedt om 'zware' en moeilijk beschikbare verontreinigingen, zoals PAK, aan te pakken.

Het doel van het aanvullende afbreekbaarheidsonderzoek, dat in het kader van deze studie is uitgevoerd met verontreinigde grond van de voormalige gasfabriekslocaties Oude Pekela, Ciboga en Stadskanaal, is om meer inzicht te krijgen in:

- de aërobe en anaërobe biologische afbreekbaarheid van cocktails van verontreinigingen, zoals die voorkomen op gasfabrieksterreinen;
- de mogelijkheden om de biologische behandelbaarheid te verbeteren en te stimuleren door het toevoegen van extra koolstofbronnen en het creëren van stikstoflimitaties;
- het effect van een chemische oxidatieve voorbehandeling van de verontreinigde grond, voorafgaand aan een biologische behandeling.

De belangrijkste resultaten uit het aanvullende onderzoek worden hier kort besproken.

Afbraak van cocktails

Biologische afbraak van de cocktails van verontreinigingen in gasfabrieksgrond, die met name bestaan uit PAK en complexe cyaniden, is onder zowel aërobe als anaërobe condities op zijn best een zeer traag proces. Ondanks dat er bacteriën, die PAK, cyanide en minerale olie afbreken, in significante hoeveelheden aanwezig blijken te zijn, levert stimulatie van de biologische afbraakprocessen door het optimaliseren van de afbraakcondities geen significant meetbare versnelling van de afbraak op. Het probleem bij een eventuele optimalisatie in de praktijk is bovendien dat de grond met pH-waarden tussen 1 en 4 zeer zuur is en dat voor buffering tot een neutrale pH grote hoeveelheden loog nodig zijn (meer dan 20 gulden loog per ton grond). Wel is vergaande afname van cyaniden geconstateerd. Dit wordt waarschijnlijk met name veroorzaakt doordat cyaniden bij lage pH-waarden chemisch instabiel zijn en uiteenvallen.

Stimulering van de afbraak van cyanide door het doseren van extra koolstofbron

Dosering van een gemakkelijk afbreekbare koolstofbron aan de grond vergroot de stikstofbehoefte voor biologische afbraak in de bodem. In potentie kan cyanide als een stikstofbron dienen. Een verhoging van de stikstofbehoefte zou daarom de afbraak van cyaniden kunnen bevorderen. Ondanks dat dosering van glucose heeft geleid tot een verhoogde microbiële activiteit alsmede tot mineralisatie van glucose heeft dit geen meetbare effecten op de cyanideconcentraties. Wel interessant is de waarneming dat het microbiële ecosysteem ondanks de sterke verontreinigings-situatie in staat is tot sterk verhoogde biologische activiteit.

Chemische voorbehandeling

Voorkraken van de verontreiniging door een chemische behandeling met het agressieve, sterk oxiderende Fentons reagens heeft geen noemenswaardig effect op de aanwezige verontreinigingsgehalten, noch op de daarop volgende biologische afbraak van de verontreiniging. De chemische voorbehandeling is uitgevoerd met een 'normale' en met een tienmaal hogere dosering. In beide gevallen heeft dit, ondanks visueel waarneembare heftige chemische reacties (roken en bruisen), niet geleid tot extra afbraak of afname van de gehalten aan PAK, minerale olie en cyanide. Het aantal bacteriën is door de behandeling met gemiddeld een factor 10 afgenomen. Dit aantal heeft zich na verloop van tijd weer hersteld tot het oude of een hoger niveau. In de

afbraaktests, die zijn ingezet na de behandeling, is geen significant betere afbraak opgetreden op dan in de batches die niet zijn voorbehandeld. Bij BION, waar eveneens grond van Oude Pekela en een ander gasfabrieksterrein (Stadskanaal) is voorbehandeld met Fentons reagens en daarna biologisch behandeld, zijn vergelijkbare resultaten verkregen. Het toepassen van hogere doseringen Fentons reagens is niet realistisch. Toepassing van de in de experimenten gebruikte dosering betekent al dat per ton grond ruim 100 kg Fentons reagens zou moeten worden gebruikt!

Conclusies van het afbreekbaarheidsonderzoek

Op grond van het aanvullende onderzoek kan worden geconcludeerd dat biologische in situ behandeling van de kernverontreinigingen op gasfabrieksterreinen geen perspectieven biedt. Ook niet als dit wordt gecombineerd met intensieve stimuleringsmaatregelen of chemische voorkraakstappen. Het lijkt niet zinvol om onderzoek in deze richting nog verder te stimuleren. Wat wel zinvol lijkt is om meer inzicht te vergaren in de ecotoxische effecten van verontreinigde gasfabrieksgrond en in de samenstelling en de ontwikkeling van het bodemecosysteem om zodoende in combinatie met de chemische karakterisering tot een genuanceerdere afweging van de milieu-urgentie te kunnen komen.

Voor de mobiele pluimverontreinigingen op en rond gasfabriekslocaties worden biologische in situ methoden daarentegen beschouwd als perspectiefrijke technieken om te komen tot een kosteneffectieve beheersing en/of verwijdering van de pluimverontreiniging. Hierbij kan worden gedacht aan natuurlijke afbraak, eventueel aangevuld met in situ stimuleringsmaatregelen, of het gebruik van biologisch geactiveerde bodemzones (bioschermen). Nadere pluim- en proceskarakterisaties door monitoring op praktijklocaties (vergelijkbaar met het monitoringsonderzoek op stortplaatsen) moeten hierin meer inzicht gaan geven.

Naar aanleiding van de resultaten van het afbreekbaarheidsonderzoek is in tabel 1 een globaal overzicht gegeven van de potentie van de biotechnologische saneringstechnieken per deelprobleem. Aangezien het tijdsaspect bij de keuze van deze saneringstechnieken een zeer prominente rol speelt, is een onderverdeling gemaakt naar de - op grond van maatschappelijke factoren bepaalde - voor de sanering beschikbare tijdsruimte.

Tabel 1. Overzicht van de potentie van biotechnologische saneringstechnieken.

voorkomen van de verontreiniging	saneringsduur < 5 jaar			saneringsduur > 5 jaar		
	in situ passief	in situ actief	ex situ	in situ passief	in situ actief	ex situ
1. vaste stof, cocktail (PAK/CN)	-	-	+/-	-	-	+/-
2. vaste stof, individueel (PAK of CN)	-	-	+/-	-	-	+
3. drijf laag, cocktail (BTEX/PAK)	-	-	n.v.t.	-	-	n.v.t.
4. drijf laag, individueel (BTEX of PAK)	-	-	n.v.t.	-	-	n.v.t.
5. geadsorbeerd/opgelost, cocktail (CN/BTEX/naftaleen)	-	+/-	n.v.t.	+/- tot +	+	n.v.t.
6. geadsorbeerd/opgelost, individueel (CN, BTEX of naftaleen)	-	+/-	n.v.t.	+/- tot ++	+ tot ++	n.v.t.

DEEL II

Methodiek

Om tot een methodiek voor het ontwikkelen van een integraal plan van aanpak voor de sanering van een verontreinigd gasfabrieksterrein te komen, moeten naast de technologische (zie tabel 1) tevens de maatschappelijke randvoorwaarden worden geïnventariseerd die hierop van invloed zijn. Deze zijn van belang bij de vraag of, op welke wijze en met welk beoogd resultaat zal worden gesaneerd. Enkele belangrijke aspecten zijn eigendomssituaties, (ruimtelijk) beleid en economische potenties van het terrein. Van cruciaal belang bij het inschatten van de mogelijkheden tot toepassing van biologische reinigingstechnieken is de factor tijd.

De volgende actoren kunnen bij integrale ontwikkeling van een terrein betrokken zijn:

- Rijk.
- Provincie.
- Gemeente.
- Energiebedrijf.
- Particuliere eigenaars en gebruikers (bedrijven en bewoners).
- Buurtbewoners, aangrenzende bedrijven.
- Ontwikkelaars, beleggers, verzekeraars.
- Toekomstige gebruikers.
- Milieubeweging.
- Onderzoeksbureaus.

Het door de overheid gevoerde beleid ten aanzien van bodemsanering stelt ook belangrijke randvoorwaarden aan de aanpak van gasfabrieksterreinen. Op 19 juni 1997 heeft de regering het 'Kabinetsstandpunt over de vernieuwing van het bodemsaneringsbeleid' naar buiten gebracht [VROM, 1997]. De beleidsvernieuwing bodemsanering (BEVER) komt kort gezegd op het volgende neer:

- integrale aanpak van bodemsanering en ruimtelijke ontwikkeling;
- decentralisatie van bevoegdheden naar lagere overheden;
- locatiegerichte benadering;
- functiegericht saneren in plaats van multifunctioneel;
- meer verantwoordelijkheden voor en financiering door marktpartijen.

Clustering

Er is een strategie ontwikkeld voor de wijze van aanpak voor alle veertig gasfabrieksterreinen in de vier noordelijke provincies. Deze hoeven en kunnen echter niet allemaal tegelijk worden aangepakt. De veertig terreinen zijn op basis van milieu-urgentie, maatschappelijke urgentie en ontwikkelingspotentie opgedeeld in een aantal kleinere clusters, met onderling ongeveer even grote noodzaak/potentie tot aanpak (zie tabel 2).

De bepaling van de milieu-urgentiescore komt in grote lijnen overeen met de systematiek van de tijdstipbepaling op grond van de Wet Bodembescherming (Wbb). De indeling naar maatschappelijke urgentie is gebaseerd op informatie omtrent de mate waarin concrete plannen voor de terreinen zijn ontwikkeld. De rangschikking naar ontwikkelingspotentie is tenslotte op dezelfde wijze gebeurd als in het Van Wijnen-overzicht.

Tabel 2. 'Urgente' gasfabrieksterreinen gerangschikt naar 'totale' urgentie.

	milieu-urgentie < 4 jaar	milieu-urgentie < 10 jaar	milieu-urgentie vóór 2015, niet urgent of geen beoordeling
maatschappelijke druk en ontwikkelingspotentie + / ++	A	B	C
maatschappelijke druk of ontwikkelingspotentie + / ++	D	E	F
maatschappelijke druk noch ontwikkelingspotentie 0 en 0/+	G	H	J

Plan van aanpak

De terreinaanpak kan vanuit twee verschillende perspectieven plaatsvinden. De eerste benadering gaat uit van een optimale toepassing van de biotechnologie, bij de tweede benadering vormt de ontwikkelbaarheid het uitgangspunt.

Biotechnologie-benadering

De benadering, die uitgaat van een optimale toepassing van de biotechnologie, gaat uit van een clustering waarbij van linksboven naar rechtsonder de factor tijd gunstiger is. De mogelijkheden voor toepassing van langdurige in situ technieken worden van linksboven naar rechtsonder in de tabel dus groter. Waar de tijd nu geen geld opbrengt, is deze juist om te zetten in nuttig reinigingsrendement. Daarvoor is wel nodig dat in een vroeg stadium initiatief wordt genomen. In praktische zin komt het dan neer op een volgende aanpak (waarbij steeds naar de clustering in tabel 2 wordt verwezen):

Op korte termijn (5 jaar):

- **ADB**: streven naar volledige aanpak;
- **HFJ**: afchecken of het zinvol is alvast te starten met biologische in situ sanering in verband met mogelijk voordeel voor de toekomst. In ieder geval starten met een monitoringsprogramma op (een aantal) **HFJ**-terreinen (ter onderbouwing van de referentiegegevens die voor de **ADB**-terreinen belangrijk kunnen zijn).

Op middellange termijn (10 jaar):

- **GEC**: streven naar volledige aanpak.

Op lange termijn (15 - 20 jaar):

- bezien of de nu nog niet gesaneerde/ontwikkelde terreinen (**HFJ**) alsnog moeten worden gesaneerd. Wat heeft de tijd inmiddels gedaan?

Benadering van 'combinatie-ontwikkelbaarheid'

In de workshopdiscussie over de programmatische aanpak is een alternatief aangedragen voor de bovengenoemde urgentiestelling. Daarbij wordt uitgegaan van het principe dat zoveel mogelijk moet worden gestreefd naar het combineren van zeer moeilijk en minder moeilijk ontwikkelbare terreinen. Deze benadering zorgt ervoor dat de mogelijke VROM-bijdrage niet alleen terecht komt in de terreinen die het beste kunnen worden ontwikkeld. Voorkomen wordt op die manier dat de moeilijkste terreinen blijven liggen en, bij gebrek aan initiatieven, in het geheel niet meer worden gesaneerd.

De clusters kunnen in alle gevallen worden aangepakt volgens het onderstaande stappenplan:

- | | |
|--------|--|
| Stap 1 | Maak voor elk terrein volgens eenzelfde aanpak een globale analyse van de voor de sanering en ruimtelijke ontwikkeling bepalende randvoorwaarden. Hierbij worden urgentie uit milieuoogpunt, maatschappelijke urgentie en ontwikkelingspotenties alle geïnventariseerd. Inventariseer per terrein tevens welke partijen de belangrijkste betrokkenen zijn bij de sanering en ontwikkeling. |
| Stap 2 | Verdeel de terreinen - in overleg met de belangrijkste betrokkenen - in clusters. Deze clusters dienen als uitgangspunt voor de programmering in de tijd. |
| Stap 3 | Wijs een projecttrekker per terrein aan (wie van de actoren komt het meest in aanmerking). Bij afwezigheid van een potentiële initiatiefnemer zorgt de provincie voor de tijdelijke initiatiefnemer. Ontkoppel trekkerschap en kostenverplichting!! |
| Stap 4 | Richt een overleggroep op voor deze potentiële trekkers. Het doel is samen nadenken over oplossingen, profiteren van ervaringen en gelijke aanpak waardoor de resultaten straks mogelijk vergelijkbaar zijn. |
| Stap 5 | <p>Maak per deelgebied een nadere analyse van noodzakelijke saneringsmaatregelen in relatie tot de eisen aan de ontwikkeling van het terrein. Betrek nu ook de overige actoren per locatie erbij. Stel beperkende randvoorwaarden van derden ter discussie (bijvoorbeeld: provincie wil hier geen woningbouw) indien dit de oplossing dichterbij brengt.</p> <p>Bij welke bestemming is welke maatregel noodzakelijk?
Welke kosten en opbrengsten horen daar bij? Toetsen op kosteneffectief saneren (<i>RMKT</i>)
Welke financieringsmogelijkheden zijn er (ook op langere termijn)?</p> <p>→ zie integrale terreinanalyse (12.2).</p> <p>Alternatieven. Saneren kan afgraven zijn, maar ook niets doen, mits de verwachtingen daaromtrent voorspelbaar zijn. Wat is globaal gezien de schoonmaakprognose? Welke technieken zijn te overwegen?</p> <ul style="list-style-type: none">• verwijderen hotspots en verspreidingsbronnen?• aanbrengen leeflaag (afgraven of: opbrengen leeflaag?)• schoonmaken in situ mogelijk?• schoonmaken ex situ: afgraven? |
| Stap 6 | Koppel terug naar de overleggroep. Overweeg of samenwerken in één pool betere resultaten kan opleveren. Mogelijk moet er een fonds worden gevormd (vergelijkbaar met BOSOM). Onderlinge verrekening? Voor elke verkochte m ² in schoon gebied een afdracht naar de kosten voor het gasfabrieksterrein? Onderzoek de mogelijkheden van verzekeren nagekomen verontreinigingsrisico. |
| Stap 7 | Kies voor het plan van aanpak waarbij sanering, bovengrondse ontwikkeling en financiering optimaal op elkaar worden afgestemd. Ga nu sanerings- en monitoringsvoorstellen, ruimtelijke inrichting en financiering verder uitwerken. |
| Stap 8 | Werk het plan verder uit, leg de afspraken vast en voer deze uit. |

SUMMARY

Feasibility study bioremediation of former manufactured gas plants

Within the Dutch Research Programme In-Situ Bioremediation (NOBIS) a study has been performed to determine the feasibility of bioremediation techniques on contaminated soil and groundwater at former manufactured gas plants (MGP). Therefore bioremediation techniques were examined and a general methodology has been developed to fit the remediation and development of these sites in a cost-effective way.

Manufactured gas plants were employed in the Netherlands until 1970 to produce gas from coal and oil. In many cases residual tar from the manufacturing process and waste from gas cleaning facilities were stored or disposed on-site. The disposals have contaminated soil and groundwater with monoaromatic and polyaromatic hydrocarbons (BTEX and PAH), phenol, cyanides and other organic and inorganic pollutants.

In order to remediate these sites and the future development taken in consideration, it is necessary to subdivide the manufactured gas plant into smaller areas. The first idea to classify the polluted site into different areas with its own pollution characteristics (based on historical information about the former gas plant) appeared to be not feasible. The large variations in composition and concentration of different compounds (cocktails) within these areas have resulted in very heterogenous soil/pollution patterns. Therefore a complete other classification has been chosen based on the appearance of the pollution:

- immobile contamination (PAHs, cyanates);
- mobile contamination (naphtalene, phenol, BTEX and cyanates);
- NAPL related pollution (BTEX and/or PAH).

The advantage of this classification is that it leads (more) easily to a remediation strategy.

Biotechnological feasibility

Besides an extensive literature search many research groups world-wide were interviewed on the subject of manufactured gas plants. Although much research is done on aerobic degradation of individual compounds, little experience was reported on the (anaerobic) degradation of MGP cocktails. Therefore several aerobic and anaerobic batch experiments (with a slurry reactor) have been performed with low and highly (cocktail) contaminated soils from three different MGP in the Netherlands. The (an)aerobic degradation characteristics of the samples were examined under stimulated conditions (nutrients), nitrogen limiting conditions and after pretreatment with Fenton's Reagent (chemical oxidation).

In spite of the presence of sufficient PAH, cyanides and mineral oil degrading bacteria, no significant decrease in concentration levels were determined. Based on the poor results of these batch experiments it was concluded that in situ bioremediation of highly contaminated MGP cocktails is not feasible, even if intensive stimulation measures have been taken. It seems meaningful though to examine the ecological toxicity further in order to know the actual environmental risks of these cocktails.

Bioremediation of mobile MGP compounds in the plume however are considered to be promising. Natural attenuation processes and degradation in stimulated areas (bioscreens) seems to be inexpensive to remove or prevent further dispersion of the pollution.

In table 1 a global overview is given of the insitu and off-site bioremediation potentiality with regard to former manufactured gas plants. Since time plays a crucial role in choosing the optimal remediation strategy, a discrimination is made for the available time (before site development):

Table 1. Overview of the bioremediation potentiality on MGPs.

appearance of the pollution	remediation time < 5 years			remediation time > 5 years		
	in situ extensive	in situ intensive	off-site	in situ extensive	in situ intensive	off-site
1. immobile, cocktail (PAH/CN)	-	-	+/-	-	-	+/-
2. immobile, individual (PAH or CN)	-	-	+/-	-	-	+
3. NAPL, cocktail (BTEX/PAH)	-	-	n.a.	-	-	n.a.
4. NAPL, individual (BTEX or PAH)	-	-	n.a.	-	-	n.a.
5. mobile (adsorbed/dissolved) cocktail (CN/BTEX/naphthalene)	-	+/-	n.a.	+/- till +	+	n.a.
6. mobile (adsorbed/dissolved), individ. (CN, BTEX or naphthalene)	-	+/-	n.a.	+/- till ++	+ till ++	n.a.

n.a.: not applicable

A general methodology

In order to develop a methodology for an integral approach of the remediation and redevelopment of manufactured gas plants areas, it is necessary to know not only the technological but also other limiting conditions. These are for example aspects like ownership, town and country planning, economical potentiality of the site and the already mentioned aspect of the available remediation time.

In the northern part of the Netherlands 40 contaminated MGP sites are awaiting to be remediated in the next future. The sites can be clustered based on:

- environmental risks;
- whether there are advanced development plans for each site or not (social and political pressure);
- economical potentiality (will the new destination of the site yield enough money?).

In order to ensure an optimal fit between the (bio)remediation and development activities on former manufactured gas plants, a methodology has been developed how to deal with the different authorities (local, province) and companies (energy/insurance companies, investors, developers etc.).

To tackle the MGP problem it is necessary to accomplish an optimum between application of (inexpensive) biotechnology, profitable redevelopment and sufficient reduction of the environmental risks.

DEEL I

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

1.1 Achtergrond en doel van de studie

In het kader van Nederlands Onderzoeksprogramma Biotechnologische In-situ Sanering (NOBIS) is een definitiestudie uitgevoerd naar de potentie van biotechnologische saneringstechnieken van voormalige gasfabrieksterreinen. Het technologische aspect ofwel het experimentele deel heeft als doel om zowel in situ als ex situ biologische behandelingsopties praktisch operationeel te maken. Het verzamelen en beoordelen van reeds opgedane kennis en ervaring is daarin een eerste stap. Vervolgens wordt onderzoek uitgevoerd naar de toepasbaarheid van de biotechnologische oplossingen voor sanering van de voormalige gasfabrieksterreinen.

De resultaten van deze studie worden in twee delen gerapporteerd. In het eerste deel zijn de resultaten weergegeven van de literatuurstudie en recente onderzoeken elders. Op basis van de geconstateerde leemten in kennis zijn praktijkproeven gedefinieerd en uitgevoerd. Het tweede deel gaat eerst in op de economisch-maatschappelijke randvoorwaarden die de toepassing van biotechnologie mogelijk maken. Vervolgens wordt, op basis van (bio)technische en economisch-maatschappelijke randvoorwaarden, een methodiek ontwikkeld om ontwikkelingsscenario's en saneringsscenario's op elkaar af te stemmen om tot een integraal concept voor de aanpak van de gasfabrieksterreinen te komen.

Onderzoek wordt uitgevoerd naar de biotechnologische mogelijkheden van in situ biorestauratie van mobiele verontreinigingen alsmede van verhoging van de biologische beschikbaarheid van de verontreiniging en/of de verwijdering via extractie, scheidingsmethoden of voorkraken. Verder wordt aandacht besteed aan de limitaties voor biodegradatie en mogelijke oplossingen om deze op te heffen. Een laatste aspect zijn de onderlinge interacties van verontreinigingen en de consequenties daarvan voor de reiniging en toxiciteit.

Naar aanleiding van de in de literatuurstudie en het aanvulende afbreekbaarheidsonderzoek verzamelde gegevens wordt een eerste inschatting gemaakt welke gedeelten van de gasfabrieksterreinen mogelijk in aanmerking komen voor biotechnologische behandeling.

1.2 Uitgevoerde werkzaamheden

Ten behoeve van dit rapport zijn de volgende werkzaamheden uitgevoerd:

- Literatuurrecherches met behulp van internationale databestanden alsmede telefoongesprekken, met betrekking tot de volgende onderwerpen:
 - biologische afbraak van creosootverbindingen in verontreinigde grond en grondwater;
 - biologische afbraak van cyaniden en cyanidecomplexen in verontreinigde grond;
 - afbraak en toxiciteit van cocktails van verontreinigingen;
 - fysische en chemische benaderingen teneinde de sanering te bespoedigen (onder meer toepassing van slurryreactors);
 - onderzoeks- en praktijkervaring met de biologische sanering van gasfabrieksterreinen.
- Indeling van de deelproblematiek van gasfabrieksterreinen en het ontwikkelen van geschikte saneringsstrategieën voor de te onderscheiden deelproblemen.

1.3 Leeswijzer

- Hoofdstuk 2: geeft een algemene karakteristiek van de verontreinigingen, die op gasfabrieksterreinen zijn waargenomen.
- Hoofdstuk 3: geeft de biologische afbraak van vrije cyaniden, cyanidecomplexen, hun chemische omzettingen en de toxiciteit weer; beschrijft de biologische afbraak van MAK en PAK, de chemische omzettingen van PAK door oxidantia, straling en de toxiciteit; beschrijft de afbraak van fenolen en heterocyclische stikstof-, zwavel- en zuurstofverbindingen en hun toxiciteit en gaat tenslotte in op de rol van zware metalen.
- Hoofdstuk 4: gaat in op kansrijke fysische en chemische behandelingsmethoden van GF-verontreinigingen en beschrijft andere mogelijke conventionele technieken.
- Hoofdstuk 5: geeft een overzicht van de ervaring op laboratorium-, pilot- en praktijkschaal met de biologische sanering van GF-terreinen.
- Hoofdstuk 6: gaat in op strategieën om door middel van een categorisering van de verontreinigingsproblemen te komen tot een sanering van gasfabrieksterreinen.
- Hoofdstuk 7: gaat in op maatschappelijke randvoorwaarden zoals milieu-urgentie, ontwikkelingspotenties en de voor de sanering beschikbare tijdsduur.
- Hoofdstuk 8: behandelt de rol(len) van de verschillende actoren die bij de sanering/ontwikkeling betrokken zijn.
- Hoofdstuk 9: geeft een overzicht van de ontwikkelingen ten aanzien van de beleidsvernieuwing bodemsanering.
- Hoofdstuk 10: behandelt de CIBOGA-case: Hoe kan lering worden getrokken uit de ervaring met de sanering van het CIBOGA-terrein?
- Hoofdstuk 11: geeft een aanzet tot programmering van de in Noord-Nederland te saneren gasfabrieksterreinen.
- Hoofdstuk 12: Hierin wordt een methodiek gepresenteerd waarbij de ontwikkelings- en saneringsscenario's op elkaar worden afgestemd.

HOOFDSTUK 2

TYPISCHE VERONTREINIGINGEN OP GASFABRIEKSTERREINEN

2.1 Overzicht van aangetroffen verontreinigingen

Bij de productie van stadsgas zijn een keur aan nevenproducten gevormd (procesresidu's), waaronder:

- ammoniakale vloeistoffen (anorganische en fenolische verbindingen);
- assen en slakken (vaste metalen en onverbrande kool);
- koolteer (organische vloeistof, waaronder creosoot (PAK, BTEX en fenolen));
- lichte oliën (organische vloeistof - BTEX en fenolen);
- ijzeraarde (vaste stof - zwavel, complexe ijzercyaniden, metalen en PAK);

Deze nevenproducten zijn als reststoffen in uiteenlopende concentraties en hoeveelheden op de voormalige gasfabrieksterreinen aangetroffen.

De verscheidenheid van verontreinigingen in gasfabrieksterreinen is zeer groot, maar kan samenvattend worden gekarakteriseerd in drie hoofdgroepen en vijf subgroepen:

1. Creosoot:

- monoaromatische koolwaterstoffen (MAK);
- polyaromatische koolwaterstoffen (PAK);
- fenolen (FEN);
- heterocyclische verbindingen die N of O of S bevatten (NSO).

2. Cyaniden (CN).

3. Zware metalen (ZM):

- vooral Pb, Zn, Cr, Ni en Cd + Hg.

De kritische componenten zijn dus creosoot, cyaniden en zware metalen.

De samenstelling van creosoot is onder meer afhankelijk van de origine van de kolen [Kleffner et al., 1981; Novotny et al., 1981], maar ook van de soort gasfabriek: welke temperatuur, druk en verblijftijd [IARC, 1984]. Waarschijnlijk zijn er wel 10.000 verschillende componenten te onderscheiden [IARC, 1985], waarvan er enkele honderden zijn geïdentificeerd. Hoewel creosoot een zeer diverse samenstelling heeft wordt in een aantal gevallen een ruwe algemene samenstelling gegeven. Er wordt van uitgegaan dat creosoot voor circa 85 % uit PAK en MAK bestaat, voor 10 tot 12 % uit fenolen en voor 3 tot 5 % uit stikstof-, zwavel- en zuurstofhoudende heterocyclische verbindingen [Arvin en Flyvbjerg, 1992; Tremaine et al., 1994; Pollard et al., 1994]. De heterocyclische verbindingen kunnen, vanwege hun matige adsorptie aan grond en relatief hoge oplosbaarheid in water, 35 tot 40 % van de in water oplosbare organische fractie uitmaken [Licht et al., 1996].

Het cyanide is afkomstig van de HCN (0,15 %) dat uit het gas moet worden gehaald en met Fe (ijzeroer) reageert tot onder andere Berlijns Blauw. De oplosbaarheid van ijzercyanide is hoog boven pH 7 en zeer laag bij lage pH [Meeuwsen, 1992]. Bij lage pH wordt blauwzuurgas gevormd.

De samenstelling van zware metalen kan van terrein tot terrein verschillen, maar naar verwachting domineren, naast zink, lood, chroom en nikkel, ook cadmium en kwik. De meeste van deze metalen kunnen in potentie remmend zijn op de microbiologisch afbraak van de verontreinigingen.

Naargelang de samenstelling kan de viscositeit van creosoot zeer uiteenlopend zijn. Dun vloeibare creosoot kan zinklagen vormen (DNAPL's) die zich onder invloed van de zwaartekracht tot grote diepte kunnen verspreiden. De lichtere componenten in de creosoot kunnen aanleiding geven tot de vorming van drijfzand (NAPL's).

Een overzicht van de op gasfabrieksterreinen aanwezige verontreinigingen wordt gegeven in tabel 1 [Thomas en Lester, 1994; Dyreborg, 1996].

Tabel 1. Belangrijke verontreinigingen bij gasfabrieksterreinen [Thomas en Lester, 1994; Dyreborg, 1996].

anorganisch	metalen	MAK	fenolen	PAK	NSO
ammonia cyanide nitraat sulfaat sulfide thiocyanaat	aluminium antimoon arseen barium cadmium chrom ijzer lood mangaan kwik nikkel seleen zilver vanadium zink	benzeen tolueen ethylbenzeen xylenen	fenol 2-methylfenol 4-methylfenol 2,4-dimethylfenol	acenafteen acenaftyleen antraceen benzo-antraceen benzopyreen benzofluorantheen benzoperyleen chryseen dibenzo-antraceen dibenzofuraan fluorantheen fluoreen naftaleen fenanthreen pyreen 2-methylnaftaleen	acridine aniline benzotiofeen carbazol dibenzofuraan dibenzothiofeen isoquinoline methylquinolines pyrrol quinoline thiofeen

In tabel 2 zijn gehalten in grond gepresenteerd, op basis van Britse en Amerikaanse ervaringen bij 16 terreinen. De gehalten in grondwater zijn gebaseerd op een grondwaterkarakterisering door het Gas Research Institute in de Verenigde Staten.

Werner [1991] noemt voor grond van een gasfabrieksterrein in Duitsland 5.000 mg MAK/kg, 10.000 mg PAK/kg (hoofdzakelijk naftaleen en fenanthreen), 1.000 mg fenolen/kg, 1.000 mg complexe CN/kg en tevens decaan, hexadecaan en pristaan zonder gehalten te geven.

Concentraties tot circa 20.000 mg PAK/kg worden gemeten op gasfabrieksterreinen. Gudehus et al. [1993] vinden circa 13.500 mg PAK EPA per kg grond en 21.000 mg koolwaterstoffen (IR) per kg grond. Ellis en Bewley [1990] vinden voor een gasfabrieksterrein in het Verenigd Koninkrijk 2.858 mg creosoot per kg grond, 2.400 mg olie-koolwaterstoffen/kg en 211 mg fenolen per kg grond.

Srivastava et al. [1992] vinden in verontreinigde grond van een gasfabrieksterrein een PAK-gehalte van 4.000 tot 7.000 mg per kg grond. Bispo et al. [1995] vinden in licht verontreinigde grond van gasfabrieksterreinen in Frankrijk 2.000 mg PAK per kg en in zwaar verontreinigde grond 20.000 mg PAK per kg grond.

Tabel 2. Typische concentraties van een aantal verontreinigingen in grond en grondwater van gasfabrieksterreinen [Thomas en Lester, 1994].

verontreiniging	concentratie in grond; normale range (mg/kg grond)	maximale waarde (mg/kg grond)	concentratie in grondwater (mg/liter)
organisch	10 - 20.000	900.000	
teerderivatieven ¹	< 1 - 300	2.000	
totaal fenolen			61
totaal PAK			5,4
fenol			8,8
benzeen			22,1
tolueen			1,6
totaal xylenen			
zwavelverbindingen			
sulfide	< 1 - 500	4.000	
sulfaat	50 - 30.000	200.000	270
elementaire zwavel	50 - 4.000	600.000	
cyanide			
totaal cyanide	< 1 - 1.000	8.000	0,36
vrij cyanide	< 1 - 25	2.000	
complexe cyaniden (Fe(CN) _x)	< 1 - 500	4.000	
thiocyanaat (SCN)	< 1 - 500	4.000	
zware metalen			
koper	2 - 60	200	
nikkel	2 - 60	200	
zink	10 - 300	800	0,13
cadmium	< 1 - 4	50	
kwik	< 1 - 4	20	
arseen	< 1 - 60	250	0,03
lood	10 - 2.000	4.000	1,06
chroom	5 - 50	200	0,81
anorganisch - overig			
chloride	5 - 1.000	2.000	
pH	7 - 3	2	

Toelichting:

¹ Met betrekking tot de categorie 'teerderivatieven' moet worden opgemerkt dat deze categorie door Thomas en Lester niet nader wordt omschreven. Over het algemeen gaat het om een complex mengsel van PAK, BTEX (= MAK), fenolen en stikstof-, zwavel- en zuurstofhoudende heterocyclische verbindingen [Arvin en Flyvbjerg, 1992].

Aan de hand van deze voorbeelden kan worden geconcludeerd dat de gehalten van de verschillende componenten zelfs binnen dezelfde locatie sterk kunnen verschillen. PAK, cyaniden, BTEX, fenolen en heterocyclische componenten worden over het algemeen als belangrijkste verontreinigingen genoemd. De heterocyclische NSO-componenten worden in het algemeen onderbelicht in praktische beschouwingen. In relatie tot de mobiliteit en verspreiding worden vooral MAK, naftaleen, fenolen en vrije cyanide genoemd. In figuur 1 zijn de structuurformules van relevante presentanten weergegeven.

Fig. 1. Structuurformules van relevante GFT-representanten.

2.2 Karakteristieke eigenschappen van GFT-componenten

Voor de reiniging van grond en grondwater is naast de bewezen biologische afbreekbaarheid, de oplosbaarheid in water, de moleculaire massa, de Henri-coëfficiënt en de log octanol/water van belang voor het inschatten van de verspreiding ervan. In tabel 3 zijn een aantal van deze karakteristieken weergegeven.

Tabel 3. Relevante karakteristieken van GFT-verontreinigingen

verbindingen	relatieve molecuul-massa	oplosbaarheid H ₂ O (g/100 ml)	Henri-const.	dampspanning (mbar bij 20 °C)	log P _{ow}	afbraakcondities	
						aëroob	anaëroob
benzeen	78,1	0,18	1,89 E-01	100	1,9	+	+
tolueen	92,1	0,05	2,18 E-01	29	2,7	+	+
ethylbenzeen	106,2	0,015	2,66 E-01	9,3	3,2	+	+
xyleen	106,2	0,018		ca. 8,0	3,1	+	+
o-xyleen	106,2	0,018		6,7	2,8	+	+
m-xyleen	106,2	0,018	1,93 E-01	8,0	3,2	+	+
p-xyleen	106,2	0,018		8,7	3,2	+	+
fenol	94,1	8	1,30 E-05	0,3	1,5	+	+
o-cresol	108,1	2		0,3	2,0	+	+
m-cresol	108,1	2		0,3	2,0	+	+
p-cresol	108,1	2	1,02 E-05	0,3	2,0	+	+
2,5-dimethylfenol						+	-
2,4-dimethylfenol						+	+
3,4-dimethylfenol						+	+
3,5-dimethylfenol						+	-
naftaleen	128,2	0,003	4,18 E-03	0,04	3,3	+	+
methylnaftaleen						+	+
acenaftyleen						+	+
acenafteen						+	-
antraceen	178,0	7,50 E-06	1,31 E-04		4,49	+	-
fenanthreen	178,0	1,60 E-04	1,14 E-04		4,54	+	-
fluorantheen	202,0	2,65 E-05	7,48 E-05		5,33	+	-
pyreen	202,0	3,20 E-06	6,98 E-09		6,00	+	-
benzo(b)fluorantheen	252,0	6,00 E-08	4,64 E-07		6,84	+	-
benzo(a)antraceen	228,0	1,00 E-06	5,34 E-05		5,61	+	-
chryseen	228,0	1,50 E-07	1,68 E-05		6,64	+	-
benzo(k)fluorantheen	252,0	6,00 E-08	4,64 E-07		6,84	+	-
benzo(a)pyreen	252,0	3,00 E-08	4,67 E-06		6,35	+	-
dibenzo(a,h)antraceen						+	-
benzo(g,h,i)peryleen	276,0	2,60 E-08	1,17 E-06		6,00	-	-
indeno(1,2,3-c,d)pyreen	276,0	1,00 E-08	3,05 E-06		7,43	-	-
indol						+	+
quinoline	129,2	slecht		< 0,1	2,0	+	+
isoquinoline						+	+
pyridine	79,1	volledig	4,48 E-01	20	0,7	+	+
thiofeen	84,1	niet		80	?	+	-
benzothiofeen						+	+
dibenzothiofeen						+	+
benzofuraan						+	+
vrij cyanide (CN)	26,0					+	+
thiocyanaat (SCN)	58,0					+	-
cyanide ijzercomplex	26,0					-	-

Toelichting:

- + biologische afbraak gedocumenteerd
- biologische afbraak niet gedocumenteerd binnen de onderzochte literatuur

Van de karakteristieken en de vele milieuomstandigheden die een rol spelen in de afbraak van de genoemde verontreinigingen is in tabel 3 alleen het 'zuurstofmilieu', 'aëroob' en 'anaëroob' aangegeven. De plussen (+) achter de verbindingen geven aan dat er onder die omstandigheden

sprake kan zijn van microbiologische afbraak. Het is een tabel met 'mooie beloften', want er zijn maar enkele verbindingen die niet afbreekbaar lijken.

Hierbij moet worden opgemerkt dat weliswaar het biologische onfeilbaarheidsprincipe geldt dat alles biologisch afbreekbaar is, echter de snelheid waarmee is de kritische parameter.

Behalve de milieufactoren is de 'vorm' waarin de verontreiniging aanwezig is van vitaal belang voor de afbraak. Benadrukt wordt dat alleen de 'oplosbare fractie' (de oplosbaarheid in water als basis) door micro-organismen kan worden afgebroken. Het is dus niet alleen de totale concentratie die moet worden beschouwd, maar ook de oplosbare fractie. Biobeschikbaarheid is dus een karakteristieke sleutel. PAK in de vorm van sintels zal nauwelijks oplosbaar en afbreekbaar zijn. Dit geldt ook voor PAK in teerbolletjes, maar PAK oplosbaar door organisch materiaal in een waterig milieu zal wel afbreekbaar zijn. Uiteindelijk zal een onderverdeling in 'vast', 'drijfslag/NAPL' en 'opgelost/geadsorbeerd' tot een werkzame categorisering kunnen leiden.

BIOLOGISCHE AFBREEKBAARHEID**3.1 Cyanide****3.1.1 Algemeen voorkomen**

Cyaniden komen in de natuur in veel verschillende organische en anorganische vormen voor. In lage concentraties wordt cyanide in de natuur geproduceerd door een grote groep schimmels, planten en bacteriën [Raybuck, 1992 en Ingvorsen et al., 1991]. De exacte reden van de cyanideproductie door micro-organismen is onduidelijk. Bij planten dient de cyanideproductie als beschermingsmechanisme [Wyatt en Palmer, 1991]. Daarnaast komt cyanide in hoge concentraties door menselijke activiteiten in het milieu voor, aangezien het wordt toegepast in een groot aantal technologische processen, of als bijproduct wordt gevormd. Voorbeelden van belangrijke processen zijn: metaalbewerking, productie van kunst- en kleurstoffen, ontsmetting (begassing) en steenkoolvergassing [Keizer en Meeuwsen, 1992].

Vooraf bij voormalige gasfabrieksterreinen worden zeer hoge cyanidegehalten in de grond en het grondwater gevonden, aangezien hier in een groot aantal gevallen ijzeraarde met cyaniden is gestort. IJzeraarde, met een hoog ijzeroxidegehalte, werd voorheen gebruikt voor het zuiveren van geproduceerd stadsgas, zodat HCN en H₂S werden weggevangen. In ijzeraarde komt cyanide veelal voor als ijzercyanidemineraal (b.v. Berlijns Blauw) of thiocynaat (SCN⁻), vanwege de overmaat aan zwavel. Naast het thiocynaat kunnen de cyaniden op basis van hun fysisch/chemische eigenschappen worden ingedeeld in 4 groepen:

1. **oplosbare cyaniden:** HCN(aq), HCN(g) en CN⁻ (gasvormig en toxisch); KCN of AgCN (lost gemakkelijk op in water en vormt CN⁻ en K⁺, AgCN is slechts matig oplosbaar);
2. **complexe cyaniden:** zoals Fe(CN)₆⁴⁻, Co(CN)₆²⁻ en Zn(CN)₄²⁻ (dissociatie naar vrije cyanide hangt af van kinetische en thermodynamische stabiliteit, Fe(CN)₆⁴⁻ en Co(CN)₆²⁻ zijn meer stabiel dan Zn(CN)₄²⁻);
3. **organische cyaniden:** of nitrillen;
4. **thiocynaat:** SCN⁻.

In ijzeraarde en in de vaste fase van de bodem komt cyanide voornamelijk voor in de vorm van ijzercyanidemineralen [Meeuwsen et al., 1992]. Daarnaast zijn in de bodem andere metaalcyanden, bijvoorbeeld Zn(CN)₂, metaal-ijzercyaniden en Zn₂Fe(CN)₆, aanwezig.

Vrije cyanide wordt niet of nauwelijks geadsorbeerd aan de vaste fase van de bodem, aangezien het bij lagere pH-waarden snel zal precipiteren als Fe(CN)₆⁴⁻ onder vorming van het meest bekende ijzercyanidemineraal Berlijns Blauw (= Fe₄(FeCN₆)₃) [Keizer en Meeuwsen, 1992]. Bij hogere pH-waarden zijn de adsorptieplaatsen juist overwegend negatief geladen, waardoor afstoting van anionen plaatsvindt. Bij een hogere pH treedt minder adsorptie op aan de bodem, waardoor de biobeschikbaarheid hoger wordt. In figuur 2 is voor Nederlandse gronden de relatie pH en opgelost FeCN weergegeven.

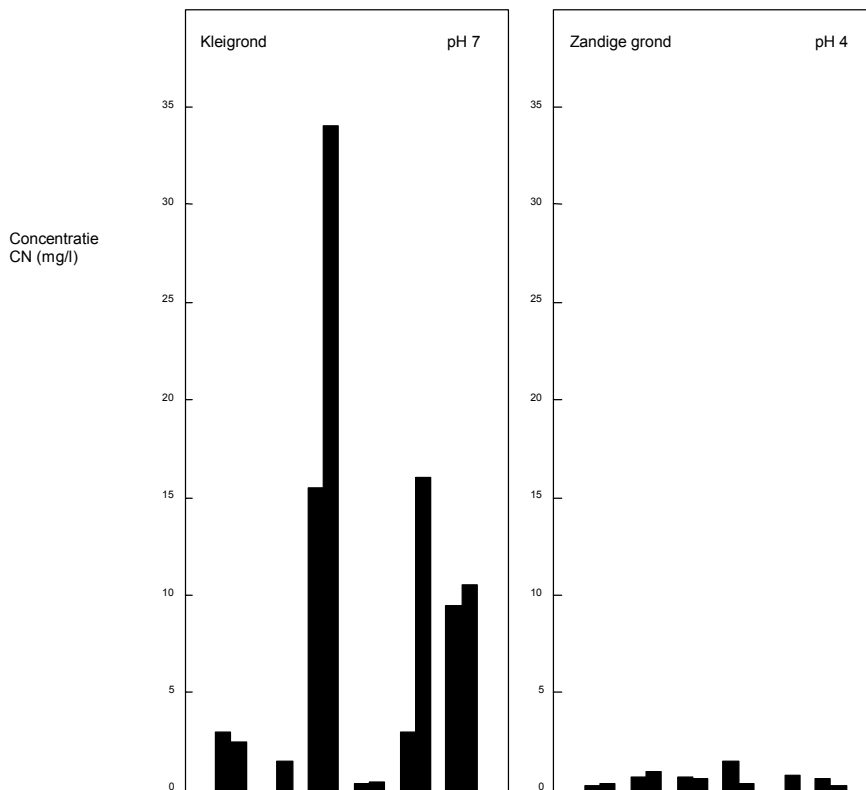


Fig. 2. Relatie pH en opgelost FeCN in grondwater van zes vervuilde gronden met een hoge pH en van zes vervuilde gronden met een lage pH.

3.1.2 Omzettingen van cyanide

Vrije cyaniden zijn zowel aëroob als anaëroob zeer goed en zeer snel afbreekbaar door een breed consortium van bodemmicro-organismen. Reeds in 1978 publiceerde Knowles een uitgebreid overzicht over natuurlijke vorming en aërobe en anaërobe afbraak van cyanide. Indirect zijn voor microbiële afbraak vele aanwijzingen daar vrije cyanide weinig wordt geconstateerd in microbiële actieve bodems of in microbiële actief grondwater.

Complexe cyaniden zijn in het algemeen niet microbiologisch afbreekbaar. Er zijn indicaties dat complex Fe-, Ni-, Ti- en Zn-cyanide microbiologisch afbreekbaar zou zijn. Het is in die situaties ook mogelijk dat het complexe cyanide eerst abiotisch overgaat in vrije cyanide en dat dan pas de microbiële eliminatie plaatsvindt. In detail wordt in bijlage A ingegaan op een aantal aspecten van de afbraak van cyanide.

Fysisch/chemische reiniging

In de waterreiniging wordt gebruikt gemaakt van fysisch/chemisch reiniging van cyanide [Aksay en Kampf, 1993]. De fysische reiniging vindt plaats via ion-uitwisseling en de chemische afbraak via oxidatie met H_2O_2 of O_3 en UV-licht. Ook complexe cyanide wordt op deze wijze geëlimineerd. Zo'n full-scale proces functioneert bij het Waterschap Uitwaterende Sluizen.

In de grond kan UV-licht niet diep doordringen, maar voor de grond zou gammastraling, hogere energetische straling dan UV, kunnen worden gebruikt, daar deze straling door bodemlagen van tientallen centimeters kan doordringen. Naar verwachting zou naast superoxidantia, zoals H_2O_2 of O_3 , ook Fentons reagens ($FeSO_4$ en H_2O_2) het complexe cyanide moeten kunnen kraken.

3.1.3 Toxiciteit van cyaniden

Bij lage concentraties zijn vrije cyaniden afbreekbaar, maar hogere concentraties cyaniden hebben een hoge metabolische toxiciteit. Net als azide werkt cyanide selectief tegen aërobe organismen, die cytochromen gebruiken in hun respiratiesysteem [Schlegel, 1995; Keizer en Meeuwssen, 1992]. Het cyanide (CN⁻) bindt aan de ijzergroep en blokkeert de functie van het terminale enzym van de aërobe respiratie: het cytochromoxidase [Schlegel, 1995], waardoor zuurstofopname onmogelijk wordt gemaakt. Cyanide kan niet reageren met het ijzer in cytochrom c, aangezien dit ijzeratoom te diep in het eiwit ingebed zit [Schlegel, 1995]. Daarnaast worden een groot aantal metallo-enzymen van anaërobe micro-organismen geremd door cyanide.

De vorm, waarin cyanide voorkomt, is bepalend voor de toxiciteit. Cyanidecomplexen zijn chemisch inert en zijn dus beduidend minder toxisch dan vrije cyanide (CN⁻) [Aronstein et al., 1995] en blauwzuurgas (HCN). Voor micro-organismen, zoals *Pseudomonas* en *Klebsiella*, zijn de stabiele nikkelcyanidecomplexen minder toxisch dan KCN, aangezien KCN in water direct splitst in K⁺ en het toxische CN⁻ [Silva-Avalos et al., 1990]. Thiocynaat (SCN⁻) is bij lage concentraties in geringe mate toxisch. De toxiciteit van thiocynaat neemt toe bij hogere concentraties [Boucabeille et al., 1994a en b]. De toxiciteit is afhankelijk van de beschikbaarheid. Voor bacteriën, die zelf op cyanide kunnen groeien, is er pas minimale remming te verwachten boven 57 mg CN/l.

Het onderzoek van Meeuwssen [Meeuwssen, 1992] heeft aangetoond dat complexe cyaniden geen verspreidingsrisico vormen zolang de grond op zijn plaats blijft. Zonder graafwerkzaamheden in grote delen van de gasfabrieksterreinen zal het echter niet mogelijk zijn de terreinen een andere bestemming te geven, bouwrijp of werkrijp te maken.

3.2 MAK en PAK

De microbiologische afbraak van monocyclische aromaten, zoals benzeen, toluen, xylene en ethylbenzeen (MAK), en van polycyclische aromaten (PAK) zal samenvattend worden besproken. In andere onderzoeken is deze afbraak ook reeds besproken. Selectief wordt in bijlage B uitgebreider ingegaan op een aantal aspecten van de afbraak van aromaten (MAK + PAK).

3.2.1 MAK

De aërobe microbiologische afbraak van enkelvoudige aromaten is een algemeen voorkomend bodemproces. Deze afbraak van de één-ringige aromatische koolwaterstoffen als benzeen, toluen, xylene en ethylbenzeen verschilt in principe niet van de afbraak van meer-ringige koolwaterstoffen (PAK). Voor BTEX geldt dat er sprake is van catecholvorming en dan opensplitsing van de ringverbinding. Voor naftaleen betekent dit dat er tweemaal een catechol moet worden gevormd voordat de ringopening kan plaatsvinden. Voor fenanthreen moet er driemaal worden rondgedraaid rondom een catecholsysteem voordat het gemineraliseerd is. In figuur 3 is dit afbraakprincipe schematisch weergegeven.

Ook de anaërobe afbraak van toluen, ethylbenzeen en xylene is algemeen en kan plaatsvinden onder diverse redoxomstandigheden. Benzeen moet echter altijd extra aandacht krijgen, omdat deze verbinding soms anaëroob niet afbreekbaar blijkt te zijn. De batchtests Slochteren/Schoonebeek [CUR/NOBIS, 1997] geven aan dat de afbraak van BTEX onder nitraat- en sulfaatreductie, alsmede onder methanogene condities nauwelijks plaatsvindt. Toevoer van een spoor O₂ lijkt wel een duidelijk stimulerende invloed op de afbraak te hebben. Onderzoek van Langenhoff [1997] heeft aangetoond dat benzeen onder sulfaatreductie/methanogene condities niet wordt omgezet, zelfs na 3 jaar incubatie. In tabel 4 wordt de huidige stand van zaken samengevat.

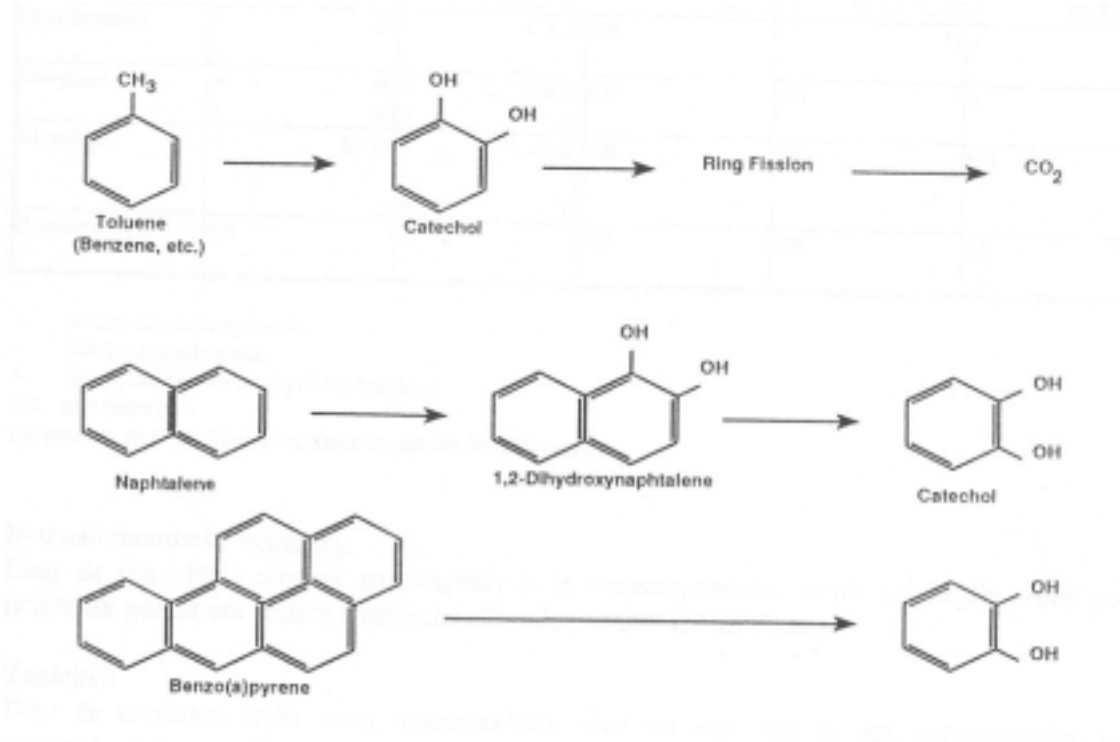


Fig. 3. Afbraak van één- en meer-ringsystemen.

Tabel 4. Aangetoonde microbiële afbraak van BTEX onder invloed van diverse elektronenacceptoren [CUR/NOBIS, 1996].

component	redoxconditie				
	NO ₃ ⁻ + O ₂	NO ₃ ⁻	Fe ³⁺	SO ₄ ²⁻	CO ₂
benzeen	+ [2, 62] - [65]	+ [62] - [2, 3, 65]	+ [57,59]	+ [58] A [23, 29] - [11]	+ [39]
tolueen	+ [62, 65]	+ [2, 3, 62, 65]	+ [55, 57]	+ [11, 31]	+ [30, 38, 39]
ethylbenzeen	+ [65]	+ [3, 65] - [2]	NB	- [12]	+ [78]
o-xyleen	+ [62] A [65]	+ [2, 3, 5, 7, 62] A [65]	NB	NB	+ [30]
m-xyleen	+ [62, 65]	+ [51, 62] - [2] A [11]	NB	NB	NB
p-xyleen	NB	A [3] - [2]	NB	NB	NB

Toelichting:

+ biodegradatie aangetoond

- niet biodegradeerbaar

A aanwijzingen van biodegradeerbaarheid

NB niet bekend

De getallen tussen [] slaan op literatuurreferenties uit het CUR/NOBIS-rapport 95-1-43 uit 1996.

Fysisch/chemische reiniging

Daar de microbiële afbraak zo gangbaar is in bodemsystemen, wordt het in dit kader geen noodzaak geacht om andere chemische afbraaksystemen te bespreken.

Toxiciteit

Daar de aromaten onder meer oplosmiddelen voor vet zijn, zijn ze ook oplosmiddelen van celmembranen van micro-organismen die deels uit lipproteïnen bestaan. Daarom kunnen ze een toxische werking hebben. In tabel 5 is de toxiciteit van BTEX weergegeven in 50 % remming ten aanzien van de maximale groeisnelheid (IC 50 %) van twee bacteriestammen [Weber, 1995]. Er bestaat een lineair verband tussen de $\log P_{ow}$ en de IC 50 % waarde. Hoe lager de $\log P_{ow}$ van een verbinding hoe toxischer de stof is.

Tabel 5. De 50 % remmingswaarden van BTEX-componenten op 2 bacteriestammen [Weber, 1995].

verbinding	$\log P_{ow}^1$	water-luchtver-spreidingsratio ²	max. water-oplosbaarheid ²	IC 50 %			
				<i>Rhodococcus S5</i>		<i>Pseudomonas S12</i>	
				water (mg/l)	gas (g/m ³)	water (mg/l)	gas (g/m ³)
propylbenzeen	3,6	2,5 ³	55 ³	30	12	-	-
ethylbenzeen	3,1	2,9	160	145	50	135	47
styreen	3,0	7,8	320	170	22	185	24
tolueen	2,5	3,8	540	260	68	310	82
benzeen	2,0	4,6	1.800	> 500	> 109	410	90
acrylonitril	-0,2	240	73.000	-	-	120	0,5
formaldehyde	-1,3	590	667.000	8	0,014	20	0,03

Toelichting:

¹ berekend volgens de methode van Rekker en De Kort (1979)

² uit Amoore en Hautala (1983)

³ uit Mackay en Shiu (1981)

3.2.2 PAK

De oplosbaarheid in vloeistof en daarmee de beschikbaarheid voor micro-organismen is de beperking voor afbraak. Dezelfde oxidasen die bij MAK-afbraak een rol spelen zijn hier van belang. Zodra één ring van het PAK-molecuul geoxideerd of gehydroxyleerd is, wordt het molecuul beter oplosbaar en gemakkelijker afbreekbaar. De verwachting is dat na een eerste fase van aërobe afbraak, het inbouwen van O-atomen in het molecuul, het restant van het molecuul wellicht verder anaëroob, bijvoorbeeld onder denitrificerende condities, kan worden afgebroken. Sinds enkele jaren wordt aangenomen dat PAK ook anaëroob onder Fe^{3+} - en SO_4^{2-} -reducerende omstandigheden afbreekbaar zijn [Cerniglia, 1992]. In tabel 6 wordt de afbraak van diverse PAK weergegeven in relatie tot de mate van anaërobie (de redoxpotentiaal).

Bij verdwijning van PAK moet worden aangenomen dat er minimaal een transformatie heeft plaatsgevonden. De waarde van het begrip halfwaardetijd is dus zeer beperkt daar het open laat of de verbinding slechts getransformeerd is of totaal gemineraliseerd. Nadere analyses en nadere toxiciteitsproeven kunnen hier uitsluitsel over geven. In detail zijn in bijlage B een aantal afbraakresultaten besproken. In tabel 7 wordt een samenvattingstabel weergegeven van laboratoriumexperimenten (homogeen; 20 - 25 °C).

Tabel 6. Invloed van redoxpotentiaal en pH op afbraaksnelheid van PAK in slurry van sediment.

PAK	redox	conc. (mg/l)	pH	T (°C)	mineralisatie	t _{1/2} (d)
naftaleen						
500	mV-ox	1	6,5	30	59 % in 31 d	24
500	mV-ox	1	8,0	30	48 % in 32 d	33
250	mV-ox	1	6,5	30	57 % in 31 d	25
250	mV-ox	1	8,0	30	63 % in 32 d	22
0	mV-den	1	6,5	30	48 % in 31 d	32
0	mV-den	1	8,0	30	30 % in 32 d	61
-250	mV-red	1	6,5	30	0,29 % in 31 d	7.400
-250	mV-red	1	8,0	30	0,39 % in 32 d	5.700
benzo(a)pyreen						
500	mV-ox	1,25	6,5	30	4 % in 37 d	640
500	mV-ox	1,25	8,0	30	6 % in 37 d	390
250	mV-ox	1,25	6,5	30	0,8 % in 37 d	2.970
250	mV-ox	1,25	8,0	30	1,89 % in 37 d	1.340
0	mV-den	1,25	6,5	30	0,14 % in 37 d	8.300
0	mV-den	1,25	8,0	30	0,15 % in 37 d	7.100
-250	mV-red	1,25	6,5	30	0,11 % in 37 d	23.300
-250	mV-red	1,25	8,0	30	0,09 % in 37 d	28.500

Tabel 7. Enkele representatieve afbraaksnelheden van polycyclische aromatische koolwaterstoffen in grond onder laboratoriumomstandigheden.

