

SKB

De Stichting Kennisontwikkeling Kennisoverdracht Bodem draagt zorg voor kennisontwikkeling en kennisoverdracht die eigenaren en beheerders van percelen en terreinen nodig hebben om de kwaliteit van de bodem op een effectieve wijze in overeenstemming te brengen of te houden met het beoogde gebruik. SKB ondersteunt de ontwikkeling en demonstratie van nieuwe vormen van samenwerking, nieuwe aanpakken en technieken voor het verbeteren van de afstemming tussen bodemgebruik en bodemkwaliteit en bevordert een brede acceptatie hiervan in de maatschappij.

SKB Cahiers

SKB Cahiers zijn cahiers waarin op een beknopte en bondige wijze belangrijke onderwerpen over de bodem aan de orde komen. De SKB Cahiers zijn gericht op een breed publiek en leesbaar en toegankelijk geschreven. Op basis van toepassingsgerichte praktijkvoorbeelden moeten de lezers met het onderwerp in hun eigen beroepspraktijk aan de slag kunnen.

De titels die in deze reeks zijn verschenen, kunt u vinden op www.skbodem.nl. Hier kunt u deze ook bestellen.



**Stichting
Kennisontwikkeling
Kennisoverdracht
Bodem**

Postbus 420
2800 AK Gouda
Tel. (0182) 54 06 90
Fax (0182) 54 06 91
programmabureau@skbodem.nl
www.skbodem.nl

SKB Cahier

Natuurlijke Afbraak: Het is niet niks!

Natuurlijke Afbraak: Het is niet niks!



Check 1 Kan uw verontreiniging van nature in Nederland worden afgebroken?

Natuurlijke afbraak treedt in Nederland in principe alleen op van aromaten en naftaleen en gechloreerde verbindingen. Natuurlijke afbraak van minerale olie treedt vaak niet in voldoende mate op. PAK en zware metalen worden niet of nauwelijks van nature afgebroken.

Bestaat uw verontreiniging uit:

- Gechloreerde verbindingen en/of aromaten? - ga door naar check 2
- Minerale olie? - natuurlijke afbraak niet kansrijk
- Zware PAK of zware metalen? - natuurlijke afbraak treedt niet op
- Andere organische verbindingen - natuurlijke afbraak is mogelijk, doe haalbaarheidsstudie via literatuuronderzoek, veldmetingen en/of afbraaktesten.

Check 2 Prijs/kwaliteit verhouding

Natuurlijke afbraak is een goedkope saneringsvariant, maar de kans is groot dat er een restverontreiniging achterblijft waarvoor nazorg nodig is.

Wilt u tegen elke prijs uw verontreiniging volledig saneren en nazorg voorkomen?

- Nee - ga door naar check 3
- Ja - natuurlijke afbraak ongeschikte variant

Check 3 Heeft u genoeg tijd en ruimte?

Natuurlijke afbraak is een saneringsvariant waarbij er voldoende tijd en ruimte moet zijn voor biologische afbraakprocessen om de verontreiniging te saneren. Over het algemeen duurt natuurlijke afbraak meerdere jaren. De benodigde ruimte is afhankelijk van het verspreidingsgedrag van de verontreiniging. Voor aromaten kan dit variëren van enkele tientallen tot honderden meters, voor gechloreerde verbindingen van enkele honderden tot duizenden meters.

Check 3^a Hoe lang mag de sanering duren?

- Meerdere jaren - ga door naar check 3^b
- Eén tot enkele jaren - natuurlijke afbraak ongeschikte variant

Check 3^b Hoeveel ruimte heeft de verontreiniging voor verspreiding?

- Honderden tot duizenden meters - check 4 (aromaten, naftaleen en/of gechloreerde verbindingen)
- Tientallen tot honderden meters - check 4 (aromaten en naftaleen)
- Geen tot enkele meters - natuurlijke afbraak ongeschikte variant

Check 4 Kan natuurlijke afbraak daadwerkelijk optreden?

Of natuurlijke afbraak kan optreden is afhankelijk van de condities in de bodem:

Verontreiniging	Aëroob	Nitrat-reducerend	IJzer-reducerend	Sulfaat-reducerend	Methanogeen
Gechloreerde verbindingen					
PER, TRI, TCA	-	-	+/-	+/-	+
cis-DCE, VC, DCA	++	-	+/-	+/-	+
Aromaten en naftaleen	++	+	+	+	+/-

Is uw score:

- +/-, + of ++ - ga door naar check 5
- - natuurlijke afbraak ongeschikte variant

Check 5 Treedt natuurlijke afbraak op en is het duurzaam?

