

NOBIS 97-1-11
GESTIMULEERDE ANAËROBE IN SITU BIORES-
TAURATIE VAN CHLOORETHENEN

Fase 1: Eindrapportage

ir. M.J.C. Henssen (Bioclear b.v.)
ir. J.B.M. van Bommel (Bioclear b.v.)
H. Dorenbos (Bioclear b.v.)
ir. R. Blokzijl (DHV Milieu en Infrastructuur b.v. vestiging Noord)
ing. C. Hubach (DHV Milieu en Infrastructuur b.v. vestiging Noord)
C. Breidenbach (Universiteit Wageningen)

maart 2000

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, "©"Gestimuleerde anaërobe in situ biorestauratie van chloorethenen - Fase 1: Eindrapportage", maart 2000, 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, "©"Stimulated anaerobic in situ biorestoration of chlorinated ethylenes - Phase 1: Final report", March 2000, 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

Gestimuleerde anaërobe in situ biorestauratie
van chloorethenen
Fase 1: Eindrapportage

CUR/NOBIS rapportnummer

97-1-11

Project rapportnummer

97-1-11 fase 1

Auteur(s)

ir. M.J.C. Henssen
ir. J.B.M. van Bommel
H. Dorenbos
ir. R. Blokzijl
ing. C. Hubach
C. Breidenbach

Aantal bladzijden

Rapport: 64

Bijlagen: 141

Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)

Provincie Drenthe (ing. E. Meijerink, 0592-365881)
DHV Milieu en Infrastructuur b.v. vestiging Noord (ing. C. Hubach, 050-3695300)
Bioclear b.v. (ir. M.J.C. Henssen, 050-5718455)
Logisticon Water Treatment b.v. (B. Alblas, 0184-608260)
Universiteit Wageningen (dr.ir. G. Schraa, 0317-489111)

Uitgever

CUR/NOBIS, Gouda

Samenvatting

In fase 1 van het implementatieproject 'Totaalconcept Evenblij (TCE)' is door middel van een grondwaterkarakterisering vastgesteld dat op de locatie voornamelijk sulfaatreducerende en methanogene condities overheersen in het grondwater, die gunstig zijn voor dechloreringsreacties. Er is echter een organische koolstofbron (TOC) tekort, waardoor dechlorering mogelijk wordt gelimiteerd. In het grondwater worden nagenoeg alleen de uitgangsubstanties (PER en TRI) en het afbraakproduct cis-1,2-dichlooretheen (c-DCE) waargenomen, duidend op gelimiteerde biologische capaciteit. Door middel van afbraaktests is vastgesteld dat de bodemonsters van de locatie slechts beperkte biologische capaciteit bezitten. De omzetting van PER en TRI vindt plaats tot c-DCE. Toevoeging van alleen een koolstofbron (lactaat, acetaat of methanol) resulteert niet in vergaande omzetting tot het ongechloreerde etheen. Na toevoeging van dechlorerende biomassa, in combinatie met koolstofbrondosering, treedt wel vergaande dechlorering tot etheen op, waarmee de rol van de anaërobe bioreactor is bevestigd. De anaërobe dechlorerende bioreactoren vertonen een stabiele dechloreringscapaciteit, waarbij PER wordt omgezet naar etheen en andere intermediairen, en een stabiele bedrijfsvoering. Bij de uitgevoerde infiltratieproeven is gebleken dat het effluent van de bioreactoren alvorens te infiltreren moet worden voorbehandeld. Technisch en economisch is dit haalbaar met een dubbellaags antraciet/zandfilter, waarmee zwevende stof en biomassa efficiënt wordt verwijderd. Gedeeltelijke putverstopping is opgetreden tijdens de infiltratieproeven, wat echter grotendeels te wijten is aan inspoeling van anorganische en biologische deeltjes in de periode van afwezigheid van voorbehandeling van het effluent. Het infiltratiewater (effluent van de bioreactoren) bevat - conform het concept - dechlorerende biomassa die in staat is tot volledige dechlorering tot etheen. Na infiltratie van dit effluent blijkt de dechloreringscapaciteit in het grondwater te zijn toegenomen, mogelijk duidend op migratie van dechlorerende bacteriën door het bodemmateriaal.

Trefwoorden**Gecontroleerde termen:**

anaëroob, infiltratie, in situ biologische afbraak

Vrije trefwoorden:

anaërobe dechlorerende bioreactor,
totaalconcept, VOCl-dechlorering

Titel project

Gestimuleerde anaërobe in situ biorestauratie
van chloorethenen

Projectleiding

DHV Milieu en Infrastructuur b.v.
vestiging Noord
(ing. C. Hubach, 050-3695300)

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

Report title

Stimulated anaerobic in situ biorestation
of chlorinated ethylenes
Phase 1: Final report

CUR/NOBIS report number

97-1-11

Project report number

97-1-11 phase 1

Author(s)

ir. M.J.C. Henssen
ir. J.B.M. van Bommel
H. Dorenbos
ir. R. Blokzijl
ing. C. Hubach
C. Breidenbach

Number of pages

Report: 64

Appendices: 141

Executive organisation(s) (Consortium)

Province of Drenthe (ing. E. Meijerink, 0592-365881)
DHV Environment and Infrastructure b.v. Groningen (ing. C. Hubach, 050-3695300)
Bioclear Environmental Biotechnology b.v. (ir. M.J.C. Henssen, 050-5718455)
Logisticon Water Treatment b.v. (B. Alblas, 0184-608260)
Wageningen University (dr.ir. G. Schraa, 0317-489111)

Publisher

CUR/NOBIS, Gouda

Abstract

In phase 1 of the project 'Totaalconcept Evenblij (TCE)' a groundwater characterization revealed that sulphate reducing and methanogenic conditions dominate at the site, being favourable for dechlorination of VOC. However, organic carbon concentrations (TOC) are low, limiting dechlorination processes. The main components in the groundwater are the parent PCE and TCE and intermediate cis-1,2-dichloroethylene (c-DCE), indicating limited biological capacity of the soil. From degradation experiments it is concluded that soil samples from the location possess only limited biological capacity: only dechlorination of PCE and TCE to c-DCE occurs. Addition of solely a carbon source (lactate, acetate or methanol) does not result in complete dechlorination to ethylene. However, after addition of dechlorinating biomass, combined with a carbon source, complete dechlorination to ethylene occurs, confirming the necessity of using the anaerobic bioreactor for bioaugmentation. The anaerobic dechlorinating bioreactors do have stable dechlorinating capacity, degrading PCE to ethylene and other intermediates. When performing infiltration experiments it was concluded that pretreatment of the bioreactor effluent is necessary. A technical and economical process seems to be a double layer antracite/sand filtration system, used for efficiently filtering solids and biomass. Well clogging occurred during infiltration experiments, predominantly caused by infiltration of solids and biomass in the first phase of the infiltration experiments (without pretreatment). The infiltrated waterphase contains dechlorinating biomass capable of complete dechlorination to ethylene. When infiltrating this waterphase the dechlorination capacity in the groundwater seems to be increased, possibly indicating the occurrence of migration of dechlorinating bacteria through the soil matrix.

Keywords**Controlled terms:**

anaerobic, infiltration, in situ bioremediation

Uncontrolled terms:

anaerobic dechlorinating bioreactor,
total concept, VOC dechlorination

Project title

Stimulated anaerobic in situ biorestation
of chlorinated ethylenes

Projectmanagement

DHV Environment and Infrastruc-
ture b.v. Groningen
(ing. C. Hubach, 050-3695300)

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

INHOUD

		SAMENVATTING	vi
		SUMMARY	xi
		BEGRIPPENLIJST	xv
Hoofdstuk	1	INLEIDING	1
Hoofdstuk	2	ACHTERGROND VAN DE LOCATIE	7
Hoofdstuk	3	OPZET VAN HET ONDERZOEK	9
	3.1	Plan van aanpak	9
	3.2	Doelstellingen van fase 1 en werkzaamheden	9
Hoofdstuk	4	UITVOERING VAN DE WERKZAAMHEDEN	11
	4.1	Veldkarakterisatie (fase 1.1)	11
	4.1.1	Installeren van onttrekkingsmiddelen	11
	4.1.2	Karakteriseren van het grondwater	11
	4.1.3	Opstarten van de anaërobe bioreactor	12
	4.2	Karakterisatie van het biodegradatiepotentieel (fase 1.2)	13
	4.2.1	Monsters voor afbraaktests	13
	4.2.2	Algemene beschrijving van anaërobe afbraaktests	14
	4.2.3	Specifieke uitvoering van afbraaktests binnen dit NOBIS-project	14
	4.2.4	Onderzoek door Wageningen Universiteit	16
	4.2.5	Modellering	16
	4.3	Infiltratieproef (fase 1.3)	16
	4.3.1	Configuratie van putten en proefomstandigheden in het infiltratiesysteem	16
	4.3.2	Verloop tijdens de proef	18
	4.3.3	Karakteriseren van effluënten van de bioreactoren	19
	4.3.4	Voorbehandelen van het infiltratiewater	19
	4.3.5	Berekenen van mogelijke neerslagvorming	20
	4.3.6	Monitoring tijdens de infiltratieproef	20
Hoofdstuk	5	RESULTATEN	23
	5.1	Resultaten van de veldkarakterisatie	23
	5.1.1	Nulsituatie van verontreinigingsconcentraties	23
	5.1.2	Bepaling van de grondwaterstromingsrichting en snelheid	25
	5.1.3	Karakterisering van redoxcondities en afbraakpotentie	25
	5.1.4	Resumé van de grondwaterkarakterisering	33
	5.1.5	Opstarten van de bioreactor	34
	5.2	Resultaten van de karakterisatie van het biodegradatiepotentieel	34
	5.2.1	Natuurlijk afbraakpotentieel	35
	5.2.2	Mogelijkheden tot stimulatie van biologische afbraak	38
	5.2.3	Resumé van het biodegradatiepotentieel	39

	5.3	Resultaten van modellering van de verontreiniging	40
	5.4	Resultaten van het onderzoek door Wageningen Universiteit	40
	5.5	Resultaten van de infiltratieproef	41
	5.5.1	Karakteriseren van het infiltratiewater (effluent van bio-reactoren)	41
	5.5.2	Voorbehandelen van het infiltratiewater	45
	5.5.3	Mogelijke neerslagvorming bij infiltratie	46
	5.5.4	Invloedsstraal bij infiltratie en neerslagvorming	46
	5.5.5	Mogelijkheden van en knelpunten bij infiltratie	50
Hoofdstuk	6	DEELRESULTATEN, CONCLUSIES EN GO/NO-GO AFWEGING	55
Hoofdstuk	7	AANBEVELINGEN	61
		LITERATUUR	63
Bijlage	A	SCHETS VAN DE LIGGING VAN DE LOCATIE	
Bijlage	B	SITUERING VAN ONTTREKKINGSFILTERS OP DE LOCATIE EVENBLIJ	
Bijlage	C	HEADSPACE-MEETMETHODE	
Bijlage	D	BESCHRIJVING VAN SPECIFIEKE GEGEVENS PER BATCHPROEF	
Bijlage	E	GRONDWATERANALYSES	
Bijlage	F	STIJGHOOGTEGEGEVENS, ISOHYPSEN EN VERONTREINIGINGS- CONTOUREN	
Bijlage	G	REDOXPARAMETERS	
Bijlage	H	AFBRAAKTESTS MET GROND VAN ZONE 1 (PUNT O-5, ONDIEP)	
Bijlage	I	AFBRAAKTESTS MET GROND VAN ZONE 1 (PUNT O-5, DIEP)	
Bijlage	J	AFBRAAKTESTS MET GROND VAN ZONE 2 (VOORAAN IN PLUIM, PUNT O-4)	
Bijlage	K	AFBRAAKTESTS MET GROND VAN ZONE 2 (EIND VAN PLUIM, PUNT O-1)	
Bijlage	L	TOELICHTING BIJ MODELLERING	
Bijlage	M	RAPPORTAGE VAN HET ONDERZOEK DOOR WAGENINGEN UNIVERSITEIT	
Bijlage	N	FLWSHEET VAN DE INFILTRATIEPROEF EN GEDETAILLEERDE OPBOUW VAN DE PUTTEN	
Bijlage	O	GEGEVENS OVER ZWEVENDE STOF	

Bijlage	P	DECHLORERINGSCAPACITEIT VAN HET INFILTRATIEWATER
Bijlage	Q	BEREKENINGEN MET GECHEQ
Bijlage	R	GEMETEN PARAMETERS IN HET GRONDWATER VOOR EN TIJDENS INFILTRATIE
Bijlage	S	SAMENSTELLING VAN DE BIOMASSA IN HET INFILTRATIE- EN GRONDWATER
Bijlage	T	DECHLORERINGSCAPACITEIT IN HET GRONDWATER VOOR EN TIJDENS INFILTRATIE
Bijlage	U	STIJGHOOGTEN EN DEBIETEN TIJDENS INFILTRATIEPROEVEN
Bijlage	V	RESULTATEN VAN PUTLEVERINGSPROEVEN

SAMENVATTING

Gestimuleerde anaërobe in situ biorestauratie van chloorethenen

Achtergrond

In de periode tussen augustus 1998 en september 1999 is fase 1 van het implementatieproject 'Totaalconcept Evenblij (TCE)' uitgevoerd. Het totaalconcept is specifiek ontwikkeld voor locaties waar van nature weinig of geen capaciteit aanwezig is om tot volledige dechlorering van gechlorereerde ethenen te komen. In het concept, dat op een verontreinigingssituatie in het grondwater bestaande uit een kerngebied (sterk verontreinigd) en een pluimgebied kan worden toegepast, worden verschillende technieken gecombineerd. De bodemverontreiniging in de deklaag op de locatie Evenblij (leem) wordt niet behandeld.

Het totaalconcept bestaat uit de volgende onderdelen:

1. intensieve in situ biorestauratie van grondwater in de sterk verontreinigde bronzone;
 2. extensieve in situ biorestauratie van de matig verontreinigde pluimzone (duizenden µg/l);
 3. intrinsieke afbraak in de periferie van de pluimzone (tientallen µg/l).
1. Intensieve in situ biorestauratie in de bronzone (zie fig. 1: nr. 1)
Intensieve in situ biorestauratie in de bronzone wordt bewerkstelligd door middel van grondwateronttrekking uit en infiltratie in de bronzone van methanogeen effluent van een anaërobe, dechlorerende bioreactor. Bij infiltratie van het anaërobe, deels gereinigde water zal beënting van het bodempakket plaatsvinden met geadapteerde, dechlorerende biomassa (initiatie van de biologische capaciteit). De uitspoelende biomassa uit de reactor is in staat PER volledig te dechloreren tot etheen. Additionele dosering van koolstofbron en nutriënten naast de beënting met geschikte biomassa zal leiden tot een potentieel in de bodem voor de omzetting van PER naar etheen. Door onttrekking en infiltratie wordt deze zone intensief doorspoeld.
 2. Extensieve in situ biorestauratie in de kern van de pluim (zie fig. 1: nr. 2)
Om de verspreiding van de verontreiniging vanuit de kern van de verontreinigingspluim te stabiliseren en uiteindelijk de nettoverwijdering van de verontreiniging te bewerkstelligen, worden de aanwezige biologische afbraakprocessen gestimuleerd. Stimulatie wordt bewerkstelligd door inspoeling van dechlorerende biomassa en een geschikte elektronendonor c.q. voedingsstoffen. Uit deze zone wordt geen grondwater onttrokken, zodat deze zone minder sterk doorspoeld wordt dan de bronzone.
 3. Intrinsieke biorestauratie in het resterende deel van de pluim (zie fig. 1: nr. 3)
Daar waar de concentraties in de verontreinigingspluim dermate laag zijn dat de natuurlijke afbraakprocessen voldoende zijn om tot aanvaardbare reductie van de gehalten te komen en daarmee de verspreiding te minimaliseren, wordt zo veel mogelijk gebruik gemaakt van het zelfreinigend vermogen van de bodem.

Het idee van het saneringsconcept is om de potentie en snelheid van de biologische afbraakprocessen, die bij de aanvang voornamelijk plaatsvinden in de bioreactor (on-site), over te brengen naar de bodem (in situ).

Wanneer de hierdoor gerealiseerde in situ stimulatie na verloop van tijd voldoende is bereikt, heeft de bioreactor zich in principe overbodig gemaakt. Vervolgens kan, waar nodig, worden volstaan met gerichte extensieve stimulatie. Hierdoor zal de in het grondwater aanwezige bronzone en de verontreinigingspluim op termijn verder worden geëlimineerd. Dit concept kan mede wor-

den ingezet op locaties waar kernbehandeling (het wegnemen van de bodemverontreiniging in de bron of bij DNAPL's) niet of nauwelijks mogelijk is.

Binnen dit implementatieproject wordt gestreefd naar het ontwikkelen en testen van het beschreven totaalconcept voor in situ behandeling van verontreinigde locaties met beperkte biologische capaciteit. Beoogd wordt om een volwaardige saneringsvariant te ontwikkelen, waarbij tot een optimum wordt gekomen in vrachtverwijdering (stabilisatie van verspreiding en netto-afname van verontreiniging), milieurendement en kosten.

Activiteiten

In fase 1 van dit implementatieproject zijn een drietal activiteiten uitgevoerd:

- veldkarakterisatie (nulsituatie in het grondwater) en opstarten van bioreactoren;
- karakterisatie van het biodegradatiepotentieel op de locatie;
- uitvoering van infiltratieproeven.

Voor de uitvoering van de veldkarakterisatie zijn op de locatie in totaal 17 putten geplaatst, waaruit het grondwater gedurende een aantal weken is onttrokken. Op het onttrokken water zijn analyses verricht voor de vaststelling van de verontreinigingssituatie en de bepaling van de redox- en milieucondities in het grondwater. Op basis van de voorhanden zijnde gegevens omtrent de locatie is een modellering van de verontreinigingssituatie uitgevoerd.

Parallel aan het onttrekken van grondwater zijn twee van de vier anaërobe bioreactoren opgestart en gedurende enkele maanden geadapteerd voor de afbraak van gechlloreerde ethenen. Periodieke metingen zijn uitgevoerd op de in- en effluenten van de reactoren om de werking, de dechloreringscapaciteit en stabiliteit van de reactoren te bepalen.

Met bodem- en grondwatermonsters, genomen van de verschillende plekken op de locatie (kern, pluim en periferie van de pluim), zijn op laboratoriumschaal afbraaktests uitgevoerd om de biologische capaciteit van de bodem te bepalen. Experimenten zijn uitgevoerd met verschillende koolstofbronnen (acetaat, lactaat, methanol), met als referentie experimenten zonder toevoegingen, om de mogelijkheid tot stimulatie te onderzoeken en bij lagere temperatuur om temperatureffecten te meten. Daarnaast zijn afbraaktests met toevoeging van dechlorerende biomassa gedaan om het effect van beënting vast te stellen. De bestaande protocollen voor veld- en laboratoriumonderzoek zijn geëvalueerd.

Tijdens de infiltratieproeven zijn metingen verricht op het infiltratiewater (effluent van de bioreactoren) om de kwaliteit van het infiltratiewater te beoordelen. Gebleken is dat het effluent van de reactoren te veel zwevende stof bevat voor directe infiltratie van het effluent.

Verschiedende voorbehandelingstechnieken voor verwijdering van anorganische en organische zwevende stof in het infiltratiewater zijn derhalve op pilotschaal getest. Tijdens de infiltratieproeven zijn analyses verricht op het infiltratiewater en op grondwatermonsters, genomen in de nabijheid van de infiltratieputten, om mogelijke neerslag- en/of groeiprocessen van biomassa waar te nemen.

Parallel aan deze analyses zijn afbraaktests gedaan met grondwater voorafgaand en tijdens de infiltratie om veranderingen in dechloreringscapaciteit en biomassasamenstelling te bepalen.

Resultaten

Grondwaterverontreiniging en redoxcondities in het grondwater

Op basis van pompproeven blijkt het grondwater ter hoogte van de twee kerngebieden (het grote kerngebied en een subkerngebied stroomafwaarts van de grote kern) zeer hoge concentraties perchlooretheen (tot meer dan 100.000 µg/l) te bevatten, waarbij de verontreiniging zich voornamelijk in de laag tussen 10 en 25 m-mv bevindt. De verontreiniging bestaat op deze plekken uit hoger gechloreerde ethenen, zoals perchlooretheen en trichlooretheen.

Lagere concentraties van enkele duizenden µg/l aan per-, tri- en cis-1,2-dichlooretheen worden aangetroffen stroomafwaarts van deze kerngebieden. Door inzijging treedt stroomafwaarts verplaatsing van de verontreiniging naar de diepte op tot circa 40 m-mv.

Aangetroffen worden voornamelijk de hoger gechloreerde ethenen per-, tri- en cis-dichlooretheen. Daarnaast wordt alleen ter hoogte van het grote kerngebied en stroomafwaarts hiervan een verhoging van de component vinylchloride gevonden. Deze resultaten duiden op een beperkte biologische omzetting in de bodem van de gechloreerde ethenen tot voornamelijk cis-1,2-dichlooretheen.

De redoxcondities op de verontreinigde locatie zijn over het algemeen matig gereduceerd. Op een aantal plekken in het ondiepe bodempakket tussen 17 en 25 m-mv treedt ijzerreductie op. Verder stroomafwaarts van de kern overheersen sulfaatreducerende en methanogene condities. Ook in het diepere grondwater (van 25 tot 40 m-mv) overheersen deze condities. De milieu- en redoxcondities zijn gunstig voor in situ reductieve dechlorering, maar een tekort aan organische koolstofbron limiteert waarschijnlijk de natuurlijke dechlorering op dit moment. Geconcludeerd kan worden dat de potentie voor volledige intrinsieke afbraak van de verontreiniging onder de heersende, niet-gestimuleerde condities, zeer klein is als gevolg van een tekort aan organische koolstofbron (TOC) in het grondwater. Hierdoor worden reductieve processen, zoals de dechlorering van gechloreerde ethenen, gelimiteerd.

Biodegradatiepotentieel op de locatie

Uit de afbraaktests blijkt dat in het ondiepe deel (20 - 22 m-mv) van het subkerngebied (gebied waarop het implementatieproject zich richt) en het direct hieraan grenzende pluimgebied van nature geen volledige dechlorering tot etheen optreedt. Wel vindt hier omzetting van perchlooretheen naar trichlooretheen en cis-dichlooretheen plaats; de afbraak stagneert bij cis-dichlooretheen. De natuurlijke verwijderingsconstanten voor per- en trichlooretheen zijn zeer laag (halfwaardetijd circa 12 jaar).

Na beënting met dechlorerende biomassa en koolstofbrondosering treedt wel volledige dechlorering tot etheen op. Alleen door koolstofbrondosering wordt binnen 6 maanden (nog) geen volledige dechlorering waargenomen. Beënting met dechlorerende biomassa en koolstofbrondosering aan een bodem zonder capaciteit blijkt derhalve zinvol.

In het diepere bodempakket (30 - 32 m-mv) ter hoogte van het subkerngebied wordt wel volledige dechlorering gevonden. Dit heeft zeer waarschijnlijk te maken met de gunstigere redoxcondities in deze laag (sulfaatreducerend en methanogeen).

In de periferie van het pluimgebied wordt stroomafwaarts een zeer lage potentie tot volledige dechlorering van perchlooretheen tot etheen gevonden (halfwaardetijden van per- en trichlooretheen circa 3 jaar, van cis-dichlooretheen en vinylchloride circa 20 jaar). De overheersende condities ter plekke zijn sulfaatreductie en methanogenese.

Mogelijkheden tot stimulatie van biologische processen

Stimulatie van de biologische processen is goed mogelijk met de koolstofbronnen lactaat en acetaat. Met methanol worden minder goede resultaten bereikt. Opvallend is dat toevoeging van een koolstofbron de van nature optredende biologische reacties stimuleert (omzetting van per-naar cis-dichlooretheen), maar (op dit moment) niet leidt tot initiatie en stimulatie van nog niet-plaatsvindende reacties (omzetting van cis-dichlooretheen naar vinylchloride).

Geconcludeerd kan worden dat de voorhanden zijnde en gebruikte protocollen voor grond- en grondwaterbemonstering en voor het bepalen van de afbraakcapaciteit voldoende en geschikt zijn om voldoende nauwkeurig de redoxcondities en afbraakcapaciteiten op een locatie vast te stellen. Uit de resultaten van de laboratoriumonderzoeken (batchproeven) en grondwaterkarakterisering en -analyses blijkt dat het op basis van veldonderzoek verkregen beeld wordt bevestigd in de afbraaktests (batchtests). Hieruit kan worden geconcludeerd dat afbraaktests goed bruikbaar zijn om een objectief beeld te krijgen van de biologische potentie op een verontreinigde locatie. Een beperkte uitvoering van afbraaktests is voldoende om een beeld te krijgen van de biologische capaciteit.

Infiltratie van het effluent van reactoren

Gebleken is dat de mogelijkheid tot infiltratie van een groot aantal aspecten afhankelijk is, waaronder de stabiliteit van de bioreactoren en daarmee de stabiele samenstelling van het effluent van de reactoren, de mogelijkheid tot voorbehandeling van het effluent en de mogelijkheid tot daadwerkelijke infiltratie in de bodem. Directe infiltratie van het effluent van de reactoren bleek als gevolg van een te hoog gehalte aan zwevende stof niet mogelijk. Voorbehandeling door middel van filtratie is noodzakelijk.

Een dubbellaags antraciet/zandfilter is effectief gebleken voor de voorfiltratie van het effluent van de bioreactoren. Zwevend stof wordt hiermee afdoende verwijderd (minder dan 0,5 - 1 mg/l na filtratie), waarna infiltratie in een grof zandig bodempakket mogelijk moet zijn. Na filtratie van het effluent met een dubbellaags filter bevat de waterfase nog zeer veel bacteriën, die tevens in staat zijn perchlooretheen snel om te zetten tot etheen.

Uit berekeningen is gebleken dat een overschot aan fosfaat in het infiltratiewater bij opmenging met ijzerrijk grondwater aanleiding kan geven tot ijzerfosfaatneerslag. Deze reactie wordt echter tot nu toe niet waargenomen in de bodem. Zuurstof kan eveneens een probleem veroorzaken. Het infiltratiewater bevat circa 0,2 - 0,3 mg/l. Ondanks dat het geïnfiltreerde water geen zwevende stof meer bevat, is (gedeeltelijke) putverstopping opgetreden.

Vastgesteld is dat de opgetreden putverstopping vooral een chemische aangelegenheid is. Belangrijk hierbij is de beheersbaarheid van de kwaliteit en condities van het infiltratiewater (fosfaten, zuurstof enz.). De onvolledige regeneratie van de gebruikte putten zal zeker hebben bijgedragen aan deze waargenomen putverstopping, waardoor een negatiever resultaat ontstaat dan wanneer nieuwe, niet-vervuilde putten zouden zijn toegepast. Daarnaast bleek het gebruik van een grovere filteromstorting negatief te werken.

Ondanks putverstopping en onvolledig geregenereerde putten is in de laatste infiltratieproef toch circa 100 m³/dag geïnfiltreerd gedurende 3 weken. In combinatie met de hoge dechloreringscapaciteit van het geïnfiltreerde water kan dit al tot stimulatie van de in situ afbraakcapaciteit leiden.

Infiltratie lijkt wel mogelijk, maar het is noodzakelijk om aan een aantal essentiële voorwaarden te voldoen:

- het infiltratiewater mag geen zuurstof bevatten. Lekstromen van zuurstofbevattende lucht moeten worden voorkomen, bijvoorbeeld door aanpassing van de watersloten, voorkomen van niveauctuaties en gebruik van gesloten putten;
- het te infiltreren water mag geen fosfaat meer bevatten (schatting: minder dan 1 mg/l) om neerslag met ijzer te voorkomen;
- nutriënten- en koolstofbrondosering moet worden gescheiden van de infiltratie met bacteriën (om eventuele groei te voorkomen);
- het gehalte aan zwevende stof in het infiltratiewater moet maximaal circa 1 mg/l zijn (schatting).

Op basis van de analyses in het grondwater voor en na de infiltratie lijkt geen neerslag in de bodem zelf te worden gevormd bij de infiltratie. Als gevolg van de infiltratie verandert de biologische samenstelling van het grondwater. Deze bacteriële samenstelling gaat sterk lijken op het infiltratiewater, mogelijk duidend op transport van geïnfilterde bacteriën door de bodemmatrix. Parallel aan deze veranderingen neemt ook de dechloreringscapaciteit van het grondwater na de infiltratie toe. Deze dechloreringscapaciteit in het grondwater vertoont sterke overeenkomsten met de dechloreringscapaciteit van het geïnfilterde water. Dit duidt op vervanging van het grondwater door het infiltratiewater en een invloedsstraal van minimaal 3 meter, waarbij ook transport van biomassa over deze afstand heeft plaatsgevonden.

Stabiliteit van de anaërobe dechlorerende bioreactoren

Met betrekking tot de bioreactoren kan worden gesteld dat deze voldoen aan de binnen het TCE-project gesteld eisen. De stabiliteit van de bioreactoren is beheersbaar. In de reactoren wordt een omzetting van hoger gechloreerde ethenen tot ongechloreerde ethenen waargenomen. Het effluent van de reactoren bevat dechlorerende biomassa die in staat is perchlooretheen volledig om te zetten in etheen (conform het concept). Daarnaast bevat het effluent een lagere redox-potentiaal. Het effluent van de bioreactoren voldoet daarmee aan alle gestelde eisen om in situ stimulatie van de biologische afbraak van chloorethenen mogelijk te maken.

Concluderend kan worden gesteld dat op de locatie Evenblij de natuurlijke potentie tot volledige dechlorering van de hoger gechloreerde ethenen weliswaar gering is, maar dat door beënting met dechlorerende biomassa en dosering van een geschikte koolstofbron deze potentie kan worden verhoogd. Infiltratie in combinatie met voorbehandeling kan worden uitgevoerd. Op basis van deze informatie is voorgesteld het project voort te zetten door middel van fase 2 van het implementatieproject.

SUMMARY

Stimulated anaerobic in situ bioremediation of chlorinated ethylenes

Background

Between August 1998 and September 1999 phase 1 of the implementation project title 'Totaalconcept Evenblij (TCE)' is carried out. This Total Concept is especially designed for use at those locations where the natural degradation capacity in the groundwater is limited. In this concept, with which treatment of core (highly contaminated) and plume zone in the groundwater phase is possible, several biological techniques are combined. The soil contamination in the upper loam layer at the Evenblij site is not treated.

The Total Concept Evenblij consists of several parts:

1. highly extensive in situ bioremediation of the core zone;
2. less extensive in situ bioremediation of moderate contaminated plume zone (thousands of $\mu\text{g/l}$);
3. natural attenuation in the tail of the plume zone (ten-hundred $\mu\text{g/l}$).

1. Highly extensive in situ bioremediation in the core zone (see fig. 1: no. 1)

Highly extensive in situ bioremediation in the core zone is established by groundwater extraction from and reinfiltration in the core zone of methanogenic effluent of an anaerobic, dechlorinating bioreactor. Due to infiltration of anaerobic water augmentation of the soil matrix will occur with adapted dechlorinating biomass (initiation of the biological capacity). This biomass from the reactor is capable of fully dechlorinating PCE into ethylene. Additional dosing of carbon source and nutrients besides the bioaugmentation with suitable biomass will lead to an increased potential in the soil itself. By extraction and reinfiltration the core zone is flushed intensively.

