

NOBIS 97-1-06
PROCESMONITORING VAN BODEMLUCHT-
VENTILATIE ONDER GECONDITONEERDE
OMSTANDIGHEDEN OP SEMI-VELDSCHAAL

Procesmonitoring van bioventilatie op semi-veld-
schaal in het Wageningen Rhizolab

dr.ir. A.L. Smit (Plant Research International)
dr.ir. J.T.C. Grotenhuis (Wageningen Universiteit, Milieutechnologie)
J. Groenwold (Plant Research International)

februari 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, "©"Procesmonitoring van bodemluchtventilatie onder geconditioneerde omstandigheden op semi-veldschaal - Procesmonitoring van bioventilatie op semi-veldschaal in het Wageningen Rhizolab", februari 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, "©"Process monitoring of bioventing under controlled conditions at semi-field scale - Process monitoring of bioventing at semi-field scale in the Wageningen Rhizolab", February 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

Procesmonitoring van bodemluchtventilatie onder geconditioneerde omstandigheden op semi-veldschaal
Procesmonitoring van bioventilatie op semi-veldschaal in het Wageningen Rhizolab

CUR/NOBIS rapportnummer

97-1-06

Project rapportnummer

97-1-06

Auteur(s)

dr.ir. A.L. Smit
dr.ir. J.T.C. Grotenhuis
J. Groenwold

Aantal bladzijden

Rapport: 47
Bijlagen: -

Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)

Plant Research International (dr.ir. A.L. Smit, 0317-475701)
Wageningen Universiteit, Milieutechnologie (dr.ir. J.T.C. Grotenhuis, 0317-483339)

Uitgever

CUR/NOBIS, Gouda

Samenvatting

In dit rapport wordt verslag gedaan van een experiment dat uitgevoerd is in het Wageningen Rhizolab, een faciliteit die als intermediair kan worden beschouwd tussen laboratorium- en veldexperimenten. In de compartimenten (enkele m³) is een experiment uitgevoerd, waarbij een puntcontaminatie is uitgevoerd met kerosine. Transport en biodegradatie bij wel en geen bodemventilatie is vervolgens gemonitord aan de hand van gehalten in de bodematmosfeer. Vergeleken met veld- en laboratoriumexperimenten zijn de belangrijkste voordelen van het werken op deze schaal de nauwkeurig gedefinieerde omstandigheden, waardoor verificatie en kalibratie van transport- en biodegradatiemodellen mogelijk worden. Het schaalniveau bleek voldoende groot om driedimensionale verschillen in transport en biodegradatie te kunnen onderscheiden. Door de complexe (zich bovendien in de tijd wijzigende) samenstelling van kerosine kon het maken van een massabalans (inclusief vervluchtiging en biodegradatie) alleen op indirecte wijze plaatsvinden, namelijk aan de hand van O₂- en CO₂-gehalten in de bodematmosfeer en door daarbij een yield factor aan te nemen.

Trefwoorden**Gecontroleerde termen:**

bodemprofiel, bodemsanering, meetapparatuur, modellen, onderzoek

Vrije trefwoorden:

bodemprocessen, experimenten, grootschalig, modelontwikkeling, onderzoeksfaciliteit

Titel project

Procesmonitoring van bodemluchtventilatie onder geconditioneerde omstandigheden op semi-veldschaal

Projectleiding

Plant Research International
(dr.ir. A.L. Smit, 0317-475701)

Dit rapport is verkrijgbaar bij:

CUR/NOBIS, Postbus 420, 2800 AK Gouda

Report title

Process monitoring of bioventing under controlled conditions at semi-field scale

Process monitoring of bioventing at semi-field scale in the Wageningen Rhizolab

CUR/NOBIS report number

97-1-06

Project report number

97-1-06

Author(s)

dr.ir. A.L. Smit

dr.ir. J.T.C. Grotenhuis

J. Groenwold

Number of pages

Report: 47

Appendices: -

Executive organisation(s) (Consortium)

Plant Research International (dr.ir. A.L. Smit, 0317-475701)

Wageningen Universiteit, Milieutechnologie (dr.ir. J.T.C. Grotenhuis, 0317-483339)

Publisher

CUR/NOBIS, Gouda

Abstract

An experiment was carried out in the Wageningen Rhizolab, a rhizotron facility that can be considered as an intermediary between laboratory and field experiments. In the compartments (several m³) a point contamination of kerosene was applied. Transport and biodegradation with and without bioventing was followed by monitoring the composition of the soil atmosphere. Compared to field experiments an important advantage are the well-defined conditions during the experiment which allow verification and calibration of transport and biodegradation models. The advantage of this scale above e.g. column experiments is that the scale is large enough to observe 3D-phenomena in transport and biodegradation. Due to the complex composition of kerosene (which also changed in the course of the experiment) a mass balance (including volatilization and biodegradation) was possible only in an indirect way, by monitoring the composition of the soil atmosphere (O₂ and CO₂ concentration and assuming a yield factor).

Keywords**Controlled terms:**

measuring devices, models, research, soil profile, soil remediation

Uncontrolled terms:

large-scale, experiments, model development, research facility, soil processes

Project title

Process monitoring of bioventing under controlled conditions at semi-field scale

Projectmanagement

Plant Research International
(dr.ir. A.L. Smit, 0317-475701)

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

VOORWOORD

In het NOBIS-project 97-1-06 (Procesmonitoring van bodemluchtventilatie onder geconditioneerde omstandigheden op semi-veldschaal) is onderzoek verricht naar een aantal zaken:

- Er is nagegaan in hoeverre het 'Wageningen Rhizolab' een rol kan spelen in het in situ bodemsaneringsonderzoek, met name als intermediair tussen laboratoriumopstellingen en veldschaal.
- In het verlengde hiervan is getracht inzicht te verkrijgen in de wetenschappelijke eisen, met name de gewenste schaalgrootte, waaraan een grootschalige onderzoeksfaciliteit voor in situ bodemsaneringsonderzoek in de verzadigde en onverzadigde zone moet voldoen. Ook is in het kader van dit project geïnventariseerd in hoeverre er al geschikte grootschalige onderzoeksfaciliteiten in Nederland aanwezig zijn. Dit onderdeel van het project is in een apart rapport verslagen [De Vos et al., 2000].

februari 2000

INHOUD

| | | | |
|-----------|-------|---|-----|
| | | SAMENVATTING | vi |
| | | SUMMARY | vii |
| Hoofdstuk | 1 | INLEIDING | 1 |
| Hoofdstuk | 2 | UITVOERING VAN EEN PILOTPROEF | 3 |
| Hoofdstuk | 3 | AANPASSINGEN IN HET RHIZOLAB | 5 |
| | 3.1 | Aangeschafte meetapparatuur | 5 |
| | 3.2 | Rhizolab-compartimenten | 5 |
| | 3.3 | Aanbrengen van de kerosine | 6 |
| Hoofdstuk | 4 | PROEFOPZET | 9 |
| Hoofdstuk | 5 | WAARNEMINGSMETHODIEK | 11 |
| | 5.1 | Plaats van de sensoren in de compartimenten | 11 |
| | 5.2 | Waarnemingsschema | 14 |
| | 5.3 | Brüel & Kjær Industrial Monitor | 14 |
| | 5.4 | Gaschromatografie (GC) -analyse van de gasfase | 14 |
| | 5.5 | Temperatuur en watergehalte | 15 |
| | 5.6 | Restconcentratie kerosine | 15 |
| | 5.7 | Mineraal N-gehalten in de bodem | 16 |
| | 5.8 | DGGE-bepalingen | 16 |
| Hoofdstuk | 6 | UITVOERING VAN DE PROEF | 17 |
| | 6.1 | Vullen van de compartimenten | 17 |
| | 6.2 | Aanbrengen van de verontreiniging | 17 |
| | 6.3 | Bodemluchtventilatie | 18 |
| | 6.4 | Knelpunten/problemen bij de uitvoering van de proef | 19 |
| Hoofdstuk | 7 | RESULTATEN | 21 |
| | 7.1 | Monitoring van transport van kerosine | 21 |
| | 7.1.1 | Periode direct tot na het aanbrengen van kerosine (dag 0 - 5) | 21 |
| | 7.1.2 | Periode van continue beluchting (dag 8 - 22 en 6 - 20) | 26 |
| | 7.1.3 | Monitoring gedurende intermitterende beluchting | 28 |
| | 7.2 | Monitoring van biodegradatie | 29 |
| | 7.2.1 | Gehalten in de headspace | 29 |
| | 7.2.2 | Gehalten in de bodematmosfeer | 31 |
| | 7.3 | Restconcentratie aan kerosine in de grond | 37 |
| | 7.4 | Massabalans | 38 |
| | 7.5 | Overige waarnemingen | 40 |
| | 7.5.1 | N-gehalten in de bakken na afloop van de proef | 40 |

| | | | | |
|-----------|---|-------|-------------------------|----|
| | | 7.5.2 | DGGE (oriënterend) | 42 |
| | | 7.5.3 | Temperatuurverloop | 42 |
| Hoofdstuk | 8 | | CONCLUSIES EN DISCUSSIE | 45 |
| | | | LITERATUUR | 47 |

SAMENVATTING

Procesmonitoring van bodemluchtventilatie onder geconditioneerde omstandigheden op semi-veldschaal

In dit rapport wordt verslag gedaan van een experiment dat uitgevoerd is in het Wageningen Rhizolab, een faciliteit die als intermediair kan worden beschouwd tussen laboratorium- en veldexperimenten. In de compartimenten (enkele m³) is een experiment uitgevoerd, waarbij een puntcontaminatie is uitgevoerd met kerosine. Transport en biodegradatie bij wel en geen bodemventilatie is vervolgens gemonitord aan de hand van gehalten in de bodematmosfeer. Vergeleken met veld- en laboratoriumexperimenten zijn de belangrijkste voordelen van het werken op deze schaal de nauwkeurig gedefinieerde omstandigheden, waardoor verificatie en kalibratie van transport- en biodegradatiemodellen mogelijk worden. Het schaalniveau bleek voldoende groot om driedimensionale verschillen in transport en biodegradatie te kunnen onderscheiden. Door de complexe (zich bovendien in de tijd wijzigende) samenstelling van kerosine kon het maken van een massabalans (inclusief vervluchtiging en biodegradatie) alleen op indirecte wijze plaatsvinden, namelijk aan de hand van O₂- en CO₂-gehalten in de bodematmosfeer en door daarbij een yield factor aan te nemen.

SUMMARY

Process monitoring of bioventing under controlled conditions at semi-field scale

An experiment was carried out in the Wageningen Rhizolab, a rhizotron facility that can be considered as an intermediary between laboratory and field experiments. In the compartments (several m³) a point contamination of kerosene was applied. Transport and biodegradation with and without bioventing was followed by monitoring the composition of the soil atmosphere. Compared to field experiments an important advantage are the well-defined conditions during the experiment which allow verification and calibration of transport and biodegradation models. The advantage of this scale above e.g. column experiments is that the scale is large enough to observe 3D-phenomena in transport and biodegradation. Due to the complex composition of kerosene (which also changed in the course of the experiment) a mass balance (including volatilization and biodegradation) was possible only in an indirect way, by monitoring the composition of the soil atmosphere (O₂ and CO₂ concentration and assuming a yield factor).

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

In het NOBIS-project 97-1-06 (Procesmonitoring van bodemluchtventilatie onder geconditioneerde omstandigheden op semi-veldschaal) is nagegaan in hoeverre het 'Wageningen Rhizolab' een rol kan spelen in het in situ bodemsaneringsonderzoek, met name als intermediair tussen laboratoriumopstellingen en veldschaal.

Het Wageningen Rhizolab heeft 16 in de grond verzonken betonnen bakken, waarin planten kunnen groeien. De bakken (125 cm x 125 cm, 200 cm diep) zijn op zichzelf staande systemen, waarin grondsoort, opbouw van het bodemprofiel en grondwaterstand naargelang de vraagstelling kunnen worden aangepast. Elke bak heeft zijn eigen irrigatiesysteem en bij regen schuift automatisch een overkapping over het gewas, zodat per bak waterbalansstudies kunnen worden uitgevoerd. Een aantal bakken is uitgerust met transparante gewaskappen voor bovengrondse klimaatbeheersing. Binnen deze kappen kunnen de temperatuur en CO₂-concentratie van de lucht worden ingesteld. De bakken zijn aan één kant vanuit een centrale ondergrondse gang over de gehele diepte toegankelijk voor het verrichten van waarnemingen en het plaatsen van meetapparatuur.

Het Wageningen Rhizolab is uitgerust met een weerstation en een data-acquisitiesysteem. Waarnemingen in het Rhizolab kunnen betrekking hebben op de gewasgroei (opbrengst, kwaliteit, fotosynthese, transpiratie, ademhaling) en in het bijzonder op de wortelgroei en de bodem (*karacterisering van het wortelstelsel*: plaats, tijd, intensiteit, dynamiek, vertakking, concurrentie tussen soorten; *de functie van het wortelstelsel*: wat wordt waar en wanneer opgenomen in het profiel; *bodemparameters* als vochtgehalte en vochtspanning in de bodem, bodemtemperatuur, bodemademhaling, samenstelling van bodemvocht en bodematmosfeer).

De geschiktheid van de Rhizolab-schaal (enkele m³) voor het in situ bodemsaneringsonderzoek is nagegaan door een experiment uit te voeren. Hierdoor is een meetset verkregen betreffende het transport en de biologische afbraak van een kerosineverontreinigingspluim. Het transport- en afbraakproces is met de beschikbare apparatuur gevolgd, waarbij het de bedoeling was om balansen op te stellen voor water, CO₂, O₂ en olieverontreiniging. De massabalans van de olieverontreiniging is gebaseerd op metingen in de bodemlucht, de waterfase in de onverzadigde bodem en op analyses van de geadsorbeerde verontreiniging. De gegevens en de ervaringen, die met dit experiment zijn verzameld, zijn ook gebruikt om voor- en nadelen van een bepaalde schaalgrootte in te schatten.

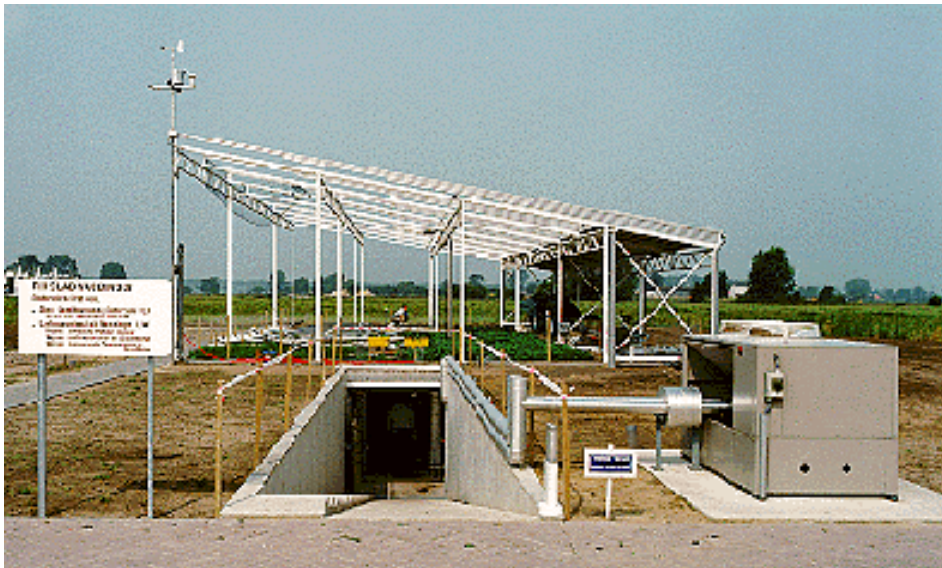


Foto 1. Het Wageningen Rhizolab waar ondergrondse processen in samenhang met bovengrondse processen kunnen worden bestudeerd.

HOOFDSTUK 2

UITVOERING VAN EEN PILOTPROEF

Bij het bepalen van de definitieve objecten in de Rhizolab-proef kwamen een aantal specifieke vragen naar voren, bijvoorbeeld:

- Hoeveel liter kerosine kan worden aangebracht in een Rhizolab-proef zonder dat dit tot uitstroom van kerosine aan de onderkant van het compartiment zou leiden?
- Kan kerosine op een reproduceerbare wijze worden aangebracht, zodat ook verschillende compartimenten met elkaar kunnen worden vergeleken?
- Is de aangeschafte meetapparatuur in staat om in de grond met behulp van de gebruikelijke bodemsamplers semi-continu O_2 , CO_2 en gasvormige componenten van de olieverontreiniging (CH_4 -equivalenten) te meten?

Bovenstaande vragen bleken moeilijk van tevoren te beantwoorden, ook na raadpleging van een aantal deskundigen. Besloten werd daarom om op kleinere schaal dan het Rhizolab een pilotproef uit te voeren met een kolom grond van circa 200 liter (lengte 1 m en \varnothing 50 cm). De PVC-kolom werd opgesteld in het Rhizolab en homogeen gevuld met dezelfde zandgrond die ook zou worden gebruikt in de uiteindelijke proef in het Rhizolab.

Op een aantal diepten werden tijdens het vullen van de kolom luchtkamertjes ingegraven om de kerosinedistributie te kunnen meten.

De methode om kerosine reproduceerbaar aan te brengen werd tevens in deze pilotproef getest. Boven in de kolom werd (op een diepte van -10 cm) een rond vaatje (inwendig \varnothing 88 mm; inwendige hoogte 96 mm) ingegraven met een open onderzijde. In de dichte bovenzijde van dit vaatje werd een verticaal ontluchtingspijpje aangebracht. Een horizontaal lopende pijp (inwendig \varnothing 7 mm) stond in verbinding met een Mariott-systeem dat ervoor zorgde dat de kerosine met een constante drukhoogte aan de grond kon worden toegevoegd (zie fig. 1).

Aan de grondkolom werd via bovengenoemd systeem 3 liter kerosine toegevoegd, waarna de bodemlucht werd bemonsterd met behulp van een Brüel & Kjær Industrial Monitor. De concentraties aan CH_4 , CO_2 en O_2 werden gedurende 8 dagen vastgelegd. Uit de metingen werd goede informatie verkregen over de te volgen meetprocedure en de hoeveelheid kerosine die aan de compartimenten kon worden toegevoegd.