Check 5^a

Er zijn drie lijnen van bewijs om het optreden van afbraak aan te tonen:

1. Afname in concentratie en het ontstaan van afbraakproducten
2. Geochemische en biochemische indicatoren
3. Microbiologische activiteit

Het bewijs wordt gevormd door veld- en laboratoriumtesten, zoals concentratiemetingen, afbraaktesten, grondwaterkarakterisaties, isotopenanalyses en bacteriemetingen. Bewijzen de uitgevoerde metingen dat er natuurlijke afbraak optreedt?

- Ja - ga door naar check 5^b
- Nee - natuurlijke afbraak ongeschikte variant

Check 5^b

De duurzaamheid van de natuurlijke afbraak wordt bepaald door de condities van het instromend grondwater, hoeveelheid verontreiniging en ontwikkelingen in de omgeving. Om de haalbaarheid van deze

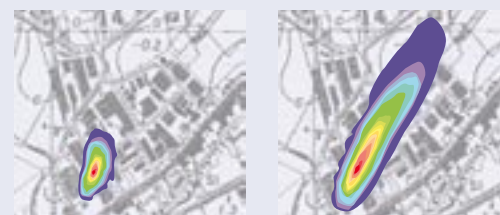
saneringsvariant te beoordelen is het belangrijk om inzicht te hebben of natuurlijke afbraak ook op de lange termijn optreedt, in ieder geval totdat de saneringsdoelstelling is bereikt.

Is de natuurlijke afbraak duurzaam:

- Ja - ga door naar check 6
- Nee - natuurlijke afbraak ongeschikte variant

Check 6 Pluimprognose

Met een pluimprognose wordt middels berekeningen of het opstellen van een geohydrologisch en stoftransportmodel bepaald hoe de pluim zich naar verwachting gaat ontwikkelen. In dit stadium wordt pas echt duidelijk hoeveel tijd en ruimte (zie ook check 2) de pluim nodig heeft.



Actuele pluim

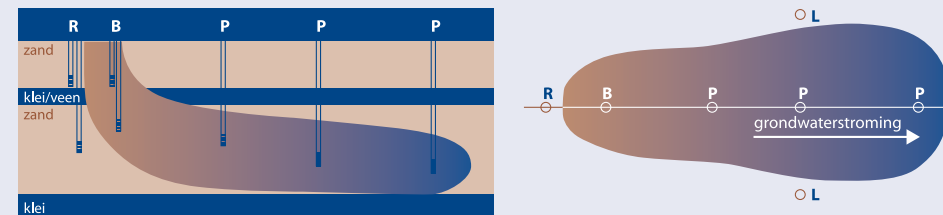
Pluim over 10 jaar

Heeft u genoeg tijd en ruimte op basis van de pluimprognose?

- Ja - ga door naar check 7
- Nee - natuurlijke afbraak ongeschikte variant

Check 7 Start het ontwerp en uitvoering

De voortgang van de natuurlijke afbraak wordt door middel van monitoring in de gaten gehouden. Het monitoringsnetwerk en -programma moet gebaseerd zijn op de pluimprognose.



In de uitvoering wordt het monitoringsnetwerk geïnstalleerd en het monitoringsprogramma toegepast. Na verloop van tijd krijgt u steeds meer inzicht in de natuurlijke afbraakprocessen en moet worden geëvalueerd of natuurlijke afbraak als saneringsvariant voldoet en of u uw monitoring kunt optimaliseren.

Natuurlijke Afbraak: Het is niet niks!