2. Less extensive in situ bioremediation of higher contaminated plume zone (see fig. 1: no. 2)

To stabilize the spreading of contamination and eventually decrease the total amount of contamination biological degradation processes will be stimulated. This stimulation is done by augmentation and infiltration of a suitable carbon source. From this zone no additional groundwater is extracted, leading to a less extensive treatment from this zone compared to the core zone.

3. Natural attenuation in the tail of the plume (see fig. 1: no. 3)

In the area of only slight contamination in which natural degradation processes are sufficient to result in an acceptable end situation (stable plume), natural attenuation is used.

The aim of this concept is to transport the biological potential and degradation rate of dechlorination processes, initially present in the bioreactor (on-site), to the soil (in situ). After reaching the necessary in situ stimulation the bioreactor can be uncoupled from the process. If necessary stimulation by carbon source addition can be continued, leading to a further elimination of the core zone. The concept is particularly interesting at those sites where core treatment of the soil is impossible, e.g. due to buildings or the presence of undefined DNAPLs.

The aim of this implementation project is to develop and test this Total Concept for the in situ treatment of contaminated site with limited biological capacity, leading to a full operational restoration concept with combined optimal contamination decrease, efficiency and cost.

Activities

In phase 1 of the implementation project three activities are carried out:

- field characterization (actual situation in groundwater) and startup of bioreactors;
- characterization of biodegradation potential at the site;
- infiltration experiments.

For the field characterization in total 17 extraction wells are placed from which groundwater is extracted during several weeks. Extracted water samples are analysed indicating the contamination situation and redox and environmental conditions in the groundwater. Based on existing data a modelling of the contamination is done.

With the extracted groundwater two of four anaerobic bioreactors have been fed during several months resulting in adapted bioreactors. The in and outgoing water flows are frequently analysed for evaluation of dechlorination capacity and stability of the reactors.

Soil and groundwater samples taken from different spots at the site (core and plume area) are used for lab-scale degradation experiments to determine the biological capacity of the soil. Different carbon sources are used (acetate, lactate, methanol), next to control experiments without addition, from which stimulation possibilities are determined. Degradation experiments with addition of dechlorination biomass are carried out for measuring the effect of bioaugmentation. The used protocols for field and laboratory tests are evaluated.

During infiltration experiments measurements are done on the infiltration water (effluent of the bioreactors) to determine water quality for infiltration. Direct infiltration of the bioreactor effluent was impossible due to solids in the effluent water phase. Several pretreatment techniques are therefore tested at pilot scale for treatment of inorganic and organic solids. The infiltration water and groundwater samples from nearby infiltration wells are analysed before and during the infiltration period. Simultaneously degradation tests are done with groundwater to determine whether dechlorination capacity and biomass populations will change due to infiltration.

Results

Groundwater contamination and redox conditions in the groundwater

Based on the field investigations the groundwater near the two core zones (a large core zone and a subcore zone downstream of the large core zone) contains high amounts of perchloroethylene (up to 150,000 µg/l), with most contamination between 10 and 25 mg/l. Contamination at these spots mostly consists of chlorinated ethylenes like per- and trichloroethylene. Lower concentrations of several thousand µg/l per-, tri- and cis-1,2-dichloroethylene are detected downstream of these core zones. Due to vertical transport contaminations are found at a depth of up to 40 m bgl.

Mostly the higher chlorinated ethylenes per-, tri- and cis-dichloroethylene are found. Only within the area of the large core zone and downstream thereof increased concentrations of vinyl chloride are detected. These results indicate limited biological degradation in the soil.

Redox conditions at the site are in general moderate reduced. In the middle deep groundwater layer iron reduction occurs. Further downstream of the core zone sulphate reducing and methanogenic conditions dominate, which are also the dominating redox conditions in the deep groundwater. These conditions are favourable for in situ reductive dechlorination, however organic carbon is limited. It is concluded that natural attenuation is limited due to low organic carbon concentrations.

Biodegradation potential at the Evenblj site

From the degradation experiments it is concluded that in the shallow part of the second core zone (subcore zone) and the downstream plume area no natural dechlorination to ethylene occurs. Perchloroethylene is transformed to cis-dichloroethylene; degradation stops at cis-dichloroethylene. Natural degradation constants (first order reaction) for per- and trichloroethylene are very low (half-life times of approximately 12 years).

With bioaugmentation and carbon source addition complete dechlorination to ethylene occurs. Solely carbon source addition does not initiate ethylene production within 6 months. Therefore, bioaugmentation with dechlorinating biomass seems useful.

In the deeper soil layer at the subcore zone complete dechlorination takes place, probably due to more favourable redox conditions at this spot

A very low potential for natural attenuation, with ethylene as end product, is found in the tail of the plume area (half-life times for per- and trichloroethylene of 3 years, of cis-dichloroethylene and vinyl chloride of 20 years). Dominating conditions are sulphate reduction and methanogenesis.

Stimulation of biological dechlorination processes

Stimulation of the biological processes is feasible with lactate and acetate. Methanol seems less favourable. Surprisingly addition of carbon source only stimulates the naturally occurring biological processes (per- to cis-dichloroethylene), and does not lead (at the moment) to initiation and stimulation of non-existing reactions (cis-dichloroethylene to vinyl chloride).

The used and existing protocols for soil and water sampling and determination of degradation capacity are suitable to determine redox conditions and biological capacity at a site. Results from batch experiments are comparable to the conclusions based on field experiments and measurements. Therefore, batch experiments are suitable for evaluation of the biological potential at a contaminated site.

Infiltration of the bioreactor effluent

Possibilities for infiltration are dependent on stability of the bioreactors (stability of bioreactor effluent composition), pretreatment of the effluent and possibility of infiltration in the soil matrix.

A two-layer anthracite/sand filter showed to be effective for pretreatment. Solids are removed efficiently (less than 0.5 - 1 mg/l after filtration). Infiltration in a coarse sandy soil should therefore be possible. After pretreatment the effluent still contains large amounts of bacteria, capable of degrading perchloroethylene to ethylene.

Calculations revealed that phosphates in the infiltration water can lead to precipitates when mixing occurs with iron-containing groundwater. This precipitation did not occur until now. Comparable to phosphate oxygen can cause problems. The infiltration water contains approximately 0.2 - 0.3 mg/l oxygen. Despite the fact that the infiltration water hardly contains any solids well clogging occurred, mostly caused by inorganic precipitates. Incomplete regeneration of the wells will play an important role in the occurring well clogging. The use of a more coarse filter gravel gave more negative results.

Despite the well clogging and incomplete regeneration of the wells approximately 100 m³/day has been infiltrated during 3 weeks. Combined with high dechlorination capacity of the infiltrated water this can lead to stimulation of the in situ degradation capacity.

Infiltration seems possible when using the following boundaries:

- no oxygen in the infiltration water;
- very low concentrations of phosphate (estimation: less than 1 mg/l);
- separated infiltration of nutrients and carbon source from infiltration with bacteria (to prevent possible growth);
- a solids concentration in the infiltration water less than 1 mg/l.

Based on analyses of the groundwater no precipitation in the soil itself seems to occur. Due to infiltration the biological composition of the groundwater changes. After infiltration the bacterial composition resembles the composition in the infiltration water, which may be an indication of bacterial transport. Simultaneously with these changes the dechlorination capacity in the groundwater has increased. These data indicate replacement of the original groundwater with infiltration water with a region of influence of at least 3 metres.

Stability of the dechlorinating bioreactors

The stability of the bioreactors is controllable. In the reactors perchloroethylene is transformed into ethylene. Effluent of the reactors contain dechlorinating biomass capable of degradation of perchloroethylene to ethylene. Besides, due to the reactors the redox potential of the effluent decreases. From this it is concluded that with the present effluent in situ stimulation is possible.

The overall conclusion is that although at the Evenblij site natural potential for complete dechlorination of higher chlorinated ethylenes is limited, bioaugmentation with dechlorinating biomass and dosing of a suitable carbon source can increase this in situ potential. Infiltration in combination with pretreatment of the effluent is possible. Based on these data the project is continued in phase 2.

BEGRIPPENLIJST

TCE	totaalconcept Evenblij
VOCI	gechloreerde ethenen (vluchtige organochloorverbindingen)
PER	perchlooretheen (= tetrachlooretheen)
TRI	trichlooretheen
c-DCE/CIS	cis-1,2-dichlooretheen
t-DCE/TRANS	trans-1,2-dichlooretheen
DCM	dichloormethaan
VC	vinylchloride
TOC	totaal organisch koolstof
DOC	dissolved organic carbon (opgelost organische koolstof)
CLI	chloride-index
O ₂	zuurstof
NO ₃ ⁻	nitraat
SO ₄ ²⁻	sulfaat
S ²⁻	sulfide
Fe ²⁺	opgelost tweewaardig ijzer
Ca ²⁺	calcium
FISH	fluorescente in situ hybridisatie
ARC	archaeae bacteriën (methanogene bacteriën)
DAPI	4,6-diamidino-2-phenylindole dihydrochloride; verbinding die een fluorescent complex vormt met DNA; voor detectie van bacteriën
Total Count	totaalaantal bacteriën
UVAR	filterunit met ringvormige membranen
MF	membraanfilter (UVAR)
ZF	zandfilter

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

Probleemdefinitie

Bij een volledige in situ sanering van een chloorethenenverontreiniging is men geheel aangewezen op de in de bodem van nature aanwezige bacteriepopulatie. Indien deze bacteriepopulaties onvoldoende aanwezig of actief zijn, of slechts die populaties aanwezig zijn die voor een gedeeltelijke omzetting verantwoordelijk zijn, zal een volledige in situ sanering - ondanks stimulering van de aanwezige bacteriepopulatie - slechts langzaam of maar ten dele plaatsvinden. Vaak wordt op dit soort locaties een ophoping van het intermediair cis-1,2-dichlooretheen van de biologische afbraak waargenomen. Verdere omzetting tot de ongechloreerde en gewenste eindproducten etheen en ethaan vindt dan niet plaats.

Combinatie van een in situ sanerings- c.q. beheersingstechniek met een biologische on-site behandeling in een bioreactor heeft mogelijk een aantal voordelen ten opzichte van de volledige in situ behandeling. Door middel van stimulering van de in situ afbraak van gechloreerde ethenen, door infiltratie van methanogeen effluent van een anaërobe, dechlorerende bioreactor in combinatie met een geschikte elektronendonor, kunnen de verontreinigingspluimen en bronzones worden verkleind en op termijn worden geëlimineerd. Dit kan leiden tot een kosten- en risicoreductie doordat het gebied, waarvoor IBC-maatregelen moeten worden genomen, wordt verkleind of dat deze maatregelen overbodig worden. Anaërobe in situ biorestauratie is nog geen 'proven technology'.

Totaalconcept

Biologische in situ saneringstechnieken worden in een aantal gevallen al toegepast om het rendement van een IBC-variant te verhogen, bijvoorbeeld door afbraak van de verontreiniging te stimuleren door dosering van een koolstofbron. Bij een biologische in situ sanering van chloorethenen is men aangewezen op de in de bodem van nature aanwezige bacteriepopulatie. Indien de bacteriepopulaties voor afbraak van de verontreiniging onvoldoende aanwezig zijn, of slechts die populaties aanwezig zijn die tot een gedeeltelijke omzetting van de oorspronkelijke verontreiniging in staat zijn, zal een in situ sanering - ondanks stimulering van de aanwezige populatie - slechts langzaam of maar ten dele plaatsvinden. Vaak wordt op dit soort locaties een ophoping van c-DCE, een intermediair van biologische afbraak van PER, gevonden. Verdere omzetting van c-DCE naar vinylchloride (VC) en etheen vindt dan niet plaats. Deze situatie, waarbij onvoldedige afbraak optreedt, wordt ook waargenomen op de locatie Evenblij.

Deze situatie, waarbij c-DCE als uiteindelijk afbraakproduct wordt gevonden, is niet uniek in Nederland. Er zijn op basis van door Bioclear uitgevoerde grondwateronderzoeken en afbraaktests verschillende locaties bekend, voornamelijk bestaande uit zandige pakketten, waar de biologische capaciteit zeer beperkt blijkt te zijn. Als gevolg van het bodemtype is juist in deze pakketten de verspreiding van verontreiniging groot en zijn eventuele saneringskosten hoog. Op dit soort locaties, waar de biologische capaciteit beperkt is, kan een nieuw saneringsconcept uitkomst bieden.

Het probleem van ontbrekende dechlorerende populaties, die voor volledige omzetting naar ongechloreerde producten kunnen zorgen, zou kunnen worden opgelost door deze populaties aan de bodem toe te voegen. Dit principe wordt aangeduid als bioaugmentatie: beënting van de bodem met geschikte bacteriën. In Nederland wordt dit principe niet of nauwelijks toegepast, dit in tegenstelling tot bijvoorbeeld Amerika waar bioaugmentatie een sterk in ontwikkeling zijnde en

geaccepteerde techniek is. Vaak worden in dit soort projecten op laboratorium gekweekte bacteriën gebruikt voor de beënting van de bodem.

Parallel aan dit soort ontwikkelingen heeft Bioclear sinds 1995 onderzoek verricht naar de zuivering van met gechlloreerde ethenen verontreinigd grondwater door middel van anaërobe bioreactoren. De reactoren bevatten een bacteriepopulatie die in staat is hogere gechlloreerde ethenen, zoals PER en TRI, om te zetten in ongechlloreerde producten. In deze anaërobe bioreactoren bleek volledige dechlorering van PER naar etheen op te treden met rendementen van boven 95 %. Bovendien bleek het effluent van deze reactoren biomassa te bevatten. Aangenomen werd dat deze uitstromende bacteriën eveneens in staat zijn gechlloreerde ethenen om te zetten.

Voor de locatie Evenblij zal een beperkte grondwateronttrekking deel uitmaken van de saneringsaanpak. Ten behoeve van deze onttrekking dient een zuivering te worden geplaatst. In het kader van het concept 'Inbrengen van dechlorerende micro-organismen in de bodem' ontstond daarbij het idee van plaatsing van een anaërobe bioreactor voor de zuivering van het onttrokken water. Met behulp van deze bioreactor worden organismen gekweekt die ook in de bodem in staat zouden moeten zijn om volledige dechlorering tot stand te brengen. Door infiltratie van het in de bioreactor behandelde water worden dechlorerende bacteriën uit de reactor overgebracht naar de bodem, waardoor de bodemcapaciteit door beënting toeneemt. De bioreactor zorgt dus voor initiatie van het biodegradatieproces in de bodem, specifiek in bodems waar de capaciteit onvoldoende aanwezig is. Dit geïntegreerde concept is voor de onderzoekslocatie uitgewerkt in het 'Totaalconcept Evenblij (TCE)', waarbij een bovengrondse bioreactor wordt ingezet om de benodigde micro-organismen te verkrijgen.

Met het project, dat in 1998 is opgestart, wordt beoogd een volwaardige saneringsvariant op basis van dit concept te ontwikkelen, waarbij een optimum wordt bereikt in risicoreductie, milieurendement en kosten. In dit saneringsconcept worden intensieve, extensieve en intrinsieke processen gebruikt om te komen tot afbraak van de chloorethenenverontreiniging. In het nieuwe saneringsconcept, het 'Totaalconcept Evenblij (TCE)', wordt dus zo effectief mogelijk gebruik gemaakt van verschillende biologische in situ saneringstechnieken.

Probleembezoekers van een met chloorethenen verontreinigde locatie, waar in de bodem slechts onvolledige afbraak wordt waargenomen en die op zoek zijn naar een kosteneffectieve verwijdering, zullen geïnteresseerd zijn in de ontwikkeling en toepassing van deze saneringstechniek. Hiertoe behoren provinciën, gemeenten en bedrijven die betrokken zijn bij deze soort verontreiniging (zoals chemische wasserijen en metaalverwerkende industrie).

Het totaalconcept is specifiek ontwikkeld voor locaties waar van nature weinig of geen capaciteit aanwezig is om tot volledige dechlorering van gechlloreerde ethenen te komen. In het concept, dat op een verontreinigingssituatie in het grondwater bestaande uit een sterk verontreinigd kerngebied en een pluimgebied kan worden toegepast, worden verschillende technieken gecombineerd. De bodemverontreiniging in het kerngebied wordt niet behandeld. Dit concept kan mede worden ingezet op locaties waar kernbehandeling (bijvoorbeeld door bebouwing of niet te lokaliseren DNAPL's) niet mogelijk is.

Het totaalconcept, dat schematisch is weergegeven in figuur 1, bestaat uit de volgende onderdelen:

1. intensieve in situ biorestauratie van de bronzone;
2. extensieve in situ biorestauratie van de hoger verontreinigde pluimzone;
3. intrinsieke afbraak in de periferie van de pluimzone.

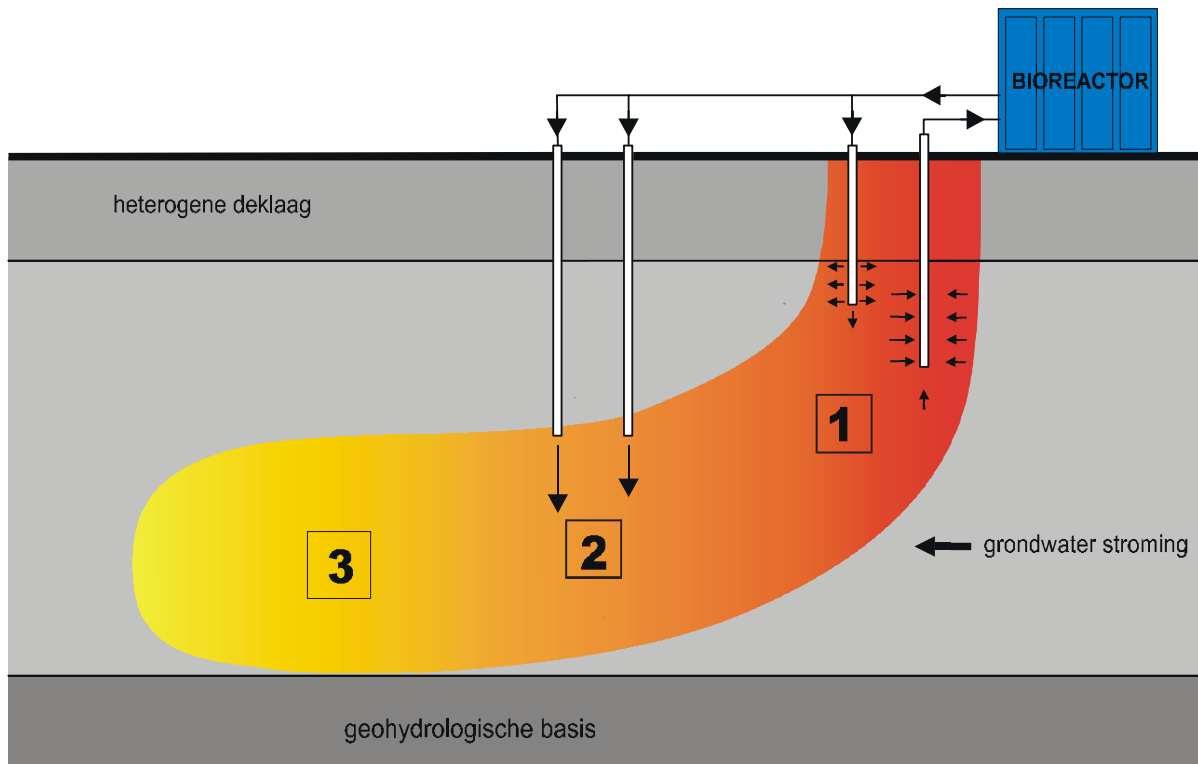


Fig. 1. Schematische weergave van het totaalconcept.

1. Intensieve in situ biorestauratie in de bronzone (zie fig. 1: nr. 1)
 Intensieve insitu biorestauratie in de bronzone wordt bewerkstelligd door middel van grondwateronttrekking uit en infiltratie in de bronzone van methanogeen effluent van een anaërobe, dechlorerende bioreactor. Bij infiltratie van het anaërobe, deels gereinigde water zal beënting van het bodempakket plaatsvinden met geadapteerde, dechlorerende biomassa (initiatie van de biologische capaciteit). De uitspoelende biomassa uit de reactor is in staat PER volledig te dechloreren tot etheen. Additionele dosering van koolstofbron en nutriënten naast de beënting met geschikte biomassa zal leiden tot een potentieel in de bodem voor de omzetting van PER naar etheen. Door onttrekking en infiltratie wordt deze zone intensief doorspoeld.
2. Extensieve in situ biorestauratie in de kern van de pluim (zie fig. 1: nr. 2)
 Om de verspreiding van de verontreiniging vanuit de kern van de verontreinigingspluim te stabiliseren en uiteindelijk de nettoverwijdering van de verontreiniging te bewerkstelligen, worden de aanwezige biologische afbraakprocessen gestimuleerd. Stimulatie wordt bewerkstelligd door inspoeling van dechlorerende biomassa en een geschikte elektronendonator c.q. voedingsstoffen. Uit deze zone wordt geen grondwater onttrokken, zodat deze zone minder sterk doorspoeld wordt dan de bronzone.
3. Intrinsieke biorestauratie in het resterende deel van de pluim (zie fig. 1: nr. 3)
 Daar waar de concentraties in de verontreinigingspluim dermate laag zijn dat de natuurlijke afbraakprocessen voldoende zijn om tot aanvaardbare reductie van de gehalten te komen en daarmee de verspreiding te minimaliseren, wordt zo veel mogelijk gebruik gemaakt van het zelfreinigend vermogen van de bodem.

Het idee van het saneringsconcept is om de potentie en snelheid van de biologische afbraakprocessen, die bij de aanvang voornamelijk plaatsvinden in de bioreactor (on-site), over te brengen naar de bodem (in situ). Wanneer de hierdoor gerealiseerde in situ stimulatie na verloop van tijd

voldoende is bereikt, heeft de bioreactor zich in principe overbodig gemaakt. Vervolgens kan, waar nodig, worden volstaan met gerichte extensieve stimulatie. Hierdoor zal de bronzone en de verontreinigingspluim op termijn verder worden geëlimineerd.

Doelstelling

Binnen dit implementatieproject wordt gestreefd naar het ontwikkelen en testen van het beschreven totaalconcept voor in situ behandeling van verontreinigde locaties met beperkte biologische capaciteit. Beoogd wordt om een volwaardige saneringsvariant te ontwikkelen, waarbij tot een optimum wordt gekomen in vrachtverwijdering (stabilisatie van verspreiding en netto-afname van verontreiniging), milieurendement en kosten.

Gezien het belang van een aantal deelaspecten bij het beschreven totaalconcept, zoals infiltratie van anaëroob behandeld water, infiltratie van koolstofbronnen, nutriënten en biomassa, moeten deze aspecten nader worden onderzocht met als doel kennis en ervaring op deze gebieden op te doen.

Fasering

Het implementatieproject is opgedeeld in drie fasen, waarbij in fase 1 de voorbereiding en de vaststelling van de nulsituatie worden uitgevoerd. In fase 2 wordt vervolgens een in situ bio-restauratieproef uitgevoerd op de locatie Evenblij, waarin de genoemde technieken als totaalconcept worden getest. Bij een positief resultaat kan worden besloten met deze techniek een full-scale sanering uit te voeren op de locatie Evenblij (fase 3).

Fase 1 (voorbereiding en vaststelling van de nulsituatie) heeft als doel het vaststellen van de nulsituatie van het grondwater en het huidige biodegradatiepotentieel en onderzoek naar bruikbare in situ maatregelen voor stimulering van de volledige anaërobe biologische afbraak van gechlorreerde ethenen. Daarnaast wordt in fase 1 onderzoek verricht naar de mogelijke knelpunten van het infiltreren van anaëroob grondwater.

Fase 1 bestaat uit de volgende deelfasen:

- fase 1.1 veldkarakterisatie (nulsituatie);
- fase 1.2 karakterisatie van het biodegradatiepotentieel;
- fase 1.3 infiltratieproef.

Van de drie afzonderlijke deelfasen (fase 1.1 t/m 1.3) in fase 1 zijn vanaf juli 1998 tot en met februari 1999 fase 1.1 en fase 1.2 uitgevoerd. De resultaten van deze twee fasen zijn in dit rapport verwerkt. Fase 1.3 behelst een infiltratieproef op de locatie die in de derde week van maart 1999 is opgestart met een looptijd van circa 6 maanden. De resultaten van fase 1.1 tot en met 1.3 zijn weergegeven in deze rapportage.

Opbouw van het rapport

Dit rapport beschrijft de resultaten van de uitgevoerde werkzaamheden binnen fase 1 van het NOBIS-project 97-1-11 'Gestimuleerde anaërobe in situ bio-restauratie van chloorethenen'.

In hoofdstuk 2 is additionele informatie met betrekking tot de locatie weergegeven. In hoofdstuk 3 zijn het plan van aanpak, de doelstellingen en subdoelen en de daaruit volgende werkzaamheden weergegeven. In hoofdstuk 4 wordt de uitvoering van de werkzaamheden besproken. De resultaten van de veldkarakterisatie (fase 1.1), de karakterisatie van het biodegradatiepotentieel (fase 1.2) en de infiltratieproeven (fase 1.3) zijn in hoofdstuk 5 weergegeven. In hoofdstuk 6 zijn de verschillende deelresultaten, conclusies en de go/no-go afweging beschreven. In hoofdstuk 7 zijn op basis van de conclusies de aanbevelingen weergegeven voor fase 2 van het implementatieproject (uitvoering van de in situ bio-restauratieproef).

Consortium

Dit NOBIS-implementatieproject wordt uitgevoerd door een consortium bestaande uit de Provincie Drenthe, DHV Milieu en Infrastructuur b.v. vestiging Noord, Bioclear b.v., Logisticon Water Treatment b.v. en Wageningen Universiteit.



Foto 1. Anaërobe, dechlorerende bioreactoren op de locatie Evenblij, die worden gebruikt voor de in situ stimulatie van de biologische afbraakprocessen in de bodem door beënting van de bodem met dechlorerende biomassa.

HOOFDSTUK 2

ACHTERGROND VAN DE LOCATIE

Historie van locatie en bodemopbouw

Als gevolg van de activiteiten door een armaturenfabriek, die tot 1982 op de locatie Evenblij (zie bijlage A voor de situering van de locatie) te Hoogeveen was gevestigd, is op deze locatie het grondwater tot circa 40 m-mv verontreinigd met gechloreerde ethenen (VOCl). Op enkele plekken is de grond sterk verontreinigd als gevolg van lozingen in zinkputten. De verontreiniging in het grondwater heeft zich inmiddels via het grondwater minimaal 100 meter verspreid in stroomafwaartse richting. Daarnaast worden plaatselijk ook aanzienlijke hoeveelheden dichloormethaan (DCM) aangetroffen.

De bodemopbouw bestaat uit een leempakket tot 10,0 m-mv met daaronder een zandpakket tot 40,0 m-mv, plaatselijk aan de onderzijde begrensd door een dunne kleilaag (Cromerlei). Onder de kleilaag bevindt zich eveneens een zandpakket. De grondwaterverontreiniging bevindt zich voornamelijk in de eerste zandlaag tussen 10 en 40 m-mv en heeft een totale omvang van circa 3 hectare. Ter hoogte van het kerngebied bevinden zich chloorethenen in de leemlaag. Onder de eerste leemlaag (0 - 10 m-mv) bevindt zich zeer fijn tot matig fijn zand tot 20 m-mv, waarna tot circa 30 m-mv matig grof zand wordt aangetroffen. Dit gaat tussen 30 en 40 m-mv over in zeer/uiteerst grof zand (zie fig. 2).

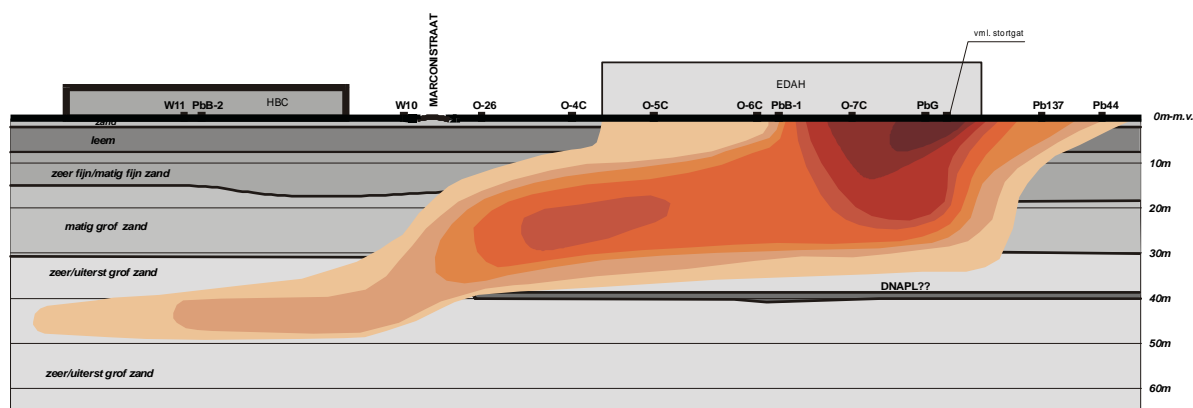


Fig. 2. Weergave van de verontreinigingssituatie op de locatie Evenblij (gebaseerd op de uitgevoerde nul karakterisering tijdens fase 1 van dit NOBIS-project).

Uit het uitgevoerde nader onderzoek is gebleken dat op de locatie verspreiding van verontreiniging via het grondwater plaatsvindt, wat (op termijn) de onttrekking ten behoeve van drinkwaterbereiding in gevaar kan brengen. Geconcludeerd is dat sanering van de locatie gewenst is. In het saneringsonderzoek zijn drie varianten op hoofdlijnen vergeleken. Uit dit saneringsonderzoek komt naar voren dat de kosten voor deze sanering zeer hoog zijn. De kosten voor een MF-variant zijn geschat op circa f 50 tot 75 miljoen, terwijl de IBC-variant - waarbij de verontreiniging alleen wordt beheerst - minimaal f 12 tot 18 miljoen zal kosten. Op basis van de uitkomsten van het saneringsonderzoek is gekozen voor een IBC-variant voor deze locatie, die is uitgewerkt in een saneringsplan.

HOOFDSTUK 3

OPZET VAN HET ONDERZOEK

3.1 Plan van aanpak

Gedurende 2 jaar wordt een in situ sanering van de met gechlloreerde ethenen verontreinigde locatie Evenblij te Hoogeveen uitgevoerd. De biologische afbraak van de gechlloreerde ethenen wordt geheel anaëroob en grotendeels in situ uitgevoerd. Door middel van een intensieve monitoring van het in situ gestimuleerde bodempakket en het onttrokken en geïnfilterde water worden optredende reacties en de biologische activiteit in de bodem vastgesteld en geoptimaliseerd.

Het totale implementatieproject bestaat uit 3 fasen, te weten:

- fase 1 voorbereiding en vaststellen van de nulsituatie;
- fase 2 uitvoering van de in situ biorestauratieproef;
- fase 3 full-scale in situ biorestauratie op de gehele locatie.

Op basis van de resultaten van fase 1 wordt besloten (go/no-go) in fase 2 het concept te beproeven. Fase 2 en 3 maken geen onderdeel uit van het NOBIS-traject.