PAK in grond	beginconcentratie (mg/kg)	eindconcentratie (mg/kg)	tijd (weken)	afbraaksnelheid (mg/kg/dag)	auteurs
PAK	60.000	12.000	20		
creosoot	5-ring 21	7	7	0,28	Warith et al. [1992]
	4-ring 107	21	7		
	2-3 ring 200	16	7	3,75	
PAK	1.815	700	8	19,6	Wang et al. [1990]
PAK	1.027	1.000	8	0,48	
PAK (≥ 4 ringen)	N	½ N	4		Heitkamp en Cerniglia [1989]
creosoot	5.000	1.500 - 3.000	8	62,5 - 35,7	Bewley et al. [1989]
creosoot	20.000	10.000	26	55	Barrat en Harold [1993]

De snelheid van de afbraak wordt sterk bepaald door de mate van beschikbaar zijn van de verbindingen voor micro-organismen. Er is een sterke positieve relatie tussen de oplosbaarheid van PAK en de afbraak. De maximale oplosbaarheid in gronden en de snelheid van oplossen van PAK's zijn laag, waardoor de beschikbaarheid wordt geremd. Door de aanwezigheid van een andere oplosbare fase ('organic solvent') als hexaan, ethanol en EDTA kan de oplosbaarheid en daarmee de beschikbaarheid en de snelheid van afbraak worden vergroot. Ook humuszuren zouden zo een positieve rol in een betere oplosbaarheid kunnen spelen. Op deze aspecten wordt in een latere fase meer ingegaan. Afbraaksnelheden in specifieke landfarmssystemen worden weergegeven in tabel 8.

Tabel 8. Aërobe afbraak van PAK tijdens landfarming [Van Agteren et al., 1998] (initiële concentraties in mg per kg droge stof).

PAK	Persson en Welander [1994]	Schenk et al. [1992]	Berends en Kloeg [1986]
twee ringen			
naftaleen	0,2 (99)	90 (78)	3 (100)
acenaftteen	1 (70)	460 (89)	8 (100)
acenaftyleen	3 (97)	450 (96)	25 (90)
fluoreen	1 (95)	650 (91)	105 (87)
drie ringen			
antraceen	2 (73)	330 (15)	35 (72)
fenanthreen	1 (75)	1300 (15)	40 (87)
fluorantheen	4 (91)	830 (47)	40 (77)
vier ringen			
benzo(a)antraceen	2 (70)	330 (15)	35 (72)
benzo(b+k)fluorantheen	2 (26)	330 (61)	6 (8)
pyreen	9 (92)	490 (73)	20 (65)
chryseen	2 (76)	210 (57)	8 (56)
vijf ringen			
benzo(a)pyreen	2 (21)	220 (41)	5 (0)
benzo(g,h,i)peryleen	-	100 (40)	2 (0)
dibenzo(a,h)antraceen	-	-	2 (0)
indeno(1,2,3-c,d)pyreen	-	110 (55)	2,5 (0)

Verklaring: (99) = het verwijderingsrendement in procenten

Lange tijd is aangenomen dat de anaërobe afbraak van polycyclische aromatische koolwaterstoffen niet optreedt. Sinds circa 10 jaar is echter aangetoond dat in sommige gevallen wel afbraak mogelijk is.

Mihelcic en Luthy [1988b] beschrijven de microbiële afbraak van acenaftteen en naftaleen onder denitrificerende omstandigheden in grond- en watersystemen. In het onderzoek is gevonden dat onder anaërobe condities en wanneer nitraat geen limiterende factor is acenaftteen en naftaleen worden afgebroken tot gehalten onder de detectiegrens.

Binnen negen weken worden acenaftteen en naftaleen met een beginconcentratie van respectievelijk 1 tot enkele mg/l in de waterfase gemineraliseerd tot concentraties < 0,01 mg/l. Een overmaat aan nitraat is hierbij noodzakelijk, omdat een groot deel van het nitraat wordt gebruikt voor de mineralisatie van in de grond aanwezige organische koolstof.

De tijd die verstrijkt, voordat afbraak van PAK op gang komt, verschilt sterk onder aërobe en onder denitrificerende omstandigheden. Onder aërobe omstandigheden bedraagt de adaptatiefase voor zowel acenaftteen als naftaleen circa twee dagen. Onder denitrificerende omstandigheden duurt de adaptatiefase voor acenaftteen 15 tot 20 dagen en voor naftaleen 10 dagen. Uiteindelijk is de afbraaksnelheid onder denitrificerende omstandigheden ongeveer vergelijkbaar met de snelheid onder aërobe omstandigheden.

Mihelcic en Luthy [1991] beschrijven verder de adsorptie en microbiële afbraak van naftaleen in grond/watersuspensies onder denitrificerende omstandigheden. De maximaal te bereiken afbraak is onafhankelijk van de nitraatconcentratie mits deze een beginwaarde heeft van enkele honderden

microgrammen per gram grond. Hoe hoger het waterpercentage in de grondsuspensie, des te meer naftaleen per tijdseenheid wordt gemineraliseerd. De nitraatafname is evenredig aan de afbraak van naftaleen, zodat wordt verondersteld dat naftaleen volledig wordt afgebroken tot CO₂ en H₂O.

Acton en Barker [1992] constateren tijdens veldexperimenten met kolommen in 50 dagen 38 % afbraak van naftaleen onder methanogene condities. Toevoeging van nitraat en/of sulfaat heeft geen stimulerend effect.

Voor PAK met vier of meer ringen is tot dusver geen anaërobe afbraak aangetoond [Van Agteren et al., 1998].

Aanvullende fysisch/chemische reiniging

Daar vooral de grote PAK langzaam afbreken en een hoog eindniveau houden, suggereert Lewis [1993] dat de toevoeging van Fentons reagens een soort voorkraakeffect kan hebben door vooroxidatie. Daardoor wordt de verbinding makkelijker oplosbaar en is voor meer enzymen aanpakbaar. Miller et al. [1988] benadrukken dat processen, die lijken op fotolyse, de microbiologische afbraak van 5-ringige PAK sterk stimuleren. Een haalbaarheidsonderzoek hierover is in Nederland uitgevoerd door Aksay [1993]. Grootschalige experimenten zijn nog niet uitgevoerd, maar de resultaten laten zien dat chemisch hydroxyleren van PAK-moleculen mogelijk is.

Toxiciteit

Wang et al. [1990] beschrijven de effecten van biologische afbraak op de toxiciteit van polycyclische aromatische koolwaterstoffen in de grond. Als één van de indicatoren, om de graad van biodegradatie te bepalen, worden de EC₅₀-waarden en de mutageniteit gebruikt. De mutageniteit wordt bepaald door middel van de Ames-test, de EC₅₀-waarden in de Microtox-test. In de Microtox-test wordt de hoeveelheid uitgestraald licht door de bacterie *Photobacterium phosphoreum* gemeten.

Als er toxische stoffen worden gevormd, zal dit een negatieve invloed uitoefenen op de bacteriën die daardoor minder licht uitstralen. De EC₅₀-waarde is die waarde waarbij de hoeveelheid uitgezonden licht tot de helft is gereduceerd. Op het moment dat nog geen biologische afbraak plaatsvindt, is de mutageniteit van PAK zeer laag. In de eerste week van de afbraak stijgt de mutageniteit sterk ten gevolge van de hydroxylatie van PAK. De gehydroxyleerde PAK zijn sterk mutageen. Verder metabolisme leidt tot een volledige mineralisatie van de PAK en de mutageniteit daalt weer tot het achtergrondniveau.

De EC₅₀-waarden zijn laag aan het begin van de proef, dalen enigszins tijdens het begin van de biodegradatie maar stijgen na een week (toxische metabolieten) om uiteindelijk het achtergrondniveau weer te bereiken. Zowel de toxiciteit als de mutageniteit neemt dus toe tijdens de eerste week van de biodegradatie om daarna weer geleidelijk te dalen. De mutageniteit en de toxiciteit bereiken 20 weken na het begin van de degradatie weer hun achtergrondwaarde.

De schimmel *Cumminghamella elegans* oxideert benzo(a)antraceen tot dihydrodiolen en epoxiden. Het slechts in kleine hoeveelheden gevormde trans-3,4-dihydroxy-3,4-dihydrobenzo(a)antraceen staat bekend als zeer mutageen en tumorindicerend in hogere organismen. Er zijn verschillende schimmels bekend die in staat zijn benzo(a)pyreen te oxideren. Ook verschillende door deze schimmels geproduceerde omzettingsproducten van benzo(a)pyreen blijken sterk mutageen en carcinogeen te zijn.

Of de genoemde toxische metabolieten ook een negatief effect hebben op de PAK-afbrekende micro-organismen is in de literatuur niet bekend. Een recente wijze van het meten van de toxiciteit is de VITOtox-toets, geïntroduceerd door het VITO te Mol in België [Corbisier et al., 1996; Van der

Lelie et al., 1997]. Met bacteriën (*Salmonella typhimurium*) als een biosensorsysteem kan zowel de aërobe toxiciteit van zware metalen (*Alcaligenes eutrophus*) als van PAKcomponenten (genotoxiciteit) worden gemeten. Deze methode is zeer praktisch. Voor anaërobe systemen bestaat dit biosensorsysteem niet.

3.3 Overige creosootverbindingen

3.3.1 Inleiding

Tijdens een laboratoriumonderzoek naar de biologische afbreekbaarheid van creosoot door Mueller et al. [1991a en b] zijn in totaal 42 creosootcomponenten onderzocht. Het gaat hierbij om de volgende groepen verbindingen:

- hogere en lagere PAK: alle PAK van de groep van zestien van EPA met uitzondering van dibenzo(a)antraceen en benzoperyleen bleken aanwezig;
- gemethyleerde naftalenen;
- stikstof- of zuurstofhoudende heterocyclische verbindingen, zoals quinoline, isoquinoline, dibenzofuraan en carbazol;
- zwavelhoudende heterocyclische verbindingen, zoals thianafteen en dibenzothiofeen;
- fenolen.

Dyrborg et al. [1995] maken onderscheid in monocyclische aromaten (MAK), polycyclische aromaten (PAK), fenolen en heterocyclische stikstof-, zwavel- en zuurstofhoudende aromatische koolwaterstoffen, zoals indol, pyrrol, quinoline, thiofeen, benzothiofeen en benzofuraan.

Mueller et al. [1991b] en Pollard et al. [1994] houden de volgende algemene volgorde voor de afbraaksnelheid van verschillende groepen creosootverbindingen aan:

Fenolen > laag moleculaire heterocyclische verbindingen > lagere PAK > hogere PAK > penta-chloorfenol.

Omdat de biologische afbraak van PAK, het belangrijkste bestanddeel van creosoot, in de voorgaande paragraaf (zie 3.2.2) reeds is beschreven, wordt in dit hoofdstuk ingegaan op de aërobe en anaërobe biologische afbraak van de overige creosootcomponenten, namelijk fenolen en stikstof-, zwavel- en zuurstofhoudende heterocyclische verbindingen.

3.3.2 Fenolen

Aërobe afbraak

De biologische afbraak van fenolen is reeds begin jaren '80 intensief bestudeerd in natuurlijke milieus en onder aërobe en anaërobe condities op laboratoriumschaal. De microbiologische afbraak van fenol en o-, m- en p-cresol onder aërobe omstandigheden verloopt via de vorming van catecholen met behulp van dioxygenase reacties. De catecholen kunnen vervolgens worden afgebroken via twee verschillende routes, die analoog zijn aan de afbraak van de BTEX-componenten. In bijlage C zijn een aantal studies gepresenteerd. Opgemerkt moet worden dat, als de OH-verbinding aan een tertiair C-atoom zit, er slecht/niet kan worden geoxideerd.

Anaërobe afbraak

Fenol en o-, p- en m-cresol zijn anaëroob afbreekbaar onder denitrificerende, sulfaatreducerende en methanogene condities [Arvin en Flyvbjerg, 1992]. Er is reeds sinds begin jaren '80 ervaring op praktijkschaal met de methanogene anaërobe zuivering van afvalwaters vanuit de chemische industrie, die enkele grammen fenol per liter bevatten. Fenol wordt hier vrijwel volledig omgezet naar methaan.

Dimethylfenolen worden onder anaërobe condities als minder goed afbreekbaar beschouwd. Afbraak van deze verbindingen onder methanogene condities is niet aangetoond. 2,4- en 3,4-di-

methylfenol zijn onder denitrificerende condities afbreekbaar gebleken. De afbraak van 2,4-dimethylfenol en o-cresol in grondwater bij 10 °C onder denitrificerende condities is aangetoond tijdens een batchexperiment, waarin aan creosoothoudend grondwater nitraat was toegevoegd [Arvin en Flyvbjerg, 1992].

Godsy et al. [1992] hebben onderzoek verricht naar de methanogene afbraak in batchincubaties van fenol en 2-, 3- en 4-methylfenol in grondwater van een met creosoot verontreinigde houtconserveringsfabriek in Florida. Hieruit blijkt dat de afbraak van fenol na circa 50 dagen op gang komt, waarna binnen nog eens 50 dagen volledige verwijdering plaatsvindt. De afbraak van 2-, 3- en 4-methylfenol komt na 100 tot 150 dagen op gang. Na 175 tot 250 dagen zijn deze componenten volledig verwijderd. Hoe gemethyleerder de verbinding des te langzamer en/of hoe moeilijker de afbraak.

Aanvullende fysisch/chemisch reiniging

Daar zowel de aërobe als de anaërobe afbraak redelijk gangbaar is, wordt niet nader ingegaan op de chemische reiniging. Door de goede oplosbaarheid van de fenolen zou een fysische stap, zoals extra uitloggen of extra oplossen, een positieve rol kunnen spelen bij het verwijderen van fracties via spoelen.

Toxiciteit

Dyreborg [1996], gepromoveerd in de groep van E. Arvin (Technische Universiteit Denemarken), noemt IC 50 % waarden van 1.100 mg/l, 260 mg/l en 440 mg/l voor respectievelijk fenol, para-cresol en meta-cresol. Deze waarden zijn in dezelfde orde van grootte als die van BTEX. Dit zijn zeer hoge waarden.

In het algemeen zijn methanogene microbiële consortia gevoeliger dan aërobe consortia. Dus in geval van anaërobe afbraak moeten de concentraties lager zijn. Overigens zijn dit soort toxiciteitswaarden zeer hoog. In de huidige gasfabrieksterreinen zullen deze waarden zeker niet meer voorkomen. In de groep van Arvin wordt benadrukt dat de nitrificatie een zeer goede biosensor kan zijn voor toxiciteitsindicaties.

3.3.3 *NSO-verbindingen*

Aërobe afbraak

Alleen de groep van Arvin houdt zich bezig met de afbraak van NSO-componenten. De resultaten van aërobe afbraak zijn samengevat in tabel 9.

Heterocyclische verbindingen met een O zijn gemakkelijk afbreekbaar. Ook de N-verbindingen, zoals indol, zijn goed afbreekbaar. De S-verbindingen zijn problematischer en wellicht alleen co-metabolisch afbreekbaar. Daar niet-waargenomen afbraak hier wellicht wordt veroorzaakt door de toxische werking van de overige aanwezige verbindingen, worden 3 voorbeelden gepresenteerd van afbraak in relatie met toxiciteit.

Tabel 9. Aërobe afbraak van NSO-componenten.

verbinding	aanpassingsfase (dagen) ¹			verwijdering voltooid (dagen)		
	1006A ⁴	1009A ⁴	1005A ⁴	1006A	1009A	1005A
pyrrol	278	n.g.	151	547	n.g.	314
1-methylpyrrol	285	n.g.	151	> 846	n.g.	> 846
indol	3	3	5	5	5	12
quinoline	3	5	5	8	14	21
carbazol	8	15	25	14	19	33
thiofeen ²	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
benzothiofeen ²	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
dibenzothiofeen	29	21	118	46	57	278
benzofuraan	278	n.g.	70	285	n.g.	95
dibenzofuraan	29	19	118	42	57	278
benzeen ³	7	n.g.	4	30	n.g.	30

Toelichting:

n.g. niet gedegradieerd

¹ de aanpassingsfase is bepaald als de tijd waarbinnen 15 % van de verbinding is verdwenen

² deels gedegradieerd met andere verbindingen

³ na toevoeging op dag 669

⁴ batchcode-onderzoek Arvin

Dyrborg et al. [1995] hebben op laboratoriumschaal, bij incubaties van grond van een met creosoot vervuilde locatie, een vrijwel volledige afbraak van toluen, fenol, o- en p-xyleen, 2,4-dimethylfenol, indol, 1-methylnaftaleen, naftaleen en quinoline gevonden. Benzothiofeen en o-cresol worden in 50 % van de batches compleet afgebroken, terwijl bij pyrrol, 1-methylpyrrol, benzofuraan en thiofeen niet of nauwelijks afbraak wordt vastgesteld.

Een cocktail van de 4 laatstgenoemde verbindingen blijkt, bij toevoeging van circa 4 mg/l van elk, de afbraak van toluen en de nitrificatie voor 60 tot 80 % te remmen. Na 16 dagen blijkt de remming licht afgenomen. De overige, hierboven genoemde verbindingen hebben in veel mindere mate een toxisch effect. Alleen o-cresol blijkt de nitrificatie te remmen.

Arvin et al. [1989] hebben het effect van de aanwezigheid van een mengsel van heterocyclische componenten op de afbraak van benzeen onderzocht in een batchincubatie met als entmateriaal actief slib. Pyrrol blijkt bij concentraties van 100 tot 200 µg/l reeds een sterk remmend effect te hebben op de afbraak van benzeen. De afbraak van pyrrol zelf bedraagt maximaal 51 %.

Tijdens het onderzoek van Mueller et al. [1991a en b] is tevens gekeken naar de aërobe afbraak van picolines, lutidine, thianafteen, quinoline, isoquinoline, quinaldine, lepidine, dibenzofuraan, dibenzothiofeen, acridine en carbazol. In de velddroge batchproeven kunnen de picolines, lutidine, thianafteen, quinoline en isoquinoline in zowel het ingaande als het uitgaande materiaal niet worden gedetecteerd, waardoor het onmogelijk is om een afbraakrendement vast te stellen. Het afbraakrendement voor de overige componenten na 12 weken varieert in de batches zonder nutriënttoevoeging tussen de 65 % en de 94 % en in de batches met nutriënttoevoeging tussen de 82 % en de 95 %. In de slurrybatchtests kunnen alleen de picolines niet worden gedetecteerd. De overige componenten blijken na 3 weken alle voor meer dan 90 % te zijn verwijderd.

Aanvullende fysisch/chemische reiniging

Door de in principe redelijk gemakkelijke afbraak wordt geen chemisch afbraak besproken. Vanwege de hoge oplosbaarheid zou een fysische stap in de vorm van extra uitlogen de mogelijk aanwezige vracht snel kunnen verlagen. Daarmee zou het mogelijke toxiciteitsaspect kunnen worden geëlimineerd.

Anaërobe afbraak




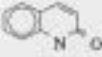

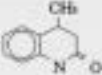

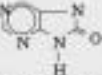

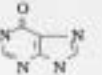







De anaërobe afbraak van relevante NS(O)-verbindingen wordt samengevat in tabel 10 [Grbíc-Galíc en Vogel, 1987].

Het schema van Grbíc-Galíc betreft de individuele componenten. In onderlinge aanwezigheid zijn afbraakexperimenten gedaan in de groep van Arvin. In het algemeen mag worden verwacht dat NSO-componenten een remmende invloed hebben op de afbraak van andere afbreekbare verbindingen [Dyreborg, 1996].

Er worden hier 3 voorbeelden van anaërobe afbraak gepresenteerd.

1. Licht et al. [1996] hebben de afbraak van indol, quinoline, benzothiofeen en benzofuraan onder denitrificerende, sulfaatreducerende en methanogene condities onderzocht in batchgewijze slurryincubaties, waarbij een relatief licht en een relatief zwaar verontreinigd grondmonster van een Deens gasfabrieksterrein als entmaterialen zijn gebruikt. Bij enting met het zwaar verontreinigde grondmonster wordt geen afbraak van genoemde componenten geconstateerd over een testperiode van 80 dagen. Het duurt circa 30 dagen voordat er methaanproductie op gang komt. Bij de enting met relatief licht verontreinigde bodem is geen sprake van een lagfase voordat de methaanproductie op gang komt. Bij toevoeging van sulfaat worden indol en quinoline binnen 9 dagen volledig afgebroken. In de methanogene slurries wordt indol binnen 25 dagen afgebroken, terwijl er 74 dagen nodig zijn voor de afbraak van quinoline. Onder denitrificerende condities wordt in twee van de drie culturen indol afgebroken in 42 dagen en quinoline in 56 dagen. In de derde denitrificerende incubatie wordt quinoline niet afgebroken en blijft na 100 dagen nog 32 % van de indol achter. De maximale afbraaksnelheid voor indol en quinoline blijkt het hoogst onder sulfaatreducerende condities. Toevoeging van meer dan 0,8 mM sulfide onder sulfaatreducerende condities blijkt een sterk remmend effect te hebben op de afbraak van quinoline. Benzothiofeen en benzofuraan worden bij geen enkel experiment anaëroob afgebroken. In de sterk verontreinigde bodem wordt geen afbraak van de 4 genoemde componenten gesignaleerd en duurt het bovendien 30 dagen voordat de methaanproductie op gang komt.
2. Godsy et al. [1992] hebben onder methanogene condities batchincubaties uitgevoerd met grond afkomstig van een houtverduurzamingsfabriek. Hierbij is de afbraak van indol, quinoline, 2-methylquinoline, isoquinoline, 2(1H)-quinolinone en 1(2H)-isoquinolinone onderzocht. Quinoline en isoquinoline blijken tijdens de eerste 50 dagen incubatie reeds volledig te worden afgebroken. De afbraak van 2(1H)-quinoline en 1(2H)-isoquinolinone komt pas na dag 100 op gang en is na circa 160 dagen volledig.
3. In het onderzoek van Fedorak et al. [1986] naar het effect van cyanide op de methanogene afbraak van fenolverbindingen in afvalwater is ook gekeken naar de afbraak van hydroquinon (aanvangsconcentratie 250 mg/l). Hydroquinon blijkt binnen 3 dagen volledig afbreekbaar bij concentraties tot 10 mg cyanide/l. Remmende effecten van cyanide op de afbraak van hydroquinon zijn niet geconstateerd.

Tabel 10. Anaërobe afbraak van NSO's.

Compound	Earliest oxidation product detected	Conditions	Mineralization
 Indole	 Oxindole	Denitrifying	ND
	ND	Methanogenic Sulfate-reducing	+ +
 Quinoline	 2-Hydroquinoline	Methanogenic	+
 4-Methylquinoline	 4-Methyl 2-Hydroquinoline	Methanogenic	-
 Purine	 8-Hydroxypurine	Fermentative	+
 Adenine	 Hypoxanthine	Fermentative	+
 Acridine	 2-Methylquinoline	Methanogenic	+
	 Phenyl-2-pentenoic acid		
 Benzothiazole	 Phenylacetic acid	Methanogenic	+
	 Thiophene-2-OH		
	ND	Fermentative	+
	ND		
 Dibenzothiazole		Fermentative	+

3.4 Rol van zware metalen

Zware metalen zijn elementen uit het periodieke systeem die een soortelijke massa hebben groter dan vijf. Terwijl een zwaar metaal als ijzer (Fe) onontbeerlijk is voor het functioneren van een biotisch systeem is lood (Pb), voor zover bekend, voor geen enkel biologisch systeem noodzakelijk.

In een korte beschouwing over de rol van zware metalen in het proces van biologische bodem- en grondwatersanering wordt alleen de mogelijke remmende invloed van hogere concentraties behandeld. Hierbij worden aërobe en anaërobe microbiële omzettingsprocessen beschouwd. De beoordeling van de aërobe omzettingsprocessen wordt gedaan op basis van expertise van één van de auteurs [Doelman en Haanstra, 1984; Van Beelen en Doelman, 1997]. De anaërobe beoordeling wordt gedaan via gegevens van anaërobe waterzuivering [Lettinga et al., 1993].

3.4.1 Zware metalen en aërobe mineralisatieprocessen

Het meten van de negatieve invloed van zware metalen in grondsystemen op aërobe microbiologisch omzettingsprocessen vindt op twee manieren plaats. Van oudsher (1970 tot 1995) is er de dosis-effect-benadering, waarbij experimenteel wordt bepaald bij welke concentratie 10 % of 50 % of 90 % van de activiteit wordt geremd. Recentelijk is er de Microtox- of Vitotox-benadering, waarbij aan de hand van een specifiek organisme wordt bepaald hoe sterk dat organisme wordt geremd in een specifieke enzymactiviteit; het specifieke organisme is een soort thermometer of bio-indicator van het milieu.

Dosis-effect-benadering

Het te bestuderen mineralisatieproces (i), de concentratie van het specifieke zware metaal (ii) en de fysisch/chemische eigenschappen van de grondsoort (iii) zijn dan bepalend voor die ED- (effectieve dosis) waarde.

Een omzettingsproces, dat wordt gedragen door een grote verscheidenheid van micro-organismen, zoals de omzetting van suikers of zetmeel, is minder gevoelig dan nitrificatie of symbiotische stikstofbinding, omdat de laatste twee processen maar door enkele soorten kunnen worden uitgevoerd.

Voor metalen geldt dat kwik in het algemeen toxischer is dan lood. Voor gronden geldt dat zware kleigronden en gronden met een hoog organisch stofgehalte een groter bindend vermogen hebben om de toxische werking van de metalen te bufferen dan humusarme zandgronden.

Voor de sanering van verontreinigde gronden betekent dit de aërobe afbraak van minerale oliën en van BTEX (naar verwachting doen veel micro-organismen aan dit proces mee omdat het gebaseerd is op enzymprocessen als oxygenase en dioxygenase) minder gevoelig zijn voor zware metalen dan zeer specifiek geachte dechloreringsprocessen, zoals de afbraak van trichlooretheen.

Voor lichte gronden (lemig zand) wordt er een speculatieve uitspraak gedaan over welke concentraties nog geen significante negatieve invloed hebben op het saneringsproces. Daarmee wordt bedoeld dat de remming minder is dan 20 %. Voor een proces dat gebaseerd is op een breed spectrum van micro-organismen worden de volgende schattingen gedaan. De geschatte 20 % remmingsconcentraties zijn tussen haakjes achter de metalen bijgevoegd: Cd (20 mg/kg), Cr (400 mg/kg), Pb (800 mg/kg), Ni (200 mg/kg), Hg (10 mg/kg), Cu (400 mg/kg) en Zn (200 mg/kg). In de praktische situatie van simultane aanwezigheid is er de mogelijkheid van interactie van de zware metalen. Dit kan leiden tot synergistische of tot antagonistische effecten. Vooralsnog wordt er uitgegaan van eenvoudige additionele effecten: dat wil zeggen een lineaire optelling van het effect dat de verschillende metalen individueel zouden hebben.

Bij het optellen van een aantal toxiciteiten wordt lood als basis gebruikt. De andere metalen worden als loodequivalent aangeduid. De metalen Cd, Cu, Ni, Cr, Hg en Zn dienen dan te worden vermenigvuldigd met respectievelijk de factoren 40, 2, 4, 2, 80 en 4. Voor een lemige zandgrond is de totaalwaarde van 800 een geschatte grens. Voor humusarme zandgrond wordt het getal op 400 en voor een zware kleigrond op 2000 geschat. Voor veel specifiekere biologische saneringsprocessen wordt intuïtief aangenomen dat de geschatte waarde een factor 5 lager ligt.

Bio-indicator-benadering

Het monitoren van de milieumomstandigheden en daarmee het detecteren van verontreinigingen en toxische omstandigheden, en met name zware metalen, is reeds in 1983 geïntroduceerd door gebruikmaking van de bacterie *Photobacterium phosphoreum*. Ook de bacterie *Pseudomonas fluorescens*, waarin de lux-genen van *Photobacterium phosphoreum* zijn geplaatst, is gebruikt als indicator voor de beschikbaarheid van zware metalen. Recentelijk wordt de bacterie *Alcaligenes eutrophus* gebruikt, met behulp van de lux-genen van *Vibrio fischeri*.

Deze methoden zijn zeer waardevol daar deze altijd toetsen op de biobeschikbare fractie. In hoeverre dit dan echter een indicatie is dat een bodemsaneringsproces een bepaalde remming ondergaat is nog niet duidelijk. Nitrificatie wordt ook vaak als bio-indicator gebruikt, omdat nitrificatie een relatief gevoelig biologisch proces is.

3.4.2 *Zware metalen en aërobe zuiveringsprocessen*

Van zware metalen is bekend dat deze reeds bij zeer lage concentraties giftig kunnen zijn. Die lage concentraties slaan op de beschikbare concentraties; de gegevens zijn namelijk ontleend aan de waterzuiveringstechnologie. De mate van anaërobie, gekoppeld aan de elektronenacceptor, is mede bepalend voor de toxiciteit. Met name bij sulfaatreducerende omstandigheden worden de zware metalen door sulfide vastgelegd als onoplosbare zouten en is er nauwelijks sprake van toxiciteit. Methanogene processen daarentegen zijn extreem gevoelig voor zware metalen. Hierbij moet worden opgemerkt dat scheiding tussen sulfaatreductie en methanogenese vaak niet duidelijk is: de processen kunnen gelijktijdig voorkomen (methaanproductie in aanwezigheid van sulfide). Lettinga et al. [1993] noemen concentraties van zware metalen verantwoordelijk voor meer dan 70 % remming van anaërobe vergisting van vervuild afvalwater. Voor Cd, Cu, Cr, Ni, Pb en Zn zijn de laagst gevonden waarden 10 mg/l respectievelijk 50 mg/l; 150 mg/l en 30 mg/l; >250 mg/l en 200 mg/l. Hier wordt niet ingegaan op de betekenis van het gezamenlijk voorkomen van metalen, daar hierover zeer weinig bekend is.

3.4.3 *Conclusie*

Om de volgende redenen is het moeilijk een uitspraak te doen over de rol van zware metalen in biologische bodem- en grondwatersaneringen:

- de gegevens over de anaërobe zuiveringsprocessen hebben betrekking op reactors, die functioneren in sterk waterige systemen bij temperaturen van 27 - 55 °C;
- de aërobe bodemsystemen hebben waarschijnlijk te maken met een veel lagere biobeschikbaarheid van de metalen en ook een lagere temperatuur (10 - 20 °C);
- de bio-indicator is een relatieve meting en is geen indicatie voor een proces, maar voor een verbetering of een verslechtering van milieucondities in de loop der tijd.

De verwachting is dat de toxiciteit van zware metalen in bodemsystemen voor biologische processen geen rol van betekenis speelt.

FYSISCHE EN CHEMISCHE BEHANDELINGSMOGELIJKHEDEN

4.1 Inleiding

De overgrote meerderheid van GF-verontreinigingen is in principe microbiologisch afbreekbaar. Het creëren van specifieke milieuomstandigheden en het beschikbaar maken van de af te breken stof zijn de sleutels tot de biologische afbraak. Het dwingend opleggen van bepaalde milieuomstandigheden zou met veel moeite kunnen voor de in situ situatie.

Het beschikbaar maken vindt plaats door desorptieve of oplosbaar-makende stoffen, zoals zouten, surfactants en organic solvents (aceton of humus). Dit is echter alleen efficiënt toe te passen in homogene systemen, zoals intensieve landfarming en slurrsystemen.

De volgende hulpmiddelen zijn potentieel inzetbaar om een snelle en complete afbraak te verkrijgen:

- desorptie-verhogende middelen;
- organische oplosmiddelen;
- surfactants/biosurfactants;
- voorkraken door straling en/of oxidantia;
- extra micro-organismen.

Deze aspecten worden hierna kort beschouwd (zie 4.2 t/m 4.6) en er wordt aangegeven hoe kansrijk deze zijn voor de GFT-problematiek. Daarnaast wordt in 4.7 ingegaan op (andere) conventionele technieken.

4.2 Desorptie-verhogende middelen

De beschikbaarheid voor micro-organismen is het grootste knelpunt voor de afbraak van veel verontreinigingen. Massatransport door bodemporiën en desorptie zijn vaak de beperkende factoren voor de afbraak. Het proces van het beschikbaar worden van slecht in water oplosbare verontreinigingen vanuit bodemaggregaten is door Mihelcic en Luthy [1988a] geschematiseerd (zie fig. 4).

In grond verontreinigd met α -HCH is door Rijnaarts [1990] duidelijk gemaakt dat massatransport en desorptie de beperkende factoren voor de afbraak zijn. Door de roer/trilfrequentie in een slurry te verhogen, komt er meer HCH beschikbaar en vindt er direct een verhoogde afbraak plaats. De verklaring hiervoor ligt zowel bij het sneller in oplossing gaan van de verontreiniging aan het oppervlak als bij het kleiner worden van aggregaten, waardoor de afstand tussen de verontreiniging in het aggregaat en de buitenkant van het aggregaat wordt verkleind. Ook voor de grotere PAK geldt hetzelfde fenomeen.

Appelo et al. [1990] hebben zowel in laboratorium- als in veldonderzoek aangetoond dat de desorptiesnelheid van HCH toeneemt door spoelen met zout water (6 mM NaCl). Ook doorspoelen met warmer water verhoogt de desorptiesnelheid. De desorptiesnelheid van PAK's van organisch materiaal kan eveneens worden bevorderd door het toedienen van NaCl [Schlautman en Morgan, 1993].

Het gebruik van warmte (warm water) in combinatie met zouten zou in de in situ toepassing kunnen leiden tot eliminatie (uitloging + afbraak) van een substantiële fractie vervuiling.

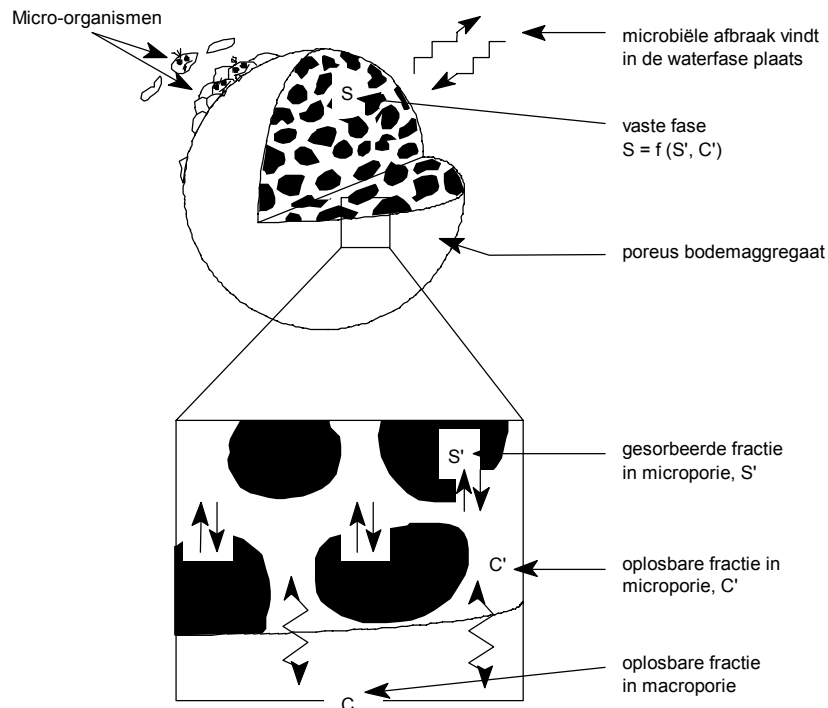


Fig. 4. Schematisch overzicht van de processen die een rol spelen bij het beschikbaar maken van verontreinigingen uit bodemaggregaten.

Gezien figuur 4 is duidelijk dat het maximale rendement in een slurrysysteem wordt bereikt.

4.3 Organische oplosmiddelen

Het verhogen van de oplosbaarheid van verontreinigingen en daarmee van de beschikbaarheid vindt onder meer plaats in de industriële microbiologie door het toepassen van organische oplosmiddelen, waardoor stoffen in veel hogere concentraties beschikbaar komen voor microbiële omzettingen. Terwijl de oplosbaarheid van HCH in water ongeveer 1 mg/l is, is deze in ethanol of aceton ongeveer 10.000 mg/l. Daar zowel aceton als ethanol in principe microbiologisch afbreekbaar zijn, zou zo'n oplosmiddel de afbraak kunnen stimuleren.

Voor PCB's zijn een aantal relevante organische oplosmiddelen onderzocht en daarbij de oplosbaarheden in water, methanol, butanol, benzeen en vele andere microbiologisch afbreekbare verbindingen gepresenteerd. De positieve rol van een organisch oplosmiddel bij de afbraak van olie is aangetoond door Efrogmson en Alexander [1991].

In gezamenlijke aanwezigheid kunnen oliën en PCB's als sorptieve fasen of als een soort oplosmiddel voor elkaar dienen, waardoor deze beter beschikbaar worden. Uitloggen met gedestilleerd en gedeïoniseerd water verhoogt het vrijkomen van PCB's uit sedimenten, maar ook natuurlijke organische verbindingen (DOC) verhogen het vrijmaken van PCB's [Brannon et al., 1991].

Bij de extractieve reinigingstechnieken in Nederland wordt vooral water als extractiemiddel gebruikt. Het toevoegen van verbindingen als aceton of methanol kan de oplosbaarheid sterk vergroten, zoals bijvoorbeeld voor HCH al is aangegeven. Met HCH's verontreinigde grond zou zo extractief kunnen worden gereinigd tot de streefwaarde. Dit betekent dat slechts het extract nog microbiologisch moet worden gezuiverd. Er is nog weinig informatie bekend over de noodzaak om bij mengsels van verontreinigingen een combinatie van verschillende selectieve oplosmiddelen toe te passen.

Voor de in situ benadering zou water met organische oplosmiddelen een optie zijn voor de eliminatie (extractie en afbraak) van een fractie van de verontreinigingen. In landfarmsystemen zal het effect van water met oplosmiddelen niet extra groot zijn. In slurrysysteem zal naar verwachting het rendement maximaal hoog zijn.

4.4 Surfactants/biosurfactants

Surfactants of oppervlak actieve agentia bestaan uit moleculen die zowel hydrofiele als hydrofobe eigenschappen hebben. Deze aggregeren op lucht/water- en olie/waterscheidingsvlakken, verminderen de oppervlaktespanning en vergemakkelijken het vormen van emulsies. De emulsies zijn 2.500 honderd jaar geleden al door de Egyptenaren gebruikt als schoonmaakmiddelen. Er kunnen 4 soorten surfactants worden onderscheiden op basis van hun elektrostatische lading: anionische, kationische, non-ionische en amfotere surfactants.

Karakteristiek voor surfactants is dat deze zich concentreren op grensvlakken van stoffen en de oppervlaktespanning van een stof verlagen. De grensvlakken kunnen vloeistof/gasgrensvlakken, vast/vloeistofgrensvlakken of vloeistof/vloeistofgrensvlakken zijn. Door het verlagen van de oppervlaktespanning van een stof kan deze makkelijker worden gedispergeerd. Surfactants worden in het algemeen gebruikt om een bepaalde oppervlakte-activiteit te produceren, induceren of te voorkomen. De kritische micelconcentratie is het punt waar de oppervlaktespanning het laagst is en de zeep dus het best de hydrofobe verontreiniging mee kan nemen. Surfactants vragen energie/wrijving/schuring/wassen om de verontreiniging los te maken. Bij in situ toepassing hebben surfactants derhalve geen effect, bovendien wordt de doorlatendheid sterk negatief beïnvloed.

Het bevorderen van de ontwikkeling van biosurfactant-producerende micro-organismen kan de biologische oliesanerend bevorderen. Het toepassen van dit soort micro-organismen in reactoren lijkt ook kansrijk, daar ze homogeen door de gehele slurry heen aanwezig zullen zijn.

Samson et al. [1990] hebben een bioreactorschema ontwikkeld met als doel om daarmee PCB's af te breken. Zij combineren biosurfactants, organische oplosmiddelen en microbiële afbraak..

Auger et al. [1995] hebben een non-ionische surfactant toegevoegd aan een *Pseudomonas* cultuur die op vast naftaleen groeit. De groeisnelheid van de cultuur blijkt onder invloed van de toevoeging af te nemen, omdat de naftaleen niet meer volledig wordt gemineraliseerd, maar het tussenproduct 1,2-naftaquinon zich ophoopt.

Carriere en Mesania [1995] hebben het effect geëvalueerd van de toevoeging van de biologisch niet-afbreekbare non-ionische surfactant Triton X-100 op de desorptie en biologische afbraak van PAK uit de bodem. De abiotische desorptie van drie- en vierrings PAK bedraagt onder toevoeging van het surfactant (0,35 en 0,71 mg/kg) 60 tot 80 % en zonder het surfactant 40 tot 60 %. Bij toevoeging van 0,35 mg surfactant/kg is de zuurstofopnamesnelheid van de bacteriepopulatie bij alle concentraties PAK hoger dan zonder surfactant. Bij toevoeging van 0,71 mg surfactant/kg treedt echter een sterke remming van de microbiologische activiteit op bij PAK-gehalten van boven de 300 mg/kg.

Tijdens laboratoriumincubaties blijkt dat toevoeging van 100 % methanol als oplosmiddel een sterk desorberende invloed op de PAK heeft in vergelijking met water, een amide zeep en IGT-bio-emulsifier. De invloed van de toevoeging van methanol op de biologische afbraak van PAK is echter niet onderzocht [Srivastava et al., 1990].

Bij olievervuiling in water worden vaak surfactants toegevoegd om de dispersiegraad van de olie te vergroten. De toevoeging van surfactants kan dus zowel een positief als een nadelig effect hebben

op de biologische afbraak. Het kan de biologische afbraak van de slecht in water oplosbare componenten van olie (waaronder de hogere PAK) verhinderen.

Microbiële surfactants

Micro-organismen zijn ook zelf in staat surfactants te produceren. Oberbremer en Müller-Hurtig [1989] beschrijven de aërobe afbraak van koolwaterstoffen en de vorming van biosurfactants door een grondpopulatie. De afbraak vindt plaats in twee stappen.

Tijdens de eerste fase wordt alleen het meest oplosbare naftaleen afgebroken. De andere componenten worden pas afgebroken na de vorming van biosurfactants aan het begin van de tweede degradatiefase. Deze biosurfactants zorgen voor een betere beschikbaarheid van de koolwaterstoffen door ze te emulgeren.

Door de toevoeging van glycolipiden als biosurfactant aan een dergelijke grondpopulatie in een geroerde reactor kan de afbraaksnelheid worden verdubbeld en neemt het afbraakpercentage toe [Oberbremer et al., 1990]. De glycolipiden verkorten de eerste adaptatiefase van ongeveer 35 uur tot 17 - 23 uur. In tweede instantie treedt nog een tweede adaptatiefase op die waarschijnlijk wordt gebruikt voor de productie van biosurfactants door de micro-organismen. Ook deze fase wordt verkort (van 21 uur tot 0 - 8 uur) door toediening van biosurfactants. De verkorting van deze fase heeft waarschijnlijk te maken met het feit dat de micro-organismen nu zelf geen surfactants hoeven te produceren.

Het percentage afgebroken koolwaterstoffen (waaronder naftaleen) stijgt na de toevoeging van de glycolipiden van 81 % tot 93 - 99 %. De afbraakcapaciteit ging omhoog van 16,3 gram koolwaterstoffen/kg grond per dag tot 23,8 - 39,0 gram koolwaterstoffen/kg grond per dag. Tijdens de tweede adaptatiefase worden de toegevoegde glycolipiden gedeeltelijk of geheel afgebroken.

Trust et al. [1995] en Pritchard et al. [1995] hebben complete mineralisatie van fluorantheen waargenomen door de bacterie *Sphingomonas paucimobilis* EPA505, die fluorantheen als groeisubstraat kan gebruiken. Dit verschijnsel wordt toegeschreven aan het feit dat deze bacterie een eigen biosurfactant produceert, waardoor fluorantheen beter beschikbaar wordt.

Srivastava et al. [1990] hebben de effecten van de toevoeging van emulgatoren, oxidatoren en geschikte, geadapteerde micro-organismen op de verwijdering van PAK van de grond van een gasfabrieksterrein onderzocht. Alle genoemde toevoegingen blijken een positief effect te hebben op de biologische afbraak. Van de geteste emulgatoren heeft de biologisch geproduceerde emulgator het meeste effect. De bio-emulgator doet de hoeveelheid PAK in het water in de grond toenemen van 0,2 tot 240 µg/l.

Deze vergrote oplosbaarheid in water leidt tot een verhoogde afbraak. Ook de hogere PAK, die niet oplosbaar zijn in water, worden van de vaste fase in oplossing gebracht zodat deze kunnen worden afgebroken.

Alleen in slurrsystemen wordt de toepassing van surfactants nuttig geacht. Omstandigheden creëren, zodat micro-organismen zelf surfactants gaan maken, is vooral zinnig voor in situ en landfarming.

4.5 Voorkraken door straling of oxidantia

In de drinkwatervoorziening is de oxidatie of desinfectie van verontreinigd water via een chemisch proces algemeen gangbaar, door bijvoorbeeld de gecombineerde toepassing van O₃/UV of O₃/H₂O₂. Uit een intern DHV-rapport [DHV, 1988] zijn de tabellen 11 en 12 afkomstig. Afhankelijk van de concentratie van de verontreiniging en de tijdsduurbehandeling is 100 % afbraak te

verwezenlijken. Ook met hoog energetische straling, zoals gammastraling, is te kraken. Dit is voor HCH aangetoond [NOVEM, 1996]. Het principe is om moleculen te laten ontstaan die een hogere oplosbaarheid hebben.

De oplosbaarheid van PAK, HCH's en PCB's is laag. Zodra er een OH-groep in het molecuul wordt gesubstitueerd, neemt de oplosbaarheid sterk toe. Tevens kan de afbreekbaarheid toenemen. Het stimuleren van OH-substitutie kan zowel door UV-straling (fotolyse) in een waterige omgeving als door toediening van superoxidantia, zoals peroxide, ozon en Fentons reagens.

Door oxidantia, zoals O_3 , H_2O_2 of Fentons reagens, worden chemisch oxidatieprocessen bewerkstelligd. Daardoor ontstaan verbindingen die beter in water oplosbaar zijn. Tevens kunnen de ontstane verbindingen soms beter microbiologisch afbreekbaar zijn, omdat de initiële eerste transformatie heeft plaatsgevonden. Een combinatie van oxidantia en straling kan synergistisch werken. Radiolytisch geïnduceerde ring- en ketenafbraak in aanwezigheid van oxidantia, van gechlorideerde verbindingen als PCB's en PCE, is reeds aangetoond. Evenals het elimineren van drins met behulp van gammastraling en de dechlorering van PCB's [Singh en Kremers, 1985; Lepine et al., 1990].

Mogelijkheden om afbraaksnelheden te verhogen liggen in de toepassing van de genoemde methoden. Reactors, waarin omstandigheden nauwkeurig kunnen worden gecontroleerd en geregeld, lijken bij uitstek geschikt hiervoor. Ook voor de grondwaterzuivering is dit een goede en bewezen optie.

Tabel 11. Afbraak van microverontreinigingen door gecombineerde toepassing van O_3/H_2O_2 [DHV, 1988].

stof	conditie ¹	concentratie	afbraak (%)	tijd (min)	dosis ozon		kosten (f/m^3)	dosis H_2O_2 (H_2O_2/O_3)	kosten (f/m^3)	totaal (f/m^3)	literatuur
					(mg/l/min)	mg/l					
THMFP	n	TOC 30 mg/l	60	60		30	0,15	0,67	0,08	0,23	Wallace
aromaten:											Brunet
benzaldehyde	s	$2 \cdot 10^4$ M	100			48	0,24	0	0,00	0,24	
orthoftaalzuur	s	$2 \cdot 10^4$ M	100			72	0,36	0	0,00	0,36	
alifatische comp.:											
methaanzuur	s	$4 \cdot 10^4$ M	100			24	0,12	0	0,00	0,12	
oxaalzuur	s	$2 \cdot 10^4$ M	50			38,4	0,19	0,75	0,12	0,31	
ortho-chloornitrobenzeen	n	1800 μ g/l	99	20		8	0,04	0,4	0,01	0,05	Duquet
TCE	n	75 μ g/l	98	5		5	0,03	0,4	0,01	0,03	
PCE	n	15 μ g/l	80	5		3	0,02	0,4	0,00	0,02	
glycine	s	150 mg/l	80	60		280	1,40	0,07	0,08	1,48	Duquet
THM precursors	n	40 μ g/l	75	30	4,3	130	0,65	0,01	0,00	0,65	
ethaanzuur	s	50 mg/l	35	40	2,9	117	0,59	0,77	0,36	0,95	
atrazine	n	0,38 μ g/l	84	10		3	0,02	0,53	0,01	0,02	Duquet

Toelichting:

synthetisch (s) of natuurlijk (n) water

Tabel 12. Afbraak van microverontreinigingen door gecombineerde toepassing van O₃/UV [DHV, 1988].

stof	conditie ¹	concentratie	afbraak (%)	tijd (min)	dosis ozon		kosten (f/m ³)	dosis H ₂ O ₂ (H ₂ O ₂ /O ₃)	kosten (f/m ³)	totaal (f/m ³)	literatuur
					(mg/l/min)	mg/l					
NVTOC	s	4,35 mg/l	59	20		43	0,22	?			Sierka
THMFP	n	TOC 30 mg/l	45	60		30	0,15	670	0,13	0,28	Wallace
THMFP	n	600 µg/l	100	120	0,13	16	0,08	620	0,12	0,20	Glance
THMFP	n	600 µg/l	100	60	2,1	126	0,63	200	0,04	0,67	
TOC	n	95 mg/l	75	100	4,2	420	2,10	330	0,07	2,17	
oxaalzuur (TOC)	s	TOC ? mg/l	100	40	8	320	1,60	8.000	1,60	3,20	Barker
benzaldehyde (TOC)	s	TOC ? mg/l	100	55	8	440	2,20	11.000	2,20	4,40	
2 propanol (TOC)	s	TOC ? mg/l	100	125	8	1000	5,00	25.000	5,00	10,00	
1 butylamine (TOC)	s	TOC ? mg/l	100	140	8	1120	5,60	28.000	5,60	11,20	
dimethylsulfaat (TOC)	s	TOC ? mg/l	100	150	8	1200	6,00	30.000	6,00	12,00	
fenol (TOC)	s	TOC ? mg/l	100	60	8	480	2,40	12.000	2,40	4,80	
amylalcohol	s	TOC ? mg/l	100	85	8	680	3,40	17.000	3,40	6,80	
heptaanzuur	s	TOC ? mg/l	100	60	8	480	2,40	12.000	2,40	4,80	
TCE	n	18 µg/l	99	15		15	0,08	416	0,08	0,16	Underbr.
PCE	n	4 µg/l	99	15		15	0,08	416	0,08	0,16	
tetrachloor-methaan	n	21 µg/l	80	30		30	0,15	832	0,17	0,32	
tetrachloor-ethyleen	n	100 µg/l	100	50	0,1	5	0,03	158	0,03	0,06	Peyton
tetrachloor-ethyleen	n	100 µg/l	100	25	1,33	33	0,17	79	0,02	0,18	

Toelichting:

synthetisch (s) of natuurlijk (n) water

4.6 Enten met specifieke micro-organismen

Het enten van specifieke micro-organismen in grond is zinvol als de organismen in staat zijn uit te voeren wat van het organisme wordt verwacht. Het enten van extra micro-organismen is in het algemeen zinloos in een systeem waar al andere (geadapteerde) organismen zijn. De geïntroduceerde micro-organismen zullen of direct worden opgegeten door de aanwezige protozoën en nematoden of worden weggeconcentreerd door de andere reeds aanwezige micro-organismen.

Alleen in een grond met een biologisch vacuüm kunnen geïntroduceerde micro-organismen succesvol zijn of als ze zoveel substraat (de verontreiniging) direct ter beschikking hebben dat ze daarop groeien. Er zijn veel bacteriën- en schimmelpreparaten in de handel geweest en soms nog in de handel die niet werken.

Schimmels

Sinds begin jaren '90 is vooral de schimmel *Phaenerochaete chrysosporium* als wondermiddel ervaren, met name bij de afbraak van PAK door middel van 'coal solubilisation', een enzym gekatalyseerde kalking van koolstof-koolstofbanden (werkend als een soort peroxide: peroxidase). Wat de schimmel normaliter doet bij de lignine afbraak kan het ook bij PAK of gechlorideerde PCB's, of zelfs bij de afbraak van het explosief TNT.

Door Jim Field (LUW) zijn verschillende erkende PAK-afbrekers bekend geworden: *Trametes versicolor* en *Bjerkandera adusta*. Ook vanuit de champignonteelt worden diverse substraten aan-geleverd waarvan wordt verwacht dat het hoge peroxidase-activiteit heeft [CUR/NOBIS, 1998].

Bacteriën

Ook aan enkele specifiek bacteriestammen, zoals *Pseudomonas putida* en *Alcaligenes eutrophus* (door VITO geformeerd), hebben hoge peroxidase-niveaus en zouden specifiek geschikt zijn voor de afbraak van PAK.

De fundamentalisten onder de microbiologen zijn echter van mening dat het inzetten van schimmels even een kort effect kan hebben, daar deze peroxidasen extracellulair functioneren en dus niet meer recirculeren binnen het organisme: de PAK wordt buiten het organisme een beetje gekraakt en daarna zou er opnieuw schimmelmycelium toegevoegd moeten worden om verdere afbraak te krijgen. Voor bacteriën werkt dat peroxidase veel beter. Het is een intracellulair enzym. Het enzym kan blijven circuleren ten gunste van de bacterie. In principe zijn bacteriën dus wel in staat om PAK compleet te mineraliseren, terwijl schimmels telkens maar kleine externe transformatiestappen uitvoeren.

De experimenten, zoals door Huis in 't Veld et al. gepubliceerd [1995], geven een verkeerd beeld van de rol van compost en schimmels in de afbraak van PAK. Daar er geen controles in hun experimenten zijn meegenomen, wordt er geconcludeerd dat het effect door de toegevoegde schimmel komt. Er is over het hoofd gezien dat enerzijds compost PAK co-valent bindt en anderzijds dat in de controle ook de reeds aanwezige organismen het PAK-afbraakvermogen hebben.

Vooraf op gasfabrieksterreinen kunnen PAK in sintels en in gruis voorkomen, maar ook in teerresten en wellicht ook als diffuse zeer kleine deeltjes. Altijd zal een extractiebepaling noodzakelijk zijn om te weten wat de afbreekbare fractie is van de totaal aanwezige hoeveelheid.

4.7 (Andere) conventionele technieken

In de voorgaande paragrafen zijn diverse fysische en chemische behandelingstechnieken beschreven. In deze paragraaf zullen (andere) conventionele technieken kort worden beschreven. Hierbij is gebruik gemaakt van het 'Handboek bodemsaneringstechnieken, deel 1 en 2' [1995], alsmede van het rapport 'Saneringsmethoden gasfabrieken', Gemoets en Kinnaer (in druk) [VITO Mol].

Isolatietechnieken

Isolatie heeft als doel verdere verspreiding van de verontreiniging tegen te gaan. Er wordt onderscheid gemaakt tussen geohydrologische (aanleggen van een specifiek onttrekkingsregiem) en civieltechnische isolatie (b.v. slurrywanden of damwanden).

Voordelen:

- alternatief voor ontgraving onder bestaande bebouwing;
- creëert tijd voor uitvoer van in situ technieken.

Nadelen:

- beperking voor huidig en toekomstig gebruik;
- permanente monitoring noodzakelijk (hoge kosten);
- isolatie lost probleem niet op.

Afgraven en afvoeren van verontreinigde grond

Dit kan een goede optie zijn voor hotspot-verwijdering, waarbij de verontreiniging relatief ondiep voorkomt over een beperkt oppervlakte en ex situ kan worden verwerkt.

Het voordeel is dat het verwijderde materiaal onder controleerbare omstandigheden kan worden behandeld.

Nadelen zijn:

- hoge kosten;
- risico's voor uitvoerenden/omwonenden vanwege emissies van vluchtige verbindingen (naftaleen, blauwzuurgas en thiofenen);
- slecht (bovenlokaal) milieurendement.

Immobilisatie door middel van verglazing

Door het aanbrengen van een hoog-energetisch elektrisch veld wordt de verontreinigde grond sterk verhit, waardoor verglazing optreedt.

Nadelen zijn de zeer hoge kosten (circa f 1600,- per m³), de gebruiksbeperkingen, alsmede het slechte (bovenlokale) milieurendement. De techniek wordt in de praktijk slechts toegepast in hotspots.

Immobilisatie door middel van chemische stabilisatie

Hierbij worden bindmiddelen in de verontreinigde grond geïnjecteerd. Het wordt vooral toegepast voor immobilisatie van anorganische verbindingen. Langetermijneffecten in verband met uitloging en verwerking zijn moeilijk voorspelbaar. Het wordt minder geschikt geacht voor organische verontreinigingen.

Verwijdering van creosootolie (zink-/drijfslagen)

Het oppompen van drijfslagen kan een alternatief zijn voor afgraven, maar de kans van slagen hangt sterk af van de grondsoort. Conventionele pomptechnieken voor grondwateronttrekking zijn niet geschikt voor de verwijdering van zinklagen (DNAPL's). De putten moeten direct in de zinklaag worden gesteld, bovendien is de invloedssfeer beperkt en blijft veel vloeistof achter in de bodem als gevolg van capillaire krachten (restverzadiging tot 25 % van het poriënvolume). Mobilisatie van de zinklaag is mogelijk door verlaging van de oppervlaktespanning (met detergents) of door verlaging van de viscositeit (verhitting). Hiermee is nog weinig praktijkervaring opgedaan.

Ook met hydraulische fractionering, waarbij spleten in de bodem worden gevormd zodat een kunstmatige pompzone wordt gecreëerd, is nog weinig praktijkervaring opgedaan.

Thermische extractie/reiniging

Dit kan zowel in situ als ex situ worden toegepast, bij voorkeur in sterk verontreinigde grond. Hierbij wordt gebruik gemaakt van verhitting (met stoom, hete lucht of hoogspanning) om de verontreiniging te desorberen, waarna de geëxtraheerde gassen worden verbrand. Het is een bewezen techniek, waarbij zeer lage gehalten van PAK en cyaniden worden bereikt, weliswaar afhankelijk van de grondsoort en de temperatuur. Bij ex situ toepassing in een trommeloven wordt gesproken van thermische reiniging. Een sterke variabiliteit van het teergehalte in de gasfabrieksgrond blijkt vaak nadelig te werken op het reinigingsrendement. In een eerste verbrandingskamer worden vluchtige verbindingen geoxideerd, minder vluchtige verbindingen worden bij hoge temperatuur in een tweede verbrandingskamer verbrand. Vlieggas wordt in een rookgasreiniging afgevangen. Het is een geschikte techniek voor met teer en ijzeraarde verontreinigde grond.

De techniek vraagt in het algemeen veel energie en scoort derhalve slecht met betrekking tot het milieurendement. De kosten bedragen circa f 75,- tot 200,- per ton.