Inhoud

Voorwoord en leeswijzer	6	Interview met adviseur	40
1. Wat is natuurlijke afbraak?	9	3.1.1 Duurzaamheid van natuurlijke afbraak	49
Interview met gemeente	13	3.1.2 Duurzaamheid van natuurlijke afbraak	49
2. Kiezen voor natuurlijke afbraak	15	3.2 Stabiele eindsituatie	51
2.1 Biologische afbraakprocessen	15	3.3 Toepassing van geohydrologische en stoftransport modelleringen	53
2.2 Natuurlijke afbraak: een mix van goede omstandigheden	18	3.4 Beoordelen van modellen en modelresultaten	55
2.2.1 Algemene factoren voor natuurlijke afbraak	18	4. Ontwerpen van natuurlijke afbraak	59
2.2.2 Specifieke factoren voor natuurlijke afbraak	21	4.1 Het monitoren van natuurlijke afbraak	59
2.3 Natuurlijke afbraakprocessen	22	4.2 Opzet van het monitoringsnetwerk	59
2.3.1 Natuurlijke afbraak van minerale olie	22	4.3 Welke parameters worden gemeten?	61
2.3.2 Natuurlijke afbraak van aromaten	23	4.4 Meetfrequentie	61
2.3.3 Natuurlijke afbraak van gechloreerde verbindingen	26	4.5 IJkmomenten en toetsingscriteria	62
2.3.4 Resumé	30	5. Het beschikken en handhaven van natuurlijke afbraak	65
2.4 Snelheid van natuurlijke afbraak	30	Interview met handhaver	69
2.5 Natuurlijke afbraak in de praktijk	33	6. Voorbeeldprojecten	70
2.6 Kenmerken van natuurlijke afbraak	35	Voorbeeldproject havengebied Rotterdam	70
2.7 Natuurlijke afbraak in combinatie met andere saneringstechnieken	36	Voorbeeldproject industrieterrein Haarlem	74
2.8 Natuurlijke afbraak in een gebiedsgerichte aanpak	37	7. Literatuur en websites	76
3. Beoordeling en haalbaarheid van natuurlijke afbraak	39		
3.1 Natuurlijke afbraak als saneringsmaatregel	39		
3.1.1 Vaststellen van het natuurlijk afbraakpotentieel	39		

Voorwoord en leeswijzer

Natuurlijke afbraak wordt de laatste jaren steeds vaker toegepast om in overeenstemming met de Wet Bodembescherming de risico's van bodemverontreinigingen te beheersen, te verminderen of geheel weg te nemen. Hierbij spelen diverse natuurlijke processen zoals chemische en biologische afbraak, verdunning en hechting aan gronddeeltjes een rol. Omdat alleen in het geval van afbraak een daadwerkelijke vermindering van de hoeveelheid verontreiniging optreedt wordt in dit cahier onder natuurlijke afbraak alleen daadwerkelijke afbraak verstaan. De nadruk ligt hierbij op biologische afbraak omdat biologische afbraakprocessen in de meeste gevallen de belangrijkste bijdrage leveren aan de afname van de verontreiniging.

Natuurlijke afbraak komt tot stand doordat micro-organismen in de bodem in staat zijn om de bodemverontreinigingen af te breken. Het micro-organisme gebruikt de verontreiniging om te kunnen groeien. De verontreiniging wordt als het ware verteerd.

Omdat in geval van natuurlijke afbraak de bodem zelf de aanwezige verontreinigingen opruimt wordt natuurlijke afbraak vaak gezien als aantrekkelijk alternatief dat relatief goedkoop is en weinig overlast veroorzaakt. Een wondermiddel voor het oplossen van een vervelende verontreiniging. Natuurlijke afbraak treedt echter alleen op als de verontreiniging biologisch afbreekbaar is, de condities voor afbraak in de bodem goed zijn en de benodigde micro-organismen aanwezig zijn. Om de haalbaarheid van biologische afbraak als saneringsvariant goed te kunnen beoordelen is het daarom noodzakelijk om inzicht te hebben in de achterliggende biologische processen en methoden om het optreden van de afbraak te kunnen bepalen en middels metingen te kunnen verifiëren. Ook al gaat natuurlijke afbraak dus vanzelf, het is niet niks.

Dit cahier gaat over natuurlijke afbraak van bodemverontreinigingen

als saneringsmaatregel. Het geeft u inzicht in de achterliggende processen, het beoordelen van de haalbaarheid en de methoden om het optreden van de biologische afbraak te kunnen meten. Daarnaast is aandacht besteed aan de invloed van natuurlijke afbraak op het verspreidingsgedrag van een verontreiniging.

In dit cahier wordt u geïntroduceerd in natuurlijke afbraak als saneringsmaatregel:

- hoofdstuk 1 en 2 gaan over de achterliggende biologische processen en de voor- en nadelen van natuurlijke afbraak. Met behulp van dit hoofdstuk kunt u beredeneren wanneer u er voor kunt kiezen natuurlijke afbraak als serieuze mogelijkheid te beschouwen;
- het beoordelen van de haalbaarheid is behandeld in het derde hoofdstuk. Het cahier behandelt in dit hoofdstuk de benodigde informatie om te beoordelen of natuurlijke afbraak optreedt en om het verspreidingsgedrag van de verontreiniging op langere termijn te voorspellen. In dit hoofdstuk is ook ingegaan op het modelleren van verspreidingsgedrag;
- vervolgens is in het vierde hoofdstuk aangegeven hoe het verloop van een sanering met natuurlijke afbraak kan worden vastgesteld. Het gaat hier om de monitoring en interpretatie van het saneringsverloop;
- tenslotte is hoofdstuk 5 geschreven met het oog op beschikkingverlening en handhaving.