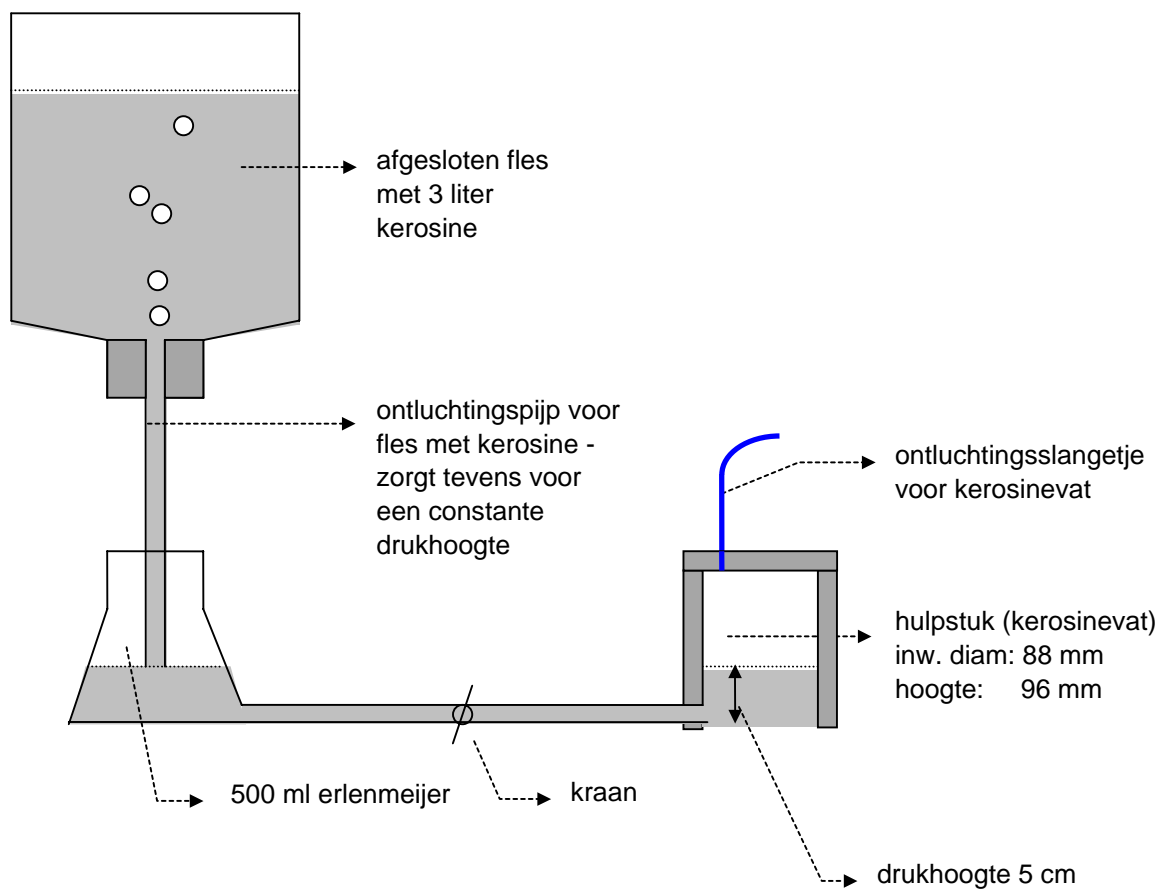


Fig. 1. Systeem voor toediening van kerosine met behulp van een hulpstuk en een Mariott-systeem.

HOOFDSTUK 3

AANPASSINGEN IN HET RHIZOLAB

3.1 Aangeschafte meetapparatuur

In het kader van het project is een Brüel & Kjær Industrial Monitor, type 1311, verbonden met een 8-kanaals sampler (CBISS Intelligent Sampling System MK2), aangeschaft. Met deze configuratie is het mogelijk om semi-automatisch in de bodematmosfeer O₂, CO₂ en CH₄ te meten.

Kwalitatieve bepalingen ten aanzien van vluchtige koolwaterstoffen zijn uitgevoerd door de vakgroep Milieutechnologie (Universiteit Wageningen) met een HP5890, series II GC.

3.2 Rhizolab-compartimenten

Ruimte voor meetapparatuur

Om een min of meer stofvrije ruimte te hebben is met behulp van houten panelen één compartiment geschikt gemaakt voor het plaatsen van de meetapparatuur (BK1311, sampler en de data-aquisitieapparatuur (PC)).

Bekleding

Drie compartimenten zijn gedeeltelijk opnieuw bekleed met Genap 1 mm aquatex PVC-folie om een gasdichte afsluiting te waarborgen.

Headspace

Op de bovenkant van drie compartimenten is een deksel gasdicht afgekit. Hierdoor is een headspace ontstaan van ongeveer 200 liter. In de headspace zijn openingen aangebracht voor de afvoer van ventilatielucht tijdens het ventileren en voor interne circulatie van de lucht in de headspace. De headspace en de bovenste 30 cm van de grond zijn aan de buitenkant geïsoleerd met 10 (12) cm dikke polystyreenplaten om sterke temperatuurveranderingen tegen te gaan.

Systeem van bodemventilatie

Onder in alle drie de bakken is een grindbed met luchtdrain aangebracht voor bioventing en aangesloten op de in het Rhizolab aanwezige luchtcompressoren (zie fig. 2). Voor de aanvoer van de ventilatielucht zijn de lagedrukcompressor en de hogedrukcompressor uitwisselbaar gemaakt. Voor het regelen van de hoeveelheid ventilatielucht (in de proef werd dit ca. 600 l/h) moesten mass-flowmeters worden aangesloten met een groter bereik dan op dat moment aanwezig was. Ter extra controle zijn gewone flowmeters geplaatst bij elk van de compartimenten. Afgaande op de veranderingen in gehalten (CO₂ en O₂) in horizontale en verticale richting in de bak tijdens de ventilatie, hebben de voorzieningen geresulteerd in een homogene beluchting van de grondkolom.

Gasdichtheid van een compartiment

Veel aandacht is besteed aan het controleren van de gasdichtheid van het systeem. Na een eerste test met bodemventilatie bleek er, via meting met flowmeters, een aanzienlijk verschil te zijn tussen de hoeveelheid bodemlucht die aan de onderkant van een compartiment werd aangeboden en de hoeveelheid die via de headspace het compartiment weer verliet. Klaarblijkelijk trad er lekkage op langs doorvoeren van kabels, observatiebuizen, overgangen tussen headspace en compartiment, enzovoorts. Na herinspectie en dichting van mogelijke lekken trad weliswaar enige verbetering op, maar niet voldoende. Het bleek vrijwel onmogelijk om op deze schaal een compartiment van 2,5 m³ volledig luchtdicht te krijgen. Gebleken is echter dat de lekkage alleen optrad tijdens het meten van de mogelijke verliezen. Dit werd veroorzaakt vanwege het feit dat

de flowmeter van de uitgaande lucht een zekere weerstand heeft. Daardoor werd een druk opgebouwd die klaarblijkelijk voldoende was om via allerlei kleine openingen lucht te verliezen. De opening voor de afvoer van de lucht in de headspace werd daarom groter gemaakt (diameter 5 cm), waardoor geen druk in de bak meer werd opgebouwd. De nog steeds aanwezige kleine lekken bleken onder normale omstandigheden van geen belang. Dit werd gecontroleerd door per tijdseenheid de uitgaande lucht op te vangen in grote plastic zakken en het volume te meten met behulp van een gasmeter. Nu bleek de hoeveelheid in- en uitgaande lucht vrijwel aan elkaar gelijk te zijn, zodat er geen sprake is van oncontroleerbare verliezen gedurende de bioventilatieperioden.

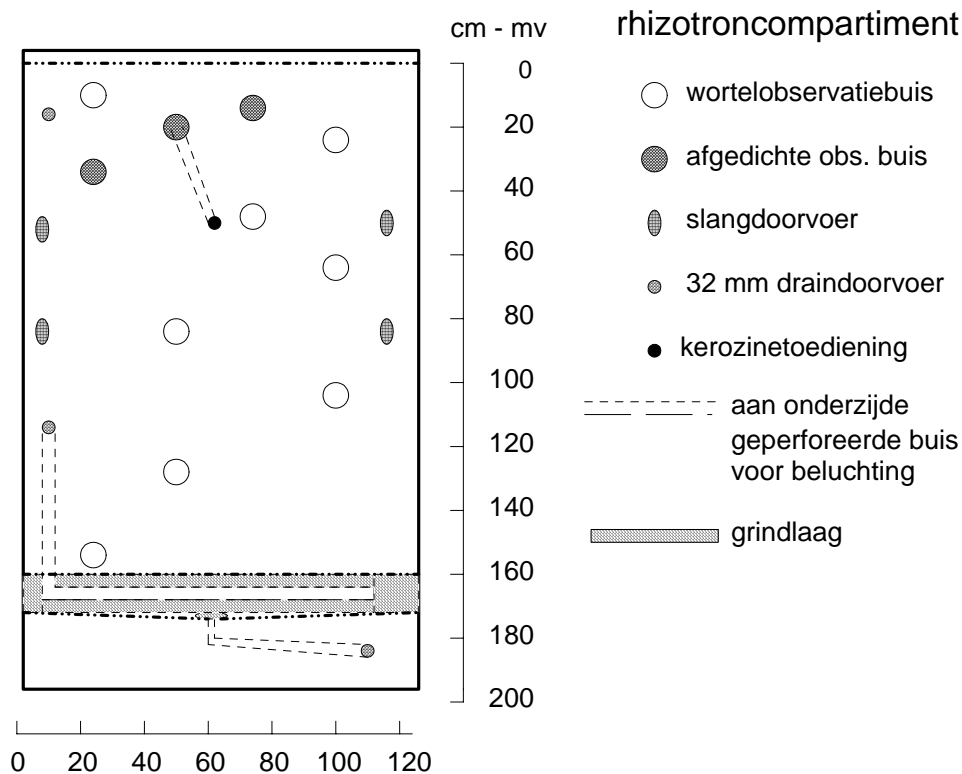


Fig. 2. Dwarsdoorsnede van een aangepast compartiment voor toediening van kerosine en bodemventilatie.

3.3 Aanbrengen van de kerosine

Een voorwaarde bij het vergelijken van verschillende compartimenten is dat een verontreiniging met een bepaalde hoeveelheid kerosine op identieke wijze heeft plaatsgevonden. Gekozen is voor een puntverontreiniging op 50 cm diepte; hierbij is het van belang de drukhoogte (bij de kerosine-uitstroom) constant te houden. Op basis van de uitgevoerde pilotproef is geschat dat ongeveer 3 liter kerosine voldoende is om een groot gedeelte van het compartiment te verontreinigen zonder dat dit tot drainage aan de onderkant van de bak zal leiden. Tevens is uit laboratoriumopstellingen gebleken dat de drukhoogte tijdens de instroom van groot belang is voor de infiltratiesnelheid en daarmee op de ruimtelijke verspreiding van de kerosine in het compartiment. Het gefabriceerde hulpstuk, zoals is gebruikt in de pilotproef (kerosinevaatje), is in de Rhizolab-proef ingegraven in het centrum van de bak op een diepte van 50 cm (-mv), waarbij een zuiver horizontale instroombuis aan de gangkant uit het compartiment stak. Door het vloeistofpeil in de erlenmeijer nu op 5 cm te houden (door middel van een soort Mariott-systeem met een voorraadvat van 5 l; zie fig. 1), is er sprake van een constante drukhoogte die voor beide bakken

aangehouden is. Het hulpstuk heeft aan de onderkant een uitstroomopeningen van circa 60 cm². Ter voorkoming van drukverschillen is een kleine opening aangebracht aan de bovenkant die met viton slang met de buitenlucht is verbonden.

HOOFDTUK 4

PROEFOPZET

De objecten die zijn aangelegd in de drie beschikbare compartimenten worden weergegeven in tabel 1.

Tabel 1. Behandelingen van de drie Rhizolab-compartimenten.

| | kerosineverontreiniging | bioventilatie |
|--------------------------------------|-------------------------|---------------|
| compartiment 2 'bioventilatie' | + | + |
| compartiment 6 'natuurlijke afbraak' | + | - |
| compartiment 8 'controle' | - | + |

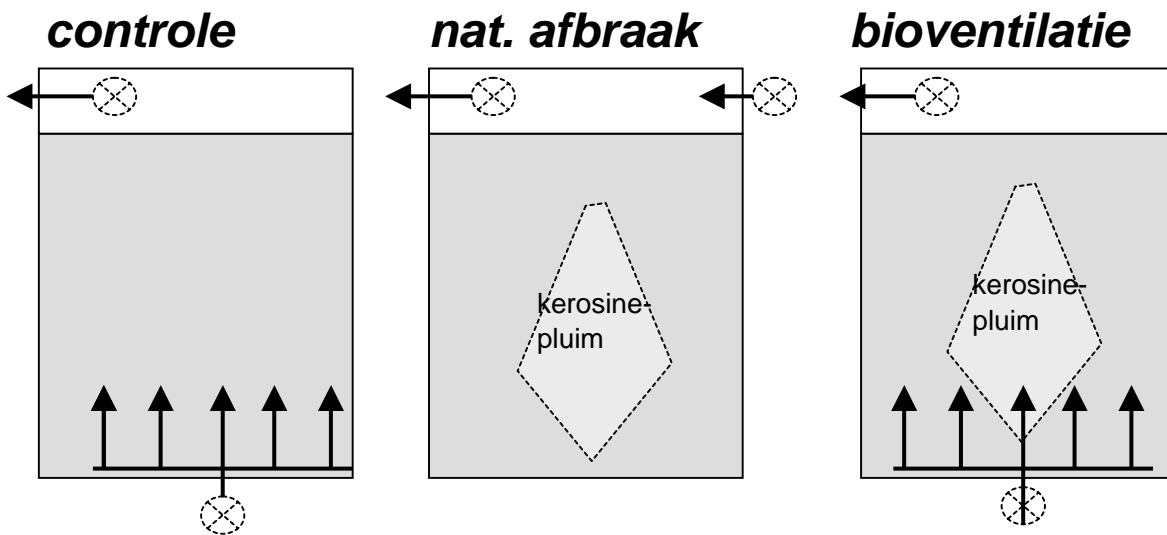


Fig. 3. Schematische voorstelling van de drie objecten in de Rhizolab-proef.

HOOFDSTUK 5

WAARNEMINGSMETHODIEK

Het doel van de proef was na te gaan in hoeverre via metingen de volgende processen in de tijd kwantitatief konden worden bepaald:

- het transport van kerosine tijdens en na het aanbrengen van de verontreiniging (gedrag van de verontreinigingspluim);
- de snelheid van biodegradatie van de verontreiniging;
- de mate van vervluchtiging van de verontreiniging zonder en met bioventilatie;
- de invloed van bioventilatie op afbraak, emissie en transport van kerosine.

Aangenomen is dat bovengenoemde processen goed kunnen worden gekarakteriseerd door headspace en bodematmosfeer in de tijd te bemonsteren op CO₂-, O₂- en CH₄-(eq.)concentraties.

De op het Rhizolab aangeschafte meetapparatuur registreert vluchtige koolwaterstoffen in de vorm van CH₄-equivalenten. Kerosine bestaat echter uit een groot aantal verschillende koolwaterstoffen met verschillen in ketenlengte. Om tevens een indruk te krijgen van de verschillen in samenstelling van de vluchtige koolwaterstoffen (tussen de behandelingen en ook in de tijd), zijn geregeld bodemgasmonsters getrokken die met een gaschromatograaf (GC) worden geanalyseerd.

Gedurende de eerste week na het aanbrengen van de verontreiniging is vrijwel continu in de drie bakken gemeten. In de periode erna is de headspace continu bemonsterd, de bodemprofielen zijn gedurende de gehele proefperiode op 30 verschillende dagen doorgemeten. De vergelijking met GC-metingen is in totaal 60 keer gebeurd.

5.1 Plaats van de sensoren in de compartimenten

Elk compartiment is per bodemlaag voorzien van:

- bodematmosfeer-samplers in de vorm van luchtcupjes (het afgesneden uiteinde van een 50 ml injectiespuit, voorzien van nylon gaas en aan het intacte einde voorzien van 1 mm inwendige diameter viton slang);
- microporeuze slangetjes voor de onttrekking van bodemvocht;
- capacitieve vochtsensoren, die naast het volume % vocht ook de bodemtemperatuur registreren.

Per bodemlaag zijn vaste locaties aangewezen in een compartiment voor de samplers en sensoren (zie fig 4). Per bodemlaag kunnen samplers en sensoren zich precies in het centrum van het compartiment bevinden, dan wel op 25 cm of 50 cm van het centrum. De locatie wordt aangeduid met een letter O, A, B of C. Een index 1 of 2 heeft betrekking op de afstand tot het centrum. De bodemlagen zijn op 10 cm gehouden, dat wil zeggen: de eerste sensoren zijn op een diepte van 5 cm ingegraven, de volgende op 15 cm, enzovoorts. Een compleet overzicht van de aanbrengplaatsen van samplers en sensoren wordt weergegeven in tabel 2.

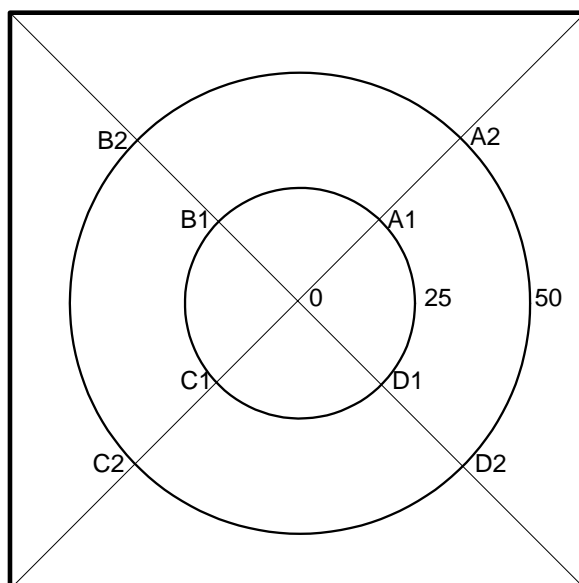


Fig. 4. Plaatsingsmogelijkheden van sensoren en samplers in het horizontale vlak van een compartiment.

Tabel 2. Posities van luchtkamers, capacitieve vochtsensoren, microporeuze slangetjes (PEI) en thermokoppels in de Rhizolab-proef. (Voor betekenis van de positiecode zie fig. 4).

Bak 2

| diepte cm-mv | luchtkamers | | | | | | cap. sensoren | | PEI-slang | | thermokoppels | |
|-----------------|-------------|-----|------|-----|------|-----|---------------|-----|-----------|-----|---------------|-----|
| | pos. | nr. | pos. | nr. | pos. | nr. | pos. | nr. | pos. | nr. | pos. | nr. |
| 5 | 0 | 1 | A1 | 2 | D2 | 3 | C1 | 0 | A2-B2 | 1 | | |
| 15 | 0 | 4 | B1 | 5 | A2 | 6 | | | D1-A1 | 2 | | |
| 25 | 0 | 7 | A1 | 8 | C2 | 9 | B2 | 1 | C2-D2 | 3 | | |
| 35 | 0 | 10 | D1 | 11 | B2 | 12 | | | B1-C1 | 4 | | |
| 45 | 0 | 13 | C1 | 14 | A2 | 15 | B1 | 2 | D2-A2 | 5 | | |
| 55 | 0 | 16 | B1 | 17 | C2 | 18 | A2 | 3 | C1-D1 | 6 | | |
| 65 | 0 | 19 | A1 | 20 | B2 | 21 | D1 | 4 | C2-D2 | 7 | | |
| 75 | 0 | 22 | B1 | 23 | C2 | 24 | B2 | 5 | A1-B1 | 8 | | |
| 85 | 0 | 25 | D1 | 26 | D2 | 27 | A1 | 6 | B2-C2 | 9 | | |
| 95 | 0 | 28 | A1 | 29 | B2 | 30 | | | D1-A1 | 10 | | |
| 105 | 0 | 31 | D1 | 32 | C2 | 33 | B2 | 7 | A2-B2 | 11 | | |
| 115 | 0 | 34 | C1 | 35 | B2 | 36 | | | A1-B1 | 12 | | |
| 125 | 0 | 37 | D1 | 38 | A2 | 39 | A1 | 8 | B2-C2 | 13 | | |
| 135 | 0 | 40 | A1 | 41 | D2 | 42 | | | D1-A1 | 14 | | |
| 145 | 0 | 43 | D1 | 44 | A2 | 45 | D2 | 9 | D2-A2 | 15 | | |
| 155 | 0 | 46 | B1 | 47 | D2 | 48 | | | C1-D1 | 16 | | |

Tabel 2 (vervolg)