Extractieve reiniging

De verontreinigde grond wordt ex situ gezeefd en in suspensie gebracht, waarbij eventueel detergenten worden toegevoegd. Voor de verwijdering van complexe cyaniden wordt de suspensie alkalisch gemaakt. De techniek resulteert in een effectieve verwijdering van PAK, cyaniden, zware metalen, fenolen en BTEX. Bij kleiige gronden is deze techniek echter niet economisch haalbaar. Bij het proces wordt een sterk verontreinigd residu gevormd dat moet worden gestort. Dit beïnvloedt het milieurendement in sterk negatieve zin. De techniek kan qua kosten concurreren met thermische extractie (f 65,- tot 135,- per ton).

In situ spoelen

Hierbij wordt, meestal toegepast in het kader van een grondwatersanering, door middel van onttrekking (en eventueel infiltratie) van grondwater verontreiniging uit de bodem verwijderd, onder eventuele toevoeging van bijvoorbeeld detergenten of base. Deze techniek is met name effectief in de verzadigde zone van (zand)gronden met een laag organisch stofgehalte. Indien slecht oplosbare en sterk adsorberende verontreinigingscomponenten aanwezig zijn, is deze techniek niet effectief. Derhalve is deze techniek voor sanering van het grondwater op een gasfabrieksterrein minder geschikt.

Onttrekking van grondwater en zuivering van dit verontreinigde water (b.v. via strippen of actieve kool) met opvolgende lozing op het riool heeft een negatieve invloed op het milieurendement van deze techniek.

Afbraak van ijzercyanidecomplexen met koolzuurgas

Hierbij wordt koolzuurgas in de onverzadigde zone geïnjecteerd (eventueel in combinatie met bodemluchtexttractie) of in de verzadigde zone. Het hierbij vrijkomende blauwzuurgas wordt in de bodem snel omgezet in ammoniak wat wordt verwijderd. De techniek is alleen toepasbaar voor met cyanide verontreinigde grond, maar zou in een tweetraps-benadering in combinatie met biologische afbraak kunnen worden toegepast in gasfabrieksgrond. De techniek is nog niet toegepast in gasfabrieksgrond. Aan de techniek kunnen risico's verbonden zijn bij een grootschalige toepassing in verband met mogelijke emissie van blauwzuurgas.

Bodemluchtexttractie en sparging

Dit kan worden gecombineerd door persluchtinjectie (sparging) in de verzadigde zone. Door het aanbrengen van onderdruk in de onverzadigde zone kunnen vluchtige verbindingen worden verwijderd, waarbij de sparging zorgt voor een verminderde nalevering. Deze techniek is vooral effectief in zandgronden met een hoge doorlatendheid. Deze techniek is niet in staat om minder vluchtige verbindingen, zoals PAK, fenolen en complexe cyaniden, te verwijderen. Derhalve is deze techniek niet geschikt voor gasfabrieksterreinen, tenzij het wordt toegepast als bioventing (stimulering van de afbraak door beluchting) als onderdeel van een extensieve aanpak van matig verontreinigde zones.

Elektroreclamatie

Voor in situ sanering van zware metalen en polaire en/of in water oplosbare organische verbindingen kan gebruik worden gemaakt van gelijkstroom. Deze wordt door middel van series elkaar afwisselende anoden en kathoden in de grond gebracht. Via elektrokinetische processen vindt desorptie plaats en worden de verontreinigingen getransporteerd naar de elektrodenfilters. Hier wordt de verontreiniging opgevangen en bovengronds afgevoerd en verwijderd.

Ook kan gebruik worden gemaakt van het temperatuurverhogende effect dat de gelijkspanning heeft op de bodem. Elektroreclamatie in combinatie met bodemluchtexttractie kan rendementsverhogend werken voor de in situ sanering van minerale olie, BTEX, PAK en CN. Bovendien heeft het temperatuurverhogende effect een gunstige werking op de biologische afbraak. Ook wordt de desorptie versterkt en wordt de oplosbaarheid (en daarmee de beschikbaarheid) van de genoemde organische verbindingen vergroot. Ook neemt door de temperatuurverhoging de viscositeit van het poriewater af, waardoor de doorlatendheid van de bodem toeneemt. De gecombineerde effecten kunnen tot gevolg hebben dat zowel in de grond als in het grondwater eindwaarden worden bereikt die (zeker voor de zwaardere fracties) niet kunnen worden bereikt met de afzonderlijke in situ technieken ('pump and treat', bodemluchtexttractie en biorestauratie).

De kosten van in situ elektrovacuümextractie van met organische verbindingen verontreinigde bodems variëren van circa *f* 90,- tot 170,- per ton.

HOOFDSTUK 5

ERVARING MET DE REINIGING VAN VERONTREINIGINGEN OP GASFABRIEKSTERREINEN

In dit hoofdstuk wordt eerst aangegeven wat via de literatuur bekend is (zie 5.1). Daarna wordt schematisch de ervaring met landfarming, grondwatersanering en in situ sanering samengevat (zie 5.2). In 5.3 wordt het overzicht van een telefonische interviewronde gepresenteerd. Een samenvatting van de ervaringen wordt gegeven in 5.4.

In tabel 13 wordt een overzicht gegeven van de gevonden opties voor biologische sanering van gasfabrieksterreinen. Het betreft de in situ aanpak en de ex situ aanpak door landfarming of met behulp van slurryreactors.

Tabel 13. Overzicht van literatuur met betrekking tot de biologische sanering van verontreinigde grond op gasfabrieksterreinen.

	pilotschaal	praktijkschaal
in situ reiniging		
passieve of intrinsieke biorestauratie		Ginn et al. [1995a]
actieve sanering met behulp van grondwaterrecirculatie en onttrekking van bodemlucht	Lund et al. [1991] Müller [1993] Gudehus et al. [1993] Würdemann et al. [1995]	
ex situ reiniging		
landfarm	Bispo et al. [1995] Srivastava et al. [1990 en 1992] Bewley et al. [1989] Ellis en Bewley [1990] Van der Marel et al. [1988]	Viney [1989]
slurryreactor	Thomas en Lester [1993]	

Bij in situ reiniging zijn er twee mogelijkheden:

- passieve of intrinsieke biologische reiniging;
- actieve sanering door bijvoorbeeld bodemlucht- en/of grondwateronttrekking.

Bij passieve of intrinsieke biologische reiniging wordt ervan uitgegaan dat zonder stimuleringsmaatregelen in de bodem door biologische en niet-biologische afbraak een spontane afname van de verontreiniging plaatsvindt, waardoor het verspreidingsrisico beperkt blijft. De afname van de verontreiniging en de daarbij essentiële processen in de bodem worden over een langere periode gemonitord, zonder dat stimuleringsmaatregelen, zoals bijvoorbeeld bodemluchtextractie, grondwateronttrekking en toevoer van elektronendonoren, -acceptoren en nutriënten plaatsvindt. Eventueel worden, voorafgaand aan de intrinsieke biologische reiniging, de belangrijkste verontreinigingshaarden uitgegraven.

Tijdens actieve in situ sanering kan de biologische afbraak in de bodem worden versneld door bijvoorbeeld grondwater en bodemlucht te onttrekken. Het onttrokken grondwater wordt over het algemeen geherinfiltrerd in de grond, waarbij de biologische afbraakprocessen in de grond eventueel worden gestimuleerd door elektronendonoren/-acceptoren en eventueel nutriënten toe te

voegen. Combinaties met bovengrondse reiniging van grondwater (fysisch/chemisch, dan wel biologisch) zijn mogelijk.

Bij ex situ reiniging wordt de grond na het ontgraven gereinigd. In het geval van biologische reiniging gebeurt dit bijvoorbeeld in een landfarm of in een slurrybioreactor. Bij deze behandelingsvormen kunnen nutriënten, elektronenacceptoren en gekweekte micro-organismen worden toegevoerd en zijn combinaties met grondwaterreiniging en fysisch/chemische behandelingen mogelijk.

Een bezoek aan het Vlaamse Instituut voor Technologisch Ontwikkeling (VITO), bij de werkgroep Milieutechnologie, heeft geleerd dat in Lierse pilotstudies zijn uitgevoerd op gasfabrieksterreinen. De inhoud van hun studies wil (Diels) men nog niet openbaren, maar men is benieuwd met welke concepten NOBIS aan de slag zal gaan. Gezien de hoeveelheid componenten ligt er een uitgebreid scala aan toepassingen die wel geschikt zijn om een aantal groepen van de verontreinigingen te laten verdwijnen. De technologische uitdagingen zijn zeer groot [Luthy et al., 1994] als een volledige aanpak vereist is. Er wordt op gewezen dat combinaties van a) wassen/extractie (diverse bodem-watersystemen: van in situ tot slurry) met b) microbiologische afbraak nog veel aandacht verdienen en vooral fundamenteel onderzoek vereist is. Opgemerkt moet worden dat Luthy als eerste [Mihelcic en Luthy, 1988b] heeft aangegeven dat de beperkende factor in de microbiële afbraak eerder desorptie en massatransport is dan de microbiële kinetiek. Vandaar ook dat er wordt benadrukt dat vooral onderzoek moet plaatsvinden naar het meer beschikbaar maken van verontreinigingen. Later wordt uitgebreider ingegaan op het beter beschikbaar maken als de potentie van slurryreactors wordt aangegeven. Ondertussen wijst Luthy erop dat een honderdjarig verantwoord beheer nodig is als voor een in situ saneringsaanpak wordt gekozen.

5.1 Literatuuronderzoek

5.1.1 *Onderzoek op laboratoriumschaal* *Experiment 1*

Werner [1991] en Böckle et al. [1991] beschrijven in hun artikelen een laboratoriumonderzoek naar de verwijdering van PAK uit verontreinigde kleigrond van een gasfabriek in Duitsland. In deze grond zijn benzeen, toluen en xyleen gevonden in concentraties van circa 5.000 mg/kg.

Het PAK-gehalte bedraagt circa 10.000 mg/kg (hoofdzakelijk naftaleen en fenanthreen) en het gehalte gecomplexeerde cyaniden en fenolen circa 1.000 mg/kg. Verder worden decaan, hexadecaan, pristaan als specifieke verontreinigingen genoemd. Om de mogelijkheden van in situ bio-restauratie te onderzoeken, zijn incubaties van verontreinigde grond in aërobe gemengde slurryreactors uitgevoerd. Bij deze tests is waargenomen dat benzeen, naftaleen en indeen binnen 15 dagen voor meer dan 75 % worden afgebroken.

Tevens zijn er kolomexperimenten uitgevoerd, waarbij de bodemmonsters continu worden doorspoeld met water waaraan nutriënten worden toegevoegd als de ammonium-, fosfaat- en nitraat-gehalten in het percolatiewater te sterk dalen.

Het PAK-gehalte in het percolatiewater blijkt binnen 10 dagen af te nemen van 3,5 mg/l tot 0. Deze afname wordt met name veroorzaakt door de snelle afname van de naftaleenconcentratie.

Vanaf de elfde dag is in het percolatiewater geen PAK meer aanwezig, terwijl de grond nog een hoog PAK-gehalte bevat. Na 45 dagen wordt een anorganisch oplosmiddel (natrium pyrofosfaat, 0,1 %) toegevoegd. Hierdoor vindt een toename van de PAK-concentratie in het percolatiewater plaats tot circa 100 µg/l, hetgeen wijst op een licht positief effect op de biologische beschikbaarheid van de PAK. Het verwijderingsrendement van PAK uit de grond stijgt na de toevoeging van het pyrofosfaat van 31 % naar 33 % na 55 dagen.

Een verdere verhoging van het rendement wordt op basis van de geringe PAK-concentraties in het percolatiewater niet meer verwacht.

Werner [1991] verwacht dat de tijdens de afbraak van PAK gevormde metabolieten mogelijk toxischer en mobieler zijn dan de oorspronkelijke verontreinigingen. Er is weinig bekend over deze problematiek vanwege de moeilijke detecteerbaarheid van de metabolieten. Dit pleit sterk voor de ontwikkeling/toepassing van bioassays en toxiciteitstests. De verscheidenheid aan verontreinigingen in de te behandelen grond heeft mogelijk een negatieve invloed op de afbraak van PAK, vanwege de competitieve remming van de afbraak van PAK door de aanwezigheid van gemakkelijker afbreekbare verbindingen, of vanwege het negatieve effect van zware metalen op de bacteriegroei. Ook kan, wanneer veel ammonium aanwezig is, als gevolg van biologische nitrificatieprocessen (oxidatie van ammonium naar nitraat) het zuurstofgehalte in de bodem sterk afnemen. Het is dus van groot belang een goed beeld van de gehele verontreiniging te krijgen.

Volgens Werner [1991] zijn niet gecomplexeerde cyaniden gemakkelijk afbreekbaar in concentraties tot 15 mg/l. Gecomplexeerde cyaniden zijn niet of nauwelijks toxisch en vrijwel niet biologisch afbreekbaar. Op gasfabrieksterreinen komt cyanide vooral voor in de vorm van Berlijns Blauw ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$). Berlijns Blauw is volgens Werner [1991] niet oplosbaar, niet toxisch en wordt als niet afbreekbaar beschouwd. Werner [1991] acht het daarom onwaarschijnlijk dat de aanwezigheid van cyaniden in verontreinigde grond van gasfabrieksterreinen de afbraak van PAK remt.

Experiment 2

Durant et al. [1995] hebben op laboratoriumschaal bij 10 °C de volgende stimuleringsmogelijkheden voor de biologische afbraak van naftaleen in grond van gasfabrieksterreinen onderzocht:

- a. geen toevoegingen (controle);
- b. toevoeging 85 mg nitraat per liter;
- c. toevoeging 90 mg fosfaat per liter;
- d. toevoeging 25 mg nitraat en 90 mg fosfaat per liter;
- e. toevoeging 21 mg zuurstof per liter.

Er zijn 10 sedimenten onderzocht, waarvan er 6 significante mineralisatie van radioactief gelabeld (^{14}C)-naftaleen vertonen. De maximale mineralisatie bedraagt na 6 weken 52 %. Het onderzoek wijst uit dat de in de grond aanwezige bacteriën in staat zijn bij lage temperatuur (15 °C) naftaleen af te breken onder aërobe condities en zonder toevoeging van nutriënten. Bij de meeste sedimenten blijkt de toevoer van extra zuurstof (situatie e) een sterk stimulerend effect te hebben op de mineralisatie van naftaleen.

Toevoeging van nutriënten (situatie c en d) heeft geen stimulerend effect. Bij sommige monsters heeft de toevoeging van een hoge concentratie nitraat (situatie b) wel een stimulerend effect op de mineralisatie van naftaleen.

Experiment 3

Thomas en Lester [1993] beschrijven in hun overzichtsartikel met betrekking tot de biorestauratie van gasfabrieksterreinen enkele onderzoeken op laboratoriumschaal naar de biologische afbraak in de bodem en het grondwater. Tijdens een onderzoek aan een bodem in een sterk verdunde slurry-reactor (2 % gewichtsprocent bodem) zijn maximale verwijderingsrendementen van 97 % gevonden voor ammonia, 99 % voor fenol, 99 % voor laag-moleculaire PAK en 86 % voor cyanide [Brenner et al., 1987, volgens Thomas en Lester, 1993].

Tijdens een ander onderzoek zijn in slurryreactors voor PAK afnamen bepaald van beginconcentraties van 25.000 mg/kg en 160 mg/kg naar eindconcentraties van 5.000 mg/kg en 6 mg/kg, hetgeen

neerkomt op een rendement van respectievelijk 80 % en 95 % [Cushey et al., 1990, volgens Thomas en Lester, 1993]. Daarnaast is er in de Verenigde Staten onderzoek gedaan naar de behandelbaarheid van opgepompt grondwater van gasfabrieksterreinen in een rioolwaterzuivering (aëroob actief slibstelsysteem).

Hierbij is een relatief kleine (5 %) volume en een relatief groot (20 %) volume toegevoegd aan de rioolwaterstroom. Er is een volledige nitrificatie en een omzetting van 66 % van de cyanide gevonden. Lagere PAK zijn voor meer dan 90 % omgezet en fenolen voor meer dan 97 %. Er is weinig adsorptie van PAK en fenolen aan het actieve slib waargenomen [Smith en Weightman, 1988, volgens Thomas en Lester, 1993].

5.1.2 *In situ* bioherrestauratie: pilot- en praktijkschaal

Experiment 1

Ginn et al. [1995a] hebben onderzoek verricht naar de intrinsieke bioherrestauratie van een gasfabriek waar de grond verontreinigd is met koolteerresiduen. Bij dit onderzoek is de afbraak van PAK gevolgd aan de hand van een afbraakproduct van fenanthreen, namelijk 1-hydroxy-2-naftaleenzuur (1H2NA). Na de verwijdering van de verontreinigingsbron (vaste koolteerresiduen) blijkt er een afname van de naftaleen- en fenanthreengehalten in de grond binnen de grondwaterpluim van het terrein op te treden.

Tijdens laboratoriumexperimenten is geen 1H2NA gevonden (in het veld wel), hetgeen erop wijst dat 1H2NA als biomarker bruikbaar kan zijn. Kinetisch onderzoek wijst op een sterk temperatuurafhankelijke halfwaardetijd voor fenanthreen en 1H2NA. Toxiciteitsonderzoek met behulp van een Microtox-test wijst op een afgenomen giftigheid van de grond.

Daarnaast hebben op laboratoriumschaal mineralisatietests plaatsgevonden met monsters van de gasfabrieksgrond, waarbij de afbraak van radioactief ¹⁴C-gelabeld fenanthreen gevolgd is [Ginn et al., 1995b]. Tevens is de toxiciteit van de grond gevolgd aan de hand van Microtoxbioassays met *Photobacterium phosphoreum* als testorganisme. Tijdens de mineralisatietests blijkt dat de mineralisatie-activiteit met de diepte afneemt: in de onverzadigde zone (2,5 - 3 m diepte) varieert tijdens de mineralisatie-assays de eerste orde constante voor de omzetting naar CO₂ tussen de 1 % en de 1,5 % per dag, en op grotere diepte tussen de 0,05 % en de 1,1 % per dag.

Tijdens proeven in een microkosmosstelsel bij 30 °C blijkt dat vervluchtiging het belangrijkste verwijderingsmechanisme voor fenanthreen is: meer dan 50 %, terwijl slechts 6 tot 20 % gemineraliseerd is. Opgemerkt wordt dat de zwaarst verontreinigde gronden vrijwel geen ¹⁴C-CO₂-productie te zien geven. Er wordt van uitgegaan dat de aanwezigheid van creosoot een sterk remmend effect heeft op de mineralisatie-activiteit. De grond blijkt, voorafgaand aan de *in situ* sanering, ook toxische effecten voort te brengen volgens de *Photobacterium phosphoreum*.

Twee jaar na het ontgraven van de hotspots en de start van de *in situ* sanering is er geen remming meer via de Microtox-test.

Experiment 2

Müller [1993] beschrijft de *in situ* sanering van de grond van een gasfabriek van Darmstadt (BRD). Als bepalende parameters worden genoemd PAK, benzeen, toluen en xyleen. Er is gekozen voor een gecombineerde bodemlucht- en grondwaterextractie. Voor de bodemlucht worden een thermisch katalytische behandeling en een behandeling met UV en waterstofperoxide als behandelingsmethoden getest. Voor de reiniging van het grondwater (5 m³/h) wordt een gecombineerd biologisch proces ('fixed bed') en een nat chemisch oxidatieproces getest.

Het gezuiverde grondwater wordt op het oppervlaktewater geloosd. Saneringsresultaten worden nog niet gegeven. Wel wordt aangegeven dat het ontgraven van een aantal hotspots (met teer behandeld schroot en teergroeven) noodzakelijk is.

Experiment 3

Gudehus et al. [1993] en Würdemann et al. [1995] beschrijven een laboratoriumonderzoek en een veldproef (oppervlakte $9 \times 15 \text{ m}^2$) met de in situ sanering van verontreinigde grond van een gasfabriek te Karlsruhe.

Bodemluchtinjectie en grondwaterextractie zijn twee veldactiviteiten. Het grondwater wordt na de behandeling in een scheidingsinstallatie gerecirculeerd in de verontreinigde grond. Het proces wordt gemonitord aan de hand van het gehalte PAK (initiële concentratie circa 13,5 g/kg), koolwaterstoffen (circa 21 g/kg) en lipofiele organische stoffen (CS_2 -extractie, initiële concentratie circa 60 g/kg) in de bodem en het grondwater. De laatstgenoemde parameter wordt gezien als een maat voor de totale verontreiniging in de grond.

Na 2,5 jaar blijkt dat sprake is van een sterke afname van het gehalte lagere PAK in de grond: fenanthreen neemt bijvoorbeeld af van 700 tot 100 mg/kg. Het gehalte hogere PAK neemt niet significant af. De concentratie PAK in het grondwater is afgenomen met 97 % en de totale concentratie lipofiele organische stoffen is afgenomen met 80 %. De toxiciteit van het uittredende grondwater is bepaald met een Microtox-test en blijkt te zijn afgenomen met 98 %.

5.1.3 *Ex situ biorestauratie: pilot- en praktijkschaal*

Experiment 1

Bewley et al. [1989] en Ellis en Bewley [1990] beschrijven een onderzoek naar de reiniging van een gasfabrieksterrein in een landfarm. De grond bevat naast PAK tevens fenolen, teer, sulfaat, cyaniden en zware metalen. In het pilotonderzoek is het effect onderzocht van zowel afzonderlijke als gezamenlijke toevoeging van de uit grond van de locatie geïsoleerde PAK-afbrekende micro-organismen, surfactants en nutriënten. Bij één van de onderzochte monsters blijkt enting met een specifieke microbiologische cultuur van belang te zijn voor de afbraak van PAK. Stimulatie van de bestaande microflora door middel van nutriënten en vergroting van de beschikbaarheid van de PAK door toevoeging van surfactants is hierbij niet voldoende om de PAK af te breken. Door enting met een specifieke bacteriecultuur (*Pseudomonas putida*) en toevoegen van nutriënten en surfactants kan de hoeveelheid creosoot na acht weken worden teruggebracht met 50 % (beginconcentratie 2.858 mg/kg).

Beide auteurs zijn via het bedrijf BioTreatment Ltd te Cardiff (UK) betrokken bij de uitvoering van drie praktijksaneringen van gasfabrieksterreinen (vermoedelijk in Zweden). Bij deze drie terreinen wordt biorestauratie toegepast. Uit kostenoverwegingen is hierbij gekozen voor in situ behandeling, waarbij grondwater wordt onttrokken.

N.B.: Thomas merkt op dat de publicaties van BioTreatment Ltd nooit overtuigend zijn geweest qua saneringsresultaat en dat mede daardoor de biologische behandeling van GF-gronden in Groot Brittannië niet van de grond is gekomen (persoonlijke mededeling).

Experiment 2

In Nederland is een proef uitgevoerd met de landfarming van met PAK verontreinigde grond, afkomstig van het voormalige Westergasfabrieksterrein te Amsterdam [Van der Marel et al., 1988]. De grond is in proefvakken gebracht die zijn ingericht volgens het landfarmconcept. Tijdens de proefperiode zijn de grond en het percolatiewater regelmatig bemonsterd. Voor de bemesting is een verhouding C:N:P van 200:10:1 aangehouden.

Tijdens de proefperiode (2 jaar) bedraagt de gemiddelde omzettingssnelheid van PAK 1.800 kg/ds/maand en bedraagt de afname van de PAK circa 80 %. Opgemerkt wordt dat het percolatiewater ten opzichte van de grondwaterkwaliteitscriteria hoge concentraties aan PAK bevat. Geforceerde beluchting geeft geen versnelde afbraak te zien.

Uit dit onderzoek komt verder naar voren dat, onder de in Nederland heersende omstandigheden, de seizoensinvloed (voornamelijk de temperatuur) een belangrijke limiterende factor is. Optimaliseren van landfarming op praktijkschaal moet zich dan ook volgens Van der Marel et al. richten op het temperatuuroptimum van de PAK-degraderende micro-organismen.

Bewerking van de grond en beluchting in de vorm van extra zuurstof zijn volgens de onderzoekers van ondergeschikt belang. Ook zal een overmaat aan nutriënten de mineralisatie van de verontreinigingen niet bevorderen. Als laatste wordt vermeld dat de toepassing van biologische processen bij bodemsanering, waarbij de beïnvloeding van de temperatuur vooralsnog niet haalbaar lijkt, met name succesvol zal zijn als de factor tijd geen rol speelt. Zo kan een in situ reiniging enige jaren tot tientallen jaren in beslag nemen.

5.2 Combinaties van biologische en fysisch/chemische technieken

Ozon

Lund et al. [1991] hebben in kolomexperimenten de mogelijkheden van biorestauratie onderzocht met monsters van het terrein van een voormalige gasfabriek. De grond is sterk verontreinigd met onder andere koolwaterstoffen. De monsters hebben een doorsnede van 0,6 m en een hoogte van 0,63 m. Om de in de verontreinigde grond aanwezige micro-organismen te voorzien van zuurstof is lucht in de onverzadigde grond geïnjecteerd. De nutriënten ammonium en fosfaat zijn toegediend met het opgepompte en weer gerecirculeerde grondwater.

De resultaten van de test wijzen uit dat door toevoeging van zuurstof en nutriënten slechts enkele van de koolwaterstoffen zijn afgebroken. De concentratie van PAK met twee of drie aromatische ringen neemt af. De concentratie van de hogere PAK verandert nauwelijks (b.v. pyreen) of neemt zelfs toe (b.v. benzo(a)pyreen). Een mogelijke verklaring, die voor de genoemde concentratieveranderingen wordt gegeven, is dat de biologische activiteit leidt tot de vorming van bepaalde producten die worden omgezet in hogere PAK.

Naar aanleiding van deze resultaten is als aanvullende maatregel ozon geïnjecteerd (30 g/m^3). Ten gevolge van de ozoninjectie neemt de concentratie van de hogere PAK sterk af. Sommige van deze PAK zijn in minder dan 30 dagen zelfs afgebroken tot onder de detectiegrens. De concentratie van de lagere PAK (vooral van naftaleen) neemt daarentegen sterk toe. Over het geheel gezien vindt er een reductie van de PAK plaats van 40 %.

Verschillende verklaringen zijn gegeven voor de significante afname van de hoeveelheid PAK. Eén daarvan is dat het ozon de organische componenten direct oxideert tot CO_2 en H_2O . Een andere verklaring is dat ten gevolge van de ozoninjectie bepaalde componenten worden gekraakt en/of veranderd in lagere PAK. Dit laatste zou de toename van de lagere PAK verklaren. Het positieve aspect van de genoemde concentratieveranderingen is dat de gevormde lagere PAK beter biologisch afbreekbaar zijn.

Uit deze experimenten is geconcludeerd dat de combinatie van biologische behandeling en chemische oxidatie door middel van ozoninjectie een efficiënte methode is om met PAK verontreinigde gronden van voormalige gasfabrieksterreinen te reinigen.

Waterstofperoxide/Fentons reagens

Srivastava et al. [1990 en 1992] en Aronstein et al. [1995] hebben de afbraak van PAK en cyaniden door een gecombineerd chemisch/biologisch proces onderzocht op laboratorium- en veldschaal. De verontreinigde grond is chemisch voorgeoxideerd met een mengsel van waterstofperoxide en ijzersulfaat (Fentons reagens), waarna de biologische behandeling plaatsvindt. Indien noodzakelijk is gecorrigeerd met loog voor de pH-daling die veroorzaakt is door de ijzersulfaatdoserings. Na 24 uur chemische oxidatie met Fentons reagens tijdens een laboratoriumschaalttest zijn 95 % van het pyreen en 50 % van het benzo(a)pyreen geoxideerd [Srivastava et al., 1990]. In een later stadium is een laboratorium- en veldschaalonderzoek uitgevoerd naar de chemisch/biologische behandeling van verontreinigde grond van gasfabrieksterreinen [Srivastava et al., 1992]. Hoewel tijdens de laboratoriumexperimenten de toevoeging van Fentons reagens een sterk versnellende invloed op de verwijdering van PAK heeft, verschilt de eindconcentratie na 66 dagen niet van de controle.

Tegelijkertijd zijn veldtests uitgevoerd, waarbij nutriënten en Fentons reagens zijn toegevoegd. Na 42 dagen blijkt de PAK-verwijdering in het veld met toevoeging van Fentons reagens circa 60 % hoger en in de controle met alleen nutriënten circa 40 % [Srivastava et al., 1992]. In een later stadium [Aronstein et al., 1995] is ook het effect van de voorbehandeling met Fentons reagens op de biologische afbraak van cyaniden onderzocht in slurryincubaties. Tijdens de biologische behandeling gedurende 234 uur is 24 tot 28 % van het vrije cyanide en 5 tot 8 % van het complexe cyanide verwijderd uit de bodem.

Tijdens de gecombineerde chemisch/biologische behandeling (120 uur chemisch en 234 uur biologisch) is 50 tot 95 % van de vrije cyanide verwijderd en 6 tot 17 % van het complexe cyanide. De overall verwijdering van cyanide voor het chemisch/biologische proces bedraagt 35 % bij een pH van 10. Een dergelijke hoge pH wordt noodzakelijk geacht om emissie van het zeer giftige blauwzuur tegen te gaan.

Bispo et al. [1995] hebben pilotonderzoek gedaan naar de toevoeging van surfactants en waterstofperoxide aan verontreinigde grond van gasfabrieksterreinen aan een landfarmingproces. Waterstofperoxide is hierbij toegepast als alternatief voor de beluchting van de bodem.

Aanvankelijk resulteert de toevoeging van 35 % waterstofperoxide in een verhoging van de bacterie-aantallen. Daarna vindt een sterke afname van de bacterie-aantallen plaats. Omdat een totale sterilisatie van de bodem moet worden voorkomen, is de toevoeging van waterstofperoxide na 80 dagen gestaakt en is weer overgegaan op beluchting.

UV-licht

Daar UV-licht niet in grond doordringt, worden de UV-experimenten niet nader beschreven. In plaats van UV zou echter wel gammastraling kunnen worden toegepast, zoals reeds eerder beargumenteerd is.

Treatment trains

In figuur 5 is een 'treatment train' geschetst, met een slurryreactor als centrale unit.

Fig. 5. Schematisch overzicht van de slurry biodegradatietechniek.

Het scheiden van verontreinigde en schone grond of sediment is de eerste zinnige stap in de techniek (1). Daarna moet in een mengtank slurry van een bepaalde dikte worden gemaakt (2). De slurry kan vervolgens in een bioreactor (3), met specifieke additieven, een bepaalde periode worden geïncubeerd tot een gewenst proces heeft plaatsgevonden, bijvoorbeeld een aërobe of anaërobe afbraakstap. In de volgende bioreactor (4), met weer specifiek andere additieven, kan dan een laatste biologische afbraakstap plaatsvinden. Als een bepaald residuniveau bereikt is, moet nog worden ontwaterd (5).

De ééntraps-bioreactors, zoals betonmolens, zijn in het algemeen zeer specifiek en niet algemeen inzetbaar. Ze hebben vaak het knelpunt dat ze functioneren binnen strikte marges wat betreft verontreinigingen en concentraties. Vandaar dat het achter elkaar plaatsen van reactors een bredere reikwijdte geeft.

Voor een aantal verontreinigingen, PAK's [Lewis, 1993; Kleyntjens, 1991], PCB's [Fathepure en Vogel, 1991; Samson et al., 1990] en HCH's [NOVEM, 1996], is op laboratoriumschaal en met 'pilot-scale' reactors al aangetoond dat apart of in series geschakelde reactors goed en snel afbraak kunnen laten zien.

De Delftse DITS (Dual Injection Turbulent Separation) reactor kent behalve een scheidingsreactor een cascade van vijf nazuiveringsreactors ter grootte van 4 m³. De Amerikaanse ECOVA full-scale slurryreactor kan circa 60 m³ in één keer verwerken. In 13 dagen is de met 2,4-D (2,4-dichloorfenoxy-azijnzuur) verontreinigde grond gereinigd van 400 mg/kg naar 20 mg/kg. Het J.R. Simplot ex situ anaërobe 'bioremediation system' is een recent gepubliceerde slurrytechnologie om nitroaromaten af te breken zonder vorming van toxische intermediairen. Het betreft de afbraak van dinoseb (2-butyl, 4,6 dinitrofenol). In 1 op 1 slurry (1 kg grond en 1 liter water) wordt dinoseb (28 mg/kg) door toevoeging van 2 % aardappelzetmeel bij 18 °C en een pH van 7 - 7,7 in 6 weken totaal afgebroken.

Extractietechnieken (Jaartsveld, Mosmans, Heijmans, Arcadis Heidemij, enz.) zijn gebaseerd op waterige wassystemen en dus in zekere mate op homogeniteit. Bioreactors zouden dan ook een goede aanvulling kunnen zijn op bestaande extractietechnieken.

In Nederland is een slurryreactor ontwikkeld aan de TU-Delft, waarmee gronddeeltjes kunnen worden gescheiden en gereinigd [Kleyntjens, 1991]. Na een kleinschalig (4 m³!) onderzoek te hebben verricht, heeft Kleyntjens [1991] berekend dat een grootschalige driefasen-slurryreactor economisch verantwoord (kosten f 50,- tot f 100,- per ton grond) zou kunnen functioneren voor de microbiologische afbraak van PAK als de verblijftijd tot 6 dagen beperkt zou kunnen blijven.

In mei 1994 is deze kleinschalige reactor als demonstratieproject operationeel geworden. In figuur 6 is het processchema van deze reactor weergegeven. Een vierdelige bioreactorcascade leent zich bij uitstek om een aantal verschillende milieuomstandigheden te creëren.

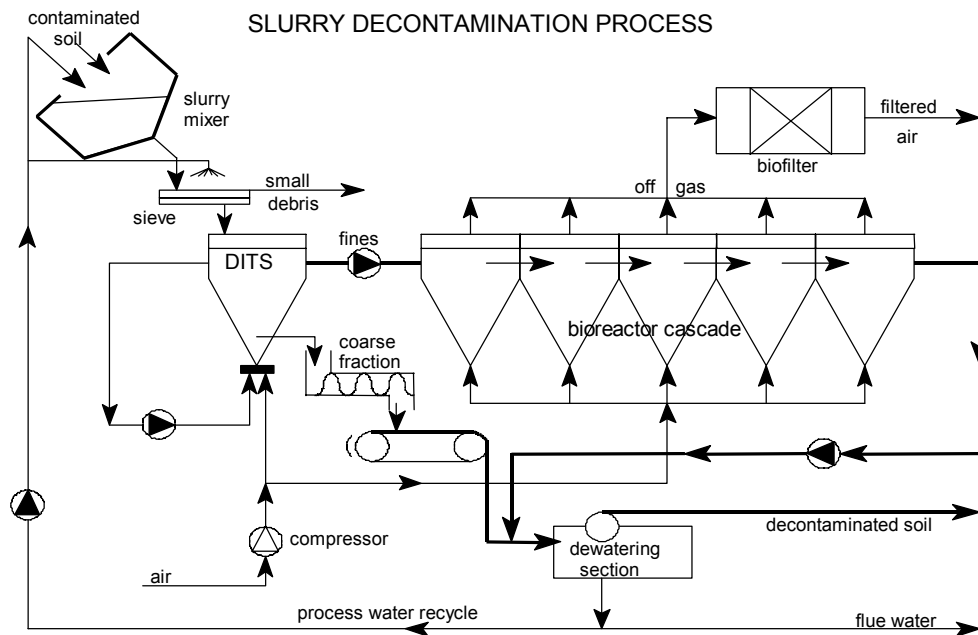


Fig. 6. Schematisch overzicht van de DITS-reactor [Kleyntjens, 1991].

Een resultaat van de afbraak van PAK in slurysystemen is weergegeven in figuur 7 [Lewis, 1993]. Het onderzoek van Lewis is verricht in vijf 64 liter reactoren gedurende 12 weken. De dikte van de slurry is 30 % S/L (solid/liquid) terwijl de vaste deeltjes < 0,3 mm zijn. Gedurende de eerste 2 weken vindt circa 80 % van de afbraak plaats.

Dit resulteert in eindconcentraties variërend rond 100 mg/kg, terwijl de beginconcentratie circa 6.000 mg/kg is.

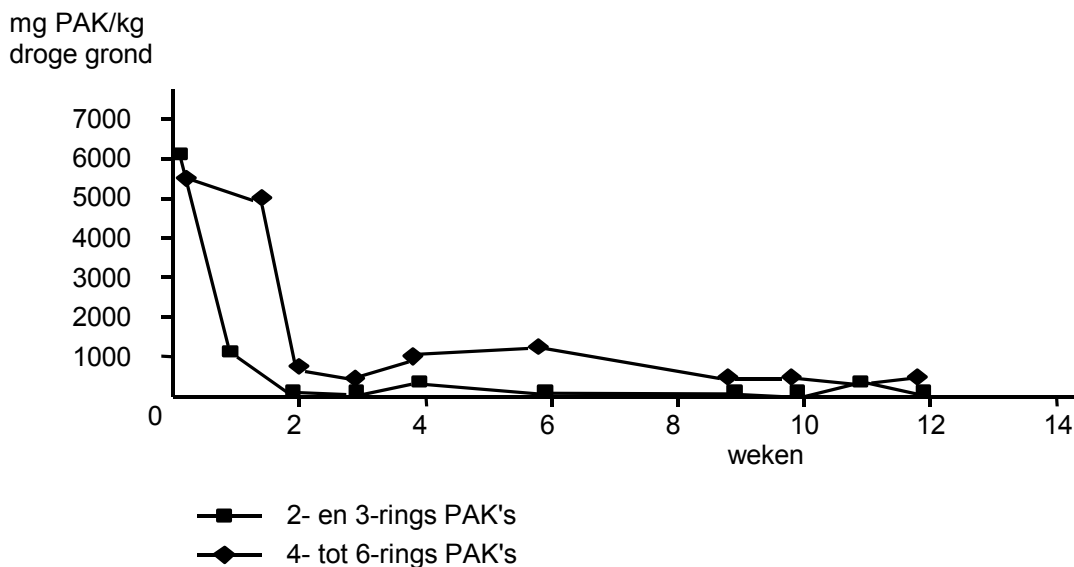


Fig. 7. Afbraak van PAK's met 2- en 3-ringen en van 4-6-ringen in een slurryreactor [Lewis, 1993].

5.3 Telefonische interviews

In het kader van de inventarisatie van de ervaringen met de biologische sanering van gasfabrieksterreinen zijn een aantal auteurs van de in de inventarisatie verwerkte referenties telefo-

nisch geïnterviewd om te checken of er recentelijk nieuwe visies zijn. Hieronder volgt een overzicht van de interviews, gehouden door Brinkman (Bioclear).

Mr A.O. Thomas, Golder Associates Geo analysis srl, Turijn (25 juni)

Thomas noemt PAK en BTEX als belangrijkste biologisch afbreekbare fracties op gasfabrieksterreinen. In mindere mate komen cyaniden in aanmerking voor biologische afbraak. Of biologische sanering toepasbaar is, is volgens Thomas erg locatiespecifiek: de meeste kans bieden minder complexe verontreinigingssituaties met relatief weinig verschillende componenten. Totale biologische sanering van gasfabrieksterreinen wordt door Thomas niet mogelijk geacht. Desondanks kunnen met behulp van biologische sanering wel de meest mobiele en sterkst uitlogbare risicocomponenten worden verwijderd.

De verdere ontwikkeling van bepalingmethoden van de uitlogbare fractie verontreiniging in bodems van gasfabrieksterreinen lijkt Thomas van groot belang om tot een doelgerichtere sanering van ecologische risicocomponenten te komen.

Met betrekking tot de landfarmprojecten op semi-praktijkschaal van BioTreatment Ltd, die rond 1990 in Engeland/Wales hebben plaatsgevonden, merkt Thomas op dat de publicaties nooit echt overtuigend zijn geweest en meer scepsis dan bijval hebben opgeroepen, en dat mede daardoor de biologische behandeling in Groot Brittannië niet van de grond is gekomen.

Mw. Spiess, Universiteit van Karlsruhe (2 juli)

De Universiteit Karlsruhe heeft gedurende 2 jaar een pilotproject uitgevoerd op een gasfabrieksterrein in Karlsruhe. De te verwijderen verontreinigingen zijn hoofdzakelijk PAK en BTEX geweest. Naar cyaniden en andere verontreinigingen is niet gekeken. Het betreft een zandige grond met een goede doorlatendheid.

Het pilotproject is enkele maanden geleden afgesloten. Hoewel nog niet bekend is wat de verdere bestemming van het terrein zal zijn, wordt verdere sanering van het terrein nog noodzakelijk geacht.

Het pilotproject betreft een in situ biorestauratie. Er is daarbij lucht geïnjecteerd en een zeer beperkte hoeveelheid grondwater onttrokken. De grondwateronttrekking heeft hoofdzakelijk ten doel de luchttoevoer naar de grond te verbeteren door de grondwaterstand omlaag te brengen. Tevens is bovengronds nitraat (elektronenacceptor) en nutriënten aan het te recirculeren grondwater toegevoegd. Er zijn geen bacteriën toegevoegd; er is vertrouwd op het biodegradatiepotentieel van de in de bodem aanwezige bacteriepopulatie. Het grondwater is bovengronds niet behandeld.

Het merendeel van de BTEX en 20 tot 30 % van de PAK blijkt snel, binnen enkele maanden, afbreekbaar, daarna neemt de afbraaksnelheid sterk af. Na 2 jaar is het afbraakrendement op PAK circa 50 %. Verminderde biologische beschikbaarheid en de aanwezigheid van hogere PAK spelen hierbij een hoofdrol.

Desondanks wordt een verdere verwijdering haalbaar geacht, mits daarvoor voldoende tijd wordt uitgetrokken. Spiess vraagt zich af of een verdere sanering noodzakelijk en wenselijk is, omdat een niet biologisch beschikbare verontreiniging geen significant ecologisch risico meer inhoudt. Het thermisch verwijderen van de restverontreiniging lijkt Spiess niet wenselijk, want dan blijft er helemaal geen bodem meer over en is het middel vanuit ecologisch oogpunt erger dan de kwaal.

Dergelijke overwegingen sluiten aan bij de discussie die in Duitsland momenteel speelt omtrent de doelstellingen van de bodemsanering. Deze discussie spitst zich toe op de relatie tussen

biologische beschikbaarheid en ecologische en toxicologische risico's van verontreinigingen in de bodem.

Jim Mueller, SBP Technologies Inc., USA (27 juni)

SBP Technologies heeft een aantal grote saneringsprojecten op praktijkschaal met creosootverontreinigingen in beheer. Mueller is van mening dat creosootverontreinigingen te complex zijn voor een op 'natural attenuation' gerichte saneringsstrategie. Natural attenuation is volgens Mueller alleen geschikt voor benzineverontreinigingen. Voor creosootverontreinigingen past hij een wat 'aggressievere' saneringsstrategie toe, die inhoudt dat de verspreiding van de creosootverontreiniging in situ wordt beheerst door de toepassing van bioschermen in de bodem, waarin de biologische afbraak wordt versneld door de condities voor de bacteriën gunstiger te maken (zuurstof, nutriënten en eventueel temperatuur). Het neerzetten van betonnen damwanden om de grondwaterstroom in de richting van het bioscherm te sturen ('funnel and gate') kan onderdeel uitmaken van een dergelijke strategie.

Zuurstofinbreng vindt plaats via bodemluchtinjectie en bovenstrooms herinfiltreren van opgepompt grondwater, dat eventueel ook van nutriënten wordt voorzien. In een aantal gevallen wordt het opgepompte grondwater bovengronds behandeld in een 'fixed film' bioreactor.

Mueller is echter van mening dat bovengrondse grondwaterbehandeling zoveel mogelijk moet worden vermeden en dat de bodem zelf zoveel mogelijk als bioreactor moet worden gebruikt.

SBP Technologies heeft een tweetraps-proces voor creosootverontreinigingen gepatenteerd, waarbij in een eerste stap fenolen en heterocyclische componenten aëroob worden afgebroken en in een tweede stap PAK. In anaërobe afbraak ziet Mueller voor deze groep verontreinigingen weinig.

Naftaleen en fenol zijn volgens Mueller goede indicatorcomponenten voor de verspreiding en afbraak van creosootcomponenten. Het is inderdaad waar dat sommige heterocyclische NSO-houdende verbindingen wat mobieler zijn, maar de pluim wordt geen mijlen groter, hooguit enkele meters. Omdat er geen wetgeving voor heterocyclische verbindingen is, wordt er ook niet echt veel onderzoek naar gedaan. Wel is het zo dat de heterocyclische verbindingen sterk toxisch zijn voor micro-organismen. Deze worden al jaren toegepast als houtverduurzamingsmiddelen: deze eigenschappen werken ook tegen bodemmicro-organismen. Daarom is er wel een mogelijke invloed op de biologische afbraak van andere verontreinigingen.

Informatie over de praktijkschaalprojecten van SBP Technologies met creosoot wordt over enkele weken toegestuurd.

Südhessische Gas und Wasser AG, Darmstadt, BRD, de heren Korthalz en Freieck (27 juni)

Er zijn in Duitsland honderden verontreinigde locaties van gasfabrieksterreinen. Er is onder andere veel ervaring bij de stedelijke gasvoorzieningen van Essen, Duisburg en Düsseldorf. Südhessische Gas und Wasser AG heeft een aanzienlijke ervaring met projectmanagement van gaswerksaneringen. Volgens Korthalz worden PAK en BTEX vaak als hoofdproblemen gezien. Hoewel er al veel saneringen lopen, is er nog weinig ervaring met de biologie. Korthalz is positief over biologische sanering van olie en benzineverontreinigingen, maar vraagt zich af of het ook voor PAK en (BTEX) goed kan werken.

Volgens Freieck wordt biotechnologische bodemsanering voor gasfabrieksterreinen niet toegepast. De grond wordt afgegraven en voor 200 mark per ton thermisch gereinigd. Men is bezig alternatieve, goedkopere thermische reinigingsprocessen te ontwikkelen. Het door Müller [1993] beschreven biologische grondwaterreinigingsproject draait reeds enkele jaren succesvol. Het proces komt erop neer dat eerst een denitrificatie plaatsvindt onder toevoeging van azijnzuur. Hier

wordt ook de pH met NaHCO_3^- of H_2SO_4 -toevoeging gestuurd. Daarna wordt het water opgewarmd tot 22 à 25 °C en ingevoerd in de aërobe biorotor. Er vindt geen actieve beluchting onder water plaats. Na afloop wordt surplusslib en zwevende stof afgevangen in een slibbezinking en in een Steropor-filtratie van Preusser AG. Het behandelde water wordt in de afvalverbranding gebruikt voor de afkoeling van slakken; hiervoor is eerst drinkwater toegepast. De waterkwaliteit wordt bewaakt door middel van regelmatige analyses.

Een indruk van de rendementgegevens, die de heer Freieck beschikbaar heeft, is hieronder gegeven:

		influent	effluent
debiet	(m^3/u)	max. 4,5	
	(m^3/dag)	20	
$\text{NH}_4\text{-N}$	(mg/l)	20 - 30	0,1 - 0,5
$\text{NO}_2\text{-N}$	(mg/l)	0,1 - 0,5	0,01
$\text{NO}_3\text{-N}$	(mg/l)	3 - 7	4 - 10
CZV	(mg/l)	< 100	
PAK	(mg/l)	6 - 7	< 0,005
vrije cyanide	(mg/l)	0,09	0,05

Het mengsel van PAK, (2- en 3-rings, maar ook 4- en 5-rings), fenol en BTEX wordt in de biorotor goed afgebroken. De vrije cyanide wordt daarentegen niet of nauwelijks afgebroken en de waargenomen concentratievermindering hangt samen met adsorptie aan het biologische slib.

Bij de goedkeuring van het biologische concept is het Fraunhofer Instituut betrokken geweest: dit instituut heeft een rapport over de biologische performance van de reactor geschreven. Uit dit onderzoek is gebleken dat het grootste deel van de verwijdering van organische verontreinigingen is toe te schrijven aan biologische afbraak en niet aan adsorptie aan het surplusslib dat regelmatig uit zowel de denitrificatie als de aërobe reactor wordt verwijderd.

Technical University of Denmark, Erik Arvin (27 juni)

Erik Arvin en zijn onderzoeksgroep hebben veel onderzoek verricht aan de biologische behandeling van creosoothoudend grondwater. In Denemarken wordt grondwaterkwaliteit als een uitermate kritische milieufactor gezien, omdat 99 % van het drinkwater afkomstig is uit grondwater.

Erik Arvin heeft enkele publicaties in voorbereiding die handelen over de biologische behandeling van mengsels van PAK (2- en 3-rings), BTEX, fenolen en NSO-verbindingen. De uitkomsten zijn onder aërobe condities zeer positief. Bij een hydraulische verblijftijd van enkele dagen blijken de meeste componenten redelijk gemakkelijk afbreekbaar. BTEX lijken geschikte substraten voor de cometabolische afbraak van organische zwavelhoudende componenten. Anaërobe behandeling lijkt minder perspectiefrijk dan aërobe behandeling, omdat veel componenten anaëroob niet of nauwelijks afbreekbaar zijn. Er is zowel naar in situ achtige grondwaterreiniging als naar bovengrondse behandeling in biofilmreactors gekeken. Arvin richt zich momenteel op een saneringsconcept waarbij het grondwater 50 tot 100 m benedenstrooms van de creosootkern wordt opgepompt, bovengronds aëroob biologisch wordt behandeld en dan weer wordt geïnfiltrerd net bovenstrooms de kern. Hiermee wordt de biologische activiteit in de bodem zelf gestimuleerd.

Volgens Arvin hebben de heterocyclische componenten te weinig aandacht gehad in het onderzoek naar biologische afbraak van creosootverontreinigingen tot nu toe. Deze zijn potentieel zeer toxisch, fungeren deels als stankcomponenten en zijn mobieler dan bijvoorbeeld lagere PAK. Als deze verbindingen worden meegenomen in een grondwatersanering zou de verontreinigde pluim wel eens aanzienlijk groter kunnen uitvallen dan wordt geconcludeerd op basis van PAK. Indicatorcomponenten voor NSO-verbindingen zijn met een normale GC te analyseren.

Geschikt zijn benzothiofeen, dibenzothiofeen (S-houdend), benzofuraan (O-houdend), carbazol, quinoline en pyrrol (N-houdend). Arvin merkt op dat enkele metabolieten van quinoline zeer persistent zijn. HPLC-detectie van deze gehydroxyeerde quinolines is mogelijk.

Arvin merkt verder op dat 2,6 xylenol een goede indicatorcomponent is voor de verspreiding van creosoot en fenolen in het grondwater.

5.4 Samenvatting van ervaringen

In tabel 14 wordt de saneringsaanpak samengevat.

Tabel 14. Samenvatting van de saneringsaanpak.

	biologische afbraak		saneringsonderzoek pilot/praktijk		
	aëroob	anaëroob	grondwater	bodem in situ	bodem landfarm
creosootverbindingen					
PAK, 2- en 3-rings	+	+/-	++	++	++
PAK, > 3-rings	+/-	-	+	+/-	+
BTEX	+	+/-	+	-	-
fenolen	+	+	-	-	-
heterocyclische NSO-verbindingen	+	+/-	-	-	-
overige verontreinigingen					
complexe cyaniden	-	-	+/-	-	+/-
vrije cyaniden	+	+	-	-	-
zwarte metalen	-	-	-	-	-
soort grond				zand	zand
procescondities					
aëroob			+	+	+
anaëroob			-	-	-
stimuleringsmaatregelen					
nutriënten			+	+/-	+
chemische voor-oxidatie (hogere PAK)			+	+/-	+
onttrekking grondwater			+	+	+
onttrekking bodemlucht			-	+	+
duur sanering (maanden)				> 24	2 - 18

Voor landfarming is het scala van activiteiten en metingen weergegeven in bijlage D. In deze bijlage staan de samenvattende resultaten, zoals door Van Agteren et al. [1998] is verzameld. In bijlage E zijn de in situ saneringen samengevat en in bijlage F de grondwatersaneringen.

Op basis van de literatuurinventarisatie en de gesprekken met de deskundigen kan voorlopig het volgende worden geconcludeerd:

- Het meeste onderzoek is gericht geweest op de aërobe afbraak van lagere PAK. Daarnaast worden BTEX als een belangrijke verontreiniging gezien. Minder aandacht wordt besteed aan cyaniden, fenolen en heterocyclische NSO-houdende verbindingen. De meningen over het belang van de genoemde NSO-verbindingen zijn verdeeld: volgens enkele deskundigen zijn deze verbindingen niet significant mobieler dan verontreinigingsindicatoren als naftaleen en fenol,

volgens andere deskundigen wel. Mogelijk hebben NSO-verbindingen een remmende invloed op de biologische afbraak van andere verontreinigingen.

- Het overgrote deel van de in de grond aanwezige cyaniden ligt vast in de vorm van complexen. Om biologische sanering mogelijk te maken is een fysisch/chemische voorbehandeling noodzakelijk. Directe biologische sanering van in het grondwater aanwezige vrije cyaniden is in principe wel mogelijk.
- De mogelijkheden van anaërobe afbraak zijn voor gasfabrieksterreinen weinig onderzocht, omdat de anaërobe afbraak van met name PAK niet of zeer langzaam verloopt.
- Er is weinig informatie over de wisselwerking tussen bepaalde verontreinigingen; bijvoorbeeld de invloed van hoge concentraties zware metalen en cyaniden op de afbraak van organische verontreinigingen en het optreden van cometabolische processen.
- Bovengrondse biologische reiniging van met PAK, cyaniden, fenolen en BTEX verontreinigd grondwater is in principe bewezen op praktijkschaal.
- Biologische sanering van grond en grondwater kan succesvol zijn in geval de sanering zich richt op de verwijdering van de meest mobiele en biologisch beschikbare verontreinigingen, die volgens de meeste deskundigen ook de grootste ecologische risico's inhouden. In situ of ex situ biologische sanering (landfarming) van met PAK verontreinigde grond van gasfabrieksterreinen is een langdurig proces. Volledige verwijdering van alle in de bodem aanwezige PAK is niet mogelijk, omdat maar een beperkt deel biologisch beschikbaar is. De biologisch beschikbare fractie PAK kan in een in situ of ex situ proces gedurende enkele jaren echter wel vrijwel volledig worden verwijderd.

HOOFDSTUK 6

NAAR EEN SANERINGSSTRATEGIE

Op grond van het literatuur- en bronnenonderzoek wordt een beeld verkregen van de wijze waarop verontreinigingen op een gasfabrieksterrein zouden kunnen worden afgebroken en welke rol de biotechnologie hierin zou kunnen spelen. Op het niveau van processen is er het een en ander bekend. De integratie tot een methodiek voor een totale aanpak van een terrein is er echter nog niet.

In dit hoofdstuk worden verschillende benaderingen, methoden en technieken belicht die tot een saneringsstrategie kunnen leiden. Achtereenvolgens komen aan de orde:

- de meest bruikbare indeling van de verontreinigingssituatie per terrein in de te onderscheiden deelproblemen (zie 6.1);
- de invloed van de ontwikkelingspotenties van gasfabrieksterreinen op de inzetbaarheid van biotechnologische in situ technieken (zie 6.2);
- de op grond van deze ontwikkelingskarakteristieken toepasbare reinigingstechnieken (zie 6.3);
- de resultaten van het aanvullende laboratoriumonderzoek (zie 6.4);
- suggesties voor saneringsscenario's, onderscheiden in een scenario voor locaties met een hoge ontwikkelingsdruk en een scenario voor locaties met een lagere ontwikkelingsdruk (zie 6.5).

6.1 Indeling in deelproblemen

6.1.1 *Indeling op basis van ontstaansgeschiedenis*

In het kader van de definitiestudie is onder andere het doel gesteld om te komen tot een saneringsstrategie voor de gasfabrieksterreinen. Verondersteld is dat deze strategie zal kunnen worden ontwikkeld door een representatieve weergave van de verschillende op de terreinen voorkomende deelproblemen. Op een gasfabrieksterrein zijn een aantal deelproblemen te onderscheiden aan de hand van het vroeger toegepaste specifieke gasproductieproces. Er kunnen per gasproductieonderdeel verontreinigingskenmerken worden geformuleerd. Tezamen met de bodemkundige karakteristieken geven deze verontreinigingskarakteristieken een beeld van de op te lossen deelproblemen.

Verwacht is dat de deelproblemen zich zullen onderscheiden in de wijze waarop, de combinatie waarin, en de diepte waarop de verontreinigingen zich in de gasfabrieksterreinbodems bevinden. Daartoe zijn de onderzoeken van drie voormalige gasfabrieken (Oude Pekela, Winschoten en Bloemsingel) doorgelicht. Daarnaast is het onderzoek van de voormalige gasfabriekslocatie Eemsmond gebruikt voor aanvullende informatie, omdat deze locatie al gesaneerd is. Deze gegevens zijn samengebracht in tabel 15.

De deelproblemen zullen - zoals hierboven is gesteld - in principe ook moeten worden beschreven op basis van bodemkundige karakteristieken. Daarmee kan een indeling naar bodemkarakteristieken worden gemaakt. Deze extra dimensie op basis van standaardbodemclassificatie wordt in het voorliggende onderzoek echter niet meegenomen, omdat deze sterk locatie-afhankelijk is. Er zal dan een gedegen onderzoek per locatie moeten plaatsvinden, wat binnen het kader van dit onderzoek niet mogelijk is.

Algemene karakteristiek van gasfabrieksterreinen

Op de meeste gasfabrieksterreinen hebben in het verleden activiteiten, zoals grondverzet, het aanleggen van kabels en leidingen, ophogingen van het terrein en bouwactiviteiten, plaatsgevonden. Het gevolg hiervan is dat op de gasfabrieksterreinen een heterogene bodemopbouw wordt aangetroffen. Tevens hebben op alle terreinen op (meestal niet bekende) plaatsen storingen van teer- en ander afval, regeneratie van ijzeraarde, branden van afval en andere calamiteiten (lekkages en overstromingen) plaatsgevonden. Daarbij kan de samenstelling van de teer en afval per productieproces en dus per locatie verschillen. Dit betekent dat op relatief korte afstand sterk wisselende concentraties en samenstellingen van stoffen worden aangetroffen. Kortom, er is sprake van een zeer heterogene verontreinigingssituatie.

Beperkingen in het huidige onderzoek zijn:

- Het is moeilijk een koppeling te leggen tussen verontreinigingskenmerken en historische informatie, omdat deze vaak niet meer te achterhalen valt.
- Deelproblemen overlappen elkaar soms qua terreindeel, waardoor de aangetroffen verontreiniging niet volledig toe te schrijven is aan het betreffende deelprobleem.
- Met name de oudere onderzoeken (de eerste gasfabrieksonderzoeken zijn begonnen rond 1983) zijn incompleet. In latere onderzoeken is dit veelal niet aangevuld. Soms worden bijvoorbeeld geen fenolen geanalyseerd.
- Vanwege beperkte financiële middelen zijn bodemonderzoeken vaak globaal opgezet. Dit heeft tot gevolg dat de bodemonderzoeken een weinig volledig inzicht geven op het niveau van een deelprobleem. Zodra vaststaat dat sprake is van een ernstige verontreiniging wordt al gauw overgegaan op het bepalen van slechts één of twee stoffen om de omvang van de verontreiniging in beeld te brengen.