Ter illustratie zijn in dit cahier tevens twee voorbeelden uitgewerkt en worden een handhaver, een adviseur en een gemeente als grondeigenaar aan het woord gelaten over natuurlijke afbraak. Her en der treft u een intermezzo aan waarin dit cahier een uitleg en onderbouwing geeft van specifieke wetenswaardigheden en praktijksituaties.

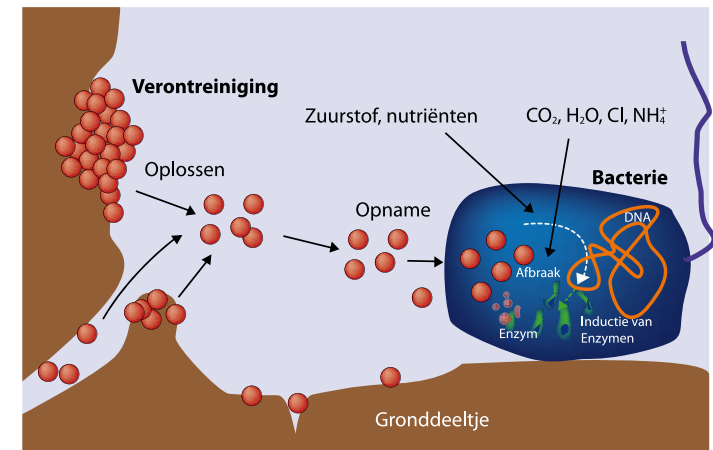
Wij hopen dat u met dit cahier nieuwe inspiratie opdoet om natuurlijke afbraak op een goede manier als saneringsvariant in te zetten.

1



Wat is natuurlijke afbraak?

Met behulp van bacteriën is de bodem in staat om bodemverontreinigingen af te breken. Indien in de bodem de juiste condities heersen wordt de verontreiniging zelfs volledig afgebroken tot onschadelijke stoffen zoals kooldioxide en water. Door het afbreken van verontreiniging krijgen de bacteriën energie om te kunnen groeien. Net als bij mensen hebben de bacteriën hierbij behoefte aan een basismenu dat bestaat uit drie onderdelen: een elektronendonor, nutriënten en een elektronenacceptor. Wij mensen gebruiken bijvoorbeeld ons brood als elektronendonor en zuurstof als elektronenacceptor. Onze voeding bevat daarnaast ook noodzakelijke nutriënten, zoals fosfor, stikstof, vitamines en mineralen. Bij natuurlijke afbraak dient een verontreiniging als de elektronendonor of de elektronenacceptor.



Figuur 1: Conceptueel model van biologische afbraakprocessen in de bodem.

Van verschillende verontreinigingen is bekend dat deze door natuurlijke afbraak uit de bodem kunnen worden verwijderd. De meest voorkomende verontreinigingen die door natuurlijke afbraak kunnen worden verwijderd zijn minerale olieverbindingen (waaronder aromaten) en gechloreerde verbindingen (VOCl). Voorbeelden van verontreinigingen waar natuurlijke afbraak niet geschikt voor is als saneringsvariant zijn zware metalen en 3-rings polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) en hoger. Zware metalen kunnen onder natuurlijke condities wel worden vastgelegd. Omdat het hier niet om afbraak gaat wordt dit proces in dit cahier niet behandeld. Meer informatie hierover is te vinden in het SKB-cahier 'Zware metalen'.

Verontreinigingen

Minerale olie is een mengsel van honderden tot duizenden verschillende koolwaterstoffen, verbindingen die bestaan uit koolstof en waterstof. Bekende minerale olieproducten zijn benzine en diesel. De verschillende koolwaterstoffen die in minerale olieproducten aanwezig zijn kunnen onderverdeeld worden in een aantal groepen. Deze onderverdeling vindt meestal plaats op basis van de structuur van de koolwaterstoffen. Bekende groepen van verbindingen in minerale olie zijn alkanen (korte of langere ketenverbindingen), aromaten (enkele ringverbindingen) en polycyclische aromatische koolwaterstoffen (meerdere ringverbindingen aan elkaar). De samenstelling van het minerale olieproduct bepaalt in belangrijke mate het gedrag in de bodem en de biologische afbreekbaarheid. Zo bestaat een dieselverontreiniging met name uit alkanen die alleen met zuurstof biologisch afgebroken kunnen worden en zich niet snel verspreiden. Benzine bevat een relatief hoog aandeel aromaten die zich sneller kunnen verspreiden maar ook onder anaërobe condities (zonder zuurstof) afgebroken kunnen worden.