In fase 1 zijn de volgende werkzaamheden uitgevoerd:

- fase 1.1 veldkarakterisatie en opstarten van de bioreactor;
- fase 1.2 karakterisatie van het biodegradatiepotentieel;
- fase 1.3 infiltratieproef.

3.2 Doelstellingen van fase 1 en werkzaamheden

Het doel van fase 1 is het vaststellen van de nulsituatie van het grondwater en het huidige biodegradatiepotentieel en onderzoek naar bruikbare in situ maatregelen voor stimulering van de volledige anaërobe biologische afbraak van gechlloreerde ethenen. Daarnaast wordt in fase 1 onderzoek verricht naar de mogelijke knelpunten van het infiltreren van anaëroob grondwater.

De subdoelstellingen van fase 1 zijn:

- het vaststellen van de nulsituatie met betrekking tot de verontreinigingsconcentraties in het grondwater;
- het vaststellen van de overheersende redoxcondities op de locatie;
- het vaststellen van het huidige, natuurlijke biodegradatiepotentieel (voor stimulatie) op de locatie;
- het vaststellen van bruikbare stimuleringsmiddelen voor de anaërobe dechlorering van gechlloreerde ethenen in bron- en pluimgebieden: welke elektronendonor(en) is/zijn het meest geschikt voor in situ dechlorering van gechlloreerde ethenen;
- het toetsen van voorhanden zijnde protocollen voor grond- en grondwaterbemonsteringen en onderzoek naar het intrinsieke biodegradatiepotentieel;
- het vaststellen van de ontwerp- en dimensioneringsgrondslagen voor uitvoering van de in situ biorestauratieproef;
- het vaststellen van mogelijke knelpunten bij het infiltreren van anaëroob grondwater, verrijkt met elektronendonor en/of dechlorerende biomassa.

Om inzicht te krijgen in de concentratieniveaus aan VOCl-verontreiniging en om de redoxcondities door middel van een grondwaterkarakterisering vast te stellen zijn meerdere onttrekkings- en waarnemingsfilters geplaatst. Uit deze filters zijn grondwatermonsters genomen voor analyse

op VOCI-componenten. De onttrekkingsfilters zijn verder gebruikt voor bemonstering van grondwater om de milieu- en procescondities in het grondwater op verschillende diepten en het natuurlijke biodegradatiepotentieel in kaart te brengen.

Uitvoering van stijghoogtemetingen in de verschillende filters geeft inzicht in het verhang en daarmee de grondwaterstromingsrichting en -snelheid.

Simultaan met de aanleg van het onttrekkingsstelsel is de bioreactor geïnstalleerd en vervolgens opgestart door gebruik te maken van grondwater dat is onttrokken met het aangelegde onttrekkingsstelsel.

Door de uitvoering van anaërobe afbraaktests is het huidige biodegradatiepotentieel op de locatie en de mogelijkheden tot stimulatie in kaart gebracht. Om inzicht te krijgen in de potentie zijn op verschillende plekken op de locatie onder anaërobe condities grondmonsters genomen. De bemonsterde plekken bevinden zich in het brongebied (zone 1 in het totaalconcept) en in het pluimgebied (zone 2 in het totaalconcept).

Daarnaast is de mogelijkheid tot modellering van (een deel van) de verontreiniging onderzocht en zijn modelberekeningen uitgevoerd. Deze modelberekeningen kunnen in de vervolgfase (fase 2) worden gebruikt voor verificatie en voor inschatting van de verwachte verontreinigingscontour.

Voor het vaststellen van de mogelijkheden en eventuele knelpunten bij de infiltratie van anaëroob grondwater zijn een drietal infiltratiefilters geïnstalleerd en de daarbij behorende waarnemings- c.q. monitoringsfilters. Na het opstarten van de pilotbioreactor wordt effluent van de bioreactor door middel van het infiltratiesysteem geïnfiltreerd in het bodempakket. Op basis van monitoring gedurende 3 maanden van de waarnemingsfilters wordt het meest optimale infiltratiesysteem voor fase 2 gekozen.

HOOFDSTUK 4

UITVOERING VAN DE WERKZAAMHEDEN

4.1 Veldkarakterisatie (fase 1.1)

4.1.1 *Installeren van onttrekkingsmiddelen*

Ten behoeve van de aanleg van het puttenveld van fase 1 zijn in de periode 8 juni tot en met 27 november 1998 in meerdere fasen de volgende werkzaamheden uitgevoerd:

- plaatsen van 18 onttrekkingsputten op 7 locaties (O-putten);
- plaatsen van 1 infiltratieput (I-17);
- plaatsen van 30 waarnemingsfilters op 14 locaties (W-putten).

Een overzicht van de put- en filterlocaties is weergegeven op de tekening van bijlage B.

De filterstellingen van de infiltratieput, onttrekkingsputten en waarnemingsfilters zijn weergegeven in de tabel met stijghoogtemetingen van bijlage F.

4.1.2 *Karakteriseren van het grondwater*

Ten behoeve van de grondwaterstromingsrichting en daarnaast het vastleggen van de nulsituatie is op twee data de stijghoogte in de verschillende putten en filters opgenomen. De resultaten van de opnames zijn weergegeven in de tabel met stijghoogtemetingen van bijlage F.

De resultaten van de stijghoogtemetingen zijn met behulp van het rekenkundige programma Surfer verwerkt tot een tekening met isohypsenlijnen. Deze tekening is opgenomen in bijlage F.

Voor het vaststellen van de nulsituatie met betrekking tot de verontreinigingsconcentraties zijn in de periode tussen 25 september en 25 november 1998 door DHV grondwatermonsters genomen uit de geplaatste onttrekkingsfilters, gecodeerd met O-1, O-2A en O-2B, O-3A t/m O-3C, O-4A t/m O-4C, O-5A t/m O-5C, O-6A t/m O-6C en O-7A t/m O-7C (zie bijlage B). Elk van de onttrekkingsfilters is in een periode van circa 10 dagen driemaal bemonsterd. Het eerste monster is telkens 1 dag na het opstarten van de onttrekking in de betreffende put uitgevoerd, de laatste op de 10^e dag na de start van de onttrekking. De grondwatermonsters zijn door Waterlaboratorium Noord (WLN) geanalyseerd op gechlloreerde koolwaterstoffen, waaronder PER, TRI, c-DCE, t-DCE, VC en dichloormethaan (DCM).

Aansluitend op de monitoring van DHV zijn voor de vaststelling van de overheersende redoxcondities op de verontreinigde locatie en de potentie tot natuurlijke biologische afbraak door Bioclear anaërobe grondwaterbemonsteringen uitgevoerd op in totaal 16 filters (zie tabel 1). Deze bemonsteringen zijn circa 10 dagen na de start van de onttrekkingen uitgevoerd. De bemonstering heeft plaatsgevonden ruim 2 - 3 maanden na de plaatsing van de putten (plaatsing in juni - juli 1998).

Tijdens de grondwaterbemonstering zijn met behulp van een doorstroomcel on line metingen verricht op pH, temperatuur, geleidbaarheid, redoxpotentiaal en zuurstofgehalte. Daarnaast zijn in het veld de watermonsters voor analyses op ijzer (tweewaardig en totaal opgelost), nitraat, sulfaat en sulfide gefiltreerd (filtratie tijdens onttrekking). De ijzermonsters en sulfidemonsters zijn respectievelijk door aanzuring met HNO₃ (tot pH 2) en zinkacetaat geconserveerd. Ongefiltreerde grondwatermonsters zijn genomen voor analyses op de gechlloreerde ethenen PER, TRI, c-DCE, t-DCE en VC en de ongechlloreerde producten etheen, ethaan en methaan en voor de bepaling van het totaal organisch koolstof (TOC). Alle monsters zijn gekoeld naar Bioclear getransporteerd.

Tabel 1. Door Bioclear bemonsterde onttrekkings- en waarnemingsfilters.

codering filter	diepte (m-mv)	bemonsteringsdatum
O-2B	33 - 40	05-10-1998
O-3A	17,5 - 25	14-10-1998
O-3C	33 - 40	14-10-1998
O-4B	25 - 33	14-10-1998
O-4C	33 - 40	14-10-1998
O-5A	17,5 - 25	04-11-1998
O-5B	25 - 33	04-11-1998
O-5C	33 - 40	04-11-1998
O-7B	17,5 - 25	18-11-1998
O-7C	25 - 33	18-11-1998
W10	32 - 34	09-12-1998
W10	40 - 42	09-12-1998
W11	34 - 36	09-12-1998
W11	41 - 43	09-12-1998
W2	20 - 22	09-12-1998
pb 137	19 - 20	06-01-1998
pb 137	39 - 40	06-01-1999

De gehalten nitraat en sulfaat zijn door Bioclear respectievelijk spectrofotometrisch en turbidimetrisch bepaald. Het gehalte sulfide is spectrofotometrisch vastgesteld. Analyses op TOC en ijzer (tweewaardig en totaal) zijn niet door Bioclear uitgevoerd maar door een extern milieulaboratorium (IWACO).

Voor de anaërobe bemonstering is het binnen het NOBIS-pit-project 'Anaërobe bemonstering' door Bioclear gebruikte protocol toegepast. Hierbij wordt via een PE-slang en een slangenpomp grondwater uit de filters onttrokken en door een doorstroomcel en monsterpunten geleid. On line metingen en monsternamen worden verricht zodra de on line gemeten milieuparameters stabiel zijn.

4.1.3 Opstarten van de anaërobe bioreactor

In totaal zijn 4 parallel opgestelde anaërobe bioreactoren op de locatie Evenblij geplaatst. Deze 4 reactoren bieden voldoende hydraulische en dechloreringscapaciteit voor de behandeling van de onttrokken waterstroom in fase 2 (circa 15 m³/h.). Van deze 4 reactoren zijn 2 reactoren tijdens fase 1 opgestart. Deze beide reactoren zijn gecodeerd met bioreactor 3 (BR-3) en bioreactor 4 (BR-4). Bioreactor 1 en 2 worden opgestart tussen fase 1 en 2 (bij positieve resultaten in fase 1).

De twee anaërobe bioreactoren zijn in november 1998 opgestart voor de on-site behandeling van onttrokken grondwater. Bij de opstart is het reactorsysteem beënt met anaëroob korrelslib uit industriële waterzuiveringen. Het geselecteerde slib is in staat PER volledig te dechloreren tot het ongechloreerde eindproduct etheen. Door het voeden met VOCl-houdend grondwater vindt adaptatie van het slib plaats.

Gedurende een periode van enkele maanden (tot april 1999) heeft adaptatie van het slib plaatsgevonden. Tijdens deze adaptatieperiode zijn periodiek metingen aan het systeem verricht om de dechloreringscapaciteit van de reactoren te bepalen. Daarnaast zijn maandelijks slibmonsters uit de reactoren genomen, waarmee dechloreringstests zijn uitgevoerd om de dechloreringssnelheid (per gram slib) vast te stellen.

Effluenten van de reactoren zijn na de opstartperiode periodiek geanalyseerd op zwevende stof, biomassa en ionsamenstelling (in verband met infiltratie van het effluentwater). Zie tevens 4.3, fase 1.3.

4.2 Karakterisatie van het biodegradatiepotentieel (fase 1.2)

Voor het bepalen van het huidige biodegradatiepotentieel (nulsituatie) op de locatie en het vaststellen van de stimulatiemogelijkheden zijn door Bioclear anaërobe afbraaktests uitgevoerd. Parallel hieraan is door Wageningen Universiteit additioneel onderzoek naar dechlorering verricht. Daarnaast is afgewogen om een modellering van de verontreinigings situatie uit te voeren.

4.2.1 Monsters voor afbraaktests

De keuze van de bemonsteringspunten is gedaan op basis van de reeds beschikbare informatie omtrent de verontreiniging op de locatie. Hierbij is ervan uitgegaan dat de in situ biorestatatieproef (fase 2) op een gedeelte van de verontreinigde locatie wordt uitgevoerd. Binnen het totaalconcept - met een zone 1, zone 2 en zone 3 - is hierbij de relatief sterk verontreinigde plek rondom onttrekkingsput O-5 (zie bijlage B) als kerngebied (zone 1) aangemerkt.

Het minder verontreinigde gebied tussen de filters O-4, O-3, O-2 en O-1, dat stroomafwaarts van dit kerngebied ligt, vormt het pluimgebied (zone 2). Verder stroomafwaarts van de filters O-1 en O-2 is zone 3 gedefinieerd.

Het echte kerngebied op de locatie Evenblij bevindt zich ter hoogte van onttrekkingsput O-7 waar een zinkput aanwezig was. Hierin is in het verleden PER geloosd.

Voor de nul karakterisering van het biodegradatiepotentieel en het onderzoek naar de mogelijkheden van stimulatie zijn grondmonsters uit het veronderstelde proefgebied (tussen O-5 en O-2/O-1) genomen. Uit zone 1 (kern) zijn dit monsters die genomen zijn ter hoogte van O-5. Uit zone 2 (pluim) zijn dit monsters die genomen zijn ter hoogte van O-4 en O-1 (zie tabel 2).

De grondmonsters zijn met behulp van Akkerman-steekbussen (67 mm diameter en 400 mm lengte) gestoken door boorbedrijf Haitjema. De bijbehorende grondwatermonsters voor de uitvoering van de afbraaktests zijn door Bioclear genomen.

De grond- en grondwatermonsters zijn na de aanlevering bij Bioclear tot het gebruik voor de anaërobe afbraaktests bewaard bij 10 °C. Om de steekbussen met grond anaëroob te houden zijn deze onder water bewaard.

Tabel 2. Grond- en grondwatermonsters van de locatie Evenblij.

monsterpunt	zone	monstertype	diepte (m-mv)	aangeleverd bij Bioclear	aantal/hoeveelheid
O-5	1	grond	20 - 22	03-07-98	11 steekbussen
O-5	1	grond	30 - 32	03-07-98	7 steekbussen
O-5	1	grondwater	17,5 - 25	21-07-98	3 liter
O-5	1	grondwater	17,5 - 25	21-07-98	5 liter
O-4	2	grond	27 - 30	08-07-98	9 steekbussen
O-4	2	grond	27 - 30	09-07-98	13 steekbussen
O-1	2	grond	37 - 40	10-06-98	18 steekbussen
O-1	2	grond	39,00 - 39,20	10-06-98	1 steekbus
O-1	2	grond	40,00 - 40,20	10-06-98	1 steekbus
O-1	2	grondwater	33 - 40	18-06-98	4 liter

4.2.2 *Algemene beschrijving van anaërobe afbraaktests*

Voor de opzet van de anaërobe afbraaktests is gebruik gemaakt van de kennis en ervaring die binnen Bioclear is opgedaan bij vergelijkbare projecten, zoals het NOBIS-project 95-1-41 'Afbraak van per- en trichlooretheen onder sequentiële redoxomstandigheden' [Van Aalst-Van Leeuwen et al., 1997]. Na dit project is de optimalisatie van de methode voortgezet. In de literatuur wordt over dit onderwerp vaak verwezen naar de Wilson-methode [Wilson et al., 1994]. In de methode, zoals deze nu binnen Bioclear wordt gehanteerd voor de uitvoering van anaërobe afbraaktests, zijn een aantal Wilson-protocollen geïntegreerd.

Uitvoering van anaërobe afbraaktests

Anaërobe afbraaktests zijn ingezet in een 'glove bag' (luchtdicht afgesloten en met stikstofgas gevulde zak), waarin handelingen onder een stikstofatmosfeer worden uitgevoerd, zodat contact met zuurstof wordt vermeden. Na vulling van de batches zijn deze zuurstofloos gehouden door preventief een kleine hoeveelheid (1 mM) natriumsulfide aan de batches toe te voegen. Door sulfide worden eventuele sporen zuurstofgebonden. Daarnaast is resazurine toegevoegd als kleurindicator. Deze verkleurt indien zuurstof in de batches terechtkomt.

De batchflessen, met een volume van circa 250 ml, zijn met ongeveer 150 gram gehomogeniseerde grond gevuld, waarna de grond is verzadigd door toevoeging van grondwater. Na het doorblazen van de batches met stikstofgas zijn deze vervolgens afgesloten met een aluminium dop, met daarin een natuurrubber septum en een vitonrubber inlayer. Deze inlayer is tevens bedoeld om adsorptie van chloorkoolwaterstoffen aan het rubber septum te voorkomen. De batchproeven zijn, tenzij anders aangegeven, in het donker bij 20 °C geïncubeerd.

Referentiebatches (steriel) zijn op identieke wijze ingezet, maar na het inzetten zijn deze chemisch (door toevoeging van kwikchloride en natriumazide) en thermisch (door autoclavieren) gesteriliseerd.

De zuurgraad (pH) is bij de aanvang van de afbraaktests wel gemeten, maar is tijdens de duur van de incubatie niet bijgesteld.

4.2.3 *Specifieke uitvoering van afbraaktests binnen dit NOBIS-project*

Zone 1: Intensief in situ gestimuleerde kernzone

Om de biologische potentie (bij toevoeging van een koolstofbron) en de nulsituatie van de afbraak in het kerngebied te bepalen zijn anaërobe afbraaktests met monsters uit deze kern uitgevoerd. De kern van het proefgebied ligt ter hoogte van onttrekkingsput O-5. In de kernverontreiniging bevindt zich voornamelijk PER en TRI als verontreiniging. Voor de uitvoering van de anaërobe afbraaktests zijn op twee diepten (20 - 22 m-mv en 30 - 32 m-mv) in het kerngebied grond- en grondwatermonsters genomen.

Met deze monsters zijn per monsterpunt in totaal 4 afbraaktests uitgevoerd. Experimenten zijn uitgevoerd met toevoeging van PER (afbraaktest 1), TRI (afbraaktest 2), c-DCE (afbraaktest 3) en VC (afbraaktest 4). Op deze manier wordt iedere stap in de afbraakroute van tetrachlooretheen (PER) naar etheen afzonderlijk gevolgd. Als koolstofbron (elektronendonator) in deze afbraaktests is gebruik gemaakt van lactaat.

Additioneel (niet opgenomen in het oorspronkelijke NOBIS-plan) is de invloed van beënting getest. Hiervoor zijn afbraaktests met grond uit de ondiepe bodemlaag (20 - 22 m-mv) uitgevoerd, waarbij de grond is beënt met slib uit een dechlorerende bioreactor van Bioclear.

Bij alle afbraaktests zijn steriele, abiotische referentietests uitgevoerd om te corrigeren voor het abiotische verlies.

Om de afbraakroute en -snelheid in de afbraaktests te volgen zijn periodiek GC-analyses uitgevoerd. Voor de bepaling van de concentraties PER, TRI en c-DCE is een extractie met methanol uitgevoerd, gevolgd door een GC-analyse (purge-and-trap). Voor de bepaling van VC, etheen, ethaan en methaan zijn headspace-analyses op de gasfase uitgevoerd op basis van een GC-analyse (zie bijlage C).

Zone 2: Extensief in situ gestimuleerde pluimzone

In het pluimgebied direct achter de kernverontreiniging is een extensieve in situ stimulatie van de anaërobe biologische activiteit gepland door infiltratie van bruikbare elektronendonoren (koolstofbronnen) en nutriënten. Alvorens dit concept toe te passen in een proefsanering moet de biologische potentie in het aanwezige grond- en grondwaterpakket worden onderzocht. Hiertoe zijn anaërobe batchproeven uitgevoerd.

Op twee verschillende punten in deze zone (ter hoogte van onttrekkingsput O-4 en O-1) zijn grondmonsters genomen. Punt O-4 bevindt zich relatief dicht bij het kerngebied (zone 1), terwijl punt O-1 circa 50 m stroomafwaarts van deze kern ligt.

In het pluimgebied dient uiteindelijk volledige afbraak van de aanwezige gechloreerde ethenen tot ongechloreerde componenten mogelijk te zijn. Vandaar dat in de anaërobe afbraaktests de afbraaksnelheid van alle intermediären van de anaërobe biologische afbraak van PER apart zijn onderzocht. Tevens zijn drie verschillende elektronendonoren getest. In de literatuur die is verschenen over anaërobe dechlorering worden verschillende koolstofbronnen genoemd, die hierbij kunnen worden gebruikt als stimulatie. Op grond van deze informatie en op praktische gronden zijn de koolstofbronnen acetaat, lactaat en methanol geselecteerd die aan een aantal afbraaktests binnen dit project zijn toegevoegd.

De afbraaktests zijn uitgevoerd bij 20 °C. Met grond van punt O-4 zijn tevens afbraaktests bij 10 °C gedaan om de invloed van de temperatuur vast te stellen.

Steriele referentietests zijn uitgevoerd om te corrigeren voor het eventuele abiotische verlies van VOCl-verbindingen.

Periodiek zijn analyses op PER, TRI, c-DCE, VC, etheen, ethaan en methaan uitgevoerd om de afbraakroute en afbraaksnelheid in de afzonderlijke experimenten vast te stellen.

Het doel van de beschreven batchproeven is:

- te bepalen of volledige dechlorering van PER naar etheen in het huidige pakket door middel van stimulering mogelijk is;
- vast te stellen welke elektronendonor(en) voor volledige dechlorering geschikt of zelfs noodzakelijk zijn;
- de nulsituatie van het bodem- en grondwaterpakket (vóór stimulatie) vast te stellen en latere vergelijking van afbraaksnelheden na de stimulatie te kunnen maken;
- afbraaksnelheden vast te stellen die kunnen worden gebruikt voor modellering en vergelijking met tijdens een proefsanering vastgestelde afbraaksnelheden.

De specifieke gegevens met betrekking tot de toegevoegde hoeveelheden van de verschillende VOCl-verbindingen, de toegevoegde hoeveelheden koolstofbron en nutriënten, het meetschema bij de batchproeven en de matrix aan uitgevoerde afbraaktests zijn in bijlage D weergegeven.

4.2.4 *Onderzoek door Wageningen Universiteit*

Met anaëroob slib uit de dechlorerende bioreactoren van Bioclear en met ongeadapteerd slib zijn door Wageningen Universiteit additioneel experimenten uitgevoerd. Doel van deze experimenten is de invloed van de koolstofbron, de koolstofbronconcentratie, nutriënten en temperatuur op de afbraak van VOCl vast te stellen.

Dechlorerend slib is gebruikt in verschillende afbraaktests om de optimale koolstofbronconcentratie en koolstofbron te bepalen. Daarnaast is slib, dat geadapteerd was aan een lage temperatuur (10 °C), getest bij een hogere temperatuur (20 °C) en is vice versa slib geadapteerd aan 20 °C getest bij 10 °C.

De invloed van nutriënten is onderzocht door experimenten met en zonder nutriëntentoevoeging uit te voeren. Parallel hieraan is het grondwater van de locatie als nutriëntenmedium toegepast.

4.2.5 *Modellering*

Na inventarisatie van de beschikbare gegevens is geconcludeerd dat het simuleren van de PER-verontreiniging met een eenvoudig model (Bioscreen) op dit moment voldoende mogelijkheden biedt. Weliswaar wordt hiermee geen indicatie verkregen van de verspreiding van de afbraakproducten, maar kan in een vervolgfase wel worden vastgesteld of de biodegradatie voorspoedig verloopt of niet.

4.3 **Infiltratieproef (fase 1.3)**

Binnen het TCE-project vormt infiltratie van het effluent van anaërobe bioreactoren een belangrijk onderdeel. Door middel van deze infiltratie worden geschikte bacteriepopulaties aan de bodem toegevoegd, waarmee - na toevoeging van een koolstofbron en nutriënten - een in situ stimulatie wordt nagestreefd. Om de mogelijkheden en knelpunten bij de infiltratie van het anaërobe water van de reactoren in het grondwater vast te stellen zijn infiltratieproeven uitgevoerd met in totaal 3 putten.

In 4.3.1 en 4.3.2 zijn de putopbouw, filterstellingen en het verloop van de proeven (activiteiten, debieten, putreiniging enz.) weergegeven. Voorafgaand aan de infiltratie is het infiltratiewater gekarakteriseerd (zie 4.3.3), zijn de mogelijkheden voor de benodigde voorbehandeling van het infiltratiewater bekeken (zie 4.3.4) en zijn op basis van de grondwatersamenstelling berekeningen uitgevoerd om mogelijke neerslagen te berekenen (zie 4.3.5). In 4.3.6 is de uitgevoerde monitoring tijdens de infiltratieproeven beschreven.

Het doel van de infiltratieproeven is de mogelijkheden en knelpunten bij infiltratie vast te stellen en de invloedsstraal te bepalen om op basis hiervan de dimensionering en het ontwerp van een systeem voor fase 2 van het implementatieproject uit te voeren.

4.3.1 *Configuratie van putten en proefomstandigheden in het infiltratiesysteem*

Ten behoeve van de infiltratieproef zijn op een onderlinge afstand van 15 tot 20 m drie infiltratieputten aangebracht. Deze putten staan globaal op één lijn in de richting van de grondwaterstroming op een diepte van 25 m-mv. De heersende stromingssnelheid van het grondwater op deze diepte bedraagt circa 10 m/jaar. Op 40 m-mv is het bodempakket aanzienlijk grover. De stromingssnelheid van het grondwater is hier globaal het dubbele (20 m/jaar).

Putconfiguratie

De infiltratieputten zijn geplaatst door middel van gepulste boringen van \varnothing 324 mm met daarin een putfilter van \varnothing 125 mm. De infiltratieproef is uitgevoerd in een matig fijn zandpakket van 17,5 tot 25 m-mv. De *k*-waarde van dit pakket is 15 tot 20 m/dag. Deze is bepaald op basis van putleveringsproeven.

In de proefopzet is bepaald om de drie afzonderlijke infiltratieputten als volgt uit te voeren:

- put O-4A ; uitvoeren als 'normale' put met de voorgeschreven filteromstorting (0,7 - 1,2 mm), zonder zandfiltratie vooraf;
- put I-17; uitvoeren met een grovere omstorting (1,0 - 1,6 mm) en een spleetwijdte van 0,8 mm, zonder zandfiltratie vooraf;
- put O-6B; uitvoeren als een 'normale' put met de voorgeschreven filteromstorting (0,7 - 1,2 mm), maar dan met zandfiltratie vooraf met een filterbed met een iets fijnere korrelgrootteverdeling dan de filteromstorting.

Voor het monitoren van de infiltratieproef zijn in de filteromstorting van de infiltratieput, en op een afstand van 1 m respectievelijk 3 m vanaf iedere infiltratieput, waarnemingsfilters geplaatst. De filterstellingen van deze waarnemingsfilters zijn als volgt:

- filter in de putomstorting: 20 - 22 m-mv;
- filters op 1 m vanaf de put: 17 - 19 m-mv en 21 - 23 m-mv;
- filters op 3 m vanaf de put: 17 - 19 m-mv en 22 - 24-m-mv.

Ten aanzien van de opbouw van de infiltratieputten en waarnemingsfilters wordt verwezen naar de detailtekening in bijlage N.

Proefomstandigheden

Op basis van gesprekken met de diverse deskundigen op het gebied van infiltratie (Haitjema en DHV Water) is besloten om de infiltratieproef als volgt te uitvoeren:

Gedurende de infiltratieproef wordt in alle infiltratieputten een gelijk debiet (ca. 1,5 m³/uur/put) ingesteld. De infiltratie zal plaatsvinden met behulp van het effluent uit de bioreactoren 3 en 4. De uitvoering van de proef vindt plaats onder een constante druk in het infiltratiesysteem, die is ingesteld op circa 4 m waterkolom (0,4 bar). Deze druk wordt aangebracht met behulp van een frequentiegeregelde pomp in de aanvoerleiding van het infiltratiemanifold (verdeelsysteem).

Het infiltratiedebiet per put wordt ingesteld door de infiltratielans in de put over de laatste meters voor de uitstroom sterk te vernauwen. De exacte afstelling van het debiet (correctie op de leidingweerstand naar iedere put) heeft plaatsgevonden door het variëren van de lengte van deze vernauwde injectieleidingen. De belangrijkste reden om de debietregeling niet met regelafsluiters uit te voeren is omdat hierdoor in de leidingen zeer lokaal een drukval kan optreden met mogelijke ontgassing.

De systeemdruk wordt door de vernauwing van de injectieleidingen dus pas in het laatste gedeelte van het infiltratiesysteem gesmoord. Gedurende de proef zijn de debieten per put gemeten en geregistreerd via een PLC-systeem. De uitstroom van de infiltratielans bevindt zich op circa 15 m-mv. Boven de uitstroom bevindt zich derhalve een waterkolom van circa 13 m.

In de afzonderlijke putten is een capacatieve stijghoogtesensor aangebracht, waarin gedurende de proef het drukverloop (stijghoogte) in de putten wordt gemeten en geregistreerd via de PLC. Als de drukhoogte een bepaald niveau in de put overschrijdt, wordt de toevoerleiding door middel van een pneumatische klep gesloten en is de proef voor de betreffende put in principe ten einde. Aan de hand van het drukverloop kan worden vastgesteld in welke put de meeste weerstand wordt opgebouwd en hoe zich deze heeft ontwikkeld in de tijd.

De kop van de infiltratieput is aan de bovenkant open. Op basis van de maximale flux aan zuurstof door een waterlaag (flux = diffusiecoëfficiënt x (concentratieverschil in zuurstof aan beide kanten van de waterkolom)/(hoogte van waterkolom)) is berekend dat een kolom water in de stijgbuis van de put van circa 13 m ruim voldoende is om volledige anaërobie onder in de put te waarborgen. Verder zullen eventuele sporen zuurstof aan de toegevoegde elektronendonor worden gebonden. In bijlage N is een flowsheet opgenomen van het hierboven beschreven infiltratiesysteem.

4.3.2 *Verloop tijdens de proef*

In de proefopzet is ervan uitgegaan dat het in principe mogelijk moet zijn om het effluent uit de bioreactoren zonder verdere voorbehandeling te infiltreren. Vanuit deze verwachting is als in-steek voor de proef gekozen voor het beproeven van twee typen putten zonder een voorbehandeling en één put met een voorfiltratie door middel van een zandfilter.

Tijdens het opstarten en monitoren van de bioreactoren is echter duidelijk geworden dat de effluënten uit de reactoren 3 en 4 in eerste instantie hoge hoeveelheden zwevende stof van circa 50 tot 200 mg/l bevatten. Derhalve is de optie vervallen om het effluent van de reactoren zonder filtratie te infiltreren.

Vanwege het feit dat het effluent uit de bioreactoren te veel zwevende stof bevat om rechtstreeks te kunnen infiltreren, ontstond de noodzaak om een filtratiestap in het systeem op te nemen. Dit betekende dat parallel aan de infiltratieproef een geschikte filtratietechniek moest worden gevonden en ontwikkeld.

Hierdoor moest enerzijds de opzet van de infiltratieproef worden bijgesteld. Anderzijds kon de uitvoering van de proef niet aaneengesloten plaatsvinden, omdat eerst een filtratietechniek moest worden geselecteerd. Een en ander heeft ertoe geleid dat de infiltratieproef discontinu is verlopen in de periode van eind maart tot eind september. Binnen deze periode kunnen globaal drie fasen worden onderscheiden:

- eerste infiltratieproef; discontinue infiltratie in de periode van 24 maart t/m 27 mei; in deze periode zijn een aantal experimenten met filtratietechnieken uitgevoerd en is in totaal circa 750 m³ effluentwater geïnfiltreerd;
- optimalisatiefase; periode van begin juli tot eind september waarin een uitgebreide karakterisatie van het effluent en de gevormde neerslagen heeft plaatsgevonden en onderzoek is verricht naar de meest geschikte filtratietechniek om een dechlorerend effluent te genereren vrij van zwevend stof;
- tweede infiltratieproef; continue infiltratie in de periode van 31 augustus t/m 20 september; in deze periode is een geschikt gebleken filtratietechniek (dubbellaags zandfilter) full-scale getest en is in totaal circa 1.600 m³ geïnfiltreerd.