Bak 6

| diepte | luchtkamers | | | | | | cap. sensoren | | PEI-slang | | thermokoppels | |
|--------|-------------|------|-----|------|-----|------|---------------|------|-----------|------|---------------|---|
| | cm-mv | pos. | nr. | pos. | nr. | pos. | nr. | pos. | nr. | pos. | nr. | |
| 5 | 0 | 1 | C1 | 2 | A2 | 3 | A1 | 0 | B1-C1 | 1 | | |
| 15 | 0 | 4 | A1 | 5 | D2 | 6 | | | C2-D2 | 2 | D1 | 1 |
| 25 | 0 | 7 | D1 | 8 | A2 | 9 | B2 | 1 | A1-B1 | 3 | | |
| 35 | 0 | 10 | C1 | 11 | B2 | 12 | | | C2-D2 | 4 | C2 | 2 |
| 45 | 0 | 13 | B1 | 14 | C2 | 15 | C1 | 2 | C1-D1 | 5 | | |
| 55 | 0 | 16 | C1 | 17 | B2 | 18 | A2 | 3 | A2-B2 | 6 | B1 | 3 |
| 65 | 0 | 19 | A1 | 20 | A2 | 21 | B1 | 4 | D1-A1 | 7 | | |
| 75 | 0 | 22 | B1 | 23 | D2 | 24 | C2 | 5 | B2-C2 | 8 | A2 | 4 |
| 85 | 0 | 25 | A1 | 26 | C2 | 27 | D1 | 6 | A1-B1 | 9 | | |
| 95 | 0 | 28 | C1 | 29 | D2 | 30 | | | C2-D2 | 10 | B1 | 5 |
| 105 | 0 | 31 | A1 | 32 | B2 | 33 | C2 | 7 | C1-D1 | 11 | | |
| 115 | 0 | 34 | D1 | 35 | B2 | 36 | | | A2-B2 | 12 | C2 | 6 |
| 125 | 0 | 37 | B1 | 38 | A2 | 39 | D1 | 8 | A1-B1 | 13 | | |
| 135 | 0 | 40 | C1 | 41 | C2 | 42 | | | D2-A2 | 14 | A1 | 7 |
| 145 | 0 | 43 | B1 | 44 | D2 | 45 | A2 | 9 | B1-C1 | 15 | | |
| 155 | 0 | 46 | D1 | 47 | A2 | 48 | | | A2-B2 | 16 | D2 | 8 |

Tabel 2 (vervolg)

Bak 8

| diepte | luchtkamers | | | | | | cap. sensoren | | PEI-slang | | thermokoppels | |
|--------|-------------|------|-----|------|-----|------|---------------|------|-----------|------|---------------|---|
| | cm-mv | pos. | nr. | pos. | nr. | pos. | nr. | pos. | nr. | pos. | nr. | |
| 5 | 0 | 1 | D1 | 2 | A2 | 3 | D2 | 0 | D1-A1 | 1 | | |
| 15 | 0 | 4 | A1 | 5 | D2 | 6 | | | A2-B2 | 2 | C1 | 1 |
| 25 | 0 | 7 | D1 | 8 | B2 | 9 | A1 | 1 | C1-D1 | 3 | | |
| 35 | 0 | 10 | C1 | 11 | C2 | 12 | | | B2-C2 | 4 | B2 | 2 |
| 45 | 0 | 13 | B1 | 14 | A2 | 15 | C2 | 2 | B1-C1 | 5 | | |
| 55 | 0 | 16 | C1 | 17 | B2 | 18 | B1 | 3 | C2-D2 | 6 | C2 | 3 |
| 65 | 0 | 19 | A1 | 20 | C2 | 21 | B2 | 4 | D1-A1 | 7 | | |
| 75 | 0 | 22 | B1 | 23 | D2 | 24 | C1 | 5 | A2-B2 | 8 | A2 | 4 |
| 85 | 0 | 25 | D1 | 26 | C2 | 27 | A2 | 6 | A1-B1 | 9 | | |
| 95 | 0 | 28 | A1 | 29 | B2 | 30 | | | D2-A2 | 10 | B1 | 5 |
| 105 | 0 | 31 | C1 | 32 | A2 | 33 | A1 | 7 | B1-C1 | 11 | | |
| 115 | 0 | 34 | D1 | 35 | C2 | 36 | | | A2-B2 | 12 | B2 | 6 |
| 125 | 0 | 37 | A1 | 38 | B2 | 39 | D2 | 8 | A1-B1 | 13 | | |
| 135 | 0 | 40 | D1 | 41 | C2 | 42 | | | B2-C2 | 14 | A1 | 7 |
| 145 | 0 | 43 | C1 | 44 | D2 | 45 | B1 | 9 | D1-A1 | 15 | | |
| 155 | 0 | 46 | B1 | 47 | A2 | 48 | | | C2-D2 | 16 | | |

5.2 Waarnemingsschema

Voor de aanvang van de Rhizolab-proef is nagegaan in hoeverre het mogelijk is een zekere samenhang in de waarnemingen te krijgen. Er is onderscheid gemaakt tussen de periode onmiddellijk na het toebrengen van de kerosine (ca. 3 dagen) en de daarop volgende periode. Vlak na het aanbrengen is er door transport van de kerosine sprake van een snel veranderende situatie. De meetmogelijkheden met een 8-kanaals sampler zijn echter beperkt, omdat ook rekening moet worden gehouden met dood volume van de gascupjes + slangetjes, de dwell time, enzovoorts. Daarom kunnen niet alle cupjes worden bemonsterd in de loop van één dag. Er is een keuze gemaakt, waarbij de bak in een viertal (grote) grondlagen van elk 40 cm is ingedeeld. Geprobeerd is om in ieder geval voor deze vier grondlagen een zoveel mogelijk orthogonale waarnemingsset te krijgen, dat wil zeggen dat de metingen in horizontale en verticale zin zoveel mogelijk evenredig verdeeld zijn. Nadat de verontreinigingspluim is gestabiliseerd, zijn minder frequent metingen uitgevoerd in de bodemlucht (ca. 1 x per week zijn de bakken doorgemeten). De headspace is echter continu bemonsterd op VOC (volatile organic components), O₂ en CO₂.

Op basis van de waargenomen concentraties in de bodem zijn de twee aangewezen bakken geventileerd. Ook *tijdens* dit ventilatieproces (ca. 4 uur) zijn de veranderingen in de concentraties in bodem en headspace zo intensief mogelijk gevolgd.

5.3 Brüel & Kjær Industrial Monitor

Onmiddellijk na het aanbrengen van de kerosine is er door transport sprake van een snel veranderende situatie. De meetmogelijkheden met de 8-kanaals sampler zijn echter beperkt, vooral omdat ook rekening moet worden gehouden met dood volume van de gascupjes + slangetjes, de dwell time, enzovoorts. Er is een keuze gemaakt, waarbij de bak in een viertal (grote) grondlagen van elk 40 cm is ingedeeld. Geprobeerd is om in ieder geval voor deze vier grondlagen een zoveel mogelijk complete waarnemingsset te krijgen, dat wil zeggen dat de metingen in horizontale en verticale zin zoveel mogelijk evenredig verdeeld zijn. Nadat de verontreinigingspluim is gestabiliseerd, zijn minder frequent metingen uitgevoerd in de bodemlucht (ca. 1 x per week een doormeten van de bakken). De headspace is continu bemonsterd op VOC (volatile organic components), O₂ en CO₂.

Op basis van de concentraties in de bodem zijn de twee aangewezen bakken geventileerd. Ook *tijdens* dit ventilatieproces (ca. 4 uur) zijn de veranderingen in de concentraties in bodem en headspace zo intensief mogelijk gevolgd.

5.4 Gaschromatografie (GC) -analyse van de gasfase

De bodemlucht is bemonsterd via gasmonsterkamers direct nadat de bemonstering is uitgevoerd met de BK1311. Voor de monsternamen is eerst 60 ml bodemlucht uit de monsterkamer gezogen, zodat de concentratie van de bodemlucht in het compartiment is bepaald. Vervolgens is 100 µl monster genomen met een injectiespuit, voorzien van een afsluitmechanisme, waarna het monster direct in een 1,2 ml gasdicht vaatje is gespoten. Dit vaatje is voorzien van een viton stop. Binnen anderhalf uur is het monster geanalyseerd met een HP5890 series II GC (kolom: Chrompack cp-sil-5, 25 m x 0,53 mm; temperatuur: ingang 280 °C, oven 170 °C, FID detector 300 °C; draaggas: helium, 100 kPa en 11,4 ml/min.).

De hoeveelheid kerosine in de gasfase is bepaald door integratie van de oppervlakken van alle pieken in het chromatogram.

De chromatogrammen zijn gekalibreerd door verzadigde kerosinedamp van puur product te verdunnen in 3 concentraties bij 20 °C. Lineaire regressie met de kleinste kwadratenmethode heeft geleid tot de volgende vergelijking (correlatiecoëfficiënt $r^2 = 0,989$):

$$C_g = 12 \cdot 2,0455 \cdot 10^{-5} A_g \quad (1)$$

waarin:

- C_g is de concentratie kerosine in de gasfase (mg/l);
- A_g is het totaal geïntegreerd oppervlak van de bodemluchtinjectie;
- 12 is de verdunningsfactor.

Op 60 verschillende tijdstippen zijn in een compartiment GC-analyses gemaakt van de bodemlucht.

De concentratie kerosine in de bodemlucht is in de verschillende compartimenten in de tijd met elkaar vergeleken door een selectie te maken van een drietal meetpunten in de twee compartimenten die verontreinigd zijn met kerosine. De geselecteerde meetpunten zijn: compartiment 2: 7 (25 cm diepte), 19 (65 cm diepte) en 31 (105 cm diepte); compartiment 6: 4 (15 cm), 16 (55 cm diepte) en 28 (95 cm diepte).

Op vijf verschillende tijdstippen zijn met het programma Surfer driedimensionale figuren gemaakt, waarin de bodemluchtconcentraties zijn gemeten van 24 bodemluchtmeetpunten in compartiment 2 en compartiment 6. Tevens zijn in compartiment 2 nog twee extra meettijden meegenomen, zodat het gedrag van de kerosineconcentratie tijdens de bodemluchtventilatie kan worden bestudeerd. De figuren in Surfer zijn in principe geschikt om de restconcentratie kerosine in de bodem te bepalen. Behalve dat metingen met gaschromatogrammen geschikt zijn om een kwantitatief beeld te krijgen van de kerosineverontreiniging, zijn deze analyses zeer geschikt voor een meer kwalitatieve analyse van de bodemlucht. Kerosine bevat meer dan circa 200 verschillende componenten, waarvan slechts een deel voorkomt in de bodemlucht.

5.5 Temperatuur en watergehalte

Per bak zijn 10 capacatieve vochtsensoren geïnstalleerd, die naast het volume % vocht ook de bodemtemperatuur hebben geregistreerd. Bovendien zijn in twee bakken extra thermokoppels geplaatst.

5.6 Restconcentratie kerosine

Na afloop van de proef zijn bodemmonsters (180 cc per 10 cm bodemlaag) genomen op 12,5, 25 en 50 cm vanaf het centrum van de bak. De bodemmonsters zijn na de monsternamen in een koelwagen geplaatst, geëxtraheerd met CS_2 en met een autosampler in de GC geïnjecteerd. De kalibratie is op een overeenkomstige manier uitgevoerd als met de analyse van de gasfase. Dit heeft geleid tot de volgende relatie met $r^2 = 0,999$:

$$C_s = 0,08 \cdot 3,5989 \cdot 10^{-1} (A_{2/6} - A_8)/W \quad (2)$$

waarin:

- C_s is de concentratie kerosine in de vaste fase (mg/kg);
- $A_{2/6}$ is het totaal geïntegreerd oppervlak van het bodemmonster uit compartiment 2 of 6;
- A_8 is het totaal geïntegreerd oppervlak van het bodemmonster uit compartiment 8 (achtergrondniveau van bodemextractie);
- W is het gewicht van geëxtraheerd bodemmonster (g);
- 0,08 is het volume CS_2 (l);
- 1000 is de conversiefactor (g/kg).

5.7 **Mineraal N-gehalten in de bodem**

In een selectie van dezelfde monsters is ook na extractie met 1N KCl met een Traacs 800 continuous flow system van Brann en Luebbe het gehalte aan minerale stikstof (NO_3^- en NH_4^+) bepaald.

5.8 **DGGE-bepalingen**

In een zestal grondmonsters genomen aan het einde van de proef is via een zogenaamde DGGE bepaling (Denaturing Gradient Gel Electrophoresis) oriënterend getracht genetische verschillen tussen de microbiële populaties van de drie compartimenten aan te tonen.

HOOFDSTUK 6

UITVOERING VAN DE PROEF

6.1 Vullen van de compartimenten

De compartimenten zijn zo homogeen mogelijk gevuld met zandgrond met een organisch stofgehalte van 4,2 % en een pH-KCl van 4,6 (zie tabel 3). Deze grond is eerst gezeefd (maaswijdte 1 cm) en daarna in lagen van 5 cm in de compartimenten gebracht. Elke laag is afzonderlijk aangestampd en voorzien van de gewenste sensoren en overige apparatuur. De dichtheid van de grond is tijdens het vullen een aantal malen bepaald en heeft gemiddeld $1,36 \text{ g cm}^{-3}$ bedragen.

Tabel 3. Gegevens van de gebruikte grondsoort in de Rhizolab-proef.

| grondsoort: grond nr. 10 (laag 0 -160 cm-mv) | |
|---|---|
| analyses van het Bedrijfslaboratorium voor Grond en Gewasonderzoek Oosterbeek | |
| 20-02-1995 | monster van de bulkvoorraad: <ul style="list-style-type: none">- organisch stof 4,2 %- pH-KCl 4,6- MgO-NaCl 82 mg MgO/kg droge grond- Pw-getal 56 mg P_2O_5/liter luchtdroge grond- K-HCl 10 mg K_2O/100 g droge grond- N-totaal 0,128 g N/100 droge grond |
| 1998 | - bulk density 1,36 gram droge grond per cm^3 |

6.2 Aanbrengen van de verontreiniging

De *kerosineverontreiniging* is uitgevoerd op 24 november (compartiment 2) en 26 november 1997 (compartiment 6) als een puntverontreiniging op -50 cm diepte in het midden van de bak. De geconstrueerde opzet (in laten lopen van kerosine met een constante drukhoogte) heeft goed gefunctioneerd.

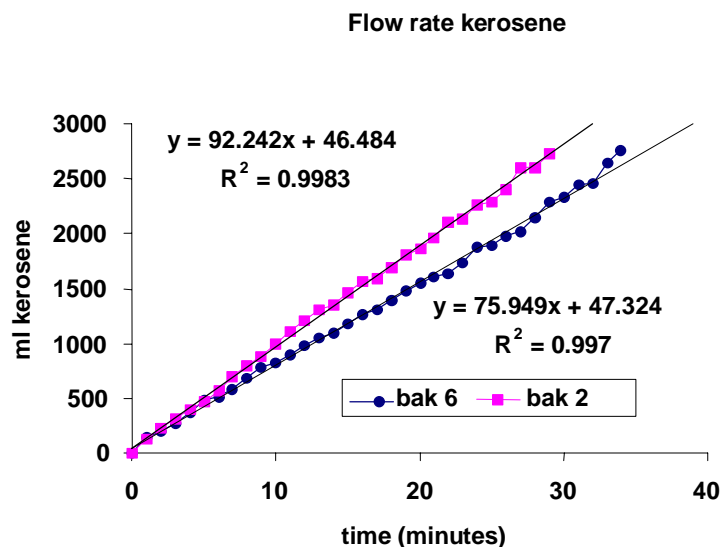


Fig. 5. Infiltratiesnelheden van kerosine bij de twee Rhizolab-compartimenten.

Figuur 5 laat zien dat in beide bakken de verontreiniging ongeveer 35 minuten in beslag heeft genomen en dat de inloopsnelheid constant is geweest. Hoewel de infiltratiesnelheid van de kerosine tussen beide bakken iets verschilt, hebben latere metingen laten zien dat de uiteindelijke verontreinigingspluim in beide compartimenten vrijwel identiek was. Een aanwijzing dat de gevolgde methodiek reproduceerbaar is.

6.3 Bodemluchtventilatie

De *bodemluchtventilatie* is gerealiseerd door lucht met behulp van een compressor in een grindbed onder het profiel van een compartiment in te blazen. Het debiet (600 l/uur) is ingesteld met behulp van geïnstalleerde mass-flowmeters, bovendien is de hoeveelheid lucht per compartiment handmatig gecontroleerd met normale flowmeters. Na het aanbrengen van de verontreiniging is enkele dagen (5) gewacht om de kerosinepluim de gelegenheid te geven om zich te stabiliseren. Gedurende deze periode is intensief gemeten om de gehalten van vluchtige koolwaterstoffen in het bodemcompartiment te bepalen. Dit is gebeurd om te onderzoeken in hoeverre de aanwezige apparatuur en samplers geschikt zijn om transport van kerosine in de bodem te bepalen.

Daarna is het bodemprofiel van compartiment 2 (bioventilatie) gedurende een 14-daagse periode (2 - 16 december) constant geventileerd.

Gedurende dezelfde tijd is bij compartiment 6 (natuurlijke afbraak) en 8 (controle) alleen de headspace geventileerd.

Later is overgegaan op intermitterende beluchting, dat wil zeggen dat op basis van de gehalten in de bodematmosfeer (O_2) van 5 % is besloten tot bodemventilatie; de ventilatie blijft dan beperkt tot circa 4 uur. Een periode die lang genoeg is om de gehalten aan O_2 en CO_2 in compartiment 2 vrijwel terug te brengen op buitenluchtniveau (resp. 20 % en 0,03 %).

Deze intermitterende beluchting heeft plaatsgevonden op de data: 12 januari, 10 februari, 26 februari en 17 maart (zie ook tabel 4, waarin de tijdstippen worden uitgedrukt in uren na het aanbrengen van de verontreiniging).

Ook bij de 4 uur durende beluchting van compartiment 2 en 8, is bij compartiment 6 de headspace alleen geventileerd.

Compartiment 2 komt ongeveer overeen met de situatie zoals die bij *bioventilatie* optreedt. In compartiment 6 is alleen de gasfase in de afgedekte headspace op gezette tijden ververs. Deze situatie is daarom een simulatie voor *natuurlijke afbraak (natural attenuation)*. In compartiment 8 is geen verontreiniging aangebracht en is de beluchting als in compartiment 2. Compartiment 8 fungeert als *controle*, in die zin dat de zuurstofconsumptie en koolzuurproductie van de gebruikte grond (bodemrespiratie) op deze manier kan worden bepaald.

In het kader van dit project is de proef afgesloten op 1 april 1998. Omstreeks deze datum zijn grondmonsters genomen in de drie compartimenten.

In tabel 4 zijn nogmaals de tijden aangegeven waarop de verontreiniging is aangebracht en de beluchting in werking was.