Gechloreerde verbindingen bestaan uit een koolstofskelet met één of meerdere chlooratomen. Bekende gechloreerde verbindingen zijn tetrachlooretheen (PER), trichlooretheen (TRI) en trichloorethaan (TCA). Deze stoffen zijn en worden veel toegepast als oplosmiddel of ontvettingsmiddel in de metaal- en elektrotechnische industrie en als

reinigingsmiddel in chemische wasserijen. Door de eigenschappen van deze verontreinigingen (relatief hoge oplosbaarheid ten opzichte van de bodemsaneringsnormen voor deze stoffen, een hoge mobiliteit en een dichtheid zwaarder dan water) zijn op verontreinigde locaties vaak grote grondwaterpluimen met deze stoffen en tussenproducten van biologische afbraak ontstaan.

Voor meer informatie over deze stoffen wordt verwezen naar de SKB-cahiers 'Olie' en 'VOCl'. Hierin zijn ook andere saneringstechnieken dan natuurlijke afbraak voor deze verontreinigingen beschreven.

De snelheid waarmee bacteriën verontreinigingen afbreken loopt sterk uiteen. Deze snelheid is onder andere afhankelijk van het type afbraakproces (voor verschillende verontreinigingen zijn verschillende afbraakprocessen en bacteriën actief), de mate waarin de verontreiniging beschikbaar is en de milieucondities in de bodem. Natuurlijke afbraakprocessen kunnen een tijdsduur hebben van enkele tot tientallen jaren.

Naarmate de duur van de natuurlijke afbraak langer wordt ontstaat er meer behoefte om het gedrag van de verontreiniging te voorspellen. Hiervoor wordt gebruik gemaakt van geohydrologische en stoftransport modelleringen. De afbraaksnelheid is één van de parameters die het verspreidingsgedrag bepalen. Specifieke metingen en testen, zoals afbraaktesten en isotopenanalyses, geven inzicht in de afbraaksnelheid.

Omdat er sprake is van een lange saneringsduur wordt een saneringsvariant met natuurlijke afbraak altijd gecombineerd met monitoring. Deze monitoring is erop gericht om te controleren in hoeverre natuurlijke afbraak optreedt en kan blijven optreden. Bij deze monitoring wordt een meerjarige meting uitgevoerd naar het concentratieverloop van verontreinigingen en de omstandigheden voor natuurlijke afbraak.

De Nederlandse term 'natuurlijke afbraak' wordt vaak verward met de Engelse term 'natural attenuation'. Natural attenuation wordt gezien als het proces van 'verdwijning' van verontreiniging als gevolg van het totaal van biologische afbraak, verdunning, dispersie, sorptie, vervluchtiging en abiotische omzetting. In Nederland wordt voor natuurlijke afbraak alleen uitgegaan van processen die de hoeveelheid verontreiniging verminderen. De nadruk ligt hierbij op biologische afbraak omdat biologische afbraakprocessen in de meeste gevallen de belangrijkste bijdrage leveren aan de afname van de verontreiniging.

Abiotische afbraak

Abiotische processen kunnen een rol spelen bij de verwijdering van bodemverontreinigingen, met name voor VOCl. Natuurlijk voorkomende ijzermineralen kunnen een chemische reductie van VOCl veroorzaken. Hierbij ontstaan geen lager gechloreerde tussenproducten. Of deze abiotische processen voor VOCl en mogelijk ook andere verontreinigingen in de Nederlandse bodem ook optreden is nog onbekend en wordt onderzocht in het in 2006 opgestarte SKB-project 'nieuwe processen achterNA'.

Natuurlijke afbraak wordt soms, ten onrechte, afgeschilderd als 'niets doen'. Dit is niet waar. Bij natuurlijke afbraak worden inderdaad geen actieve sanerende activiteiten (zoals grondwateronttrekkingen, injecties van lucht of andere stoffen of ontgravingen) uitgevoerd. Het betekent echter niet dat uitvoerders, adviseurs en overheden achterover kunnen gaan zitten. Vaak betekent toepassing van natuurlijke afbraak een langdurig traject van soms tientallen jaren, met een gedegen vooronderzoek, modelleringen en periodieke monitoring. Belangrijk is dan ook om het biologische proces te blijven volgen. Het 'niets doen' wordt gedurende deze periode niet geaccepteerd. Vastgelegd is dat op bepaalde ijkmomenten de voortgang van de sanering -in dit geval dus de afbraak- moet worden geëvalueerd. Hiervoor is inzicht nodig in wat zich in de bodem afspeelt.