Als gevolg van negatieve beïnvloeding door zwevend stof in het effluent gedurende de eerste infiltratieproef, moesten de infiltratieputten gedurende de proef tweemaal worden geregenereerd. Voor een meer chronologische beschrijving van het verloop van de infiltratieproef wordt verwezen naar de tabellen in bijlage U.

De in hoofdstuk 5 beschreven resultaten en daaruit volgende conclusies hebben voornamelijk betrekking op de laatste fase van de infiltratieproeven (de in augustus en september uitgevoerde experimenten). Het injectiesysteem zelf is gedurende de gehele testperiode in fase 1 niet veranderd. Alleen de voorbehandeling is uiteindelijk aangepast: van geen voorbehandeling (april 1999) tot een effectieve voorbehandeling door middel van zandfiltratie en aanpassing van doseringen (tijdens de tests in augustus 1999).

4.3.3 *Karakteriseren van effluënten van de bioreactoren*

De effluenten van de bioreactoren, die biomassa voor volledige dechlorering bevatten en die worden gebruikt voor infiltratie van koolstofbron en nutriënten, worden als infiltratiewater gebruikt binnen het TCE-concept. Derhalve zijn de effluenten van de reactoren meerdere malen bemonsterd om de kwaliteit en samenstelling te bepalen. Op basis van deze metingen wordt aangegeven of het infiltratiewater voldoet aan de gestelde eisen en of mogelijke problemen als gevolg van neerslagvorming te verwachten zijn.

Analyses op het infiltratiewater zijn uitgevoerd op voor infiltratie van belang zijnde parameters:

- pH, zuurstofgehalte, redoxpotentiaal;
- opgelost ijzergehalte en sulfidegehalte;
- calcium-, magnesium- en fosfaatgehalte;
- alkaliniteit;
- zwevende stofgehalte;
- totaal organisch koolstofgehalte.

Daarnaast zijn analyses verricht op de watermonsters van het infiltratiewater om de aanwezigheid van biomassa kwalitatief en kwantitatief te bepalen. Hiertoe zijn 'total count' bepalingen uitgevoerd om de totale hoeveelheid bacteriën (per ml waterfase) te bepalen (gebaseerd op DAPI-kleuring en microscopische telling).

Tevens zijn specifieke microscopische tellingen uitgevoerd om de fractie sulfaatreducerende en methanogene bacteriën vast te stellen. Hierbij is gebruik gemaakt van DNA-probes op basis van de FISH-techniek (fluorescente in situ hybridisatie). Het doel van deze metingen is om de samenstelling van de biomassa in het infiltratiewater te karakteriseren.

De dechloreringscapaciteit van de bacteriën in het infiltratiewater is bepaald door met het effluent van de bioreactoren afbraaktests uit te voeren. Anaëroob bemonsterd effluentwater van de beide reactoren is gedurende circa 30 dagen onder anaërobe condities geïncubeerd bij kamertemperatuur. Na toevoeging van een mengsel van lactaat en acetaat en toevoeging van PER (circa 20.000 µg/l) is de afbraak van PER door periodieke headspace-analyses op de gasfase bepaald.

4.3.4 *Voorbehandelen van het infiltratiewater*

Na overleg met het NOBIS-consortium 'Ontwerp en onderhoud van infiltratie- en onttrekkingsmiddelen' [Van Beek et al., 1998], overleg met KIWA en informatie op het congres in San Diego (The Fifth International On Site and In Situ Bioremediation Congres, 19 - 22 april 1999 te San Diego) is geconcludeerd dat infiltratie met vaste deeltjes tot 5 mg/l mogelijk moet zijn (bekend vanuit de drinkwaterwereld). Ondanks voorbehandeling met een zakkenfilter en (later) UVAR-filters in de infiltratieleiding is (gedeeltelijke) putverstopping tijdens de eerste infiltratieproef, uitgevoerd tussen 24 maart en 27 mei 1999, opgetreden.

Alvorens de tweede infiltratieproef te starten is door het consortium een additioneel onderzoek verricht naar de kwantitatieve en kwalitatieve samenstelling van het infiltratiewater, afkomstig uit de bioreactoren. Als gevolg van anaërobe condities in het reactorsysteem zorgen reductieprocessen voor vorming van sulfide uit het in het grondwater aanwezige sulfaat. Daarnaast wordt vast ijzer (in de vorm van ijzernerlagen, aanwezig op de gebruikte pakking) omgezet in opgelost tweewaardig ijzer. Door deze reductieprocessen worden anorganische neerslagen gevormd die, samen met biomassa, via het effluent de reactoren verlaten. Deze anorganische deeltjes kunnen bij infiltratie in de bodem tot verstoppingsproblemen leiden.

Om voorfiltratie van het effluent uit te voeren zijn een drietal mogelijk bruikbare filtratietechnieken door het consortium geëvalueerd: UVAR-filters, hydrocyclonage en dubbellaags antraciet/zandfiltratie.

UVAR-filters

In het infiltratiesysteem waren reeds UVAR-filters gemonteerd. Deze zijn in de onderzoeksfase verder getest door middel van bepalingen van het gehalte aan zwevende stof in het effluent.

Hydrocyclonage

Voor het afschatten van de mogelijkheid voor gebruik van hydrocyclonage is een effluentmonster van de bioreactoren verstuurd naar Linatex (leverancier van hydrocyclonen) ter visuele beoordeling.

Dubbellaags antraciet/zandfiltratie

Na overleg met KIWA is binnen het consortium besloten een dubbellaags filtersysteem te testen voor de voorbehandeling van het infiltratiewater. Het dubbellaagse filter is opgebouwd uit een (boven)laag antraciet en een (onder)laag zand. In totaal zijn een fijn (antraciet 0,6 - 1,6 mm, zand 0,4 - 0,8 mm) en normaal (antraciet 1,4 - 2,5 mm, zand 0,7 - 1,25 mm) dubbellaags filter getest. De systemen bestaan uit een kolom van 1,5 m hoog en een diameter van 190 mm, opgebouwd uit een zandfractie in de onderste halve meter en daarop een antracietlaag van een halve meter.

De beide systemen zijn uitgevoerd bij een filtratiesnelheid van 10 m per uur, waarbij de drukval over de filters als teken van drukopbouw door filterverstopping regelmatig is gemonitord.

Daarnaast zijn zwevende stofmetingen van in- en effluenten van de zandfilters uitgevoerd. Alle metingen van het zwevende stofgehalte zijn in duplo uitgevoerd.

4.3.5 Berekenen van mogelijke neerslagvorming

Met behulp van een rekenmodel zijn door DHV Water berekeningen uitgevoerd naar de mogelijk te vormen neerslagen in het effluent van de reactoren en neerslagvorming bij de infiltratie van de effluenten van de reactoren in het grondwater. Als basis voor deze berekeningen zijn de analyse-resultaten uit de grondwaterkarakterisering en de analyses van de effluenten van de bioreactoren genomen. Daarnaast is een grondwatersamenstelling van Hoogeveen uit het landelijk meetnet van RIVM gebruikt voor een schatting van de niet-gemeten parameters.

4.3.6 Monitoring tijdens de infiltratieproef

Voor de proefinfiltratie zijn de onttrekkings- en infiltratiefilters O-6B, O-4A en I-17 gebruikt, alle met een filterstelling van 17,5 - 25 m-mv. Bij elk van deze infiltratiefilters is op 1 m en 3 m vanaf de infiltratieput een waarnemingsfilter geplaatst met een filterstelling van ongeveer 20 m-mv (W1 en W2 bij O-4A, W3 en W4 bij I-17 en W5 en W6 bij O-6B).

Tijdens de infiltratieproef zijn het infiltratiewater en de waarnemingsfilters rondom de infiltratieputten periodiek bemonsterd en de anaërobe watermonsters geanalyseerd op relevante parameters:

- pH, temperatuur, zuurstofgehalte, redoxpotentiaal en geleidbaarheid;
- totaal opgelost ijzergehalte, ijzer(II)-gehalte en sulfaat- en sulfidegehalte;
- calcium- en fosfaatgehalte;
- alkaliniteit;
- totaal organisch koolstofgehalte (TOC).

Daarnaast zijn, vergelijkbaar met de metingen op het infiltratiewater (zie 4.3.3), het totaal aantal bacteriën in de waterfase en de fractie sulfaatreducerende en methanogene bacteriën microscopisch bepaald. Tevens is door afbraaktests uit te voeren met bemonsterd grondwater de dechloreringscapaciteit in de waterfase vastgesteld. De resultaten van de nulsituatie (voor de infiltratie)

en van de monitoring tijdens de infiltratie zijn met elkaar vergeleken. Op basis hiervan kan de effectiviteit van de infiltratie en invloedsstraal worden bepaald. Deze informatie wordt gebruikt voor het ontwerp en de dimensionering van het benodigde infiltratiesysteem voor de locatie Evenblij.

De eerste infiltratieproef is opgestart op 24 maart 1999. Voorafgaand aan de infiltratie is op 22 maart 1999 een monitoring van het infiltratiewater en van het grondwater in de waarnemingsfilters W1 t/m W6 uitgevoerd. In totaal is gedurende de periodes van 24 tot en met 26 maart, van 7 tot en met 9 april, van 20 tot en met 23 april en van 27 april tot en met 27 mei 1999 geïnfiltreerd.

Gedurende deze 41 dagen is in totaal circa 750 m³ effluentwater van de anaërobe bioreactoren geïnfiltreerd in de drie putten. Na 3,5 weken zijn monsternamen verricht op de waarnemingsfilters en zijn bovengenoemde analyses opnieuw uitgevoerd.

Een tweede infiltratieproef is op 31 augustus 1999 opgestart. Gedurende 3 weken is in de drie putten circa 1,5 m³/h. geïnfiltreerd (totaal 100 m³/dag). In totaal is circa 1.600 m³ effluentwater van de reactoren in deze periode in de drie putten geïnfiltreerd. Na 3 weken zijn de waarnemingsfilters opnieuw bemonsterd en watermonsters geanalyseerd.

Gedurende de gehele periode van infiltratie zijn de geïnfiltreerde debieten en de stijghoogten in de infiltratieputten geregistreerd.

HOOFDSTUK 5

RESULTATEN

5.1 Resultaten van de veldkarakterisatie

5.1.1 *Nulsituatie van verontreinigingsconcentraties*

Voor een overzicht van de monsterpunten wordt verwezen naar figuur 3 (dwarsdoorsnede en bovenaanzicht). De analyseresultaten, van zowel DHV als van Bioclear, van de bemonsterde grondwatermonsters uit de onttrekkingsfilters zijn samengevat in bijlage E. Uit deze bijlage blijkt dat met uitzondering van onttrekkingsfilter O-3A op een diepte van 17,5 - 25 m-mv in alle onttrekkingsfilters gechloreerde ethenen worden aangetroffen.

Fig. 3. Dwarsdoorsnede en bovenaanzicht van bemonsteringspunten op de locatie Evenblij.

Zeer hoge concentraties aan PER (tot meer dan 100.000 µg/l) worden aangetroffen ter hoogte van het voormalige stortgat (verwachte kerngebied) in de buurt van onttrekkingsfilter O-7. Deze hoge concentraties worden voornamelijk in de ondiepe grondwaterlaag van 10 - 17,5 m-mv aangetroffen. In de middeldiepe en diepe grondwaterlaag (respectievelijk 17,5 - 25 en 25 - 33 m-mv) worden weliswaar nog verhoogde gehalten gevonden, maar deze zijn aanmerkelijk lager dan in de ondiepe laag.

In het kerngebied rondom onttrekkingsput O-7 worden naast de oorspronkelijke PER-verontreiniging ook de biologische afbraakproducten TRI en c-DCE aangetroffen. Daarnaast worden verhoogde gehalten VC waargenomen in zowel de ondiepe als diepere filters. De maximale VC-concentratie bedraagt ter hoogte van de filters O-7 150 µg/l.

Stroomafwaarts van punt O-7 worden ter hoogte van de filters O-6 eveneens sterk verhoogde gehalten PER, TRI en c-DCE aangetroffen. Daarnaast bevinden zich in de grondwaterlaag tussen 10 en 25 m-mv tevens sterk verhoogde gehalten VC tot 270 µg/l.

Daarnaast bevindt zich ter hoogte van O-7 een sterke dichloormethaanverontreiniging (DCM) met concentraties tot 49.000 µg/l. Deze verontreiniging wordt ook stroomafwaarts in O-6 nog aangetroffen (600 - 2.100 µg/l) en in lage concentraties (56 µg/l) bij O-5.

Ter hoogte van de filters bij de punten O-5 en O-4 (stroomafwaarts van O-6) worden in de ondiepe laag op 17,5 - 25 m-mv hogere concentraties aan PER en TRI gedetecteerd dan waargenomen rondom punt O-6. Hieruit wordt geconcludeerd dat ter hoogte van deze punten O-5 en O-4, vergelijkbaar met het punt rondom O-7, in het verleden een mogelijke lozing heeft plaatsgevonden, resulterend in sterk verhoogde PER-gehalten op dit deel van de locatie.

Opvallend is dat ter hoogte van de filters bij O-4 en O-5 duidelijk veel minder c-DCE aanwezig is dan in de verder stroomopwaarts gelegen filters O-6 en O-7. Hier wordt nog wel TRI gevormd als gevolg van anaërobe biologische afbraak van PER, maar vindt significante vorming van c-DCE nagenoeg niet plaats. Dit duidt er wellicht op dat de omstandigheden voor de biologische afbraak in deze, verder stroomafwaarts gelegen, zone minder optimaal zijn.

Alleen in het middeldiepe filter op 25 - 33 m-mv rondom onttrekkingsfilter O-5 worden sterk verhoogde gehalten c-DCE (enkele duizenden µg/l) en verhoogde gehalten VC waargenomen van enkele tientallen µg/l. Het is goed mogelijk dat deze verontreiniging en de gevormde intermediären afkomstig zijn van de stroomopwaarts gelegen punten O-6 en O-7, waarbij de verontreiniging zich behalve in horizontale richting tevens, als gevolg van inzijging, in verticale richting heeft verplaatst.

Vanaf onttrekkingspunt O-4 in de richting van de filters O-3 en O-2 treedt een verdere afname van de concentraties tot enkele duizenden µg/l op. Daarbij wordt in de diepe filters op 33 - 40 m-mv naast PER en TRI ook c-DCE aangetroffen. Verontreiniging bevindt zich verder stroomafwaarts voornamelijk in de bodemlaag tussen 25 en 40 m-mv. In de zone achter de filters bij O-4 wordt in geen enkel onttrekkingsfilter (O-1, O-2 of O-3) nog VC aangetroffen, in tegenstelling tot de stroomopwaarts gelegen filters O-6 en O-7.

Op basis van de analysegegevens is door DHV een concentratieprofiel voor de verontreinigingen op de locatie Evenblij opgesteld en gevisualiseerd in de vorm van een aantal dwarsdoorsneden en bovenaanzichten. Deze contouren zijn opgenomen in bijlage F. Hierbij bevindt zich een sterk verontreinigde kernzone aan de oostkant van de locatie rondom punt O-7, waarbij de verontreiniging zich voornamelijk in de ondiepe laag tussen 10 - 17,5 m-mv bevindt. Van hieruit stroomt de verontreiniging met het grondwater in de richting van punt O-6 en verder. Op basis van de doorlatendheden van de verschillende bodemlagen en het hierop gebaseerde model voor de locatie wordt inzijging verwacht (orde van grootte van 1 m/jaar). Deze inzijging resulteert in verspreiding van de verontreiniging tot grotere diepte (tot 40 m-mv, op de Cromerkleilaag) in de stroomafwaarts gelegen punten.

Een tweede kerngebied met hoge concentraties PER is aangetroffen rondom de filters O-4 en O-5. Hier worden opnieuw hoge concentraties hogere gechloroerde ethenen waargenomen. Deze verontreiniging kan zich in westelijke richting verspreiden, waarbij het mogelijk ontbreken van een afdichtende kleilaag vanaf de Marconistraat op een diepte van 40 m-mv verticale verspreiding mogelijk maakt (zie tevens bijlage F, dwarsdoorsnede).

Door de lokale aan- of juist afwezigheid van de Cromerleilaag kan de verontreiniging zich plaatselijk anders verspreiden dan in bijlage F is aangegeven.

5.1.2 *Bepaling van de grondwaterstromingsrichting en snelheid*

Uit de stijghoogtemetingen en daaruit bepaalde isohypsen (zie bijlage F) kan een westelijke grondwaterstromingsrichting op de locatie worden afgeleid. Op basis van het verhang en de doorlatendheden van het bodempakket is door DHV een gemiddelde grondwaterstromingssnelheid van ongeveer 10 m per jaar berekend in het zandige bodempakket tussen 10 en 40 m-mv.

Verwacht wordt dat het grondwater zich vanaf de onttrekkingsfilters rondom punt O-7 (zie bijlage F) via de punten O-6, O-5, O-4 en O-2 in de richting van de Marconistraat verplaatst naar de waarnemingsfilters W10 en W11.

5.1.3 *Karakterisering van redoxcondities en afbraakpotentie*

Bij het karakteriseren van de redoxcondities en de afbraakpotentie op de locatie is uitgegaan van een grondwaterstroombaan op de locatie, lopend vanaf peilbuis 137 (referentie ten oosten van kerngebied) via het kerngebied (O-7) in richting O-6 en via een tweede kerngebied bij O-5 en O-4 in de richting van O-2 en de waarnemingsfilters W10 en W11. De analysegegevens van de grondwaterkarakterisering zijn weergegeven in tabel 3. Voor de interpretatie is tevens gebruik gemaakt van de analysegegevens van DHV (zie bijlage E). Voor de verontreinigingsconcentraties zijn gemiddelde concentraties berekend (zie ook fig. 3).

Screening van intermediären en gewenste eindproducten

Bij volledige biologische dechlorering van gechloreerde ethenen, zoals PER en TRI, ontstaan via de intermediären c-DCE en VC uiteindelijk etheen en ethaan. De aanwezigheid van deze componenten in verhoogde gehalten ten opzichte van een referentiemonster duidt derhalve op het plaatsvinden of in het verleden hebben plaatsgevonden van dechlorering, en duidt tevens op de aanwezigheid van een geschikte bacteriepopulatie voor anaërobe dechlorering.

Op het traject tussen O-7 en O-6 worden naast c-DCE verhoogde gehalten VC gevonden, erop duidend dat vergaande dechlorering plaatsvindt en niet stagneert bij het vaak voorkomend intermediair c-DCE. Op het traject tussen O-4 en W10 worden voornamelijk de componenten PER en TRI aangetroffen met hier en daar tevens c-DCE. VC of etheen wordt hier niet aangetroffen. Dit kan erop duiden dat op dit traject tussen O-4 en O-2 en W10 de capaciteit voor dechlorering gering is. Verder stroomafwaarts bij peilbuis W11 wordt wel een verhoogd gehalte VC waargenomen, duidend op capaciteit tot vergaande dechlorering.

Op de locatie worden slechts op een gering aantal punten verhoogde etheen- en ethaangehalten waargenomen. Dit betreft de punten rondom het ondiepe en middeldiepe filter bij O-5 (17,5 - 25 en 25 - 33 m-mv) en het middeldiepe filter bij O-7 (17,5 - 25 m-mv). Deze punten bevinden zich beide in de nabijheid van een kernverontreiniging. Hieruit volgt dat rondom deze gebieden volledige dechlorering wellicht mogelijk is.

In de zone vanaf punt O-5 worden niet of nauwelijks verhoogde gehalten VC en etheen waargenomen. Alleen bij W11 bij de filterstelling tussen 34 - 36 m-mv wordt een gehalte VC van 50 µg/l gevonden, duidend op gunstigere condities in deze zone van de locatie.

Tabel 3. Grondwateranalyses.

filter	datum	diepte m-mv	PER µg/l	TRI µg/l	cis-DCE µg/l	trans-DCE µg/l	VC µg/l	etheen µg/l	ethaan µg/l	methaan µg/l
O-2B	05-10-1998	33 - 44	2.400	3.200	310	< 2	< 1	1,0	0,4	9.000
O-3A	14-10-1998	17,5 - 25	3,2	< 1	< 5	< 2	< 1	0,6	9,2	400
O-3C	14-10-1998	33 - 40	2.800	2.900	220	< 2	< 1	1,7	6,4	7.200
O-4B	14-10-1998	25 - 33	46.000	1.600	< 5	< 2	< 1	0,5	1,1	3.600
O-4C	14-10-1998	33 - 40	1.800	150	64	< 2	< 1	0,7	3,4	1.800
O-5A	04-11-1998	17,5 - 25	42.000	9.800	560	< 2	< 1	7,0	2,0	1.200
O-5B	04-11-1998	25 - 33	770	840	2.900	< 2	55	9,0	0,9	4.500
O-5C	04-11-1998	33 - 40	42	43	88	< 2	3	0,5	0,4	2.700
O-7B	18-11-1998	17,5 - 25	8.500	1.300	950	< 2	30	3,1	2,0	3.400
O-7C	18-11-1998	25 - 33	32	4	160	< 2	11	< 0,1	0,7	7.400

filter	datum	O ₂ mg/l	NO ₃ ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	S ²⁻ mg/l	Fe ²⁺ mg/l	Fe(tot) mg/l	TOC mg/l	pH	temperatuur °C	redox mV	Ec µS/cm
O-2B	05-10-1998	0,2	< 1	< 8	< 0,1	11,0	11,0	< 3,0	6,08	11,3	+256	320
O-3A	14-10-1998	< 0,1	< 1	59	-	10,0	10,0	8,5	5,63	12,4	+29	320
O-3C	14-10-1998	< 0,1	1,6	< 8,0	-	9,6	10,0	14,0	6,10	11,5	-155	295
O-4B	14-10-1998	< 0,1	< 1	15	-	10,0	10,0	14,0	5,78	11,6	+250	300
O-4C	14-10-1998	3,7	3,5	43	-	3,8	7,5	30,0	6,50	12,0	+235	405
O-5A	04-11-1998	0,4	< 1	25	0,3	1,7	11,0	15,0	6,00	11,0	+150	348
O-5B	04-11-1998	0,4	< 1	< 8	< 0,1	2,3	11,0	28,0	6,02	11,0	+181	326
O-5C	04-11-1998	0,3	< 1	9	< 0,1	0,1	10,0	24,0	6,30	11,0	+191	331
O-7B	18-11-1998	1,8	< 1	17	0,2	0,1	8,0	11,0	5,82	10,3	+343	300
O-7C	18-11-1998	0,6	< 1	< 8	0,2	0,8	8,2	15,0	5,71	9,0	+316	356

Tabel 3. Grondwateranalyses (vervolg).

filter	datum	diepte m-mv	PER µg/l	TRI µg/l	cis-DCE µg/l	trans-DCE µg/l	VC µg/l	etheen µg/l	ethaan µg/l	methaan µg/l
W11	9-12-1998	34 - 36	3	< 1	151	< 2	50	< 0,1	< 0,1	5.800
W11	9-12-1998	41 - 43	171	433	418	< 2	< 1	1	0,7	3.800
W10	9-12-1998	32 - 34	412	113	6	< 2	< 1	0,7	0,1	3.600
W10	9-12-1998	40 - 42	38	63	243	< 2	< 1	< 0,1	0,1	3.100
W2	9-12-1998	20 - 22	6.439	2.965	15	< 2	< 1	1	0,4	290
137	6-1-1999	19 - 20	< 1	< 1	< 5	< 2	2,8	0,15	0,7	90
137	6-1-1999	39 - 40	< 1	< 1	< 5	< 2	< 1	< 0,1	0,4	2.600

filter	datum	O ₂ mg/l	NO ₃ ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	S ²⁻ mg/l	Fe ²⁺ mg/l	Fe(tot) mg/l	TOC mg/l	pH	temperatuur °C	redox mV	Ec µS/cm
W11	9-12-1998	0,7	1	< 8	3,3	0,2	13,0	18	6,1	10,4	174	384
W11	9-12-1998	0,7	1	< 8	2,8	8,6	8,6	13	6,6	10,1	151	470
W10	9-12-1998	0,7	< 1	16	13,4	0,1	14,0	14	5,7	9,7	189	331
W10	9-12-1998	0,7	1	< 8	2,2	10,0	10,0	18	6,6	10,2	192	417
W2	9-12-1998	0,7	1	46	8,8	0,7	1,2	17	6,3	10,6	192	432
137	6-1-1999	0,6	< 1	34	< 0,1	< 0,05	3,2	8,8	6,0	11,1	338	253
137	6-1-1999	0,2	1,9	< 8	< 0,1	< 0,05	13	17	6,4	10,8	320	370

Fig. 4. Overheersende redoxcondities per bodemlaag op de locatie Evenblij.

Uit deze gegevens kan worden geconcludeerd dat zeer waarschijnlijk in de zone achter het grote kerngebied rondom O-7 tot aan O-6 en O-5 volledige afbraak van PER mogelijk is en optreedt, maar dat in de zone vanaf punt O-5 en O-4 deze natuurlijke capaciteit zeer beperkt of helemaal niet aanwezig is.

Redoxparameters

Uit de gegevens kan worden afgeleid dat het grondwater zuurstofloos is (< 0,5 mg/l). Weliswaar is ter hoogte van O-4C en O-4B een gehalte van respectievelijk 3,7 en 1,6 mg/l gemeten, maar deze waarden zijn zeer onwaarschijnlijk aangezien in beide grondwatermonsters hoge concentraties opgelost tweewaardig ijzer voorkomt, wat bij aanwezigheid van zuurstof en de heersende pH zeer snel zou neerslaan en dus niet gedetecteerd zou worden. Geconcludeerd kan worden dat in het verontreinigde grondwaterpakket aërobe condities geen rol van betekenis spelen.

In het grondwaterpakket zijn de nitraatgehalten beneden de detectielimiet van 1 mg/l. Zowel de afwezigheid van nitraat als van zuurstof is gunstig voor de biodegradatiepotentie aangezien beide stoffen als elektronenacceptor kunnen concurreren met de gechloroerde ethenen, waardoor de dechlorering (sterk) wordt onderdrukt.

Op de locatie zijn duidelijke patronen zichtbaar met betrekking tot de andere redoxreacties, te weten ijzerreductie (met tweewaardig ijzer als eindproduct), sulfaatreductie (met sulfide als eindproduct) en methanogenese (met methaan als eindproduct). Derhalve zijn de gevonden gehalten aan ijzer (tweewaardig en totaal opgelost), sulfaat en sulfide en methaan uitgezet tegen de stroombaan. Voor deze reacties zijn koolstofbronnen noodzakelijk, zodat ook de TOC-gehalten in figuren zijn verwerkt. Het verloop van de redoxpotentiaal is tevens aangegeven. Deze gegevens zijn weergegeven in bijlage G.

De in het bodempakket vastgestelde redoxcondities in de verschillende zones van de locatie zijn weergegeven in figuur 4.

Ijzerreductie

Bodemlaag van 17,5 - 25 m-mv

In de bodemlaag tussen 17,5 en 25 m-mv neemt het totale opgeloste ijzergehalte vanaf het referentiemonster (peilbuis 137) toe van circa 3 mg/l naar 11 mg/l bij O-5. Dit duidt op de vorming van opgelost ijzer als gevolg van ijzerreductieprocessen op het ondiepe bodemtraject tussen O-7 en O-5. Er wordt echter geen duidelijk verhoogd gehalte tweewaardig ijzer (eindproduct van ijzerreductie) gevonden. Dit kan worden veroorzaakt door complexering van het tweewaardige ijzer, waardoor dit niet als tweewaardig ijzer wordt gedetecteerd of als gevolg van problemen met de analyse. Verwacht mag worden dat in het grondwater op een locatie met een zeer laag organisch stofgehalte, zoals op Evenblij, complexering geen significante rol speelt. Complicaties bij de analyse op opgelost tweewaardig ijzer zijn derhalve aannemelijk. Vandaar dat voor de interpretatie de ijzer-totaal-analyses zijn gebruikt. Rondom punt O-4 in de ondiepe laag neemt het totale ijzergehalte sterk af, waarbij tevens ter hoogte van O-4 een sterk verhoogd sulfaat- en sulfidegehalte wordt gevonden. Op deze plek treedt sulfaatreductie op onder vorming van sulfide dat met het opgeloste ijzer neerslaat. Hierdoor daalt het totale ijzergehalte op dit punt.

Bodemlaag van 25-33 en 33-40 m-mv

In de bodemlaag tussen 25 en 33 m-mv en 33 en 40 m-mv blijven de gehalten aan opgelost ijzer-totaal nagenoeg gelijk (gehalten tussen 8,2 en 13 mg/l). Ijzerreducerende condities zijn niet meer aanwezig in deze laag in de zone stroomafwaarts van punt O-4.

Resumerend kan worden gesteld dat in de zone tussen het grote kerngebied (O-7) en een tweede kerngebied (O-4/O-5) ijzerreducerende condities alleen optreden in de ondiepe laag tussen 17,5 en 25 m-mv. Actieve ijzerreductie speelt geen rol van betekenis in de diepere bodemlagen. Wel treedt er plaatselijk een daling van het ijzergehalte op dat zeer waarschijnlijk wordt veroorzaakt door neerslag met sulfide dat wordt gevormd als gevolg van actieve sulfaat-reducerende processen in de bodem.

Sulfaatreductie

Bodemlaag tussen 17,5 en 25 m-mv

Ter hoogte van het kerngebied rondom punt O-7 wordt in de ondiepe laag (17,5 - 25 m-mv) sulfaatreductie waargenomen. Ten opzichte van de referentie daalt het sulfaatgehalte van 34 naar 17 mg/l. Daarbij worden lage sulfideconcentraties waargenomen. De relatief lage sulfideconcentraties kunnen een gevolg zijn van de vorming van neerslagen met aanwezig tweewaardig ijzer (gevormd bij ijzerreductie). Op deze diepte wordt ook een duidelijke sulfaatreductie waargenomen ter hoogte van punt O-4. Het sulfidegehalte ter plekke bedraagt 8,8 mg/l.

Middeldiepe en diepe bodemlaag

In de middeldiepe (25 - 33 m-mv) en diepe (33 - 40 m-mv) grondlaag vindt in de zone tussen het kerngebied rond punt O-7 en punt O-5 geen sulfaatreductie plaats. Sulfaatreductie is wel een dominant proces rondom punt O-4 (zowel ondiep, middeldiep als diep). Rekening houdend met een diagonaal gerichte grondwaterstroming (met inzijging) nemen de sulfaatconcentraties vanaf punt O-4 af van rond 15 mg/l (in de middeldiepe laag) en 43 mg/l (in de diepe laag) tot beneden de detectielimiet van 8 mg/l bij de punten O-2 en de waarnemingsfilters W10 en W11. Daarbij worden ter hoogte van W10 en W11 duidelijk verhoogde sulfidegehalten gevonden, variërend van 2 tot 13 mg/l.

In het diepe grondwater (33 - 40 m-mv) vindt stroomafwaarts vanaf punt O-4 geen actieve sulfaatreductie meer plaats als gevolg van afwezigheid van sulfaat (< 8 mg/l).