Het blijkt dat voor het opzetten van een indeling in verontreinigingskenmerken de nodige interpretaties moeten worden gemaakt. In tabel 15 zijn de te onderscheiden deelproblemen met de karakteristieke gegeven. De in deze tabel genoemde verontreinigingskarakteristieke moeten derhalve als een globale indeling worden gezien die het gasfabrieksterrein probleem hanteerbaar maakt. Bodemkarakteristiek en bovengenoemde beperkingen maken ieder gasfabrieksterrein een op zichzelf staand probleem, waarbij opgemerkt moet worden dat de geformuleerde deelproblemen zeker een groot deel van de problematiek afdekken.

Interpretatie

Uit tabel 15 blijkt dat zelfs binnen de afzonderlijke ontstaansoorzaken een sterke variatie in gehalten gemeten is. De volgende tendensen zijn te signaleren:

- De concentraties aan zware metalen in de bodem en het grondwater bevinden zich, voor zover gemeten, vrijwel overal beneden de streefwaarde. Het is dan ook niet waarschijnlijk dat de biologische afbraak van andere verontreinigingen op gasfabrieksterreinen wordt beïnvloed door de aanwezigheid van zware metalen.
- De grondverontreiniging betreft vooral PAK en CN-totaal. De verontreinigde grondmonsters zijn vrijwel alle afkomstig van een geringe diepte (tot 2 à 3 m-mv) uit de kern; grondmonsters van 3 - 6 m-mv hebben over het algemeen geen PAK- en cyanidegehalten boven de streefwaarde. Op basis van de verspreidingskaarten van de grondverontreiniging lijken de PAK op meer plaatsen voor te komen dan de CN. De heterogeniteit in gehalten is echter groot.
- Het ondiepe grondwater is verontreinigd met mobiele verontreinigingen, zoals BTEX, fenol, naftaleen en cyanide-totaal (opgeloste ijzer-complexen en - in geringe mate - vrij). De pluimen met concentraties boven de interventiewaarde lijken sterk te worden bepaald door BTEX en fenol en in mindere mate door naftaleen en cyanide. Hierbij moet worden opgemerkt dat de cyanide vooral voorkomt in de vorm van ijzercyanide-complex ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) in oplossing. De mobiliteit hiervan wordt sterk beïnvloed door de pH van de bodem. Bij lage pH ($\text{pH} < 7$) treedt neerslag op van Berlijns Blauw en bij hoge pH ($\text{pH} > 7$) is dit niet het geval waardoor de mobi-

liteit hoger zal zijn. Het opgeloste ijzercyanide-complex is thermodynamisch niet stabiel en neigt tot vorming van cyanide-vrij. Dit proces verloopt in het donker onder zure gereduceerde omstandigheden echter zeer langzaam (halveringstijd van enkele jaren; ijzercyanide zal dan ook neigen tot neerslagvorming). Onder alkalische geoxideerde omstandigheden kan de halveringstijd zelfs oplopen tot honderden jaren. De vorming van cyanide-vrij uit ijzercyanide-complex zal derhalve ten opzichte van de snelheid waarmee cyanide-vrij door biologische afbraak kan verdwijnen, uiterst langzaam verlopen. Ophoping van cyanide-vrij in de bodem is daardoor niet waarschijnlijk.

- Het diepe grondwater is tot maximaal 70 m-mv verontreinigd met BTEX, fenol, naftaleen en cyanide. Ook in dit geval zijn BTEX en fenol waarschijnlijk de pluimbepalende factoren.
- Ten aanzien van heterocyclische verbindingen (NSO-verbindingen) kan worden gesteld dat deze verbindingen nooit zijn geanalyseerd op de onderzochte gasfabriekslocaties.

Tabel 15. Te onderscheiden verontreiniging, ingedeeld naar de ontstaansgeschiedenis op de geïnventariseerde gasfabrieksterreinen.

ontstaansoorzaak	diepte (gemiddeld in m-mv)	grond (mg/kg/ds) ¹			grondwater (µg/l)		
		PAK	CN-totaal ³	overig	CN-totaal ³	BTEX	fenol
fabrieksgebouw	0 - 3,5	20 - 2.000	6 - 500	Pb 220	80 - 11.300	200 - 18.000	20 - 40
ammoniak- en teerputten	0 - 7	680 - 8.900	500 - 1.000	PAK 38.000 MO 9.600 fenol 100	121 - 1.300	50 - 18.000 naft. 280 - 890	220
apart gelegen ammoniakput	0 - 2	1 - 20	10 - 50		10 - 2.000	80 - 250	100 - 600
locatie regeneratie ijzeraarde (zuiveringskisten)	0 - 3	20 - 50	400 - 3.600	CN maximaal 10.000 CN-vrij 6.700	220 - 14.000	2,4	12
gashouders	0 - 7	18 - 200	8 - 260		12 - 500	0,5 - 88	0,2 - 110
dumpplaats reststoffen ²	0 - 3	1.000 - 4.000	500 - 730	CN-vrij > 100	54 - 1.300	0,1 - 2.600	20 - 1.100
opslag grondstoffen en cokes	0 - 1	0,1 - 50	22 - 260				
overige terreingedeelten ⁴	0 - 2	1 - 600	5 - 660		75 - 600	0,1 - 500	2,7 - 18
invloed op omgeving (verspreidingspotentie)		n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	pH < 7 gering pH > 7 groot	groot	groot

Toelichting:

¹ Rekening moet worden gehouden met het voorkomen van zeer hoge gehalten van zichtbaar sterk verontreinigde grond. Er wordt in de onderzoeken geen analyse uitgevoerd.

² Cokes, sintels, ijzeraarde, teer, naftaleen en benzeen. Verspreid over gasfabrieksterreinen worden ophogingen, dumpplaatsen en brandplaatsen aangetroffen. Op deze locaties zijn vaak verschillende afvalstoffen gestort. Wat waar gestort is, is niet bekend.

³ CN-vrij en CN-complex opgelost.

⁴ Op de gasfabrieksterreinen heeft de gasproductie zelf op een beperkt terreindeel plaatsgevonden. Op een groter terreingedeelte hebben de activiteiten, zoals ophogen, storten van teer, verbranding, regeneratie van ijzeraarde enz., plaatsgevonden. Deze nevenactiviteiten hebben niet gestructureerd plaatsgevonden, zodat voor het braakliggende terreingedeelte geen indeling van activiteiten/deelproblemen en verontreinigingskenmerken kan worden gegeven. In de tabel is daarvoor de categorie 'overige terreingedeelten' opgenomen.

6.1.2 Indeling naar wijze van voorkomen

Op basis van de evaluatie en interpretatie van de onderzoeksgegevens die in tabel 15 zijn weergegeven, kan worden geconcludeerd dat een gasfabriekslocatie met name vanwege de heterogeniteit (in gehalten en plaats van voorkomen) moeilijk in representatieve deelproblemen op grond van de ontstaansgeschiedenis te vangen is.

Daarentegen blijkt een indeling naar de wijze van voorkomen van de verontreinigingen wel perspectief te bieden. In het vervolg van dit onderzoek wordt daarom de volgende driedeling in de verontreinigingsbeelden gehanteerd: vast, grond-gerelateerd als drijfslaag en grondwater-gerelateerd. Deze indeling sluit aan bij het verspreidingsgedrag en de uitdampingskenmerken die deze categorieën kenmerken.

Vaste verontreiniging in de grond (tot diepte 3 m-mv)

Het betreft hier vooral PAK en cyanide. Met betrekking tot deze verontreiniging moet worden opgemerkt dat de cyanide gemiddeld voor circa 90 % uit complexe cyanide (Berlijns Blauw) bestaat en voor slechts circa 10 % uit vrije cyanide en thiocynaat. De PAK is *immobiel*, deels in de vorm van sintels aanwezig en heeft daardoor een beperkte biologische beschikbaarheid.

In de drijfslaag aanwezige verontreinigingen (zowel mobiel als immobiel)

Het betreft hier vooral MAK, PAK of een cocktail van beide. De drijfslagen vormen een smeerlaag rondom de fluctuerende grondwaterspiegel. De drijfslaag als puur product fase vertoont op zich een weinig mobiel karakter, maar vormt de bron van het verspreidingsgedrag van de mobiele verontreinigingen.

Mobiele grondwater-gerelateerde verontreinigingen

Verspreiding van naftaleen, fenol, MAK en cyanide tot op honderden meters van het terrein via diep en ondiep grondwater.

Bij de drie bovengenoemde verontreinigingsbeelden kan tenslotte nog onderscheid worden gemaakt in verontreiniging door een individuele component of door een cocktailverontreiniging. Aldus ontstaan zes categorieën, die in tabel 16 zijn weergegeven.

Tabel 16. Indeling van de verontreiniging op gasfabrieksterreinen op basis van de wijze van voorkomen.

wijze van voorkomen van de verontreiniging	verspreidingsgedrag van water	uitdamping
1. vaste stof, cocktail (PAK/CN)	immobiel	-
2. vaste stof, individueel (PAK of CN)	immobiel	-
3. drijfslaag, cocktail (MAK/PAK)	immobiel/mobiel	+
4. drijfslaag, individueel (MAK of PAK)	immobiel/mobiel	+
5. geadsorbeerd/opgelost, cocktail (CN-complex/-vrij, MAK/naftaleen)	mobiel	+/-
6. geadsorbeerd/opgelost, individueel (CN-complex/-vrij of MAK of naftaleen)	mobiel	+/-

Deze insteek, namelijk om een indeling te maken in zes groepen op basis van de wijze waarop de verontreiniging voorkomt in de bodem, de mobiliteit en de uitdamping, onderverdeeld naar cocktail of individueel voorkomen, biedt naar verwachting de beste perspectieven voor de verdere ontwikkeling van het onderzoek naar reinigings- en saneringsmogelijkheden. Hiermee wordt namelijk direct vastgelegd wat de mogelijkheden zijn voor in situ dan wel ex situ sanering. Bovendien wordt overeenkomstig onderscheid gemaakt in de verontreinigingskenmerken van de bodem in het kader van de discussie over de beleidsvernieuwing op het gebied van bodemsanering in het algemeen.

6.2 Ontwikkelingspotenties

De mogelijkheden voor sanering van gasfabrieksterreinen worden niet door de technologische randvoorwaarden alleen bepaald. Vele andere omstandigheden zijn van belang bij de vraag of, op welke wijze en met welk beoogd resultaat zal worden gesaneerd. Te noemen zijn, als enkele van de vele factoren: eigendomssituaties, ruimtelijk beleid en economische potenties van het terrein. Van cruciaal belang bij het inschatten van de mogelijkheden tot toepassing van biologische reinigingstechnieken is vooral de factor tijd.

De voor de bodemprocessen beschikbare tijd en de mogelijkheden die er zijn om het toekomstige gebruik en de beoogde saneringsprocessen ruimtelijk (naast elkaar) en functioneel (geen negatieve beïnvloeding) te kunnen combineren, zijn bepalend voor de mogelijkheden.

Hoeveel tijd is er op grond van maatschappelijke factoren beschikbaar voor het uitvoeren van een sanering en wie gaat of gaan dat bepalen? De saneringsmogelijkheden van een (gasfabrieks)terrein worden beïnvloed door de maatschappelijke ontwikkelingsmogelijkheden en zijn daardoor afhankelijk van de opstelling van de verschillende actoren die - in zeer verschillende hoedanigheden - betrokken zijn bij het terrein. Het samenspel van deze betrekkingen per terrein zou de *ontwikkelingspotentie* genoemd kunnen worden.

De volgende actoren kunnen bij de integrale ontwikkeling van een terrein betrokken zijn:

- Rijk.
- Provincie.
- Gemeente.
- Energiebedrijf.
- Particuliere eigenaars en gebruikers (bedrijven en bewoners).
- Buurtbewoners, aangrenzende bedrijven.
- Ontwikkelaars, beleggers, verzekeraars.
- Toekomstige gebruikers.
- Milieubeweging.
- Onderzoeksbureaus.

Bij de terreinen is ter wille van de toepasbaarheid van saneringstechnieken onderscheid te maken in globaal twee verschillende *ontwikkelingspotentiekarakteristieken*, namelijk terreinen met een hoge ontwikkelingspotentie en terreinen met een lagere ontwikkelingspotentie.

Terreinen met een hoge ontwikkelingspotentie

Voor deze terreinen is een functieverandering dringend gewenst. De ontwikkeling van het terrein wordt maatschappelijk als noodzakelijk gezien en heeft mede daardoor een economische basis. De gronddruk is ter plaatse dus hoog. De ontwikkelingspotenties zijn in principe hoog. De verontreinigingssituatie belemmert echter de uitvoering van de gewenste ruimtelijke ontwikkeling. Sanering op korte termijn is nodig. Als tijdshorizon is 5 jaar aangehouden. Dit is een periode waarin ruimtelijke plannen kunnen worden ontwikkeld en planologische procedures kunnen worden afgerond. Het is ook een periode waarvan kan worden aangenomen dat in situ sanering niet voldoende resultaat levert om voldoende efficiënt te kunnen zijn en dus niet in aanmerking komt. Gedacht moet worden aan conventionele saneringstechnieken om het terrein bouw- en ontwikkelingsrijp te maken. Het inzetten van biologische technieken is in situ alleen denkbaar op eventuele restverontreinigingen waarvan de langdurige sanering geen negatieve effecten op de ingezette ontwikkeling heeft, die geen belemmering vormt voor het beoogde gebruik en vice versa. Afgegraven grond kan uiteraard wel ex situ biotechnologisch worden gereinigd.

Terreinen met een lagere ontwikkelingspotentie

Dit zijn de terreinen waarvoor geen concrete plannen op korte termijn bestaan. De ontwikkelingspotentie is thans laag. Wordt het huidige gebruik niet gestoord door de verontreinigingssituatie, dan kan de ontwikkelingspotentie heel lang laag zijn. In principe kan er dan een langere periode beschikbaar zijn voor een eventueel saneringsproces, maar ook voor een ontwikkelingsproces in fasen. Een periode waarbij biotechnologische in situ sanering, voorafgaand aan het bouwrijp maken, redelijk goed denkbaar is, begint globaal bij 10 jaar, maar wordt pas echt interessant bij 20 jaar. Voor een dergelijke periode - gezien de onvoorspelbaarheid van vele beïnvloedende factoren - zijn harde bestuurlijke afspraken moeilijk te maken en randvoorwaarden te handhaven. Privaatrechtelijke overeenkomsten zijn echter mogelijk wel te maken, omdat daarbij kan worden aangegeven onder welke omstandigheden van de overeenkomst kan worden afgeweken. Op die manier zijn er dan toch wel afspraken te maken, zodat een biologisch proces kan worden ingezet of gestimuleerd. Door diverse omstandigheden kunnen veranderingen in de situatie nodig zijn of optreden. Hierover is vooraf niet veel te voorspellen.

De gepresenteerde tweedeling is bruikbaar ten behoeve van de gedachtenvorming over de toepassing van biologische technieken. In deel II (hoofdstuk 7 t/m 12) zal op de wisselwerking tussen sanering en ruimtelijke en economische ontwikkeling nader en meer genuanceerd worden ingegaan.

6.3 Potenties van reinigingstechnieken

In deze paragraaf worden de potenties van de verschillende reinigingstechnieken voor toepassing in ex situ en in situ reiniging aangegeven. Duidelijk zal worden dat de bewezen technieken, vooral bij ex situ toepassing vrij voorspelbaar en betrouwbaar zijn geworden. Dit in tegenstelling tot de in situ toepassing. Nadeel van de ex situ toepassing van de conventionele technieken zijn de hoge kosten voor zowel verwerking als voor transport. Het onderzoeken van de potenties van andere technieken, zoals de biologische, wordt mede gerechtvaardigd door de verwachting dat hiermee mogelijk besparingen kunnen worden gerealiseerd. Deze besparingen zouden, afgezien van mogelijke kostenverschillen tussen de technieken, kunnen worden gevonden in een kleiner kostenaandeel voor bijkomende werkzaamheden, zoals transport.

6.3.1 Potenties van conventionele technieken

In tabel 17 is een overzicht gegeven van de saneringspotentie bij het oplossen van de te onderscheiden deelproblemen door middel van *conventionele niet-biotechnologische* saneringstechnieken.

De in tabel 17 genoemde ex situ varianten zijn bewezen technieken met een gegarandeerd saneringsresultaat, maar zijn echter ten gevolge van de benodigde afgravings- en transportkosten duur. De (uit het 'Handboek bodemsaneringstechnieken, deel 1 en 2' [1995] afkomstige) in situ varianten bieden echter geen harde saneringsgarantie en zijn eveneens niet goedkoop.

Het is daarom zinvol nieuwe biotechnologische saneringstechnieken te onderzoeken die goed aansluiten bij het beleidsvernieuwingsproces van de overheid ten aanzien van de bodemproblematiek (BEVER) en die kostentechnisch interessant zijn.

De evaluatie van lopende conventionele in situ projecten leert dat de belangrijkste succesfactor een homogene bodemopbouw is. Op gasfabrieksterreinen is sprake van sterk geroerde bodems, zodat er alleen op deellocaties en in diepere bodemlagen aan deze randvoorwaarde wordt voldaan.

Tabel 17. Potentie van conventionele niet-biotechnologische saneringstechnieken.

voórkomen van de verontreiniging	ex situ		in situ				
	extractief	thermisch	afpompen drijfslag	onttrekken grondwater	bodem-lucht- extractie	perslucht- injectie	elektrore- clamatie
1. vaste stof, cocktail (PAK/CN)	+	+	n.v.t.	-	-	-	-
2. vaste stof, individueel (PAK of CN)	+	+	n.v.t.	-	-	-	-
3. drijfslag, cocktail (MAK/PAK)	+	+	+	-	-	-	+/-
4. drijfslag, individueel (MAK of PAK)	+	+	+	+/-	+/-	+/-	+/-
5. geadsorbeerd/opgelost, cocktail (CN-complex/-vrij, MAK/naftaleen)	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	+/-	+/-	+/-	+
6. geadsorbeerd/opgelost, individueel (CN-complex/-vrij of MAK of naftaleen)	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	+/-	+/-	+/-	+

6.3.2 Potenties van biotechnologische technieken

Aangezien het tijdsaspect bij de keuze van biotechnologische saneringstechnieken een zeer prominente rol speelt, wordt de indeling in de zes typen deelproblemen aan de - op grond van maatschappelijke factoren bepaalde - voor biotechnologie beschikbare tijdsruimte gekoppeld.

Om een goed beeld te krijgen van de potentie van biologische technieken moeten de deelproblemen in één matrix worden gezet met de ontwikkelingspotentiekarakteristieken.

Het resultaat is tabel 18, waarin tot uiting komt dat de toepassing van biologie een grotere kans van slagen heeft als de beschikbare tijd toeneemt. De deelproblemen, waarvoor de biologie de beste kans heeft, zijn de individuele en cocktailverontreinigingen die geadsorbeerd dan wel opgelost aanwezig zijn in de verzadigde zone. In tabel 18 is een overzicht gegeven van de potentie van biotechnologische saneringstechnieken bij elk van de zes verschijningsvormen en de twee beschikbare tijdsruimten.

Tabel 18. Potenties van biotechnologische saneringstechnieken.

voórkomen van de verontreiniging	saneringsduur < 5 jaar			saneringsduur > 5 jaar		
	in situ passief	in situ actief	ex situ	in situ passief	in situ actief	ex situ
1. vaste stof, cocktail (PAK/CN)	-	-	+/-	-	-	+/-
2. vaste stof, individueel (PAK of CN)	-	-	+/-	-	-	+
3. drijfslag, cocktail (MAK/PAK)	-	-	n.v.t.	-	-	n.v.t.
4. drijfslag, individueel (MAK of PAK)	-	-	n.v.t.	-	-	n.v.t.
5. geadsorbeerd/opgelost, cocktail (CN-complex/-vrij, MAK/naftaleen)	-	+/-	n.v.t.	+/- tot +	+	n.v.t.
6. geadsorbeerd/opgelost, individueel (CN-complex/-vrij of MAK of naftaleen)	-	+/-	n.v.t.	+/- tot ++	+ tot ++	n.v.t.

6.4 Aanvullend afbreekbaarheidsonderzoek

6.4.1 Kennisleemte en doel van aanvullend onderzoek

Uit de literatuurstudie, zoals is beschreven in de voorgaande hoofdstukken, blijkt dat, hoewel over de biologische afbraak van de afzonderlijke verontreinigingen die op gasfabrieksterreinen

voorkomen veel bekend is, juist kennis ontbreekt over de biologische afbraak van cocktails van verbindingen zoals die op voormalige gasfabriekslocaties voorkomen (hoofdzakelijk fenolen, naftaleen, BTEX en vrije cyaniden als mobiele verontreinigingen en met name PAK en complexe cyaniden als immobiele verontreinigingen).

Verder heeft het onderzoek, zoals in de literatuur bekend is, zich tot dusver bovendien voornamelijk gericht op aërobe afbraak van enkelvoudige (groepen van) verbindingen. Over de anaërobe afbraak van de verontreinigingen, zoals die voorkomen op gasfabrieksterreinen, is veel minder bekend.

Niet of nauwelijks bekend is of afbraak van cyanide kan worden gestimuleerd door het toevoegen van nutriënten, of door het creëren van stikstoflimitaties (door een tekort aan stikstof zou de afbraak van cyanide als potentiële stikstofbron kunnen worden bevorderd).

Tot slot is in de literatuur weinig bekend over het effect van chemische voorbehandelingen van de verontreinigde grond, zoals het chemisch oxideren (voorkraken) met Fentons reagens (een mengsel van waterstofperoxide en ijzersulfaat) of ozon. Wel wordt vaak genoemd dat dit chemisch voorkraken perspectief biedt om 'zware' en moeilijk beschikbare verontreinigingen, zoals PAK, aan te pakken.

Het doel van het aanvullende afbreekbaarheidsonderzoek, dat in het kader van deze studie is uitgevoerd met verontreinigde grond van de voormalige gasfabriekslocaties Oude Pekela, Ciboga en Stadskanaal, is om meer inzicht te krijgen in:

- de aërobe en anaërobe biologische afbreekbaarheid van cocktails van verontreinigingen, zoals die voorkomen op gasfabrieksterreinen;
- de mogelijkheden om de biologische behandelbaarheid te verbeteren en te stimuleren door het toevoegen van extra koolstofbronnen en het creëren van stikstoflimitaties;
- het effect van een chemische oxidatieve voorbehandeling van de verontreinigde grond, voorafgaand aan een biologische behandeling.

6.4.2 Resultaten van aanvullend onderzoek

De uitvoering en de resultaten van het aanvullende afbreekbaarheidsonderzoek zijn uitgebreid weergegeven in een technisch rapport, dat is opgenomen als bijlage G. De belangrijkste resultaten uit het aanvullende onderzoek worden hier kort besproken.

Afbraak van cocktails

Biologische afbraak van de cocktails van verontreinigingen in gasfabrieksgrond, die met name bestaan uit PAK en complexe cyaniden, is onder zowel aërobe als anaërobe condities op zijn best een zeer traag proces. Ondanks dat er bacteriën, die PAK, cyanide en minerale olie afbreken, in significante hoeveelheden aanwezig blijken te zijn, levert stimulatie van de biologische afbraakprocessen door het optimaliseren van de afbraakcondities geen significant meetbare versnelling van de afbraak op. Het probleem bij een eventuele optimalisatie in de praktijk is bovendien dat de grond met pH-waarden tussen 1 en 4 zeer zuur is en dat voor buffering tot een neutrale pH grote hoeveelheden loog nodig zijn (meer dan 20 gulden loog per ton grond). Wel is vergaande afname van cyaniden geconstateerd. Dit wordt waarschijnlijk met name veroorzaakt doordat cyaniden bij lage pH-waarden chemisch instabiel zijn en uiteenvallen.

Stimulering van de afbraak van cyanide door het doseren van extra koolstofbron

Dosering van een gemakkelijk afbreekbare koolstofbron aan de grond vergroot de stikstofbehoefte voor biologische afbraak in de bodem. In potentie kan cyanide als een stikstofbron dienen. Een verhoging van de stikstofbehoefte zou daarom de afbraak van cyaniden kunnen bevorderen. Ondanks dat dosering van glucose heeft geleid tot een verhoogde microbiële activiteit en tot

mineralisatie van glucose heeft dit geen meetbare effecten op de cyanideconcentraties. Wel interessant is de waarneming dat het microbiële ecosysteem ondanks de sterke verontreinigings-situatie in staat is tot sterk verhoogde biologische activiteit.

Chemische voorbehandeling

Voorkraken van de verontreiniging door een chemische behandeling met het agressieve, sterk oxiderende Fentons reagens heeft geen noemenswaardig effect op de aanwezige verontreinigingsgehalten, noch op de daarop volgende biologische afbraak van de verontreiniging. De chemische voorbehandeling is uitgevoerd met een 'normale' en met een tienmaal hogere dosering. In beide gevallen heeft dit, ondanks visueel waarneembare heftige chemische reacties (roken en bruisen), niet geleid tot extra afbraak of afname van de gehalten aan PAK, minerale olie en cyanide. Het aantal bacteriën is door de behandeling met gemiddeld een factor 10 afgenomen. Dit aantal heeft zich na verloop van tijd weer hersteld tot het oude of een hoger niveau. In de afbraaktests, die zijn ingezet na de behandeling, is geen significant betere afbraak opgetreden dan in de batches die niet zijn voorbehandeld. Bij BION, waar eveneens grond van Oude Pekela en een ander gasfabrieksterrein (Stadskanaal) is voorbehandeld met Fentons reagens en daarna biologisch behandeld, zijn vergelijkbare resultaten verkregen. Het toepassen van hogere doseringen Fentons reagens is niet realistisch. Toepassing van de in de experimenten gebruikte dosering betekent al dat per ton grond ruim 100 kg Fentons reagens zou moeten worden gebruikt!

6.4.3 *Slotconclusies*

Op grond van het aanvullende onderzoek kan worden geconcludeerd dat biologische in situ behandeling van de kernverontreinigingen op gasfabrieksterreinen geen perspectieven biedt. Ook niet als dit wordt gecombineerd met intensieve stimuleringsmaatregelen of chemische voorkraakstappen. Het lijkt niet zinvol om onderzoek in deze richting nog verder te stimuleren. Wat wel zinvol lijkt is om meer inzicht te vergaren in de ecotoxische effecten van verontreinigde gasfabrieksgrond en in de samenstelling en de ontwikkeling van het bodemecosysteem om zodoende in combinatie met de chemische karakterisering tot een genuanceerdere afweging van de milieu-urgentie te kunnen komen.

Voor de mobiele pluimverontreinigingen op en rond gasfabriekslocaties worden biologische in situ methoden daarentegen beschouwd als perspectiefrijke technieken om te komen tot een kosteneffectieve beheersing en/of verwijdering van de pluimverontreiniging. Hierbij kan worden gedacht aan natuurlijke afbraak, eventueel aangevuld met in situ stimuleringsmaatregelen of het gebruik van biologisch geactiveerde bodemzones (bioschermen). Nadere pluim- en proceskarakterisaties door monitoring op praktijklocaties (vergelijkbaar met het monitoringsonderzoek op stortplaatsen) moeten hierin meer inzicht gaan geven.

6.5 **Suggesties voor saneringsscenario's**

6.5.1 *Inleiding*

De sanering van een volledig gasfabrieksterrein of van een gedeelte daarvan kan - vanuit technisch oogpunt, dus afgezien van de vraag of multifunctioneel of functiegericht zou moeten worden gesaneerd - worden benaderd volgens het klassieke schema (zie fig. 8):

1. alles afgraven (eventueel tot onder het grondwaterniveau) en elders verwerken en het grondwater saneren;
2. gedeelten afgraven en elders verwerken (hotspot management), gecombineerd met grondwaterbeheersing, ofwel een IBC-plus beheersvariant;
3. een IBC-minimum beheersvariant.

Aan deze indeling zijn voor een deel van de verontreiniging of voor gedeelten van de terreinen, tegen de achtergrond van de discussies over de beleidsvernieuwing met betrekking tot de bodemsanering, nog enkele opties toe te voegen.

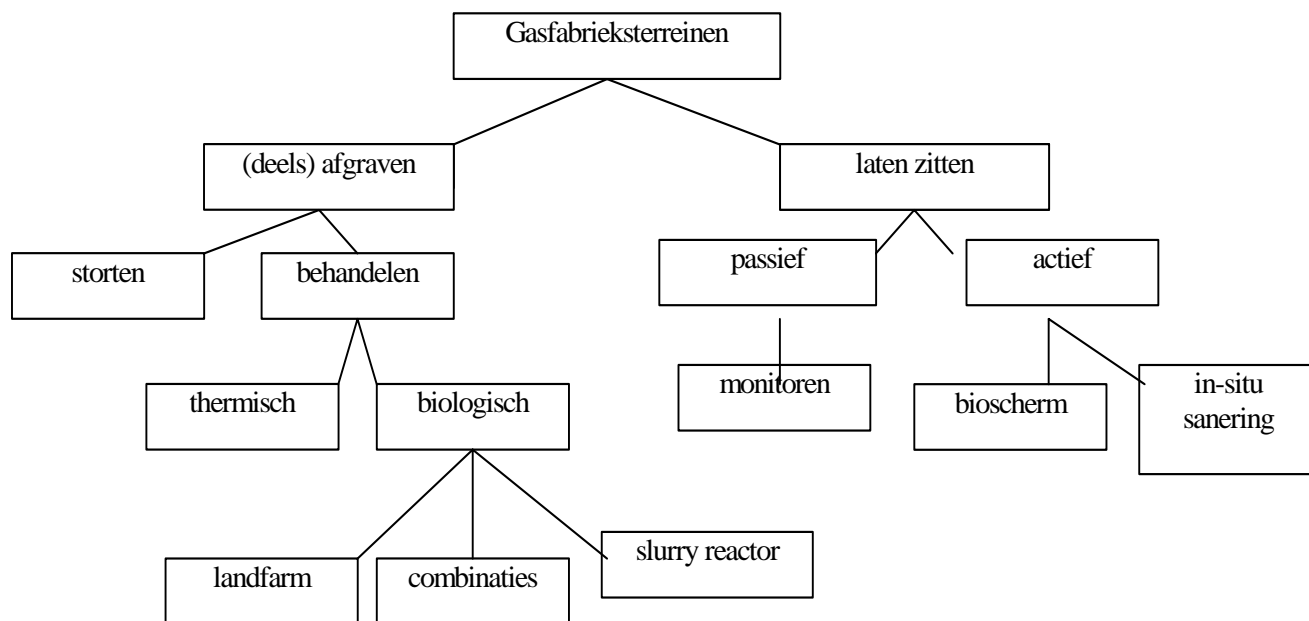


Fig. 8. Schematische weergave van de mogelijke aanpak van sanering op gasfabrieksterreinen.

Bij gasfabrieksterreinen zal het door de beschikbare tijd, de bestemming van de locatie (risico's) en de kosten tegen de achtergrond van het milieurendement, niet voorkomen dat één van de genoemde varianten volstaat voor een volledige sanering/beheersing van de locatie. Daarvoor is sprake van een te complexe verontreinigingssituatie. Daarom zal de oplossing voor de problematiek moeten worden gezocht in een combinatie van technieken. Hierbij kan gebruik worden gemaakt van (een combinatie van) conventionele en niet-conventionele technieken. Ieder van de genoemde deelproblemen (immobiel/drijfslag/mobiel) vergt een aparte saneringsstrategie:

- Voor de oppervlakkige *immobiele verontreinigingen* in de kern (PAK en complexe cyaniden) lijkt ontgraven, gevolgd door thermische of extractieve reiniging de meeste perspectieven te bieden.
- Voor de *mobiele verontreinigingen* in het grondwater, die de verspreiding bepalen (BTEX, naftaleen, fenolen, vrije cyaniden en mogelijk NSO-verbindingen), lijkt stimulering van de biologische afbraak in de periferie van de pluim door luchtinbreng en recirculatie van grondwater onder toevoer van zuurstof en nutriënten een mogelijke saneringsstrategie (zogenoemde reactieve zones of schermen). Indien noodzakelijk kan het grondwater bovengronds biologisch worden behandeld.
- *Drijfslagen* moeten met conventionele technieken worden aangepakt. De aanwezige hoeveelheid puur product kan worden afgepompt. Voor de grond, die ten gevolge van fluctuaties van de grondwaterstand sterk is verontreinigd, is in situ sanering geen optie en moet derhalve worden afgegraven.

6.5.2 Terreinen met een hoge ontwikkelingspotentie

Aanpak van een dergelijke locatie wordt gestuurd door de doelstelling van de beoogde ontwikkeling. Voor een terrein met hoge ontwikkelingsdruk zijn de mogelijkheden voor biologische in situ saneringstechnieken beperkt en zal de nadruk komen te liggen op snel verwijderen van de verontreinigingen, dus veelal afgraven. Slechts voor restverontreinigingen buiten het beïnvloedingsgebied van het nieuwe gebruik is te denken aan het toepassen van langdurige in situ technieken. Hierna volgt een beschrijving van een voor de hand liggende volgende strategie.

Bij de aanvang van het saneringstraject zou direct milieukundig moeten worden bepaald welke grond moet worden ontgraven en afgevoerd naar een reiniger of stortplaats, alsmede welke

grond binnen het terrein kan worden hergebruikt en welke grond onaangeroerd kan blijven liggen. De expertise van de milieukundige is van groot belang voor het slagen van deze opzet. Een analyse op het verspreidingsrisico en het ecologische risico van de nog aanwezige restverontreiniging is essentieel. Afhankelijk van de uitkomst daarvan kan worden gekozen voor het aanbrengen van een garantie voor het afdekken van het humane risico, bijvoorbeeld door een leeflaag aan te brengen, de grondwaterstand te verlagen of andere isolerende middelen.

Voor het met de mobiele fractie verontreinigde grondwater kunnen reactieve zones worden aangelegd in combinatie met geohydrologische maatregelen ('pump and treat'). Of de nadruk bij de grondwaterbehandeling zal komen te liggen op conventionele dan wel op biotechnologie, hangt af van de mate waarin er risico's blijven bestaan wanneer er zou worden gekozen voor een langdurig proces. Dit is met name van belang tijdens de bouw en inrichting van het terrein, en na die periode in relatie tot het beoogde gebruik van het terrein. Zijn hierbij echter geen risico's of onderlinge conflicten te verwachten, dan kan als grondwatersanering worden gekozen voor biologische reiniging.

6.5.3 *Terreinen met een lagere ontwikkelingspotentie*

De wijze van handelen op dergelijke locaties wordt niet zozeer gestuurd door marktontwikkelingen, maar meer door de aan- of afwezigheid van risico's. Voor zo'n gasfabrieksterrein zouden verschillende strategieën kunnen worden gevolgd. Hieronder worden twee varianten beschreven.

Gebruikelijke aanpak

Allereerst worden de hotspots verwijderd, omdat deze een blijvende bron voor vervuiling vormt. Daarna wordt uitgegaan van een periode van actieve in situ sanering, gevolgd door de aanleg van reactieve zones. De actieve in situ sanering bestaat uit het incuberen en doorspoelen van een bodemlaag (eventueel warm water met daarin zouten en/of organische oplosmiddelen).

Gezien de voorhanden zijnde tijd tot het moment van ontwikkeling van de locatie kunnen reactieve zones of bioschermen worden aangelegd in de verzadigde zone ter behandeling van de mobiele fractie in het verontreinigde grondwater. Hierdoor vindt een *passieve* in situ sanering plaats, waarbij de verspreiding wordt tegengegaan. Bij het aanleggen van reactieve zones kan zo nodig - afhankelijk van het tijdelijk gebruik - ook worden gedacht aan een leeflaag bovenop de verontreinigde bodem. Bij de aanpak moet het humane risico tot een minimum worden beperkt. Zo kan voor de leeflaag worden bepaald welke dikte vereist is, opdat geen verspreiding van gasfabriekscomponenten via verdamping en via flora en fauna naar boven kan plaatsvinden. Een analoge aanpak geldt voor de reactieve zones in het grondwater.

Monitoringsvariant

Wanneer uit een veldkarakterisatie blijkt dat de humane, de ecotoxicologische en de verspreidingsrisico's op een gasfabrieksterrein beperkt zijn of van nature reeds worden beheerst doordat de verontreinigingen voornamelijk immobiel zijn en de mobiele verontreinigingen zich maar over een beperkte afstand verspreiden, kan worden overwogen geen saneringsmaatregelen te treffen en alleen te gaan monitoren.

Het monitoren heeft als doel om enerzijds het gedrag van de verontreiniging te volgen en te controleren dat de risico's inderdaad beperkt blijven en anderzijds om te leren wat er in de bodem op een verontreinigd gasfabrieksterrein in de tijd gebeurt. Vragen hierbij zijn: wat gebeurt er met de verontreiniging en hoe gaat de bodem om met de verontreiniging en de afbraakproducten en hoe ontwikkelt het ecosysteem op een gasfabrieksterrein zich. Naast periodieke chemische analyses zijn dus met name ecotoxiciteitstoetsen, afbraakpotentietoetsen en biodiversiteitsindicatoren van belang.

DEEL II

HOOFDSTUK 7

MAATSCHAPPELIJKE RANDVOORWAARDEN

Mogelijkheden voor sanering van gasfabrieksterreinen worden bepaald door een combinatie van technologische en maatschappelijke randvoorwaarden. Vele omstandigheden zijn van belang bij de vraag of, op welke wijze en met welk beoogd resultaat zal worden gesaneerd. Van grote invloed zijn: saneringsbudgetten, eigendomssituaties, ruimtelijk beleid en economische (d.w.z. ontwikkelings-)potenties van het terrein.

Er zijn daarbij grote budgettaire problemen aan de orde. Allereerst is er het feit dat er - althans op een enigszins overzienbare termijn - te weinig saneringsgelden bij de overheid beschikbaar zijn om deze terreinen schoon te maken. De conclusie daaruit is dat er vanuit alle maatschappelijke actoren - overheid en marktpartijen - moet worden getracht de handen op dit gebied ineen te slaan om enige kans op realisatie van de doelen te hebben. Op de rollen die deze actoren op dit moment spelen wordt in hoofdstuk 8 ingegaan.

De integrale en gebiedsgerichte benadering die in de BEleidsVERnieuwingsslag (BEVER) op landelijk niveau wordt bepleit, zal voor deze terreinen onmiddellijk moeten worden toegepast. De intenties en mogelijkheden die BEVER biedt worden in hoofdstuk 9 nader belicht.

Een voorbeeld waarbij een begin is gemaakt met een integrale benadering van het probleem is het gasfabrieksterrein Bloemsingel in Groningen, onderdeel van het CIBOGA-project. Een beschrijving van de gang van zaken wordt in hoofdstuk 10 gegeven.

CIBOGA is een voorbeeld van een situatie waarin de hoge urgenties op zowel het milieuaspect als op de ruimtelijke ordening gezamenlijk tot hoge prioriteit voor de inzet van rijksmiddelen hebben geleid, mede omdat tevens kan worden uitgegaan van de inzet van marktpartijen en van een substantiële bijdrage van EDON.

Voor de terreinen die buiten het brandpunt van de economische aandacht liggen, zal het, zelfs bij een geïntegreerde en gebiedsgerichte benadering, uiterst moeilijk zijn om binnen het tijdstip dat daarvoor op grond van de Wbb is aangegeven een saneringsplan te kunnen starten. Marktconforme ontwikkeling volgens de regels, die daarvoor thans gebruikelijk zijn, is daarvoor onmogelijk.

Met inzet van alle middelen en creativiteit, die ter beschikking staan, moet daarom worden gezocht oplossingen waarbij de tijd - die noodgedwongen in die zogenoemde niet-ontwikkelbare situaties ruim voorhanden is - in het voordeel van het milieu kan werken. In die zin is de inzet van langdurige reinigingstechnieken in situ een optie, aannemende dat hiermee de aanvankelijke financiële investering wordt geminimaliseerd en in de verwachting dat de werking in de tijd een groot deel van de financiën vervangt. Voorwaarden daarvoor zijn in de volgende kaders weergegeven:

<p>De voorzieningen voor de reiniging in situ en het gebruik van het terrein mogen elkaar niet (of niet hinderlijk) frustreren; <i>om deze te concretiseren is het nodig kennis te ontwikkelen over de wederzijdse beïnvloeding die er zal zijn tussen het saneringsproces en het gebruik van het terrein.</i></p>
--

en:

Tussen de betrokken actoren moeten afspraken kunnen worden gemaakt over langere tijdsperiodes dan op dit moment als mogelijk en gebruikelijk wordt beschouwd; *hiervoor moeten afsprakensystemen worden ontworpen die gericht zijn op het verschaffen van zekerheid op andere wijze dan tot nog toe gebruikelijk, bijvoorbeeld het inschakelen van marktpartijen die deze zekerheid (tegen betaling) willen verschaffen. Het publiekrecht is hiervoor mogelijk niet het meest geschikt.*

Bekend is dat biologische technieken tijd vergen. Van cruciaal belang bij het inschatten van de mogelijkheden tot toepassing van biologische reinigingstechnieken is vooral de kennis over de factor tijd in relatie tot het reinigingsresultaat.

De hoofdstukken 11 en 12 gaan nader in op de situatie van de gasfabrieksterreinen in Noord-Nederland. Tezamen beschrijven zij de systematiek van de aanpak. Deze aanpak is gericht op twee aspecten. In hoofdstuk 11 wordt beschreven hoe het mogelijk is te komen tot een bruikbare programmering voor een zinvolle clustering van de terreinen in Noord-Nederland. In hoofdstuk 12 wordt de systematische aanpak per terrein binnen zo'n cluster beschreven. Daarin zijn de verschillende beïnvloedende aspecten, die bij de ontwikkeling van gasfabrieksterreinen aan de orde komen, verwerkt.

HOOFDSTUK 8

ACTOREN

Bij een integrale aanpak van de sanering/ontwikkeling zijn vele spelers in het veld. Deze actoren spelen daarbij ook nog vele rollen. In het nieuw te ontwikkelen proces om te komen tot een 'integrale aanpak van saneringsterreinen' zullen de verschillende rollen optimaal en gezamenlijk moeten worden ingezet. Dat zal ook moeten leiden tot een integrale projectmatige aanpak binnen de organisaties van de actoren. Er zullen mogelijk nieuwe rollen bijkomen!

In dit hoofdstuk wordt een beschrijving gegeven van de huidige rollen. Door inzicht in de huidige situatie kan duidelijkheid ontstaan over de rollen die nog worden gemist.

In dit hoofdstuk worden de volgende actoren toegelicht:

- Rijk.
- Provincie.
- Gemeente.
- Energiebedrijf.
- Particuliere eigenaars en gebruikers (bedrijven en bewoners).
- Buurtbewoners, aangrenzende bedrijven.
- Ontwikkelaars, beleggers, verzekeraars.
- Toekomstige gebruikers.
- Milieubeweging.
- Onderzoeksbureaus.

In tabel 19 wordt een schematisch overzicht gegeven van de verschillende rollen van de verschillende actoren en de aard van hun betrokkenheid bij de te saneren/ontwikkelen gasfabrieksterreinen.

De verschillende rollen per actor worden nader toegelicht.

Rijk (Ministerie van Volkhuysvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer)

Rol als wetgever Wbb, WRO en beleidsmaker

Het ministerie speelt een bepalende rol door de harde randvoorwaarden voor bodemsanering en ruimtelijke ordening in wetten vast te leggen. De doelstelling daarvan is in principe eenduidig. De nadere uitwerking kan wel eens verschillende interpretaties mogelijk maken. De uitleg van het ministerie is daarin sturend. Op dit moment is de 'beleidsvernieuwing bodemsanering' (BEVER) van groot belang. De praktische onmogelijkheid - gebrek aan middelen en twijfel aan de meest rendabele toepassing van de beschikbare middelen - om het bodemsaneringsbeleid volgens de geldende regels uit te voeren, is de aanleiding geweest tot een grote heroriëntatie op het bestaande beleid. Dit beleidsvernieuwingproces is in volle gang.

Rol als financier van de bodemsanering

In principe geldt dat, indien projectfinanciering aan de orde is (projectkosten > 10 miljoen) het rijk maximaal 90 % van de kosten ter beschikking kan stellen. Financiering is de laatste jaren echter steeds moeilijker geworden vanwege de beperkte totale hoeveelheid beschikbare middelen.

Rol als financier van de subsidies in het kader van de stedelijke ontwikkeling

Afhankelijk van de beleidsspeerpunten zijn er subsidiemogelijkheden om projecten op het betreffende aandachtspunt te realiseren.

Tabel 19. Aard van de betrokkenheid per actor bij het saneren/ontwikkelen van gasfabrieks-terreinen.

partijen → rollen ↓	rijk	provin- cie	gemeente	energie- bedrijf	part. be- drijven en bewoners	buurtbe- woners	ontwikkelaars, beleg- gers, verzekeraars	toek. kopers/ge- bruikers	milieu- bewegin g	onderzoeks- bureaus
eigenaar ter- rein (nu)		x	x	x	x					
gebruiker ter- rein		x	x	x	x	x				
trekker sane- ring		x	x	x			x			
(mede)finan- cier sanering	x	x	x	x	x		x			
verschaffer van middelen of subsidies	x	x	x							
beleid ruim- telijke ordening	x	x	x							x
milieubeleid bodemsanering	x	x	x							x
veroorzaker verontreiniging			x	x						
aanlegger openbare voor- zieningen			x				x			
zekerheid vrager(s)					x	x	x	x	x	
zekerheid gevers		x	x							x
beïnvloeding publieke opinie						x			x	
beïnvloeding planprocedure					x	x		x	x	

Rijk (Ministerie van Verkeer en Waterstaat)

Rol als financier van de subsidies in het kader van de verbetering van de infrastructuur

Afhankelijk van de specifieke beleidsspeerpunten zijn er subsidiemogelijkheden om projecten op het betreffende aandachtspunt te realiseren.

Rijk (Ministerie van Economische Zaken)

Rol ten aanzien van de energiebedrijven

Het ministerie van Economische Zaken heeft belang bij een economisch gezonde structuur van de energiebedrijven. De energietarieven moeten door het rijk worden gefiatteerd. Hierbij worden de effecten in de internationale energiehandel van belang.

Rol als subsidieverstrekker (via Senter)

Voor verbetering milieutechnologie zijn subsidiemogelijkheden beschikbaar.

Provincie

Rol als bevoegd gezag van de ruimtelijke ordening

De provincie is het bevoegd gezag voor de goedkeuring van de bestemmingsplannen van de gemeente en daarmee van de bestemming van het gasfabrieksterrein. Toetst daarbij ook aan woningbouwprogramma (waar mogen wel en waar niet woningen worden gebouwd).

Rol als bevoegd gezag van de bodemsanering

De provincie geeft de beschikkingen af in verband met de tijdstipbepalingen Wbb en neemt de besluiten voor de instemming met de bodemsaneringsplannen.

Rol als verdeler van de bodemsaneringsgelden

Indien van toepassing: bijdrage budgetfinanciering sanering. De provincie betaalt een deel van de kosten bij de projectfinanciering (omvangrijke gevallen > 10 miljoen). De provincie beheert daarnaast het fonds dat het rijk ten behoeve van de projectfinanciering ter beschikking stelt (= 90 % van het resterende bedrag).

Rol als regisseur van de grote bodemsaneringsgevallen

Naast de rol van het verdelen van en oordelen over de saneringsgevallen, heeft de provincie een rol als regisseur van omvangrijke bodemsaneringsgevallen. Als intermediair tussen rijk en gemeenten en eigenaars is zij bij uitstek de partij die bemiddelt en richtinggevend optreedt.

Rol als terreineigenaar

In een enkel geval is de provincie (mede)eigenaar van het gasfabrieksterrein.

Rol als bemiddelaar in de verdeling van de Europese fondsen

De Europese fondsen kunnen bijdragen verlenen voor investeringen in bedrijvigheid in bepaalde regio's, bijvoorbeeld in gebieden met terugtrekkende werkgelegenheid. Aanvragen worden via de provincies ingediend.

Gemeente

Rol als terreineigenaar

In een aantal gevallen is de gemeente de huidige eigenaar van het terrein (geheel of gedeeltelijk). Gemeenten zijn in principe gesteld op een positief of neutraal resultaat van het grondbedrijf. Indien het in eigendom hebben van een gasfabrieksterrein een negatief rendement oplevert, is de gemeente erbij gebaat dit zo spoedig mogelijk af te stoten of om te zetten in een positief rendement. Daarbij stuit zij op haar eigen randvoorwaarden als behartiger van de ruimtelijke ordening en bewaker van het milieu.

Rol als behartiger van de ruimtelijke ordening

Als behartiger van de ruimtelijke ordening stelt de gemeente de bestemmingsplannen vast, waarin de bestemming van een gasfabrieksterrein wordt aangegeven. Door de wijze van omschrijving van de bestemming en de uitwerking daarvan in groter verband, toekomstige verkeersstructuur op en om het terrein, heeft zij invloed op een groter gebied. Met de aard van de bestemming wordt ook de potentiële opbrengst van het terrein beïnvloed.

Rol als aanlegger van de openbare voorzieningen

De gemeente regelt de aansluitingen van een terrein op de openbare weg. In dat kader kan zij, indien er een exploitatieverordening van kracht is, de kosten van het aanbrengen van openbare voorzieningen verhalen op de terreineigenaar.

Rol als beheerder van het milieu

Afhankelijk van de aard en de omvang van de nieuwe bestemming is de gemeente mogelijk betrokken bij het afgeven van milieuvergunningen. Handhaver van de milieunormen. Beoordelaar van de bodemkwaliteit in het kader van het afgeven van bouwvergunningen.

Rol in het saneringsproces

De gemeente heeft een rol in de budgetfinanciering van bodemsaneringsgevallen van terreinen van 'onschuldige eigenaars' door middel van budgetfinanciering sanering.

Huidige regeling: budgetfinanciering: gemeente: drempelbedrag f 5,-/inwoner tot een maximum van 100.000 per geval. Bij omvangrijke gevallen betaalt de gemeente daarnaast 5 % van de resterende kosten

Rol als veroorzaker

De toenmalige gasbedrijven zijn in veel gevallen (mede) eigendom van de desbetreffende gemeente geweest, die echter niet in praktische zin bij het productieproces betrokken was. In praktische zin is er dus geen sprake van medeverantwoordelijkheid geweest. Formeel kan de gemeente echter zeker wel als medeveroorzaker van de verontreiniging worden gezien.

Energiebedrijf

Rol als terreineigenaar

In veel gevallen is het energiebedrijf de huidige eigenaar van het terrein en de opstallen, in enkele gevallen de gemeente, soms gedeeltelijk het energiebedrijf en gedeeltelijk de gemeente. Voor EDON als vastgoedbeheerder is het rendement uit vastgoed (gebouwen en terreinen) geen doel op zichzelf, maar een onderdeel van de bedrijfsvoering. EDON ambieert geen opstelling als ontwikkelaar.

Rol als terreingebruiker

Op een aantal terreinen is het energiebedrijf nog de gebruiker van - soms een gedeelte van - het terrein. Kantoren, die op het terrein staan, worden bijvoorbeeld nog gebruikt, of een gedeelte wordt gebruikt voor de opslag van materialen.

Rol als trekker van de sanering

Deze rol is aan de orde wanneer het energiebedrijf de eigenaar is. Bij een mogelijk denkbare projectmatige benadering van verschillende terreinen tezamen, is het denkbaar dat het energiebedrijf de trekkersrol op zich neemt, ook als er geen sprake meer is van eigendom.

Rol als veroorzaker

De gasbedrijven zijn in formele zin veroorzaker van de verontreiniging. Omdat ten tijde van de productie indertijd niet kon worden onderkend dat er ernstige milieuproblemen zouden ontstaan ten gevolge van de productie op het terrein, is de veroorzaker als zodanig formeel niet schuldig in de zin van de Wbb. Deze historische verantwoordelijkheid kan echter moreel anders worden opgevat dan formeel. De rechtsopvolger van de vroegere gasbedrijven is het huidige energiebedrijf, voor het noorden dus EDON.

Rol als (mede)financier van de sanering

De rol als vroegere formele veroorzaker schept in zekere zin een morele rol als medefinancier van terreinsaneringen ook indien het energiebedrijf geen eigenaar meer is.

Op de terreinen gevestigde particuliere bedrijven of bewoners

Rol als eigenaars

Van 15 terreinen is een deel inmiddels in eigendom van particulieren gekomen, 5 terreinen zijn geheel in eigendom van particulieren. De huidige eigenaars zijn gebaat bij een reële opbrengst voor/waarde van hun grond.

(Als de vroegere veroorzaker van de verontreiniging, of dit nu het energiebedrijf is of de gemeente, de grond heeft verkocht na het tijdstip dat door de rechter wordt beschouwd als het moment waarop duidelijk kon zijn wat bodemverontreiniging voor de maatschappij zou betekenen, kan deze vroegere eigenaar door het Rijk worden aangesproken voor de latere saneringskosten. Ongerechtvaardigde verrijking kan zijn ontstaan door de grond te verkopen tegen de normale marktwaarde, terwijl bekend was dat er verontreiniging aanwezig was.)

Rol als gebruikers

Voorzover sprake is van particulier eigendom heeft dit veelal een directe relatie met het gebruik. Over het algemeen heeft dit alleen plaats op die terreinen waar geen direct gezondheidsrisico te vrezen valt.

Buurtbewoners, aangrenzende bedrijven, derden

Rol als gebruikers

Buurtbewoners en medewerkers van aangrenzende bedrijven gebruiken soms de terreinen als speelgebied of parkeerterrein. Zij zijn degenen die in principe blootstaan aan mogelijk optredende milieurisico's. Waar dit werkelijk het geval is, is betreding van het terrein in de praktijk onmogelijk gemaakt. Daarnaast is de rol als gebruiker van invloed op de houding ten opzichte van toekomstige veranderingen in functie.

Formele rol: bezwaar, inspraak

De formele macht van buurtbewoners is gelegen in de mogelijkheden om bezwaar te maken tegen alle formele besluiten, zoals bestemmingsplan, saneringsplan, milieuvergunning nieuwe bestemming.

Informele rol: mobiliseren van de publieke opinie

De uitoefening van de informele macht vindt plaats door beïnvloeding van het gemeentebestuur en door de publieke opinie via de pers.

Ontwikkelaars

Rol als initiatiefnemers en coördinatoren van de processen

Een ontwikkelaar organiseert projecten. Daarbij is het doel het risico zodanig inzichtelijk te maken dat er financiers te vinden zijn die de financiën daarvoor op tafel willen leggen. Ontwikkelaars zijn risicodragend, coördinerend en entamerend bezig.

Beleggers, banken, verzekeringsmaatschappijen

Rol als zekerheidsverkopers

Verzekeringsmaatschappijen, banken, beleggers, pensioenfondsen.

Deze geven zekerheid aan de toekomstige kopers en gebruikers van het terrein. Dit doen ze tegen betaling van renten of premies.

Rol als zekerheidsvragers

Verzekeringsmaatschappijen, banken, beleggers, pensioenfondsen.

Deze wensen zekerheid van een goed rendement van hun belegging of van de aangegane risico's. Om de risico's goed te kunnen inschatten, zowel voor eigen investeringen als voor doorverkoop van zekerheid/verzekering, moeten voldoende betrouwbare onderzoeksresultaten beschikbaar zijn. Het inschatten van de risico's gebeurt op basis van zekerheid, die door de overheid als normsteller en toezichthouder wordt gegeven, en op basis van onderzoeksresultaten.

Rol als kapitaalverschaffers

Bij voldoende inschatbare zekerheid zijn deze partijen in voor het verschaffen van kapitaal voor de ontwikkeling van het terrein.

Toekomstige gebruikers/kopers

Rol als zekerheidsvragers.

Om te willen investeren in de aankoop van bijvoorbeeld een huis op een voormalig gasfabrieks-terrein, moet er zekerheid zijn dat:

- er geen gezondheidsrisico is;
- het huis of gebouw en de grond hun waarde zullen houden;
- na verloop van tijd zich geen onaangename 'verrassingen' voordoen.

Milieubeweging

Rol als zekerheidsvragers

De milieubeweging vraagt om veiligheid en zekerheid van de gezondheid. De milieubeweging zal ook de nadruk leggen op het creëren van een zo groot mogelijke zekerheid (zo 'schoon' mogelijke sanering), onafhankelijk van de kosten.

Daarnaast zal de milieubeweging in de bres kunnen springen voor buurtbewoners en hun belangen. Ze kunnen dan ook bezwaren maken, inspraak hebben en de publieke opinie beïnvloeden via de pers.

Onderzoeksbureaus/adviseurs

Rol als informatieverancier

Om inzicht in de mate van (on)zekerheid te kunnen geven aan de risicodragende partijen is kennis van de verontreiniging en kennis over de saneringsmogelijkheden nodig. Onderzoeksbureaus leveren deze aan.

HOOFDSTUK 9

BELEID EN vernieuwing

Inleiding

Op 19 juni 1997 heeft de regering het 'Kabinetsstandpunt over de vernieuwing van het bodemsaneringsbeleid' naar buiten gebracht [VROM,1997]. Het nieuwe rijksbeleid voor bodemsanering, dat in dit standpunt is opgenomen, is het resultaat van een veranderingsproces dat ruim drie jaar geleden is gestart onder de titel BEVER (Beleidsvernieuwing bodemsanering). De aanleiding voor BEVER is vooral de stagnatie geweest die optreedt in maatschappelijke processen (b.v. stadsvernieuwing, landinrichting) als gevolg van bodemverontreiniging en de onvrede met het rigide overheidsbeleid op het gebied van bodemsanering. Het kabinet heeft tevens een 'Interdepartementaal beleidsonderzoek bodemsanering (Heroverweging)' uit laten voeren, dat handelt over het doeltreffender inzetten van beleid en financiële middelen. Nagegaan is hoe een verschuiving kan plaatsvinden van overheids- naar marktdynamiek, met als doel een rendementsverbetering van de beschikbare middelen.

BEVER

Het BEVER-proces is aangestuurd door een samenwerkingsverband tussen rijksoverheid (VROM), provincies (IPO) en gemeenten (VNG). Als eerste stap is een zogenoemd 'streefbeeld' opgesteld, waarin de contouren van het gewenste bodemsaneringsbeleid zijn opgenomen en hoe het beleid zou moeten veranderen:

van sectoraal (alleen bodem)	➤ naar integraal (ook andere milieuaspecten beschouwen)
van multifunctioneel	➤ naar functiegericht
van projectbenadering (saneren van locaties)	➤ naar procesbenadering (actief bodembeheer)
van waarden stellen (normen opgelegd door (rijks)overheid)	➤ naar waarden delen (afweging van belangen)
van centraal	➤ naar decentraal
van overheidsdynamiek (overheid saneert, overheidsbudget)	➤ naar marktdynamiek (sanering door bedrijven enz.)