Interview met gemeente

Peter Ramakers, clustercoördinator stedelijke ontwikkeling ISV gemeente Tilburg

Door de ontwikkeling van meettechnieken en de mogelijkheden om het gedrag van verontreinigingen te voorspellen, wordt natuurlijke afbraak tegenwoordig als volwaardige saneringsvariant gezien. Echter, de saneringsvariant wordt nog niet volop toegepast. Ook in Tilburg worden nog te weinig verontreinigingen aangepakt door natuurlijke afbraak. Er is meer vertrouwen in conventionele technieken, zoals pump & treat. Dit komt doordat de beschikbare kennis nog onvoldoende wordt benut bij de overheden en marktpartijen, maar het heeft ook te maken met het gevoel van mensen dat natuurlijke afbraak een te makkelijke oplossing is. Maar dat is niet zo! Het uitvoeren van natuurlijke afbraak als saneringsvariant vraagt om goede modelmatige onderbouwingen en diverse metingen over een langere periode. Bijvoorbeeld voorspellen of een stabiele eindsituatie haalbaar is, vraagt om een gedegen modelstudie en specialistisch onderzoek. Gelukkig is deze kennis aanwezig en is de tijd rijp voor natuurlijke afbraak.

De gemeente Tilburg is bezig met de implementatie van een gebiedsgerichte aanpak van grondwaterverontreinigingen. Door verspreiding van grondwaterverontreinigingen binnen een afgebakend gebied toe te staan, krijgen natuurlijke afbraakprocessen meer tijd en ruimte om de verontreinigingen af te breken. Natuurlijke afbraak speelt hier een essentiële rol. Zonder deze afbraakprocessen zou een gebiedsgerichte aanpak zonder actieve maatregelen onacceptabel zijn.

2



Kiezen voor natuurlijke afbraak

Om de haalbaarheid van natuurlijke afbraak als saneringsvariant goed te kunnen beoordelen is het noodzakelijk om inzicht te hebben in de achterliggende biologische processen en de benodigde omgevingscondities. Dit hoofdstuk geeft een korte beschrijving van de theoretische achtergrond bij natuurlijke afbraakprocessen en gaat specifiek in op de biologische afbraak van minerale olie, aromaten en gechlloreerde verbindingen.

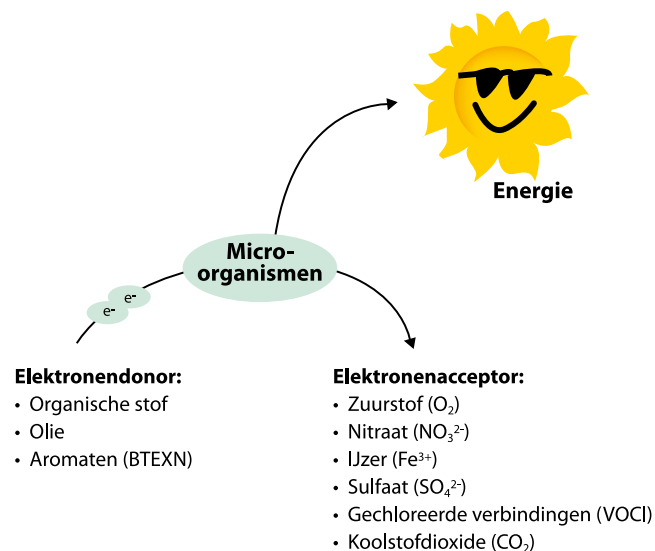
2.1 Biologische afbraakprocessen

Zoals in het vorige hoofdstuk benoemd bestaan biologische processen in essentie uit de overdracht van elektronen van een elektronendonor naar een elektronenacceptor. Deze reactie wordt ook een reductie-oxidatiereactie (ofwel redoxreactie) genoemd. De elektronendonor wordt hierbij geoxideerd door de afgifte van een elektron. De elektronenacceptor wordt gereduceerd door de opname van een elektron.

Bij deze overdracht komt energie vrij die voor allerlei processen in het organisme wordt gebruikt. Voor elk biologisch proces is de aanwezigheid van zowel een donor als acceptor essentieel. Indien een van beide ontbreekt vindt er geen biologische afbraak plaats.