Resumerend kan worden geconcludeerd dat mogelijk ter hoogte van het kerngebied bij O-7 lichte sulfaatreductie optreedt en dat sulfaatreductie het dominante proces is in de zone van het tweede kerngebied rond O-4/O-5 tot de waarnemingsfilters W10 en W11 in de middeldiepe bodemlaag.

Methanogenese

Ter hoogte van het kerngebied rondom O-7 treedt methaanvorming op. In de ondiepe laag vindt een sterke stijging van het methaangehalte plaats in de kern tot 3.400 µg/l. De referentie op deze diepte is slechts 90 µg/l. Derhalve kan worden verondersteld dat methanogenese rondom deze kern het overheersende redoxproces is.

Een duidelijk significante verhoging van het methaangehalte wordt wel aangetroffen in de middeldiepe laag (25 - 33 m-mv) tussen W10 en W11, duidend op methanogenese op deze plek. Dit is het gevolg van uitputting van sulfaat. Daarnaast wordt een sterke stijging van methaan waargenomen in de diepe laag tussen O-4 en O-2. Parallel hieraan vindt een volledige uitputting van sulfaat plaats (van 43 mg/l naar minder dan 8 mg/l) en van TOC (van 30 mg/l naar < 3 mg/l).

Op basis van alle andere redoxbepalende componenten wordt verwacht dat methanogenese over het algemeen het overheersende proces is in de gehele diepe bodemlaag (33 - 40 m-mv). Hier treedt geen ijzer- of sulfaatreductie op. Alleen ter hoogte van O-4 vindt sulfaatreductie in deze diepe bodemlaag plaats.

Methanogenese speelt dus een rol rondom het kerngebied bij O-7 en in de diepe bodemlaag tussen O-4 en O-2 en stroomafwaarts van W11.

Deze bevindingen, samengevat in figuur 4, correleren goed met de gevonden redoxpotentialen en het verloop hierin (sterke daling van circa +350 mV naar +150 mV stroomafwaarts).

TOC

Over het algemeen zijn de TOC-gehalten op de gehele locatie laag (rond 15 mg/l). Alleen ter hoogte van het kerngebied bij O-5 tussen 25 en 40 m-mv en O-4 tussen 33 en 40 m-mv worden verhoogde gehalten van circa 30 mg/l gevonden. Over het algemeen zijn deze gehalten te laag voor het efficiënt laten verlopen van een volledig dechloreringsproces. Een (groot) gedeelte van het voorhanden zijnde TOC wordt geconsumeerd door de op de locatie optredende redoxprocessen, zoals ijzer- en sulfaatreductie.

Hieruit kan worden geconcludeerd dat de dechloreringsprocessen op de locatie Evenblij op dit moment zeer waarschijnlijk worden gelimiteerd door een tekort aan koolstofbron om de dechloreringsreacties in stand te houden en dat hierdoor een niet sterk genoeg reducerend milieu wordt gecreëerd. Dit gegeven correleert ook goed met de waarneming dat in de zone stroomafwaarts van punt O-5 geen volledige dechlorering meer optreedt en voornamelijk de intermediairen TRI en c-DCE worden aangetroffen.

Redoxpotentiaal

Uit de metingen van de redoxpotentiaal kan worden afgeleid dat vanaf het kerngebied bij O-7 stroomafwaarts naar W11 globaal gezien een redoxpotentiaalverlaging plaatsvindt. De redoxpotentiaal rond O- bedraagt in de ondiepe en middeldiepe laag circa +300 tot +350 mV. Deze potentiaal gaat in de richting van de punten O-4 en O-5 naar ongeveer +200 mV. Verder stroomafwaarts vindt nog een lichte daling plaats tot redoxpotentialen van ongeveer +150 tot +170 mV.

Hieruit kan worden afgeleid dat het grondwaterpakket als gevolg van optredende reacties stroomafwaarts van de kern steeds meer wordt gereduceerd. Dit is gunstig voor de biologische dechlorering. Echter, als gevolg van een koolstofbrontekort heersen er over het algemeen matig gereduceerde, zoals ijzerreducerende en sulfaatreducerende, condities op de verontreinigde locatie.

Verificatie door middel van de chloride-index (CLI)

De chloride-index (CLI), ontwikkeld binnen het NOBIS-project 'Beslissingsondersteunend model natuurlijke afbraak' [Sinke et al., 1998], kan worden toegepast om op basis van analysegegevens in te schatten of natuurlijke afbraak kansrijk dan wel kansarm is. Dit model is voornamelijk gericht op de natuurlijke afbraak, waarbij limitaties kunnen worden onderkend.

De CLI wordt als volgt berekend:

$$CLI = (\sum N_{Cl} \cdot \text{gechloreerde producten}) / (\sum \text{totaal gechloreerde producten})$$

waarin:

N_{Cl} is het aantal chlooratomen aan het gechloreerde product.

Indien een peilbuis alleen PER (4 chlooratomen) of VC (1 chlooratoom) bevat, zal de CLI respectievelijk een waarde van 4 en 1 hebben. Op basis van het verloop van de CLI in de tijd en ruimte en op basis van de gemiddelde CLI kan een afweging worden gemaakt of natuurlijke afbraak kansrijk of kansarm is.

Fig. 5. Berekende chloride-indexen (CLI) op de locatie Evenblij.

Voor het gebruik van de CLI-methode mogen alleen peilbuizen worden gebruikt waar op basis van de grondwaterstromingssnelheid en retardatiefactoren alle oorspronkelijke producten (PER) en de mogelijk gevormde intermediären in terecht kunnen zijn gekomen. Indien aan deze randvoorwaarde niet wordt voldaan, zou een lage chloride-index mogelijk zijn als gevolg van de hogere retardatie van PER ten opzichte van andere componenten en daarmee een te positieve inschatting van het potentieel worden gegeven.

De berekende CLI-waarden zijn weergegeven in figuur 5. Voor deze berekeningen zijn alle voorhanden zijnde analysegegevens van de VOCl-verbindingen gebruikt (gemiddelde concentraties van 3 of vier metingen per filter).

Relatief hoge CLI-waarden worden gevonden in de ondiepe laag bij O-7 (3,73) en in alle filters ter hoogte van O-6 (3,50 tot 3,63). In deze zone lijkt dus relatief weinig afbraak van VOCl-verontreiniging tot lagere chloorethenen plaats te vinden. In de diepere lagen bij O-7 vindt wel een significante daling plaats van 3,73 via 3,31 naar 2,11 in de laag tussen 25 en 33 m-mv.

Verlaagde CLI-waarden worden eveneens aangetroffen in de middeldiepe (25 - 33 m-mv) en diepe laag (33 - 40 m-mv) ter hoogte van punt O-5 (waarden respectievelijk 2,35 en 2,51). Dechlorering tot lagere chloorethenen vindt in deze zone dus wel plaats.

Een duidelijke verhoging van de CLI wordt gevonden ter hoogte van O-4 waar de waarden ten opzichte van het stroomopwaarts gelegen punt O-5 weer toenemen tot waarden tussen 3,7 en 3,98. Dit sluit goed aan bij het vermoeden dat ter plekke een tweede kerngebied aanwezig is, voornamelijk bestaande uit PER, en waar relatief geringe capaciteit in de natuurlijke situatie aanwezig is voor vergaande dechlorering.

In de zone stroomafwaarts van punt O-4 neemt de CLI slechts licht af tot waarden tussen 3,17 en 3,70 ter hoogte van waarnemingsfilter W10. Nog verder stroomafwaarts ter hoogte van W11 daalt de CLI naar waarden rond 2 tot 2,5. Mogelijk duidt dit op gunstige condities ter hoogte van W11.

Indien de afwegingssystematiek uit het beslissingsondersteunend model [Sinke et al., 1998] op basis van de CLI wordt toegepast, volgt hieruit dat de volledige biologische afbraak onder de van nature voorkomende condities (intrinsiek) zonder toepassing van stimulatie op deze locatie kansarm is. Dit sluit goed aan bij de verwachtingen op basis van de analysegegevens.

Deze kansarme positie wordt grotendeels veroorzaakt door een tekort aan organische koolstof die als elektronendonor fungeert voor de biologische dechloreringsreacties. De redoxcondities zijn wel gunstig voor biologische in situ dechloreringsprocessen. Wanneer limitaties (zoals het TOC-tekort) worden opgeheven, kan biologische afbraak wellicht heel goed optreden en kan een efficiënte sanering worden uitgevoerd.

5.1.4 *Resumé van de grondwaterkarakterisering*

De berekende chloride-indexen correleren goed met de onafhankelijk hiervan gevonden conclusies uit de grondwaterkarakterisering dat in de zone tussen punt O-7 en O-5 dechlorering plaatsvindt. In de grondwaterkarakterisering worden intermediären en ongechloreerde eindproducten aangetroffen, ten teken van een vergaande dechlorering. Deze dechlorering vindt voornamelijk plaats onder de gunstige sulfaatreducerende en methanogene condities.

Vanaf punt O-4 treedt een stagnatie op in de afbraak, waarbij de chloride-indexen redelijk constant blijven. Ondanks de gunstige sulfaatreducerende condities stopt de dechlorering, zeer waarschijnlijk als gevolg van een TOC-tekort.

Ter hoogte van waarnemingsfilter W11 zijn de condities gunstiger, waarbij ook verdergaande dechlorering plaatsvindt.

Resumerend kan worden gesteld dat op basis van de grondwaterkarakterisering wordt geconcludeerd dat de op de locaties heersende redoxcondities gunstig zijn voor biologische dechlorering. Op de locatie heersen in de verschillende zones ijzerreducerende, sulfaatreducerende en methanogene condities. Hierbij zijn sulfaatreductie en methanogenese locatiebreed gezien overheersend. Onder deze condities is in situ dechlorering, mits voldoende biologische capaciteit (biomassa) en voldoende brandstof (TOC) aanwezig zijn, goed mogelijk.

Volledige natuurlijke afbraak van de verontreiniging onder de natuurlijke condities lijkt niet haalbaar gezien de (te) lage TOC-gehalten. De huidige biologische afbraak en mogelijk de daaraan voorafgaande ontwikkeling van geschikte dechlorerende biomassa wordt zeer waarschijnlijk door dit TOC-tekort gelimiteerd. Opheffen van het TOC-tekort zou een positief effect kunnen hebben op de dechlorering van de verontreiniging.

5.1.5 Opstarten van de bioreactor

Vanaf het opstarten van de bioreactor zijn periodiek slibmonsters genomen uit de operationele bioreactor. Deze slibmonsters zijn getest op dechlorerende activiteit. Uit de dechloreringstests kan worden geconcludeerd dat het toegepaste (korrel)slib in staat is PER volledig te dechloreren tot VC en uiteindelijk etheen.

Adaptatie van de biomassa in de bioreactor aan de gechlorideerde ethenen treedt op, aangezien de afbraak steeds sneller verloopt. Als indicatie voor de adaptatie is in tabel 4 uitgezet hoeveel tijd de volledige omzetting van PER tot c-DCE en VC in beslag neemt bij het gebruik van slib uit de bioreactor.

Tabel 4. Benodigde tijd voor volledige omzetting van PER tot TRI, c-DCE en VC.

slibmonster	tijd PER → TRI (dagen)	tijd PER → c-DCE (dagen)	tijd PER → VC (dagen)
week 51	> 45	> 45	> 45
week 52	> 45	> 45	> 45
week 53	8 - 15	15 - 24	49 - 58
week 1	8 - 17	> 37	> 37
week 2	8	14 - 21	29 - 33
week 5	< 1	< 1	20 - 29
ongeadapteerd slib (referentie)	> 45	> 45	> 45

In de batches van week 53, 2 en 5 zijn significant verhoogde etheenconcentraties gemeten, tot 90 µg/l. Dit duidt erop dat volledige dechlorering mogelijk is met het slib in de huidige reactoren.

Uit de laatste metingen, uitgevoerd tussen week 5 en week 25 van 1999, blijkt dat met het slib de omzetting van PER naar etheen binnen 4 dagen optreedt. De omzetting van PER naar c-DCE vindt plaats in enkele uren.

5.2 Resultaten van de karakterisatie van het biodegradatiepotentieel

De analyseresultaten van de uitgevoerde afbraaktests zijn weergegeven in de bijlagen H, I, J en K. In bijlage H en I zijn de gegevens van de afbraaktests uitgevoerd met grond uit zone 1 van het totaalconcept samengevat. Afbraaktests uitgevoerd met grond uit het pluimgebied (zone 2) nabij de kern zijn weergegeven in bijlage J. Voor de resultaten van de afbraaktests met grond genomen uit zone 2 verder van de kern vandaan wordt verwezen naar bijlage K.

5.2.1 *Natuurlijk afbraakpotentieel*

Met grond afkomstig van de monsterpunten O-4 (in de pluim dichtbij het kerngebied) en O-1 (stroomafwaarts in het pluimgebied) in zone 2 zijn naast gestimuleerde afbraaktests (toevoeging van koolstofbron en nutriënten) tevens niet-gestimuleerde, intrinsieke afbraaktests uitgevoerd.

Deze afbraaktests, uitgevoerd met de afzonderlijke VOCl-verbindingen, geven een indicatie van de huidige aanwezige bodemcapaciteit tot dechlorering van de gechloreerde ethenenverontreiniging. Bovendien geven deze gegevens een totaalbeeld van de huidige situatie vóór stimulatie ($t = 0$) en vormen daarmee het vergelijkingsmateriaal in toekomstige monitoringsronden.

Natuurlijke afbraakcapaciteit ter hoogte van onttrekkingsput O-4 (zone 2, dichtbij de kern)

Op basis van de waargenomen dalingen in de totale concentratie en/of stijging van de totale concentratie aan intermediairen kan een overall-verwijderingsconstante (k) worden bepaald. Aangenomen is dat de afname volgens een eerste-orde reactie verloopt en dus een eerste-orde reactieconstante wordt bepaald:

$$dC/dt = k \cdot C$$

waarin:

dC/dt	is de afname van de totale hoeveelheid VOCl-component (of vorming van intermediair) (mg/kg ds/dag);
k	is de eerste-orde reactie- of verwijderingsconstante (per dag);
C	is de totale concentratie aan VOCl-component (mg/kg ds).

De zo berekende k -waarde is een overall-waarde voor alle optredende reactiemechanismen (afbraak, desorptie enz.).

In de afbraaktest met PER wordt gedurende de incubatieperiode van 21 weken slechts een zeer kleine daling in het gehalte PER gevonden. Parallel met deze lichte daling wordt een verhoging, ten opzichte van de referentie, van het gehalte TRI waargenomen, gevormd uit de afbraak van PER. Deze verhoging bedraagt circa 0,075 mg TRI/kg ds. Naast TRI worden gedurende de incubatieperiode geen andere intermediairen van de biologische afbraak waargenomen. Uit deze gegevens kan een globale verwijderingsconstante (eerste-orde) van PER worden berekend. Deze k_1 -waarde bedraagt ongeveer 0,00013 per dag (zie tabel 5). Deze waarde is laag, maar valt in de range van waarden zoals aangetroffen op andere locaties wereldwijd.

In de test met TRI vindt tijdens de incubatieperiode van 21 weken een verlaging van de hoeveelheid TRI plaats van ongeveer 5,8 naar 1,7 mg/kg ds. Aangezien na 21 weken als intermediair alleen c-DCE wordt aangetroffen in een concentratie van circa 0,07 mg/kg ds, is deze sterke daling onwaarschijnlijk. De reden van de sterke PER-daling is onduidelijk. Na 14 weken incubatie is in de gasfase reeds een c-DCE-concentratie van 15 $\mu\text{g/l}$ gasfase waargenomen, die - rekening houdend met desorptie aan het organische stof in de batch - overeenkomt met ongeveer 0,062 mg c-DCE/kg ds.

Dit betekent dat de omzetting waarschijnlijk na de 14^e week van de incubatie is gestagneerd en de onvolledige omzetting van TRI naar c-DCE in de eerste periode heeft plaatsgevonden. Na 14 weken wordt tevens een licht verhoogd gehalte etheen (8 $\mu\text{g/l}$ in gasfase) waargenomen, erop duidend dat de bodem potentie bezit tot vorming van etheen.

Uit de omzetting van TRI naar c-DCE kan een constante voor TRI van 0,000145 per dag worden berekend (zie tabel 5). Deze waarde komt overeen met de waarde zoals vastgesteld voor PER.

Tabel 5. Berekende eerste-orde constanten bij de uitgevoerde intrinsieke en gestimuleerde batchproeven.

	monsterpunt O-5 (20 - 22 m-mv)				monsterpunt O-4 (27 - 30 m-mv)				monsterpunt O-1 (37 - 40 m-mv)			
	PER	TRI	c-DCE	VC	PER	TRI	c-DCE	VC	PER	TRI	c-DCE	VC
intrinsiek	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,00013	0,00015	0	0	0,00061	0,00067	0,000096	0,00011
met acetaat	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,0540	0,0729	0	0	0,0348	0,0311	0,0176	? vorming etheen
met methanol	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0	?	0	?	PER-daling geen product	TRI-daling geen product	c-DCE-daling geen product	? vorming etheen
met lactaat	0,0193	0,0794	0	0	0,0288	0,132	0	0,00392	0,0465	0,0110	0,0409	? vorming etheen
met lactaat bij 10 °C	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,0840	0,0377	0	? vorming etheen	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
met lactaat en dechlorerend slib	0,0628	0,0927	0,0107	0,031 - 0,050	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

	monsterpunt O-5 (30 - 32 m-mv)			
	PER	TRI	c-DCE	VC
intrinsiek	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
met acetaat	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
met methanol	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
met lactaat	0,104	0,0476	0,0501* 0**	0,0066* 0**
met lactaat bij 10 °C	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
met lactaat en dechlorerend slib	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Alle eerste-orde constanten zijn weergegeven in de eenheid per dag (dag^{-1}).

n.b. deze matrixcombinatie is niet uitgevoerd;

? afbraak onduidelijk en/of snelheid niet te berekenen;

* afbraakconstanten berekend uit de PER-test;

** afbraakconstanten berekend uit respectievelijk de c-DCE- en VC-test.

In de batches met c-DCE wordt gedurende de incubatieperiode van 21 weken geen significante afname van c-DCE (ten opzichte van de referentie) waargenomen. Er worden ook geen mogelijke afbraakproducten gevonden. Dit geldt ook voor de batches met VC. Weliswaar wordt een daling van het gehalte VC in de gasfase waargenomen, maar deze daling vindt ook in de abiotische referentie plaats. Daarnaast worden ook geen ongechloreerde eindproducten, zoals etheen of ethaan, in verhoogde gehalten aangetroffen.

Concluderend volgt dat de bodem in de huidige natuurlijke situatie ter hoogte van het relatief sterk verontreinigde gebied rondom de onttrekkingsput O-4 wel capaciteit bezit voor de omzetting van PER naar TRI en TRI naar c-DCE, maar dat een verdere dechlorering tot VC en de ongechloreerde verbinding etheen of ethaan niet of nauwelijks plaatsvindt. Ophoping van het intermediair c-DCE lijkt hier aannemelijk.

Natuurlijke afbraakcapaciteit ter hoogte van onttrekkingsput O-1 (zone 2, ver van de kern)

In de batch met PER wordt weliswaar een sterke daling van het gehalte PER waargenomen, maar deze afname correleert niet met een kwantitatief even grote toename van intermediaire verbindingen, zoals TRI, c-DCE of VC. Er worden uiteindelijk wel licht verhoogde gehalten aan c-DCE, VC en etheen waargenomen van respectievelijk 6, 8 en 3 µg/l in de gasfase.

De gehalten van deze verbindingen zijn significante verhogingen ten opzichte van de abiotische referentie (geldt niet voor VC). De gehalten zijn echter zeer gering en correleren niet met de gevonden afname in PER. De totale hoeveelheid PER (in µmol), die voor de vorming van deze lage concentraties c-DCE, VC en etheen nodig is, kan wel worden toegepast voor de berekening van een verwijderingsconstante voor PER. Deze bedraagt op basis van deze methode circa 0,00061 per dag (zie tabel 5).

Vergelijkbaar met de PER-batch worden in de batch met TRI tijdens de incubatieperiode slechts licht verhoogde concentraties lager gechloreerde ethenen en ongechloreerd etheen gevonden, waarvan de hoeveelheden niet correleren met de afname aan TRI. Na 29 weken incubatie wordt een etheen- en ethaangehalte van respectievelijk 25 µg/l en 4 µg/l in de gasfase waargenomen. Ook hieruit kan een constante worden berekend. Voor TRI bedraagt deze 0,00067 per dag, wat vergelijkbaar is met de constante voor PER op dit deel van de locatie (zie tabel 5).

Voor de batch met c-DCE wordt alleen etheen na 22 weken in een kleine hoeveelheid van 4 µg/l in de gasfase aangetroffen. Andere intermediairen worden niet gevonden. De berekende constante bedraagt op basis hiervan slechts 0,000096 per dag (zie tabel 5).

In de batches met VC wordt in 5 weken een omzetting van VC naar etheen waargenomen. De in de gasfase waargenomen etheenconcentraties bedragen 5,5 en 18 µg/l (duplo batch), wat significant hoger is dan in de abiotische referentiebatches (etheen 0,16 tot 0,19 µg/l). De hieruit berekende constante voor VC naar etheen bedraagt 0,00011 per dag (zie tabel 5).

De gegevens met betrekking tot de bodem rondom onttrekkingsput O-1 duiden op een geringe capaciteit van de bodem ter hoogte van O-1 tot vergaande dechlorering tot het ongechloreerde product etheen. De constanten voor PER en TRI zijn nagenoeg gelijk en bedragen ongeveer 0,0006 tot 0,0007 per dag. De afbraak van c-DCE en VC verloopt met een constante van circa 0,0001 per dag circa zesmaal langzamer dan de afbraak van PER en TRI, waardoor ophoping van c-DCE kan optreden.

De berekende eerste-orde afbraakconstanten zijn samengevat in tabel 5.

5.2.2 *Mogelijkheden tot stimulatie van biologische afbraak*

Stimulatie met acetaat als koolstofbron

In de afbraaktests met grond van punt O-4 worden door toevoeging van acetaat de afbraaksnelheden van PER en TRI ten opzichte van de natuurlijke situatie zeer sterk versneld. De berekende constanten voor PER en TRI (zie tabel 5) bedragen respectievelijk 0,054 en 0,073 per dag. Dit is meer dan 400 keer sneller dan in de natuurlijke, intrinsieke situatie.

In de afbraaktests met c-DCE en VC wordt echter geen afbraak van deze componenten waargenomen, vergelijkbaar met de resultaten van de natuurlijke situatie waarin ook geen afbraak van c-DCE of VC is waargenomen.

Door toevoeging van acetaat aan de afbraaktests met grond van O-1 wordt, vergelijkbaar met de tests met grond van O-4, een verhoging van de constante gevonden. De componenten PER en TRI worden circa 50 keer sneller gedegradeerd door toevoeging van acetaat in vergelijking met de natuurlijke situatie. Ook de omzetting van c-DCE naar VC wordt versneld door toevoeging van acetaat (circa 150 keer). De constanten voor PER, TRI en c-DCE bedragen respectievelijk 0,0348, 0,0311 en 0,0176 per dag. Voor de afbraak van VC kan geen snelheid worden bepaald als gevolg van de fluctuaties in de gegevens. Wel wordt binnen 5 weken een duidelijk verhoogd gehalte etheen gevonden, zodat verwacht wordt dat ook deze omzetting door acetaat wordt gestimuleerd.

Stimulatie met methanol als koolstofbron

Stimulatie met methanol is uitgevoerd op de afbraaktests met grond van punt O-4 en O-1. In de afbraaktests met grond van O-4 worden met methanol geen goede resultaten bereikt. In de tests met PER en c-DCE wordt geen afname van het PER- of c-DCE-gehalte waargenomen. In de test met TRI wordt weliswaar een daling van TRI gevonden, maar hierbij worden geen afbraakproducten gedetecteerd. In de test met VC vindt mogelijk vorming van een kleine hoeveelheid etheen plaats, maar dit is niet echt duidelijk.

In de tests met grond van punt O-1 worden in alle tests (met PER, TRI, c-DCE en VC) weliswaar dalingen van de oorspronkelijk toegevoegde gechloroerde ethenen waargenomen, maar - vergelijkbaar met de andere tests met methanol - worden hierbij geen afbraakproducten gevonden. Derhalve zijn hieruit geen constanten (zie tabel 5) berekend, aangezien deze een overschatting van de reële snelheidsconstanten zouden geven.

Alleen in de test met VC wordt een duidelijk hogere hoeveelheid etheen aangetroffen, die significant verschilt van de abiotische referenties.

Stimulatie met lactaat als koolstofbron

Door toevoeging van lactaat in de tests met grond van punt O-4 wordt de omzetting van PER en TRI enkele honderden keren versneld in vergelijking met de natuurlijke situatie. Vergelijkbaar met de natuurlijke situatie en de stimulatie met acetaat vindt echter geen omzetting van c-DCE plaats ondanks de toevoeging van lactaat. Wel worden in de tests met VC verhoogde gehalten etheen waargenomen, zodat stimulatie van deze omzetting wel mogelijk lijkt met lactaat. Dit wordt tevens bevestigd in de test met lactaat die bij 10 °C is uitgevoerd. Ook hier worden in de test met VC, gestimuleerd met lactaat, kleine hoeveelheden etheen waargenomen.

Vergelijkbaar met de tests met grond van O-4 vindt ook stimulatie door lactaat in de tests met grond van punt O-1 plaats. De constanten voor de afbraak van PER, TRI en c-DCE nemen met enkele tientallen keren toe (zie tabel 5). Evenals in de tests met acetaat wordt in de VC-batch weliswaar etheen gevonden, maar hieruit kan geen snelheid worden bepaald. Op basis van de

etheenvorming (ten opzichte van de referentie) wordt wel verwacht dat de afbraak kan worden gestimuleerd door toevoeging van lactaat.

In de tests met grond van O-5 (30 - 32 m-mv) (kerngebied, zone 1) wordt een vreemd verschijnsel waargenomen. In de test met PER als toegevoegde component wordt een vergaande afbraak van PER via TRI, c-DCE en VC naar lage hoeveelheden etheen waargenomen, erop duidend dat de afbraak volledig loopt tot ongechloroerde eindproducten. Verwacht mag worden dat ook in de test met TRI, c-DCE en VC afbraak, gestimuleerd door lactaat, optreedt. Dit is echter niet het geval. In de test met TRI wordt weliswaar omzetting naar c-DCE gevonden, maar verdere afbraak treedt niet op. Evenmin treedt afbraak van c-DCE en VC in de betreffende tests op. Hiervoor is (nog) geen verklaring. Mogelijk dat door afbraak van PER bepaalde specifieke reacties worden gekatalyseerd, die belangrijk zijn voor de voortgang van de dechlorering.

De invloed van temperatuur is uit de tests niet eenduidig vast te stellen. De afbraak van PER lijkt bij 10 °C zelfs te worden versneld, terwijl de afbraak van TRI weer wordt vertraagd. Ook de omzetting van VC naar etheen verloopt langzamer. Uit deze resultaten kan geen constante worden bepaald. Wel blijkt hieruit dat volledige afbraak bij een temperatuur van 10 °C mogelijk is.

Stimulatie door toevoeging van dechlorerend slib

Afbraaktests met grond van punt O-5 (20 - 22 m-mv) zijn uitgevoerd zonder en met toevoeging van 2,6 mg dechlorerend slib uit bioreactoren van Bioclear. Dit is reeds geadapteerd. Opgemerkt moet worden dat in de huidige bioreactor ander slib is gebruikt dat eveneens is staat is PER snel te dechloreren tot etheen.

In de test zonder toevoeging van slib wordt een omzetting van PER gevonden, dat via TRI wordt omgezet in c-DCE. De constante bedraagt circa 0,0193 per dag voor de PER-omzetting. Wanneer beënting wordt toegepast, vindt een snellere omzetting van PER plaats. De constante gaat omhoog naar circa 0,0628 per dag (3 keer verhoogd).

In de test met TRI vindt eveneens een lichte verhoging van de constante plaats (circa 20 %) als gevolg van beënting. Echter, In de test met TRI zonder beënting is na 22 weken nog niet of nauwelijks VC of etheen gevormd. Dit is wel het geval in de test met beënting. Dit gegeven correleert ook goed met de resultaten van de tests met c-DCE en VC. In de test met c-DCE wordt niet of nauwelijks een afbraakproduct aangetroffen, terwijl in de beënte batches wel vorming van VC en etheen na 15 weken plaatsvindt (voor constanten zie tabel 5).

5.2.3 Resumé van het biodegradatiepotentieel

Ter hoogte van de onttrekkingsput O-4 in het pluimgebied (zone 2) dichtbij de kern is op een diepte van 27 - 30 m-mv een geringe natuurlijke capaciteit tot dechlorering aanwezig. Omzetting van PER en TRI vindt langzaam plaats (k -waarde van 0,0001 per dag) tot c-DCE. Verdere omzetting van deze verbindingen tot VC en etheen treedt echter niet op. De capaciteit hiertoe lijkt in deze bodemzone te ontbreken.

In de diepe ondergrond op 37 - 40 m-mv nabij punt O-1 (zone 2) is capaciteit aanwezig voor de volledige omzetting van PER en TRI tot het ongechloroerde product etheen. De constanten voor PER/TRI en voor c-DCE/VC bedragen respectievelijk 0,0006 - 0,0007 en 0,0001 per dag.

Stimulatie van de afbraak is goed mogelijk met de koolstofbronnen acetaat en lactaat. Opvallend hierbij is dat stimulatie met beide koolstofbronnen voornamelijk mogelijk is in grondmonsters waar van nature al afbraak optreedt. De van nature optredende reacties, zoals omzetting van PER naar TRI of TRI naar c-DCE, kunnen worden versneld, maar nog niet aanwezige reacties, bijvoorbeeld de omzetting van c-DCE of VC naar etheen, worden niet of niet snel geïnitieerd door

koolstofbrontoevoeging. Waarschijnlijk duurt een dergelijk adaptatie en inductieproces op deze locatie langer dan 6 maanden. Toevoeging van dechlorerende biomassa, of biomassa die daartoe in relatief korte tijd in staat is, lijkt zinvol op die deellocaties waar nog onvoldoende dechloreringscapaciteit aanwezig is.

Methanol is minder geschikt als koolstofbron voor de stimulatie van de dechlorering.

Geconcludeerd kan worden dat waarschijnlijk ter hoogte van de onttrekkingspunten O-4 (pluimgebied, zone 2) en O-5 (in het ondiepe monster van 20 - 22 m-mv, ter hoogte van het kerngebied) wel de capaciteit voor omzetting tot c-DCE aanwezig is, maar de omzetting capaciteit voor omzetting van c-DCE via VC naar etheen (nog) ontbreekt. De combinatie van lactaatdosering en beënting is hier een optie. Verder stroomafwaarts is mogelijk meer capaciteit aanwezig, zodat hier alleen koolstofbrondosering voldoende kan zijn. Koolstofbrondosering kan op deze locatie de afbraakconstanten met een factor van enkele tientallen tot honderden verhogen.