Tabel 4. Overzicht van bodemluchtventilatie gedurende het experiment.

| datum | activiteit | compartiment 2 | | compartiment 6 | |
|------------------------|--------------------------|----------------|-----------|----------------|-----------|
| | | dagen | uren | dagen | uren |
| 24 november 1997 | aanbrengen van kerosine | 0 | 0 | | |
| 26 november 1997 | aanbrengen van kerosine | | | 0 | 0 |
| 2 t/m 16 december 1997 | continu beluchten | 8 - 22 | 192 - 528 | 6 - 20 | 144 - 480 |
| 12 januari 1998 | intermitterend beluchten | 49 | 1176 | 47 | 1128 |
| 10 februari 1998 | intermitterend beluchten | 78 | 1872 | 76 | 1824 |
| 26 februari 1998 | intermitterend beluchten | 94 | 2256 | 92 | 2208 |
| 17 maart 1998 | intermitterend beluchten | 113 | 2712 | 111 | 2664 |
| 1 april 1998 | bodemmonsters | 128 | 3072 | 126 | 3024 |

6.4 Knelpunten/problemen bij de uitvoering van de proef

- Gaandeweg de proef blijkt dat de gehalten in de bovenste grondlaag sterk afwijken van de gehalten in de headspace. Dit lijkt niet logisch, want door diffusie moeten deze gehalten min of meer gelijk zijn. Uiteindelijk blijkt het verschijnsel terug te voeren op een lek in de monitoringsapparatuur (Brüel & Kjær Industrial Monitor, type 1311), waardoor bemonsterde lucht is bijgemengd met buitenlucht en wel des te meer naarmate de weerstand in de slangen om de bodemlucht te onttrekken groter is. Hierdoor zijn verhoogde gehalten O_2 en verlaagde gehalten CO_2 gemeten in vooral het bodemcompartiment doordat de slanglengte (= weerstand) hier groter is. Doordat van alle samplers de slanglengte binnen het bodemcompartiment gelijk is gehouden en de mate van bijmenging consistent in de tijd blijkt, is het mogelijk om voor deze bijmenging te corrigeren. Het heeft echter wel tot gevolg dat steeds het moment van bodemventilatie te laat is geweest. Achteraf blijkt het O_2 -gehalte in bak 2 (bioventing) dan al ver beneden de 5 % te zijn gedaald.
- De O_2 - en CO_2 -gehalten in de headspace blijken op sommige momenten grote schommelingen te vertonen, waarbij in alle bakken tegelijk de O_2 - en CO_2 -gehalten zich tegengesteld gedragen. Dit blijkt terug te voeren op schommelingen in de atmosferische druk, waardoor als het ware buitenlucht in en uit de bak wordt gezogen. In principe is ook hier voor te corrigeren.
- De gaschromatogrammen, die bepaald zijn voor het maken van ijklijnen voor kerosinedamp boven kerosine als pure vloeistof, wijken af van de gaschromatogrammen voor kerosinedamp indien er grond in het systeem aanwezig is. Het blijkt dat in aanwezigheid van grond de verschillende kerosinecomponenten op een verschillende manier aan de bodem adsorberen. Dit verschijnsel bemoeilijkt de kwantificering van de totale kerosine die aanwezig is in de bodemlucht en die geadsorbeerd is aan de grond. Onderlinge vergelijking binnen één analysetechniek (b.v. bodemluchtanalyse met GC) van verschillende monsterpunten is wel mogelijk. De complexiteit van de verontreiniging, in het bijzonder het grote aantal componenten in kerosine, bemoeilijkt de (kwantitatieve) interpretatie van de resultaten. Een voor de hand liggende oplossing lijkt de keuze voor onderzoek aan een verontreiniging die bestaat uit één of enkele componenten. De vertaalslag naar een werkelijke verontreiniging met een complex mengsel als kerosine wordt dan echter het nieuwe probleem.
- Gaandeweg de proef is duidelijk geworden dat continue metingen in headspace en bodemcompartiment niet wenselijk zijn. De onttrokken hoeveelheid lucht (ca. 100 ml per minuut) wordt weliswaar in de onmiddellijke omgeving van de samplers aan de bodemlucht onttrokken, maar de bodemlucht op zijn beurt moet dan via de headspace weer worden aangevuld met buitenlucht. Bij te frequent bemonsteren, en zeker bij continue metingen, zal dit leiden tot een onaanvaardbare verdunning waardoor te hoge O_2 - en te lage CO_2 -gehalten worden gemeten. Opgemerkt moet worden dat de processen (afbraak en transport) na de initiële fase relatief traag zijn, zodat continue bemonstering niet nodig is.

- De plaatsing van de samplers en sensoren. Per bodemlaag zijn vaste locaties aangewezen in een compartiment voor de samplers en sensoren (zie fig. 4). Per bodemlaag bevinden de samplers en sensoren zich precies in het centrum van het compartiment, dan wel op 25 cm of 50 cm van het centrum. In het algemeen heeft dit een goed beeld gegeven van de ruimtelijke spreiding in horizontale en verticale zin van gehalten rond de verontreinigingspluim. Achteraf gezien vormt een knelpunt wellicht dat de gehalten in de headspace worden bepaald door diffusie naar en vanuit het *gehele* bodemoppervlak, dus bijvoorbeeld ook vanuit de hoeken van het compartiment waar minder waarnemingen zijn gedaan. Dit heeft het maken van een massabalans bemoeilijkt, omdat de gehalten moeten worden geëxtrapoleerd.

HOOFDSTUK 7

RESULTATEN

Tijdens het experiment zijn een groot aantal data verzameld wat betreft het transport en de biodegradatie van kerosine.

Het doel van de metingen aan transport en biodegradatie van kerosine is het verkrijgen van een beter inzicht in de kritische parameters die van belang zijn bij de verspreiding van een kerosine-verontreiniging en de verwijdering van een dergelijke verontreiniging.

Uit kolomstudies met een mengsel van toluen en decaan [Malina et al., 1999] in de onverzadigde zone kon het proces van bioventing worden beschreven door het proces te splitsen in verschillende fasen, waarin het transport van de verontreiniging en de biologische afbraak afwisselend de belangrijke rol spelen in de verwijdering van de verontreiniging. In de eerste fase blijkt dat het transport (verspreiding en verdwijning via verdamping) in de periode direct na de verontreiniging van veel groter belang is dan de biologische afbraak.

In de tweede fase spelen transport en biologische afbraak beide een belangrijke rol, terwijl in de derde fase het transport van de verontreiniging naar de micro-organismen of het transport van zuurstof naar de micro-organismen de beperkende factor lijkt.

Omdat de rol van transport en biologische afbraak in deze verschillende fasen lijken te wisselen, is gekozen voor een presentatie van de resultaten in drie perioden. Deze zijn als volgt te onderscheiden:

1. periode direct tot na het aanbrengen van kerosine (dag 0 - 5);
2. periode van continue beluchting (dag 8 - 22 en 6 - 20);
3. periode van intermitterende beluchting (12 januari, 10 februari, 26 februari en 17 maart).

7.1 Monitoring van transport van kerosine

7.1.1 *Periode direct tot na het aanbrengen van kerosine (dag 0 - 5)*

Het transport van de kerosine is gevolgd in de periode tot circa 5 dagen na het aanbrengen van de kerosine. In deze periode is zeer frequent de samenstelling van de CH₄-equivalenten van de bodematmosfeer gemeten in horizontale en verticale richting in de compartimenten. De gemeten concentraties zijn verwerkt in een reeks figuren, waarin het verloop van de isoconcentraties in ruimte en tijd zichtbaar wordt. Figuur 6 geeft een voorbeeld voor compartiment 2 in de eerste twee dagen na het aanbrengen. De snelheid van de uitbreiding van de pluim is nu gekarakteriseerd door zich te concentreren op de concentratie van 0,2 %. Van deze isolijn is gemeten hoe snel hij zich verplaatst naar beneden, in horizontale richting, omhoog en schuin naar beneden. Figuur 7 geeft dan voor beide bakken een overzicht. Duidelijk wordt dat tussen de bakken geen verschillen zijn aan te merken (open en gesloten symbolen). Dit geeft aan, zoals bij het aanbrengen van de verontreiniging ook al is gebleken, dat de methode van verontreinigen reproduceerbaar is en dat beide bakken uniform zijn gevuld.

Naast metingen met de BK1311 is de samenstelling van de bodematmosfeer bepaald met behulp van de GC. In de eerste vijf dagen zijn elke dag van de compartimenten 2 en 6 de helft van het aantal monstercupjes bemonsterd. Ook uit de GC-analyse blijkt dat de verspreiding van de kerosine in compartiment 2 en 6 op vrijwel identieke wijze is verlopen.

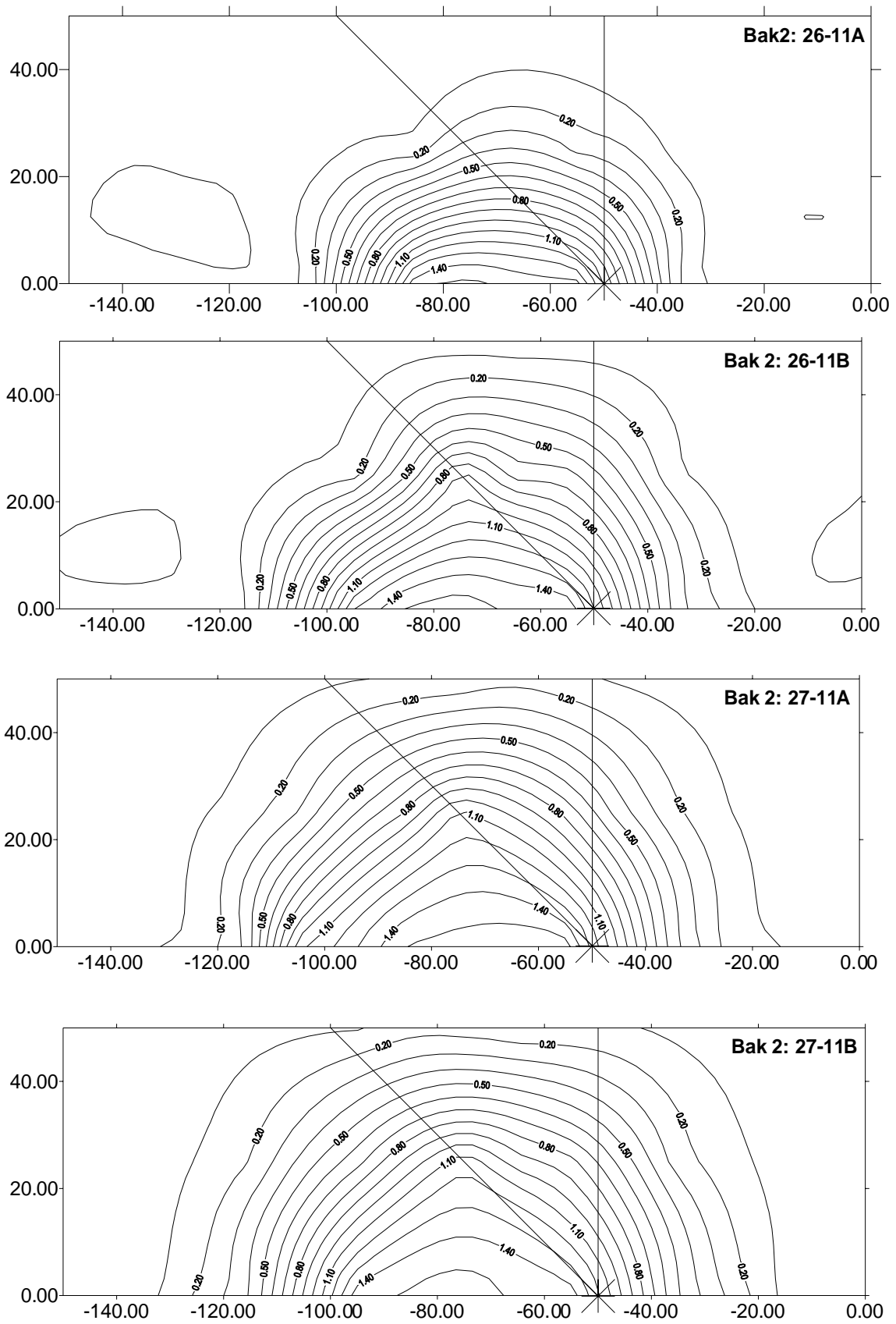


Fig. 6. Isolijnenconcentraties van CH₄-equivalenten (%) in de eerste twee dagen na het aanbrengen van de kerosine (x-as diepte in cm, y-as de afstand vanuit het centrum van de bak).

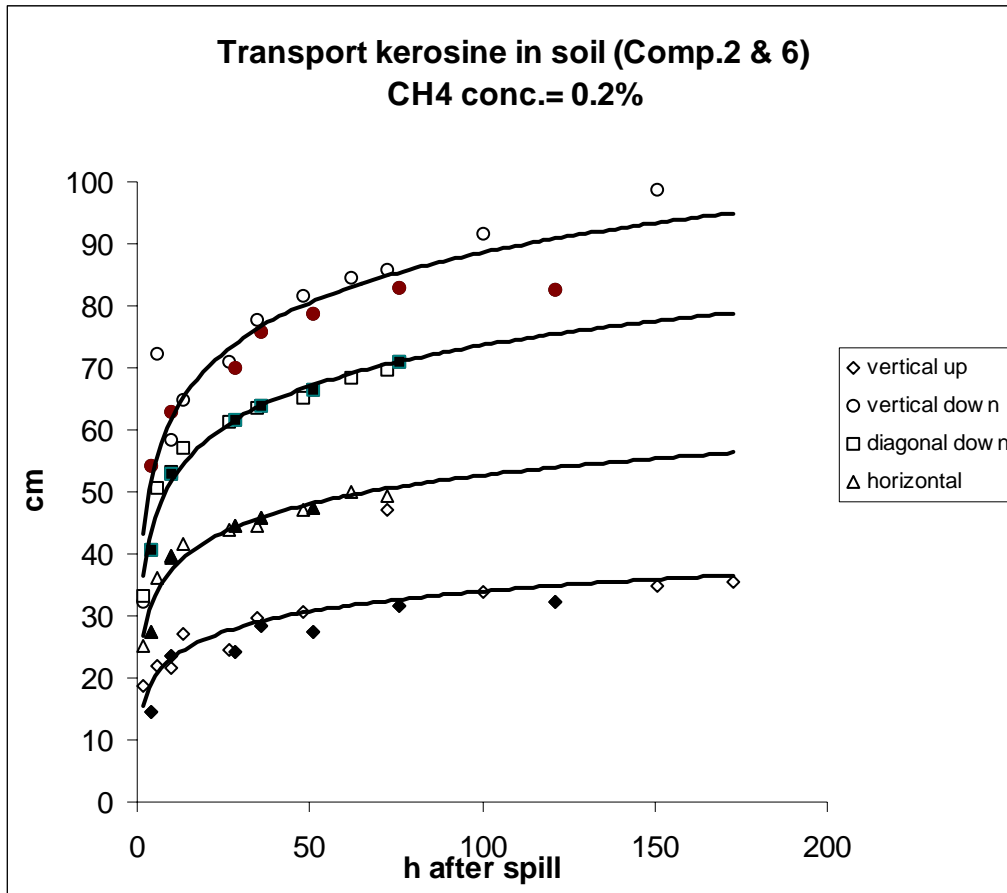


Fig. 7. Verband tussen de afstand vanaf het verontreinigingspunt (in horizontale richting, verticaal naar beneden/naar boven, schuin naar beneden) en het moment (in uren na verontreinigen) waarop een concentratie van 0,2 % CH₄-equivalenten wordt bereikt.

Het resultaat van de verdeling van de kerosine in de gasfase is weergegeven in figuur 8 (bak 2: 25,5 h. na de contaminatie; bak 6: 168,5 h. na het aanbrengen van de kerosine).

Uit de concentratieverdeling van de gasfase van de kerosine op dit tijdstip blijkt dat er vrijwel geen verschil is in de verdeling in beide bakken. Deze concentratieverdeling is op een andere wijze ook weergegeven in figuur 9 en figuur 10. In deze figuren is de concentratieverdeling van kerosine op respectievelijk 125 en 169 h. na het aanbrengen, over de diepte in het centrum van de compartimenten 2 en 6, vrijwel identiek, waarbij de hoogste concentratie verontreiniging zich bevindt tussen 50 en 100 cm-mv.

Ook hieruit kan worden geconcludeerd dat de verschillende compartimenten op identieke wijze kunnen worden verontreinigd. Op latere tijdstippen blijkt ook uit de GC-analyse dat in bak 6 (natuurlijke afbraak) hogere gehalten worden gevonden dan in bak 2 (bioventing).

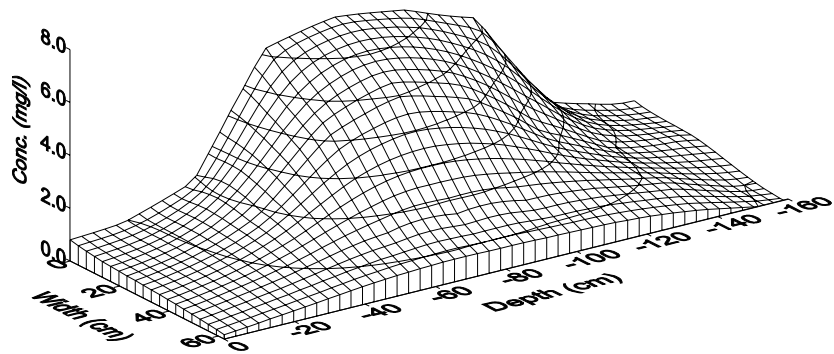
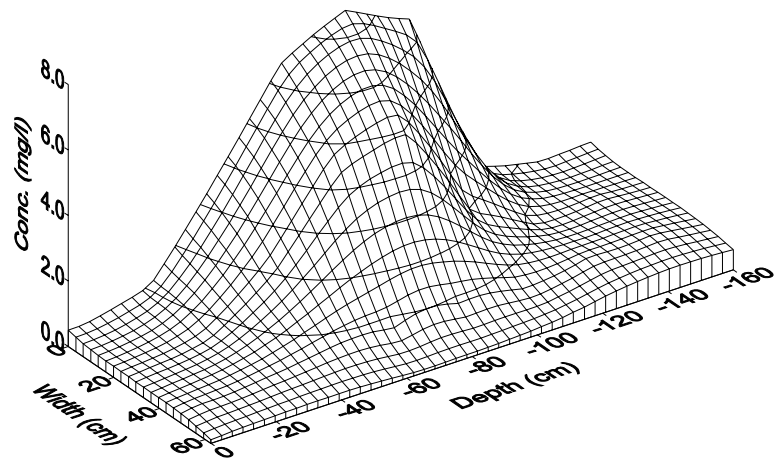


Fig. 8. Initiële concentraties kerosine in de bodemlucht. Boven: compartiment 2 ($t = 125,5$ h.); onder: compartiment 6 ($t = 168,5$ h.). GC-bepaling.

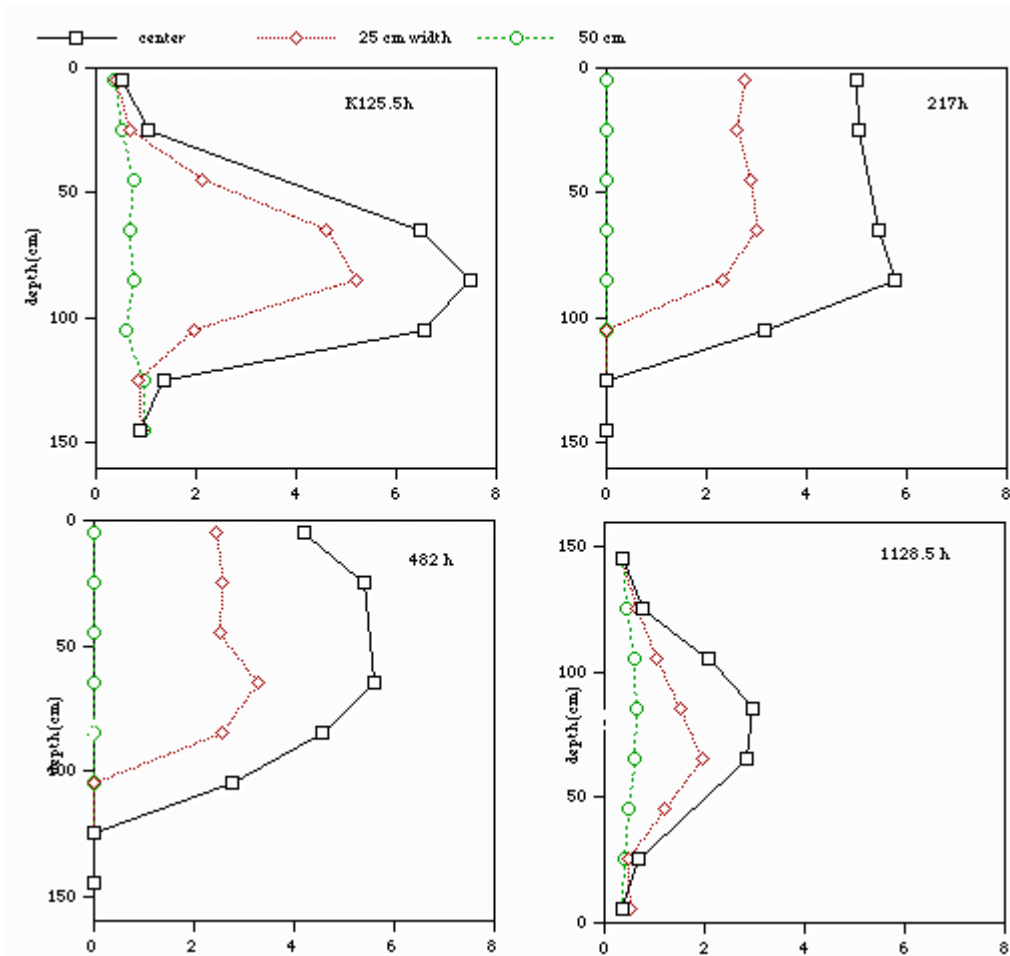


Fig. 9. Variatie in concentraties kerosine in de bodemlucht (mg/l) in de diepte in compartiment 2 op verschillende tijdstippen. Waarnemingen in centrum (□), en 25 cm (◆) en 50 cm (○) vanuit het centrum van het compartiment.