De meeste organische verontreinigingen (zoals minerale olie en aromaten) hebben een gereduceerd karakter. Ze dienen als elektronendonor en worden afgebroken via oxidatieve processen. Een belangrijke uitzondering hierop wordt gevormd door een aantal gechlloreerde verbindingen. Dit zijn geoxideerde verbindingen die omgezet worden via reductieve processen.

Als elektronenacceptor komen de volgende stoffen in aanmerking: zuurstof, nitraat, driewaardig ijzer, sulfaat en koolstofdioxide (tabel 1). Al deze stoffen kunnen elektronen opnemen en worden daarbij omgezet in respectievelijk koolstofdioxide en water, stikstofgas, tweewaardig ijzer, sulfide of methaan. De aan- of afwezigheid



Figuur 2: Overdracht van elektronen van elektronendonor naar elektronenacceptor tijdens biologische afbraakprocessen.

van elektronenacceptoren bepaalt de redoxcondities in een bodem en het betreffende grondwater en daarmee dus voor een groot deel welke reacties wel en niet kunnen plaatsvinden.

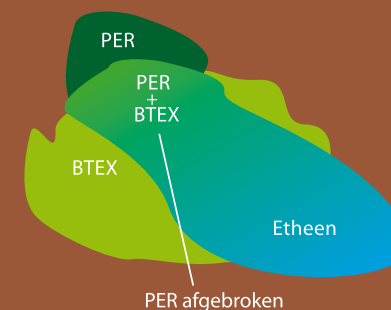
Tabel 1

Elektronenacceptoren in de bodem

	Proces	Elektronenacceptor	Product
Aëroob	Aërobe afbraak	O ₂ (zuurstof)	CO ₂ en H ₂ O (koolstofdioxide en water)
Anaëroob	Nitraatreductie	NO ₃ ⁻ (nitraat)	N ₂ (stikstofgas)
	Ijzerreductie	Fe (III) (driewaardig ijzer)	Fe (II) tweewaardig ijzer)
	Sulfaatreductie	SO ₄ ²⁻ (sulfaat)	S ²⁻ (sulfide)
	Methanogenese	CO ₂ (koolstofdioxide)	CH ₄ (methaan)

De ideale verontreinigingsmix

Een combinatie van een verontreiniging die als elektronendonor dient en een verontreiniging die als elektronenacceptor dient kan leiden tot afbraak van beide verontreinigingen. In de praktijk wordt dit proces regelmatig waargenomen bij een gecombineerde verontreiniging van aromaten en gechloreerde ethenen. Dit wordt geïllustreerd in onderstaand voorbeeld, gebaseerd op een praktijksituatie in Arnhem. Tetrachlooretheen (PER) wordt in deze situatie alleen afgebroken tot etheen in het gebied waar ook aromaten (benzeen, toluen, ethylbenzeen en xylene, ook bekend als BTEX) aanwezig is. Daarbuiten is er geen sprake van PER afbraak.



Figuur 3: Afbraak van PER door aanwezigheid van een nevenverontreiniging.

De elektronenacceptoren in tabel 1 zijn weergegeven in volgorde van afnemende energieopbrengst. In principe worden in de bodem eerst de verbindingen gebruikt die de meeste energie opleveren. Wanneer zuurstof aanwezig is overheersen daarom de aërobe processen, ongeacht welke andere elektronenacceptoren verder nog aanwezig zijn. In afwezigheid van zuurstof en aanwezigheid van nitraat overheersen nitraatreducerende condities. Methanogenese is energetisch het minst gunstige proces en treedt pas op als zuurstof, nitraat, ijzer(III) en sulfaat niet meer aanwezig zijn.

2.2 Natuurlijke afbraak: een mix van goede omstandigheden

Het is echter niet zo eenvoudig te stellen dat als er maar een elektronendonor én elektronenacceptor aanwezig zijn, er per definitie natuurlijke afbraak optreedt. Voor het optreden van natuurlijke afbraak moet worden voldaan aan een aantal algemene en specifieke factoren.

Algemene factoren betreffen bijvoorbeeld de milieucondities (temperatuur en pH), de aanwezigheid van toxische verbindingen, de beschikbaarheid van verontreinigingen en de verhouding tussen elektronendonor en elektronenacceptor. Specifieke factoren gaan over redoxcondities en de aanwezigheid van afbrekende micro-organismen.