5.3 Resultaten van modellering van de verontreiniging

Afgewogen is om een modellering van de verontreiniging op de locatie Evenblij uit te voeren. Hierbij is nagegaan hoeveel gegevens voor de modellering beschikbaar en noodzakelijk zijn om een verwachtingspatroon te kunnen weergeven. Deze afweging is in bijlage L uiteengezet. Geconcludeerd is dat door de heterogene verspreiding van de verontreiniging, het mogelijk voorkomen van een nog onbekende hoeveelheid onopgelost product en mogelijke dichtheidsstroming en het ontbreken van een aantal procesparameters (totale vracht aan verontreiniging, exacte stromingsrichting van grondwater) een zeer nauwkeurige beschrijving van de verontreinigingssituatie niet mogelijk is. Hieruit blijkt dat, afhankelijk van de beschikbaarheid van gegevens en complexiteit van de locatie en verontreiniging, modelleringsmogelijkheden beperkt kunnen zijn.

Daarom is geen nauwkeurige modellering uitgevoerd, maar zijn de gegevens gebruikt voor het uitvoeren van een aantal simulaties in het eendimensionale Bioscreen, waarmee het concentratieverloop van PER - als oorspronkelijke component - in de stroombaan van punt O-7 (grote kerngebied) tot waarnemingsfilter W11 is gesimuleerd.

Uit deze simulaties (weergegeven in bijlage L) volgt dat langs deze stroombaan een groot deel van de geanalyseerde PER-gehalten verklaard kunnen worden door verdunnings- en retardatie-effecten. De afbraakconstante voor PER zou volgens het model lager zijn dan 0,0023 per dag. De gevonden snelheden in de intrinsieke afbraaktests, waarbij de constante voor PER varieerde van 0,00013 tot 0,0006 per dag, geven aan dat deze afbraak inderdaad langzaam verloopt.

Op basis van de simulatie lijkt het bereiken van een stabiele situatie (stagnatie van de pluim) op basis van de geringe biologische afbraak en abiotische processen op korte termijn niet denkbaar. Indien geen acties worden ondernomen, moet derhalve rekening worden gehouden met een verdere toename van de pluimomvang.

5.4 Resultaten van het onderzoek door Wageningen Universiteit

Uit het door Wageningen Universiteit uitgevoerde onderzoek (zie bijlage M) met geadapteerd en niet-geadapted anaëroob korrelslib blijkt dat in de afbraak van PER naar etheen voornamelijk de omzetting van VC naar etheen langzaam verloopt. Geadapteerd slib, dat in staat is een volledige omzetting van PER naar etheen te bewerkstelligen, lijkt geschikt om te gebruiken voor de in situ biorestauratie.

Uit tests met acetaat en lactaat is gebleken dat nagenoeg dezelfde resultaten bij de dechlorering van PER met beide koolstofbronnen worden behaald. Lactaat biedt dus geen betere dechlorering

dan acetaat met het gebruikte slib uit de dechlorerende bioreactoren van Bioclear. Deze resultaten komen goed overeen met de in de afbraaktests met grond waargenomen resultaten betreffende de koolstofbronnen acetaat en lactaat. Beide stoffen zijn goed bruikbaar voor de stimulering van de dechlorering.

Uit de resultaten van Wageningen Universiteit blijkt dat toevoeging van extra nutriënten niet of nauwelijks effect heeft op de dechloreringssnelheid. Ook met grondwater van de locatie Evenblij worden goede resultaten bereikt, die vergelijkbaar zijn met de resultaten die zijn behaald met additionele toevoeging van nutriënten. Extra toevoeging van nutriënten hoeft derhalve dan ook in eerste instantie niet te worden uitgevoerd.

Het temperatureffect op de dechlorering lijkt nihil te zijn. Ook bij verlaagde temperatuur (van 20 °C naar 10 °C) vindt goede dechlorering plaats. In situ afbraak van gechlorideerde verbindingen onder de heersende temperaturen in de bodem is dan ook naar verwachting goed mogelijk.

De door Wageningen Universiteit gevonden resultaten correleren ook goed met de ervaringen die Bioclear heeft opgedaan in het verleden met de anaërobe bioreactoren (op laboratorium- en pilotschaal).

5.5 Resultaten van de infiltratieproef

5.5.1 Karakteriseren van het infiltratiewater (effluent van bioreactoren)

Kwalitatieve samenstelling van het infiltratiewater

Het effluent van bioreactor 3 (zie tabel 6) blijkt nog sterk verhoogde gehalten aan ammonium en fosfaat te bevatten. Sulfaat dat wel in het influent van de reactoren (in het onttrokken water) aanwezig is in een concentratie tot circa 11 mg/l wordt in de reactor gereduceerd. In het effluent wordt echter geen sulfide aangetroffen, zodat vorming van een anorganische neerslag waarschijnlijk is, bijvoorbeeld met ijzer. Het gehalte aan ammonium en ortho-fosfaat in het effluentwater van bioreactor 3 (50 % deel van de infiltratiewater) bedraagt respectievelijk circa 20 mg/l en 13 mg/l.

Tabel 6. Analysegegevens van het infiltratiewater (effluenten van de bioreactoren).

parameter	influent van reactoren	effluent bioreactor 3	effluent bioreactor 4
opgelost organisch koolstof (DOC) (mg/l)	20 - 25	16 - 24	18 - 28
sulfaat (mg/l)	11	< 8	< 8
sulfide (mg/l)	< 0,1	< 0,1	0,5 - 1,0
ammonium (mg/l)	4	23	20
fosfaat (mg/l)	0,5 - 0,6	13	13
opgelost tweewaardig ijzer (mg/l)	circa 11	totale infiltratiewater bevat circa 5 mg/l	

De verhoogde ammonium- en fosfaatgehalten worden ook in het effluent van bioreactor 4 gevonden. De dosering van nutriënten aan de reactoren is hoger dan op basis van de literatuur nodig is. Bijstelling van de dosering is dan ook gewenst. Op basis van de resultaten van de effluentmetingen is besloten de nutriëntendosering sterk te verlagen, voornamelijk om de hoeveelheid uitspoelend fosfaat te verminderen.

Daarnaast blijkt uit metingen aan het effluent dat bioreactor 3 minder sulfide bevat dan het effluent van bioreactor 4. Sulfaat wordt in deze bioreactor 3 gereduceerd, wat met het vrijkomende ijzer(II) van de pakking leidt tot ijzersulfiden. Met betrekking tot de stabiliteit van de infiltratie (en indirect van de voorfiltratie) lijkt aanwezigheid of dosering van een hoeveelheid ijzer in/aan de

anaërobe reactor niet ongunstig, aangezien deze een buffer vormt voor het wegnemen van gevormd sulfide.

Uit de DOC-metingen kan worden geconcludeerd dat de aan de reactoren toegevoegde koolstofbronnen (voor stimulatie en instandhouden van de dechlorering) optimaal worden verbruikt, aangezien de uitgaande DOC-gehalten lager of gelijk zijn aan de waarden van het influent. Bij onvolledig verbruik van de koolstofbronnen zou een (sterk) verhoogd DOC-gehalte worden waargenomen. Veel koolstofbron voor groei van micro-organismen lijkt dus niet aanwezig in het infiltratiewater. Daling van het opgeloste ijzergehalte duidt zeer waarschijnlijk op vorming van anorganische neerslagen met ijzer (zie tevens het stuk over zwevende stof).

Anaërobie

Uit de on line metingen op zuurstof blijkt dat in nagenoeg alle gevallen een lichte verhoging van 0,03 mg/l zuurstof (influent van de reactoren, onttrokken grondwater) naar circa 0,1 - 0,2 mg/l zuurstof in de effluenten van de reactoren (het infiltratiewater) plaatsvindt. Deze lichte verhoging kan resulteren in ongewenste aërobe groei van biomassa en oxidatie van ijzer met ijzerhydroxideneerslag tot gevolg.

Door aanpassing van de watersloten dient de anaërobie van het systeem te worden verbeterd. Ook het te vaak aan- en uitschakelen van het systeem kan een negatieve invloed op het behouden van de anaërobie hebben als gevolg van onnodige niveauctuaties in het systeem. Dit vermoeden wordt ook bevestigd door het feit dat in de periode van veel niveauctuaties en het aan- en uitschakelen van het systeem de fouling en de zwevende stofgehalten toenamen, waarschijnlijk bestaande uit hydroxideneerslagen.

Gedurende nagenoeg de gehele draaiperiode is een redoxdaling tussen het influent en effluent van de bioreactoren waargenomen. Dit is conform de doelstelling. De daling bedroeg circa 30 - 50 mV. Er wordt dus water geïnfiltreerd met een lagere redoxpotentiaal dan het onttrokken, oorspronkelijk aanwezige grondwater. Mogelijk dat dit een positief effect op de in situ dechlorering heeft (te verifiëren in fase 2).

Zwevende stof

Uit de zwevende stofbepalingen (zie bijlage O) blijkt het effluent van bioreactor 3 gedurende de proefperiode bij een debiet van circa 2,3 m³/h. een gehalte aan zwevende stof van ongeveer 15 mg/l te bevatten. In het effluent van bioreactor 4, met een debiet van 1 m³/h., wordt een gehalte aan zwevende stof van circa 5 mg/l gevonden. De in bijlage O weergegeven organische stofgehalten zijn onbetrouwbaar als gevolg van het mee verbranden van de filters in de organische stofbepaling, waardoor de massa van de asrest te laag is voor een nauwkeurige bepaling.

Op basis van visuele waarnemingen en tests met zuurtoevoeging is geconcludeerd dat dit zwevende stof voornamelijk bestaat uit anorganische deeltjes, zeer waarschijnlijk ijzersulfiden. De aanwezigheid van sulfideverbindingen wordt ook bevestigd door de waarneming van rotte eieren-geur (specifiek voor waterstofsulfide), wanneer zuur wordt toegevoegd aan het zwevende stof. De anorganische neerslag heeft een korreldiameter van 20 - 220 µm. De reden voor de aanwezigheid van ijzersulfide kan zijn dat in het grondwater aanwezig sulfaat in het anaërobe bioreactorsysteem wordt omgezet in sulfide. Daarnaast wordt in bioreactor 3 aanwezig ijzer gereduceerd tot opgelost, tweewaardig ijzer. Met sulfide vormt dit onopgelost ijzersulfide. Het hogere gehalte aan zwevende stof in bioreactor 3 is derhalve naar alle waarschijnlijkheid niet het gevolg van het hogere debiet, maar wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van ijzer in bioreactor 3 (op de pakking als ijzernerseerslag).

Deze hypothese veronderstelt dat in bioreactor 4 meer vrij sulfide in het effluent aanwezig zal zijn (in bioreactor 4 is geen ijzerbuffer aanwezig). Dit wordt ook waargenomen aan de hand van metingen aan het effluent. Het effluent van deze reactor bevat 1 - 2 mg/l vrij sulfide (zie tabel 6).

Op basis van deze gegevens wordt verwacht dat bij een ingaande gemiddelde sulfaatconcentratie van 20 mg/l (gebaseerd op de grondwaterkarakterisering) en uitgaande van bioreactoren met een ijzerbuffer (of een additionele ijzerdosering) een maximaal gehalte aan zwevende stof van 18 mg/l zal voorkomen. Het full-scale filtratiesysteem zal dan ook een debiet van uiteindelijk 15 m³/h. met een gehalte aan zwevende stof van 18 mg/l (absolute hoeveelheid 270 gram/uur) moeten kunnen verwerken. Daarnaast moet nog een buffervermogen voor uitspoelende biomassa aanwezig zijn.

Biomassa

In het buffervat van het infiltratiesysteem wordt aanhechting van deeltjes waargenomen. Uit microscopisch onderzoek blijkt de aanwezigheid van aërobe ijzeroxiderende bacteriën (*Leptothrix*), wat duidt op de aanwezigheid van sporen zuurstof in het systeem. Dit is ook bevestigd door zuurstofmetingen (zie kwalitatieve samenstelling van het infiltratiewater).

Door niveauwisselingen in het buffervat wordt mogelijk lucht aangezogen via watersloten, waardoor lage concentraties zuurstof mogelijk zijn in het infiltratiewater. Dit is ongewenst, aangezien dit zal leiden tot neerslagvorming en biologische groei.

Uit microscopische tellingen blijkt dat het effluent van de reactoren en het infiltratiewater na voorbehandeling door middel van dubbellaagse zandfiltratie veel bacteriën bevat (zie bijlage P en S, monsters MF-1, MF-2 en ZF-3). In het voorbehandelde infiltratiewater bevinden zich ongeveer 10⁷ bacteriën per milliliter. De FISH-analyses, uitgevoerd voor eubacteriën, methanogenen en sulfaatreducerende bacteriën (zie bijlage S), geven aan dat de bacteriën in het effluentwater van de reactoren nagenoeg allemaal fysiologisch actief zijn.

Op basis van de specifiekere FISH-analyses wordt geconcludeerd dat een verschuiving plaatsvindt van oorspronkelijk voornamelijk methanogene bacteriën (zie bijlage S, ARC915) van circa 70 % van de totale populatie (nu 25 %) naar meer eubacteriën (eerst circa 30 %, nu 75 %). Daarnaast wordt een kleine sulfaatreducerende populatie aangetroffen (deze ontwikkelt zich in de reactor als gevolg van aanwezigheid van sulfaat in het grondwater). Deze veranderingen, in combinatie met de gemeten rendementen van de reactoren, kunnen duiden op verdere adaptatie van de reactorsystemen voor dechlorering en onderdrukking van de methanogenese (methaanvorming).

Dechloreringscapaciteit

Uit de periodieke monitoring van de reactoren blijkt dat de beide reactoren nog steeds PER omzetten naar etheen. In verschillende meetronden wordt een omzetting van 50 - 80 % van de ingaande hoeveelheid PER naar etheen waargenomen. Naast etheen wordt nog een hoeveelheid VC en c-DCE gevonden. Uit de gegevens kan worden geconcludeerd dat de dechloreringscapaciteit in de reactor zich handhaaft en een stabiel dechloreringsproces in de reactor mogelijk is. Op basis van deze metingen wordt ook verwacht dat het effluent een dechlorerende biomassa kan bevatten die in staat is PER om te zetten naar etheen.

Uit de gegevens van de afbraaktests met watermonsters (zie bijlage P) blijkt dit ook. Zowel in de effluenten van bioreactoren als in het door filtratie voorbehandelde infiltratiewater vindt volledige omzetting van PER naar etheen plaats. De resultaten zijn samengevat in tabel 7.

Tabel 7. Resultaten van de afbraaktests met watermonsters.

	omzetting	aantal dagen	aantal bacteriën bij aanvang van test (aantal per ml)	aantal bacteriën bij einde van test (aantal per ml)
effluent van bioreactor 3 (6-8-99)	PER → etheen	28	$1 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^7$
effluent van bioreactor 4 (6-8-99)	PER → etheen	28	$2 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^7$
infiltratiewater, na pilotzandfilter 1 (13-8-99)	PER → etheen	33	$6 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^7$
infiltratiewater, na pilotzandfilter 2 (13-8-99)	PER → etheen	33	$4 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^7$
infiltratiewater, na full-scale filter (27-8-99)	PER → VC + etheen	19	$1 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^7$

De totale hoeveelheid bacteriën neemt als gevolg van de koolstofbrondosering gedurende 1 maand incubatieperiode niet of nauwelijks toe. Alle in tabel 7 genoemde bacterieaantallen bevinden zich in dezelfde range (miljoenen cellen per milliliter).

Het gegeven dat de waargenomen omzetting van PER naar etheen in een ogenschijnlijk helder watermonster plaatsvindt duidt op een hoge dechloreringscapaciteit van de in de waterfase aanwezige bacteriën. In figuur 6 is als voorbeeld de gemeten afbraak van PER naar etheen in het infiltratiewater na zandfiltratie weergegeven.

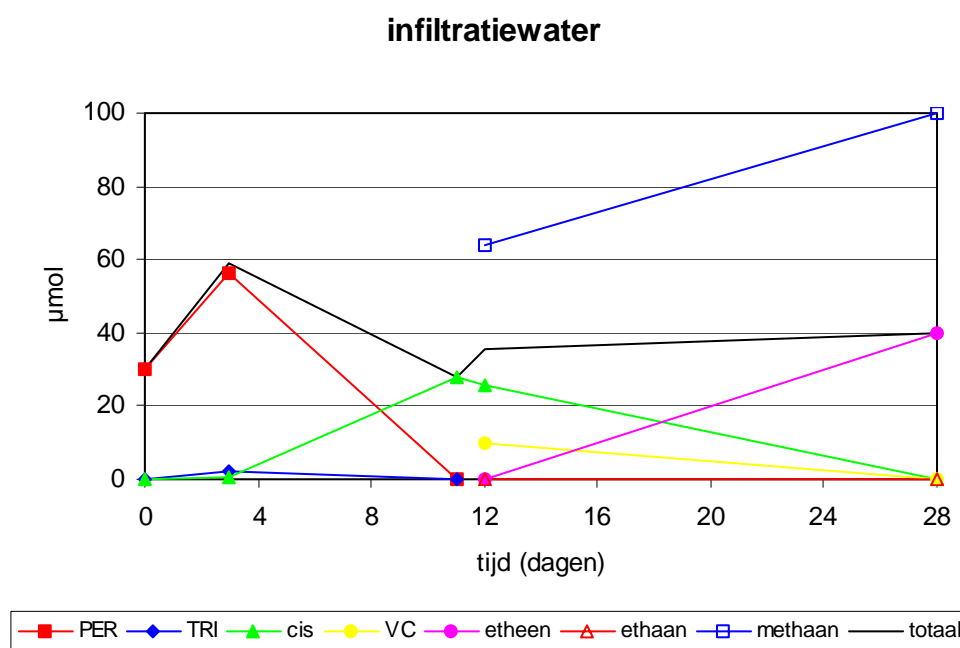


Fig. 6. Dechlorering van PER door bacteriën in het infiltratiewater.

Resumé van de kwaliteit van het infiltratiewater

Uit de metingen kan worden geconcludeerd dat het infiltratiewater, afkomstig uit de bioreactoren, zwevende stof bevat die voornamelijk bestaat uit ijzersulfiden. Deze worden gevormd als gevolg van de anaërobe omzetting van sulfaat en de aanwezigheid van ijzer. Door het gecontroleerd neerslaan van deze anorganische verbinding is afscheiding mogelijk, waardoor latere neerslagvorming bij de infiltratie kan worden voorkomen. Voorbehandeling van dit infiltratiewater is economisch en technisch goed mogelijk met een dubbellaags antraciet/zandfilter.

De waterfase bevat naast ijzer, sulfaat en sulfide mogelijk nog een te hoog gehalte aan zuurstof (als gevolg van niveauwisselingen in het systeem en te weinig gasbuffering in het systeem) en een te hoog gehalte aan fosfaat. Beide componenten kunnen aanleiding geven tot neerslagvorming, waardoor putverstopping kan optreden.

Vastgesteld is dat het infiltratiewater veel biomassa bevat, die bovendien in staat is PER te dechloreren tot etheen. Hiermee wordt aan een belangrijk criterium voor het gebruik van de reactoren voldaan. De gesuspendeerde bacteriecellen worden niet door het toegepaste filtersysteem (voor voorbehandelen van het infiltratiewater, zie 5.5.2) afgevangen.

5.5.2 Voorbehandelen van het infiltratiewater

UVAR-filters

Uit de resultaten van de zwevende stofmetingen van de waterstromen door de geteste UVAR-filters kan worden geconcludeerd dat deze niet goed werken (zie bijlage O). Bovendien slaan de filters snel dicht, waarna handmatig schoonmaak van de filters vereist is. Verhoogde debieten over de UVAR-filters lijken met de huidige waterstroom niet mogelijk. Het filtratierendement is slecht: bij een ingaand gehalte aan zwevende stof van 2 tot 7 mg/l blijkt na het laatste UVAR-filter het water nog steeds 5 - 7 mg/l zwevende stof te bevatten. Deze gegevens worden in meerdere metingen bevestigd, waar bij een ingaand gehalte aan zwevende stof van 12 - 18 mg/l na de UVAR-filters nog 9 tot 13 mg/l aanwezig is. Deze resultaten, in combinatie met de onderhoudsgevoeligheid van dit systeem, leiden tot de conclusie dat dit systeem niet geschikt is voor de benodigde voorfiltratie in het vervolgtraject.

Hydrocyclonage

Dhr. Van den Bulk (Linatex) heeft na visuele controle van het toegestuurd watermonster laten weten geen mogelijkheden te zien een waterstroom met deze zwevende deeltjes te kunnen behandelen door middel van hydrocyclonage. Dit is voornamelijk te wijten aan de (te) kleine deeltjesgrootte. Binnen het consortium is derhalve besloten op basis van deze informatie hydrocyclonage als voorbehandelingstechniek voor deze waterstroom te laten vervallen.

Dubbellaagse zandfiltratie

In beide geteste dubbellaagse pilotfilters (normaal en fijn filter) worden bij een ingaand gehalte aan zwevende stof van 5 - 17 mg/l effluentgehalten van nagenoeg 0 tot 0,7 mg/l gevonden. Deze waarden blijken reproduceerbaar te zijn over langere tijd (zie bijlage O).

De drukval blijkt in het fijnere filter binnen circa 24 uur op te lopen tot 0,4 bar, waarna het filter moet worden teruggespoeld. De standtijd van het normale filter is hoger: na een dag bedraagt de drukval pas 0,25 bar, waarbij nog geen doorslag plaatsvindt en terugspoeling nog niet noodzakelijk is. Een spoelcyclus van 1 keer per twee dagen (van circa 0,75 uur) is technisch gezien acceptabel.

De tot nu toe toegepaste (aërobe) spoelcyclus bestaat uit:

- aflaten van een deel van de waterfase uit het filter (bovenkant watervrij);
- spoelen met lucht (circa 10 minuten);
- opspoelen met water uit de effluentbuffer van de conventionele zuivering (aëroob water) gedurende 15 minuten (totdat water schoon is);
- circa 25 minuten doorspoelen met anaëroob water (zuurstofconcentratie kleiner dan 0,3 mg/l);
- opnieuw in bedrijf stellen van de infiltratie.

Tijdens het naspoelen met anaëroob water wordt het water via de conventionele zuivering geleid om de resterende zwevende stof (gevormde neerslagen tijdens de aërobe spoelcyclus) te verwijderen.

Deze aërobe spoelcyclus is in principe goed, mits voldoende tijd wordt genomen om de anaërobe naspoelstap uit te voeren alvorens de infiltratie te hervatten. Het alternatief, uitvoeren van een volledig anaërobe spoelstap, is om technische en economische redenen vooralsnog niet geselecteerd, maar geldt wel als bruikbaar alternatief.

Op basis van de gegevens met betrekking tot voorfiltratie is gekozen voor een dubbellaags antraciet/zandfilter voor de voorbehandeling van het infiltratiewater. Ook het full-scale dubbel-laagse zandfilter (voor 5 m³/h.) genereert, in de totale cyclus inclusief tijdig terugspoelen, een effluent met een gehalte aan zwevende stof van beduidend minder dan 1 mg/l.

Resumé van de voorbehandelingsmogelijkheden

Concluderend kan worden gesteld dat het dubbellaagse zandfilter geschikt is om de effluënten van de bioreactoren voor te behandelen en om zo een infiltratiewater te verkrijgen waarin minder dan 1 mg/l zwevende stof voorkomt.

5.5.3 Mogelijke neerslagvorming bij infiltratie

Uit de berekeningen, zoals uitgevoerd door DHV Water, blijkt dat ijzersulfide (Fe(II)S) en ijzerfosfaat (Fe(II)₃(PO₄)₂) de belangrijkste te verwachten neerslagen zijn (zie bijlage Q). Bij aanwezigheid van zuurstof zal een snelle oxidatie van het opgeloste tweewaardige ijzer optreden wat meteen resulteert in ijzerhydroxiden (Fe(III)(OH)₃). Zuurstofintrede dient dan ook, zeker voor een stabiele infiltratie, te allen tijden te worden voorkomen. Fosfaatdoseringen voor de biologische reactoren dienen optimaal te geschieden, aangezien elk overschot aan fosfaat tot neerslag met ijzer leidt.

Uit de berekeningen volgt tevens dat een toename in ijzer een toename van ijzersulfideneerslagen tot gevolg zal hebben. Bij het gebruik van een reactor, waarin ijzer aanwezig is (bijvoorbeeld op de pakking), zal ijzersulfidevorming optreden. Zoals is weergegeven in 5.5.1 speelt hierin het sulfaatgehalte ook een rol.

Ook een toename van de pH kan neerslagvorming tot gevolg hebben. Een goede pH-controle en pH-regulering, zeker bij het gebruik van alternatieve koolstofbronnen, is dan ook van belang. De huidige pH van het infiltratiewater van circa 6,6 is geen probleem. Hogere pH-waarden zijn niet gewenst.

Significante neerslagen door menging van het infiltratiewater met het grondwater worden op basis van berekeningen niet verwacht. Deze berekeningen zijn uitgevoerd met het programma Gecheq (DHV Water), waarmee op basis van de ionsamenstelling en macroparameters (zoals pH) mogelijke neerslagen worden berekend.

5.5.4 Invloedsstraal bij infiltratie en neerslagvorming

Veranderingen in parameters

Op basis van de gemeten parameters in het infiltratiewater en het grondwater uit de waarnemingsfilters (zie bijlage R) kan worden geconcludeerd dat de invloedsstraal minimaal 3 m bedraagt (maximale afstand van waarnemingsfilters). Aangezien de temperatuur van het infiltratiewater uit de reactoren ongeveer 20 °C bedraagt, vormt temperatuur een goed meetbare tracer. Uit de laatste monitoring (bij de infiltratieproef van augustus/september) volgt dat in alle grondwatermonsters de temperatuur is gestegen van 10 - 13 °C naar 16 - 19 °C als gevolg van infiltratie met warmer water.

Over het algemeen blijkt dat het grondwater de samenstelling aanneemt van het infiltratiewater. Het op 23 september bemonsterde grondwater verschilt nauwelijks wat samenstelling betreft met het infiltratiewater van 8 september (als gevolg van het stopzetten van het systeem was mon-

sternamen van het infiltratiewater op 23 september niet mogelijk). De redoxpotentiaal en zuurstofgehalten zijn momentafhankelijk en kunnen derhalve niet vergeleken worden met de grondwateranalyses. De overige parameters zijn wel in de loop van de tijd constant.

Wel kan worden geconcludeerd dat het infiltratiewater soms kleine hoeveelheden zuurstof bevat en dat sulfidrijk water wordt geïnfiltreerd. Uit metingen van de reactoren blijkt verder dat ook te hoge concentraties fosfaat in het infiltratiewater aanwezig zijn. Deze componenten kunnen aanleiding geven tot neerslagen die put- of bodemverstopping tot gevolg kunnen hebben. De aanwezigheid van fosfaat in de grondwatermonsters lijkt echter niet te leiden tot een daling van bijvoorbeeld de ijzergehalten in het grondwater (ijzerconcentraties circa 9 - 11 mg/l), zodat neerslagvorming van ijzerfosfaten in de bodem zelf niet aannemelijk is. Ook andere fosfaatneerslagen zijn onwaarschijnlijk aangezien op een afstand van 3 m van de infiltratieputten een fosfaatgehalte wordt waargenomen dat vergelijkbaar is met de fosfaatgehalten in het infiltratiewater.

De calciumconcentraties blijven over het algemeen constant, behalve bij W2 (daling van 47 naar 13 mg/l). De reden voor deze daling is onduidelijk. De hoogte van de alkaliniteit geeft geen aanleiding tot neerslagvorming van calciumcarbonaten.

Samenstelling van de biomassa in grondwater

Gedurende de infiltratieproef lijkt de samenstelling van de bacteriën in het grondwater te veranderen. In eerste instantie bevat het grondwater in de peilbuizen W1 t/m W6 voornamelijk methanogene bacteriën, circa 50 - 70 % van de totale populatie (zie bijlage S, ARC-type). Het resterende deel zijn eubacteriën. Rondom put O-4 en O-6 lijken weinig bacteriën in de waterfase voor te komen. Bij put I-17 daarentegen worden circa 10^6 bacteriën per milliliter waargenomen.

Op 19 mei 1999 (gedurende de eerste infiltratieproef) zijn in alle waarnemingsfilters circa 10^7 bacteriën per milliliter gevonden (op basis van microscopische Total Count), wat veel is voor een grondwatermonster. Het infiltratiewater bevat eveneens circa $3 \cdot 10^7$ bacteriën/ml, voornamelijk bestaande uit methanogene bacteriën (ARC-type, circa 70 % van de totale populatie). In de filters W5 en W6 (beide bij infiltratieput O-6) en W4 (bij infiltratieput I-17) bestaat de populatie ook voornamelijk uit methanogenen. In de waarnemingsfilters W1 en W2 (beide bij put O-4) en W3 (bij put I-17) lijkt een verschuiving naar meer eubacteriën op te treden.

Gedurende de laatste infiltratieproef (tussen 31 augustus en 23 september) is geïnfiltreerd met een infiltratiewater dat grotendeels eubacteriën bevat. Dit geeft aan dat ook in de populatie van de bioreactor een verschuiving plaatsvindt van voornamelijk methanogenen naar meer eubacteriën. Uit monitoring van de reactoren is gebleken dat deze de laatste maanden duidelijk zijn geïmpacteerd aan hogere chloorethenenconcentraties en dat de reactoren een stijgende dechloreringscapaciteit vertonen. Mogelijk dat de populatieverandering hieraan gekoppeld is. Bekend is dat alle reeds geïsoleerde en gekarakteriseerde dechlorerders behoren tot de eubacteriën en niet tot de methanogenen.

Duidelijk waarneembaar is dat in alle peilbuizen rondom de infiltratieputten een significante verschuiving van grotendeels methanogene bacteriën (nulsituatie) naar eubacteriën heeft plaatsgevonden. Actieve methanogene bacteriën worden niet meer waargenomen. De enige actieve cellen behoren tot de eubacteriën.

Uit deze gegevens worden indicaties verkregen dat er als gevolg van de infiltratie een populatieverschuiving plaatsvindt in alle waarnemingsfilters rondom de infiltratieputten. Bij een totaal infiltratievolume van circa 600 m^3 per put wordt een invloedsstraal van minimaal 3 m gemeten (maximale afstand van monitoringsfilters). De theoretische invloedsstraal bij dit volume is circa 8,5 m (filterlengte 7,5 m, porositeit van bodem 0,3, cilindrische verspreiding). Mogelijk dat een

verandering van de biodegradatiecapaciteit van het grondwater gekoppeld is aan deze populatieverschuiving.

Dechloreringscapaciteit in grondwater bij $t = 0$ en na infiltratie

Uit tabel 8 blijkt dat de dechloreringscapaciteit in de natuurlijke grondwatermonsters (vóór infiltratie) beperkte dechloreringscapaciteit bezitten. In nagenoeg alle monsters wordt slechts een gedeeltelijke omzetting van de hogere chloorethenen waargenomen met als eindresultaat c-DCE (zie fig. 7). Alleen het grondwatermonster van W1 (dichtbij O-4) vertoont vergaande dechlorering. Hierbij moet worden vermeld dat de redoxindicator (rezasurine) in de batches van de nulsituatie na 97 dagen lichtblauw gekleurd was. Dit betekent dat deze batches niet meer geheel anaëroob zijn, waardoor de dechlorering kan worden geremd.

Na de eerste infiltratieproef blijkt de dechloreringscapaciteit in de watermonsters sterk verhoogd te zijn (zie ook bijlage T). In alle monsters wordt een volledige dechlorering tot etheen waargenomen in een periode van maximaal 63 dagen (zie fig. 8). Daarnaast is de omzetting van PER naar c-DCE sneller dan in de nulsituatie. Rondom alle drie de infiltratieputten O-4, I-17 en O-6 wordt een klein verschil waargenomen tussen de waarnemingsfilters op 1 en 3 m afstand van de infiltratieput.