Op grond van de gehalten in de bodematmosfeer (zowel uit GC als BK1311) lijkt de pluim zich gestabiliseerd te hebben na ongeveer 170 h. Zoals te verwachten was, is het transport sneller in verticale zin dan in andere richtingen.

Een discussiepunt is wel dat hier alleen wordt gemeten in de bodematmosfeer. Er kan geen uitspraak worden gedaan over de mate van *vloeistof*transport. Redelijkerwijs zal hier een relatie mee bestaan. Ook een punt van discussie is de meetwaarde van CH₄-equivalenten. Er blijkt geen directe kalibratie mogelijk met de werkelijke gehalten aan VOC in mg per liter.

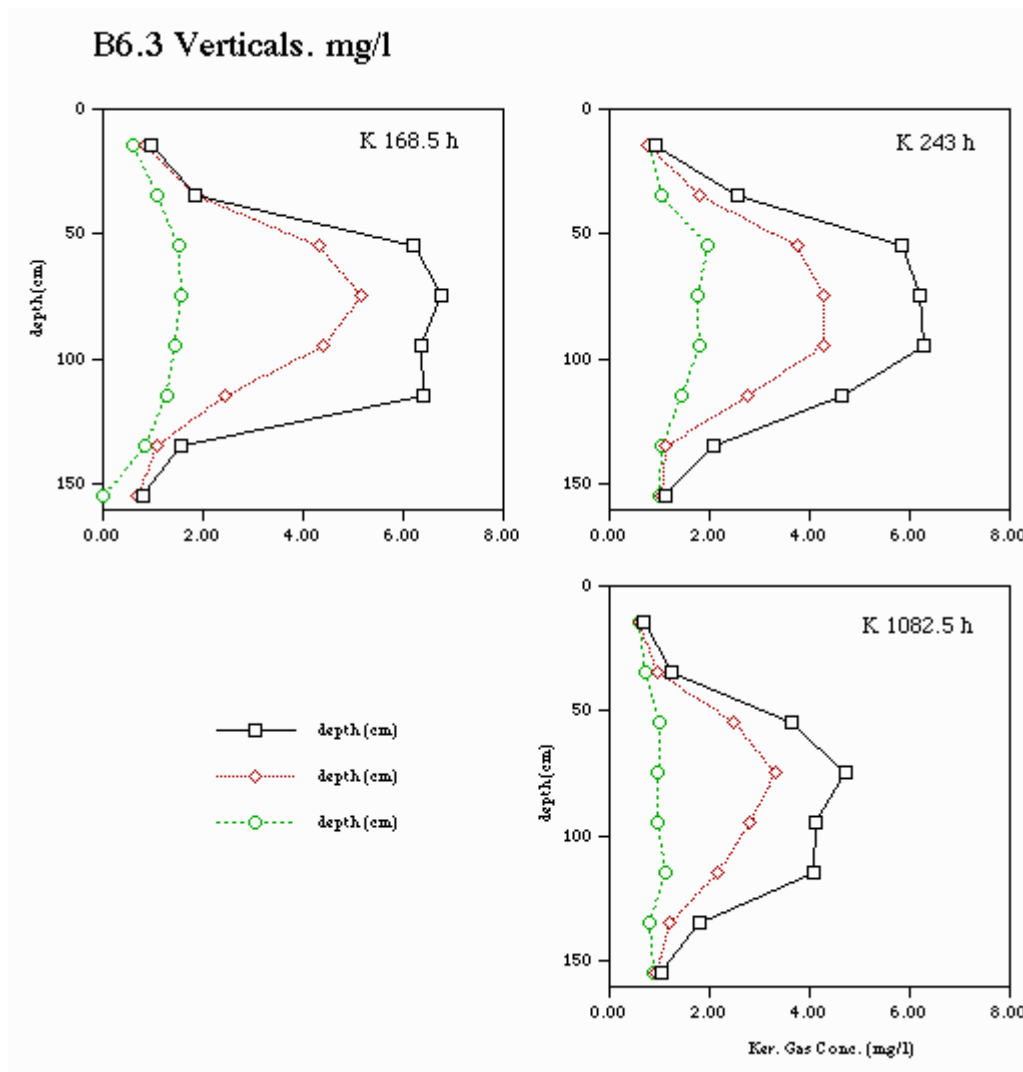


Fig. 10. Variatie in concentraties kerosine in de bodemlucht (mg/l) in de diepte in compartiment 6 op verschillende tijdstippen. Waarnemingen in centrum (□), en 25 cm (◆) en 50 cm (○) vanuit het centrum van het compartiment.

7.1.2 Periode van continue beluchting (dag 8 - 22 en 6 - 20)

Isoconcentratielijnen met GC

Tijdens de continue bioventing in compartiment 2 (bioventing) neemt de concentratie kerosine-damp in het bovenste deel van de bak sterk toe, terwijl onder in de bak tijdens het doorblazen van lucht vrijwel geen kerosine meer te meten is (zie fig. 9: compartiment 2, tijdstip 217 h.). Kerosine wordt in deze fase voor een deel getransporteerd naar het bovenste deel van compartiment 2. Hierbij verlaat een deel van de kerosine de grond en komt in de headspace terecht. De headspace-ventilatie in compartiment 6 leidt daarentegen niet tot een verandering in de verdeling van kerosine in dit compartiment. Bij deze simulatie van natuurlijke afbraak zijn slechts lage concentraties kerosine aan het grensvlak tussen bodem en lucht waarneembaar (zie fig. 10). De concentraties in de headspace wijzen op een lage verwijdering van kerosine via het transport door de gasfase.

In figuur 11 is de verschuiving in concentraties over de diepte duidelijk waarneembaar tijdens de periode van ventilatie.

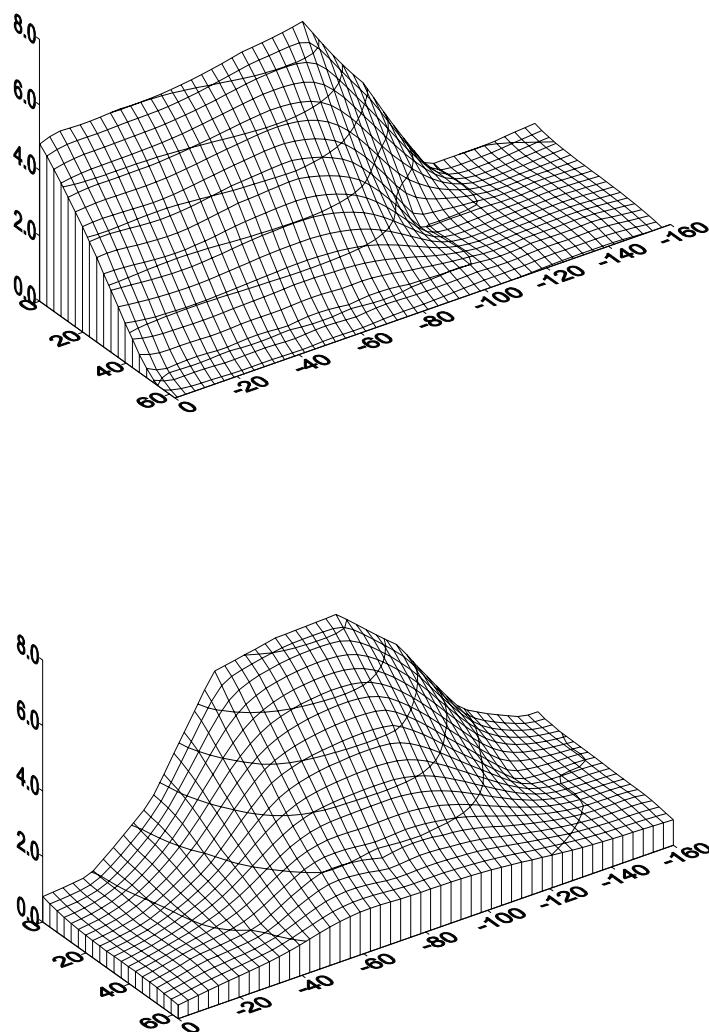


Fig. 11. Verdeling van concentraties kerosine in de bodemlucht tijdens de continue beluchting van de bodem (boven: compartiment 2 (t = 217 h.)) of van de headspace (onder: compartiment 6 (t = 243 h.)).

Verschuiving in de samenstelling van kerosine

Tijdens het doorleiden van lucht door compartiment 2 is een verandering in de samenstelling van de kerosine meetbaar met de GC-analyses. In eerste instantie is voor de bepaling van de aanwezige concentratie aan kerosine de totale oppervlakte onder het chromatogram geïntegreerd. In het chromatogram worden de vluchtige componenten weergegeven bij korte retentietijden en zijn de minder vluchtige componenten bij hoge retentietijden waarneembaar. In dit experiment is de arbitraire retentietijd van 0,69 min. gekozen om een onderscheid te maken tussen vluchtige en minder vluchtige kerosinecomponenten. Door dit onderscheid kan de relatieve concentratie van laagkokende componenten ten opzichte van hoogkokende componenten worden weergegeven. Dit onderscheid kan worden gebruikt worden om meer inzicht te krijgen in het gedrag van kerosine tijdens bioventing.

De verschuiving in de samenstelling van de kerosine speelt met name in compartiment 2, waarin door de geforceerde beluchting de vluchtige componenten uit het systeem worden verwijderd (zie fig. 12, compartiment 2, centrum, LBPC %).

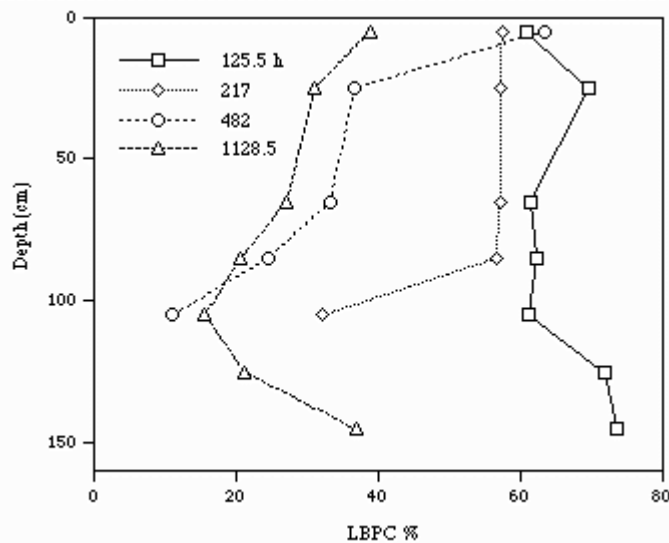


Fig. 12. Verdeling over de diepte in het centrum van compartiment 2 van het percentage laagmoleculaire kerosinecomponenten in de bodemlucht; t = 217 h. is de situatie tijdens continue beluchting.

Behalve de totale afname van het percentage vluchtige componenten in compartiment 2 in de tijd, treedt er ook een ruimtelijke variatie op in de samenstelling van de kerosine. Zo is het percentage vluchtige componenten in de bodemlucht tijdens continue bioventing op circa 110 cm-mv op tijdstip 217 h. circa 30 %, terwijl dit percentage tussen 0 en 80 cm-mv ongeveer 55 % bedraagt.

Door deze verschuivingen in de samenstelling van de kerosine in ruimte en tijd wordt de bepaling van de totale concentratie kerosine nadelig beïnvloed, omdat de kalibratie alleen kan worden verricht met de samenstelling van verzadigde kerosinedamp die aanwezig is boven puur product.

De verandering in de samenstelling van de kerosine maakt het opstellen van een massabalans over de totale hoeveelheid kerosine in de twee compartimenten vrijwel onmogelijk. Wel lijkt het mogelijk om balansen op te stellen over een beperkt aantal componenten uit de kerosine.

Tot nu toe wordt deze verandering in samenstelling van kerosine en andere olieverontreinigingen nauwelijks onderkend. In de praktijk blijkt dat de totale concentratie kerosine of minerale olie wordt gerelateerd aan de concentratie van één component uit minerale olie (b.v. toluen). Er wordt dan gesproken over minerale olieconcentraties in bijvoorbeeld toluenequivalenten.

7.1.3 Monitoring gedurende intermitterende beluchting

In compartiment 2 is na één keer intermitterend beluchten de hoeveelheid kerosine in de bodemlucht gedaald tot circa 37 % (t = 1824 h.) van de initiële hoeveelheid kerosine in de bodemlucht (t = 125 h.). Vervolgens is op 10 februari de tweede intermitterende beluchting uitgevoerd gedurende 4 uur (ca. 1872 h.). Na deze beluchting, die onder in het bodempakket wordt geblazen, neemt de hoeveelheid kerosine in de bodemlucht weer toe tot 44 % van de initiële hoeveelheid kerosine. Hieruit kan worden afgeleid dat de actieve beluchting door het bodempakket na enige tijd kan leiden tot verhoging van de hoeveelheid kerosine in de gasfase tussen de bodemdeeltjes. In het vervolg van het experiment blijkt de hoeveelheid kerosine in de gasfase nauwelijks verder te dalen. Aan het einde van het experiment bedraagt de hoeveelheid kerosine in de bodemlucht nog 43 % van de initiële hoeveelheid kerosine in de bodemlucht.

In compartiment 6, waarin de natuurlijke afbraak is gesimuleerd, is nauwelijks een afname in de hoeveelheid kerosine in de dampfase aanwezig onder invloed van intermitterend beluchten. Hierbij moet worden opgemerkt dat de verversing van de lucht alleen in de headspace boven de grond is uitgevoerd. Vlak voor de eerste keer intermitterend beluchten is 71 % (t = 1082 h.) van de oorspronkelijke hoeveelheid kerosine in de bodemlucht aanwezig, terwijl na de tweede keer intermitterend beluchten dit nog steeds 68 % (t = 1854 h.) is. Aan het einde van het experiment is de hoeveelheid kerosine in de bodemlucht nog 60 % (t = 3026 h.).

Verschuiving in de samenstelling van kerosine

Tijdens de intermitterende beluchting in compartiment 6 blijkt, zoals hierboven beschreven is, vrijwel geen verdamping op te treden. De samenstelling van de kerosine in de bodemlucht blijkt echter wel te veranderen door de biologische afbraak van de kerosine (zie fig. 13, compartiment 6, centrum, LBPC %). Het percentage laagkokende componenten (vluchtige verbindingen) neemt in de tijd steeds verder af, hetgeen erop wijst dat eerst vooral de verbindingen met een laag molecuulgewicht worden afgebroken.

Ook in compartiment 6 (natuurlijke afbraak) is een ruimtelijke variatie in de samenstelling van de kerosine waar te nemen (bij een grotere afstand tot de kern van de verontreiniging meer laagmoleculaire componenten). Hierbij wordt opgemerkt dat dergelijke waarnemingen alleen vanaf een bepaalde schaalgrootte kunnen worden gedaan, zoals bijvoorbeeld de schaalgrootte in het Rhizolab. In kolomexperimenten op laboratoriumschaal (maximaal volume 5 l) kunnen geen waarnemingen worden verricht met betrekking tot de ruimtelijke variatie in de samenstelling van kerosine.

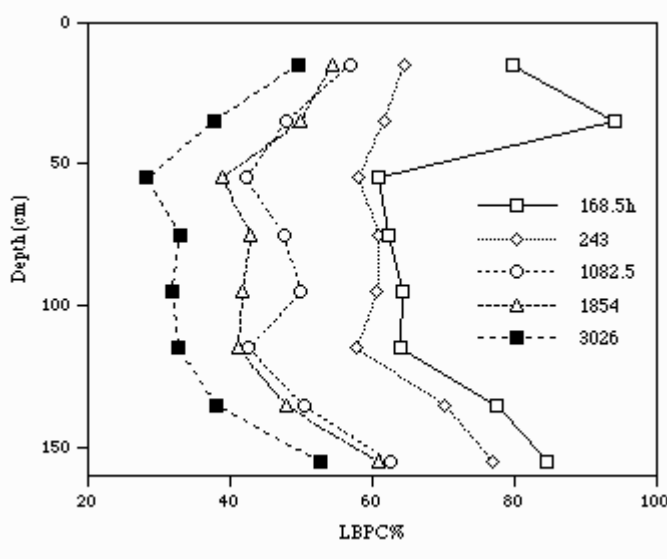


Fig. 13. Verdeling over de diepte in het centrum van compartiment 6 van het percentage laagmoleculaire kerosinecomponenten in de bodemlucht; t = 243 h. is de situatie tijdens continue beluchting.

7.2 Monitoring van biodegradatie

De biodegradatie in het compartiment is gevolgd aan de hand van de gehalten aan O₂, CO₂ in de bodematmosfeer en in de headspace.

7.2.1 Gehalten in de headspace

Figuur 14 geeft een eerste indruk van het verloop van de gehalten in de headspace.

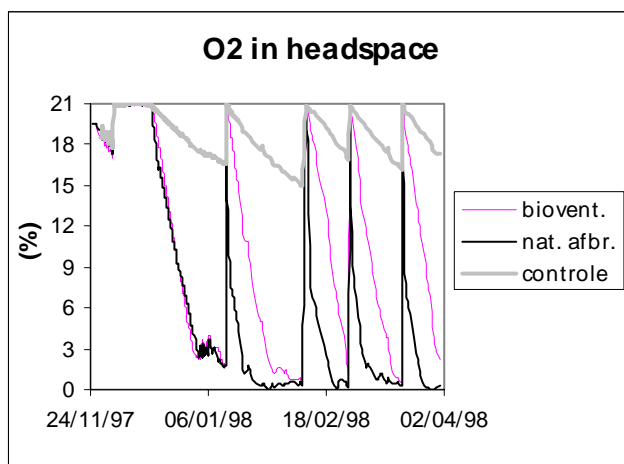
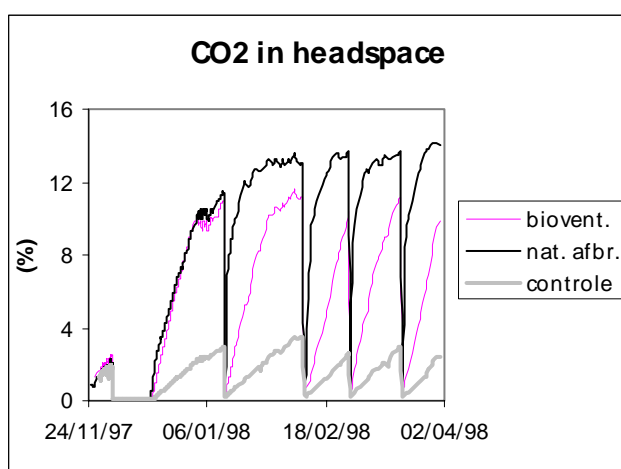
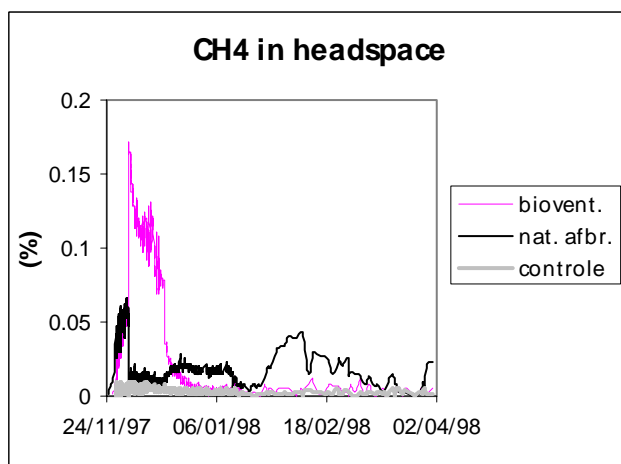


Fig. 14. Gehalten aan VOC (CH₄-eq.), CO₂ en O₂ in de headspace gedurende de proefperiode.