Dit streefbeeld is in de vorm van concrete projecten verder uitgewerkt en is met praktijkervaringen en het 'Interdepartementaal beleidsonderzoek bodemsanering (Heroverweging)', dat handelt over het doeltreffender inzetten van beleid en financiële middelen, verwerkt in het kabinetsstandpunt vernieuwing bodemsanering. In het kabinetsstandpunt wordt een koerswijziging voorgestaan.

Hoofdpijnen van het kabinetsstandpunt

De hoofddoelstelling van het kabinetsstandpunt is om meer locaties in kortere tijd te gaan saneren. Hiermee moet de stagnatie in maatschappelijke activiteiten als gevolg van de bodemverontreiniging worden opgeheven.

De belangrijkste punten om deze doelstelling te bereiken, zijn de volgende:

- a. de sanering wordt afgestemd op het toekomstige gebruik (functiegericht saneren);

- b. door een samenhangend pakket van financiële, fiscale en juridische maatregelen moet het voor marktpartijen aantrekkelijk worden om te investeren in bodemsanering;
- c. het kabinet stelt extra geld beschikbaar voor bodemsanering.

Het kabinetsstandpunt richt zich op de gevallen van voor 1987, omdat op latere tijdstippen de zorgplicht onveranderd geldt, hetgeen inhoudt dat de vervuiler zo spoedig mogelijk tot saneren overgaat.

Ad a. Meer rendement (maatschappelijk en milieu)

Het maatschappelijke rendement kan worden verhoogd door het bevorderen van maatschappelijke activiteiten, zoals bouwen, wonen, economische ontwikkeling en inrichting van het landelijk gebied. Dit kan door stagnatie te voorkomen en bodemsanering goedkoper te maken.

Het milieurendement kan worden verbeterd door per *tijdseenheid meer locaties ecologisch geschikt* te maken en het tegengaan van risico's van verspreiding en gezondheid, met als uitgangspunt optimale milieuverdienste.

De huidige afweging: 'in principe multifunctioneel saneren, tenzij dit niet doelmatig is', wordt daarom verlaten. Het minimaal te bereiken saneringsresultaat is gericht op het beheersen van de blootstellings- en verspreidingsrisico's, gelet op de functie en het gebruik van de bodem. Mobiele verontreinigingen moeten, voor zover financieel efficiënt, worden verwijderd. Bij immobiele verontreinigingen moet ontoelaatbare blootstelling worden voorkomen.

De consequentie van de gewijzigde aanpak is dat de strategische voorraad bodem actief moet worden beheerd. Verdere ontwikkeling van actief bodembeheer is daarom noodzakelijk. Het functiegericht saneren kan betekenen dat de bodem op een later moment, wanneer een gevoeliger functie ter plekke wordt gerealiseerd, alsnog verder moet worden gesaneerd. Het functiegericht saneren betekent ook dat er een verschuiving plaatsvindt van uitsluitend saneren (herstel multifunctionaliteit) naar een combinatie van saneren en beheren (van de achterblijvende verontreiniging).

Ad b. Financiële, fiscale, juridische maatregelen

De bevordering van integratie van bodemsanering, het spreiden van financiële verantwoordelijkheden en de verbetering van financiering en effectuering van juridische verantwoordelijkheden moet resulteren in een samenhangend pakket van positieve en negatieve prikkels die meer marktwerking creëren en een multipliereffect van overheidsmiddelen sorteren.

Voor de uitwerking van het kabinetsstandpunt is het uitgangspunt geweest dat de bodemsanering gefinancierd zal moeten worden volgens:

- vervuiler;
- gebruiker/eigenaar;
- overheid.

De uitwerking van het kabinetsstandpunt heeft geleid tot de denklijn dat de positie van de (potentiële) eigenaar/gebruiker veel meer centraal moet staan bij de inrichting van het financiële instrumentarium. De eigenaar heeft immers als probleemhebber het meeste belang bij het opheffen van een bodemverontreinigingsprobleem. In deze denklijn komt het beginsel 'de vervuiler betaalt' niet te vervallen, maar komt tot uiting in financiële aansprakelijkheid van de veroorzaker.

Het eigenaarsrisico is expliciet benoemd (lusten en lasten). Waar deze beginselen niet in praktijk kunnen worden gebracht, komt het profijtbeginsel in beeld.

Wel wil het kabinet het financiële instrumentarium verbeteren. Hiermee moet worden bereikt dat marktpartijen in meer gevallen gaan (mee)financieren. In het kabinetsstandpunt zijn nog geen concrete maatregelen opgenomen, wel een aantal intenties en actiepunten:

- de mogelijkheden van een privaat bodemsaneringsfonds zullen worden onderzocht;
- bekeken wordt of bepaalde gevallen van bodemsanering kunnen worden aangemerkt als 'groen beleggen', waarmee fiscale voordelen te behalen zijn;
- overwogen wordt de leges voor de goedkeuring van saneringsplannen af te schaffen;
- bekeken wordt of de co-financieringsregeling (bijdragen van de overheid aan sanering door bedrijven/particulieren) kan worden omgezet in een algemene subsidieregeling;
- tenslotte een kredietgarantieregeling.

Ook het juridische instrumentarium moet worden aangepast, waarbij de vereenvoudiging van de regelgeving voorop staat, evenals het stroomlijnen en het vereenvoudigen van procedures. Dit is reeds voor een deel gerealiseerd door aanpassing en vereenvoudiging van de Circulaire Saneringsregeling Wet Bodembescherming die op 19 december 1997 door de Minister van VROM is vastgesteld. Op de langere termijn staat een wetsvoorstel op de rol, waarin de volgende punten worden opgenomen:

- een regeling voor de clustering van saneringsgevallen (aangezien de huidige regelingen niet zijn toegesneden op een gebiedsgerichte of branchegerichte aanpak);
- een regeling om ontwijkingsgedrag tegen te gaan (het probleem is nu dat door verkoop van verontreinigde gronden de kosten van sanering worden afgewenteld op minder draagkrachtige bedrijven en/of de overheid);
- een regeling ter versterking van de positie van kopers bij grondtransacties (het probleem is nu dat kopers niet altijd de juiste informatie krijgen omtrent de bodemverontreiniging);
- een verbetering van de regelingen voor het saneringsbevel en voor het kostenverhaal.

Integratie van bodemsanering in maatschappelijke activiteiten

De bodem tijdig geschikt maken voor gewenst gebruik als de bodemsanering integraal deel uitmaakt van investeringsbeslissingen en besluitvormingsprocessen. Dit kan met behulp van kennis over de bodemkwaliteitsgegevens en kennis van de gebruiksonmogelijkheden. De bodemsaneringsoperatie is niet langer het exclusieve domein van het milieubeleid en vergt betrokkenheid van andere departementen en doelgroepen bij de ontwikkeling van instrumenten.

Kennis en technologie-ontwikkeling

De resultaten van NOBIS laten zien dat de ontwikkeling van technologie en fr toepassing daarvan voor een kosteneffectieve aanpak noodzakelijk is. Geadviseerd is de kennisontwikkeling structureel te verbeteren door de oprichting en medefinanciering van de Stichting Kennistransfer Bodemonderzoek (SKB); de in NOBIS opgebouwde kennisinfrastructuur kan als basis voor de SKB dienen.

Gebiedsgericht beleid

Het kabinetsstandpunt geeft aan dat een gebiedsgerichte aanpak voor de bodemsanering verder moet worden opgepakt en uitgewerkt. Het gaat dan bijvoorbeeld om een samenwerking van bedrijven, projectontwikkelaars of een samenhangend deel van het landelijk gebied. Eén van de actiepunten is om te kijken of hiervoor een organisatorische ondersteuning (Bodemsaneringsontwikkelingsmaatschappij) moet/kan worden opgezet.

Beleidsdoelstelling

Het kabinetsstandpunt betekent een duidelijke wijziging in het ambitieniveau van het rijksbeleid én een wijziging van de aanpak.

De doelstelling van het Nationaal Milieubeleidsplan (NMP), dat in 2010 alle saneringsgevallen bekend zijn én alle urgente gevallen zijn gesaneerd, wordt bijgesteld. De nieuwe doelstelling, die in het derde NMP wordt opgenomen, houdt het volgende in:

- de omvang van de bodemverontreinigingsproblematiek is voor 2005 landsdekkend in kaart gebracht (als onderdeel van actief bodembeheer);
- er wordt gestreefd naar beheersing van de bodemverontreinigingsproblematiek in circa 25 jaar door de bodem geschikt te maken voor het maatschappelijk gewenste gebruik.

Taakverdeling tussen rijk, provincies en gemeenten

De taakverdeling tussen de overheden blijft op hoofdlijnen hetzelfde. Het principe is dat taken op het laagst mogelijke, nog doelmatige, overheidsniveau worden gelegd. De betrokkenheid van de rijksoverheid bij individuele gevallen (met name 10 miljoen+-projecten) zal verder afnemen. Verder wordt het mogelijk om taken van de provincie naar gemeenten te delegeren. De provincie blijft het overheidsniveau voor de planning en de toetsing van de saneringen (bevoegd gezag). De rol van de gemeente in het bebouwde gebied zal verder worden versterkt.

Vervolg op kabinetsstandpunt

Inmiddels zijn door VROM projecten in voorbereiding/uitvoering, die een vervolg zijn op het kabinetsstandpunt. Er is een regiegroep met VROM, IPO en VNG samengesteld om de afstemming tussen de diverse projecten te garanderen. Actief bodembeheer neemt een belangrijke plaats in bij de uitwerking van het kabinetsstandpunt. Op korte termijn zal een tweede werkboek 'actief bodembeheer' worden opgesteld.

LERING UIT ERVARINGEN: CIBOGA

Onder de aanduiding 'CIBOGA' gaan verschillende begrippen schuil. Vanuit de ruimtelijke planontwikkeling omvat dit een ruimer gebied dan vanuit de bodemsanering, zowel gezien de fysieke omvang als de integrale reikwijdte van het begrip planontwikkeling.

Het in het kader van de ruimtelijke ontwikkeling als 'CIBOGA' aangeduide gebied omvat dat deel van de binnenstad van Groningen dat na het slechten van de middeleeuwse wallen grotendeels in gebruik is genomen als bedrijfsterreinen. De indertijd in deze stadsrand gevestigde bedrijven en hun opvolgers hebben daar enkele honderden jaren hun activiteiten uitgevoerd. Langzamerhand werden ook zij weer ingesloten door stedelijke uitbreidingen en pasten hun bedrijfsactiviteiten niet meer binnen de andere functies van de stedelijke agglomeratie en de daarvoor inmiddels ontwikkelde normen. Ze zijn inmiddels vertrokken met achterlating van hun sporen in de bodem. Het gebied dat op deze manier is vrijgekomen is zo'n 14 ha groot.

Een belangrijk gedeelte hiervan bestaat uit de in het kader van de Wet Bodembescherming te saneren terreinen: het **C**ircusterrein, het **B**odenterrein, het **G**Asfabrieksterrein (CIBOGA), terwijl daar later om praktisch-procedurele redenen het aangrenzende **C**Ordesterrein aan toegevoegd is.

Een deel van het gebied wordt ingenomen door terreinen die door de gemeente uit eigen middelen worden gesaneerd. En tenslotte zijn er binnen 'Groningen-CIBOGA' ook nog gronden die niet verontreinigd zijn.

Hieronder wordt een beeld geschetst van de recente historie met betrekking tot het gasfabrieksterrein aan de Bloemsingel in de stad Groningen. In 10.1 wordt een overzicht in de tijd gegeven van de specifieke bodemsaneringsfeiten. In 10.2 wordt ingegaan op de ruimtelijke planontwikkeling. In 10.3 wordt vervolgens de integrale aanpak van het terrein in het grotere verband van CIBOGA beschreven.

10.1 Saneringsonderzoeken

In opdracht van de provincie Groningen zijn de volgende onderzoeken verricht.

1982	Oriënterend onderzoek.
1985 - 1988	Nader en aanvullend onderzoek.
1990 - 1991	Saneringsonderzoek, resultaat: 5 saneringsvarianten van isoleren t/m volledige multifunctionaliteit. Sinds 1990 zijn de regels voor het uitvoeren van de sanering gewijzigd. Toen geldende regelingen hielden in: alle reinigbare grond moet worden gereinigd; alle niet-reinigbare grond moet worden gestort.

1994

Onderzoek met betrekking tot de risico's; de rapportage wordt aan de geldende regelgeving aangepast. Vastgesteld wordt dat er saneringsnoodzaak is. Vanwege de actuele risico's is de sanering urgent.

Een stadsontwikkelingsproject is in voorbereiding in samenhang met de aangrenzende terreinen.

Afweging multifunctioneel saneren (70 miljoen) ten opzichte van IBC-alternatief (54 miljoen). Locatiespecifieke omstandigheden kunnen afwijken van multifunctionele sanering rechtvaardigen. Toetsing van beide varianten op LSO (locatiespecifieke omstandigheden) geeft aan dat er geen redenen zijn om af te wijken van het multifunctionaliteitsprincipe. Er is echter bij het ministerie geen geld genoeg om het uit te voeren. De doelstelling van de sanering moet daarom gericht zijn op de multifunctionaliteit+, het optimaal gebruik maken van de samenloop, de energiebedrijven moeten meebetalen en de marktpartijen moeten bijdragen.

1995

Inwerkingtreding van de regeling 'Beoordeling reinigbaarheid grond bodemsanering' als onderdeel van de 2de fase van de Wbb en de totstandkoming van de nota 'Werken met secundaire grondstoffen' [IPO, 1994], van de op de locatie gemeten mogelijkheden voor hergebruik. Aanvullend onderzoek, herbemonstering en toetsing, inventarisatie van de afzetmogelijkheden van voor hergebruik in aanmerking komende grond. Aanpassing van de kostenramingen. Conclusie: een besparing van 5 miljoen (excl. btw) is mogelijk op een bedrag van 70 miljoen.

1996

Aanvullend saneringsonderzoek en -plan. Onderzoek naar de mogelijkheid om onder- en bovengrondse herinrichting van het terrein te koppelen aan de uit te voeren bodemsanering. De hoofdgedachte hierbij is: multifunctioneel saneren, waarbij op specifieke punten de terugkoppeling naar de functiegerichte aanpak plaatsvindt.

Het verontreinigingsbeeld wordt geprojecteerd op de plannen voor de stedenbouwkundige ontwikkeling. Met name voor het gasfabrieksterrein en het circusterrein is gekozen voor een functiegerichte benadering; op deze terreinen is gekozen voor de aanleg van ondergrondse parkeervoorzieningen ter plaatse van de sterkste verontreiniging met als doel het isoleren van de verontreiniging en het aanbrengen van een tussenlaag om de bouwers tevreden te stellen.

Bij het gasfabrieksterrein is een aanzienlijk deel van de verontreiniging dieper in de bodem aanwezig dan de onderzijde van de parkeergaragevloer. Naast de keuze voor een parkeergarage is hier gekozen voor het isoleren van de diepere verontreinigingen. Eventuele restrisico's worden hierdoor ondervangen. Tevens levert deze aanpak door de samenloop van de kosten een aanzienlijke besparing op.

10.2 Ruimtelijke planontwikkeling

Het CIBOGA-gebied - waarvan het gasfabrieksterrein Bloemsingel een onderdeel is - maakt deel uit van de in de Vinex-doelstelling voor de stad Groningen opgenomen taakstelling. Dat wil zeggen, dat de stad Groningen voor dit gebied op korte termijn een wervend woningbouwprogramma zal ontwikkelen.

Voor dit stuk binnenstad wordt een ontwikkeling tot hoge duurzame kwaliteit nagestreefd. Duurzame kwaliteit heeft betrekking op zowel ruimtelijke kwaliteit als op de milieukwaliteit. De gemeente en de samenwerkende marktpartijen zullen de milieumambities van het Strategisch Integraal Milieubeleidsplan (SIM) in dit plan waarmaken. Afgezien van de huidige bodemkwaliteit heeft de situering aan de rand van de oude binnenstad gunstige potenties: nabijheid van winkels, culturele voorzieningen, enkele grote werkgevers, openbaar vervoersvoorzieningen en binnenstedelijke groenvoorzieningen, zoals de oude wallen en singels: een uitstekende vestigings- en woonpotentie.

Op de integrale milieuzoneringskaart van de stad Groningen scoort dit gebied relatief hoog wat afwezigheid van geluid, stank en overige milieuhinder betreft. Door de situering van het gebied is

het mogelijk een verkeersluwe wijk te bouwen. De uitgangssituatie van het gebied is dus gunstig. Met de planontwikkeling zelf wordt ook gestreefd naar een zo hoog mogelijke kwaliteit.

Hoog milieuambitieniveau

De huidige relatieve afwezigheid van geluid en stank kan nog worden verbeterd. De opzet is om door alle benodigde parkeervoorzieningen ondergronds aan te leggen (norm: 0,5 auto per woning) de kwaliteit van de openbare verblijfsruimte aan het 'maaiveld' hoog te kunnen maken. In de openbare verblijfsruimte zal geen autoverkeersinfrastructuur komen. Ook het openbare vervoer gaat niet door de wijk, maar komt aan de randen ervan. Er zal ruimte zijn voor ecologische inrichting: groene dooradering en water, dat niet onnodig met vuil wordt belast. Afval wordt gescheiden verzameld in ondergrondse opslagplekken in de buurt. Het plan voorziet in compacte bouwvormen die kansen biedt voor de ontwikkeling van bijzondere woningtypen met een hoge duurzaamheidsstandaard. Woningen zullen energiezuinig worden. Voor deze en andere aspecten van duurzaam bouwen wordt een stimuleringsmatrix als toets gebruikt. Gebruik van grijs-watercircuits wordt gestimuleerd.

Hoge woningdichtheid

De dichtheid zal 70 woningen per ha bedragen. Dit past geheel in de rijksdoelstellingen van dichte bebouwing in binnensteden. De nieuwe invulling zal een economische impuls vormen voor de noordoostelijk gelegen wijken. Met de nagestreefde kwaliteit wordt door de gemeente op aanzienlijke schaal in een duurzame toekomst geïnvesteerd.

10.3 Integrale aanpak van bodemsanering en ruimtelijke ontwikkeling

Planproces: samenwerking

Groningen-CIBOGA is één van de zes Vinex-locaties die in het kader van het project 'Kwaliteit op locatie' als synergieproject zijn aangemerkt. Het project streeft naar het investeren in een *integratie* van ruimtelijke, milieu- en volkshuisvestingskwaliteit. Voor Groningen-CIBOGA heeft dit met name het accent van de proceskwaliteit: samenwerking van overheids- en marktpartijen in verschillende fasen van planontwikkeling en -uitvoering. De synergie speelt overigens juist ook een rol bij het realiseren van de samenloop in de planontwikkeling van de verschillende onderdelen: sanering en ruimtelijke planontwikkeling, en in de samenloop van de kostenstromen naar ondergrondse en bovengrondse functies, gelijkwaardige verdeling van kosten over de verschillende betrokken partijen. Ook bij de creatieve toepassing van normering en regelgeving heeft synergie plaatsgevonden, zodanig dat gericht kan worden afgeweken van absolute regels om te komen tot een saneringsdoel dat op de situatie is toegesneden. Door de minister is op deze lijn sterk aangedrongen om de realiseringkans van het totale project te vergroten.

Bloemsingel (gasfabrieksterrein)

In februari 1996 erkent de minister van VROM het project Bloemsingel als een omvangrijk geval van bodemverontreiniging en stemt in met de keuze om over te gaan tot herstel van de multifunctionaliteit van de bodem. In principe komt het terrein hiermee in aanmerking voor project-financiering. Zij geeft echter tevens aan voorlopig geen zicht te kunnen geven op de financiële middelen die daarvoor door de provincie in de loop van de jaren 1994 en 1995 zijn gevraagd.

In het verlengde van het kabinetsstandpunt inzake de aanpak van verontreinigde gasfabrieksterreinen verzoekt de minister om te bezien in hoeverre in de saneringskosten kan worden bijgedragen door de energiebedrijven. Zij geeft in overweging om te zoeken naar de maximale samenloop van kosten door afstemming van de bodemsaneringsplannen op die voor de stedenbouwkundige planontwikkeling, op mogelijke beleidsvernieuwing waardoor mogelijk goedkopere alternatieven mogelijk worden en op de mogelijkheden van een gefaseerde aanpak om de financiële problematiek te verlichten.

Hiermee suggereert de minister te zoeken naar mogelijkheden die raken aan functiegericht saneren. Functiegericht saneren is in een eerder stadium door de marktpartijen afgewezen, omdat zij de ontwikkeling van een stuk grond, waarin restverontreinigingen achterblijven, niet haalbaar achten.

De door de minister genoemde mogelijkheden (samenloop, beleidsvernieuwing, gefaseerde aanpak) zijn alle onderzocht en hebben tot de volgende resultaten geleid:

- De maximale samenloop van kosten is bereikt door een hernieuwde bezinning op de technische en financiële mogelijkheden daarvoor. Door een slim samenspel tussen de techniek van het saneren en die van het bouwrijp maken - infrastructuur, die nodig is voor de bovengrondse voorzieningen, wordt tevens gebruikt voor de sanering - is een aanzienlijke besparing bereikt. Ingeleverd is in feite op de situeringsvrijheid van de parkeergarages. De voor de sanering uit te graven grond betekent een besparing voor het uitgraven van de garages. Bronneringen dienen twee doelen: voor sanering en voor peilverlaging voor de bouw.
- Op de beleidsvernieuwing is geanticipeerd door zoveel mogelijk te streven naar multifunctionele sanering, waarbij echter voor de enkele saneringsonderdelen is gekozen voor een functiegerichte benadering. Dit geldt de verontreinigingskernen die het duurst zijn om te saneren, maar die milieutechnisch goed te isoleren zijn. Door de garages te bouwen als 'dubbelvloer' boven de plekken waar de diepste en 'duurste' verontreinigingskernen zitten, worden boven de garages, op het openbare verblijfsniveau, multifunctionele gebruiksmogelijkheden gecreëerd. Onder deze garagelaag is sprake van een functiegerichte sanering. De achterblijvende verontreinigingen worden geïsoleerd door de garagevloer aan de bovenzijde, de omringende damwanden aan de zijkanten en de van nature aanwezige ondoordringbare potkleilaag aan de onderzijde. Deze oplossing is duidelijk sober en doelmatig.
- De samenloop van kosten is ook hier bereikt met de damwanden die voor de isolatie noodzakelijk zijn. Deze zijn in de bouwfase van belang voor het stutten van de omgeving.
- Door de toegepaste nieuwe juridische constructie worden nieuwe kopers van woningen geen eigenaar van de grond: zij kopen de woningen zonder de grond eronder, de gemeente blijft eigenaar van de grond en neemt hierdoor het risico van de verontreiniging over. Dit is een heel belangrijk element!
- Voor de uitvoering van de sanering is nu een fasering gepland die gelijke tred houdt met de uitvoering bovengronds. De projectbijdrage van het rijk wordt hiermee uitgestreken over enkele jaren, waardoor deze minder bezwaarlijk wordt.
- Dankzij een substantiële bijdrage van EDON, voor de ontwikkeling van het terrein gereserveerd bij de overname van EGD, is een schijnbaar onoverbrugbaar tekort van miljoenen guldens teruggebracht tot nul.
- In plaats van de oorspronkelijk noodzakelijk geachte f 80 mln. kan de sanering nu voor een bedrag van f 32 mln. worden uitgevoerd. De bijdrage van VROM kan daardoor aanzienlijk worden beperkt.

GASFABRIEKSTERREINEN NOORD-NEDERLAND; AANZET TOT PROGRAMMERING

11.1 Inleiding

De hoofdstukken 11 en 12 gaan nader in op de aanpak van de gasfabrieksterreinen in Noord-Nederland. Deze aanpak is gericht op twee aspecten:

- Ten eerste is het gewenst om ten behoeve van een bruikbare programmering te komen tot een zinvolle clustering van de terreinen in Noord-Nederland. De omvang van het gehele project is zo groot dat de werkzaamheden en de kosten gespreid zullen moeten worden over een lange tijd. Programmering en temporisering is daarom noodzakelijk. In dit hoofdstuk wordt een systematiek beschreven om tot de bouwstenen voor clusters te komen.
- Daarnaast is het nodig om een systematische aanpak per terrein te ontwikkelen waarin de verschillende beïnvloedende aspecten, die bij de ontwikkeling van gasfabrieksterreinen aan de orde komen, worden verwerkt. Hoofdstuk 12 gaat - door middel van een stappenplan - in op deze aanpak per terrein.

Over de voorstellen voor de aanpak van de clustering en het stappenplan is in oktober 1998 gediscussieerd in een workshop met deelnemers van provincies, ontwikkelaars, adviseurs en energieproducent. Opmerkingen uit die bijeenkomst zijn aanleiding geweest de aanvankelijke opzet op een aantal punten aan te passen.

11.2 Uitgangspunten voor clustering

Bij het groeperen van de terreinen zijn de volgende uitgangspunten gehanteerd:

- Er zijn ongeveer 40 terreinen in de vier noordelijke provincies. Deze hoeven en kunnen niet allemaal tegelijk worden aangepakt. Terwille van de programmering zal een verdeling moeten plaatsvinden, waarbij het tijdstip van aanpak moet worden verdeeld over een periode van 15 à 20 jaar. Gelijktijdig aan te pakken terreinen worden verzameld in clusters. Voor de verdeling in clusters wordt gezocht naar een onderbouwing van de wijze van indelen.
- Om tot een clusterindeling te kunnen komen, is een uniforme analyse van de urgenties en potenties van elk terrein op basis van de afzonderlijke verschillende invalshoeken nodig:
 - milieurisico; de tijdstipbepaling op basis van de Wet Bodembescherming is daarvoor nog steeds het formele handvat; op basis van de BEVER-gedachte is een meer praktijkgerichte benadering van de risicobeoordeling mogelijk; een aanzet hiertoe wordt in 12.2 gegeven;
 - potenties voor de ontwikkeling van het terrein (standpunt marktpartijen);
 - maatschappelijke druk (standpunt overheid, ruimtelijke en algemene belangen);
 - de betrokken actoren en hun mogelijke rolverdeling.
- De 'integrale urgentie' wordt bepaald op basis van vergelijking en combinatie van de verschillende invalshoeken. Zowel het milieurisico als de maatschappelijke druk en de ontwikkelingspotenties dragen op die manier bij aan het bepalen van de 'integrale urgentie'. Het totale aantal terreinen kan worden ingedeeld in clusters met een qua tijdshorizon ongeveer even grote noodzaak/potentie tot aanpak.
- Met behulp van deze indeling kan een langetermijnprogrammering worden opgesteld per provincie, per verzorgingsgebied van het energiebedrijf of per andere geografische eenheid.

Om vat te krijgen op de problematiek van de clustering is - als vingeroefening en discussieaanleiding - een analyse gemaakt voor een urgentiebepaling. Deze wordt beschreven in 11.3 t/m 11.6. Daarbij moet de volgende kanttekening worden gezet.

Kanttekening bij de bepaling van de 'integrale urgentie'

De 'analyse van urgenties en potenties' is verricht op basis van gegevens uit eerder verricht onderzoek. Deze gegevens, die dienen als onderlegger voor de methodiek, zijn niet meer helemaal up to date. De gegevens zijn gemaakt vanuit een enigszins andere invalshoek dan waarvoor deze nu worden gebruikt en de gebruikte methode van rubriceren is voor discussie vatbaar. De gegevens zijn toch gebruikt als uitgangsmateriaal om een systematiek voor een plan van aanpak voor clustering te ontwikkelen. Wanneer de systematiek wordt gebruikt voor een reële programmering, moeten de uitgangsgegevens volgens een uniforme aanpak worden gerubriceerd en moet de beoordeling van urgentie en potentie volgens uniforme uitgangspunten plaatsvinden (zie hiervoor ook 12.2).

De thans gebruikte gegevens zijn gebaseerd op het onderzoek dat in 1995 in opdracht van het IPO door Tauw voor heel Nederland is gedaan [Tauw, 1995]. Daarin is geïnventariseerd welke gasfabrieksterreinen op sanering wachten en welke kosten daarmee gemoeid zouden zijn. De Wet Bodembescherming was de maatstaf voor de urgentiebepaling. Vervolgens is door Van Wijnen van 39 terreinen in de vier noordelijke provincies in 1996 een overzicht opgesteld, waarin ook andere dan milieuaspecten een rol spelen. In dat overzicht is voor de terreinen een score aangegeven voor milieu-urgentie, maatschappelijke urgentie (waarmee eigenlijk de urgentie wordt aangeduid die het terrein in het beleid van de gemeente heeft) en de ingeschatte ontwikkelingspotentie. Voor sommige terreinen is ook een schatting van de opbrengst uit projectontwikkeling opgegeven. De geraamde kosten bij multifunctioneel dan wel functiegericht saneren zijn al in het eerstgenoemde IPO-onderzoek geïnventariseerd. Dit is in 1998 door DHV nader geactualiseerd met het oogmerk te komen tot een totaalbeeld van de kosten voor alle terreinen tezamen. Deelresultaten uit dit laatste onderzoek zijn niet gebruikt voor de analyse.

In de hiernavolgende paragrafen van dit hoofdstuk wordt met deze gegevens gewerkt naar een strategie voor een geclusterde aanpak. Hiertoe worden de terreinen telkens in tabellen gerangschikt volgens een andere prioriteitsstelling. In het kader van een integrale aanpak worden de scores volgens de verschillende urgenties (milieu, maatschappelijk, ontwikkelbaar) met elkaar vergeleken. Door deze uiteindelijk te integreren ontstaat een indeling in groepen (clusters) terreinen. Deze clusters dienen om een programmering te kunnen opstellen voor de totale aanpak.

In de programmering is de mogelijkheid van het gebruik van biologische technieken mede van invloed.

Om te voorkomen dat niet-bedoelde conclusies over afzonderlijke terreinen worden getrokken, zijn in de navolgende urgentie-analyse de namen van de terreinen vervangen door een code.

11.3 Milieu-urgentie

In het onderzoek dat Tauw in opdracht van het IPO heeft gedaan voor alle gasfabrieksterreinen in heel Nederland is geïnventariseerd of de verontreiniging ernstig en sanering urgent is [Tauw, 1995]. De wijze waarop dat is gebeurd, komt in grote lijnen overeen met de systematiek van de tijdstipbepaling Wbb, zoals deze in 1997 is vastgelegd in een circulaire. In bijlage I is deze systematiek van de tijdstipbepaling weergegeven.

Eerder in dit hoofdstuk is al gesteld dat bij de aldus ontstane urgentiescore voor milieurisico in het kader van het Beleidsvernieuwingsproces voor de bodemsanering (BEVER) kanttekeningen kunnen worden geplaatst. Dit aspect moet echter in een ander kader worden uitgewerkt.

Voor het ontwikkelen van een systematiek van aanpak is hierna uitgegaan van de ernst en urgentie, zoals die in het Tauw-rapport [Tauw, 1995] zijn geïnventariseerd en de scores die het Van Wijnen-rapport daar vervolgens aan heeft gegeven.

De milieu-urgentiescore heeft de volgende betekenis:

- categorie 1: sanering moet starten binnen 4 jaar na afgifte van de beschikking;
- categorie 2: tijdstip van de saneringsaanvang wordt vastgesteld binnen 10 jaar na afgifte van de beschikking;
- categorie 3: tijdstip van saneringsaanvang vóór 2015.

Er zijn daarnaast 5 terreinen - 3 ernstig verontreinigd en 2 niet ernstig verontreinigd - waarvan de sanering niet urgent is. Deze zijn in tabel 20 aangegeven als score 8. Het tijdstip van saneren wordt niet bepaald door de Wbb-indeling.

Tabel 20. Gasfabrieksterreinen per provincie, gerangschikt naar milieuscore.

milieu-urgentie	Groningen	Friesland	Drenthe	Overijssel
1 0 - 4 jaar	G1	F1	D1	O1
	G2	F2	D2	O2
	G3	F3	D3	
	G4	F4		
		F5		
2 binnen 10 jaar		F6		O3
		F7		O4
				O5
				O6
3 vóór 2015	G5	F8		O7
	G6	F9		O8
8 niet urgent	(G7)	F10		O9
				O-10
				O-11
9 geen beoordeling	(G8)		(D4)	O-12
	(G9)			O-13
				O-14
				(O-15)
				(O-16)
				(O-17)

Van 9 terreinen is geen beoordeling gemaakt. In tabel 20 zijn deze terreinen aangegeven als score 9. Van deze terreinen zijn er 6 al gesaneerd of grotendeels gesaneerd (tussen haakjes geplaatst), waarbij onzekerheid bestaat of de beoogde milieusituatie wel voor 100 % is bereikt. Van 3 van deze 9 terreinen waren ten tijde van de inventarisatie onvoldoende gegevens beschikbaar voor een beoordeling. Uiteraard moet worden nagegaan of deze terreinen inmiddels wel

voldoende zijn onderzocht. Voorlopig zijn ze qua urgentie in dezelfde categorie opgenomen die al grotendeels gesaneerd is. Aangenomen is, dat indien hier ernstige verontreinigingen zouden zijn vermoed, dat van deze locaties inmiddels meer gegevens beschikbaar zouden zijn.

Tabel 20, waarin de urgentiescore van de milieuaspecten op basis van de Wbb-systematiek is weergegeven, geeft een indruk van de verdeling van de aantallen terreinen over de verschillende scores. De terreinen die score 1 hebben, zijn dubbel omrand en grijs gerasterd. In de hierna-volgende tabellen zijn deze zelfde terreinen - terwille van de herkenbaarheid - op dezelfde manier gemarkeerd.

11.4 Maatschappelijke urgentie

In tabel 21 zijn de terreinen ingedeeld op hun maatschappelijke urgentiescore. Deze indeling naar maatschappelijke urgentie is gebaseerd op informatie omtrent de mate waarin concrete plannen voor de terreinen zijn ontwikkeld. De informatie is door medewerkers van de verschillende provincies aangeleverd. Mogelijk kunnen er daardoor onderlinge verschillen in interpretatie optreden. De volgende indeling is aangehouden:

- ++ vergevorderde plannen;
- + plannen in voorbereiding;
- 0/+ vage tot zeer vage plannen;
- 0 geen plannen in voorbereiding.

Ten aanzien van deze indeling zijn de volgende kanttekeningen te maken:

- *'Vergevorderde plannen'* kan betekenen dat vrij nauwkeurig bekend is wat de nieuwe bestemming moet worden, zonder inmenging van marktpartijen. Het kan ook betekenen dat er al marktpartijen betrokken zijn bij de planvorming.
- *'Geen plannen in voorbereiding'* kan betekenen dat het huidige gebruik geen aanleiding geeft te veranderen. Het kan ook zijn dat er nog geen ideeën ontwikkeld zijn voor de nieuwe bestemming, omdat dit door de verontreiniging wordt geblokkeerd. Maatschappelijke urgentie is daarom bepaald geen eenduidig begrip.

Het gaat hierbij dus, voorzover er een urgentie wordt aangegeven, om een urgentiebepaling die niet gebaseerd is op een afweging van de mogelijkheden voor een terreinbestemming waarbij rekening zou moeten gehouden met de randvoorwaarden ten gevolge van de verontreiniging en het eventueel in te zetten reinigingsproces.

Als - na het bestuderen van tabel 21 - de balans wordt opgemaakt van de aantallen locaties bij de verschillende maatschappelijke urgenties, valt op dat er weinig locaties zijn waarin sprake is van een maatschappelijke urgentie.

Resultaat:

- ++ en +: 8 locaties met al dan niet vergevorderde plannen;
- 0 en 0/+: 31 locaties waarvoor geen of zeer vage plannen bestaan.

Het valt op dat in de grijs gerasterde terreinen bij alle categorieën maatschappelijke urgentie voorkomt!

Tabel 21. Gasfabrieksterreinen, gerangschikt op de score voor maatschappelijke urgentie.

maatsch.urgentie	Groningen	Friesland	Drenthe	Overijssel
++	G1		D2	O1
				O5

+		F1		O8
		F6		O9
0/+	G2		D3	O3
	G4			O-11
	G5			O-13
0	G3	F5	D1	O2
	G6	F2	(D4)	O6
	G7	F3		O-10
	(G8)	F7		O4
	(G9)	F4		O7
		F8		O-12
		F9		O-14
		F10		(O-15)
				(O-16)
				(O-17)

Terreinen die al grotendeels zijn gesaneerd, zijn tussen haakjes aangegeven. Terreinen met een hoge milieu-urgentiescore zijn grijs gerasterd.

11.5 Ontwikkelingspotenties

In tabel 22 zijn de 40 noordelijke gasfabrieksterreinen gerangschikt naar de in het Van Wijnen-overzicht aangegeven ontwikkelingspotenties.

Onderscheid is gemaakt in:

++	goede ontwikkelingspotentie	6 locaties;
+	redelijke ontwikkelingspotentie	8 locaties;
0/+	matige ontwikkelingspotentie	9 locaties;
0	geen ontwikkelingspotentie	17 locaties.

Te constateren is dat het aantal terreinen met ontwikkelingspotenties groter is dan het aantal terreinen waarvoor plannen zijn ontwikkeld in tabel 21. *Kennelijk zien de marktpartijen op meer plaatsen perspectieven dan de plaatselijke overheden.*

De terreinen met categorie 1 milieuscore, dus dié terreinen waarmee binnen 4 jaar met de sanering gestart moet zijn, zijn weer grijs gerasterd weergegeven. Het valt op dat slechts 3 van de 6 terreinen met goede ontwikkelingspotentie tevens een hoge saneringsurgentie heeft. En dat 8 terreinen met een hoge saneringsurgentie nauwelijks ontwikkelbaar zijn.

Tabel 22. Gasfabrieksterreinen, gerangschikt op de score voor ontwikkelingspotentie.

ontwikkelingspotentie	Groningen	Friesland	Drenthe	Overijssel
++	G1	F3		O2
	G5	F6		O-13
+	G4		D3	O8
	G6			(O-17)
	(G8)			O-12
	(G9)			
0/+	G7	F5	D2	O1
		F8		O3
				O5
				(O-15)
				(O-16)
0	G2	F1	D1	O4
	G3	F2	(D4)	O6
		F4		O-10
		F7		O9
		F9		O7
		F10		O-11
				O-14

Terreinen die al grotendeels zijn gesaneerd, zijn tussen haakjes aangegeven. Terreinen met een hoge milieu-urgentiescore zijn grijs gerasterd.

11.6 Conclusie en aanpak

De beoordelingen van de terreinen lopen - omdat deze gezien zijn vanuit de afzonderlijk geformuleerde doelstellingen - niet synchroon. Er zijn hoge kosten gemoeid met de sanering en ontwikkeling van terreinen. Door het organiseren van de samenloop van maatregelen in de tijd is in principe voordeel te behalen. Het is wenselijk om de beoordelingen in een nieuw licht te gaan bezien, zodat een integraal oordeel en daarmee een integrale aanpak per terrein kan worden gevormd. Daarbij moeten de verschillende invalshoeken gezamenlijk worden beschouwd.

Prioriteiten voor het vaststellen van een sanering/ontwikkelingsaanpak liggen - op basis van de huidige verplichtingen in verband met de tijdstipbepaling, zoals de uitgangspunten zijn bij deze vingeroefening - bij de terreinen met de hoogste milieu-urgentie. Bij het ontbreken van maatschappelijke druk en ontwikkelingspotentie is een spoedige aanpak van de meest risicovolle locaties echter niet realistisch. Bij het samenstellen van een 'integrale urgentie' zijn milieuaspecten even zwaar als maatschappelijke en ontwikkelingsaspecten ingebracht.

Bij het indelen zijn de volgende keuzen gemaakt:

Per milieu-urgentiecategorie (1, 2 of 3) zijn alle 'ernstige en urgente' terreinen weergegeven en gerangschikt op de maatschappelijke perspectieven. Deze laatste term staat voor zowel de 'maatschappelijke urgentie' als de 'ontwikkelbaarheid'.

Vanwege de vrij zachte begrenzing van de categorieën daarin, zijn deze niet in hun afzonderlijke scores verdeeld, maar in de 'hoogste' scores: + en ++ en in de 'laagste' scores: 0 en 0/+.

Door de weging van de scores anders te kiezen, dus door de scores voor maatschappelijke urgentie en ontwikkelbaarheid afzonderlijk of volgens een andere weging in te brengen, ontstaan andere clusters. Hierin kan worden gevarieerd.

Opgemerkt moet echter worden dat de absolute waarde van de indeling niet moet worden overschat. Door nauwkeuriger te wegen, op basis van zeer grove uitgangsggegevens, ontstaat een resultaat dat exacter kan lijken, maar een hoge mate van schijnnaauwkeurigheid omvat.

In tabel 23 is een voorzet gemaakt voor een nadere indeling van de terreinen.

Tabel 23. 'Urgente' gasfabrieksterreinen gekleurd naar 'totale' urgentie.

	milieu-urgentie 1 < 4 jaar	milieu-urgentie 2 < 10 jaar	milieu-urgentie 3 vóór 2015, niet urgent en geen beoordeling
maatschappelijke druk en ontwikkelingspotentie +/++	G-1	F-6	O-8
maatschappelijke druk of ontwikkelingspotentie +/++	F-3	O-5	G-5
	D-3		G-6
	O-2		O-12
	O-1		O-13
	G-4		O-17
	F-1		(G-8)
	D-2		(G-9)
maatschappelijke druk noch ontwikkelingspotentie 0 en 0/+	D-1	F-7	F-8
	F-5	O-3	F-9
	F-4	O-4	F-10
	G-2	O-6	(D-4)
	F-2		O-7
	G-3		O-9
			O-10
			O-11
			O-14
			(O-15)
			(O-16)
			(G-7)

Er ontstaan door deze indeling 9 'integrale urgentietypen'. Dit is geschematiseerd in de volgende matrix.

A	B	C
D	E	F
G	H	J

Dat zijn er teveel om als afzonderlijke programma's te hanteren. Het lijkt daarom zinvol om verschillende urgentietypen tezamen te nemen tot clusters. Hierin zijn verschillende groeperingen mogelijk.

Clustering

Biotechnologie-benadering

De benadering, die uitgaat van een optimale toepassing van de biotechnologie, gaat uit van een clustering waarbij van linksboven naar rechtsonder de factor tijd gunstiger is.

De schaalverdeling is daarbij als volgt:

- A: allerhoogste prioriteit: CIBOGA, dat in de praktijk ook de hoogste urgentie heeft gekregen;
- DB: terreinen met zowel hoge scores voor maatschappelijke urgentie als voor ontwikkelbaarheid;
- GEC: terreinen met alleen een hoge score voor één van de twee aspecten: òf voor maatschappelijke urgentie òf voor ontwikkelbaarheid òf voor milieu-urgentie;
- HFJ terreinen met lage scores voor maatschappelijke urgentie, ontwikkelbaarheid en milieu-urgentie.

Zowel naar rechts als naar beneden toe, is er meer tijd beschikbaar voor de uiteindelijke ontwikkeling van het terrein. Rechtsonder staan de terreinen waarvoor bij de huidige omstandigheden geringe redenen zijn aan te voeren om snel van start te gaan met een sanering/ontwikkeling. Op sommige terreinen is verandering van de huidige functie helemaal niet aan de orde.

De mogelijkheden voor toepassing van langdurige in situ technieken worden van linksboven naar rechtsonder in de tabel groter. Waar de tijd nu geen geld opbrengt, is deze juist om te zetten in nuttig reinigingsrendement. Daarvoor is wel nodig dat daarover in een vroeg stadium het initiatief wordt genomen.

In eerste instantie lijkt het een logische conclusie om bij de programmering in de tijd uit te gaan van de hierboven gegeven volgorde: **A - DB - GEC - HFJ**.

Vanuit het oogpunt van toepassing van biologische technieken is er echter reden om naast de hoogste urgenties (weinig geduld) tegelijkertijd de laagste urgentie (veel geduld mogelijk) aan te pakken. In deze laatste gevallen kan dan worden gezocht naar mogelijkheden om - zonder het bestaande gebruik te veranderen - langdurige extensieve (biologische) saneringsprocessen in gang te zetten.

In praktische zin komt het dan neer op een volgende clustering:

Op korte termijn (5 jaar):

- **ADB**: streven naar volledige aanpak;
- **HFJ**: afchecken of het zinvol is alvast te starten met biologische in situ sanering in verband met mogelijk voordeel voor de toekomst. In ieder geval starten met een monitoringprogramma op (een aantal) **HFJ**-terreinen, ter onderbouwing van de referentiegegevens die voor de **ADB**-terreinen belangrijk kunnen zijn.

Op middellange termijn (10 jaar):

- **GEC**: streven naar volledige aanpak.

Op lange termijn (15 - 20 jaar):

- bezien of de nu nog niet gesaneerde/ontwikkelde terreinen (**HFJ**) alsnog moeten worden gesaneerd. Wat heeft de tijd inmiddels gedaan?

Benadering van 'combinatie-ontwikkelbaarheid'

In de workshopdiscussie over de programmatische aanpak is een alternatief aangedragen voor de bovengenoemde urgentiestelling. Daarbij wordt uitgegaan van het principe dat zoveel mogelijk moet worden gestreefd naar het combineren van zeer moeilijk en minder moeilijk ontwikkelbare terreinen. Op die manier kan de marktwerking optimaal worden benut. Er ontstaat dan een combinatie van bijvoorbeeld: terreinen uit de ABC-groep tezamen met terreinen uit de GHJ-groep.

Deze benadering zorgt ervoor dat de mogelijke VROM-bijdrage niet alleen terechtkomt in de terreinen die het beste kunnen worden ontwikkeld. Voorkomen wordt op die manier dat de moeilijkste terreinen blijven liggen en, bij gebrek aan initiatieven, in het geheel niet meer worden gesaneerd.

De clusters kunnen in alle gevallen worden aangepakt volgens het stappenplan, zoals dat in hoofdstuk 12 wordt aangegeven.

SYSTEMATISCHE AANPAK

In dit hoofdstuk zijn de stappen weergegeven die nodig zullen zijn om een verontreinigd gas-fabrieksterrein zodanig te ontwikkelen dat de verontreiniging geen beperkende invloed meer heeft op het gebruik van het terrein.

Daarbij is uitgegaan van het gedachtengoed, zoals dat elders is ontwikkeld in het BEVER-proces, IPO-onderzoeken, de BOSOM-aanpak en de open planprocessen, zoals in het BOSOM-draaiboek is beschreven. Inmiddels is ook aangetoond dat door een geïntegreerde aanpak van de terreinen kosten kunnen worden bespaard.

12.1 Stappenplan

Stap 1	Maak voor elk terrein volgens eenzelfde aanpak een globale analyse van de voor de sanering en ruimtelijke ontwikkeling bepalende randvoorwaarden. Hierbij worden urgentie uit milieuoogpunt, maatschappelijke urgentie en ontwikkelingspotenties alle geïnventariseerd. Inventariseer per terrein tevens welke partijen de belangrijkste betrokkenen zijn bij de sanering en ontwikkeling.
Stap 2	Verdeel de terreinen - in overleg met de belangrijkste betrokkenen - in clusters. Deze clusters dienen als uitgangspunt voor de programmering in de tijd.
Stap 3	Wijs een projecttrekker per terrein aan (wie van de actoren komt het meest in aanmerking). Bij afwezigheid van een potentiële initiatiefnemer zorgt de provincie voor de tijdelijke initiatiefnemer. Ontkoppel trekkerschap en kostenverplichting!!
Stap 4	Richt een overleggroep op voor deze potentiële trekkers. Het doel is samen nadenken over oplossingen, profiteren van ervaringen en gelijke aanpak waardoor de resultaten straks mogelijk vergelijkbaar zijn.
Stap 5	<p>Maak per deelgebied een nadere analyse van noodzakelijke saneringsmaatregelen in relatie tot de eisen aan de ontwikkeling van het terrein. Betrek nu ook de overige actoren per locatie erbij. Stel beperkende randvoorwaarden van derden ter discussie (bijvoorbeeld: provincie wil hier geen woningbouw) indien dit de oplossing dichterbij brengt.</p> <p>Bij welke bestemming is welke maatregel noodzakelijk? Welke kosten en opbrengsten horen daar bij? Toetsen op kosteneffectief saneren (RMKT) Welke financieringsmogelijkheden zijn er (ook op langere termijn)?</p> <p>→ zie integrale terreinanalyse (12.2).</p> <p>Alternatieven. Saneren kan afgraven zijn, maar ook niets doen, mits de verwachtingen daaromtrent voorspelbaar zijn. Wat is globaal gezien de schoonmaakprognose? Welke technieken zijn te overwegen?</p> <ul style="list-style-type: none"> • verwijderen hotspots en verspreidingsbronnen? • aanbrengen leeflaag (afgraven of: opbrengen leeflaag?) • schoonmaken in situ mogelijk? • schoonmaken ex situ: afgraven?

Stap 6	Koppel terug naar de overleggroep. Overweeg of samenwerken in één pool betere resultaten kan opleveren. Mogelijk moet er een fonds worden gevormd (vergelijkbaar met BOSOM). Onderlinge verrekening? Voor elke verkochte m ² in schoon gebied een afdracht naar de kosten voor het gasfabrieksterrein? Onderzoek de mogelijkheden van verzekeren nagekomen verontreinigingsrisico.
Stap 7	Kies voor het plan van aanpak waarbij sanering, bovengrondse ontwikkeling en financiering optimaal op elkaar worden afgestemd. Ga nu sanerings- en monitoringsvoorstellen, ruimtelijke inrichting en financiering verder uitwerken.
Stap 8	Werk het plan verder uit, leg de afspraken vast en voer deze uit.

12.2 Integrale terreinanalyse

Voor de uitwerking van stap 5 van het stappenplan wordt gebruik gemaakt van een integrale terreinanalyse, waarin de milieukundige aspecten nader worden geanalyseerd. Mogelijk wordt het terrein ten behoeve hiervan ingedeeld in verschillende deelgebieden met een specifiek verontreinigingskarakter. In veel gevallen zal een dergelijk onderscheid moeilijk te maken zijn. In verticale richting is wel duidelijk onderscheid te maken in verschillende zones, waarin verschillende karakters verontreiniging te verwachten zijn.

1 Zijn er verspreidingsrisico's aanwezig? welke maatregelen zijn minimaal nodig om het verspreidingsrisico op te heffen?	ad 1 Maak hierbij gebruik van de gegevens uit het nader onderzoek en bepaal de minimale maatregelen die verspreiding kunnen tegengaan.
2 Vaststellen door berekening of er voor de locatie in zijn geheel ecologische risico's aanwezig zijn.	ad 2 Berekening op basis van de standaardaanpak.
3 Terrein indelen in deelgebieden naar de wijze van voorkomen van de verontreinigingen. verticaal: leeflaag/onverzadigde zone reactieve zone/drijfslagen? mobiele fase/grondwater horizontaal: zijn er deelgebieden te onderscheiden binnen het terrein?	ad 3 Maak onderscheid in mobiel/immobiel en bij mobiel mogelijk in: monoverontreiniging/cocktail. Per deelgebied kan meer dan één typering van toepassing zijn.
4a Indien voor het totale geval een ecologisch risico is berekend, dan dit per deelgebied ook werkelijk controleren in het veld. 4b Per deelgebied aangeven of er ecologisch risico wel of niet aanwezig is en vaststellen wat de eventuele maatregelen kunnen zijn om dit op te heffen.	ad 4 Met behulp van veldbezoek werkelijk controleren of de berekende effecten ook op de locatie aanwezig zijn. Indien er een ecologisch risico op een deelgebied aanwezig is, dan vaststellen van de maatregelen om dit risico op te heffen.

<p>5a Per deelgebied door berekening vaststellen van humane risico's op basis van voor humaan gebruik mogelijke functies.</p> <p>5b Daarnaast per deelgebied aangeven of er problemen te verwachten zijn door het accumuleren van vluchtige verontreinigingen bij het realiseren van bebouwing op het terrein.</p>	<p>ad 5 <i>Contactrisico's</i> Bij het bepalen van de mogelijke toekomstige bestemming kan een indeling worden gemaakt naar risico's, die samenhangen met de grondverontreinigingen. Hierbij worden de onderstaande functies gehanteerd (oplopend van laag risiconiveau naar hoog risiconiveau).</p>				
	<table border="1"> <thead> <tr> <th data-bbox="807 510 1203 551">toegestane functie</th> <th data-bbox="1209 510 1393 551">risiconiveau</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td data-bbox="807 551 1203 754"> <ul style="list-style-type: none"> * geen * wegen (parkeren/verkeer) * openbaar groen * wonen zonder tuin/werken * wonen met tuin * multifunctioneel </td> <td data-bbox="1209 551 1393 754" style="text-align: center;"> ↑ steeds hogere gehalten toelaatbaar ↑ </td> </tr> </tbody> </table>	toegestane functie	risiconiveau	<ul style="list-style-type: none"> * geen * wegen (parkeren/verkeer) * openbaar groen * wonen zonder tuin/werken * wonen met tuin * multifunctioneel 	↑ steeds hogere gehalten toelaatbaar ↑
toegestane functie	risiconiveau				
<ul style="list-style-type: none"> * geen * wegen (parkeren/verkeer) * openbaar groen * wonen zonder tuin/werken * wonen met tuin * multifunctioneel 	↑ steeds hogere gehalten toelaatbaar ↑				
<p>6 Aan de hand van de voorgaande stappen de huidige situatie op de locatie kort samenvatten.</p>	<p>ad 6 Hieruit volgen drie hoofdlijnen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • voor de integrale locatie de minimaal benodigde voorzieningen - met bijbehorende kosten - om verspreiding tegen te gaan; • per deelgebied de minimale saneringsmaatregelen - met bijbehorende kosten - om ecologische risico's op te heffen; • per deelgebied het mogelijke humane gebruik in de nulsituatie. 				
<p>IN DEZE FASE MOET ER WORDEN TERUGGEKOPPELD NAAR DE WENSEN MET BETREKKING TOT DE INVULLING VAN DE BEOOGDE FUNCTIES VOOR HET TERREIN</p>					

<p>7 Per saneringsmaatregel vaststellen hoeveel kosten moeten worden gemaakt om een voldoende risicoreductie te verkrijgen om het gebied geschikt te maken voor één van de voorgestelde functies.</p>	<p>ad 7 Voor de verschillende saneringsmaatregelen moet in ieder geval worden ingegaan op: ontgraven, isoleren en in situ technieken. Per deelgebied kunnen misschien nog meer technieken worden aangedragen. De mogelijke bestemmingen zijn gekoppeld aan vaste Max. Toelaatbare Risicowaarden. Bij het vaststellen van een mogelijke functie zijn de MTR-waarden vast te stellen en dus ook die onderdelen aan te geven die moeten worden gesaneerd. Hierbij geldt dus een risicoreductie. Bij het vaststellen van de risicoreductie de koppeling leggen met de eventuele ecologische risico's. Indien ecologische risico's dwingen tot een saneringsnoodzaak, dan dit koppelen met het humane risiconiveau.</p>																												
<p>8 Per saneringsmethode de onderlinge relatie aangeven van het opwaarderen van de functie/bestemming en de kosten.</p>	<p>ad 8 Per deelgebied diagrammen opstellen met hierin de onderdelen volgens onderstaand schema:</p> <table border="1" data-bbox="801 900 1402 1375"> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td>↑ kosten</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>ontgraven</td> <td>afdekken</td> <td>biol. in situ</td> <td></td> <td>ontgraven</td> <td>afdekken</td> <td>biol. in situ</td> </tr> <tr> <td colspan="3">deelgebied I</td> <td></td> <td colspan="3">deelgebied II</td> </tr> <tr> <td colspan="3">geen functie wonen zonder tuin wegen wonen met tuin</td> <td></td> <td colspan="3">openbaar groen multifunctioneel</td> </tr> </table>				↑ kosten				ontgraven	afdekken	biol. in situ		ontgraven	afdekken	biol. in situ	deelgebied I				deelgebied II			geen functie wonen zonder tuin wegen wonen met tuin				openbaar groen multifunctioneel		
			↑ kosten																										
ontgraven	afdekken	biol. in situ		ontgraven	afdekken	biol. in situ																							
deelgebied I				deelgebied II																									
geen functie wonen zonder tuin wegen wonen met tuin				openbaar groen multifunctioneel																									
<p>9 Door betrokken partijen kan ruimtelijk concept worden opgesteld.</p>	<p>ad 9 Deze beslissing valt buiten de reikwijdte van deze methodiek.</p>																												
<p>10a Na vaststellen van omvang van saneringsmaatregelen en keuze van saneringstactiek terugkoppelen van voorgestelde maatregelen naar het verspreidingsrisico en eventueel aanpassen van saneringsmaatregelen om het verspreidingsrisico op te heffen.</p> <p>10b Totale saneringskosten voor de locatie vaststellen door het optellen van kosten benodigd voor het realiseren van humane functies, het opheffen van verspreidingsrisico's en ecologische risico's.</p>	<p>ad 10 Deze stap is bedoeld als afronding en het onderling afstemmen van de gekozen maatregelen. De sanering kan nu op een gedetailleerder niveau worden uitgewerkt in een saneringsplan. Indien nog geen directe keuze gemaakt is tussen de verschillende varianten kunnen de varianten binnen een saneringsonderzoek aanvullend worden uitgewerkt. Omgevingsfactoren kunnen eisen stellen aan de saneringstechnieken; dit per terrein bepalen.</p>																												

LITERATUUR

Acton, D.W. en J.F. Barker, 1992.

In situ biodegradation potential of aromatic hydrocarbons in anaerobic groundwaters.

J. Cont. Hydrol. 9: 325-352, 1992.

Agteren, M.H. van, S. Keuning en D.B. Janssen, 1998.

Handbook on biodegradation and biological treatment of hazardous organic compounds.

Environment & Chemistry, vol. 2, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1998.

Aksay, B. en R. Kampf, 1993.

Use of ion exchange and UV light for removal of complexed cyanides from groundwater.

In: F. Arendt et al. (eds), Contaminated Soil, 1993.

Appelo, C.A.J., J.W.M. Wegener, M.J.M. van Schaick en B.A. Bosman, 1990.

Adsorptie- en desorptiegedrag van HCH in koolstofarme zanden in Twente.

Instituut voor Milieuvraagstukken, Int. rapp., 1990.

Aronstein, B.N., J.R. Paterek, L.E. Rice en V.J. Srivastava, 1995.

Effect of chemical pretreatment on the biodegradation of cyanides.

In: R.E. Hinchee, J.L. Means en D.R. Burris (eds), Bioremediation 3 (10), Bioremediation of inorganics, Battelle Press, Columbus, Richland, 1995.

Arvin, E., B.K. Jensen en A.T. Gundersen, 1989.

Substrate interactions during aerobic biodegradation of benzene.

Applied and Environmental Microbiology 55: 3221-3225, 1989.

Arvin, E. en J. Flyvbjerg, 1992.

Groundwater pollution arising from the disposal of creosote waste.

Journal IWEM 6: 646-652, 1992.

Auger, R.L., A.M. Jacobson en M.M. Domach, 1995.

Effect of nonionic surfactant addition on bacterial metabolism of naphthalene: Assessment of toxicity and overflow metabolism potential.

J. Hazard. Mater. 43 (3): 263-272, 1995.

Barrat, P. en P. Harold, 1993.

In situ biological treatment of contaminated land-feasibility studies and treatment of a creosote contaminated site.

Technical Report D 118, Biotreatment limited, Cardiff, 1993.