Tabel 8. Resultaten van de waterbatches voor en na de infiltratieproeven.

	nulsituatie (voor infiltratie) (23-3-99)	3 weken na eerste infiltratieproef (20-5-99)	3 weken na tweede infiltratieproef (28-9-99)
filter W1 (1 m van put O-4)	binnen 9 dagen alle PER naar c-DCE, na 23 dagen nog alles c-DCE, uiteindelijk na 60 dagen etheenvorming	binnen 7 dagen 100 % c-DCE, na 14 dagen 100 % VC, na 20 dagen 12 % etheen, na 63 dagen 100 % etheen	100 % vorming van c-DCE in 3 dagen, c-DCE naar VC en spoor etheen in 20 dagen
filter W2 (3 m van put O-4)	in 60 dagen langzaam afname van PER, lichte toename van TRI en vorming van spoor c-DCE	binnen 14 dagen alles c-DCE, na 20 dagen kleine hoeveelheid VC, na 63 dagen 100 % etheen	omzetting van PER naar c-DCE in 3 dagen, daarna geen reacties meer in 20 dagen
filter W3 (1 m van put I-17)	in 60 dagen langzaam afname van PER, lichte toename van TRI en vorming van spoor c-DCE	na 7 dagen TRI en c-DCE, na 14 dagen 100 % VC, na 63 dagen 100 % etheen	omzetting van PER naar c-DCE in 6 dagen, na 20 dagen circa 70 % VC, nog geen etheen
filter W4 (3 m van put I-17)	in 22 dagen omzetting van PER naar c-DCE, geen andere producten	binnen 7 dagen c-DCE en VC, na 20 dagen 100 % VC, na 63 dagen 100 % etheen	binnen 3 dagen TRI, na 8 dagen 100 % c-DCE, na 20 dagen voornamelijk VC en spoor etheen
filter W5 (1 m van put O-6)	in 9 dagen klein deel van PER omgezet in TRI, weinig tot geen c-DCE in 60 dagen	binnen 7 dagen 100 % c-DCE, na 20 dagen VC en etheen, na 63 dagen etheen en ethaan	na 3 dagen TRI en c-DCE, na 8 dagen 100 % c-DCE, na 20 dagen 50 % VC en 50 % c-DCE en spoor etheen
filter W6 (3 m van put O-6)	omzetting in 9 dagen van PER naar c-DCE, spoor VC na 60 dagen	na 7 dagen c DCE, tot dag 20 c-DCE, na 63 dagen VC en etheen	na 8 dagen omzetting PER naar c-DCE, na 20 dagen 70 % c-DCE en 30 % VC met spoor etheen

voor infiltratie

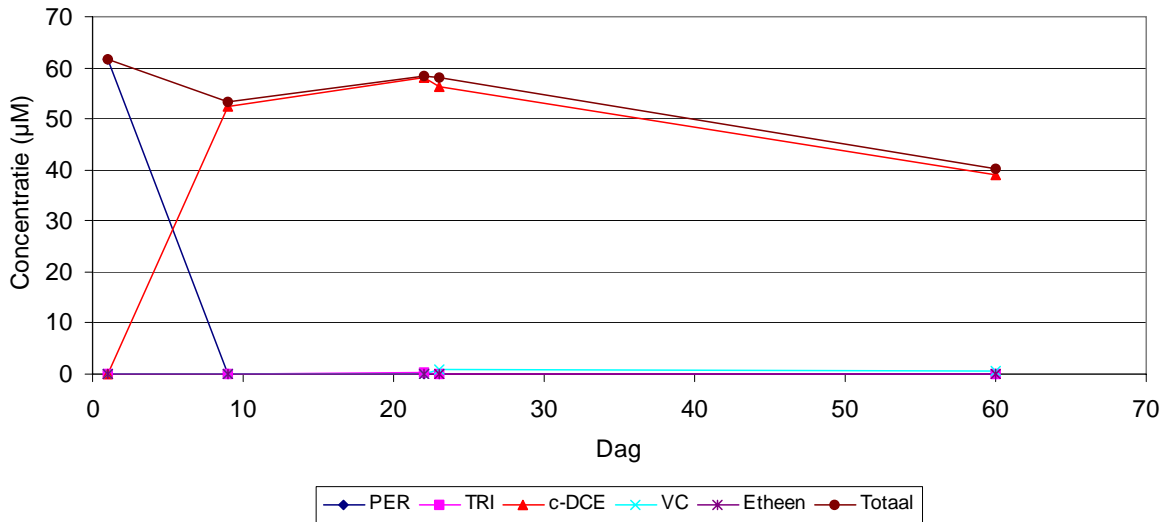


Fig. 7. Afbraak in het grondwatermonster voor infiltratie, filter W1.

na infiltratie

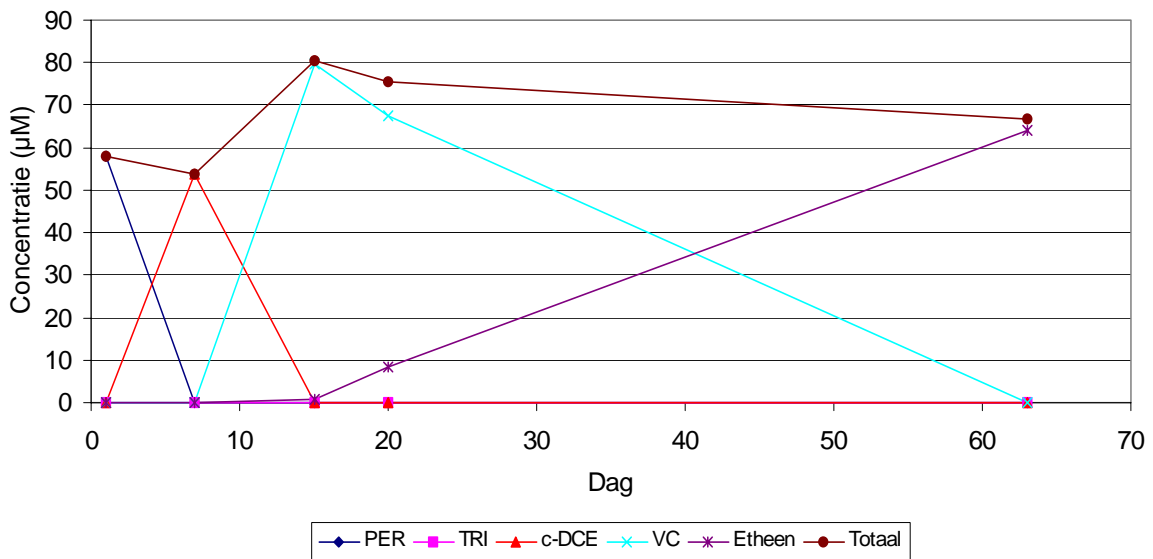


Fig. 8. Afbraak in het grondwatermonster na 3 weken infiltratie, filter W1.

In de watermonsters uit de dichtbij geplaatste filters W1, W3 en W5 vindt een iets snellere omzetting plaats van de chloorethenen dan in de watermonsters uit de filters op 3 m afstand. Dit kan duiden op een verschil in transport van bacteriën en/of stimulerende componenten via het infiltratiewater.

De omzetting van chloorethenen in de watermonsters uit de laatste monitoring (28-9-99) zijn grotendeels vergelijkbaar met de resultaten uit de monitoring na de eerste infiltratieproef. Alleen grondwater uit waarnemingsfilter W2 lijkt niet geheel vergelijkbaar. Opgemerkt moet worden dat

de laatste serie (28-9-99) tot en met de rapportagedatum pas een incubatieperiode van 20 dagen had, waardoor metingen van latere tijdstippen niet vermeld zijn.

De waargenomen dechloreringscapaciteit en snelheid in de filters W1, W3, W4 en W5 komt redelijk goed overeen met de onafhankelijk van deze experimenten vastgestelde dechloreringscapaciteit van het infiltratiewater (zie 5.5.1). Hierin werd binnen 28 dagen een volledige omzetting van PER naar etheen waargenomen. Deze trend en snelheid is ook waarneembaar in de genoemde filters na 3 weken infiltratie.

Op basis van de beschreven resultaten worden indicaties verkregen dat het geïnfiltreerde water een reikwijdte heeft van minimaal 3 m rondom de infiltratieputten. Er vinden geen significante dalingen van de verschillende parameters op, erop duidend dat niet of nauwelijks neerslagen in de bodem ontstaan als gevolg van de samenstelling van het infiltratiewater.

Door de infiltratie treedt een verandering op van de bacteriepopulatie in de bodem. Aanvankelijk bevat de bodem voornamelijk methanogene bacteriën. In het infiltratiewater vindt een verschuiving plaats van methanogene bacteriën naar eubacteriën. Deze zelfde verschuiving wordt ook waargenomen in de grondwatermonsters rondom de infiltratieputten. Daarnaast lijkt de dechloreringscapaciteit van de grondwatermonsters na de infiltratie te zijn toegenomen in vergelijking met de nulsituatie voor de infiltratie. Deze gegevens zijn indicaties dat dechlorerende bacteriën door de bodem zijn getransporteerd, leidend tot verhoogde dechloreringscapaciteit. Deze hypothese moet verder worden geverifieerd in fase 2 van het TCE-project.

5.5.5 *Mogelijkheden van en knelpunten bij infiltratie* *Mogelijke oorzaken van verstopping en knelpunten*

Ten aanzien van de uitvoering van de infiltratieproef wordt opgemerkt dat deze vanwege de discontinuïteit niet optimaal is verlopen.

Met betrekking tot de uitvoering van de eerste infiltratieproef kunnen de volgende aspecten als de belangrijkste versturende elementen worden genoemd:

- infiltratie van effluent met een te hoog gehalte aan zwevende stof;
- tussentijds twee maal regenereren van putten onder hoge druk.

Dit betekent dat de resultaten en inzichten ten aanzien van de infiltratie van dechlorerend effluent met name zijn gebaseerd op de tweede infiltratieproef. Op basis van het verloop van deze tweede infiltratieproef mag worden aangenomen dat het gehalte aan zwevende stof in het infiltraat voldoende onder controle is. Hierbij wordt echter opgemerkt dat de uitgangssituatie van de infiltratieputten niet optimaal was. Als gevolg van de verstoppingen in de eerste proef is de kwaliteit van de putten, ondanks de putreiniging, aanzienlijk teruggelopen. Onderstaand zal hierop nader worden ingegaan.

Vanaf 31 augustus is de tweede infiltratieproef uitgevoerd op de locatie, waarbij in een drietal putten circa 1,5 m³/h. per put wordt geïnfiltreerd. Uit de stijghoogtemetingen kan vooralsnog worden geconcludeerd dat putverstopping toch weer lijkt op te treden in circa 3 weken. Putverstopping treedt als eerste op in put I-17 (zie tabellen en grafiek in bijlage U).

Uit de putleveringsproeven zijn doorlatendheden van de bodem berekend. De doorlatendheid van de nog niet-gebruikte putten bedroeg in december 1998 voor put O-4A, O-6B en I-17 respectievelijk 19, 18 en 16 m per dag (zie tabel 9). Na de geconstateerde putverstopping tijdens de eerste fase van de infiltratieproeven in april/mei 1999 is een eerste regeneratie uitgevoerd, waarna opnieuw putleveringsproeven zijn gedaan en waarmee de doorlatendheid is berekend (zie tabel 9). Hieruit is gebleken dat de regeneratie onvolledig was.

Voornamelijk put I-17 bleek toen nog maar een doorlatendheid van 8 m/dag te hebben (gehalveerd ten opzichte van de beginwaarde). Voor de aanvang van de tweede infiltratieproef (eind augustus) is nogmaals een putreiniging uitgevoerd en is opnieuw de doorlatendheid berekend (zie tabel 9). Uit de laatste putleveringsproeven is gebleken dat de kwaliteit van de putten nog verder verslechterd was en dat een volledig herstel van de putten niet meer mogelijk is.

Voornamelijk put I-17 is aanzienlijk achtergebleven en bleek bij de aanvang van de tweede infiltratieproef nog maar een doorlatendheid van 5 m/dag te hebben (ca. 30 % ten opzichte van de beginwaarde). De capaciteit van de putten O-4A en O-6B bleek gehalveerd. De lage doorlatendheid in put I-17 is mogelijk een gevolg van het gebruik van een grovere filtergrindfractie, die bij de putontwikkeling juist gevoeliger is voor verstopping met zand- en slibdeeltjes tijdens de putontwikkeling. De volledige resultaten van de putleveringsproeven zijn weergegeven in bijlage V.

Geconcludeerd kan worden dat de tweede fase van het infiltratieonderzoek is uitgevoerd op reeds eerder geregenereerde putten, waarbij de putten maximaal een capaciteitsherstel van 50 % te zien gaven. Dit zal de resultaten van de tweede fase negatief hebben beïnvloed.

Tabel 9. Putleveringsproeven en doorlatendheidsbepaling.

put	doorlatendheid (<i>k</i> -waarde) na plaatsing (augustus 1998)	<i>k</i> -waarde door DHV bepaald in december 1998	<i>k</i> -waarde in mei 1999 na regeneratie	<i>k</i> -waarde in augustus 1999
O-4A	17	19	13	11
O-6B	18	18	16	11
I-17	-	16	8	5

k-waarden in m/dag

In de putverstopping bij de eerste fase van de infiltratieproef (april/mei) is aangetoond dat voornamelijk uitgespoelde biomassa - die toentertijd een groot deel van de zwevende stof in het infiltratiewater vormde - voor putverstopping heeft gezorgd. Bij het onvolledig verwijderen van deze biomassadeeltjes kan dit leiden tot groei van deze biomassa bij infiltratie van ijzer- en sulfaatrijk water, waarin mogelijk nog sporen zuurstof aanwezig zijn. De groeiomstandigheden in en rondom de infiltratieputten is dan dermate optimaal dat ongewenste groei van de biomassa zal optreden en zal leiden tot putverstopping.

Restanten van de eerdere (biomassa) putverstopping kunnen katalyserend werken in de tweede uitgevoerde infiltratieproef. Door de reeds aanwezige vervuiling in de putten kan het huidige infiltratieresultaat - ten onrechte - negatief zijn beïnvloed. Verder is uit stijghoogtemetingen gebleken dat de verstopping slechts beperkt optreedt in de filteromstorting zelf, doch met name plaatsvindt op de boorwand en in het daarop aansluitende bodempakket. Dit kan tevens een verklaring zijn voor een onvolledig putherstel na regeneratie (verstopping bevindt zich op grotere afstand van het filter).

Ondanks de onvolledige regeneratie van de putten is in totaal gedurende circa 3 weken een debiet van 100 m³/dag in 3 putten geïnfiltreerd. De totale hoeveelheid geïnfiltreerd water gedurende de totale proefperiode bedraagt circa 2.500 m³.

In combinatie met de in de waterbatches waargenomen hoge dechloreringscapaciteit van de geïnfiltreerde waterfase kan een toename van de in situ afbraakcapaciteit reeds worden bereikt bij een relatief geringe hoeveelheid waterinfiltratie. Door vervanging of verrijking van de natuur-

lijke populatie kan de in situ biologische capaciteit worden verhoogd. De effectiviteit en duurzaamheid hiervan wordt in fase 2 van het implementatieproject onderzocht.

Hypothesen voor de huidige putverstopping en oplossingen

Naar aanleiding van de geconstateerde problemen zijn de volgende hypothesen opgesteld voor de optredende putverstopping:

1. Groei van ongewenste biomassa
Deze groei zal plaatsvinden indien voedingsstoffen (stikstof, fosfaat en energiebron) aanwezig zijn in het geïnfiltreerde water), waarbij reeds aanwezige biomassa katalyserend kan werken. Oplossingen betreffen de scheiding van juist deze voedingsstoffen en de energiebronnen door gescheiden dosering op verschillende punten van deze componenten. Daarnaast wordt een overschot aan fosfaat en koolstofbron (als gevolg van te hoge dosering aan de bioreactoren) voorkomen.
2. Zwevende stof in het infiltratiewater
Als gevolg van vorming van neerslagen en uitspoeling van biomassa kan via het infiltratiewater een te grote hoeveelheid zwevende stof in de put terechtkomen. Door een goede voorafschieding van het (gevormde) zwevende stof, met een dubbellaags filter, kan een te hoge stofbelasting van de put worden voorkomen. Doorslag kan door een goede spoelcyclus worden voorkomen.
3. Overschot aan neerslaggevoelige componenten (zoals fosfaat en sulfide)
Door een overmaat aan bijvoorbeeld fosfaat of sulfide kunnen neerslagen met ijzer worden gevormd die leiden tot putverstopping. Een goede regeling van de dosering aan fosfaat kan de fosfaathoeveelheid in het infiltratiewater voorkomen. Door het gebruik van ijzer (dat wordt gereduceerd in de reactor) of ijzerdosering kan een overschot aan sulfide (uit sulfaatreductie) worden weggevangen.
4. Aanwezigheid van zuurstof
Zuurstof leidt tot snelle oxidatie van ijzer en kan aanleiding geven tot aërobe groei van de biomassa. Deze negatieve effecten kunnen worden voorkomen door het systeem anaërober te houden en te maken door de watersloten aan te passen en de niveauctuaties in het gehele systeem te verminderen.
5. Infiltratie in niet goed ontwikkelde of slecht geregenereerde putten
Bij gebruik van reeds deels verstopte putten zal infiltratie leiden tot uiteindelijk putverstopping. De aanwezigheid van vaste deeltjes of biomassa zal leiden tot versnelling van de putverstopping (katalyserende werking). Bij gebruik van nieuwe, goed ontwikkelde putten, waarin een helder effluent wordt geïnfiltreerd, kan putverstopping worden voorkomen.

Ervaringen van dhr. Nieuwaal van boorbedrijf Haitjema uit Dedemsvaart wijzen erop dat voornamelijk chemische neerslagen, met fosfaat en zuurstof, waarschijnlijk de belangrijkste mechanismen zijn van putverstopping bij deze specifieke infiltratie. Aanpassingen aan het systeem om putverstopping te voorkomen, voornamelijk om zuurstof en fosfaat te voorkomen, worden voor de uitvoering van fase 2 doorgevoerd. Daarnaast worden korte verblijftijden van de koolstofbron(nen) van maximaal 1 tot 2 uur in de putten en filteromstorting gehanteerd.

Mogelijkheden voor infiltratie en uitvoeringsvorm van fase 2

Vanuit een bioreactor gericht denken is bij de aanvang van het infiltratieprobleem voornamelijk gezocht naar oorzaken, gekoppeld aan de bioreactor, die putverstopping kunnen opleveren. De belangrijkste gedachte was daarbij dat uitspoeling van biomassa via het effluent een groot probleem vormt. Daaruit volgend is ook de stabiliteit van de bioreactoren als belangrijk item geformuleerd.

Gaandeweg het onderzoek is gebleken dat mogelijk niet het uitspoelen van biomassa het belangrijkste probleem voor de infiltratie is, maar dat juist chemische processen een belangrijke bijdrage zouden kunnen leveren aan de putverstoppingsproblematiek, zoals neerslagen met zuurstof en fosfaat. De vorming van ijzersulfiden, door reductie van ijzer en sulfaat, is van een probleem getransformeerd naar een mogelijk voordeel. Gevormde anorganische deeltjes, die goed en efficiënt kunnen worden verwijderd, kunnen zo geen probleem meer veroorzaken bij infiltratie in de bodem.

Het bewust stimuleren van deze neerslagen, bijvoorbeeld door het bewust aanbrengen van ijzer in de anaërobe reactor of het (in de toekomst) toevoegen van ijzer, is in dat opzicht dan ook een logische stap.

Door het huidige onderzoek zijn een aantal belangrijke aspecten met betrekking tot stabiliteit van de reactoren, het in bedrijf houden van de reactoren, gewenste en ongewenste (chemische en biologische) reacties en mogelijkheden tot optimalisatie van het totale proces boven water gekomen.

Gebaseerd op de verzamelde gegevens en resultaten zal voor de uitvoering van fase 2 een infiltratie- en onttrekkingsstelsel worden ontworpen, inclusief een voorbehandelingsstap, dat voldoet aan de volgende randvoorwaarden:

- mits noodzakelijk, gebruik van ijzer (als buffer of gedoseerd) om gevormd sulfide te verwijderen;
- voorbehandeling van het infiltratiewater door middel van een dubbellaags antraciet/zandfilter, inclusief een optimale terugspoelcyclus voor tijdige verwijdering van zwevende stof (terugspoelcyclus geregeld op basis van on-line zuurstof- en redoxmetingen);
- optimale fosfaat en koolstofbrondosering aan de bioreactoren om overschot in het effluent (is het infiltratiewater) te voorkomen;
- aanpassing van het stelsel om zuurstofintrede te verminderen;
- gescheiden dosering van koolstofbron en nutriënten en biomassa;
- toepassen van goed geconditioneerde en niet eerder verontreinigde putten;
- gecombineerde infiltratie- en onttrekkingsputten waarin tevens periodieke, mechanische preventieve putreiniging mogelijk is;
- optimaal monitoringssysteem bij het infiltratiesysteem om verstopping preventief te monitoren en vroegtijdig de infiltratie te kunnen bijsturen.

HOOFDSTUK 6

DEELRESULTATEN, CONCLUSIES EN GO/NO-GO AFWEGING

Op basis van de geformuleerde doelstellingen kunnen de volgende deelresultaten worden samengevat:

Is er duidelijkheid over de te verwachten concentraties aan verontreiniging op de geplande onttrekkingsputten?

- De te verwachten concentraties bij grondwateronttrekking zijn bekend. Op basis van de pompproeven worden hoge concentraties tot meer dan 100.000 µg/l rondom de putten O-7, O-5 en O-4 verwacht. De verontreiniging bestaat op deze plekken voornamelijk uit hoger gechloroerde ethenen, zoals PER en TRI. Lagere concentraties van enkele duizenden µg/l aan PER, TRI en c-DCE worden aangetroffen ter hoogte van de onttrekkingsputten O-1, O-2 en O-3. Middelmatige concentraties (tot enkele tienduizenden µg/l) worden aangetroffen rondom onttrekkingsput O-6. De verontreiniging bevindt zich ter hoogte van O-7 en O-6 voornamelijk in de bodemlaag tussen 10 en 25 m-mv, terwijl ter hoogte van de filters O-5, O-4 en O-2 verontreiniging aanwezig is in de laag tussen 20 en 40 m-mv. Tevens lijkt naast horizontale grondwaterstroming een inzijging van de verontreiniging op te treden aan de westkant van de locatie.

Welke redoxcondities overheersen op de locatie in de verschillende zones en op verschillende diepten?

- De redoxcondities op de verontreinigde locatie wisselen van plek tot plek. Over het algemeen zijn de condities matig gereduceerd. Op een aantal plekken in het ondiepe bodempakket tussen 17 en 25 m-mv treedt ijzerreductie op. Verder stroomafwaarts van de kern overheersen sulfatareducerende en methanogene condities. Ook in het diepere grondwater (van 25 tot 40 m-mv) overheersen deze condities. De milieu- en redoxcondities zijn gunstig voor in situ reductieve dechlorering, maar een tekort aan TOC limiteert waarschijnlijk de natuurlijke dechlorering op dit moment.

Treedt intrinsieke biodegradatie in zone 3 op?

- De potentie tot volledige intrinsieke afbraak van de verontreiniging onder de heersende, niet-gestimuleerde condities, is klein als gevolg van een tekort aan organische koolstofbron (TOC) in het grondwater. Hierdoor worden reductieve processen, zoals de dechlorering van VOCl-verontreiniging, gelimiteerd. Derhalve is intrinsieke afbraak in de periferie van de pluim (zone 3 in het totaalconcept) bij een naleverende kern en pluim niet goed mogelijk.

Wat is het actuele biodegradatiepotentieel in het kern- en pluimgebied? Is volledige dechlorering wel mogelijk?

- In het ondiepe deel van het kerngebied (20 - 22 m-mv), rondom onttrekkingsfilter O-5, en het direct hieraan grenzende pluimgebied bij O-4 treedt van nature geen volledige dechlorering op tot etheen. Wel vindt hier omzetting van PER naar TRI en c-DCE plaats; de afbraak stagneert bij c-DCE. De natuurlijke afbraakconstanten voor PER en TRI zijn nagenoeg gelijk en bedragen ter hoogte van O-4 circa 0,00015 per dag (halfwaardetijd circa 12 jaar).
- Na beënting met dechlorerende biomassa en koolstofbrondosering is dechlorering tot ongechloroerde producten wel mogelijk. Beënting met dechlorerende biomassa en koolstofbrondosering aan een bodem zonder capaciteit tot volledige dechlorering leidt tot snelle vorming van VC en etheen. Alleen door koolstofbrondosering wordt binnen 6 maanden (nog) geen volledige dechlorering waargenomen.

- In het diepere bodempakket (30 - 32 m-mv) ter hoogte van punt O-5 is de omzetting wel volledig. Dit heeft zeer waarschijnlijk te maken met de gunstige redoxcondities in deze laag (sulfaatreducerend en methanogeen).

Is volledige dechlorering van de verontreiniging in het pluingebied mogelijk en wat is het natuurlijke biodegradatiepotentieel?

- Het pluingebied bevat verder stroomafwaarts van het kerngebied ter hoogte van O-1 potentie tot volledige dechlorering van PER tot etheen. De verwijderingsconstanten voor PER/TRI (nagenoeg gelijk) en c-DCE/VC (nagenoeg gelijk) bedragen respectievelijk 0,00065 per dag en 0,0001 per dag. Deze afbraak verloopt van nature wel, maar slechts heel langzaam (halfwaardetijden van PER/TRI circa 3 jaar, van c-DCE/VC circa 20 jaar). De overheersende condities ter plekke zijn sulfaatreductie en methanogenese.

Welke elektronendonoren is/zijn geschikt voor stimulatie van de dechlorering?

- In de gebieden waar biologische afbraak van PER tot etheen al van nature kan plaatsvinden (stroomafwaarts in het pluingebied en op grote diepte in het kerngebied), kan deze afbraak door toevoeging van lactaat of acetaat worden gestimuleerd. De afbraaksnelheid wordt hierbij verhoogd met een factor 50 tot 300. Methanol lijkt minder geschikt voor stimulatie van de afbraak.

Voldoen de voorhanden zijnde protocollen?

- De voorhanden zijnde en gebruikte protocollen voor grond- en grondwaterbemonstering en voor het bepalen van de afbraakcapaciteit voldoen en zijn geschikt om voldoende nauwkeurig redoxcondities en afbraakcapaciteiten op een locatie vast te stellen.
- Uit de resultaten van de laboratoriumonderzoeken (batchproeven) en grondwaterkarakterisering en -analyses blijkt dat het op basis van veldonderzoek verkregen beeld wordt bevestigd in de afbraaktests (batchtests). Hieruit kan worden geconcludeerd dat batchtests zeer goed bruikbaar zijn om een objectief beeld te krijgen van de biologische potentie op een verontreinigde locatie.
- In dit NOBIS-project zijn een groot aantal batchproeven uitgevoerd om de invloed van de soort koolstofbron op de verschillende, sequentiële afbraakstappen van PER naar etheen te onderzoeken. Geconcludeerd kan worden dat de soort koolstofbron relatief weinig invloed heeft en dat geen specifiek verschil in de afbraakcapaciteit met de verschillende koolstofbronnen bij de verscheidende afbraakstappen kan worden waargenomen. Hieruit kan worden geconcludeerd dat vooronderzoek door middel van batchproeven eenvoudig kan worden uitgevoerd met een beperkte matrix aan tests: het testen van de verschillende VOCl-verbindingen in een batch met een mengsel van koolstofbronnen die in de praktijk (op full-scale) economisch en technisch haalbaar zijn.

Is infiltratie op de locatie mogelijk?

- Gebleken is dat de mogelijkheid tot infiltratie van een groot aantal aspecten afhankelijk is, waaronder de stabiliteit van de bioreactoren en daarmee de stabiele samenstelling van het effluent van de reactoren, de mogelijkheid tot voorbehandeling van het effluent en de mogelijkheid tot daadwerkelijke infiltratie in de bodem.

Met betrekking tot de voorbehandeling van de effluënten van de bioreactoren:

- Een dubbellaags antraciet/zandfilter is, in tegenstelling tot hydrocyclonage en UVAR-filters, effectief gebleken voor de voorfiltratie van het effluent van de bioreactoren. Het effluent van het dubbellaagse filter bevat in nagenoeg alle gevallen een gehalte aan zwevende stof van minder dan 0,5 - 1 mg/l. Een dergelijke waterstroom moet infiltreerbaar zijn in een grof zandig bodempakket.
- De terugspoelcyclus, die bij voorkeur anaëroob wordt uitgevoerd, bedraagt tussen 24 - 48 uur, wat technische en praktische implementatie van dubbellaagse filtratie voor de behandeling van de effluënten mogelijk maakt.
- Ook na filtratie van het effluent met een dubbellaags filter bevat de waterfase nog zeer veel bacteriën, die tevens in staat zijn PER snel om te zetten tot etheen.

Geconcludeerd wordt dat voor effectieve verwijdering van de zwevende stof een dubbellaagse zandfiltratie een praktisch en economisch haalbare en beschikbare techniek is.

Met betrekking tot de infiltratiemogelijkheid in de bodem van het effluent van de bioreactoren:

- Op basis van berekeningen kan een overschot aan fosfaat in het infiltratiewater bij opmenging met ijzerrijk grondwater aanleiding geven tot ijzerfosfaatneerslag. Dit wordt echter tot nu toe niet waargenomen in de bodem.
- Ondanks dat het geïnfiltreerde water geen zwevende stof meer bevat, treedt op dit moment toch gedeeltelijke putverstopping op.
- Uit putleveringsproeven is gebleken dat de huidige infiltratieproef van augustus/september 1999 is uitgevoerd op onvolledig geregenereerde putten. De doorlatendheid blijkt in put I-17 te zijn gehalveerd ten opzichte van de oorspronkelijke situatie, terwijl ook voor put O-4A en O-6B een daling van de doorlatendheid is gemeten. Putverstopping is als eerste waargenomen in put I-17, mogelijk als gevolg van het gebruik van grovere filteromstorting die bij putontwikkeling negatief kan werken. De onvolledige regeneratie van de gebruikte putten zal zeker hebben bijgedragen aan de waargenomen putverstopping, waardoor een negatiever resultaat ontstaat dan wanneer nieuwe, niet-vervuilde putten zouden zijn toegepast.
- Ondanks putverstopping en onvolledig geregenereerde putten is in de laatste infiltratieproef toch circa 100 m³/dag geïnfiltreerd gedurende 3 weken. In combinatie met de hoge dechloreringscapaciteit van het geïnfiltreerde water kan dit al tot stimulatie van de in situ afbraakcapaciteit leiden.
- Putverstopping is als eerste in de put met grove filteromstorting opgetreden (1,0 - 1,6 mm). Voorgesteld wordt dan ook om de fijnere filteromstorting van 0,7 - 1,2 mm te gebruiken. Verder valt ten opzichte van het huidige putontwerp weinig te optimaliseren. De marges waarbinnen deze verbeteringen zijn door te voeren zijn beperkt ten opzichte van het ontstaan van putverstopping als gevolg van chemische neerslagen en aangroei van biomassa. Ten aanzien van een verbetering van het putontwerp heeft terugkoppeling plaatsgevonden met boorbedrijf Haitjema te Dedemsvaart. Vastgesteld is dat de opgetreden putverstopping vooral een chemische aangelegenheid is. Belangrijk hierbij is de beheersbaarheid van de kwaliteit en de condities van het infiltratiewater (fosfaten, zuurstof enz.).