Tijdens de lange ventingperiode blijft de VOC-concentratie (CH₄-eq.) in de headspace bij het bioventing-compartiment hoog, terwijl in de rest van de periode lage concentraties worden gemeten (zie fig. 14, eerste grafiek). Dit wijst erop dat veel vluchtige verbindingen vooral in deze periode uit het compartiment zijn geblazen. In het 'natuurlijke afbraak'-compartiment (alleen headspace geventileerd) blijven over het algemeen de gehalten in de headspace aan VOC hoger. Blijkbaar blijft de emissie in dit object gedurende een langere periode bestaan.

De tweede grafiek van figuur 14 geeft de CO₂-concentratie in de headspace weer. Duidelijk is het moment van bioventing te herkennen, de headspace-concentratie wordt dan weer gelijk aan vrijwel 0. De toename van de CO₂-concentratie in de headspace is sneller in het 'natuurlijke afbraak'-object dan bij bioventing. Dit komt omdat de CO₂ uit het bodemcompartiment na de ventilatie zeer snel diffundeert naar de headspace. Dit gebeurt niet in het 'bioventing'-object, omdat daar de CO₂ in het bodemcompartiment juist verwijderd is door de ventilatie. De CO₂-toename in de headspace bij 'bioventing' en bij 'controle' (waar de bodem ook geventileerd is) wordt dus veroorzaakt door CO₂ die ook in dezelfde periode is geproduceerd, terwijl dat bij het 'natuurlijke afbraak'-object veel minder het geval is.

De gehalten aan O₂ in de headspace (zie fig. 14, derde grafiek) geeft het te verwachten tegenovergestelde beeld van de CO₂-gehalten.

7.2.2 *Gehalten in de bodematmosfeer*

Volatile organic compounds (CH₄-eq., metingen met BK1311)

Ter illustratie van het verloop van de gehalten in de bodematmosfeer is uit de vele metingen een selectie gemaakt: voor O₂ en CO₂ alleen de gehalten op een diepte van -55 en 135 cm, in horizontale richting worden op deze diepten meetgegevens op 0, 25 en 50 cm vanuit het centrum van de bak getoond. Voor de CH₄-equivalenten worden de gehalten in de tijd op de volgende diepten weergegeven: 15, 55, 95 en 115 cm.

Figuur 15 toont de gehalten voor compartiment 2 (bioventing) en 6 (natuurlijke afbraak). In de legenda van de figuren geeft het eerste getal de diepte in cm en het tweede de afstand in cm vanuit het centrum van het compartiment (15 - 25 betekent dus op een diepte van 15 cm en 25 cm vanuit het centrum van het compartiment).

Op een *diepte van 15 cm* (circa 35 cm **boven** de verontreiniging) nemen de gehalten aan VOC alleen in het bioventing-object toe op het moment van de eerste (lange) ventilatieperiode (in fig. 15 staan compartiment 2 en 6 naast elkaar). Bij de natuurlijke afbraak vindt slechts een zeer geringe verhoging plaats. Hierna, tijdens de intermitterende ventilatieperiode, worden slechts geringe gehalten gevonden.

Op een *diepte van 55 cm* (de kern van de verontreiniging) is de horizontale verspreiding duidelijk zichtbaar en het onderscheid tussen wel en geen bodemventilatie relatief gering.

Op een *diepte van 95 cm* (45 cm **onder** de puntverontreiniging) blijken de VOC-gehalten in het 'natuurlijke afbraak'-object in het algemeen veel hoger te blijven dan bij het bioventing-object; een aanwijzing dat veel (vluchtige) verbindingen door ventilatie (en/of degradatie) uit het compartiment zijn verdwenen. Dit beeld is nog sterker te zien op een *diepte van 115 cm*.

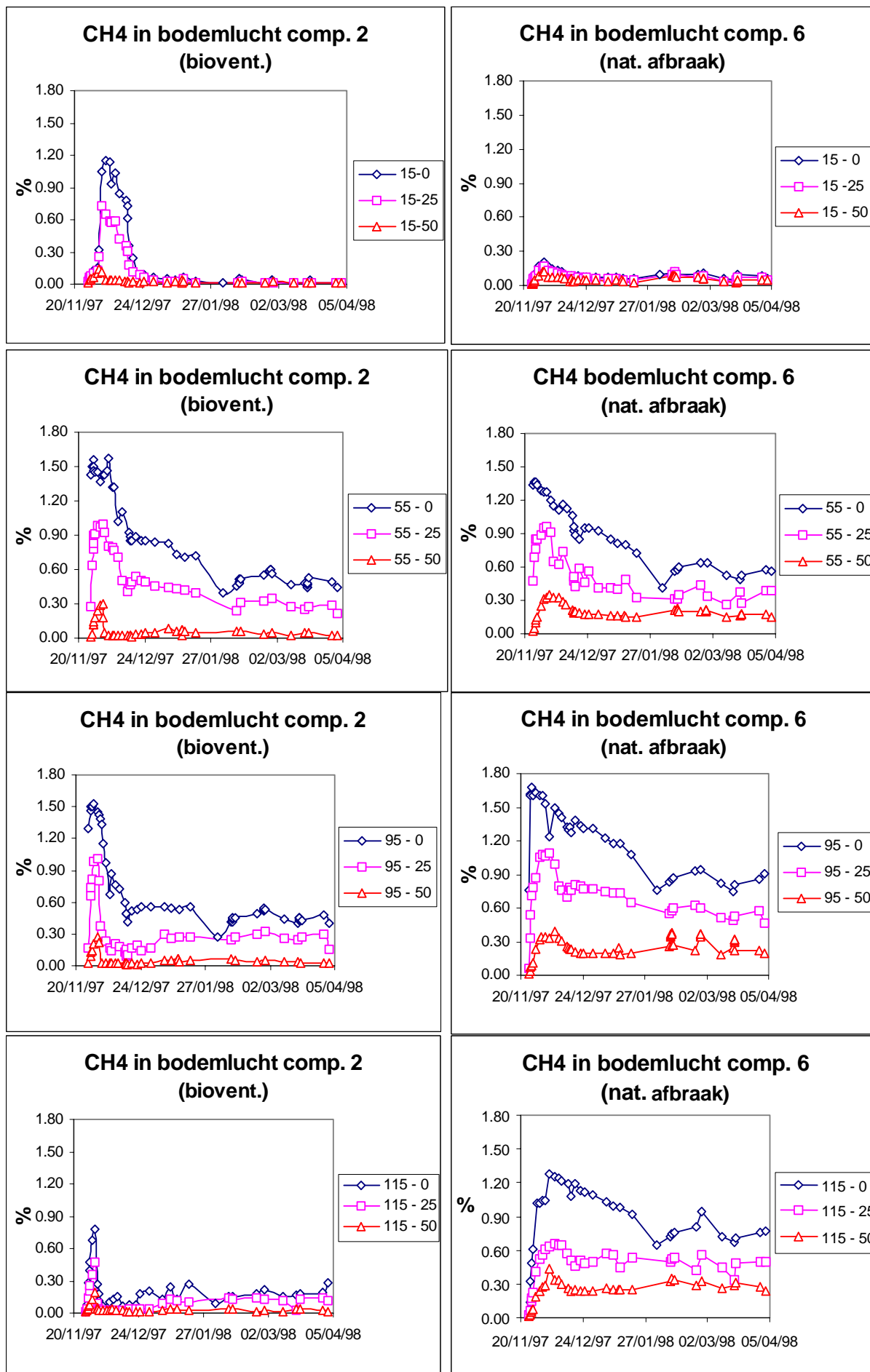


Fig. 15. Gehalten VOC in de bodem (op 15, 55, 95 en 115 cm diepte, horizontaal 0, 25 en 50 cm vanuit het centrum (zie legenda)).

CO₂-gehalten

Compartiment 2 (bioventing)

Zowel op een diepte van 55 cm (zie fig. 16) als op 135 cm is weer duidelijk het effect van bodemventilatie op de gehalten aan CO₂ zichtbaar. Op beide diepten daalt het CO₂-gehalte tot praktisch 0 % (het niveau van de buitenlucht). In de perioden na bioventing treedt weer een snelle toename op, waarbij in horizontale zin weinig verschil zichtbaar is (hoewel in het centrum van de bak meer CO₂ geproduceerd zal worden, treedt door diffusie een snelle vereffening van de gehalten op). De CO₂-productiecurve vlakkt af zodra gehalten van circa 10 % worden bereikt.

Compartiment 6 (natuurlijke afbraak)

In dit compartiment wordt alleen de headspace geventileerd, zodat hier in het algemeen veel hogere gehalten aan CO₂ in de bodematmosfeer worden gevonden. Alleen op een diepte van 55 cm zijn de perioden van ventilatie te herkennen (zie fig. 16). Via diffusie naar de headspace (waar de gehalten op dat moment weer 0 geworden zijn) worden de gehalten hier tijdelijk lager. Op een diepte van 135 cm is deze invloed echter nauwelijks zichtbaar.

Compartiment 8 (controle)

In het (geventileerde) controle-object is de situatie vergelijkbaar met compartiment 2, met dien verstande dat door het ontbreken van de afbraak van kerosine alleen de bodemrespiratie zichtbaar wordt. Op een diepte van 55 en 135 cm worden maximaal gehalten van 3 - 4 % CO₂ bereikt, terwijl de productiesnelheid min of meer lineair blijft.

O₂-gehalten

Het verloop van het zuurstofgehalte op een diepte van 55 en 135 cm is zichtbaar in figuur 17. Voor het bioventing-compartiment kan worden geconcludeerd dat na een periode van ventilatie het zuurstofgehalte vrij snel daalt tot praktisch 0, en wel in het gehele compartiment. Ventileren herstelt het gehalte weer homogeen tot 21 %. Bij compartiment 6 (natuurlijke afbraak) treedt dit herstel niet op, alleen op een diepte van 55 cm heeft de headspace-ventilatie een gering effect, terwijl op een diepte van 135 cm het compartiment vrijwel continu zuurstofloos is. In het controle-compartiment tenslotte komen zelfs op een diepte van 135 cm de gehalten niet onder de 15 %.

Ruimtelijke variatie in de gehalten van een compartiment

De figuren 16 en 17 geven slechts een geringe horizontale variatie aan in de gehalten aan CO₂ en O₂. Bedacht moet worden dat er in het centrum van de bakken (waar de kerosinepluim zich bevindt) weliswaar meer CO₂ en O₂ wordt geproduceerd/geconsumeerd, maar dat door diffusie een vereffening van gehalten zal plaatsvinden. Ter illustratie het verloop van de gehalten in één periode 26/2/98 tot 16/3/98. Op 26/2 is er gedurende 4 uur geventileerd. Figuur 18 geeft de gehalten aan CO₂, O₂ en CH₄-equivalenten enkele uren na de bodemventilatie in horizontale en verticale richting in compartiment 2 en 6. Duidelijk wordt dan dat CO₂ geproduceerd en O₂ geconsumeerd wordt op die plaatsen waar de concentratie CH₄-equivalenten het hoogst is.

Een belangrijke conclusie is dan dat er geen aanwijzingen zijn dat de biologie van het systeem ernstig wordt verstoord door hoge concentraties kerosine.

Wordt echter de situatie op 9 maart voor hetzelfde compartiment bekeken dan blijkt dat de horizontale variatie in de gehalten al nauwelijks meer aanwezig is en er eigenlijk alleen sprake is van een verticale gradiënt. Voor het object 'natuurlijke afbraak' geldt dit nog veel sterker, omdat hier de bodematmosfeer niet wordt verversd; wel zijn hier steeds duidelijk hogere VOC-gehalten in het centrum van het compartiment. Het controle-compartiment vertoont een zeer homogene samenstelling van de bodematmosfeer (figuur niet getoond)

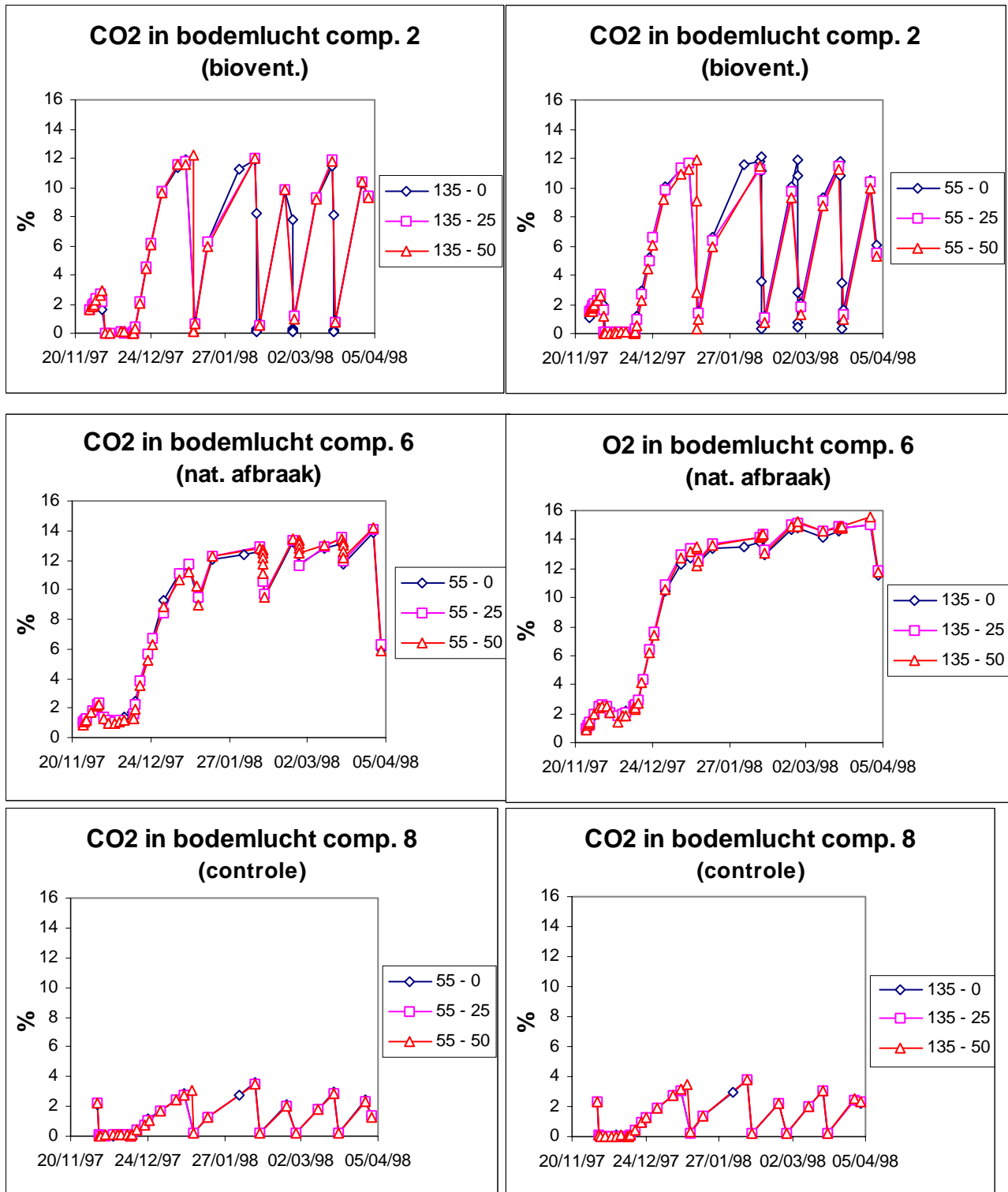


Fig. 16. Gehalten CO₂ in de bodemlucht op twee diepten (55 en 135 cm) en op drie afstanden van het centrum (0, 25 en 50 cm) in de compartimenten 2, 6 en 8 (legenda: eerste getal diepte; tweede getal afstand vanuit het centrum van de bak).