Beelen, P. van en P. Doelman, 1997.

Significance and application of microbial toxicity tests in assessing ecotoxicological risk of contaminated soils and sediment.

Chemosphere 34: 455-499, 1997.

Berends, J. en D. Kloeg, 1986.

Landfarming van met PAKs, minerale olie of koolwaterstoffen verontreinigde grond.

In: Syllabus Symposium Biologische Grondreiniging, NIRIA, Den Haag, 27 november 1986.

Bewley, R.F.J., B. Ellis, P. Thiele, I. Viney en J. Reese, 1989.

Microbial clean-up of contaminated soil.

Chemistry and Industrie 4: 778-783, december 1989.

Bispo, A., J.L. Haag, A.C. Martin, C. Rodriguez en M. Jauzein, 1995.

Bioremediation of coken oven sites: study of toxicity reduction during a pilot scale landfarming test using tensioactive organic nutrients and hydrogen peroxide.

In: W.J. van den Brink, R. Bosman en F. Arendt (eds), Contaminated Soil: 1153-1154, 1995.

Böckle, K., M. Stieber, P. Werner en F. Hartmann Frimmel, 1991.

Abbauverhalten von poly-cyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen im Untergrund.

Vom Wasser 76: 309-319, 1991.

Bossert, I.D., W.M. Kachel en R. Bartha, 1984.

Fate of hydrocarbons during oily sludge disposal in soil.

Applied and Environmental Microbiology 47: 763-767, 1984.

Boucabeille, C., A. Bories, P. Ollivier en G. Michel, 1994a.

Microbial degradation of metal complexed cyanides and thiocyanate from mining waters.

Environmental Pollution 84: 59-67, 1994.

Boucabeille, C., A. Bories en P. Ollivier, 1994b.

Degradation of thiocyanate by a bacterial coculture.

Biotechnical letters 16 (4): 425-430, 1994.

Brannon, J.M., T.E. Myers, D. Gunarson en B. Priû, 1991.

Non-constant polychlorinated biphenyl partitioning in New Bedford harbor sediment during sequential batch leaching.

Environ. Sci. Technol. 25: 1082-1087, 1991.

Brenner, A., R.L. Irvine, L.H. Ketchum, C.F. Kulpa en J.P. Moreau, 1987.

Screening study for on-site biological remediation of soils contaminated by coal conversion residuals and by-products.

In: 2nd Int. Conf. on New Frontiers for Hazardous Waste Management, Pittsburgh, USA, EPA 600-9-87-018F, pp. 265-276, 1987.

Brodkorb, T.S. en R.L. Lege, 1992.

Enhanced biodegradation of phenanthrene in oil tar-contaminated soils supplemented with *Phanerochaete chrysosporium*.

Applied and Environmental Microbiology 58: 3117-3121, 1992.

Carriere, P.E. en F.A. Mesania, 1995.

Enhanced biodegradation of creosote-contaminated soil.

Waste Management (N.Y.), 15 (8): 579-583, 1995.

Castaldi, F.J., 1994.

Slurry bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil wash concentrates.

In: R.E. Hinchee, D.B. Anderson, F. Blaine Metting (jr) en G.D. Sayles (eds), Applied biotechnology for site remediation, CRC Press, USA, 1994.

- Cerniglia, C.E., 1992.
Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons.
Biodegradation 3: 351-368, 1992.
- Corbisier, P., Thiry, E. en L. Diels, 1996.
Bacterial biosensors for toxicity assessment of solid wastes.
Environ. Tox. Water Qual. 11: 171-177, 1996.
- CUR/NOBIS, 1996.
Implementatieproject anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107
- Deelresultaat 1: State of the art en toetsing projectplan.
CUR/NOBIS-rapport 95-1-43, Gouda, oktober 1996.
- CUR/NOBIS, 1997.
Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107 - Fase 1.1: State of the
art, veldkarakterisatie en batchproeven.
CUR/NOBIS-rapport 95-1-43, Gouda, april 1997.
- CUR/NOBIS, 1998.
Biodegradatie van microverontreinigingen met schimmeltechnologie.
CUR/NOBIS-rapport 96-1-08, Gouda, oktober 1998.
- Cushey, M.A. en D.J. Morgan, 1990.
Biological treatment of soils containing manufactured gas residues.
Gas Research Institute, GRI-90-0117, Chicago, 1990.
- DHV, 1988.
Kostenevaluatie desinfectietechnieken.
Amersfoort/Lelystad: RDB/RIZA, 1988.
- Doelman, P. en L. Haanstra, 1984.
Short-term and long-term effects of cadmium, chromium, copper, nickel, lead and zinc on soil
microbial respiration in relation to abiotic soil factors.
Plant and Soil 79: 317-327, 1984.
- Dorr, P.K. en C.J. Knowles, 1989.
Cyanide oxygenase and cyanase activities of *Pseudomonas fluorescens* NCIMB 11764.
FEMS Microbiology Letters 60: 289-294, 1989.
- Dubey, S.K. en D.S. Holmes, 1995.
Biological cyanide destruction mediated by micro-organisms.
World Journal of Microbiology and Biotechnology 11: 257-265, 1995.
- Durant, N.D., C.A.A. Jonkers, L.P. Wilson en E.J. Bouwer, 1995.
Enhanced biodegradation of naphtalene in MGP aquifer microcosms.
In: R.E. Hinchee, J.T. Wilson en D.C. Downey (eds), Intrinsic Bioremediation (Pap. Int. In Situ
On-Site Bioreclam. Symp.), 3rd, 189-196, Publisher: Battelle Press, Columbus, Ohio, 1995.
- Dyreborg, S., E. Arvin, K. Broholm en M. Löfvall, 1995.
Biodegradation of creosote compounds coupled with toxicity studies.
In: R.E. Hinchee, S.M. Vogel en F.J. Brachmsa (eds), Microbial processes for bioremediation,
pp. 215-227, Battelle Press, Columbus, Ohio, 1995.

- Dyreborg, S., 1996.
Microbial degradation of water-soluble creosote compounds.
Ph.D. Thesis, TU Denmark, Department Env. Sci. Eng., 1996.
- Edwards, N.T., 1983.
Polycyclic aromatic hydrocarbons in the terrestrial environment -a review.
Journal of Environmental Quality, vol. 12, pp. 427-441, 1983.
- Efroymsen, R.A. en M. Alexander, 1991.
Biodegradation by an *Arthrobacter* species of hydrocarbons partitioned into an organic solvent.
Applied and Environmental Microbiology 57: 1441-1447, 1991.
- Ellis, B. en R.F.J. Bewley, 1990.
Biotreatment of contaminated land.
FEMS Symp. 59 (Microbiol. Civ. Eng.): 231-240, 1990.
- Fallon, R.D., D.A. Cooper, R. Speece en M. Henson, 1991.
Anaerobic biodegradation of cyanide under methanogenic conditions.
Applied and Environmental Microbiology 57: 1656-1662, 1991.
- Fathepure, B.Z. en T.M. Vogel, 1991.
Complete degradation of polychlorinated hydrocarbons by a 2-stage biofilm reactor.
Applied and Environmental Microbiology, 57: 3418-3422, 1991.
- Fedorak, P.M., D.J. Roberts, S.E. Hrudey, 1986.
The effects of cyanide on the methanogenic degradation of phenolic compounds.
Wat. Res. 20: 1315-1320, 1986.
- Ferris, J.P., 1983.
Biological formation and metabolic transformation of compounds containing the cyano group.
In: S. Patai en Z. Rappoport (eds), The chemistry of functional groups, supplement C, pp. 325-339, 1983.
- Field, J.A., E. de Jong, G. Feijoo Costa en J.A.M. de Bont, 1993.
Screening for ligninolytic fungi applicable to biodegradation of xenobiotics.
Tibtech, vol. 11, pp. 44-49, 1993.
- Finnegan, I., S. Toerien, L. Abbot, F. Smit en H.G. Raubenheimer, 1991.
Identification and characterisation of an *Acinetobacter* sp. capable of assimilation of a range of cyano-metal complexes, free cyanide ions and simple organic nitriles.
Applied Microbiology and Biotechnology 36: 142-144, 1991.
- Fry, W.E. en R.L. Millar, 1972.
Cyanide degradation by an enzyme from *Stemphyllum ioti*.
Arch. Biochem. Biophys. 151: 468-474, 1972.
- Ginn, J.S., R.C. Sims en I.P. Murarka, 1995a.
In situ bioremediation (natural attenuation) at a gas plant waste site.
In: R.E. Hinchee, J.T. Wilson, D.C. Downey (eds), Intrinsic Bioremediation (Pap. Int. In Situ On-Site Bioreclam. Symp.), 3rd, 153-162, Publisher: Battelle Press, Columbus, Ohio, 1995.

- Ginn, J.S., R.C. Sims en I.P. Murarka, 1995b.
Evaluation of biological treatability of soil contaminated with manufactured gas plant waste.
Hazardous Waste and Hazardous Materials 12 (3): 221-232, 1995.
- Godsy, E.M. D.F. Goerlitz en D. Grbíc-Galić, 1992.
Methanogenic biodegradation of creosote contaminants in natural and simulated ground-water ecosystems.
Ground Water 30 (2): 232-242, 1992.
- Grbíc-Galić, D. en T. Vogel, 1987.
Transformation of toluene and benzene by mixed methanogenic cultures.
Applied and Environmental Microbiology 53: 254-260, 1987.
- Greenfield, J. en R.D. Neufeld, 1982.
Quantification of the influence of steel industry trace organic substances on biological nitrification.
In: Proceedings of the 36th. Waste Conference, pp. 772-783, 1982.
- Gromicko, G.J. en W.G. Irwin, 1997.
Evaluation of bioreactors and carbon adsorption for MPG groundwater treatment.
In: In situ On site Bioremediation, Papers 4th international in situ on site bioremediation symposium, vol. 3, pp. 439-444, Battelle Press, Columbus, Ohio, 1997.
- Gudehus, G., J. Swinianski en H. Würdemann, 1993.
Biological in situ-remediation of sandy gravelled gaswork subsoils.
In: F. Arendt, G.J. Annokkée, R. Bosman en W.J. van den Brink (eds), Contaminated Soil: 1047-1056, 1993.
- Hammel, K.E., W.Z. Gai, B. Green en M.A. Moen, 1992.
Oxidative degradation of phenanthrene by the ligninolytic fungus *Phanerochaete chrysosporium*.
Applied and Environmental Microbiology 58: 1832-1838, 1992.
- Handboek bodemsaneringstechnieken, deel 1 en 2, 1995.
- Happold, F.C. en A. Key, 1973.
The bacterial purification of gas work liquors II. The biological oxidation of ammonium thiocyanate.
Biochem. J. 31: 1323-1329, 1973.
- Heitkamp, M.A. en C.E. Cerniglia, 1989.
Polycyclic aromatic hydrocarbon degradation by a *Mycobacterium* sp. in microcosms containing sediment and water from a pristine ecosystem.
Applied and Environmental Microbiology 55: 1968-1973, 1989.
- Hope, K.M. en C.J. Knowles, 1991.
The anaerobic utilisation of cyanide in the presence of sugars by microbial cultures can involve an abiotic process.
FEMS Microbiology Letters 80: 217-220, 1991.
- Howe, R., 1965.
Bio-destruction of cyanide wastes - advantages and disadvantages.
Int. J. Air Water Pollution 9: 468-478, 1965.
- Huis in 't Veld, M.G.A., J. Werners, H.J. Doddema en H.J. van Veen, 1995.

Biological PAH-degradation in dredged sediments.

In: Platform abstracts of the third international in situ and on-site bioreclamation symposium, C6, San Diego, California, USA, 1995.

IARC, 1984.

IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, poly nuclear aromatic compounds, part 3, Industrial exposures in aluminium production, coal gasification, coke production and iron and steel founding.

Vol. 34, International Agency for Research on Cancer, Lyon, pp. 65-99, 1984.

IARC, 1985.

IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, poly nuclear aromatic compounds, part 4, Bitumes, coal tars and derived products, shale oils and soots.

Vol. 35, International Agency for Research on Cancer, Lyon, pp. 83-159, 1985.

Ingvorsen, K. en S.E. Godtfredsen, 1988.

Microbial cyanide converting enzymes, their production and use.

European Patent Application EP 282351, 1988.

Ingvorsen, K., B. Højer-Pedersen en S.E. Godtfredsen, 1991.

Novel cyanide-hydrolyzing enzyme from *Alcaligenes xylosoxidans* subsp. *denitrificans*.

Applied and Environmental Microbiology 57: 1783-1789, 1991.

IPO, 1994.

Werken met secundaire grondstoffen.

IPO, Deventer, 1994.

Katayama, Y. en H. Kuraishi, 1978.

Characteristics of *Thiobacillus thioparus* and its thiocyanate assimilation.

Can. J. Microbiol 24: 804-810, 1978.

Keizer, M.G. en J.C.L. Meeuwsen, 1992.

Cyaniden (D4900).

In: F.A.M. de Haan, Ch.H. Henkens en D.A. Zeilmaker (eds), Bodembescherming, Handboek voor milieubeheer, Studenteneditie 1 (1994), Samson H.D. Tjeenk Willink bv., Alphen aan den Rijn.

Kelly, D.P. en S.C. Baker, 1990.

The organosulfur cycle: aerobic and anaerobic processes leading to the turnover of C1-sulfur compounds.

FEMS Microbiol. Rev. 87: 241-246, 1990.

Kirk, T.K. en R.L. Farrel, 1987.

Enzymatic combustion.

Annual Reviews on Microbiology, vol. 41, pp. 465-505, 1987.

Kleffner, H.W., J. Talbiersky en M. Zander, 1981.

Simple scheme for the estimation of concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in tars.

Fuel 60: 361-363, 1981.

Kleyntjens, R., 1991.

Biotechnological slurry process for decontamination of excavated polluted soils.

TU Delft, Ph.D., ISBN 90-9004258-8, 1991.

- Knowles, C.J. en J.W. Wyatt, 1992.
The degradation of cyanide and nitriles.
In: J.C. Fry, G.M. Gadd, R.A. Herbert, C.W. Jones en I.A. Watson-Craik (eds), Microbial control of pollution, Society for General Microbiology, Symposium 48, Cambridge University Press, 1992.
- Kunz, D.A. en O. Nagappan, 1989.
Cyanase mediated utilization of cyanate in *Pseudomonas fluorescens* NCIMB 11764.
Applied and Environmental Microbiology 55: 256-258, 1989.
- Lagas, P., J. Loch, M. 't Hart, C. Blom en S. van den Berg, 1981.
Gedrag van cyanide en barium in de bodem.
Reeks Bodembescherming 3, Staatsuitgeverij, 1981.
- Langenhoff, A.A.M., 1997.
Biotransformation of toluene, benzene and naftalene under aerobic conditions.
Ph.D. Thesis, LUW, ISBN 90-5485-660-2, 1997.
- Leahy, M.C., C.H. Nelson, A.M. Fiorentine en R.J. Schmitz, 1997.
Ozonation as a polish technology for in situ bioremediation.
In: In situ On site Bioremediation, Papers 4th international in situ on site bioremediation symposium, vol. 3, pp. 479-483, Battelle Press, Columbus, Ohio, 1997.
- Lee, M.D., J.T. Wilson en C.H. Ward, 1984.
Microbial degradation of selected aromatics in a hazardous waste site.
Dev. Ind. Microbiol. 25: 557-565, 1984.
- Lee, M.D., W.A. Butler, T.F. Mistretta, J.J. Zankos en R.E. Perkins, 1994.
Biological treatability studies on surface impoundment sludge from a chemical manufacturing facility.
In: R.E. Hinchee, A. Leeson, L. Semprini en S.K. Ong (eds), Bioremediation of chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbon compounds, CRC Press, New York, USA, 1994.
- Lelie, D. van der, L. Regniers, B. Borremans, A. Provoost en L. Verschaeve, 1997.
The VITtoX test, an SOS *bioluminescens* *Samonella typhimurium* test to measure genotoxicity kinetics.
Mutation Res. 389: 279-290, 1997.
- Lepine, F., S. Milot en N. Gagne, 1990.
Gamma irradiation induced formation of PCB solvent adducts in aliphatic solvents.
J. Agric. Food Chemistry 38: 1873-1876, 1990.
- Lettinga, G., L.W. Hulshoff Pol en G. Zeeman, 1993.
Collegedictaat Biologische waterzuivering; onderdeel anaërobe zuivering.
LUW Vakgroep Milieutechnologie (T32), 1993.
- Lewis, R.F., 1993.
Site demonstration of slurry phase biodegradation of PAH contaminated soil.
Air and Waste 43: 503-508, 1993.
- Licht, D., B.K. Ahring en E. Arvin, 1996.
Effects of electron acceptors, reducing agents, and toxic metabolites on anaerobic degradation of heterocyclic compounds.

Biodegradation 7 (1): 83-90, 1996.

Lund, N.Ch., J. Swinianski, G. Gudehus en D. Maier, 1991.

Laboratory and field tests for a biological in situ remediation of a coke oven plant.

In: R.E. Hinchee en R.F. Olfenbuttel (eds), In situ bioreclamation, application and investigation for hydrocarbon and contaminated site remediation, Butterworth-Heineman, Boston, 1991.

Luthy, R.G., D.A. Dzombak, C.A. Rehm, S.B. Roy, A. Ramasmani, D.V. Nakles en B.R. Nott, 1994.

Remediation tar-contaminated soils at manufactured gas plant sites.

Environ. Sci. Technol. 28: 266-276, 1994.

Marel, M. van der, C.A. Zewald en W. Veerkamp, 1988.

Optimalisering van een microbiologische reinigingstechniek; landfarming van oliehoudende grond en grond verontreinigd met PAK.

Milieutechniek 10: 115-119, 1988.

McGinnus, G.D., H. Borazjani, M. Hannigan, F. Hendrix, L. McFarland, D. Pope, D. Strobel en J. Wagner, 1991.

Bioremediation studies at a northern California superfund site.

J. Hazard. Mater. 28 (1-2): 145-158, 1991.

Meeuwsen, J.C.L., M.G. Keizer, W.H. van Riemsdijk en F.A.M. de Haan, 1992.

Dissolution behavior of iron cyanide (Prussian Blue) in contaminated soils.

Environ. Sci. Technol. 26: 1832-1838, 1992.

Meeuwsen, J.C.L., 1992.

Chemical speciation and behaviour of cyanide in contaminated soils.

Proefschrift LUW, 1992.

Mihelcic, J.R. en R.G. Luthy, 1988a.

Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds under various redox conditions in soil-water systems.

Applied and Environmental Microbiology 54: 1182-1187, 1988.

Mihelcic, J.R. en R.G. Luthy, 1988b.

Microbial degradation of acenaphthene and naphthalene under denitrification conditions in soil-water systems.

Applied and Environmental Microbiology 54: 1188-1198, 1988.

Mihelcic, J.R. en R.G. Luthy, 1991.

Sorption and microbial degradation of naphthalene in soil-water suspensions under denitrification conditions.

Environ. Sci. Technol. 25: 169-177, 1991.

Miller, R.M., G.M. Singer, J.D. Rosen en R. Bartha, 1988.

Photolysis primer biodegradation of benzo(a)pyrene.

Applied and Environmental Microbiology 54: 1724-1730, 1988.

Mintel, R. en J. Westley, 1966.

The rhodanese reaction: mechanism of sulfur-sulfur bond cleavage.

J. Biol. Chem. 241: 3381-3385, 1966.

Mudder, T. en J. Whitlock, 1984.

Strain of *Pseudomonas paucimobilis*.

US Patent 4,461,834, 1984.

Mueller, J.G., D.P. Middaugh, S.E. Lantz en P.J. Chapman, 1991a.

Biodegradation of creosote and pentachlorophenol in contaminated groundwater: chemical and biological assessment.

Applied and Environmental Microbiology 57: 1277-1285, 1991.

Mueller, J.G., S.E. Lantz, B.O. Blattmann en P.J. Chapman, 1991b.

Bench-scale evaluation of alternative biological treatment processes for the remediation of pentachlorophenol- and creosote-contaminated materials: slurry-phase bioremediation.

Environ. Sci. Technol. 25: 1055-1061, 1991.

Müller, P., 1993.

Sanierung des Darmstädter Gaswerkgeländes. Hydrogeologische Untersuchungen und Verfahrenstechnische Lösungen.

Wasser/Abwasser 134 (2): 89-94, 1993.

Nagle, N.J., C.J. Rivard, A. Mohagheghi en G. Philippidis, 1995.

Bioconversion of cyanide and acetonitrile by a municipal-sewage-derived anaerobic consortium.

In: R.E. Hinchee, J.L. Means en D.R. Burris (eds), Bioremediation 3 (10), Bioremediation of Inorganics, Battelle Press, Columbus, Richland, 1995.

Nelson, C.H., M. Seaman, D.M. Peterson, S. Nelson en R. Buschbom, 1997.

Ozone sparging for the remediation of MPG contaminants.

In: In situ On site Bioremediation, Papers 4th international in situ on site bioremediation symposium, vol. 3, pp. 457-462, Battelle Press, Columbus, Ohio, 1997.

NOVEM, 1996.

Het elimineren van persistente verontreinigingen door middel van gammastraling en microbiologische afbraak.

NOVEM, 6 maart 1996.

Novotny, M., J.W. Strand, S.L. Smith, D. Wiesler en F.J. Schwende, 1981.

Compositional studies of coal tar by capillary gas chromatography mass spectrometry.

Fuel 60: 213-220, 1981.

Oberbremer, A. en R. Müller-Hurtig, 1989.

Aerobic stepwise hydrocarbon degradation and formation of biosurfactants by an original soil population in a stirred reactor.

Appl. Microbiol. Biotechnol. 31: 582-586, 1989.

Oberbremer, A., R. Müller-Hurtig en F. Wagner, 1990.

Effect of the addition of microbial surfactants on hydrocarbon degradation in a soil population in a stirred reactor.

Appl. Microbiol. Biotechnol. 32: 485-489, 1990.

Painter, G. en H. Ware, 1955.

Bacterial utilization of cyanide.

Nature 175: 900, 1955.

Paruchuri, Y.L., N. Shivaraman en P. Kumaran, 1990.
Microbial transformation of thiocyanate.
Environ. Pollut. 68: 15-28, 1990.

Pergrin, D.E., I.D. MacFarlane, P.J. Miller, G.D. McCleary, R.H. Walden, D. Coster en C.M. Logan, 1995.
Treatability of subsurface-derived fluids from a former manufactured gas plant.
In: R.D. Vidic en F.G. Pohland (eds), Innovative Technological Site Remediation, Hazardous Waste Management, Proceeding National Conference, pp. 219-228, American Society of Civil Engineers, New York, USA, 1995

Persson, N.A. en T.G. Welander, 1994.
Biotreatment of petroleum hydrocarbon containing sludges by land application: a case history and prospects for future treatment.
In: R.E. Hinchee, B.C. Alleman, R.E. Hoepfel en R.N. Miller (eds), Hydrocarbon bioremediation, CRC Press, USA, 1994.

Pettet, A.E.J. en E.V. Mills, 1954.
Biological treatment of cyanides. Biological treatment of cyanides, with and without sewage.
Journal of Applied Chemistry, vol. 4, pp. 434-444, 1954.

Pollard, S.J.T., S.E. Hrudehy en Ph.M. Fedorak, 1994.
Bioremediation of petroleum- and creosote-contaminated soils: A review of constraints.
Waste Management Res. 12 (2): 173-194, 1994.

Pritchard, P.H., J. Lin, J. Mueller en S. Lantz, 1995.
The importance of surfactants in fluoranthene mineralization by *Sphingomonas paucimobilis* strain EPA 505 and its potential application to bioremediation.
In: Platform abstracts of the third international in situ and on-site bioreclamation symposium, E3, San Diego, California, USA, 1995.

Ryan, R.V., A.L. Seybold, R.F. Hickey en T. Hayes, 1997a en b.
MPG groundwater treatment with high rate fixed-film biological systems.
In: In situ On site Bioremediation, Papers 4th international in situ on site bioremediation symposium, vol. 3, pp. 451-456, Battelle Press, Columbus, Ohio, 1997.

Raybuck, 1992.
Microbes and microbial enzymes for cyanide degradation.
Biodegradation 3: 3-18, 1992.

Ressler, C., Y. Kondo, B. Cottrell en K. Abe, 1973.
Purification and characterization from *Chromobacterium violaceum* of an enzyme catalyzing the synthesis of gamma-cyano-alpha-aminobutyric acid and thiocyanate.
Biochemistry 12: 5369-5377, 1973.

- Rijnaarts, H.H.M., A. Bachmann, J.C. Jumulet en A.J.B. Zehnder, 1990.
Effect of desorption and intraparticle mass transfer on the aerobic biomineralization of α -hexachlorocyclohexane in a contaminated calcareous soil.
Environmental Science and Technology, 24: 1349-1354, 1990.
- Rollinson, G., R. Jones, M.P. Meadows, R.E. Harris en C.J. Knowles, 1987.
The growth of a cyanide-utilising strain of *Pseudomonas fluorescens* in liquid culture on nickel cyanide as a source of nitrogen.
FEMS Microbiology Letters 40: 199-205, 1987.
- Samson, R., T. Cseh, J. Hawari, C.W. Green en R. Zahnen, 1990.
Biotechnologie appliquées à la restauration de sites contaminés avec exemple d'application d'une technique physico-chimique et biologique pour les sols contaminés par des BPC.
Sci. Techniques de l'eau 23: 15-23, 1990.
- Schenk, B., W. Böhmer, C. Langstein, K. Hund en S. Hermann, 1992.
Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in soil (on site laboratory studies).
In: Preprints of the International Symposium 'Soil decontamination using biological processes', Karlsruhe, Germany, Dechema, Frankfurt am Main, Germany, 1992.
- Schlautman, M.A. en J.J. Morgan, 1993.
Effects of aqueous chemistry on the binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by dissolved humic materials.
Envir. Sci. Techn. 27: 961-969, 1993.
- Schlegel, H.G., 1995.
General microbiology (seventh edition).
University Press, Cambridge, 1995.
- Shivaraman, N., P. Kumaran, R.A. Pandey, S.K. Chatterjee, K.R. Chowdhary en N.M. Parhad, 1985.
Microbial degradation of thiocyanate, phenol and cyanide in a completely mixed aeration system.
Environmental Pollution serie A, pp. 141-150, Elsevier Applied Science Publishers Ltd., England, 1985.
- Silva-Avalos, J., M.G. Richmond, O. Nagappan en D.A. Kunz, 1990.
Degradation of the metal-cyano complex tetracyanonickelate(II) by cyanide-utilizing bacterial isolates.
Applied and Environmental Microbiology 56: 3664-3670, 1990.
- Simpkin, T.J. en G. Giesbrecht, 1994.
Slurry bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from an industrial complex.
In: R.E. Hinchee, A. Leeson, L. Semprini en S.K. Ong (eds), Bioremediation of chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbon compounds, CRC Press, USA, 1994.
- Sims, J.L., R.C. Sims en J.E. Matthews, 1990.
Approach to bioremediation of contaminated soil.
Hazardous Waste and Hazardous Materials 7: 117-148, 1990.

- Singh, A. en W. Kremers, 1985.
Radiolytic dechlorination of polychlorinated biphenyls.
Radiot. Phys. Chem. 25: 11-19, 1985.
- Smith, J.R. en R.L. Weightman, 1988.
Co-treatment of manufactured gas plant site groundwaters with municipal wastewaters.
Gas Research Institute, GRI 5086-254-1350, Chicago, 1988.
- Solomonson, L.P., 1981.
Cyanide as a metabolic inhibitor.
In: B. Vennesland, E.E. Conn, C.J. Knowles, J. Westley en F. Wissing (eds), Cyanide in biology, pp. 11-12, Academic Press, New York, 1981.
- Srivastava, V.J., J.J. Kilbane, R.L. Kelley, W. Kennedy Gauger, C. Atkin, T.D. Hayes en D.G. Linz, 1990.
Bioremediation of former manufactured gas plant sites.
Proc. Ind. Waste Conf., Volume Data 1989, 44th, 49-60.
- Srivastava, V.J., R.L. Kelley en W. Kennedy Gauger, 1992.
Field scale evaluation of an integrated treatment for remediation of PAHs in manufactured gas plant soils.
In: C. Akin, R. Markuszewski en J.R.W. Smith (eds), Gas, oil and environmental biotechnology IV, ISBN 0-910091-85-4, 1992.
- Stratford, J., A.E.X.O. Dias en C.J. Knowles, 1994.
The utilization of thiocyanate as a nitrogen source by a heterotrophic bacterium: the degradative pathway involves formation of ammonia and tetrathionate.
Microbiology 140: 2657-2662, 1994.
- Tauchnitz, J., E. Goldberg, W. Mahrla, J. Rittig, I. Kolowos, K.H. Siegmund, R. Schnabel en H. Hennig, 1981.
Zur Ablagerung der industriellen Abprodukte, 9, Mitteilung: Beitrag zur Deponie cyanidhaltiger Abprodukte.
Hercynia NF, Leipzig 18, blz. 185-227, 1981.
- Tauw, 1995.
Inventarisatie van voormalige gasfabrieksterreinen.
IPO, projectnummer 3429024, Deventer, september 1995.
- Thomas, A.O. en J.N. Lester, 1993.
The microbial remediation of former gasworks sites: a review.
Environ. Technol. 14 (1): 1-24, 1993.
- Thomas, A.O. en J.N. Lester, 1994.
The reclamation of disused gasworks sites: new solutions to an old problem.
Sci. Total Environ. 152 (3): 239-260, 1994.

Tremaine, S.C., P.E. McIntire, P.E. Bell, A.K. Siler, N.B. Matolak, T.W. Payne en N.A. Nimo, 1994.
Bioremediation of water and soils contaminated with creosote: suspension and fixed-film bio-reactors vs. constructed wetlands and plowing vs. solid peroxygen treatment.
In: R.E. Hinchee (ed), Bioremediation Chlorinated Polycyclic Aromat. Hydrocarbon Compd, 172-187, Publisher: Lewis, Boca Raton, Fla, 1994.

Trust, B.A., J.G. Mueller, R.B. Coffin en L.A. Cifuentes, 1995.
The biodegradation of fluoranthene as monitored using stable carbon isotopes.
In: Platform abstracts of the third international in situ and on-site bioreclamation symposium, B8, San Diego, California, USA, 1995.

Viney, I., 1989.
Microbes clean up.
Civil Eng., 25-39, dec/jan 1988/1989.

VITO Mol.
Saneringsmethoden gasfabrieken.
Gemoets en Kinnaer (in druk).

VROM, 1997.
Kabinetsstandpunt over de vernieuwing van het bodemsaneringsbeleid.
Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Den Haag, 19 juni 1997.

Wang, X., X. Yu en R. Bartha, 1990.
Effect of bioremediation on polycyclic aromatic hydrocarbon residues in soil.
Environ. Sci. Technol. 24: 1086-1089, 1990.

Warith, M.A., R. Ferehner en L. Fernandes, 1992.
Bioremediation of organic contaminated soil.
Hazardous Waste and Hazardous Materials 9: 137-147, 1992.

Weber, F., 1995.
Toluene: biological waste gas treatment, toxicity and microbial adaptation.
Thesis LUW, ISBN 90-5485-434-0, 1995.

Weissenfels, W.D., M. Beyer en J. Klein, 1990.
Degradation of phenanthrene, fluorene and fluoranthene by pure bacterial cultures.
Appl. Microbiol. Biotechnol. 32: 479-484, 1990.

Werner, P., 1991.
German experiences in the biodegradation of creosote and gaswork specific substances.
In: R.E. Hinchee en R.F. Olfenbuttel (eds), In situ bioreclamation, application and investigation for hydrocarbon and contaminated site remediation, Butterworth-Heinemann, Boston, 1991.

Wild, S.R., J.P. Obbard, C.I. Munn, M.L. Berrow en K.C. Jones, 1991.
The long-term persistence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an agricultural soil amended with metal contaminated sewage sludges.
Science of the total environment, vol. 101, pp. 235-253, 1991.

Wittmaier, M., P. Harborth en H.H. Hanert, 1992.
Biological activity, pollutant degradation and detoxification in soil highly contaminated with tar oil (> 100000 mg PAH/kg dry subst).
In: Soil decontamination using biological processes, Germany, 1992.

Wyatt, J.M. en S.J. Palmer, 1991.
Biodegradation of nitriles and cyanide.
In: W.B. Betts (ed), Biodegradation: Natural and synthetic materials, Springer-Verlag, 1991.

Würdemann, H., N.C. Lund en G. Gudehus, 1995.
Assessment of a biological in situ remediation - results of a field experiment at a former gasworks site.
In W.J. van den Brink, R. Bosman en F. Arendt (eds), Contaminated Soil: 823-831, 1995.

Youatt, J.B., 1954.
Studies on the metabolism of *Thiobacillus thiocyanoxidans*.
J. Gen. Microbiol. 11: 139-149, 1954.

Geraadpleegde literatuur

Aronstein, B.N., Y.M. Calvillo en M. Alexander, 1991.
Effect of surfactants at low concentrations on the desorption and biodegradation of sorbed aromatic compounds in soil.
Environ. Sci. Technol. 25: 1728-1731, 1991.

Borden, R.C., M.D. Lee, J.M. Thomas, P.B. Bedient en C.H. Ward, 1989.
In situ measurement and numerical simulation of oxygen limited biotransformation.
Ground Water Monit. Rev. 9 (1): 83-91, 1989.

Bossert, I.D. en R. Bartha, 1986.
Structure-biodegradability relationships of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil.
Bull. Environ. Contam. Toxicol. 37: 490-495, 1986.

Dhawale, S.W., S.S. Dhawale en D. Dean-Ross, 1992.
Degradation of phenanthrene by *Phanerochaete chrysosporium* occurs under lignolytic as well as non lignolytic conditions.
Applied and Environmental Microbiology 58: 3000-3006, 1992.

Laha, S. en R.G. Luthy, 1991.
Inhibition of phenanthrene mineralisation by nonionic surfactants in soil-water systems.
Environ. Sci. Technol. 25: 1920-1930, 1991.

Strandberg, G.W., T.J. Abraham jr. en G.C. Frazier, 1986.
Phenanthrene degradation by *Beijerinckia* sp.
Biotechnol. Bioeng. 28: 142-145, 1986.

Walter, U., M. Beyer, J. Klein en H.J. Rehm, 1991.
Degradation of pyrene by *Rhodococcus* sp. UW1.
Appl. Microbiol. Biotechnol. 34: 671-676, 1991.

Willien, L.J., 1920.

Proceedings of the American Gas association; second annual convention Nov. 17-20, technical session American Gas association.

New York, pp. 413-464, 1920.

BIJLAGE A

OMZETTING EN AFBRAAK VAN CYANIDE

Zowel fysisch/chemische als biologische processen zorgen voor de omzetting van cyanide (CN⁻) in andere cyanideverbindingen. In controle-experimenten, zonder micro-organismen, wordt kaliumcyanide abiotisch naar ammoniak chemisch omgezet onder invloed van de aanwezigheid van reducerende suikers, zoals glucose, galactose, mannose, fructose en ribose [Hope en Knowles, 1991].

De microbiologische afbraak van cyanide is gekoppeld aan de stikstoffixatie. Stikstoffixatie wordt in micro-organismen door het nitrogenasesysteem gereguleerd. Dit systeem bestaat uit twee componenten: nitrogenase en nitrogenase reductase [Schlegel, 1995]. Het nitrogenasesysteem is gelegen op het cytoplasma en is extreem gevoelig voor zuurstof. Naast N₂ is dit enzymesysteem ook in staat om cyanide, nitril, isonitril, acetyleen, azide, NO₂ en protonen te reduceren [Schlegel, 1995].

Bij de afbraak van CN⁻ en HCN (l) in de bodemmatrix en het grondwater spelen micro-organismen een grote rol [Lagas et al. (1981) volgens Keizer en Meeuwsen, 1992]. De milieumomstandigheden moeten echter gunstig zijn voor de micro-organismen: de CN⁻- of HCN-concentraties mogen in verband met de toxiciteit niet te hoog zijn. Daarnaast dienen de milieuocondities optimaal te zijn ten aanzien van pH, temperatuur, nutriënten, voorziening van elektronenacceptoren (aëroob of anaëroob), populatiedichtheid en aanwezigheid van anorganische en organische componenten [Dubey en Holmes, 1995; Keizer en Meeuwsen, 1992].

Biologische afbraakroutes van cyaniden

Overzicht

De mechanismen voor biologische omzetting van cyanide kunnen globaal in 4 categorieën worden onderverdeeld: substitutie/additie, hydrolyse, oxidatie en reductie (zie tabel A1).

Tabel 1A. Overzicht van biologische omzettingen van cyanide.

substitutie- en additiereacties	$CN^- + S^{\circ} \rightarrow SCN^-$ $CN^- + RX \rightarrow R-CN$
hydrolysereacties	$HCN + H_2O \rightarrow HCONH_2$ $HCN + 2 H_2O \rightarrow HCOOH + NH_3$
oxidatiereacties	$CN^- + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow NCO^- \rightarrow \text{producten}$ $CN^- + 1 e^- \rightarrow {}^{\circ}CN \rightarrow \text{producten}$
reductiereacties	$CN^- + 1 e^- \rightarrow CH_3-NH_2; CH_4 + NH_3$

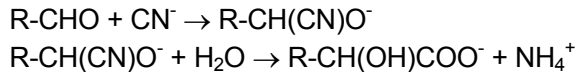
Substitutie- en additiereacties

Cyanide is een conjugaat base van een zwak zuur (HCN, $pK_a = 9,36$) en is een sterk nucleofiel in substitutiereacties. In nucleofiele reacties kunnen zowel het koolstof als het stikstofatoom worden aangevallen, waardoor een isonitril (RNC) of een nitril (RCN) ontstaat. Biochemisch wordt echter in alle gevallen een isonitril gevormd [Ferris (1983) volgens Raybuck, 1992].

Binding van cyanide aan organische stoffen

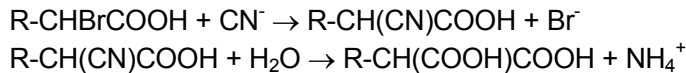
Cyanide ondergaat ook reversibele addities aan ketonen en aldehyden en conjugaat addities aan α,β -onverzadigde carbonylgroepen.

Eén afbraakmechanisme is de binding aan suikers en/of aldehyden [Keizer en Meeuwsen, 1992], waarna vervolgens alkalische hydrolyse optreedt:



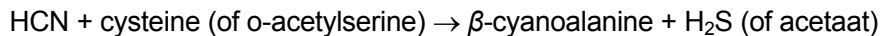
Deze reacties verlopen abiotisch optimaal in een aëroob milieu bij pH = 11 [Keizer en Meeuwsen, 1992].

Een ander afbraakmechanisme is binding aan α -gesubstitueerde organische zuren [Keizer en Meeuwsen, 1992]:



Binding van cyanide aan zwavelhoudende eiwitten

β -Cyanoalanine synthese uit een aantal bacterie species, zoals *Escherichia coli*, *Bacillus megaterium* en *Chromobacterium violaceum*, katalyseert de substitutie van cysteine met cyanide [Raybuck, 1992; Wyatt en Palmer, 1991]:



β -Cyanoalanine synthese heeft een pH-optimum van 9,1 en een K_m voor cyanide van 3,2 mM [Raybuck, 1992]. Met dit enzym zijn bacteriën, zoals *Enterobacter*, in staat om in aanwezigheid van cyanide te groeien [Wyatt en Palmer, 1991]. Dit proces heeft tot voordeel dat geen toevoeging van O_2 en NAD(P)H nodig is en dat geen CO_2 vrijkomt [Dubey en Holmes, 1995].

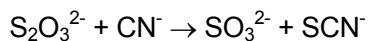
De aanwezigheid van γ -cyano- α -aminobutyraat synthese is verantwoordelijk voor de detoxificatie van cyanide in *Chromobacterium violaceum* [Raybuck, 1992; Wyatt en Palmer, 1991]. γ -Cyano- α -aminobutyraat synthese in *Chromobacterium violaceum* produceert γ -cyano- α -aminobutyraat in twee stappen [Ressler et al. (1973) volgens Raybuck, 1992]. De vergelijking voor de complete reactie is:



Dit enzym heeft een pH-optimum tussen 8,5 en 10,5 en een K_m voor cyanide van 30 mM [Ressler et al. (1973) volgens Raybuck, 1992]. Naar het reinigen van afvalwater met bovenstaande enzymen is echter weinig onderzoek gedaan [Raybuck, 1992].

Vorming van thiocynaat onder anaërobe condities

Onder anaërobe omstandigheden kan CN^- door inwerking van zwavel en zwavelhoudende verbindingen (onder andere thiosulfaat) worden omgezet in thiocynaat:



De vorming van thiocynaat is vooral erg belangrijk als elementair zwavel aanwezig is [Raybuck, 1992; Luthy et al., 1994; Tauchnitz et al. (1981) volgens Keizer en Meeuwsen, 1992]. Bij lage HCN-concentraties katalyseert rhodanase de bovenstaande reactie snel [Raybuck, 1992; Wyatt en Palmer, 1991]. Dit enzym katalyseert tevens veel andere transformatiereacties van sulfurbetevende componenten en heeft waarschijnlijk een primaire rol in het sulfurmetsabolisme [Wyatt en Palmer, 1991]. De K_m voor thiosulfaat is grofweg 6 mM [Mintel en Westley (1966) volgens Raybuck, 1992]. Ondanks dat rhodanase uit *B. stearothermophilus* een grote potentie tot cyanidedegradatie lijkt te hebben, is het enzym tot op heden vanwege de instabiliteit nog niet in het veld getest [Dubey en Holmes, 1995].

Terugvorming van cyanide uit thiocynaat onder invloed van oxiderende middelen

Door het toevoegen van oxiderende middelen, zoals waterstofperoxide (H₂O₂), bij thiocynaat wordt cyanide teruggevormd:



Hydrolysereacties

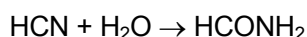
Hydrolysereacties hebben als voordeel dat de cyanide-unit (= C-N) gesplitst wordt, waardoor minder toxische producten ontstaan. Deze producten kunnen in bepaalde situaties dienen als groeistoffen. Bij hydratatie ontstaat formamide en bij hydrolyse ontstaat formiaat en ammoniak. Tevens zijn voor hydrolysereacties geen addities van cofactoren, aangezien slechts de aanwezigheid van een functioneel enzym noodzakelijk is [Raybuck, 1992]. In de nitrilbiochemie zijn twee enzymen betrokken bij gekatalyseerde additie van water naar HCN: cyanide hydratase en cyanidase.

Cyanidase (= cyanide hydrolyserend enzym) komt voor in zowel rein- als mengculturen en praktijkzuiveringssystemen, zoals actief slib [Howe (1965) volgens Raybuck, 1992; Painter en Ware (1955) volgens Raybuck, 1992]. Het (geïsoleerde) cyanidase uit *Alcaligenes xylosoxidans* subsp. *denitrificans* (bodemmicro-organisme) zet cyanide om onder anaërobe en aërobe condities zonder vorming van formamide als vrij intermediair (HCN + 2 H₂O → HCOOH + NH₃) [Ingvorsen et al., 1991]. Deze route heeft grote voorkeur aangezien hier geen tussenproducten worden gevormd.

De enzymbiosynthese wordt niet onderdrukt bij hoge concentraties ammoniak en organische stikstofverbindingen in het medium. Formiaat, het product van de cyanidehydrolyse, induceert de cyanidase-activiteit niet.

Het organisme is niet in staat om cyanaat (OCN⁻) en een groot aantal nitrillen, zoals acetonitril, acrylonitril en benzonitril, te hydrolyseren. Bij cyanideconcentraties van 1.000 mM wordt een eerste orde kinetiek gevonden.

Bij cyanideconcentraties van 2.600 mg/l en hoger treedt echter remming van het enzym op. De genoemde stam is ongevoelig voor de aanwezigheid van organische nitrillen, alcoholen, fenolen en metaalcyanidecomplexen [Ingvorsen et al., 1991]. In een 'fixed bed' reactor is de biokatalysator in staat om cyanideconcentraties van 0,01 - 0,02 mg/l af te breken en wordt daarbij niet geremd door chloride, sulfaat, jodide en Fe²⁺, Zn²⁺ en Ni²⁺ (concentratie = 70 mg/l). Deze systemen zijn zeer belovend voor de detoxificatie van cyanide [Ingvorsen en Godtfredsen (1988) volgens Raybuck, 1992]. De lage K_m-waarde voor de enzymen resulteren echter in een lagere efficiëntie bij lage cyanidegehalten [Raybuck, 1992]. Cyanide hydratase produceert formamide uit cyanide [Raybuck, 1992; Wyatt en Palmer, 1991]:



Dit enzym is in verschillende schimmels ontdekt, zoals *Stemphylium loti*, *Gloeocercospora sorghi* en *Helminthosporium turcicum*. Cyanide hydratase heeft een pH-optimum tussen 7,0 en 9,0 en de K_m voor cyanide ligt tussen 390 mg/l en 520 mg/l [Fry en Millar (1972) volgens Raybuck, 1992]. Cyanide hydratase uit *Gloeocercospora sorghi* zet cyanide (1.820 mg/l) gedurende drie maanden om in formamide [Wyatt en Palmer, 1991].

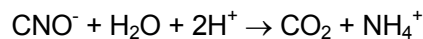
Oxidatiereacties

Er zijn slechts weinig biologische systemen beschreven waarin een directe oxidatie van cyanide plaatsvindt. De meeste oxidoreductasen zijn metallo-enzymen die gedeeltelijk of helemaal worden geremd door cyanide [Solomonson (1981) volgens Raybuck, 1992].

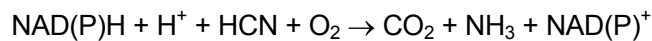
Aëroob kan CN^- via cyanaat worden omgezet naar ammonia [Lagas et al. (1981) volgens Keizer en Meeuwsen, 1992]:



Cyanaat is zeer stabiel bij een $\text{pH} > 6$. Bij een $\text{pH} < 6$ wordt echter ammonium gevormd uit cyanaat [Keizer en Meeuwsen, 1992]:



Voor de afbraak van cyanide naar ammoniak is een stoichiometrische hoeveelheid NAD(P)H en zuurstof nodig. De overall reactie voor cyanide dioxygenase uit bijvoorbeeld *Pseudomonas fluorescens* [Raybuck, 1992] is:



Pseudomonas fluorescens is in staat om cyanide als stikstofbron te gebruiken [Wyatt en Palmer, 1991]. Aangezien cyanide (KCN of NaCN) toxisch is voor het organisme, zijn de culturen gegroeid onder cyanidelimiterende omstandigheden [Knowles en Wyatt, 1992].

Ook bij het 'cyanide mono-oxygenase', gevonden in *Pseudomonas* sp., wordt als intermediair cyanaat gevormd [Dorr en Knowles (1989) volgens Dubey en Holmes, 1995]. Cyanase hydrolyseert het cyanaat tot CO_2 en NH_3 [Raybuck, 1992; Wyatt en Palmer, 1991]. Cyanase wordt geïnduceerd door cyanaat in tegenstelling tot cyanide mono-oxygenase [Dorr en Knowles (1989) volgens Dubey en Holmes, 1995].

In *Pseudomonas fluorescens* is ook cyanase-activiteit gemeten. Afhankelijk van de stikstofbron in het medium wordt één van de twee enzymen geïnduceerd: bij $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ wordt de cyanide dioxygenase-activiteit geïnduceerd, terwijl bij KCN juist de cyanase-activiteit wordt geïnduceerd [Knowles en Wyatt, 1992].

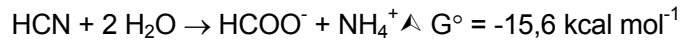
Cyanase is ook gedetecteerd in *Escherichia coli*, *Flavobacterium* sp. en planten. In *Escherichia coli* wordt dit enzym geïnduceerd als het gegroeid is op KOCN als enige stikstofbron [Kunz en Nagappan (1989) volgens Raybuck, 1992].

Reductiereacties

De anaërobe omzettingen van cyaniden door reductieve reacties zijn tot nog toe nog weinig onderzocht. Anaërobe organismen zijn net als veel aërobe organismen gevoelig voor cyanide, aangezien deze organismen veel metallo-eiwitten hebben, die dienen als sites voor cyanideremming.

Methanogene omzetting met een koolstofbron

Fallon et al. [1991] hebben nitrilafval (concentratie = 100 mg/l) behandeld met anaëroob slib, waarbij ethanol, fenol of methanol als koolstofbron wordt toegevoegd. Het eindproduct van de cyanide-omzetting is ammoniak. Gecomplexeerde cyaniden worden niet verwijderd. Wellicht spelen in dit experiment tevens hydrolytische routes een rol, waarbij formiaat en ammoniak wordt geproduceerd [Nagle et al., 1995; Fallon et al., 1991]:



Het exacte reactiemechanisme is niet bekend. Formiaat wordt vervolgens omgezet naar methaan en koolstofdioxide door een grote variatie van methanogene bacteriën [Fallon et al., 1991].

De resultante van deze 2 omzettingen is de productie van 1 mol methaan voor de degradatie van 4 mol cyanide [Nagle et al., 1995]. De eerste reactie wordt thermodynamisch aantrekkelijker als de tweede reactie plaatsvindt, waarbij methanogene bacteriën de gevormde formiaat consumeren [Fallon et al., 1991].

Anaërobe biologische verwijdering van cyanide uit afvalwater wordt gezien als een mogelijke voorbehandeling voor het aërobe afvalwatersysteem, omdat de eindconcentraties van het anaërobe systeem zelf te hoog zijn [Fallon et al., 1991]. Door anaërobe voorbehandeling wordt vermoedelijk de efficiëntie van het aërobe systeem verhoogd, vanwege een aanzienlijke verlaging van de cyanideconcentratie in het influent en verwijdering van zuurstofconsumerende organische stoffen.

Biologische afbraak van thiocyanaat

Microbiële benutting van thiocyanaat is beschreven voor *Thiobacillus*, *Arthrobacter* en *Pseudomonas* species [Puruchuri et al. (1990) volgens Raybuck, 1992]. Verschillende stammen kunnen thiocyanaat gebruiken als bron van energie en stikstof [Raybuck, 1992].

Daarnaast zijn er ook enkele stammen, die cyanide als koolstof- en stikstofbron gebruiken [o.a. Youatt (1954) volgens Boucabeille et al., 1994a]. *Thiobacillus thiocyanoxidans* (nu geclassificeerd als *T. thioparus*) gebruikt thiocyanaat als koolstof- en energiebron [Happold en Key (1973) volgens Stratford et al., 1994]. Een andere autotrofe bacterie, *Thiobacillus thioparus* stam TK-21 kan tot 2.900 mg/l thiocyanaat metaboliseren [Katayama en Kuraishi (1978) volgens Stratford et al., 1994].

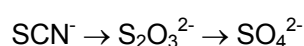
Tijdens de afbraak van thiocyanaat hydrolyseert cyanase uit *Thiobacillus thiocyanoxidans* het ontstane cyanaat, waardoor koolstofdioxide en ammonium wordt gevormd [Stratford et al., 1994]. Het ontstane sulfide wordt geoxideerd naar sulfaat, zodat het kan worden gebruikt voor energievoorziening voor autotrofe groei [Kelly en Baker (1990) volgens Stratford et al. 1994]. Bij hoge concentraties thiocyanaat en thiosulfaat wordt de groei van deze bacterie geremd, evenals bij een hoge cyanideconcentratie [Raybuck, 1992].

Boucabeille et al. [1994a] hebben 42 bacteriestammen geïsoleerd, waarvan tien stammen na een lagfase in staat zijn om onder specifieke omstandigheden te groeien op cyanide als stikstofbron. Van de tien stammen behoren zeven tot de *Pseudomonadaceae*-familie, één tot de *Vibrionaceae*-familie en twee tot de *Enterobacteriaceae*-familie. Tijdens experimenten is het totaal organisch koolstofgehalte hoog gebleven ten gevolge van vorming van intermediären.

Na een bepaalde tijd wordt ammoniak gevormd, dat in een aantal gevallen door nitrificatie ophoopt als nitraat en/of nitriet. Sommige auteurs [Greenfield en Neufeld (1982) volgens Boucabeille et al., 1994a] zijn echter van mening dat thiocyanaat remmend kan werken op de nitrificatie. De hoeveelheid gevormd sulfaat is gelijk aan de theoretische hoeveelheid die kan worden gevormd uit het afgebroken thiocyanaat.

In de gevoede batchculturen wordt een verlenging van de lagperiode voor afbraak van thiocynaat gevonden, die wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van vrije metaalionen, die gevormd zijn bij de biologische afbraak van metaalcyanidecomplexen. Metalen kunnen dus een negatief effect hebben op de biologische afbraak van cyanide en thiocynaat.

Boucabeille et al. [1994b] hebben thiocynaat gebruikt als enige koolstof- en stikstofbron voor *Acinetobacter johnsonii* en *Pseudomonas diminuta*. Deze micro-organismen kunnen slechts in combinatie met elkaar groeien op thiocynaat. Ammoniak en sulfaat zijn de eindproducten die ophopen. Een deel van het stikstof is gebruikt voor assimilatie (ongeveer 10 %). Het thiocynaat wordt via thiosulfaat als intermediair voor bijna 100 % omgezet naar sulfaat. De afbraakroute van thiocynaat is:



Hogere thiocynaatconcentraties (> 1.000 mg SCN⁻/l) verkleinen de maximale afbraaksnelheid van thiocynaat [Boucabeille et al., 1994b].

Stratford et al. [1994] hebben een heterotrofe bodembacterie geïsoleerd (isolaat 26B), die in staat is tot 5.800 mg/l thiocynaat als stikstofbron te gebruiken als glucose wordt toegevoegd als koolstof- en energiebron. Tijdens de groei wordt geen ammoniak, nitraat, nitriet, cyanide, cyanaat, sulfaat, sulfiet, sulfide of carbonylsulfide gedetecteerd in het groeimedium. De exacte afbraakroute en de eindproducten zijn niet bekend.

Biologische afbraak van metaalcyanidecomplexen

Pettet en Mills [Pettet en Mills (1954) volgens Boucabeille et al., 1994a] hebben waargenomen dat 75 - 80 % van het cyanide in kopercyanide en nikkelcyanide wordt afgebroken door actief slib, terwijl ijzercyaniden slechts voor een gering deel worden afgebroken. Voor zover bekend vindt geen directe microbiële afbraak plaats van Fe(CN)₆-complexen [Keizer en Meeuwsen, 1992; Aronstein et al., 1995]. Fe(CN)₆ wordt echter onder invloed van licht snel gedissocieerd naar CN⁻.

Daarnaast vindt bij lage pH en redoxpotentiaal langzame omzetting plaats van aanwezige HFe(CN)₆ of H₂Fe(CN)₆ [Keizer en Meeuwsen, 1992]. Het vrije cyanide, dat ontstaat bij de abiotische omzetting van metaalcyanidecomplexen, kan vervolgens worden benut door micro-organismen [Meeuwsen et al. (1992) volgens Aronstein et al., 1995]. Rollinson et al. [1987] hebben in aëroob milieu een grote hoeveelheid cyanide oxygenasegeïnduceerde cellen gekweekt van *Pseudomonas fluorescens* met nikkelcyanide (= Ni(CN)₄²⁻) als stikstofbron. De groei op kopercyanide (= Cu(CN)₄²⁻) is minder sterk en de lagfase is aanzienlijk.

Finnegan et al. [1991] hebben een *Acinetobacter* species beschreven, die in staat is om een grote range cyano-metaalcomplexen, cyanidezouten en organische nitrilcomponenten om te zetten bij lage concentraties.

Mudder en Whitlock (1984) [volgens Boucabeille et al., 1994a en volgens Raybuck, 1992] hebben *Pseudomonas paucimobilis* ontdekt die onder aërobe condities afvalwater reinigt, dat verontreinigd is met cyanide, thiocynaat en metaalcyanidecomplexen van ijzer, koper, nikkel en zink. Hierbij worden de oxidatieproducten nitraat en sulfaat geproduceerd en hoeven slechts fosfor en koolstof te worden toegediend. De oxidatieve route is wellicht geschikt als nieuwe methode voor detoxificatie van metaalcyanidecomplexen [Raybuck, 1992].

Silva-Avalos et al. [1990] hebben zeven *Pseudomonas* en drie *Klebsiella* species geïsoleerd, die Ni(CN)₄²⁻ als stikstofbron kunnen gebruiken. *Pseudomonas putida*, één van deze species, heeft een

induceerbaar enzymstelsel, dat stikstof kan gebruiken bij de aanwezigheid van lage concentraties van $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ of KCN. KCN is veel giftiger voor het organisme.

Bij hogere cyanideconcentraties wordt slechts een deel van het cyanide afgebroken. In cellen, die gegroeid zijn op $\text{K}_2(\text{Ni}(\text{CN})_4)$, wordt $\text{Ni}(\text{CN})_2$ op als biodegradatieproduct. In de aanwezigheid van een gemakkelijk beschikbare stikstofbron, zoals ammoniak, treedt geen biodegradatie van $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ op [Silva-Avalos et al., 1990].

BIJLAGE B

AFBRAAK VAN MAK EN PAK

Terwijl de halfwaardetijden van fenanthreen in bodemslib variëren tussen 83 en 193 dagen, is de halfwaardetijd voor benzo(g,h,i)peryleen 282 - 535 dagen [Wild et al., 1991]. In laboratorium-onderzoek aan creosootverontreinigde grond variëren de halfwaardetijden voor 2- en 4-cyclische PAK van 15 tot 139 dagen [McGinnus et al., 1991]. Voor bi-cyclische PAK's hebben Sims et al., [1990] halfwaardetijden van minder dan 10 dagen bepaald en voor 3-cyclische PAK 100 dagen. Voor benzo(g,h,i)peryleen wordt een halfwaardetijd van circa 5 jaar gemeten.

In een landfarmsysteem (12 - 19 °C), met een totaal van 300 - 400 mg PAK's/kg, vindt een afname van de 5-cyclische PAK van 20,8 tot 7,2 mg/kg, de 4-cyclische van 107 tot 21,5 mg/kg en de 2- en 3-cyclische van 207 tot 16,8 mg/kg plaats. 50 - 80 % van de reductie vindt plaats in de eerste 2 weken van 7 weken landfarming [Warith et al., 1992]. Opgemerkt moet worden dat deze waarden hoog zijn voor landfarming en dat deze snelheden wijzen op optimale milieuomstandigheden. Cerniglia [1992] vatten de verscheidenheid in afbraaksnelheid het beste samen door te stellen dat afbraaksnelheden van PAK's in grond, weergegeven in halfwaardetijden, variëren van 2 dagen tot 27 jaar. In tabel B1 zijn enkele afbraaksnelheden van PAK's in grond samengevat.

Afbraaksnelheden van PAK van 55 - 243 mg per dag zijn de indicatieve snelheden die bij toepassingen in reactors mogen worden verwacht. De eindwaarden van 700 - 1000 mg/kg zijn nog veel te hoog om de grond ook als schoon te karakteriseren. Eindwaarden van circa 10 mg/kg zouden voorlopig acceptabele waarden zijn, hoewel er nog wel een ecotoxicologische toetsing moet plaatsvinden.