Infiltratie lijkt op basis van deze gegevens wel mogelijk, maar het is noodzakelijk om aan een aantal essentiële voorwaarden te voldoen:

- Het infiltratiewater mag geen zuurstof bevatten. Lekstromen van zuurstofbevattende lucht moeten worden voorkomen, bijvoorbeeld door aanpassing van de watersloten, het voorkomen van niveauctuaties en het gebruik van gesloten putten.
- Het te infiltreren water mag geen fosfaat meer bevatten (schatting: minder dan 1 mg/l) om neerslag met ijzer te voorkomen.

- Nutriënten- en koolstofbrondosering moet worden gescheiden van de infiltratie met bacteriën (om eventuele groei te voorkomen).
- Het gehalte aan zwevende stof in het infiltratiewater moet maximaal circa 1 mg/l zijn (schatting).

Met betrekking tot de invloedsstraal en neerslagvorming bij infiltratie:

- Op basis van de analyses in het grondwater voor en na de infiltratie lijkt geen neerslag in de bodem zelf te worden gevormd bij de infiltratie.
- De gegevens impliceren een invloedsstraal bij infiltratie van minimaal 3 m (maximale afstand van de gebruikte waarnemingsfilters).
- Als gevolg van infiltratie verandert de biologische samenstelling van het grondwater. Deze bacteriële samenstelling gaat sterk lijken op het infiltratiewater, mogelijk duidend op transport van geïnfiltreerde bacteriën door de bodemmatrix.
- Parallel aan deze veranderingen neemt ook de dechloreringscapaciteit van het grondwater na de infiltratie toe. Deze dechloreringscapaciteit in het grondwater vertoont sterke overeenkomsten met de dechloreringscapaciteit van het geïnfiltreerde water. Dit duidt op vervanging van het grondwater door het infiltratiewater en een invloedsstraal van minimaal 3 m, waarbij ook transport van biomassa over deze afstand heeft plaatsgevonden.

Concluderend kan worden gesteld dat er indicaties zijn dat de in situ dechloreringscapaciteit als gevolg van infiltratie van de effluënten van dechlorerende bioreactoren wordt verhoogd, mogelijk als gevolg van transport van biomassa. De effectiviteit van dit mogelijk transport op de dechloreringscapaciteit en de duurzaamheid van deze oplossing wordt in fase 2 van het implementatieproject uitgevoerd.

Met betrekking tot de bioreactoren kan worden gesteld dat deze voldoen aan de binnen het TCE-project gestelde eisen. De stabiliteit van de bioreactoren is beheersbaar. In de reactoren wordt een omzetting van hoger gechlorideerde ethenen tot ongechlorideerde ethenen waargenomen. Het effluent van de reactoren bevat dechlorerende biomassa die in staat is PER volledig om te zetten in etheen (conform het concept). Daarnaast bevat het effluent een lagere redoxpotentiaal. Het effluent van de bioreactoren voldoet daarmee aan alle gestelde eisen om in situ stimulatie van de biologische afbraak van chloorethenen mogelijk te maken.

Het effluent van de reactoren kan door middel van dubbellaagse zandfiltratie op een praktisch haalbare manier worden voorbehandeld om in het effluent aanwezige zwevende stof te verwijderen. De gefiltreerde waterstroom bevat dermate weinig zwevende stof dat putverstopping als gevolg van zwevende deeltjes in het infiltratiewater voor het toekomstige traject kan worden uitgesloten.

Met betrekking tot de infiltratie lijken nog een aantal problemen op te treden, die verder moeten worden onderzocht. Het voorbehandelde water is helder en kan zeker worden geïnfiltreerd. Putverstopping als gevolg van slecht geregenereerde putten is zeer waarschijnlijk.

Op basis van deze gegevens kan een afweging voor de go/no-go beslissing worden gemaakt.

In de kernzone lijkt alleen dosering van een koolstofbron onvoldoende, aangezien hier de capaciteit voor volledige dechlorering ontbreekt. Door dosering van alleen een koolstofbron wordt deze capaciteit niet snel bereikt (niet binnen 6 maanden), zodat beënting middels een dechlorerende bioreactor, in combinatie met stimulering door koolstofbrondosering, interessant is. Deze zone is zone 1 van het totaalconcept, waarin actieve, intensieve stimulatie plaatsvindt. Volledige dechlorering lijkt op deze manier mogelijk.

Uit de gegevens blijkt dat volledige dechlorering tot ongechloreerd etheen op de locatie mogelijk is. Hiertoe bezit de locatie plaatselijk (in de pluim) reeds capaciteit. Dechlorering kan in deze zone worden gestimuleerd door toevoeging van een koolstofbron, zoals lactaat of acetaat. Deze zone zou derhalve als zone 2 van het totaalconcept kunnen worden ingericht, waarbij extensieve stimulering van de dechlorering plaatsvindt.

Uit de grondwaterkarakterisering blijkt dat de redoxcondities weliswaar gunstig zijn, maar dat een tekort aan koolstofbron (TOC) de huidige, natuurlijke dechlorering waarschijnlijk limiteert. Derhalve is slechts geringe intrinsieke afbraak in de periferie van de pluim (zone 3 van het totaalconcept) mogelijk.

Concluderend kan worden gesteld dat op de locatie Evenblij de natuurlijke potentie tot volledige dechlorering van de hoger gechloreerde ethenen weliswaar gering is, maar dat door beënting met dechlorerende biomassa en dosering van een geschikte koolstofbron, zoals lactaat of acetaat, deze potentie kan worden verhoogd. Vastgesteld wordt dat op basis van deze informatie voor het project een 'go' geldt en dat voorgesteld wordt om op basis hiervan fase 2 van het implementatieproject te starten.

HOOFDSTUK 7

AANBEVELINGEN

Op basis van de conclusies wordt aanbevolen fase 2 van het implementatieproject 'Gestimuleerde anaërobe in situ biorestauratie van chloorethenen' op de locatie Evenblij te starten, om de effectiviteit van het op laboratorium- en pilotschaal beproefde concept op full-scale vast te stellen. In deze fase 2 wordt tevens meer aandacht besteed aan de infiltratie van biomassa en koolstofbron en aan de migratie van biomassa.

Voorgesteld wordt rondom het kerngebied bij de onttrekkingsputten O-5 en O-4 een stimulatie uit te voeren door infiltratie van dechlorerende biomassa, gecombineerd met koolstofbrondosering (acetaat, lactaat en/of een andere complexe koolstofbron), aangezien deze bodemzone niet de capaciteit bezit voor de volledige omzetting van PER tot etheen. Deze capaciteit wordt bereikt door infiltratie met biomassa uit een dechlorerende bioreactor en intensieve doorspoeling (1 keer per 10 dagen) van het gebied. Dit gebied wordt aangeduid als zone 1 in het totaalconcept (intensief gestimuleerd).

In de zone tussen onttrekkingsput O-4 en O-2 wordt een extensieve saneringsvariant voorgesteld, waarbij de van nature reeds aanwezige biologische activiteit wordt gestimuleerd door toevoeging van een koolstofbron. Deze zone wordt met een veel lagere doorspoeltijd behandeld (1 keer per 60 dagen). Dit is de extensief gestimuleerde zone 2 van het totaalconcept.

Monitoring wordt verricht op peilbuizen die geplaatst zijn in het gebied stroomafwaarts van zone 2. In deze zone worden de intrinsieke processen gevolgd. In deze zone zijn de optredende sulfaatreducerende en methanogene condities voor biologische afbraak wel gunstig, zodat bij het stoppen van de nalevering van verontreiniging vanuit zone 2 (als gevolg van de beheersonttrekking) de resterende capaciteit mogelijk voldoende is om verdere verspreiding van de verontreiniging te voorkomen. Voorgesteld wordt derhalve in deze zone 3 (intrinsieke zone) alleen monitoring te verrichten.

LITERATUUR

Sinke, A.J.C., T.J. Heimovaara, H. Tonnaer en H.J. van Veen, 1998.

Beslissingsondersteunend model natuurlijke afbraak - Fase 1: Deelresultaat 1: Ontwikkeling van een beslissingsondersteunend model ten behoeve van de acceptatie van natuurlijke afbraak als saneringsvariant.

CUR/NOBIS-rapport 97-1-02, CUR/NOBIS, Gouda.

Van Beek, C.G.E..M., L. Vasak, A. Nieuwaal, G.C. Stefess en L.M.M. Bakker, 1998.

Ontwerp en onderhoud van infiltratie- en onttrekkingsmiddelen - Eindrapport.

CUR/NOBIS-rapport 96-3-06, CUR/NOBIS, Gouda.

Van Aalst-Van Leeuwen, M.A., J. Brinkman, S. Keuning, A.A.M. Nipshagen en H.H.M. Rijnaarts, 1997.

Afbraak van per- en trichlooretheen onder sequentiele redoxomstandigheden - Fase 1: Deelresultaat 2-6: Veldkarakterisatie en laboratoriumexperimenten.

CUR/NOBIS-rapport 95-1-41, CUR/NOBIS, Gouda.

Wilson, J.T., J.W. Weaver en O.H. Kampbell, 1994.

Intrinsic bioremediation of TCE in groundwater at an NPL site in St. Joseph, Michigan.

Proceedings of the EPA Symposium on Intrinsic Bioremediation of Groundwater, August 30-September 1, Denver, CO., U.S., EPA/540/R-94/515.

BIJLAGE A

SCHETS VAN DE LIGGING VAN DE LOCATIE

BIJLAGE B

SITUERING VAN ONTTREKKINGSFILTERS OP DE LOCATIE EVENBLIJ

BIJLAGE C

HEADSPACE-MEETMETHODE

BIJLAGE D

BESCHRIJVING VAN SPECIFIEKE GEGEVENS PER BATCHPROEF

Monsterpunt O-1 (35 - 37 m-mv)

In tabel D1^a, D1^b en D1^c wordt de opzet van de batchproeven weergegeven, zoals deze zijn uitgevoerd met monsters van monsterpunt O-1 (pluim). In tabel D1^a en D1^b zijn de gebruikte omstandigheden en hoeveelheden vermeld. Tabel D1^c geeft het gevolgde meetschema bij deze batchproeven weer.

Tabel D1^a. Overzicht van de uitgevoerde anaërobe batches van monsterpunt O-1 en de hierbij gebruikte omstandigheden en toevoegingen.

	PER	TRI	c-DCE	VC
	natuurlijke situatie	natuurlijke situatie	natuurlijke situatie	natuurlijke situatie
gestimuleerd met:	acetaat lactaat methanol	acetaat lactaat methanol	acetaat lactaat methanol	acetaat lactaat methanol
	referentie (abiotisch)	referentie (abiotisch)	referentie (abiotisch)	referentie (abiotisch)

Tabel D1^b. Overzicht van de toegevoegde hoeveelheden vluchtige verontreiniging, koolstofbron en nutriënten aan de anaërobe batchproeven van monsterpunt O-1.

vluchtige verontreiniging	toegevoegde hoeveelheid/batchfles (µg)
PER	500
TRI	500
c-DCE	500
VC	500
C-bron	toegevoegde hoeveelheid/batchfles (mg)
acetaat	9,44
lactaat	14,24
methanol	7,36
nutriënten	toegevoegde hoeveelheid/batchfles (mg)
NH ₄ Cl	9,94
KH ₂ PO ₄	5,71

Tabel D1^c. Gevolgd meetschema voor de anaërobe batchproeven van monsterpunt O-1.

	batch	tijd (weken)									
		0	1	4	5	14	16	22	23	24	29
externe analyse (IWACO) ¹⁾	PER	*		*		*				*	
	TRI	*		*		*				*	
	c-DCE	*		*		*				*	
	VC	* ²⁾									
interne analyse (Bioclear) ³⁾	PER						*	* ⁴⁾			*
	TRI						*	* ⁴⁾			*
	c-DCE						*	* ⁴⁾			*
	VC		*		*	*			*		

Analyses waarbij de volgende componenten worden gekwantificeerd:

- 1) PER, TRI, c-DCE en t-DCE
- 2) PER, TRI, c-DCE, t-DCE en VC
- 3) VC, etheen, ethaan en methaan
- 4) c-DCE, t-DCE, VC, etheen, ethaan en methaan

Tijdens een intern overleg, naar aanleiding van de tussentijdse meetresultaten, is vastgesteld dat de afname van VC in de VC-batches niet kan worden toegeschreven aan biologische afbraak, aangezien er geen afbraakproducten in deze batchflessen zijn waargenomen. Eén van de verklaringen die voor dit verschijnsel kan worden gegeven is dat VC toch langzaam door het septum verdwijnt.

Er is onmiddellijk een test ingezet om dit aan te kunnen tonen of uit te kunnen sluiten, maar op de resultaten van deze test is niet gewacht voor het nemen van een beslissing over het vervolg van dit experiment. Aan de batches met VC-toevoeging is op $t = 28$ weken van de incubatie nogmaals eenzelfde hoeveelheid VC toegevoegd als aan het begin van dit experiment. Om te voorkomen dat hierdoor een tekort aan koolstofbron en nutriënten ontstaat, indien er wel sprake was van biologische afbraak, zijn deze ook in dezelfde concentraties gedoseerd. Hierna zijn alle batches, inclusief de batches met PER, TRI en c-DCE op de kop geplaatst. Doordat het septum dan volledig wordt bedekt door het grondmonster in de batch, wordt de kans op diffusie van componenten door het septum geminimaliseerd.

Monsterpunt O-4 (25 - 27 m-mv)

In tabel D2^a, D2^b en D2^c wordt de opzet van de batchproeven weergegeven, zoals deze zijn uitgevoerd met monsters van monsterpunt O-4 (rand van de kern). In tabel D2^a en D2^b zijn de gebruikte omstandigheden en hoeveelheden vermeld. Tabel D2^c geeft het gevolgde meetschema van deze batchproeven weer.

Evenals de batchflessen van monsterpunt O-1 zijn ook deze flessen op $t = 28$ weken op de kop gezet, om de kans op diffusie van componenten door het septum te minimaliseren.

Tabel D2^a. Overzicht van de uitgevoerde anaërobe batches van monsterpunt O-4 en de hierbij gebruikte omstandigheden en toevoegingen.

	PER	TRI	c-DCE	VC
	natuurlijke situatie	natuurlijke situatie	natuurlijke situatie	natuurlijke situatie
gestimuleerd met:	acetaat lactaat methanol lactaat; 10 °C	acetaat lactaat methanol lactaat; 10 °C	acetaat lactaat methanol lactaat; 10 °C	acetaat lactaat methanol lactaat; 10 °C
	referentie (abiotisch)	referentie (abiotisch)	referentie (abiotisch)	referentie (abiotisch)

Tabel D2^b. Overzicht van de toegevoegde hoeveelheden vluchtige verontreiniging, koolstofbron en nutriënten aan de anaërobe batchproeven van monsterpunt O-4.

vluchtige verontreiniging	toegevoegde hoeveelheid/batchfles (µg)
PER	2000
TRI	2000
c-DCE	1000
VC	1000
C-bron	toegevoegde hoeveelheid/batchfles (mg)
acetaat	18,88
lactaat	28,48
methanol	10,24
nutriënten	toegevoegde hoeveelheid/batchfles (mg)
NH ₄ Cl	19,87
KH ₂ PO ₄	11,41

Tabel D2^c. Gevolgd meetschema voor de anaërobe batchproeven van monsterpunt O-4.

	tijd (weken)							
	batch	0	4	5	12	14	20	21
externe analyse (IWACO) ¹⁾	PER TRI c-DCE VC ²⁾	*		*	*			*
interne analyse (Bioclear) ³⁾	PER TRI c-DCE VC	*	*		*	* ⁴⁾ * ⁴⁾ * ⁴⁾	* * *	*

Analyses waarbij de volgende componenten worden gekwantificeerd:

- 1) PER, TRI, c-DCE en t-DCE
- 2) PER, TRI, c-DCE, t-DCE en VC
- 3) VC, etheen, ethaan en methaan
- 4) c-DCE, t-DCE, VC, etheen, ethaan en methaan

Monsterpunt O-5 (20 - 22 m-mv)

In tabel D3^a, D3^b en D3^c wordt de opzet van de batchproeven weergegeven, zoals deze zijn uitgevoerd met monsters van monsterpunt O-5 (kern; diepte 20 - 22 m-mv). In tabel D3^a en D3^b zijn de gebruikte omstandigheden en hoeveelheden vermeld. Tabel D3^c geeft het gevolgde meet-schema van deze batchproeven weer.

Tabel D3^a. Overzicht van de uitgevoerde anaërobe batches van monsterpunt O-5 (20 - 22 m-mv) en de hierbij gebruikte omstandigheden en toevoegingen.

	PER	TRI	c-DCE	VC
gestimuleerd met:	lactaat lactaat en dechlorerend slib	lactaat lactaat en dechlorerend slib	lactaat lactaat en dechlorerend slib	lactaat lactaat en dechlorerend slib
	referentie (abiotisch)	referentie (abiotisch)	referentie (abiotisch)	referentie (abiotisch)

Tabel D3^b. Overzicht van de toegevoegde hoeveelheden vluchtige verontreiniging, koolstofbron en nutriënten aan de anaërobe batchproeven van monsterpunt O-5 (20 - 22 m-mv).

vluchtige verontreiniging	toegevoegde hoeveelheid/batchfles (µg)
PER	2500
TRI	2500
c-DCE	1500
VC	1500
beënting	toegevoegde hoeveelheid/batchfles (mg)
dechlorerend slib	2,63
C-bron	toegevoegde hoeveelheid/batchfles (mg)
lactaat	42,72
nutriënten	toegevoegde hoeveelheid/batchfles (mg)
NH ₄ Cl	29,82
KH ₂ PO ₄	17,13

Tabel D3^c. Gevolgd meetschema voor de anaërobe batchproeven van monsterpunt O-5 (20 - 22 m-mv).

	tijd (weken)							
	batch	0	5	12	15	21	22	23
externe analyse (IWACO) ¹⁾	PER TRI c-DCE VC ²⁾	*	*	*			*	
interne analyse (Bioclear) ³⁾	PER TRI c-DCE VC				* ⁴⁾ * ⁴⁾ * ⁴⁾	*		*

Analyses waarbij de volgende componenten worden gekwantificeerd:

- 1) PER, TRI, c-DCE en t-DCE
- 2) PER, TRI, c-DCE, t-DCE en VC
- 3) VC, etheen, ethaan en methaan
- 4) c-DCE, t-DCE, VC, etheen, ethaan en methaan

Evenals de andere batchflessen zijn deze flessen op $t = 28$ weken op de kop gezet, om de kans op diffusie van componenten door het septum te minimaliseren.

Monsterpunt O-5 (30 - 32 m-mv)

In tabel D4^a, D4^b en D4^c wordt de opzet van de batchproeven weergegeven, zoals deze zijn uitgevoerd met monsters van monsterpunt O-5 (kern; diepte 30 - 32 m-mv). In tabel D4^a en D4^b zijn de gebruikte omstandigheden en hoeveelheden vermeld. Tabel D4^c geeft het gevolgde meet-schema van deze batchproeven weer.

Tabel D4^a. Overzicht van de uitgevoerde anaërobe batches van monsterpunt O-5 (30 - 32 m-mv) en de hierbij gebruikte omstandigheden en toevoegingen.

	PER	TRI	c-DCE	VC
gestimuleerd met:	lactaat	lactaat	lactaat	lactaat
	referentie (abiotisch)	referentie (abiotisch)	referentie (abiotisch)	referentie (abiotisch)

Tabel D4^b. Overzicht van de toegevoegde hoeveelheden vluchtige verontreiniging, koolstofbron en nutriënten aan de anaërobe batchproeven van monsterpunt O-5 (30 - 32 m-mv).

vluchtige verontreiniging	toegevoegde hoeveelheid/batchfles (µg)
PER	1000
TRI	1000
c-DCE	500
VC	500
C-bron	toegevoegde hoeveelheid/batchfles (mg)
lactaat	14,24
nutriënten	toegevoegde hoeveelheid/batchfles (mg)
NH ₄ Cl	9,94
KH ₂ PO ₄	5,71

Tabel D4^c. Gevolgd meetschema voor de anaërobe batchproeven van monsterpunt O-5 (30 - 32 m-mv).

	tijd (weken)						
	batch	0	5	12	15	20	21
externe analyse (IWACO) ¹⁾	PER TRI c-DCE VC ²⁾	*	*	*			*
interne analyse (Bioclear) ³⁾	PER TRI c-DCE VC				* ⁴⁾ * ⁴⁾ * ⁴⁾	*	*

Analyses waarbij de volgende componenten worden gekwantificeerd:

- 1) PER, TRI, c-DCE en t-DCE
- 2) PER, TRI, c-DCE, t-DCE en VC
- 3) VC, etheen, ethaan en methaan
- 4) c-DCE, t-DCE, VC, etheen, ethaan en methaan

Vergelijkbaar met de andere batchflessen zijn de flessen op $t = 28$ weken op de kop gezet, om de kans op diffusie van componenten door het septum te minimaliseren.

BIJLAGE E

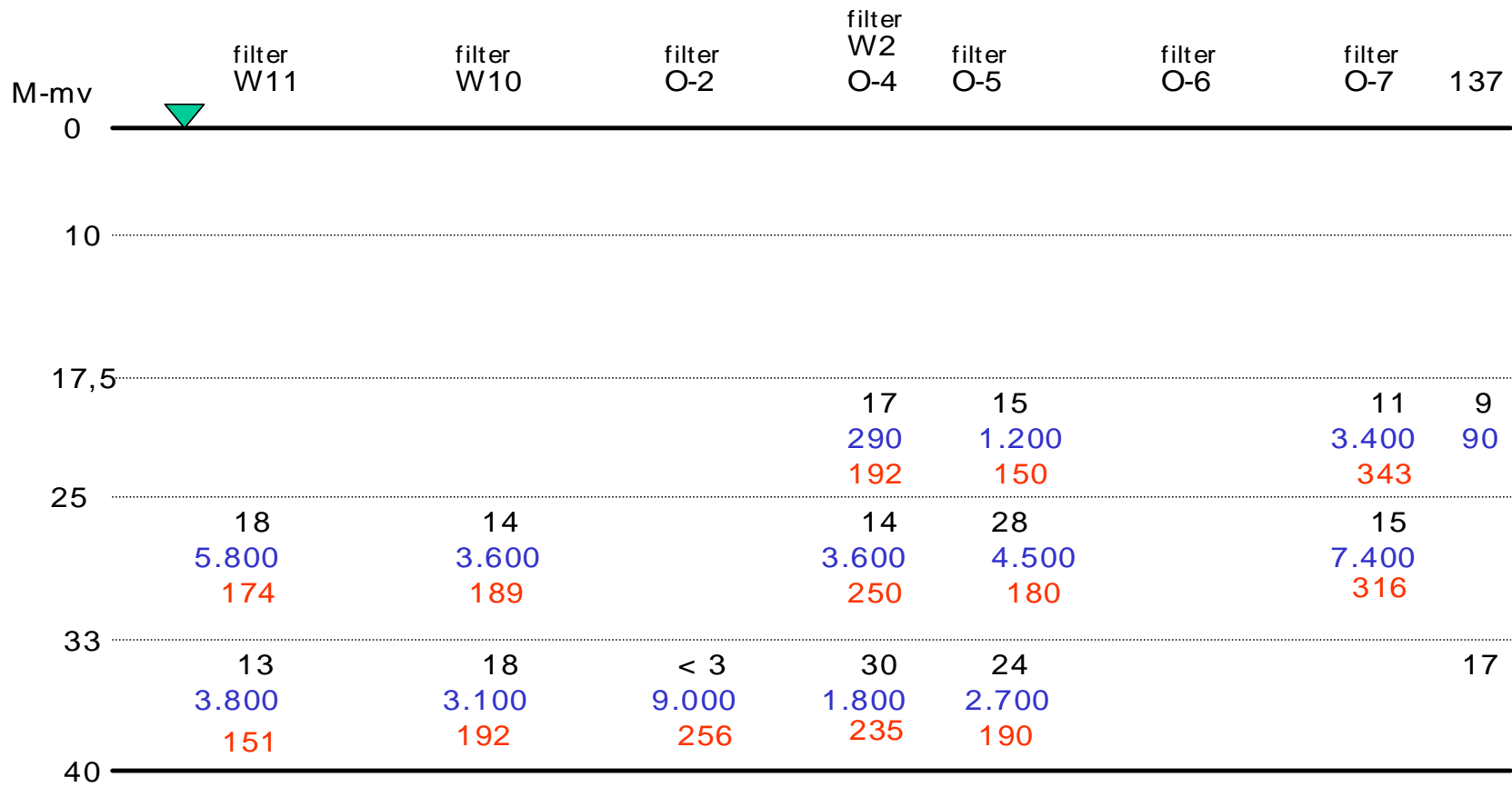
GRONDWATERANALYSES

BIJLAGE F

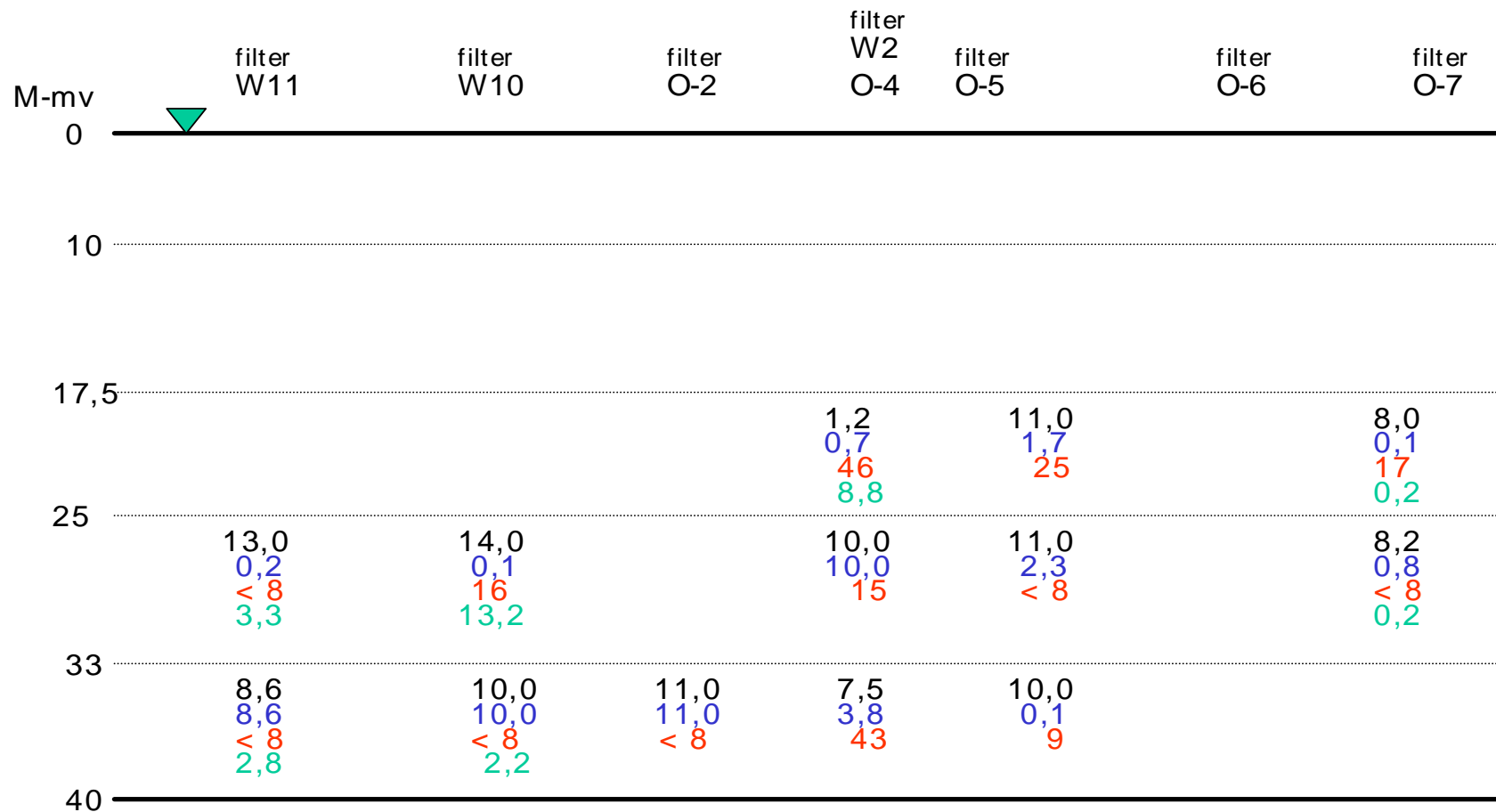
STIJGHOOGTEGEGEVENS, ISOHYPSEN EN VERONTREINIGINGSCONTOUREN

BIJLAGE G

REDOXPARAMETERS



TOC
 methaan
 Redox



Totaal ijzer

Tweewaardig ijzer

sulfaat

sulfide

BIJLAGE H

AFBRAAKTESTS MET GROND VAN ZONE 1 (PUNT O-5, ONDIEP)

BIJLAGE I

AFBRAAKTESTS MET GROND VAN ZONE 1 (PUNT O-5, DIEP)

BIJLAGE J

AFBRAAKTESTS MET GROND VAN ZONE 2 (VOORAAN IN PLUIM, PUNT O-4)

BIJLAGE K

AFBRAAKTESTS MET GROND VAN ZONE 2 (EIND VAN PLUIM, PUNT O-1)

BIJLAGE L

TOELICHTING BIJ MODELLERING

BIJLAGE M

RAPPORTAGE VAN HET ONDERZOEK DOOR WAGENINGEN UNIVERSITEIT

BIJLAGE N

**FLowsHEET VAN DE INFILTRATIEPROEF EN GEDETAILLEERDE OPBOUW
VAN DE PUTTEN**

BIJLAGE O

GEGEVENS OVER ZWEVENDE STOF

BIJLAGE P

DECHLORERINGSCAPACITEIT VAN HET INFILTRATIEWATER

BIJLAGE Q

BEREKENINGEN MET GECHEQ

BIJLAGE R

**GEMETEN PARAMETERS IN HET GRONDWATER VOOR EN TIJDENS
INFILTRATIE**

BIJLAGE S

SAMENSTELLING VAN DE BIOMASSA IN HET INFILTRATIE- EN GRONDWATER

BIJLAGE T

**DECHLORERINGSCAPACITEIT IN HET GRONDWATER VOOR EN
TIJDENS INFILTRATIE**

Eerste serie afbraaktests op $t = 0$ (nulkarakterisering), situatie vóór infiltratie.

Tweede serie afbraaktests op $t = 3$ weken na infiltratie tijdens de eerste infiltratieproef (mei 1999).

Derde serie afbraaktests op $t = 3$ weken na infiltratie tijdens de tweede infiltratieproef (september 1999).

BIJLAGE U

STIJGHOOGTEN EN DEBIETEN TIJDENS INFILTRATIEPROEVEN

BIJLAGE V

RESULTATEN VAN PUTLEVERINGSPROEVEN