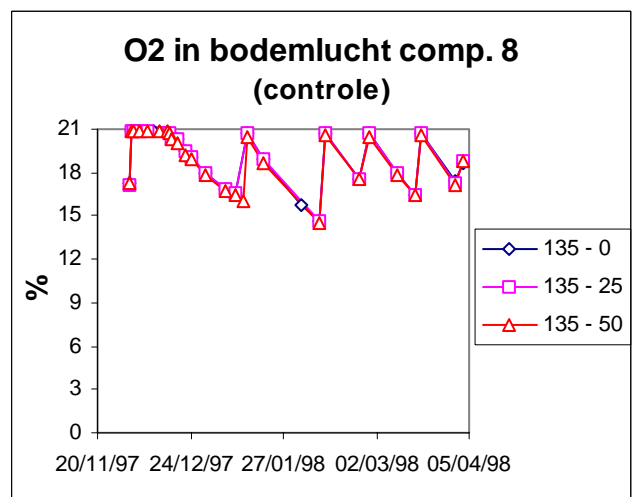
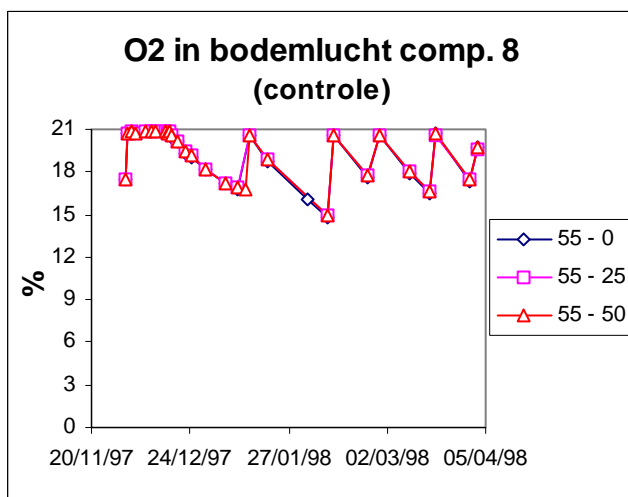
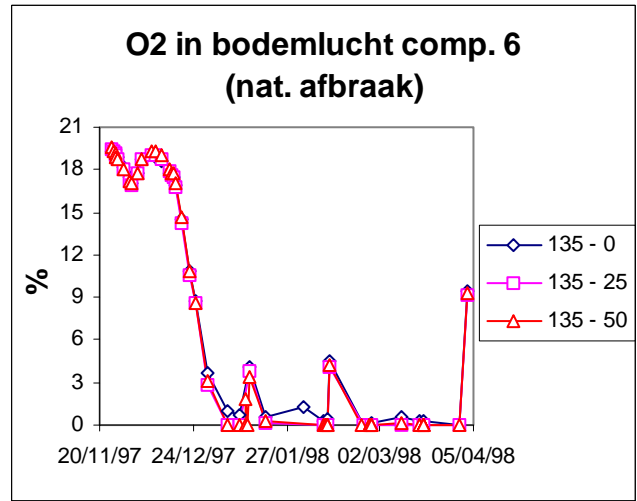
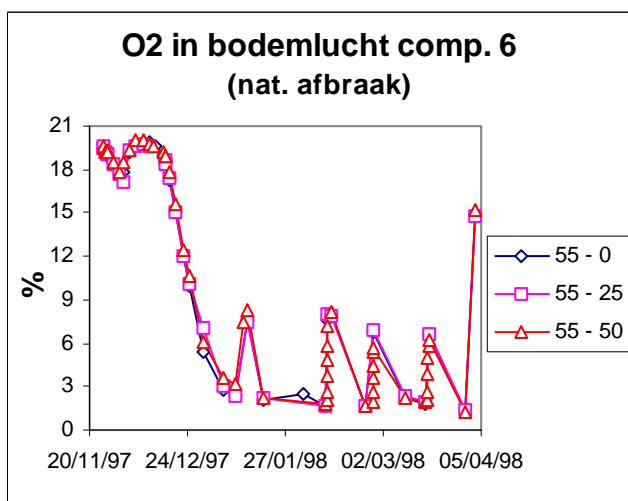
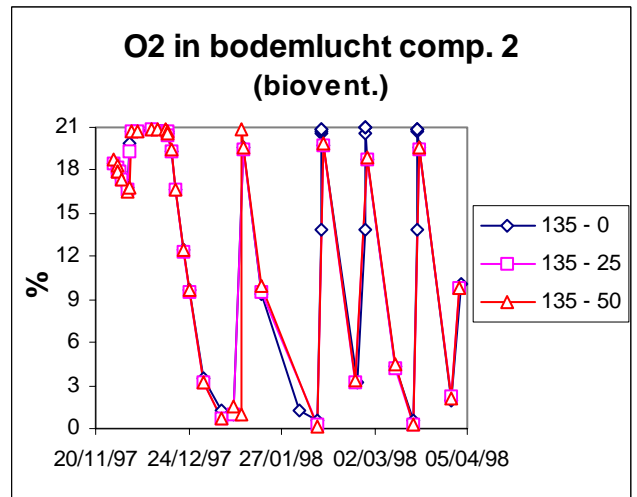
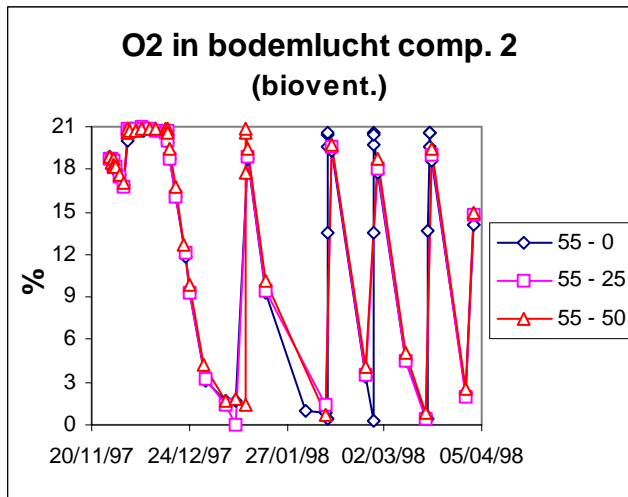
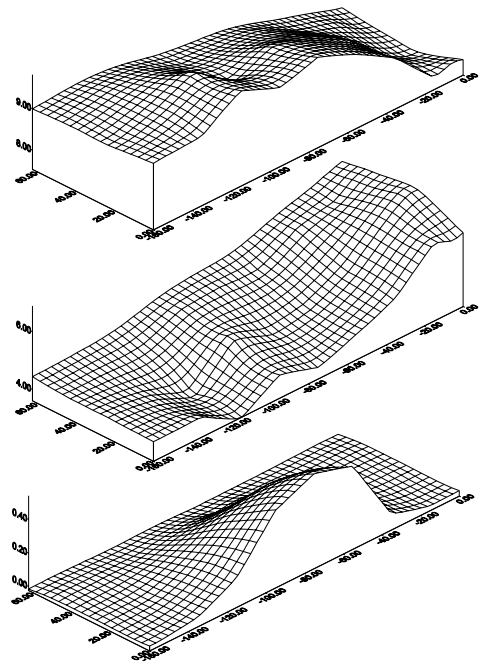
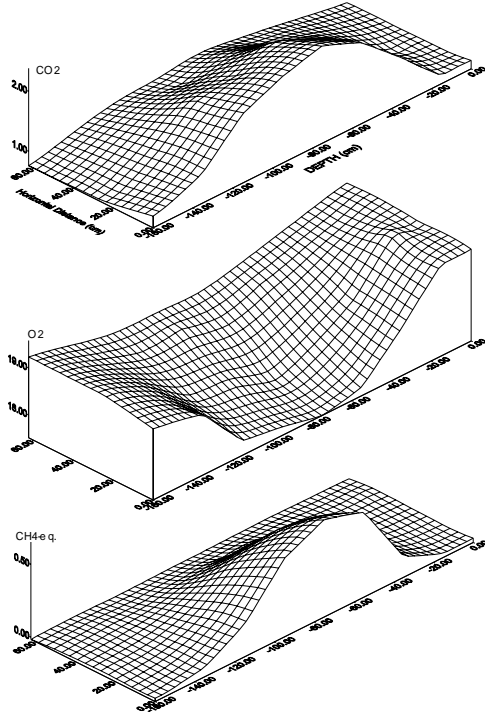
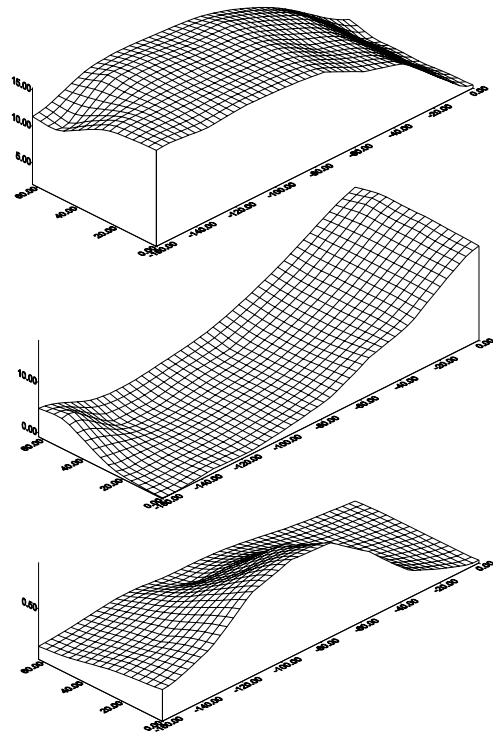


Fig. 17. Gehalten O₂ in de bodemlucht op twee diepten (55 en 135 cm) en op drie afstanden van het centrum (0, 25 en 50 cm) in de compartimenten 2, 6 en 8 (legenda: eerste getal diepte; tweede getal afstand vanuit het centrum van de bak).

BIOVENTING 26/2/98



Natural attenuation 26/2/98



Natural attenuation (9 maart)

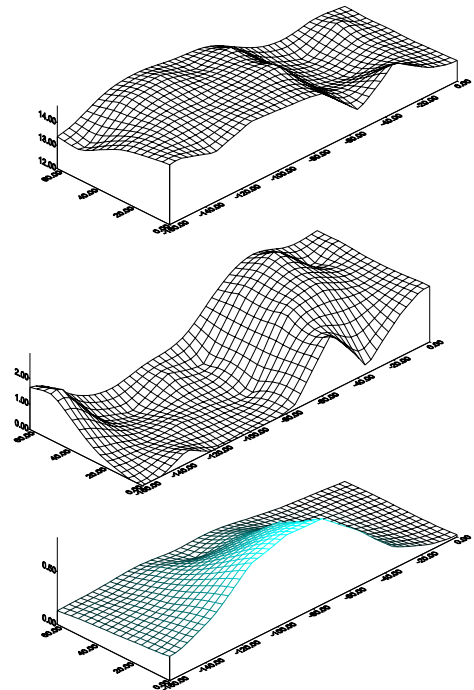
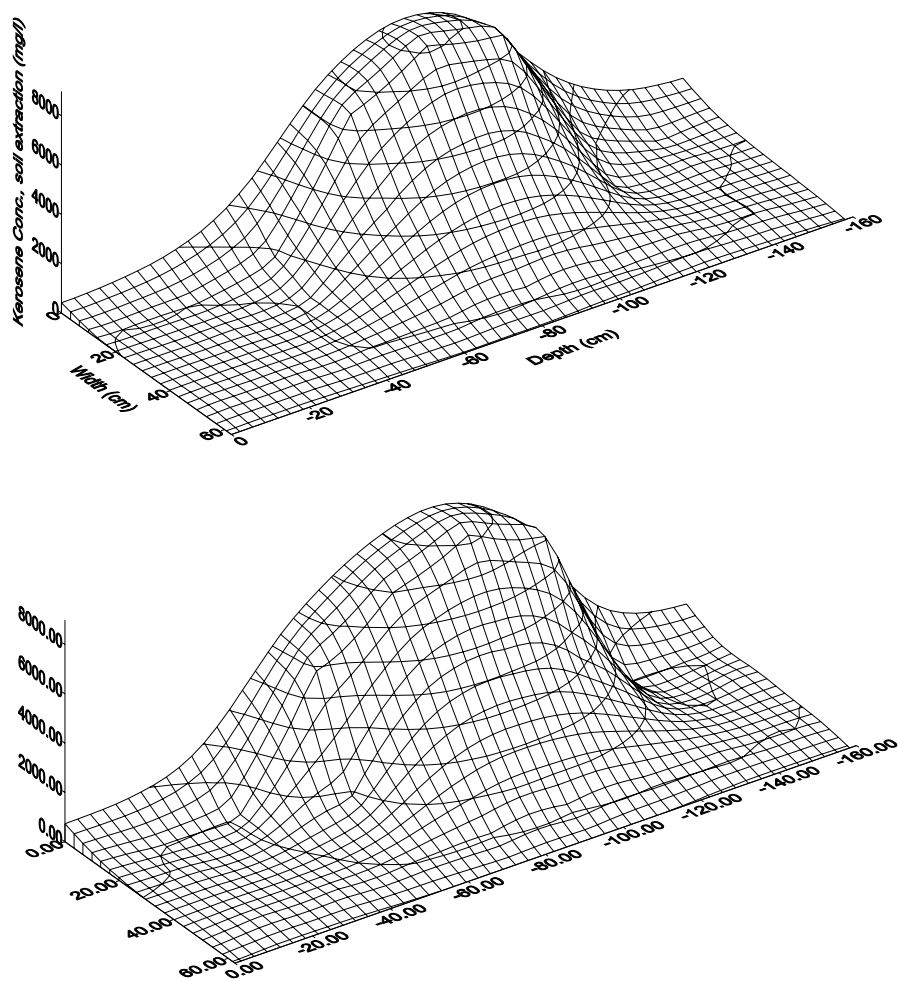


Fig. 18. Gehalten aan CO₂, O₂ en CH₄-equivalenten vlak na (links 26/2) een ventilatieperiode en 11 dagen erna (rechts 9/3). Gehalten voor compartiment 2 (boven) en 6 (onder).

7.3 Restconcentratie aan kerosine in de grond

Op basis van de gevonden restconcentraties in de grond na afloop van de proef (zie fig. 19) is een schatting gemaakt van de totale hoeveelheid kerosine die nog in elk compartiment aanwezig is.

Voor compartiment 2 en 6 zou dit respectievelijk neerkomen op 4452 g en 5558 g. Omdat slechts 2340 g kerosine is ingebracht in een compartiment wordt duidelijk dat de kalibratie van de met CS₂ geëxtraheerde monsters niet juist is. Waarschijnlijk speelt hier de verschuiving van de samenstelling in de kerosine in ruimte en tijd een belangrijke rol, zodat een onjuiste samenstelling van de concentratie van de kerosine in de bodem aan het einde van de proef wordt verkregen. Dit gegeven bemoeilijkt het maken van een massabalans ten zeerste.



Final distribution of kerosene in solid phase

Fig. 19. Gevonden restconcentratie aan kerosine op basis van CS₂-extractie (gehalten in mg/kg grond).

7.4 Massabalans

De massabalans voor kerosine bestaat uit de volgende elementen

- beginhoeveelheid kerosine (2,34 kg kerosine);
- hoeveelheid biologisch afgebroken kerosine;
- hoeveelheid verdampte en geëmitteerde kerosine;
- resthoeveelheid kerosine in de compartimenten.

Biologisch afgebroken hoeveelheid kerosine op basis van CO₂- en O₂-gehalten

Op bepaalde momenten (die dagen waarop het profiel is doorgemeten) kan de totale hoeveelheid CO₂ en O₂ per compartiment op basis van de gehalten in headspace en bodemcompartiment worden geschat worden in *molen* per compartiment. In de loop van de tijd ontstaat dan een beeld van de totale CO₂-productie en O₂-consumptie (zie fig. 20 en tabel 5).

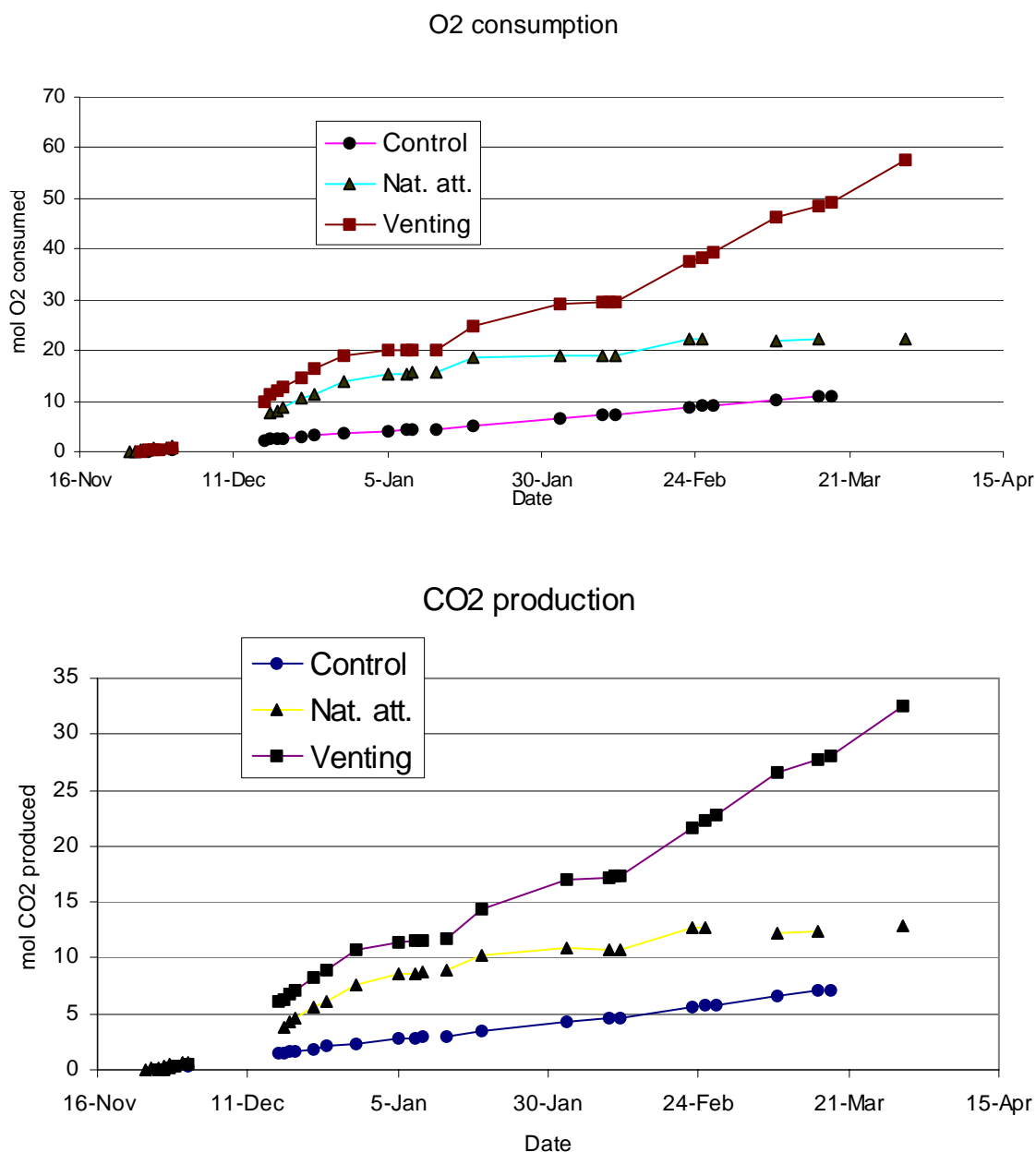


Fig. 20. Cumulatieve productie van O₂ en CO₂ gedurende de proefperiode voor de drie compartimenten.

Tabel 5. Totale geproduceerde/geconsumeerde hoeveelheid CO₂ en O₂ over de periode 26 november - 1 april.

| periode 26 november tot 1 april | | | | | |
|---------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--|
| | mol CO ₂ geproduceerd | mol O ₂ geconsumeerd | mmol CO ₂ /dag/kg grond | mmol O ₂ /dag/kg grond | O ₂ -cons./CO ₂ -prod. |
| bioventing | 32 | 58 | 0,0726 | 0,1315 | 1,81 |
| natuurlijke afbraak | 13 | 22 | 0,0295 | 0,0499 | 1,69 |
| controle | 8 | 13 | 0,0181 | 0,0295 | 1,63 |

Indien rekening wordt gehouden met de bodemrespiratie (te halen uit het controle-compartiment), wordt de productie/consumptie zichtbaar die valt toe te schrijven aan de afbraak van kerosine (zie tabel 6).

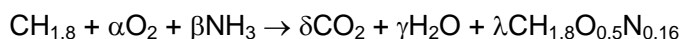
Tabel 6. Netto productie/consumptie van CO₂ en O₂, toe te schrijven aan afbraak van kerosine.

| | netto mol CO ₂ geproduceerd | netto mol O ₂ geconsumeerd | mmol CO ₂ /dag/kg grond | mmol O ₂ /dag/kg grond |
|---------------------|---|--|------------------------------------|-----------------------------------|
| bioventing | 24 | 45 | 0,0544 | 0,1020 |
| natuurlijke afbraak | 5 | 9 | 0,0113 | 0,0204 |

Bij het opstellen van balansen kan gebruik worden gemaakt van elementenbalansen. Het voordeel van dit type balans is, dat er geen productieterm in voorkomt. Immers, elementen kunnen niet worden omgezet. In het geval van verontreiniging met kerosine is de balans voor het element koolstof essentieel. Voor aërobe reacties, waarbij geen productvorming optreedt en al het substraat wordt gemineraliseerd, kan dan de volgende massabalans over elk compartiment in het Rhizolab als volgt worden opgesteld:



Ofwel:



Deze balans kan worden opgelost als de biomassa yield λ bekend is. De biomassa yield (opbrengst in mol biomassa per mol omgezet substraat) is voor veel aërobe processen gemeten en is binnen bepaalde condities te beschouwen als een constante. Voor de aërobe afbraak van minerale olie wordt in de literatuur vaak de waarde $\lambda = 0,5$ gebruikt. In meer gedetailleerde studies blijkt echter dat voor bijvoorbeeld vertakte alkanen lagere yield waarden worden gevonden (ca. 0,2). Deze lagere yield waarden zijn min of meer gerelateerd aan de complexiteit van de chemische structuur van de af te breken verbindingen. In het geval van kerosine en de eerder waargenomen veranderingen in de samenstelling van de kerosine, waarbij het percentage aan hoogmoleculaire verbindingen gedurende het experiment langzaam toeneemt, is nog onduidelijk of dit ook gevolgen heeft voor de aanname dat de yield van de biomassa constant verondersteld kan worden.

Voor de aannamen dat de molecuulformules voor kerosine en biomassa juist zijn, zoals boven is omschreven, en voor $\lambda = 0,5$ levert dit de volgende vergelijking:



Indien wordt aangenomen dat voor iedere mol CO_2 geproduceerd er 2 mol kerosine is afgebroken ('molecuulgewicht' kerosine is 13,8 g), ontstaat het beeld zoals is weergegeven in tabel 7.

Tabel 7. Schatting van de hoeveelheid afgebroken kerosine op basis van het aantal molen geproduceerde CO_2 onder aanname van een yield factor van 0,5.

| | mol kerosine afgebroken | g kerosine afgebroken | % van beginhoeveelheid | mg kerosine/dag/kg grond |
|---------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|
| bioventing | 48 | 662 | 28 | 1,50 |
| natuurlijke afbraak | 10 | 138 | 6 | 0,31 |

Deze schatting komt er dus op neer dat in compartiment 2 (bioventing) 28 % van de beginhoeveelheid kerosine (2,34 kg) is afgebroken en bij compartiment 6 (natuurlijke afbraak) slechts 6 %.