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen worden onder natuurlijke omstandigheden, die vaak een combinatie van aërobie en anaërobie zijn, langzaam afgebroken [Edwards, 1983].

Ook de schimmel *Phanerochaete* schijnt bij de afbraak van PAK's te werk te gaan volgens het 'Fenton'-principe, maar dan met behulp van extracellulaire enzymen die een soortgelijke werking hebben [Hammel et al., 1992]. De wijze van afbraak door schimmels of bacteriën kan wezenlijk verschillen. De afbraak van PAK's lijkt op die van lignine [Kirk en Farrell, 1987]. De afbraak van PAK's door bacteriën, zoals *Pseudomonas putida*, vindt plaats tijdens primaire groei, terwijl de afbraak door schimmels, zoals *Phanerochaete chrysosporium*, plaats vindt via cometabolisme. Een uitzondering is de schimmel *Bjerkandera* sp. strain BO 55, die antraceneen afbreekt tijdens primaire groei. Onder optimale condities wordt in 5 - 17 dagen 10 mg antraceneen/l gereduceerd tot 1 mg/l [Field et al., 1993]. Het onderzoek van Brodkorb en Legge [1992] geeft aan hoe door het veranderen van de milieuomstandigheden en door enting de afbraak kan worden versneld. Zij hebben in een zware grond (zand 20 %, klei 20 % en leem 60 %), pH 7, kunstmatig verontreinigd met 335 µg PAK's en 1.540 µg olie, de invloed van de schimmel *Phanerochaete chrysosporium* bestudeerd op de afbraak van PAK's. De grond wordt naar pH 5 gebracht (optimalisatie) en de schimmel wordt geënt in de grond. Na 21 dagen is 38 % verademd tot CO₂, 20 % in biomassa omgezet en 36 % aan de grond gebonden. In de controlegrond (zonder schimmel, maar met de autochtone microflora) zijn deze percentages respectievelijk 20, 30 en 55.

De polariteit (een maat voor de initiële oxidatie van apolaire verbindingen) is in de geënte grond gestegen van 1,2 % naar 21%. In de controlegrond is die stijging van 1,2 % naar 12%. De PAK's zijn C¹⁴ gelabeld, waardoor kan worden aangetoond dat er sprake is van mineralisatie. De experimenten zijn bij 37 °C uitgevoerd met vers aan de grond toegevoegde PAK's en minerale olie. De beschikbaarheid van de verontreinigingen is op deze manier alleen afhankelijk van de snel-

heid van oplossen en wordt niet of nauwelijks bepaald door het gebonden zijn in of aan de vaste fractie in de grond.

Afbraak met behulp van schimmels

Schimmels gebruiken, in tegenstelling tot bacteriën, PAK niet als enige koolstof- en energiebron, maar zetten de PAK cometabolisch om in gedetoxificeerde chemische producten, zoals bijvoorbeeld 1-naftol, 1-acenaftol en 4-hydroxy-1-tetralon. De exacte afbraakroutes zijn meestal niet bekend. De witrotschimmel (*Phanerochaete chrysosporium*), *Bjerkandera adusta* en *Cunninghamella elegans* worden genoemd als schimmelsoorten die PAK kunnen detoxificeren. Lignine-oxiderende enzymen lijken bij de omzetting van PAK door schimmels een centrale rol te spelen [Van Agteren et al., 1998].

Voor alle twee- en drierings en voor de meest vier- en vijftrings PAK zijn schimmels bekend, die tot detoxificatie in staat zijn. Bij de afbraak van vier- en vijftrings PAK ontstaan echter soms toxische eindproducten, zoals bijvoorbeeld quinonen en tetraolen. De afbraak van de meeste hogere PAK (chryseen, benzo(b)fluorantheen, benzo(k)fluorantheen, dibenzo(a,h)antraceen, indeno(1,2,3-c,d)pyreen en benzo(g,h,i)peryleen) is alleen aangetoond in een gemengde bodemcultuur en niet in een reïncultuur van schimmels [Van Agteren et al., 1998].

Schimmels lijken in principe bruikbaar voor de behandeling van sedimenten, die verontreinigd zijn met PAK [Huis in 't Veld et al., 1995]. Onbekende schimmels, die worden geïsoleerd uit bodemmonsters en verrijkt op hexadecaan blijken bij pH 3 en 30 °C in staat om vrijwel alle PAK te verwijderen. Ook de hogere PAK worden met een hoog rendement verwijderd, zij het met lagere aanvangssnelheid dan de lagere PAK. Een overzicht van de resultaten wordt weergegeven in tabel B1.

Tabel B1. Resultaten van de afbraak van PAK door schimmels in sediment van de Malburger haven, Nederland [Huis in 't Veld et al., 1995].

PAK	beginconcentratie (mg/kg)	verwijdering (%)	initiële afbraaksnelheid (mg/kg/d)
twee ringen			
naftaleen	602	93	7,4
acenaftaleen			
acenaftyleen			
fluoreen	310	91	4,1
drie ringen			
antraceen	306	98	5,7
fenanthreen	162	99	1,6
fluorantheen	227	95	2,0
vier ringen			
benzo(a)antraceen	117	97	1,0
benzo(b)fluorantheen	58	99,9	1,0
benzo(k)fluorantheen	27	99,9	0,5
pyreen	249	96	2,8
chryseen	131	99,9	2,9
vijf ringen			
benzo(a)pyreen	39	99,9	0,3
benzo(g,h,i)peryleen	81	97	1,2
dibenzo(a,h)antraceen			
indeno(1,2,3-c,d)pyreen	44	99,9	1,2

BIJLAGE C

AFBRAAK VAN FENOL

Mueller et al. [1991a en b] hebben laboratoriumschaalonderzoek uitgevoerd naar de aërobe biologische afbraak van 42 verschillende creosootcomponenten onder geoptimaliseerde condities (gemengde slurryreactor, temperatuur 28,5 °C, aanwezigheid van zuurstof en nutriënten) en onder velddroge condities (temperatuur 23 °C, toevoeging van zuurstof en nutriënten). Onder de geteste creosootcomponenten bevonden zich 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6- en 3,5-xylenol, o-, p- en m-cresol en 2,3,5-trimethylfenol.

Na 12 weken incubatie onder velddroge condities zijn 2,4-, 2,5- en 2,6-xylenol, o-, p- en m-cresol voor meer dan 90 % verwijderd. Voor 2,3-, 3,5-xylenol en 2,3,5-trimethylfenol bedragen de verwijderingsrendementen achtereenvolgens 74 %, 66 % en 77 % zonder toevoeging van nutriënten en 58 %, 65 % en 51 % met toevoeging van nutriënten. Onder slurrycondities bedragen de verwijderingsrendementen na 3 weken incubatie voor alle genoemde fenolen 95 % of hoger.

De verwijdering door vervluchtiging is bij alle fenolen 5 % of lager, zodat kan worden geconcludeerd dat biologische afbraak het belangrijkste verwijderingsmechanisme is [Mueller et al, 1991a en b].

Shivaraman et al. [1985] hebben de verwijdering van fenol, cyanide en thiocynaat uit afvalwater van de verkoling van steenkool in een compleet gemengd aëroob systeem onderzocht bij verschillende concentraties van genoemde verbindingen. De verblijftijd van het afvalwater in de reactor bedraagt 10 ± 2 uur. Het blijkt dat fenol en cyanide bij concentraties tot respectievelijk 1.596 mg/l en 40 mg/l vrijwel volledig worden verwijderd. Een hogere cyanideconcentratie (90 mg/l) heeft geen negatief effect op de afbraak van fenol, maar het verwijderingsrendement van cyanide en thiocynaat neemt wel af tot respectievelijk 80 % en 20 %.

BIJLAGE D

EX SITU SANERING (LANDFARM)

	Bewley et al. [1989]; Ellis en Bewley [1990]	Van der Marel et al. [1988]	Srivastava et al. [1992]; Aronstein et al. [1995]
<i>soort grond</i> zand, klei, veen of leem		z	z/l
<i>deelprobleem</i>			
<i>saneringsduur (maanden)</i>	2	18	9
<i>schaal saneringsproces</i> (commercieel, demo, pilot, lab)	d	p	l/p
<i>stimuleringsmaatregelen</i> - toevoeging elektronenacceptor - toevoeging nutriënten (N, P) - pH-correctie - geforceerde beluchting - mechanische menging of keren grond - toevoeging micro-organismen - toevoeging organische stof - opwarming - surfactant	- + - - + + - + -	Fenton + + + + - + + (afdekking) -	+ - - + - - - -
<i>fysisch/chemische voorbehandeling</i> - licht/UV - Fentons reagens - ozon - overig, nl	- - - -	- - - -	- + - -
<i>fysisch/chemische nabehandeling</i> - licht/UV - Fentons reagens - ozon - overig, nl	- - - -	- - - -	- - - -
<i>macroparameters bodem</i> - vochtgehalte - droge stof - organische stof - TOC - TKN - nitraat-stikstof - fosfaat - fractie < 50 µm - pH	15 - 18 %		3 % ds 12 ppm 9 ppm 7,9
<i>macroparameters grondwater</i> - zuurstof - redoxpotentiaal - pH - geleidbaarheid - nitraat - ijzer(II) - methaan/ethaan/(etheen) - sulfaat - sulfide - chloride - ammoniak - fosfaat - BZV		500 - 1.200 µS/m	8,1
<i>aanvangsconcentraties componenten bodem, mg/kg ds</i> (tussen haakjes verwijderingsrendement) - PAK-totaal - PAK-2 rings - PAK-3 rings - PAK-4 rings - PAK-5 rings - benzeen - toluen - ethylbenzeen - xyleen - cyanide-totaal - cyanide-complex - cyanide-vrij - fenolen - overig, nl - zware metalen - gechloreerde organische verbindingen - ammoniak	3 - 13.000 (10 - 40) 31 (85)	300 - 400 (81) ? (circa 90) ? (circa 60)	3 - 7.000 (67 - 72) ? (circa 35) ? (6 - 17) ? (50 - 95)
<i>biologische monitoring reinigingsproces</i> - respiratiemetingen: • kooldioxideproductie • zuurstofconsumptie - bacterietellingen: • totaal • specifiek - enzymactiviteitsbepalingen - afbraakproducten - biodegradatietests - toxiciteit			- - - - - -
<i>uitloogbaarheid verontreiniging</i>			-

Een overzicht van initiële PAK-concentraties en behaalde afbraakrendementen, behaald tijdens pilotschaalexperimenten met aërobe afbraak van PAK in bioreactors, is gegeven in tabel D1 [Van Agteren et al., 1998]. Uit tabel D1 blijkt een sterke variatie in behaalde afbraakrendementen tussen de verschillende referenties. De twee- en drierings PAK worden over het algemeen verregaand afgebroken. De vier- en vijftrings PAK worden in een aantal gevallen wel en in een aantal gevallen niet goed afgebroken.

Van Agteren et al. [1998] geeft een soortgelijk overzicht voor de afbraak van PAK tijdens landfarming op pilot- en praktijkschaal (zie tabel D2). Ook uit deze tabel blijkt dat met name de twee- en drierings PAK met een hoog rendement worden afgebroken. Door Bossert et al. [1984] worden in een gestimuleerde landfarming halfwaardetijden van 10 tot 100 dagen geconstateerd voor naftaleen, acenaftaleen en acenaftyleen. Voor antraceen, fenanthreen en fluorantheen worden halfwaardetijden van 20 tot 173 dagen geconstateerd.

Tabel D1. Aërobe afbraak van PAK tijdens pilotschaalexperimenten in bioreactors [Van Agteren et al., 1998]. Initiële concentraties in mg per kg droge stof (tussen haakjes weergegeven: het verwijderingsrendement in procenten).

PAK	1	2	3	4	5	6
twee ringen						
naftaleen	87 (65)	56 (10)	21 (98)	92 (84)	2000 (97)	720 (99)
acenaftaleen	9 (71)	-	-	-	-	-
acenaftyleen	13 (65)	-	12 (68)	-	1000 (99)	-
fluoreen	14 (73)	7 (39)	8 (72)	670 (95)	2000 (89)	-
drie ringen						
antraceen	35 (66)	6 (27)	1 (72)	766 (68)	4000 (83)	-
fenanthreen	77 (72)	27 (20)	24 (99)	1440 (97)	2000 (49)	-
fluorantheen	98 (64)	34 (21)	8 (99)	1350 (95)	3000 (51)	-
vier ringen						
benzo(a)antraceen	68 (63)	16 (0)	-	356 (87)	-	-
benzo(b+k)fluorantheen	120 (58)	-	-	-	-	-
pyreen	98 (67)	1 (36)	2 (57)	983 (94)	1500 (53)	150 (99)
chryseen	81 (60)	11 (0)	-	321 (78)	800 (26)	-
vijf ringen						
benzo(a)pyreen	-	14 (0)	-	94 (74)	-	-
dibenzo(a,h)antraceen	-	2 (0)	-	10 (73)	-	-

Referenties:

1. Castaldi [1994]
2. Weissenfels et al. [1990]
3. Lee et al. [1994]
4. Weissenfels et al. [1990]
5. Wittmaier et al. [1992]
6. Simpkin en Giesbrecht [1994]

Tabel D2. Aërobe afbraak van PAK tijdens landfarming [Van Agteren et al., 1998]. Initiële concentraties in mg per kg droge stof (tussen haakjes weergegeven: het verwijderingsrendement in procenten).

PAK	1	2	3
twee ringen			
naftaleen	0,2 (99)	90 (78)	3 (100)
acenaftteen	1 (70)	460 (89)	8 (100)
acenaftyleen	3 (97)	450 (96)	25 (90)
fluoreen	1 (95)	650 (91)	105 (87)
drie ringen			
antraceen	2 (73)	330 (15)	35 (72)
fenanthreen	1 (75)	1300 (15)	40 (87)
fluorantheen	4 (91)	830 (47)	40 (77)
vier ringen			
benzo(a)antraceen	2 (70)	330 (15)	35 (72)
benzo(b+k)fluorantheen	2 (26)	330 (61)	6 (8)
pyreen	9 (92)	490 (73)	20 (65)
chryseen	2 (76)	210 (57)	8 (56)
vijf ringen			
benzo(a)pyreen	2 (21)	220 (41)	5 (0)
benzo(g,h,i)peryleen	-	100 (40)	2 (0)
dibenzo(a,h)antraceen	-	-	2 (0)
indeno(1,2,3-c,d)-pyreen	-	110 (55)	2,5 (0)

Referenties:

1. Persson and Welander [1994]
2. Schenk et al. [1992]
3. Berends en Kloeg [1986]

BIJLAGE E

IN SITU SANERING

In situ sanering

	Ginn et al. [1995a en b]	Müller [1993]	Gudehus et al. [1993]; Würdemann et al. [1995]	Lund et al. [1991]	Leahy et al. [1997]	Nelson et al. [1997]	Gromicko en Irwin [1997]
<i>soort grond</i> zand, klei, veen of leem		z	z				
<i>deelprobleem</i>			teer-ammoniascheiding				
<i>saneringsproces</i> intrinsieke biorestauratie	+	-	-	-	-	-	+
actieve in situ sanering	-	+	+	+	+	+	-
<i>schaal saneringsproces</i> (commercieel, demo, pilot, lab)	d	p	p	l	p	p	d
<i>saneringsduur (maanden)</i>	> 24	> 30	> 36	1	3	3	
<i>stimuleringsmaatregelen</i>							
- air sparging	-	-	-	-	+		-
- onttrekking bodemlucht	-	+	+	-	+		-
- onttrekking grondwater	-	+	+	+	-		-
- recirculatie grondwater	-	-	-	+	-		-
- behandeling grondwater:	-	-	-				-
+ fysisch (scheiding)	-	+	+				
+ chemisch	-	+	+				
+ biologisch	+	-	-				
- toevoeging elektronenacceptoren	-	-	-	O ₃		O ₃	-
- toevoeging nutriënten (N, P)	-			+	-		-
- pH-correctie	-						
- opwarming	-	-	+				-
<i>procescondities</i>							
- aëroob	+	+	+	+	+	+	
- denitrificerend	-	-	-	-	-	-	
- ijzerreducerend	-	-	-	-	-	-	
- sulfaatreducerend/methanogeen	-	-	-	-	-	-	
<i>aanvangsconcentraties componenten bodem</i> (tussen haakjes verwijderingsrendement)							
- PAK-totaal (mg/kg ds)		100 - 1.000 (?)	13.500 (54)	? (40)	? (56 - 100)	2 - 3.000 (ca. 70)	? risico risico
- naftaleen							
- PAK-2 rings							
- PAK-3 rings		300 (?)					
- PAK-4 rings							
- PAK-5 rings							
- BTEX					? (77 - 100)	10.000 (ca. 80)	risico risico
- cyanide-totaal							geen risico
- cyanide-vrij							

	Ginn et al. [1995a en b]	Müller [1993]	Gudehus et al. [1993]; Würdemann et al. [1995]	Lund et al. [1991]	Leahy et al. [1997]	Nelson et al. [1997]	Gromicko en Irwin [1997]
- fenolen - zware metalen - gechloreerde organische verbindingen							geen risico
<i>aanvangsconcentraties componenten grondwater</i> (tussen haakjes verwijderingsrendement)							
- PAK-totaal (mg/l)		43 (?)	2,5 (97)				risico
- naftaleen					? (20 - 99)		risico (33 µg/l)
- 2-methylnaftaleen					? (18 - 98)		
- PAK-2 rings							
- PAK-3 rings							
- PAK-4 rings							
- PAK-5 rings							
- koolwaterstoffen (IR)							
- BTEX (mg/l):			45 (?)				
• benzeen					? (96 - 99)		geen risico
• toluen							geen risico
• ethylbenzeen					? (82)		geen risico
• xyleen					? (66)		geen risico
- cyanide-totaal							geen risico
- cyanide-vrij							
- fenolen (mg/l)			4,5 (?)				
- zware metalen							geen risico
- gechloreerde organische verbindingen							
- ammonia							
- CZV					100 (80)		
- DOC					50 (80)		
<i>biologische monitoring reinigingsproces</i>							
- kooldioxideproductie	-		+		+ (biovent air)	+	
- zuurstofconsumptie	-		+		+		
- bacterietellingen totaal	-		-		-	+	
- bacterietellingen specifiek	-		-		-		
- enzymactiviteitsbepalingen	-		-		-		
- afbraakproducten	+		-		-		
- biodegradatietests	+		-		-		
- bacterietoxiciteit	+		+	(98)	-		
- methaanvorming	-		-		-	+	
<i>uitloogbaarheid verontreiniging</i>					+ 80		

BIJLAGE F

BIOLOGISCHE GRONDWATERREINIGING

Biologische grondwaterreiniging

	Tauw [1995]	Gromicko en Irwin [1977]	Rayan et al. [1997a]	Rayan et al. [1997b]	Leahy et al. [1977]	Pergrin et al. [1995]
<i>schaal saneringsproces</i> (commercieel, demo, pilot, lab)	p	l/p	p/d	d	p	p
<i>reactortype</i> - fixed bed - fluid bed - actief slib	+ - -	+ (actief kool) + (actief kool) -	- + (actief kool) -	+ (actief kool) - -	+ (actief kool) + (actief kool) -	+ -
<i>procescondities</i> - temperatuur - hydraulische belasting - aëroob - anaëroob - slibconcentratie - hydraulische verblijftijd	+ -	+ - enkele uren	+ - 5 - 50 g VSS/ 17 minuten	+ -	+ - -	+ -
<i>fysisch/chemische voorbehandeling</i> - olie/waterscheiding - flocculatie - licht/UV - Fentons reagens - ozon - overig, nl	+ 			+ 	+ KMnO ₄ toevoeging	
<i>fysisch/chemische nabehandeling</i> - licht/UV - Fentons reagens - ozon - overig, nl						
<i>stimuleringsmaatregelen</i> - toevoeging elektronenacceptoren (H ₂ O ₂ , nitraat, Fentons reagens, ozon) - toevoeging nutriënten (N, P) - pH-correctie - geforceerde beluchting - toevoeging specifieke micro-organismen	- + - + -	- + - + -			+ +	
<i>macroparameters grondwater</i> - zuurstof - redoxpotentiaal - pH - geleidbaarheid						

	Tauw [1995]	Gromicko en Irwin [1977]	Rayan et al. [1997a]	Rayan et al. [1997b]	Leahy et al. [1977]	Pergrin et al. [1995]
<ul style="list-style-type: none"> - nitraat - ijzer(II) - methaan/ethaan/(etheen) - sulfaat - sulfide - chloride 			> 100 ppm			
<i>aanvangsconcentraties componenten grondwater (µg/l)</i> (tussen haakjes verwijderingsrendement) <ul style="list-style-type: none"> - PAK-totaal - PAK-2 rings - PAK-3 rings - PAK-4 rings - PAK-5 rings - PAK-6 rings - BTEX-totaal - benzeen - toluen - ethylbenzeen - xyleen - cyanide-totaal - cyanide-vrij - fenolen - overig, nl - zware metalen - gechloreerde organische verbindingen - ammonia - CZV - DOC 		circa 4.000 (77 - 97) circa 12.000 (99) circa 10.000 (99)	6.890 (99) 3.360 (99) 2.847 (99) 553 (95) 101 (89) 33 (81) 500 (99) 67 (99)		5.136 (90) 390 - 2.730 (> 98)	? (85) ? (99) ? (laag)
<i>monitoring biotoxiciteit grondwater</i>						+

BIJLAGE G

**AFBREEKBAARHEIDSTESTS MET GROND AFKOMSTIG VAN
VOORMALIGE GASFABRIEKSTERREINEN OUDE PEKELA
EN CIBOGA - BATCHPROEVEN BIOCLEAR**

INHOUD

Hoofdstuk	1	INLEIDING
Hoofdstuk	2	UITVOERING
	2.1	Monsters
	2.2	Beginanalyses
	2.3	Biodegradatietests in batchincubaties
Hoofdstuk	3	RESULTATEN
	3.1	Beginanalyses
	3.2	Nutriëntenberekening
	3.3	Resultaten batchproeven
	3.3.1	Inleiding
	3.3.2	Resultaten aërobe batches met cocktails
	3.3.3	Resultaten gestimuleerde aërobe afbraak van cyanide
	3.3.4	Resultaten anaërobe batches
	3.3.5	Resultaten voorbehandeling met Fentons reagens
	3.3.6	Resumé
Hoofdstuk	4	CONCLUSIES
Bijlage	G-1	KORTE BESCHRIJVING VAN DE GEBRUIKTE ANALYSEMETHODEN
Bijlage	G-2	ANALYSEGEDEEVENS

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

In het kader van de NOBIS-definitiestudie 'Biotechnologische sanering voormalige gasfabrieksterreinen' is een onderzoek uitgevoerd naar de mogelijkheid tot in en ex situ biorestauratie van verontreinigde grond afkomstig uit een kern- en een randgebied van twee voormalige gasfabrieksterreinen. Het onderzoek is uitgevoerd met grondmonsters afkomstig van de volgende locaties:

- Oude Pekela, kerngebied (P200), (VAK 1);
- Oude Pekela, randgebied (P50), (VAK 2);
- CIBOGA, kerngebied (P56);
- CIBOGA, randgebied, (P59).

De biologische afbraak van de afzonderlijke verontreinigingen, die op de gasfabrieksterreinen voorkomen, is in de literatuur uitgebreid beschreven (zie tabel G1). Vragen die echter op basis van de literatuur niet voldoende kunnen worden beantwoord, zijn:

- Wat is de afbreekbaarheid van complexe cocktails van gasfabrieksterreinverontreinigingen onder aërobe en anaërobe condities?
- Kan afbraak van cyanide worden gestimuleerd door het creëren van stikstoflimitatie, zodat cyanide als stikstofbron wordt gebruikt?
- Kan de afbraak van de verontreiniging worden verbeterd door de verontreinigde grond eerst chemisch voor te kraken met een sterke oxidator?

Tabel G1. Biologische afbreekbaarheid van gasfabrieksterreinverontreinigingen.

	aëroob	anaëroob
BTEX	++	+
naftaleen	++	+
PAK	+	-/?
minerale olie	++	-/?
fenolen	++	+
heterocyclische NSO-verbindingen	+	+
cyanide-vrij	+	+
cyanide-complex	-	-

Het met behulp van batchproeven uitgevoerde biorestauratie-onderzoek had derhalve als doel:

- onderzoeken en stimuleren van biologische afbraak van cocktails van verontreinigingen in grondmonsters, afkomstig uit het kern- en randgebied van de beide locaties onder aërobe en anaërobe condities;
- vaststellen van de aanwezigheid en ontwikkeling van specifieke aërobe minerale olie-, PAK- en cyanide-afbrekende micro-organismen in de grondmonsters;
- onderzoeken of koolstofbrondosering en het aanleggen van stikstoflimitatie een positief effect heeft op de afbraak van cyaniden;
- vaststellen van het effect van chemisch voorkraken van de verontreinigingen door middel van Fentons reagens op de biologische afbreekbaarheid van de verontreinigingen.

HOOFDSTUK 2

UITVOERING

2.1 Monsters

Op 6 en 24 oktober 1997 zijn de grondmonsters van respectievelijk de locatie in Oude Pekela en de CIBOGA-locatie opgeleverd. Alle monsters zijn direct na ontvangst tot aan gebruik koel (10 °C) en in het donker opgeslagen. De monsters voor de anaërobe proeven zijn bovendien opgeslagen onder water om de anaërobe condities te handhaven.

Een overzicht van de ontvangen monsters is weergegeven in tabel G2.

Tabel G2. Overzicht van ontvangen grondmonsters.

monsteromschrijving	aanleverdatum	monsterhoeveelheid
Oude Pekela, kerngebied, P200, vak 1	6-10-97	circa 10 l
Oude Pekela, randgebied, P50, vak 2	6-10-97	circa 10 l
CIBOGA, kerngebied, P56	24-10-97	circa 15 kg
CIBOGA, randgebied, P59	24-10-97	circa 15 kg

Van alle grondmonsters zijn afzonderlijke mengmonsters bereid, die vervolgens zijn gebruikt voor uitvoering van beginanalyses en slurrybatchproeven.

2.2 Beginanalyses

Grondmonsters

Gehomogeniseerde mengmonsters zijn geanalyseerd op het droge stof- en organisch stofpercentage, pH(H₂O), Kjeldahl-N, nitraat-N, ammonium-N en ortho-fosfaat.

Van de mengmonsters zijn slurries gemaakt, die zijn geanalyseerd op: PAK (10 van VROM); minerale olie (C₁₀ - C₄₀), minerale olie vluchtig, BTEX, CN-totaal, CN-vrij, CN-thiocynaat en fenolen. Een beschrijving van deze analysemethoden is opgenomen in bijlage G-1.

2.3 Biodegradatietests in batchincubatie

In eerste instantie zijn negen aërobe slurrybatchproeven uitgevoerd met grond afkomstig van de locaties Oude Pekela en CIBOGA, zoals is weergegeven in tabel G3. In vervolg hierop (fase 2) zijn twee aërobe slurrybatchproeven ingezet, met grond van de locaties Oude Pekela en CIBOGA, waarbij het effect van het voorkraken van de verontreinigingen door middel van Fentons reagens (H₂O₂ en FeSO₄) is onderzocht. Tot slot zijn proeven onder anaërobe condities ingezet met grond van de locatie CIBOGA (fase 3).

Fase 1 (aëroob)

Van de gehomogeniseerde grondmonsters zijn door toevoeging van leidingwater grondslurries met circa 40 % droge stof bereid, die gedurende 12 tot 22 weken geïncubeerd zijn in afgesloten batches bij 20 °C. De batchincubaties zijn afgeschermd voor licht (door gebruik te maken van bruin glas of de flessen met aluminiumfolie te omwikkelen). Lichtinval kan fotochemisch verval van metaalcyanidecomplexen veroorzaken, waarbij blauwzuurgas (HCN) ontstaat.

Twee batchincubaties (zie tabel G3; batch 1 en 5) zijn ingezet zonder optimalisatie. Hierbij vindt geen pH-bijstelling plaats en worden geen extra anorganische nutriënten toegevoegd om de biologische processen te stimuleren.

Aan vier batchincubaties (zie tabel G3; batch 2, 6, 7 en 8) zijn extra anorganische nutriënten toegevoegd in de vorm van NaNO_3 als stikstofbron (N) en een mengsel van KH_2PO_4 en Na_2HPO_4 als fosfaatbron (P). Het fosfaatmengsel heeft een pH-bufferende werking. De toegevoegde hoeveelheid nutriënten is gebaseerd op het koolstofgehalte (afkomstig van de verontreinigingen) zoals bepaald in de beginanalyse. Bij de berekening is een verhouding C:N:P van 250:10:5 (w/w) gebruikt. Tevens is bij deze incubaties de pH op circa 7 gehouden, door loog- (NaOH) of zuur- (HCl)dosering. Complexe cyanide $\text{Fe}(\text{CN})_6$ is tussen pH 4 en 8 en in afwezigheid van licht zeer stabiel.

In één batchincubatie (zie tabel G3; batch 3) zijn N-gelimiteerde omstandigheden gecreëerd om te onderzoeken of de cyanidestikstof kan worden gebruikt als stikstofbron door de aanwezige bacteriën. De pH is hier op pH 7 gehouden en de nutriëntenverhouding is geoptimaliseerd. De gebruikte verhouding C:N:P is 250:10:5. Om hieraan te voldoen is extra koolstof, in de vorm van het gemakkelijk afbreekbare glucose, en fosfaat toegevoegd.

Tevens zijn twee steriele controlebatches ingezet, met geoptimaliseerde pH, ter controle voor het mogelijk optreden van abiotische verliezen.

Fase 2 (na chemisch voorkraken)

In de tweede fase is aan twee geoptimaliseerde batches (zie tabel G3; batch 10 en 11) (pH 7; nutriëntendosering) Fentons reagens toegevoegd, een sterke oxidator bestaande uit H_2O_2 en FeSO_4 , die reactieve hydroxylradicalen vormt. Vervolgens is opnieuw Fentons reagens gedoseerd in een tienmaal hogere concentratie, waarna het effect op de afbraak van de verontreinigingen en het toxisch effect op de bacteriepopulatie is onderzocht.

Fase 3 (anaëroob)

Tot slot zijn drie anaërobe batches ingezet met grond van CIBOGA (kern) met en zonder nitraat als additionele elektronenacceptor, alsmede een steriele controle (zie tabel G3).

In tabel G3 is samengevat welke condities in de verschillende batches zijn aangelegd.

Bij volledige aërobe biologische afbraak (mineralisatie) wordt de verontreiniging omgezet in kool-dioxide (CO_2), water, ammonium (afkomstig van afbraak van cyanide) en biomassa. Tijdens de aërobe incubaties is de CO_2 -productie gemeten, met uitzondering van de abiotische batches. Na respectievelijk 3, 6, 12 en 22 weken incubatie zijn de batches geanalyseerd op het gehalte aan PAK, cyanide-totaal en cyanide-vrij en minerale olie om de afbraak van deze verontreinigingen te volgen ten opzichte van de abiotische batches.

Tegelijkertijd is van een aantal batches (zie tabel G3; batch 1, 2, 5, 6, 7, 8) de hoeveelheid specifiek minerale olie-, PAK- en cyanide-afbrekende bacteriën bepaald om na te gaan of de condities gunstig zijn voor de aanwezige biomassapopulatie (toename aantal specifieke bacteriën) dan wel ongunstig of toxisch zijn (geen toename of afname van aantal).

Na 6 en 12 weken zijn indicatieve toxiciteitstests uitgevoerd met de ECHA-test. Hierbij wordt een verdunningsreeks van de slurry gemaakt, die op een strip met speciale testbacteriën wordt gebracht en vervolgens 24 uur wordt geïncubeerd bij 37 °C.

De pH is tussentijds gemeten en zo nodig bijgesteld. De anaërobe batches zijn alleen geanalyseerd op de verontreiniging na 6 en 12 weken.

Tabel G3. Overzicht van batchincubaties.

batchnummer	batch-code	grond-soort ¹⁾	omschrijving
<i>fase 1 (aëroob)</i>			
batch 1	1Z	OP,k	geen pH-bijstelling; geen extra nutriëntendosering
batch 2	1S	OP,k	pH-optimalisatie; extra nutriëntendosering
batch 3	1C	OP,k	pH-optimalisatie; extra koolstof- en fosfaatdosering; N-limitatie
batch 4	1ST	OP,k	pH-optimalisatie; abiotische controle
batch 5	2Z	OP,r	geen pH-bijstelling; geen extra nutriëntendosering
batch 6	2S	OP,r	pH-optimalisatie; extra nutriëntendosering
batch 7	5S	CI,k	pH-optimalisatie; extra nutriëntendosering
batch 8	6S	CI,r	pH-optimalisatie; extra nutriëntendosering
batch 9	6ST	CI,r	pH-optimalisatie; abiotische controle
<i>fase 2 (Fentons reagens, aëroob)</i>			
batch 10	2FR	OP,r	pH-optimalisatie; extra nutriëntendosering; dosering Fentons reagens
batch 11	5FR	CI,k	pH-optimalisatie; extra nutriëntendosering; dosering Fentons reagens
<i>fase 3 (anaëroob)</i>			
batch 12	5Z	CI,k	anaëroob
batch 13	5N	CI,k	anaëroob; nitraatdosering
batch 14	5ST	CI,k	anaëroob; abiotische controle

¹⁾ OP,k: Oude Pekela, kerngebied; OP,r: Oude Pekela, randgebied; CI,k: CIBOGA, kerngebied; CI,r: CIBOGA, randgebied.

HOOFDSTUK 3

RESULTATEN

3.1 Beginanalyses

De resultaten van de beginanalyses zijn weergegeven in tabel G4.

Tabel G4. Resultaten van de beginanalyses.

	Oude Pekela, kern	Oude Pekela, rand	CIBOGA, kern	CIBOGA, rand
<i>fysisch/chemische parameters</i>				
droge stofpercentage (%)	71,0	84,8	87,4	84,2
organische stofpercentage (%) ¹⁾	27	8,7	1,1	1,7
Kjeldahl-N (mg/kg ds)	-	-	296	534
ammonium-N (mg/kg ds)	78	22	20	5,1
nitraat-N (mg/kg ds)	< 5,0	18	< 5,0	8,9
o-fosfaat (mg/kg ds)	< 5,0	16	< 5,0	6,7
<i>verontreinigingen</i>				
PAK (mg/kg ds)	460	150	34	13
minerale olie vluchtig (mg/kg ds)	< 10	< 10	< 10	< 10
minerale olie (mg/kg ds)	1.500	330	140	52
fractie C ₁₀ - C ₁₄ (%)	< 5	< 5	< 5	10
fractie C ₁₄ - C ₂₀ (%)	20	30	30	35
fractie C ₂₀ - C ₂₆ (%)	30	35	35	30
fractie C ₂₆ - C ₃₄ (%)	35	25	25	20
fractie C ₃₄ - C ₄₀ (%)	10	5	5	< 5
CN-totaal (mg/kg ds)	8.400	1.500	310	64
CN-vrij (mg/kg ds)	130	10	2,5	< 1,0
CN-thiocyanaat (mg/kg ds)	730	61	21	< 0,50
fenolen (mg/kg ds)	4,4	0,44	0,94	0,29
BTEX (mg/kg ds)	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
<i>bacterietellingen</i>				
MPN-totaal ²⁾	3,2·10 ⁵	1,7·10 ⁸	2,6·10 ³	2,9·10 ⁷
MPN-minerale olie ²⁾	8,7·10 ³	4,0·10 ⁶	< 2,6·10 ¹	6,5·10 ⁵
MPN-cyanide + N ²⁾	< 3,2·10 ²	< 2,7·10 ¹	< 2,6·10 ¹	3,6·10 ²
MPN-cyanide + C ²⁾	< 3,2·10 ¹	3,9·10 ³	< 2,6·10 ¹	4,3·10 ³
MPN-PAK ²⁾	8,7·10 ³	1,3·10 ⁶	< 2,6·10 ²	4,3·10 ⁵

¹⁾ percentage van het droge stofgehalte bepaald met de gloeiverliesmethode

²⁾ aantal aërobe specifieke bacteriën per gram droge stof

In alle vier de mengmonsters zijn de BTEX-concentraties beneden de detectielimiet. In het verdere onderzoek zijn daarom geen analyses op BTEX uitgevoerd.

3.2 Nutriëntenberekening

Voor significante aërobe afbraak van minerale olie en PAK is de aanwezigheid van voldoende zuurstof en anorganische nutriënten (N, P) vereist.

Bij de dosering van de nutriënten is een verhouding C:N:P van 250:10:5 gebruikt, waarbij de C (koolstof) volledig afkomstig is van de verontreinigingen.

Organisch gebonden stikstof moet eerst worden gemineraliseerd tot een voor de bacteriën beschikbare stikstofbron als ammonium en nitraat. Biodegradatie van organisch gebonden stikstof in de bodem is een langzaam proces, zodat voor een snelle mineralisatie van de verontreiniging

een voor de bacteriën gemakkelijk beschikbare stikstofbron (nitraat of ammonium) aanwezig moet zijn. Stikstof in de vorm van cyanide is eveneens moeilijk benutbaar voor de meeste bacteriën.

Op basis van de analysegegevens in tabel 4 is de benodigde en de aanwezige hoeveelheid C, N en P berekend (zie tabel G5).

Tabel G5. Benodigde (op basis van de aanwezige koolstof uit minerale olie, PAK en cyanide) aanwezige en toe te voegen hoeveelheid nutriënten.

	grondsoort					
	Oude kern	Pekela, rand	Oude kern	Pekela, rand	CIBOGA, kern	CIBOGA, rand
koolstofbron:						
- als minerale olie (g C/ton grond)	905	238	104	37		
- PAK (g C/ton grond)	310	121	28	10		
- als CN totaal-C (g C/ton grond)	2.755	588	125	25		
totaal aanwezig (g C/ton grond)	3.970	947	257	72		
stikstofbron:						
- benodigde hoeveelheid stikstof (g N/ton grond)	162	39	11	3		
- aanwezige hoeveelheid stikstof:						
• biologisch beschikbaar (g N/ton grond)	55	34	18	16		
• organisch gebonden (g N/ton grond)	n.d.	n.d.	241	445		
• als CN totaal-N (g N/ton grond)	3.200	685	146	29		
- toe te voegen (g N/ton grond)	107	5	0	0		
fosfaatbron:						
- benodigde hoeveelheid fosfaat (g P/ton grond)	81	19	5	2		
- hoeveelheid fosfaat (g P/ton grond)	n.d.	14	n.d.	6		
- toe te voegen (g P/ton grond)	81	5	5	0		

n.d. niet detecteerbaar

In de grond afkomstig van de locatie Oude Pekela, met name in het kerngebied, is een tekort aan direct beschikbare nutriënten aanwezig om alle verontreiniging biologisch te kunnen afbreken. In de CIBOGA-grond zijn, afgezien van een klein fosfaattekort in het kerngebied, geen nutriëntenlimitaties.

3.3 Resultaten batchproeven

3.3.1 Inleiding

De resultaten van de batchproeven worden hier achtereenvolgens besproken. De mineralisatie-activiteit in de batches is weergegeven als in CO₂ omgezette organische koolstof, aangeduid als CO₂-C. De hoeveelheid in de tijd gevormde CO₂-C (cumulatieve CO₂-C-productie) in de batch-incubaties en het verloop van de verontreinigingsconcentraties in de batches zijn in grafiekvorm weergegeven (zie fig. G1 t/m G18). Voor de minerale olie- en PAK-grafieken is een statistische benadering gebruikt, waarmee sterk afwijkende analyses worden verwaarloosd.

3.3.2 Resultaten aërobe batches met cocktails

Oude Pekela, kerngebied; geen pH-optimalisatie; geen extra nutriënten (batch 1Z)

De cyanide-totaalconcentratie daalt vrijwel lineair in de tijd met een snelheid van 100 mg/(kg ds.dag) en is aan het eind van de incubatie volledig verwijderd. Direct na het inzetten heeft de slurry een pH van 1,9. Tijdens de verdere incubatie bedraagt de pH circa 1,5. Cyanide is stabiel bij pH-waarden van 4 tot 8. De daling in cyanideconcentratie kan voor een belangrijk deel worden toegeschreven aan het chemisch uiteenvallen van cyaniden, vanwege de lage pH. In de abiotische controlebatch is dit verschijnsel niet waargenomen, omdat hierin de pH op 7 wordt gehandhaafd.

De PAK-concentratie stijgt zeer licht, wat kan worden veroorzaakt door een verbeterd extractie-rendement als gevolg van de intensieve menging tijdens de incubatie.

Gedurende de incubatieperiode is de minerale olieconcentratie afgenomen van 1500 naar 880 mg/kg ds, met een gemiddelde afbraaksnelheid van 7 mg/(kg ds.dag). In de abiotische controlebatch treedt geen afname in de minerale olieconcentratie op. De CO₂-productie, die het gevolg is van mineralisatie van de verontreiniging (of natuurlijke organische stof), komt pas na 8 weken op gang. De cyanide-totaalconcentratie is dan beneden 3000 mg/kg ds gedaald. De cumulatieve CO₂-C-productie en dus de totale mineralisatie-activiteit tijdens de incubatieperiode is laag en bedraagt 990 (duplo 300) mg CO₂-C/kg ds.

Oude Pekela, kerngebied; pH-optimalisatie; extra nutriënten (batch 1S)

In deze batchincubatie is de pH rond 7 gehouden. Hierdoor zijn de omstandigheden voor de meeste bacteriën optimaler dan in de '1Z-batch', met een pH van circa 1,5. De stijging in minerale olieconcentratie, van 1500 naar 3300 mg/kg ds, kan het gevolg zijn van het beter beschikbaar komen van de olieverontreiniging tijdens de batchincubatie. In de abiotische controlebatch blijft de minerale olieconcentratie constant. Uit de minerale olie-analyses valt op te maken dat er tijdens de incubatie een verschuiving plaatsvindt van de C₁₄ tot C₂₀-fractie naar de C₂₀ tot C₂₆-fractie.

De PAK-concentratie neemt gedurende de incubatie eveneens toe van 340 naar 1300 mg/kg ds, wat een iets grotere stijging is dan in de abiotische controlebatch (van 340 naar 970 mg/kg ds). De cyanide-totaalconcentratie daalt evenveel als in de abiotische controlebatch (van 8400 naar 6300 mg/kg ds). Het optreden van biologische afbraak van cyanidekan dus niet worden aangetoond.

De mineralisatie komt na 2 weken op gang en resulteert in een cumulatieve CO₂-C-productie van 1600 (duplo 2200) mg CO₂-C/kg ds. Omdat er geen minerale olie wordt afgebroken, is de geproduceerde CO₂ waarschijnlijk afkomstig van de mineralisatie van aan de bodem gebonden organisch materiaal. De aanwezige bacteriepopulatie heeft onder deze omstandigheden een adaptatieperiode van circa 2 weken nodig.

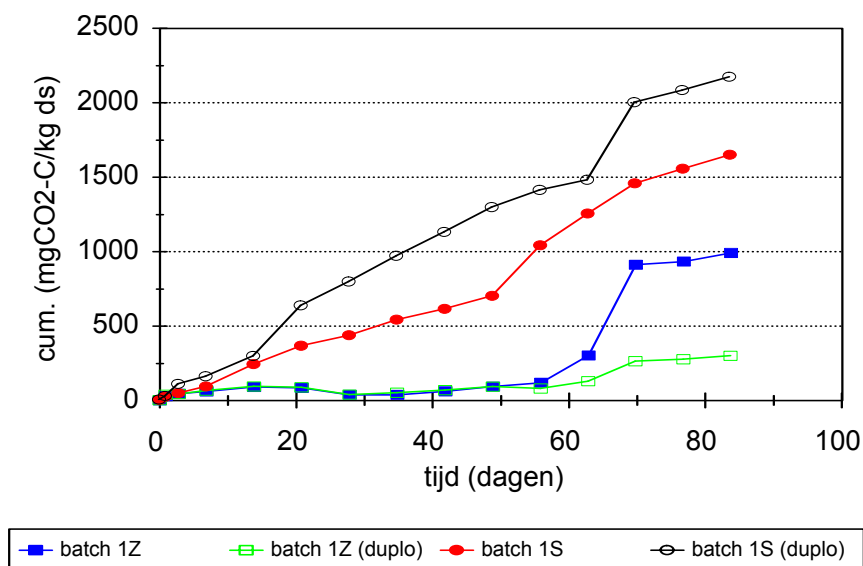


Fig. G1. Cumulatieve CO₂-C-productie in niet-gestimuleerde (1Z) en gestimuleerde (1S) batch (Oude Pekela, kerngebied).

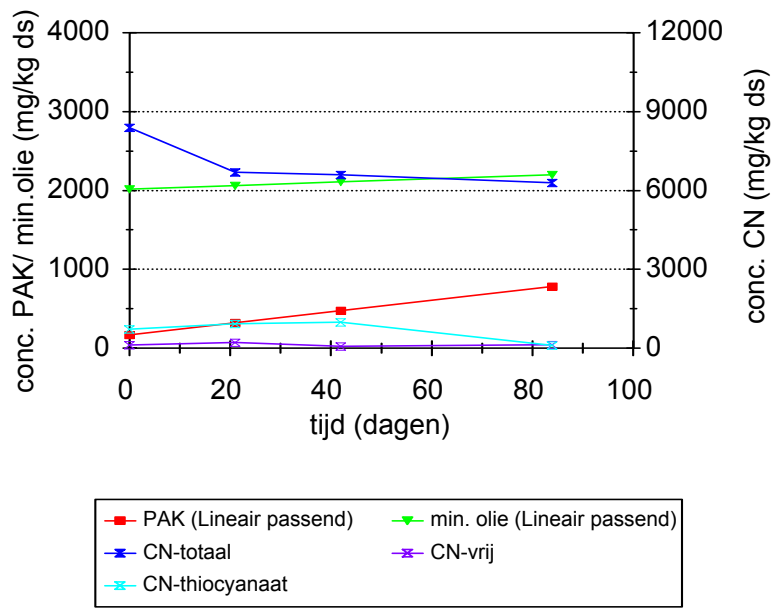


Fig. G2. Verloop van verontreinigingsconcentraties in steriele (1ST) controlebatch (Oude Pekela, kerngebied).

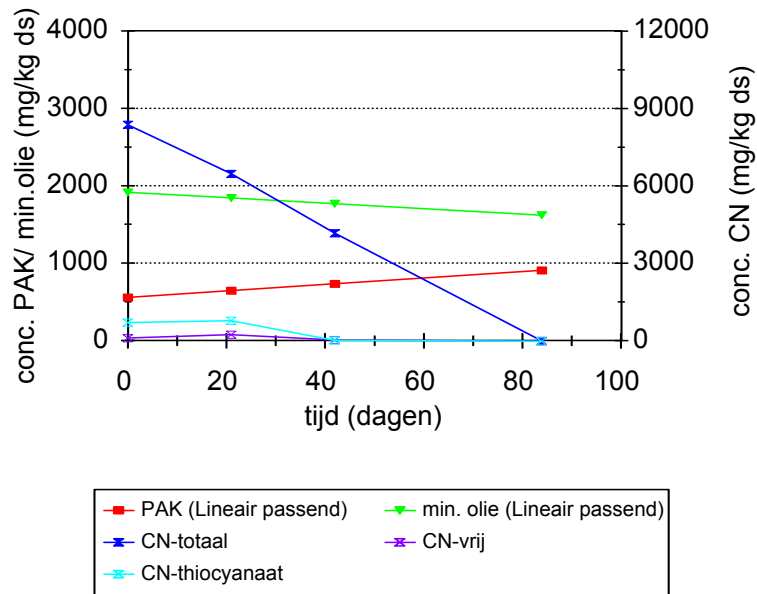


Fig. G3. Verloop van verontreinigingsconcentraties in niet-gestimuleerde (1Z) batch (Oude Pekela, kerngebied).

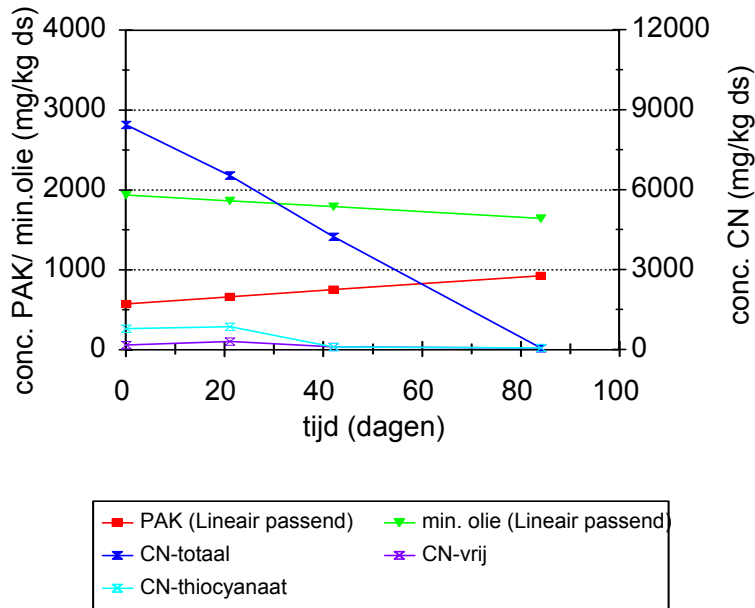


Fig. G4. Verloop van verontreinigingsconcentraties in gestimuleerde (1S) batch (Oude Pekela, kerngebied).

Tijdens de batchincubatie is het aantal PAK-afbrekende bacteriën met een factor 1000 toegenomen. Toch is er geen afname in de PAK-concentratie waarneembaar. Het aantal minerale olie-afbrekende bacteriën neemt slechts met een factor 10 toe en blijft aan de lage kant. Het aantal cyanide-afbrekende bacteriën is moeilijk te bepalen en geeft een grote spreiding in de resultaten. Uit de toxiciteitstests met de ECHA-test volgt na 6 en 12 weken dat een tienmaal verdund vloeistofmonster uit de slurry nog toxisch is voor de testbacteriën

Oude Pekela, randgebied; geen pH-optimalisatie; geen extra nutriënten (batch 2Z)

De minerale olieconcentratie neemt enigszins af (van 330 naar 230 mg/kg ds). De cyanide-totaalconcentratie daalt bij een pH van circa 2,7 iets van 1500 naar 1100 mg/kg ds. Dit is niet in overeenstemming met batch 1Z, waarbij vanwege de lage pH van circa 1,5 het cyanide instabiel is en vrijwel volledig verdwijnt. De daling in cyanideconcentratie treedt ook op in de abiotische referentiebatch. De PAK-concentratie verandert niet gedurende de incubatieperiode.

De mineralisatie-activiteit is vrij laag en neemt na 8 weken iets toe. De cumulatieve CO₂-C-productie bedraagt 820 (duplo 670) mg CO₂-C/kg ds en is vergelijkbaar met die in de batch met grond afkomstig uit het kerngebied van de locatie Oude Pekela. Deze mineralisatie-activiteit kan als achtergrondactiviteit worden beschouwd.

Oude Pekela, randgebied; pH-optimalisatie; extra nutriënten (batch 2S)

Net als bij de vorige batch (2Z) neemt ook hier de minerale olieconcentratie enigszins af (van 330 naar 210 mg/l). De afbraaksnelheid bedraagt 1,4 mg minerale olie/(dag.kg ds), hetgeen verwaarloosbaar klein is.

De cyanide-totaalconcentratie en de cyanide-vrijconcentratie zijn aan het eind van de incubatie tot beneden de detectielimiet gedaald, hetgeen mogelijk wijst op biologische afbraak van cyanide. De mineralisatie-activiteit is vrij laag (wel tweemaal zo hoog als in batch 2Z) en neemt vanaf circa 4 weken iets toe. De aantallen specifieke bacteriën, die in staat zijn minerale olie en PAK af te breken, blijven gedurende de incubatie constant. In de toxiciteitstests na 6 en 12 weken blijkt een tienmaal verdund vloeistofmonster uit de slurry toxisch voor de testbacteriën.

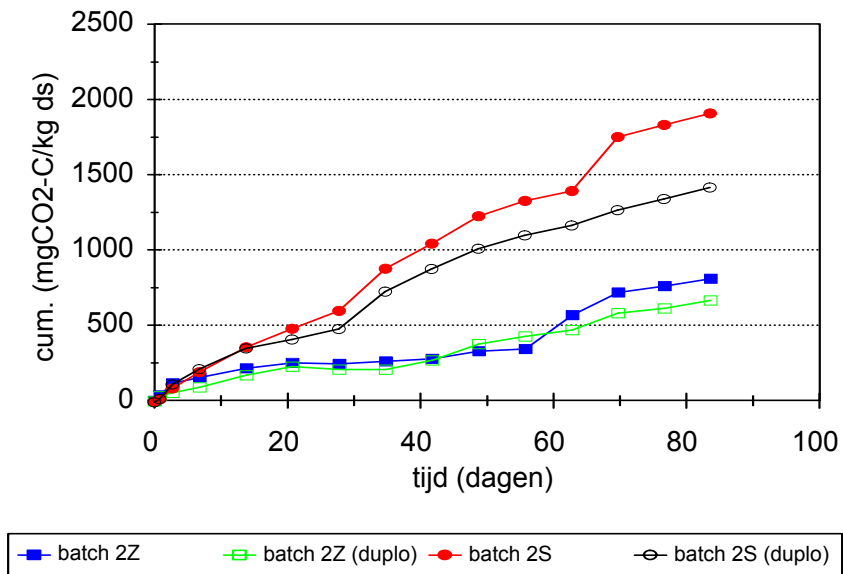


Fig. G5. Cumulatieve CO₂-C-productie in niet-gestimuleerde (2Z) en gestimuleerde (2S) batch (Oude Pekela, randgebied).

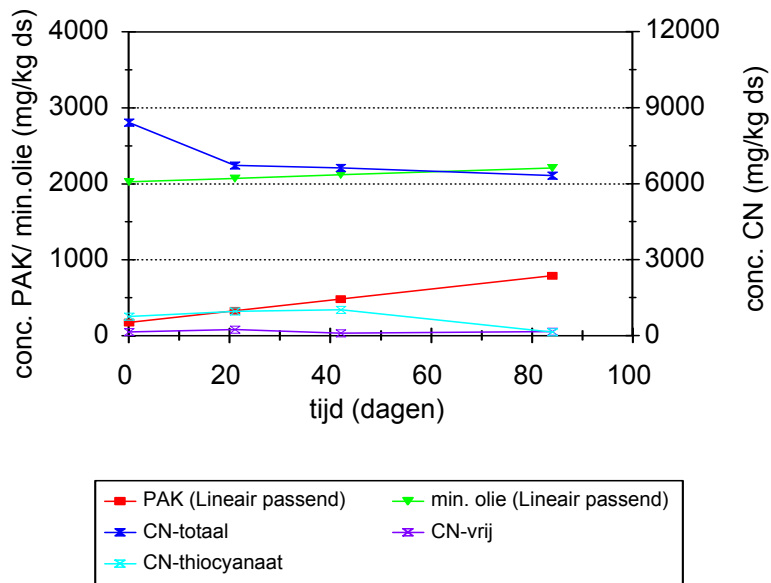


Fig. G6. Verloop van verontreinigingconcentraties in niet-gestimuleerde (2Z) batch (Oude Pekela, randgebied)

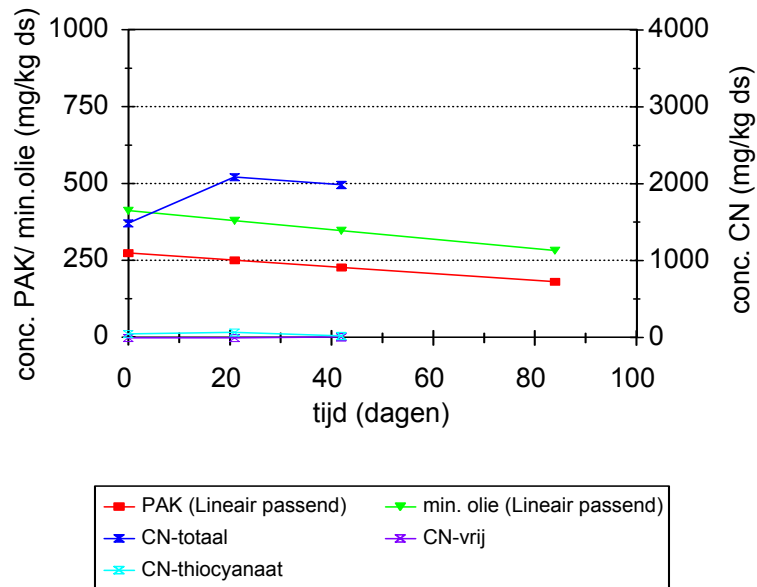


Fig. G7. Verloop van verontreinigingconcentraties in gestimuleerde (2S) batch (Oude Pekela, randgebied).

CIBOGA, kerngebied; pH-optimalisatie; extra nutriënten (batch 5S)

De gehalten aan verontreiniging in deze batch zijn laag en blijven constant. Vanaf circa 9 weken neemt de mineralisatie-activiteit iets toe, maar blijft laag. De aantallen specifieke minerale olien en PAK-afbrekende bacteriën nemen tijdens de incubatieperiode toe. Bij de aanvang van de incubatie is het aantal extreem laag. Aan het eind van de incubatie is het aantal nog vrij laag, maar wel een factor 10.000 toegenomen. In de toxiciteitstests na 6 en 12 weken is een tienmaal verdund vloeistofmonster uit de slurry toxic voor de testbacteriën. Na 6 weken is geen enkele verdunning noch de onverdunde slurry toxic voor de testbacteriën.

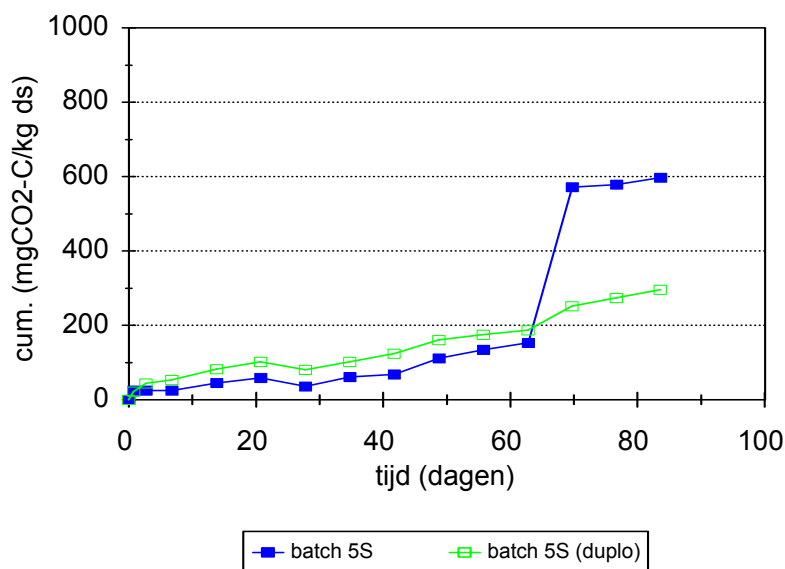


Fig. G8. Cumulatieve CO₂-C-productie in gestimuleerde (5S) batch (CIBOGA, kerngebied).