Verdampde hoeveelheid kerosine

Gehalten in de headspace aan VOC met de BK1311 monitor worden uitgedrukt in CH_4 -equivalenten; de vertaalslag naar hoeveelheden kerosine (gezien het grote aantal verbindingen hierin) is slecht mogelijk. Verwacht mag worden dat, gelet op de gehalten in de headspace, de totale hoeveelheid uitgeblazen kerosine voornamelijk wordt bepaald door de eerste 14-daagse periode van continue beluchting. Indien % CH_4 -equivalenten wordt uitgedrukt in molen, wordt in het bioventing-object 9,31 mol uitgeblazen en bij het 'natuurlijke afbraak'-object circa 0,58 mol. De verwachting is dat in het compartiment 2 tussen de 100 en 300 g kerosine is uitgeblazen en in het compartiment 6 tussen de 5 en 15 g kerosine.

Conclusie

In de bepaling van de verschillende termen in deze balans zijn verschillende analysemethoden gebruikt. Zo kan de restconcentratie kerosine alleen met GC worden bepaald na extractie met CS_2 uit de grond en is de hoeveelheid omgezette kerosine bepaald op basis van de CO_2 -productie (eventueel zou dit ook nog kunnen via de consumptie van O_2). De verdampde hoeveelheid kerosine moet continu worden gemeten in de headspace van het compartiment. Hiervoor is GC-analyse niet geschikt. De analyse van het CH_4 -signaal van de BK1311 is wel continu mogelijk (maar ook hiervan is de waarde van het signaal moeilijk in kerosinehoeveelheden om te zetten).

7.5 Overige waarnemingen

7.5.1 N-gehalten in de bakken na afloop van de proef

De gehalten aan minerale N, die na afloop in de compartimenten aanwezig zijn, blijken aanzienlijk lager dan in het controle-compartiment (zie fig. 21). De minerale stikstof in de grondmonsters bestaat in hoofdzaak uit N-NO_3 , behalve bij compartiment 6 op 12,5 en 25 cm vanuit het centrum en tussen 40 en 100 cm-mv. Hier bestaan de relatief hoge gehalten ten opzichte van compartiment 2 vooral uit N-NH_4 . Dit wijst op anaërobe omstandigheden.

Er zijn twee mogelijke oorzaken voor de lagere gehalten aan minerale stikstof in de verontreinigde compartimenten: a) inbouw van N in bacteriën die verantwoordelijk zijn voor de afbraak van kerosine en b) door denitrificatie, een aannemelijk proces gezien de lage zuurstofgehalten in met name compartiment 6 gedurende de looptijd van de proef.

De lagere gehalten komen vrij nauwkeurig overeen met de plaatsen waar de hoogste kerosineconcentratie aanwezig is geweest. Dit lijkt een aanwijzing op een relatie met de afbraak van kerosine, vooral ook omdat denitrificerende omstandigheden (anaërobie) in bak 2 en 6 niet alleen op 12,5 en 25 cm vanuit het centrum maar ook op 50 cm zal zijn opgetreden. Op 50 cm vanuit het centrum zou dan ook denitrificatie moeten plaatsvinden, waardoor lagere N_{min}-waarden het gevolg zouden moeten zijn. Of lage N-gehalten het afbraakproces in deze proef hebben vertraagd valt op dit moment nog niet met zekerheid te zeggen. Dit zal nog nader worden geanalyseerd.

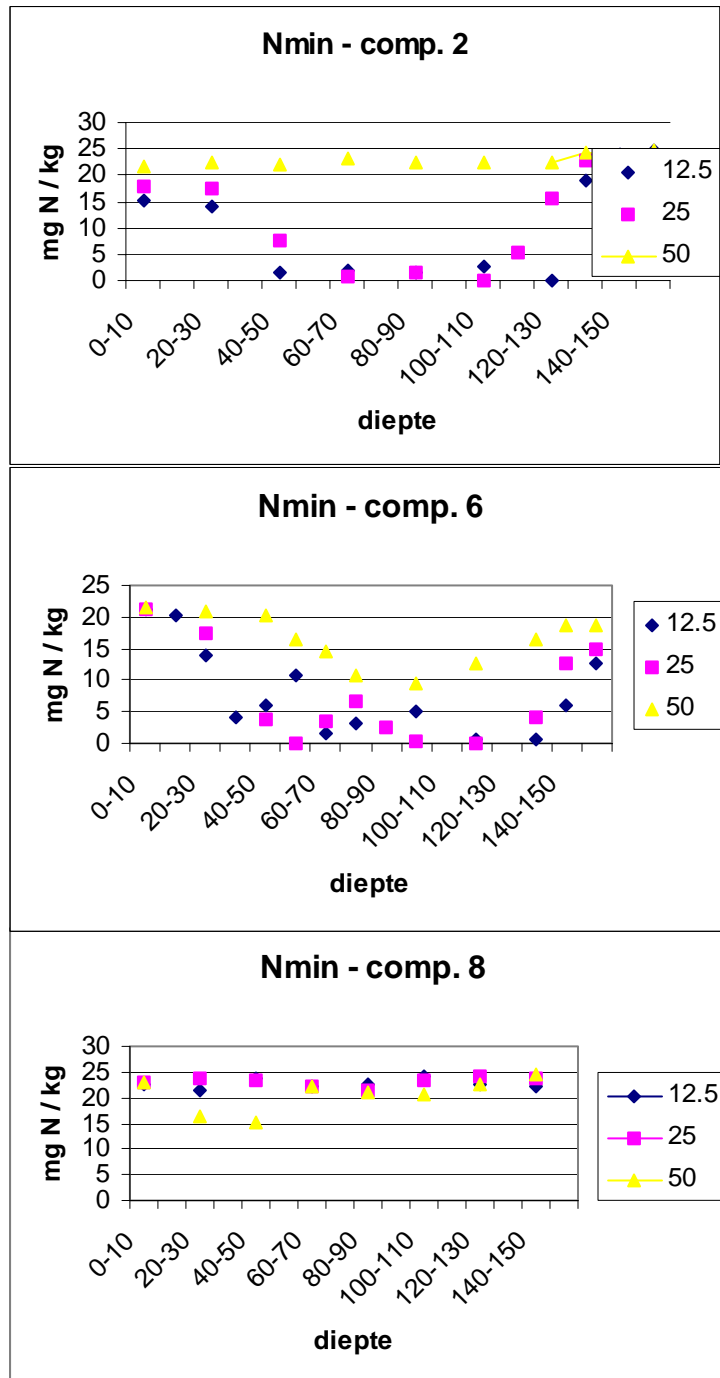


Fig. 21. Gehalten aan minerale N in de bodem per bodemlaag en op verschillende afstanden vanuit het centrum van het compartiment (12,5, 25 en 50 cm).

7.5.2 DGGE (oriënterend)

Figuur 22 laat duidelijke verschillen zien in het DNA-patroon van de bacteriepopulaties van de drie compartimenten. Duidelijk zijn een aantal banden die niet of nauwelijks in de controlebak voorkomen. Groot is ook de overeenkomst tussen de twee met kerosine verontreinigde compartimenten, terwijl de omstandigheden wat betreft anaërobie verschillend zijn geweest.

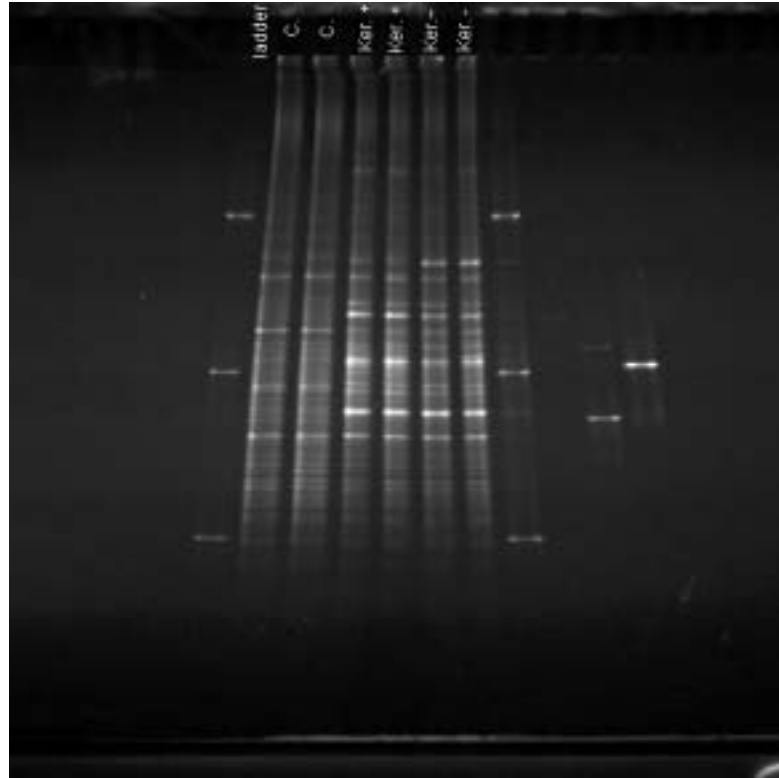


Fig. 22. DGGE, DNA-banden, waarbij C = controle, Ker + = bioventing, Ker - = natuurlijke afbraak.

7.5.3 Temperatuurverloop

Omdat in de praktijk is waargenomen dat afbraak van kerosine leidt tot een hogere bodemtemperatuur zijn de eventuele verschillen in bodemtemperatuur tussen de drie compartimenten geanalyseerd. Figuur 23 laat echter zien dat de verschillen tussen het controle-compartiment en de kerosine-compartimenten hooguit in de orde van grootte van 0,5 °C liggen.

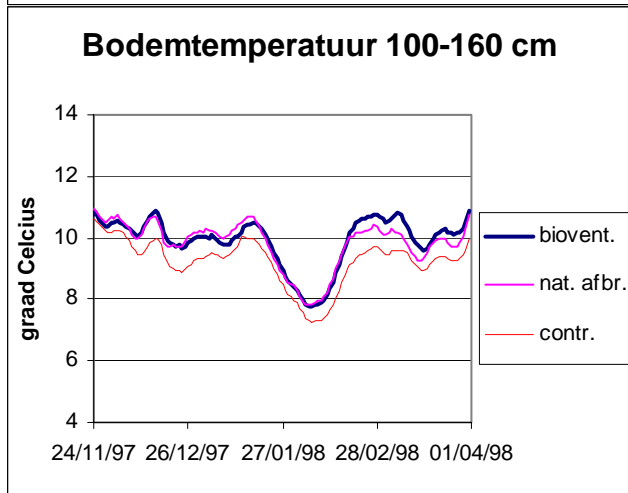
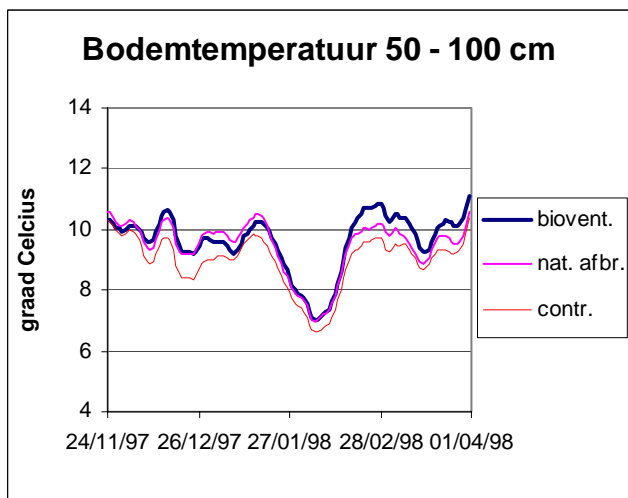
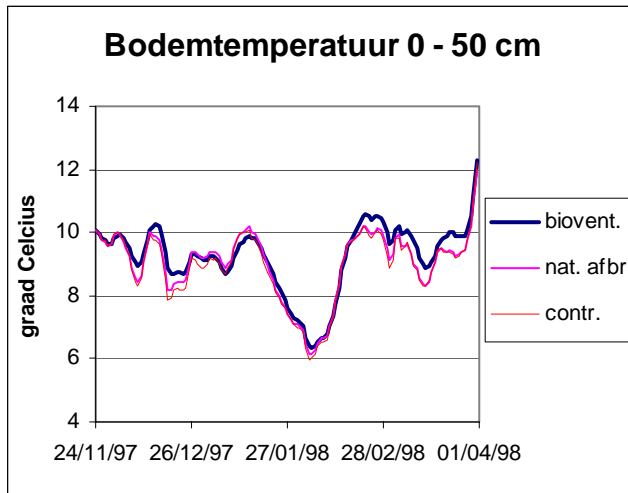


Fig. 23. Bodemtemperatuur als gemiddelde voor de laag 0 - 50, 50 - 100 en 100 - 160 cm voor de drie compartimenten.

HOOFDSTUK 8

CONCLUSIES EN DISCUSSIE

Schaalaspecten

In de experimenten, die in het Rhizolab zijn verricht, is duidelijk een driedimensionale verdeling van de verontreiniging waar te nemen. Hierbij is tevens een verschuiving in de samenstelling van de kerosine opgetreden naarmate de verontreiniging verder van het infiltratiepunt is verwijderd. Geconcludeerd is dat deze waarneming afhankelijk is van de schaalgrootte van de onderzoeksfaciliteit; ze zal bijvoorbeeld niet in kolomexperimenten kunnen worden verricht.

Tijdens de monitoring van de situatie na intermitterende beluchting is er voor CO₂- en O₂-gehalten een duidelijk verband gevonden met de plaats waar kerosine aanwezig is; plaatselijk heeft dat geleid tot hogere CO₂- en lagere O₂-gehalten. Na enige tijd nemen plaatselijke concentratieverschillen in het compartiment echter af door diffusie van deze gassen. Hieruit is geconcludeerd dat er geen duidelijke aanwijzingen zijn dat hoge concentraties kerosine een negatieve invloed hebben op de biodegradatiesnelheid.

Met betrekking tot de kerosineverontreiniging in het Rhizolab is een concentratiegradiënt waargenomen; dit is mogelijk gemaakt doordat een groot aantal monsterkamers beschikbaar zijn. In principe is het mogelijk om verschillende processen waar te nemen in de kern van de verontreiniging en aan de rand van de verontreiniging.

Uit het bovenstaande blijkt dat de schaalgrootte van het Rhizolab (1,25 x 1,25 x 1,60 m³) voldoende is om bepaalde processen met betrekking tot transport en biologische afbraak te bestuderen die op een kleinere schaal (b.v. kolommen) niet waarneembaar zijn, maar die in het veld wel degelijk optreden en die van belang zijn voor het verloop van de sanering.

Monitoring

Met het aangelegde monitoringssysteem, waarmee verschillende parameters kunnen worden gemeten, blijkt telkens een significant verschil op te treden tussen het compartiment met bioventing en het compartiment met natuurlijke afbraak. Er treedt steeds een duidelijk verschil op in de relatieve waarden tussen deze twee varianten in alle typen van monitoring die onderzocht zijn. Een absolute vergelijking tussen de beide systemen is echter vooralsnog niet mogelijk door problemen met de kalibratie van de verschillende gebruikte analyse- en monitoringsmethoden. Hierop wordt hierna ingegaan.

Bij monitoring van de bodematmosfeer voor kerosine met de fotoakoestische detectie met de BK1311 en de analyse van de gasfase voor kerosinedamp wordt een redelijk beeld verkregen van de afname van de kerosine in de bodematmosfeer in de tijd. Bij het kwantificeren van de hoeveelheden kerosine blijkt echter dat slechts een beperkt deel van de verontreiniging zich in de bodematmosfeer bevindt. Hierdoor kunnen relevante gegevens over bijvoorbeeld de aanwezigheid van puur product mogelijk over het hoofd worden gezien. Hierdoor is het nog onduidelijk, hoe betrouwbaar de gegevens over de bodematmosfeer zijn, als er puur product in het systeem aanwezig is.

De kalibratie van de analyse van kerosine in de bodemlucht met de BK1311 lijkt gecompliceerd, door én de multicomponentsamenstelling van kerosine én doordat de samenstelling van de kerosinedamp tijdens het experiment verandert. Omdat het bij de methode om een totaalbepaling gaat, lijkt een verbetering van deze kalibratie op korte termijn niet te verwachten.

De BK1311 apparatuur is echter uitstekend geschikt om de productie van CO₂ en de consumptie van O₂ te meten. Met deze metingen kan de biologische afbraak van kerosine en het transport van de omgezette kerosine uit de compartimenten goed worden gemeten.

De grond is na extractie geanalyseerd met gaschromatografie en ook de bodematmosfeer is met GC geanalyseerd. Met deze techniek kan vooral voor de analyse van de bodemlucht worden vastgesteld dat er verschuivingen in ruimte en tijd optreden in de samenstelling van de kerosine. Ook hier is de kalibratie door deze verschuivingen niet goed mogelijk. Wel kunnen aparte pieken worden geïdentificeerd en vervolgens in ruimte of tijd worden gevolgd. Verschuivingen in de samenstelling van kerosine of olieverontreinigingen worden in de praktijk nog nauwelijks onderkend, maar kunnen essentieel zijn bij het kosteneffectief uitvoeren van een sanering op een verontreinigde locatie.

In deze rapportage is een set aan monitoringsgegevens geproduceerd, die geschikt is als input voor modelleringsstudies. In een eerste studie zijn de metingen aan de bodemlucht op verschillende hoogten in compartiment 2 met betrekking tot kerosine op 0, 25 en 50 cm gebruikt als input voor het model ECOSAT. Uit de gaschromatogrammen zijn vier componenten gekozen om het bioventing-gedrag mee te beschrijven. Uit de eerste resultaten blijkt dat de monitoringsresultaten en simulatie met ECOSAT goed overeenkomen.

Verschillende technieken zijn gebruikt om kerosine in de bodemlucht en kerosine geadsorbeerd aan de grond te kwantificeren. Met deze gegevens is vervolgens geprobeerd om een massabalans op te stellen. Gebleken is dat door de verschuivingen die optreden in de samenstelling in ruimte en tijd van de multicomponentverontreiniging kerosine, een absolute kwantificering van de kerosine niet mogelijk is in dit experiment. Indien overeenkomstige technieken worden gebruikt voor een verontreiniging die uit één of enkele componenten bestaat, is het opstellen van massabalansen in het Rhizolab in principe wel mogelijk.

Voor dit onderzoek is apparatuur aangeschaft (BK1311) om vrijwel continue monitoring van de bodematmosfeer te kunnen uitvoeren. Het unieke van dit apparaat is, dat hiermee vrijwel tegelijkertijd metingen aan koolzuur, zuurstof en kerosinedamp kunnen worden gedaan. Daarnaast is dit apparaat ook geschikt voor het meten van andere componenten die zich in de luchtfase bevinden. Voor de meting van koolzuur en zuurstof blijkt dit instrument betrouwbaar. De meting van kerosine via het zogenaamde methaankanaal blijkt echter niet kwantificeerbaar. Voor de kalibratie van slechts één verontreinigende stof lijkt dit probleem zich niet voor te doen.

LITERATUUR

Vos, J.A. de, A.L. Smit, J.T.C. Grotenhuis en C. Rappoldt, 2000.

Procesmonitoring van bodemluchtventilatie onder geconditioneerde omstandigheden op semi-veldschaal - Een grootschalige onderzoeksfaciliteit voor biologische in situ bodemreiniging.

CUR/NOBIS-rapport 97-1-06, CUR/NOBIS, Gouda.

Malina, G., J.T.C. Grotenhuis en W.H. Rulkens, 1999.

Cost-effective bioventing of kerosene contaminated soil.

In: B.C. Alleman, A. Leeson(eds.), In situ bioremediation of petroleum hydrocarbon and other organic compounds. The fifth international in situ and on-site bioremediation symposium, San Diego, California. Battelle Press, Columbus, Ohio, USA, p. 195-200.