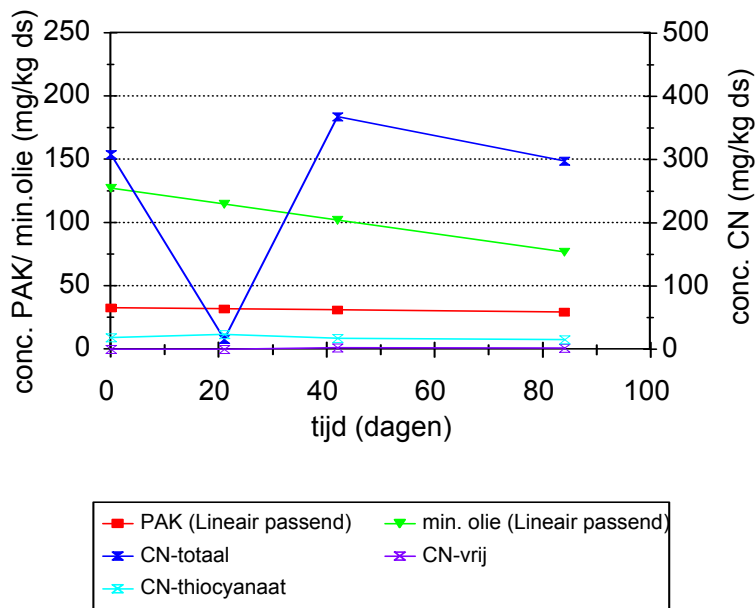


Fig. G9. Verloop van verontreinigingconcentraties in gestimuleerde (5S) batch (CIBOGA, kerngebied).

CIBOGA, randgebied; pH-optimalisatie; extra nutriënten (batch 6S)

De verontreinigingniveaus zijn vrij laag en veranderen nauwelijks tijdens de incubaties, hetgeen eveneens het geval is in de abiotische controlebatch. Ook in deze incubatie blijft de mineralisatie-activiteit, ondanks een kleine toename na 9 weken incuberen, vrij laag. Het aantal specifieke bacteriën blijft gedurende de incubatie gelijk. In de toxiciteitstests na 6 en 12 weken is de onverdunde vloeistof uit de slurry niet toxisch voor de testbacteriën.

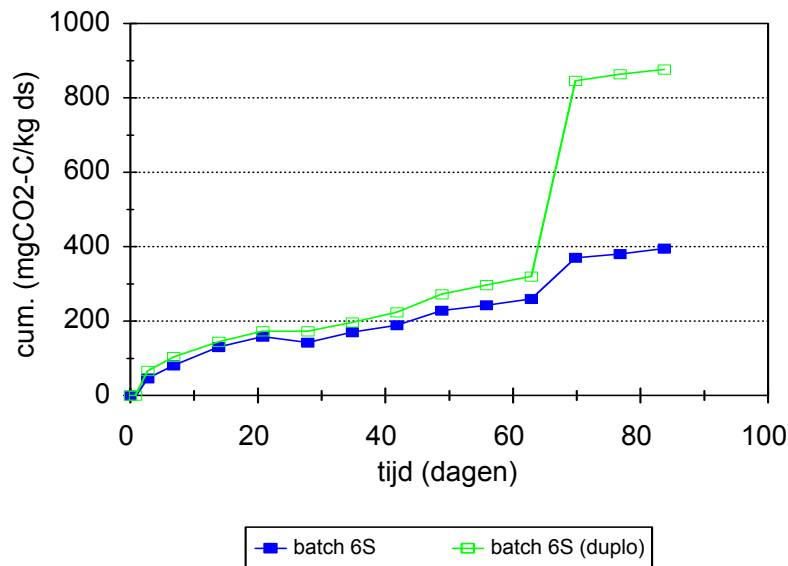


Fig. G10. Cumulatieve CO₂-C-productie in gestimuleerde (6S) batch (CIBOGA, randgebied).

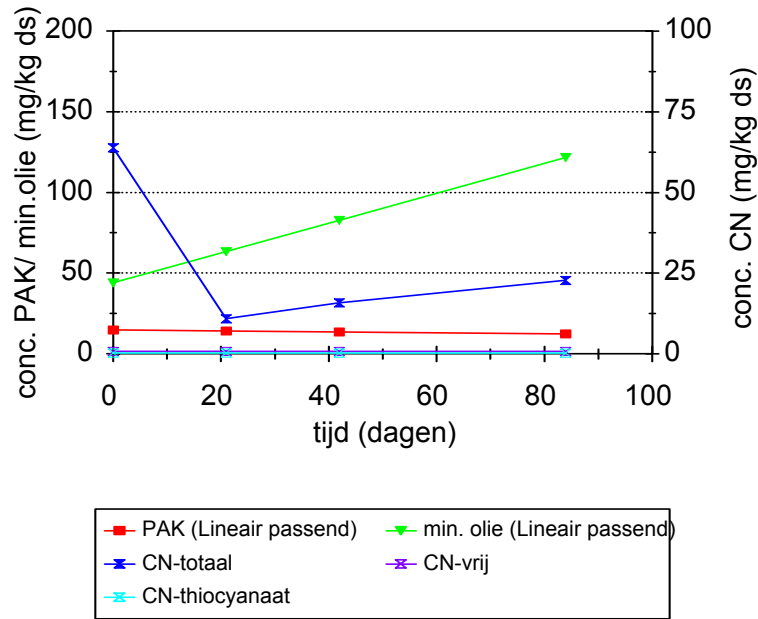


Fig. G11. Verloop van verontreinigingconcentraties in gestimuleerde (6S) batch (CIBOGA, randgebied).

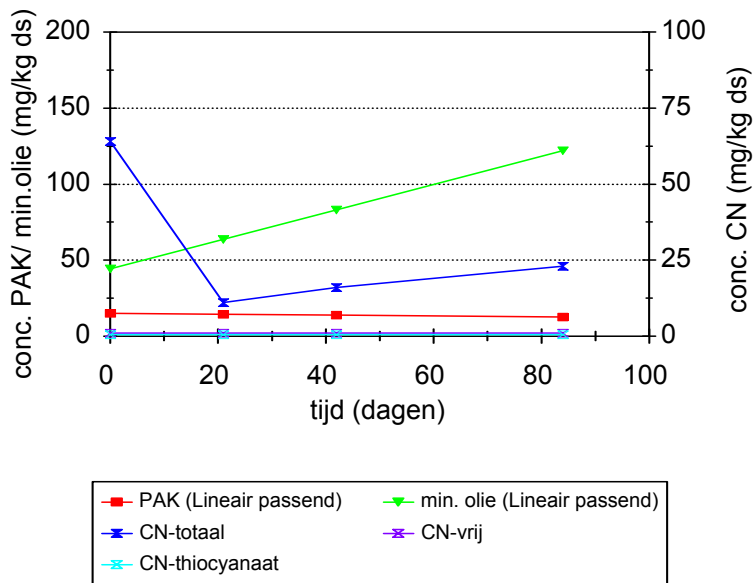


Fig. G12. Verloop van verontreinigingconcentraties in steriele (6ST) controlebatch (CIBOGA, randgebied).

3.3.3 Resultaten gestimuleerde aërobe afbraak van cyanide

Oude Pekela, kerngebied; pH-optimalisatie; extra nutriënten; N-limitatie (batch 1C)

De incubatie vertoont een adaptatieperiode van circa 2 weken. Hierna treedt een enorme CO₂-productie op ten gevolge van de extra toegevoegde koolstofbron (in de vorm van glucose). Wanneer de mineralisatie-activiteit afneemt, is opnieuw glucose toegevoegd (na 7 en 14 weken). De PAK-, cyanide- en minerale olieconcentraties blijven gedurende de incubatie gelijk. De mineralisatie-activiteit is dus alleen het gevolg van mineralisatie van het voor bacteriën gemakkelijk te consumeren glucose. De aanwezige biomassa blijkt niet aantoonbaar in staat onder deze omstandigheden cyanide als stikstofbron te gebruiken voor afbraak en groei.

Na 22 weken is een tienmaal verdund vloeistofmonster uit de slurry toxisch voor de testbacteriën in de ECHA-test.

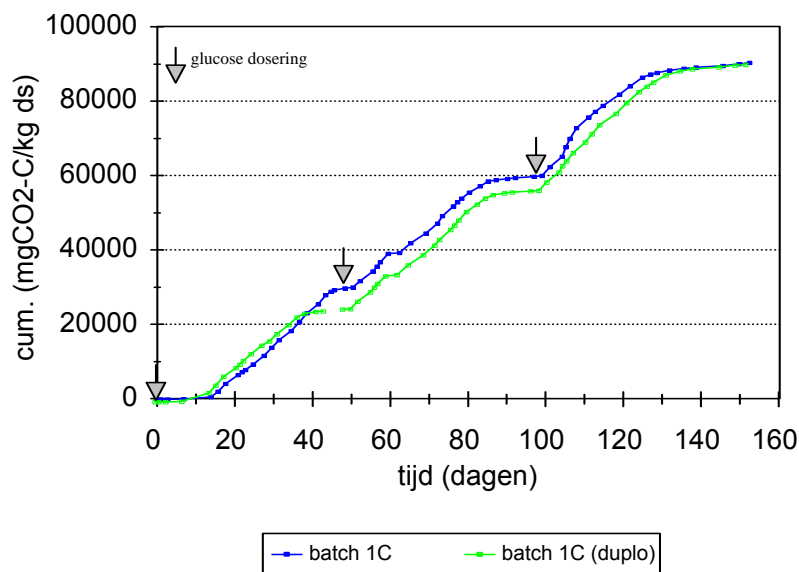


Fig. G13. Cumulatieve CO₂-C-productie in gestimuleerde afbraak van cyanide (1C) batch (Oude Pekela, kerngebied).

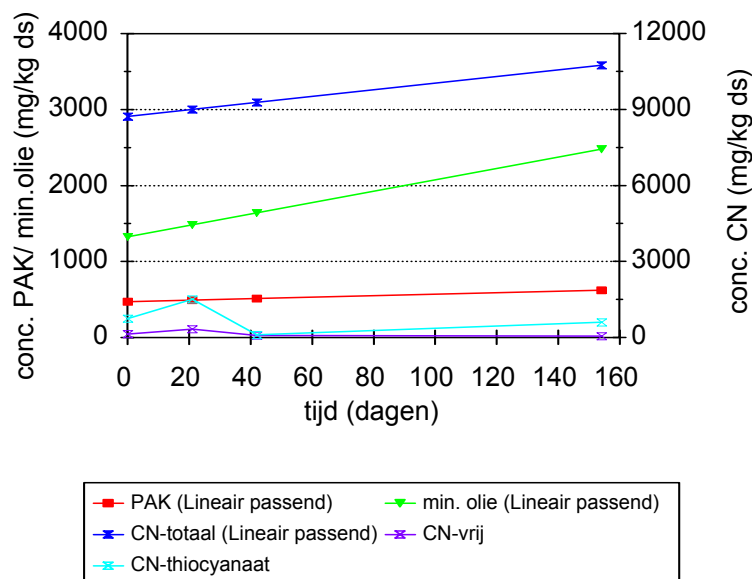


Fig. G14. Verloop van verontreinigingconcentraties in gestimuleerde afbraak van cyanide (1C) batch (Oude Pekela, kerngebied).

3.3.4 *Resultaten anaërobe batches*

In de anaërobe batches met en zonder nitraat als extra elektronenacceptor, met grond van de locatie CIBOGA, is in een periode van twaalf weken ten opzichte van de abiotische controle geen significante afbraak opgetreden.

3.3.5 *Resultaten voorbehandeling met Fentons reagens*

Oude Pekela, randgebied; pH-optimalisatie; extra nutriënten; Fentons reagens (batch 2FR)

Direct na het toevoegen van het Fentons reagens treedt er een duidelijk zichtbare heftige reactie in de batchflessen op, waarbij de slurry sterk bruist. De minerale olieconcentratie neemt hier af met circa 10 mg/(kg ds.dag) van 1400 naar 500 mg/kg ds. Opmerkelijk is dat de beginconcentratie hoger is dan bij de andere batches met grond van deze locatie; waarschijnlijk wordt dit veroorzaakt door inhomogeniteit van de grond. Er treedt geen verschuiving op in de fractieverdeling van de minerale olie.

De PAK-concentratie verandert nauwelijks, terwijl de cyanide-totaalconcentratie (920 naar 2100 mg/kg ds) evenals de cyanide-vrijconcentratie en cyanidethiocyanaatconcentratie ongeveer verdubbelt. De ammoniumconcentratie in de vloeistof neemt duidelijk toe (van 8 naar 237 mg/l), hetgeen duidt op chemische of biologische afbraak van cyanide. Dat de cyanideconcentraties desondanks stijgen, kan worden verklaard door het feit dat het Fentons reagens de cyaniden biologisch en chemisch beschikbaar maakt.

Omdat de eerste dosering nauwelijks effect op de verontreinigingen (afgezien van wellicht minerale olie) heeft gehad, is op dag 22 een tienmaal hogere dosering Fentons reagens toegevoegd, waarna de mineralisatie-activiteit stijgt en geleidelijk weer afneemt. De totale CO₂-C-productie is circa viermaal zo hoog als in de batch zonder toegevoegde Fentons reagens. Toch vindt er geen afbraak van verontreinigingen plaats, zodat er blijkbaar sprake is van omzetting van natuurlijk organisch materiaal naar CO₂.

Het doseren van Fentons reagens heeft een tijdelijk negatief effect op de aanwezige bacteriepopulatie. Het totale aantal neemt direct na doseren af met een factor 100 tot 1.000. Na verloop van tijd is dit aantal toegenomen tot meer dan de beginwaarde. Aan het eind van de incubatieperiode is het totale bacterie-aantal in deze batch en in batch 2S (zonder dosering Fentons reagens) vergelijkbaar.

CIBOGA, kerngebied; pH-optimalisatie; extra nutriënten; Fentons reagens (batch 5FR)

Net als in de batch zonder Fentons reagens neemt de minerale olie-, PAK- en cyanideconcentratie niet af. De ammoniumconcentratie in de vloeistof neemt iets toe (van 14 naar 32), mogelijk veroorzaakt door geringe chemische of biologische afbraak van cyanide. De cyanideconcentraties vertonen een stijging rond dag 42 (6 weken), doordat op dag 22 een tienmaal grotere hoeveelheid Fentons reagens is toegevoegd aan de batch, waardoor de cyaniden beter beschikbaar worden.

De mineralisatie-activiteit is een factor 3 tot 4 hoger dan in de batch zonder toegevoegd Fentons reagens en komt na circa 2 weken op gang. Op dag 22 wordt tienmaal geconcentreerde Fentons reagens toegevoegd, omdat de eerste dosering nauwelijks invloed heeft op de verontreinigingen. De (chemische) CO₂-productie stijgt vanaf dag 30 en neemt geleidelijk weer af.

Het doseren van Fentons reagens heeft een positief effect op de aanwezige bacteriepopulatie. Het totale aantal neemt direct na het doseren toe met een factor 10. Het totale bacterie-aantal is aan het eind van deze incubatie een factor 100 hoger als in de batch zonder dosering Fentons reagens. De concentraties aan verontreiniging blijven echter op hetzelfde niveau.

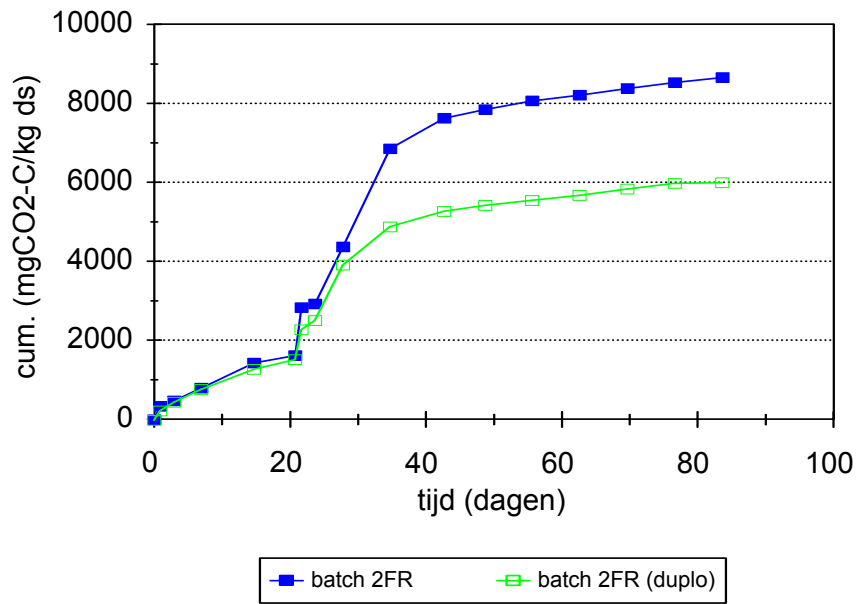


Fig. G15. Cumulatieve CO₂-C-productie in met Fentons reagens voorbehandelde (2FR) batch (Oude Pekela, randgebied).

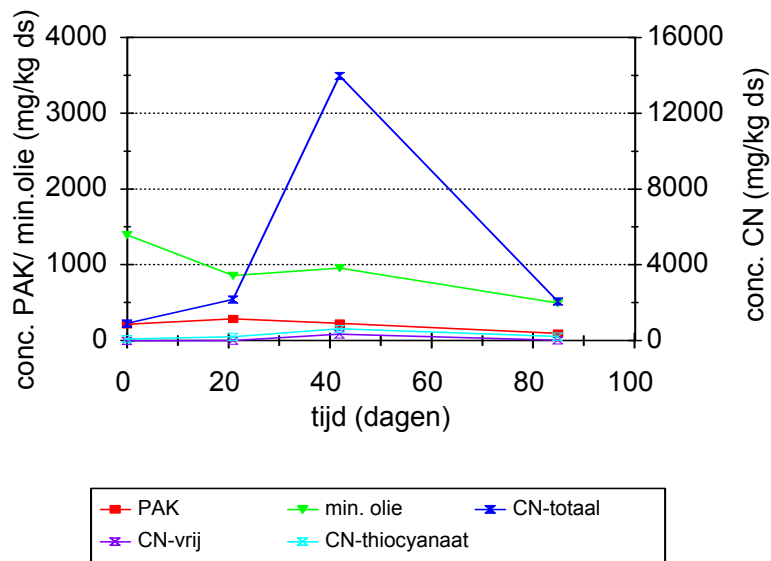


Fig. G16. Verloop van verontreinigingconcentraties in met Fentons reagens voorbehandelde (2FR) batch (Oude Pekela, randgebied).

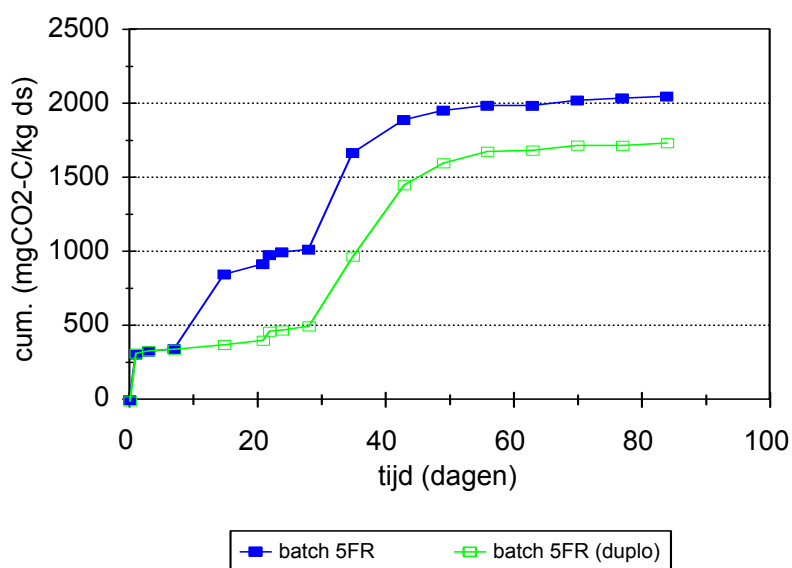


Fig. G17. Cumulatieve CO₂-C-productie in met Fentons reagens voorbehandelde (5FR) batch (CIBOGA, kerngebied).

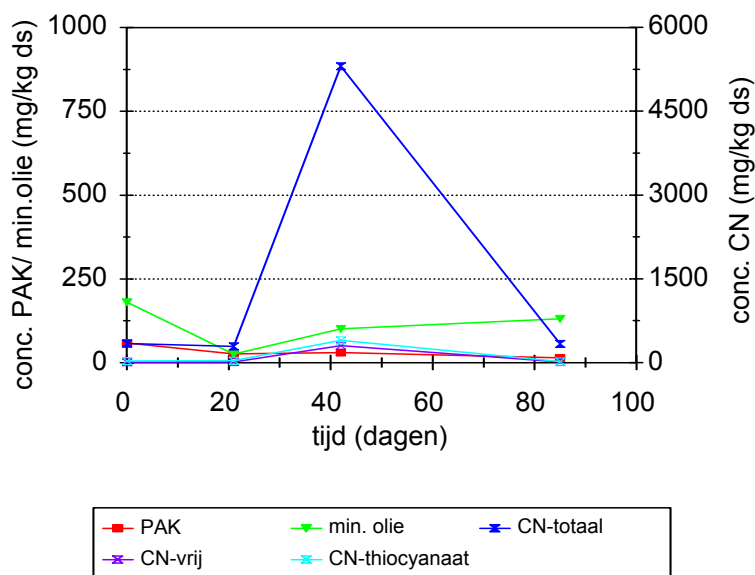


Fig. G18. Verloop van verontreinigingconcentraties in met Fentons reagens voorbehandelde (5FR) batch (CIBOGA, kerngebied).

3.3.6 Resumé

Afbraak van cocktails

Biologische afbraak van de cocktails van verontreinigingen in gasfabrieksgrond, die met name bestaan uit PAK en complexe cyaniden, is onder zowel aërobe als anaërobe condities op zijn best een zeer traag proces. Ondanks dat PAK-, cyanide- en minerale olie-afbrekende bacteriën in significante hoeveelheden aanwezig blijken te zijn, levert stimulatie van de biologische afbraakprocessen door het optimaliseren van de afbraakcondities geen significant meetbare versnelling van de afbraak op. Het probleem bij een eventuele optimalisatie in de praktijk is bovendien dat de grond met pH-waarden tussen 1 en 4 zeer zuur is en dat voor buffering tot een neutrale pH grote hoeveelheden loog nodig zijn (meer dan 20 gulden loog per ton grond). Wel is een

vergaande afname van cyaniden geconstateerd. Dit wordt waarschijnlijk met name veroorzaakt doordat cyaniden bij lage pH-waarden chemisch instabiel zijn en uiteenvallen.

Stimulering van afbraak van cyanide door het doseren van extra koolstofbron

Dosering van een gemakkelijk afbreekbare koolstofbron aan de grond vergroot de stikstofbehoefte voor biologische afbraak in de bodem. In potentie kan cyanide als een stikstofbron dienen. Een verhoging van de stikstofbehoefte zou daarom de afbraak van cyaniden kunnen bevorderen. Ondanks dat de dosering van glucose heeft geleid tot een verhoogde microbiële activiteit en tot mineralisatie van glucose heeft dit geen meetbare effecten op de cyanideconcentraties. Wel interessant is de waarneming dat het microbiële ecosysteem ondanks de sterke verontreinigings-situatie in staat is tot sterk verhoogde biologische activiteit.

Chemische voorbehandeling

Voorkraken van de verontreiniging door een chemische behandeling met het agressieve, sterk oxiderende Fentons reagens heeft geen noemenswaardig effect op de aanwezige verontreinigingsgehalten, noch op de daarop volgende biologische afbraak van de verontreiniging. De chemische voorbehandeling is uitgevoerd met een 'normale' en met een tienmaal hogere dosering. In beide gevallen heeft dit, ondanks visueel waarneembare heftige chemische reacties (roken en bruisen), niet geleid tot extra afbraak of afname van de PAK-, minerale olie- en cyanidegehalten. Het aantal bacteriën is door de behandeling afgenomen met gemiddeld een factor 10. Dit aantal heeft zich na verloop van tijd weer hersteld tot het oude of een hoger niveau. In de afbraaktests, die zijn ingezet na de behandeling, is geen significant betere afbraak opgetreden dan in de batches die niet zijn voorbehandeld.

Bij BION, waar eveneens grond van Oude Pekela en CIBOGA is voorbehandeld met Fentons reagens en daarna biologisch behandeld, zijn vergelijkbare resultaten verkregen. Het toepassen van hogere doseringen Fentons reagens is niet realistisch. Toepassing van de in de experimenten gebruikte dosering betekent al dat per ton grond ruim 100 kg Fentons reagens zou moeten worden gebruikt!

HOOFDSTUK 4

CONCLUSIES

- Aërobe biologische afbraak van cocktails van PAK- en cyanideverontreinigingen in grond van de locaties Oude Pekela en CIBOGA treedt ondanks het aanbrengen van afbraakstimulerende condities en ondanks de aanwezigheid van PAK- en cyanide-afbrekende bacteriën niet in significant aantoonbare mate op. Ditzelfde geldt voor de anaërobe afbraak van cocktails van deze verontreinigingen.
- Onder aërobe condities treedt in grond van de locatie Oude Pekela wel enige afbraak van minerale olie op met een afbraaksnelheid van circa 7 mg/(kg ds.dag).
- In grond afkomstig van het kern- en randgebied van de locatie Oude Pekela komt de mineralisatie-activiteit onder geoptimaliseerde omstandigheden na respectievelijk 2 weken (kerngebied) en 4 weken (randgebied) op gang, maar blijft laag.
- In grond afkomstig van de locatie CIBOGA komt de mineralisatie-activiteit onder geoptimaliseerde omstandigheden na 9 weken op gang, maar blijft eveneens laag.
- De zuurgraad van de verontreinigde grond is zeer laag (pH 1 tot 4). Dit leidt tot het chemisch uiteenvallen van cyaniden. Het bijstellen van de zuurgraad zou in de praktijk 20 tot 40 l 8N natronloog vergen per ton grond (*f* 20,-- tot *f* 40,-- per ton grond).
- Dosering van een koolstofbron en het aanleggen van stikstoflimitaties leidt niet tot extra afbraak van cyanide. De in de grond aanwezige biomassa is niet in staat cyanide in voldoende mate als stikstofbron te benutten.
- Met de gebruikte toxiciteitstest kan onderscheid worden gemaakt tussen de grondmonsters van CIBOGA (randgebied), die niet een toxische signaal geven, en de overige monsters (Oude Pekela; kern + rand en CIBOGA kern), die wel een toxisch effect vertonen.
- Het doseren van Fentons reagens als chemische voorkraakstap in grond afkomstig uit de verontreinigingkern van de locatie CIBOGA en het randgebied van de locatie Oude Pekela resulteert in een hogere mineralisatie-activiteit en het beter beschikbaar komen van cyanide. De verontreinigingsconcentraties worden echter niet wezenlijk veranderd. Het voorkraaken leidt evenmin tot verbetering van de biologische afbraak. Hogere doseringen dan in de test zijn gebruikt, worden niet realistisch geacht. In de praktijk zou dan 100 kg Fentons reagens per ton grond moeten worden gedoseerd.
- Op grond van het aanvullende onderzoek kan worden geconcludeerd dat biologische in situ behandeling van de kernverontreinigingen op gasfabrieksterreinen geen perspectieven biedt. Ook niet als dit wordt gecombineerd met intensieve stimuleringsmaatregelen of chemische voorkraakstappen. Het lijkt niet zinvol om onderzoek in deze richting nog verder te stimuleren. Wat wel zinvol lijkt is om meer inzicht te vergaren in de ecotoxische effecten van verontreinigde gasfabrieksgrond en in de samenstelling en de ontwikkeling van het bodemecosysteem om zodoende in combinatie met de chemische karakterisering tot een meer genuanceerde afweging van de milieu-urgentie te kunnen komen.

BIJLAGE G-1

KORTE BESCHRIJVING VAN DE GEBRUIKTE ANALYSEMETHODEN

BIJLAGE G-2

ANALYSEGEGEVENS

BIJLAGE H

AFBREEKBAARHEIDSTESTS MET GROND AFKOMSTIG VAN VOORMALIGE GASFABRIEKSTERREINEN OUDE PEKELA EN STADSKANAAL - TERRARIUMPROEVEN BION OVERIJSEL

Inleiding

Het doel van het onderzoek dat zich richt op de afbreekbaarheid van verontreinigingen in grond van gasfabrieksterreinen is om meer inzicht te verkrijgen in de aërobe en anaërobe biologische afbreekbaarheid van cocktails van verontreinigingen. De experimenten (aëroob) worden uitgevoerd met behulp van een slurryreactor (batchproeven) bij Bioclear en geoptimaliseerde landfarming (terrariumproeven) bij BION.

Ter bepaling van de mogelijkheden die geoptimaliseerde landfarming biedt voor de reiniging van grond van gasfabrieksterreinen zijn proeven uitgevoerd volgens het BION-procédé. Er zijn grondmonsters genomen van de voormalige gasfabrieksterreinen Oude Pekela en CIBOGA in Groningen. Het monster van Oude Pekela is genomen in de kern, het monster uit CIBOGA in de periferie. De monsters zijn geanalyseerd op minerale olie, PAK, metalen, cyanide-totaal en cyanide-vrij. In het monster van het CIBOGA-terrein zijn de concentraties van de verontreiniging erg laag en niet interessant om experimenten mee uit te voeren. Daar voor in de plaats is een nieuw monster genomen van grond van een ander gasfabrieksterrein, namelijk te Stadskanaal.

Uitvoering

BION gebruikt voor de uitvoering van de laboratoriumexperimenten een terrariumopstelling (zie fig. H1).

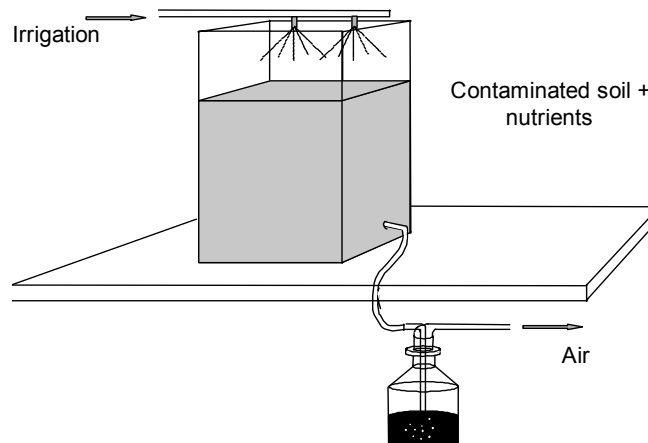


Fig. H1. Terrariumopstelling.

Bij deze opstelling wordt ongeveer 20 kg monster continu belucht en beregend bij een temperatuur van 25 °C.

Om te kijken of voorkraken een positief effect heeft op de reiniging van niet of moeilijk afbreekbare verbindingen, zoals complexe cyaniden en PAK, wordt de grond voorbehandeld met Fentons reagens. Als referentie wordt de 'BION blanco' meegenomen.

De BION blanco (20 kg) is de standaardbehandeling volgens het BION-procédé. Aan de grond worden de nutriënten stikstof (N) en fosfor (P) toegevoegd in een C:N:P-verhouding van

100:10:5. Om het effect van Fentons reagens te bekijken is de grond behandeld met twee verschillende doseringen. De grond is hierbij besproeid met een gieter. Eén variant (7 kg) is behandeld met Fentons reagens in een in de literatuur voorgeschreven dosering en één met een dubbele dosering. Na deze chemische behandeling is de grond biologisch behandeld volgens het BION-procédé.

Aan alle varianten is 2,5 g kalk per kg grond toegevoegd (tweemaal aan de BION blanco en eenmalig aan de Fenton-varianten). Kort samengevat is het volgende gedaan:

- BION blanco;
- behandeling met 5 % Fentons reagens, gevolgd door biologische behandeling;
- behandeling met 10 % Fentons reagens, gevolgd door biologische behandeling.

Resultaten

De resultaten en grafieken (zie fig. H2 t/m H9) zijn terug te vinden aan het eind van deze bijlage. Alle analyses zijn in enkelvoud uitgevoerd.

De varianten die zijn behandeld met Fentons reagens (5 % en 10 % H₂O₂) hebben beide heftig geregageerd tijdens het besproeien (roken en bruisen) en de temperatuur is snel opgelopen tot 40 °C. Na enkele minuten is de temperatuur weer gedaald tot 22 °C. De temperatuur van alle varianten was gedurende de behandeling tussen de 20 °C en 25 °C.

Minerale olie

Er heeft bij beide gronden nauwelijks afbraak plaatsgevonden. Hoewel de concentratie na 2 weken lijkt af te nemen, neemt de concentratie na 12 weken niet verder af en treedt in een aantal gevallen zelfs een toename op. De toename van minerale olie wordt ook gevonden bij de batchincubaties uitgevoerd door Bioclear. Hier wordt als verklaring gegeven dat dit kan worden veroorzaakt door een verbeterd extractierendement van de verontreiniging als gevolg van de incubatie.

PAK

Er heeft enige afbraak van PAK plaatsgevonden bij de grond van Oude Pekela en geen afbraak bij de grond van Stadskanaal. Er is weinig tot geen verschil tussen de BION blanco en de varianten behandeld met Fentons reagens.

Cyanide-totaal

Er heeft een opmerkelijke toename van de hoeveelheid cyanide-totaal (bepaald volgens EPA) plaatsgevonden bij alle varianten. Dit is mogelijk toe te schrijven aan een verschuiving van chemische evenwichten. De verzuring (zie verderop) is hier waarschijnlijk ook aan toe te schrijven.

Cyanide-vrij

De cyanide-vrijconcentratie lijkt in de eerste instantie af te nemen, maar is na 12 weken toegenomen. Ook deze toename is mogelijk te wijten aan een verschuiving van chemische evenwichten.

pH

De grond van Oude Pekela is zeer zuur (uitgangssituatie pH 2,5). Na toevoegen van kalk is de pH opgelopen tot 4,0. Na 12 weken is de pH weer lager, namelijk 1,5. Waarschijnlijk wordt de verzuring veroorzaakt door een verschuiving van het chemisch evenwicht tussen de cyanideverbindingen. De grond van Stadskanaal, die minder cyaniden bevat dan de grond van Oude Pekela, is minder zuur (3,3). Na toevoegen van kalk is de pH rond de 6. De pH is in de loop van de tijd iets teruggelopen (rond de 5).

Zuurstofverbruik

Oude Pekela:

Het zuurstofverbruik in de beginsituatie is hoog. De biologische activiteit van de BION blanco na 12 weken ligt ongeveer op hetzelfde niveau. De biologische activiteit van de met Fentons reagens behandelde varianten is direct na de behandeling sterk afgenomen. Na 12 weken is de biologische activiteit bij deze varianten niet toegenomen.

Stadskanaal:

Het zuurstofverbruik in de beginsituatie is laag. De biologische activiteit van de BION blanco na 2 weken is toegenomen. Na 12 weken is het verbruik weer afgenomen (dit verloop komt overeen met het gebruikelijke zuurstofverbruik van partijen die bij BION worden gereinigd). Direct na de behandeling met Fentons reagens is het verbruik licht toegenomen. Na 12 weken is de biologische activiteit gelijk aan de BION blanco.

Conclusie

De proeven geven geen aanleiding tot de constatering dat biologische grondreiniging een bijdrage kan leveren ten behoeve van de reiniging van grond afkomstig van gasfabrieksterreinen. Ook het voorkraken met Fentons reagens heeft niet tot gevolg dat de biologische beschikbaarheid/afbreekbaarheid toeneemt.

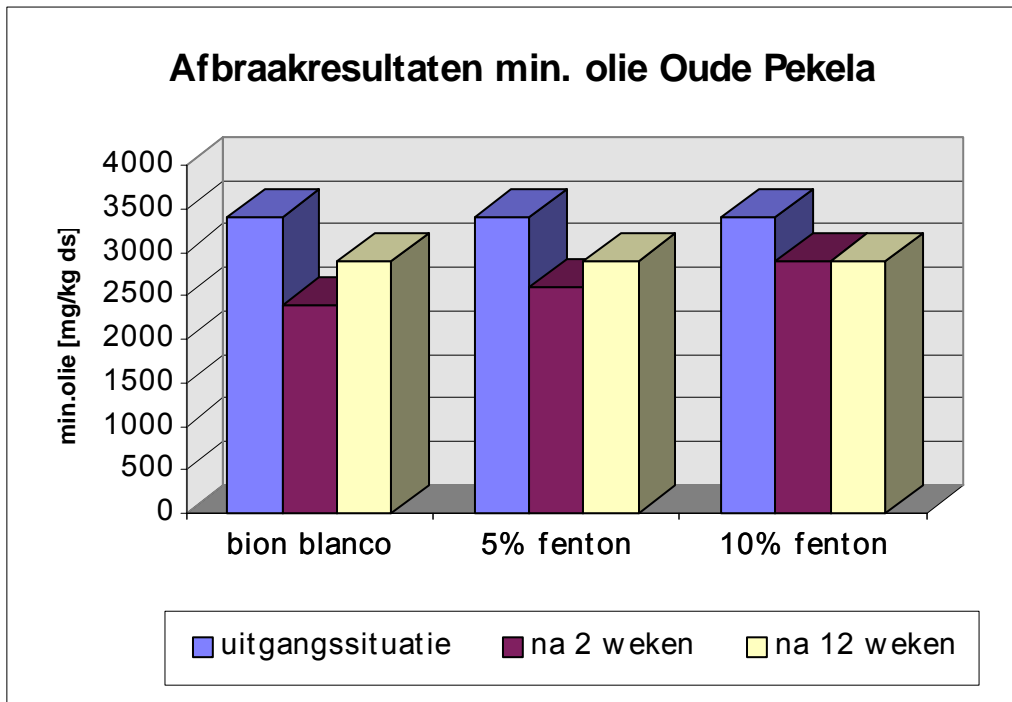


Fig. H2. Afbraakresultaten van minerale olie op de locatie Oude Pekela.

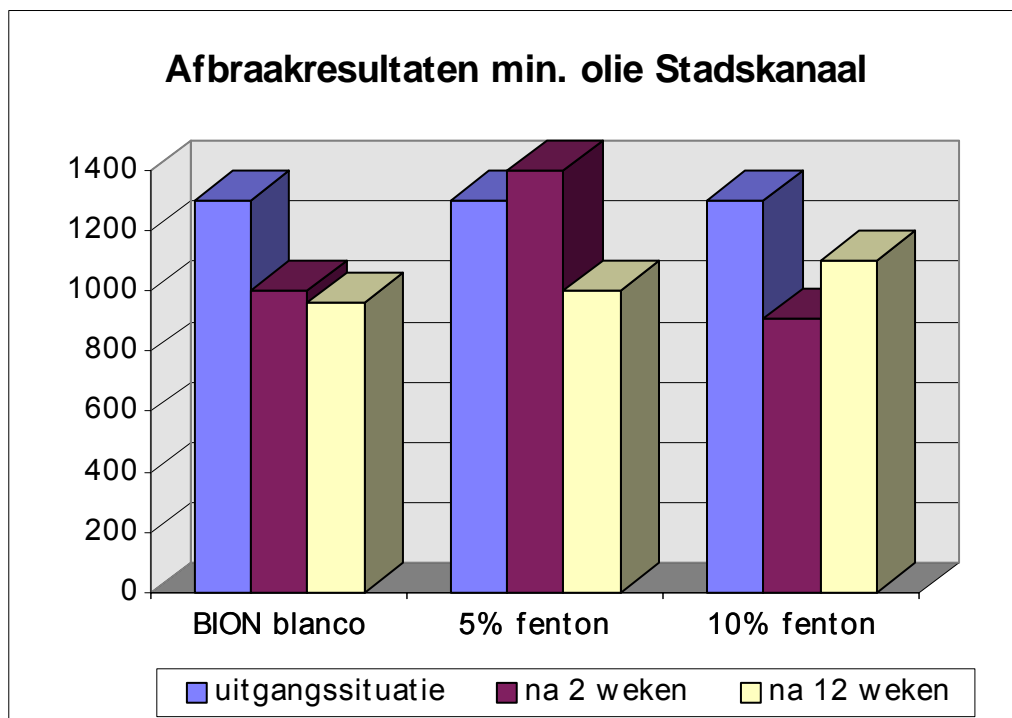


Fig. H3. Afbraakresultaten van minerale olie op de locatie Stadskanaal.

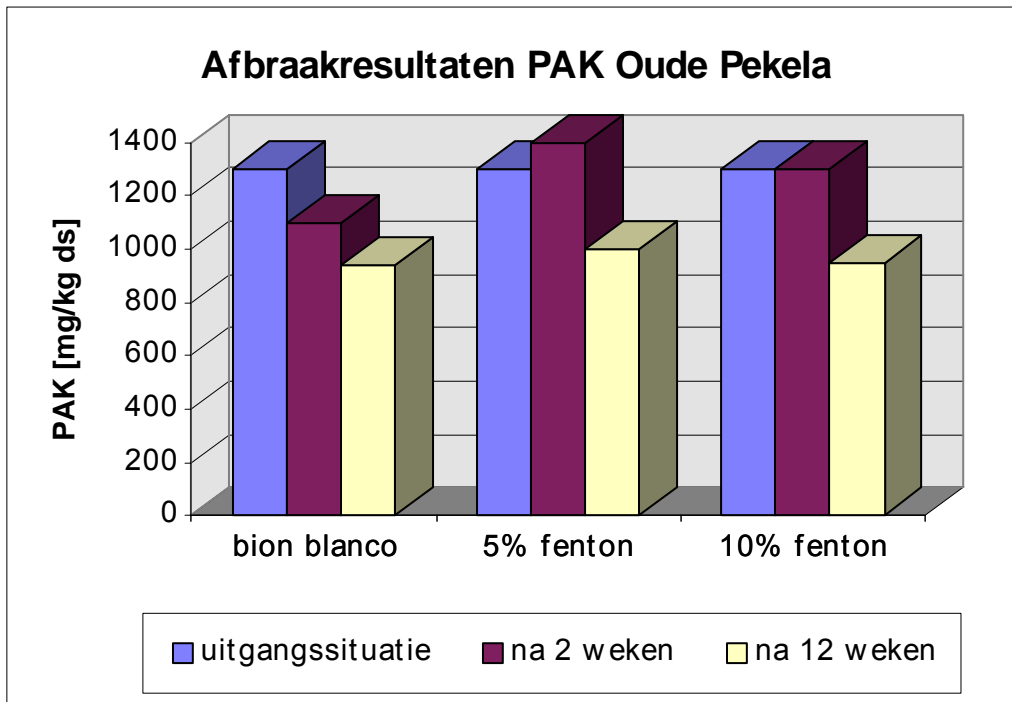


Fig. H4. Afbraakresultaten van PAK op de locatie Oude Pekela.

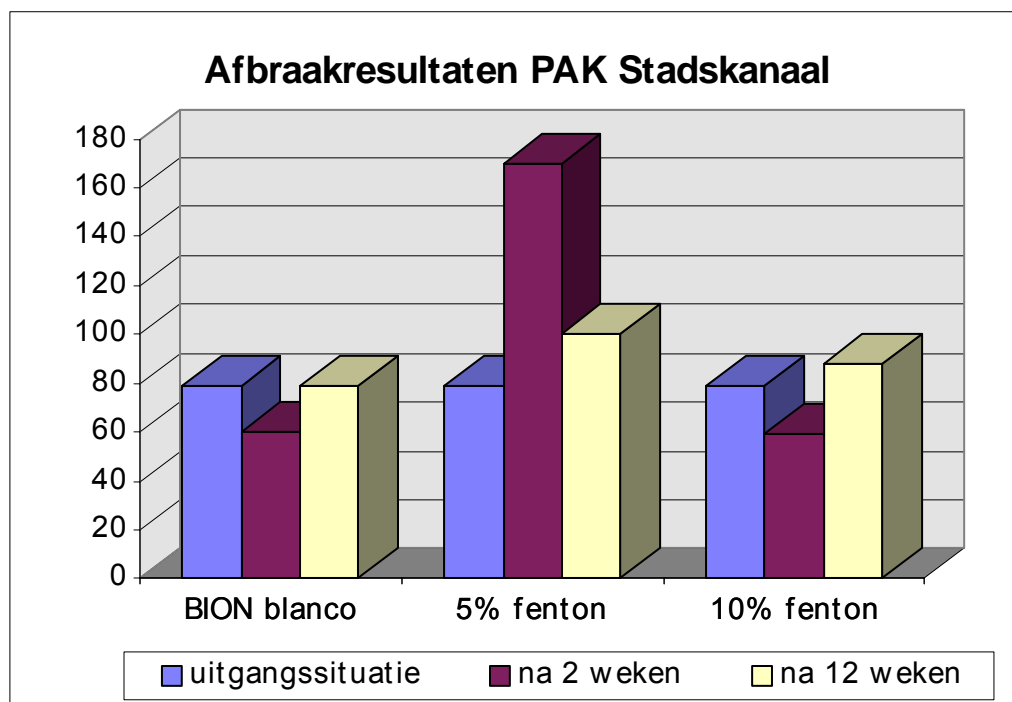


Fig. H5. Afbraakresultaten van PAK op de locatie Stadskanaal.

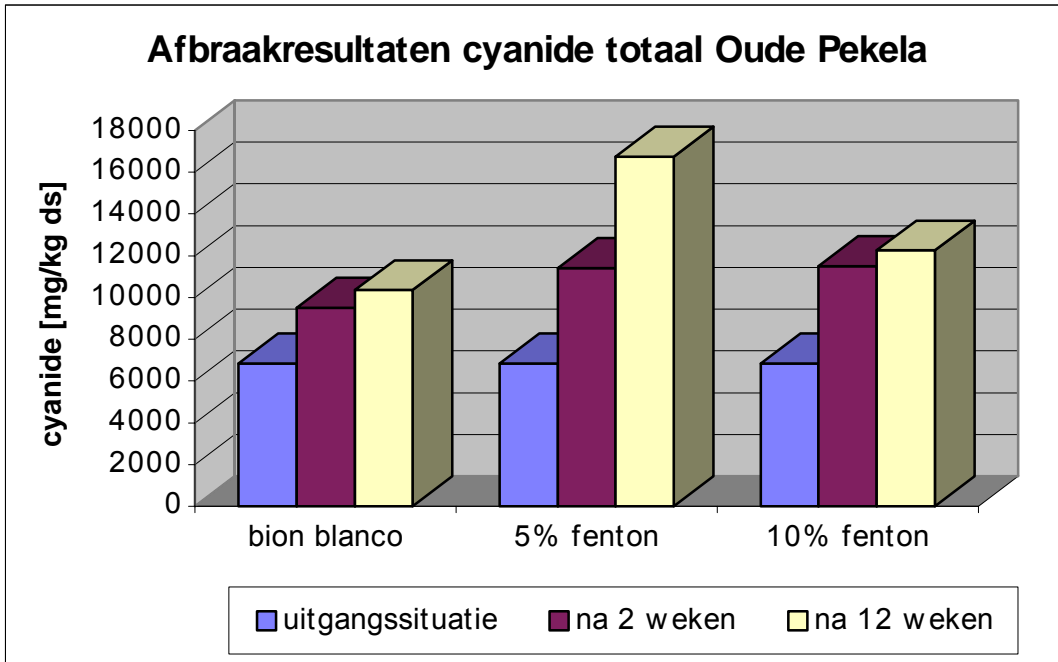


Fig. H6. Afbraakresultaten van cyanide-totaal op de locatie Oude Pekela.

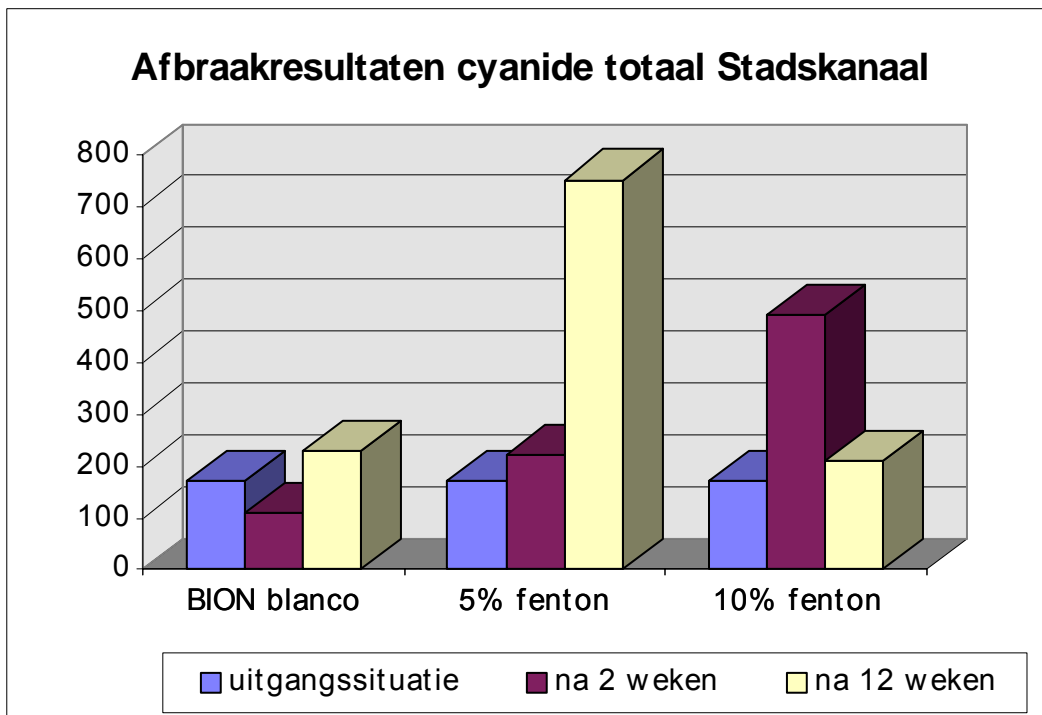


Fig. H7. Afbraakresultaten van cyanide-totaal op de locatie Stadskanaal.

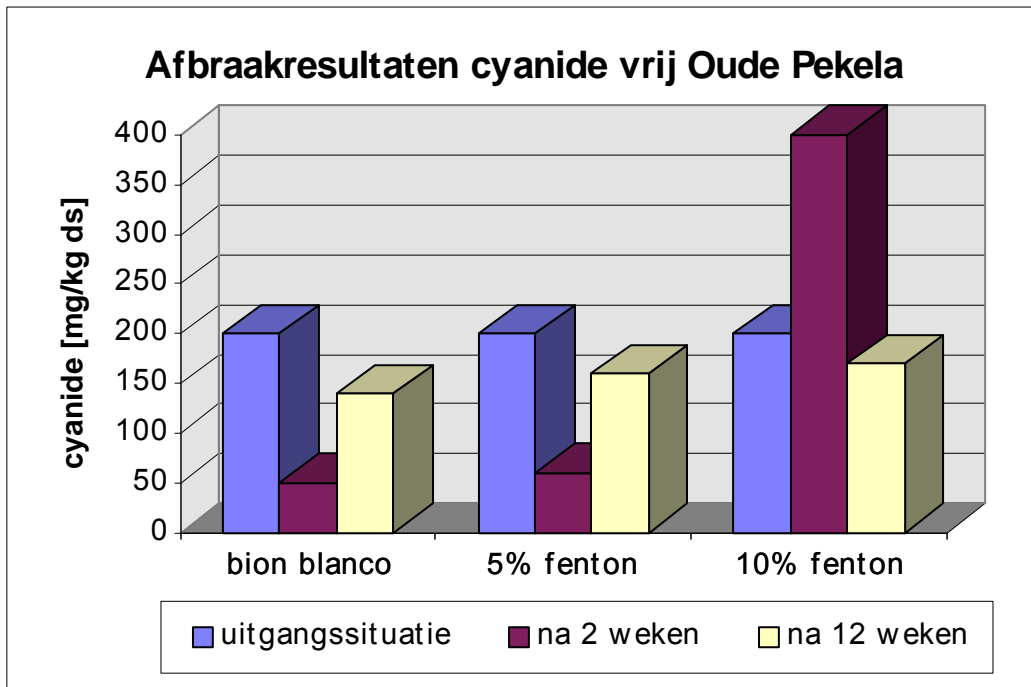


Fig. H8. Afbraakresultaten cyanide-vrij op de locatie Oude Pekela.

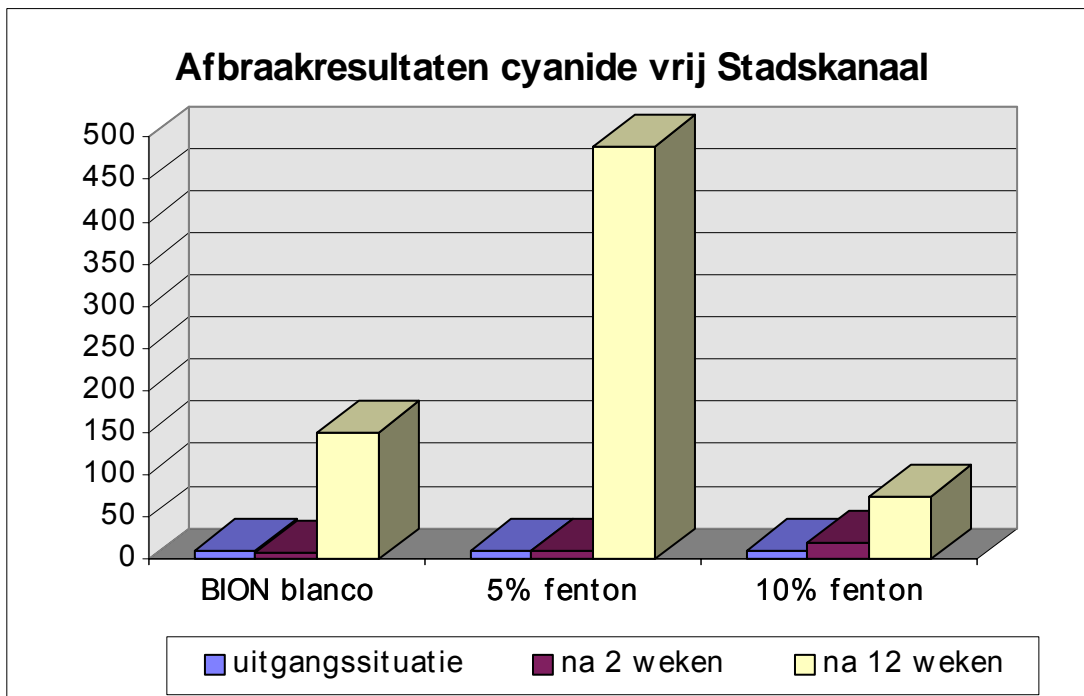


Fig. H9. Afbraakresultaten van cyanide-vrij op de locatie Stadskanaal.

BIJLAGE I

SAMENVATTING VAN DE SYSTEMATIEK VAN DE WBB-TIJDSTIPBEPALING

Voor de urgente saneringsgevallen wordt door het bevoegd gezag in een beschikking een tijdstip aangegeven, waarop de sanering uiterlijk dient te zijn aangevangen. Voor de vaststelling van dit tijdstip is door de werkgroep Tijdstipbepaling een systematiek ontwikkeld. In deze werkgroep zijn naast de bevoegde gezagen (provincies en grote gemeenten) tevens het Ministerie van VROM, het bedrijfsleven en de BSB-stichtingen vertegenwoordigd.

Bij de systematiek van de Wbb-tijdstipbepaling worden urgente gevallen van bodemsanering beoordeeld op een aantal scores:

- humane risicoscore;
- ecologische risicoscore;
- volumescore;
- objectscore.

De systematiek van de Wbb-tijdstipbepaling is gebaseerd op de urgentiebepaling. Het enige aanvullende aspect is de beoordeling ten aanzien van het bereiken van kwetsbare objecten, zoals drinkwaterwinningen of woongebieden (objectscore).

Met de systematiek worden de urgente gevallen in drie categorieën ingedeeld, te weten:

- categorie I tijdstip van saneringsaanvang wordt vastgesteld binnen 4 jaar na afgifte van de beschikking;
- categorie II tijdstip van saneringsaanvang wordt vastgesteld in de periode van 5 tot 10 jaar na afgifte van de beschikking;
- categorie III tijdstip van saneringsaanvang wordt minstens 10 jaar na afgifte van de beschikking en voor het jaar 2015 vastgesteld.

Ten gevolge van de *humane risicoscore* kan een urgent saneringsgeval in categorie I terechtkomen. Indien bij een geval van ernstige bodemverontreiniging een actueel humaan risico aanwezig is, zal de humane risicoscore I zijn (berekende dagelijkse blootstelling > MTR-waarde). In alle andere gevallen is de humane risicoscore niet aan de orde.

Ten gevolge van een *ecologische risicoscore* kan een urgent saneringsgeval in categorie I of II terechtkomen. Indien bij een geval van ernstige bodemverontreiniging een actueel ecologisch risico aanwezig is, zal de ecologische risicoscore II zijn (beoordeling van een combinatie van concentratie, bestemming en oppervlakte volgens de urgentiesystematiek). Indien aan de locatie bovendien de functie 'natuurgebied' of 'ecologisch of natuurwetenschappelijk waardevol gebied' is toegekend, zal de ecologische risicoscore I zijn. In alle andere gevallen is de ecologische risicoscore niet aan de orde.

Ten gevolge van de *volumescore* kan een urgent saneringsgeval in categorie I, II of III terechtkomen. Indien bij een geval van ernstige bodemverontreiniging de jaarlijkse volumetoename van bodem met grondwaterconcentraties boven de interventiewaarde $\geq 100 \text{ m}^3/\text{jaar}$ komt, zal de volumescore I, II of III zijn (actueel verspreidingsrisico volgens de urgentiesystematiek).

Hierbij wordt de volgende indeling gehanteerd:

- I: jaarlijkse volumetoename $\geq 5.000 \text{ m}^3$;
- II: jaarlijkse volumetoename tussen 1.000 en 5.000 m^3 ;
- III: jaarlijkse volumetoename tussen 100 en 1.000 m^3 .

In alle andere gevallen is de volumescore niet aan de orde.

Ten gevolge van de **objectscore** kan een urgent saneringsgeval in categorie I, II, of III terecht komen. Indien bij een geval van ernstige bodemverontreiniging met een actueel verspreidingsrisico binnen 20 jaar een kwetsbaar object wordt bereikt, zal de objectscore I, II of III worden toegekend.

Hierbij wordt de volgende indeling gehanteerd:

- I: kwetsbaar object wordt bereikt binnen 4 jaar;
- II: kwetsbaar object wordt bereikt tussen 5 en 10 jaar;
- III: kwetsbaar object wordt bereikt tussen 11 en 20 jaar.

In alle andere gevallen is de objectscore niet aan de orde.

Tot kwetsbare objecten worden gerekend:

- particuliere/industriële waterwinningen en drinkwaterwinningen;
- 'bijzondere' oppervlaktewateren (ecologische waardevolle kwelzones, oppervlaktewater met ecologische functie of oppervlaktewater met een recreatieve functie);
- woon- of landbouwgebieden waar door opkwellend verontreinigd water onacceptabele blootstellingsrisico's voorkomen op basis van de 'meest urgente' risicoscore.