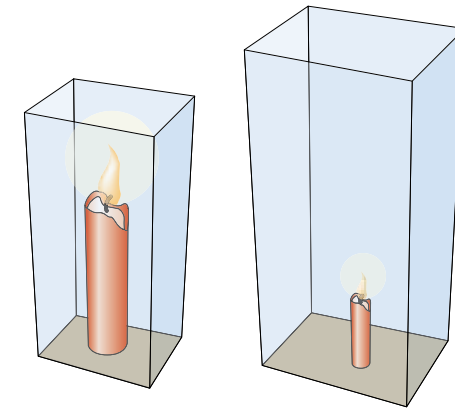
2.2.1 Algemene factoren voor natuurlijke afbraak

Verhouding tussen elektronenacceptor en elektronendonor

Bij de biologische afbraak van minerale olie, aromaten en lager gechlorideerde verbindingen fungeert de verontreiniging als elektronendonor en is een elektronenacceptor benodigd. Bij anaërobe biologische afbraak (reductieve dechlorering) van gechlorideerde verbindingen zoals PER, TRI en TCA fungeert de verontreiniging als elektronenacceptor en is een elektronendonor nodig.

De balans tussen de hoeveelheid aanwezige elektronenacceptoren en -donoren is bepalend voor de continuering van de afbraakprocessen. Is er verhoudingsgewijs teveel verontreiniging aanwezig dan stagneert op termijn het afbraakproces. In principe werkt het net als een opgesloten kaars. Het kaarsvet (elektronendonor) verbrandt, onder verbruik van zuurstof (elektronenacceptor). De kaars representeert de verontreiniging. Een grote kaars in een ruimte met een gelimiteerde hoeveelheid zuurstof verbrandt slechts ten dele. Zodra de zuurstof is verbruikt dooft de kaars. Het afbraakproces stagneert (situatie 1). Als er verhoudingsgewijs voldoende zuurstof aanwezig is, brandt de kaars helemaal op (situatie 2).

Vanuit dit perspectief is het van belang dat er niet alleen nu maar ook in de toekomst voldoende elektronendonor of -acceptor aanwezig is om de verontreiniging af te breken. Dit geldt zeker in het geval van een naleverende bron.



Figuur 4: Tekort aan zuurstof, de kaars zal na verloop van tijd doven (situatie 1, links) en overmaat aan zuurstof, de kaars brandt geheel op (situatie 2, rechts).

Het opstellen van een elektronenacceptor - elektronendonor balans is een belangrijk hulpmiddel om te bepalen in hoeverre volledige afbraak kan optreden. In tabel 2 zijn de benodigde hoeveelheden zuurstof, nitraat, sulfaat en organisch koolstof (weergegeven als total organic carbon, TOC) voor de afbraak van de verschillende verontreinigingen weergegeven. Uit deze tabel is bijvoorbeeld af te leiden dat er voor de afbraak van 100 gram toluen 310 gram zuurstof nodig is.

In bodems waar van nature ongunstige omstandigheden aanwezig zijn kan het voor een snelle en volledige afbraak noodzakelijk zijn de gewenste condities te creëren door actieve maatregelen zoals dosering van een elektronendonor of een elektronenacceptor of beënting met geschikte bacteriën (zie hiervoor het cahier gestimuleerde afbraak). In die situatie wordt echter niet meer over natuurlijke afbraak gesproken.

Tabel 2

De ideale verhouding van elektronendonor en -acceptor voor volledige afbraak.

Verontreiniging	Elektronenacceptoren		Elektronendonor	
	Zuurstof	Nitraat	Sulfaat	TOC
	mg/mg	mg/mg	mg/mg	mg/mg
<i>Als elektronendonor</i>				
Minerale olie	2,7	-	-	-
Benzeen	3,1	4,8	4,6	-
Tolueen	3,1	4,9	4,7	-
Ethylbenzeen	3,2	4,9	4,8	-
Xyleen	3,2	4,9	4,8	-
Cis-DCE	0,33	-	-	-
VC	0,25	-	-	-
<i>Als elektronenacceptor</i>				
PER	-	-	-	0,15
TRI	-	-	-	0,14
Cis-DCE	-	-	-	0,12
VC	-	-	-	0,10

- = Deze combinatie is niet gunstig voor natuurlijke afbraak.

Nutriënten

Om zich te kunnen ontwikkelen hebben micro-organismen naast een elektronendonor en een elektronenacceptor ook goed opneembare nutriënten nodig. Deze nutriënten worden vooral gebruikt voor celopbouw en metabolische processen. Bij nutriënten denken we doorgaans aan stikstof (N) en fosfor (P). Deze stoffen komen in de bodem in vele vormen voor. Makkelijk opneembare nutriënten zijn bijvoorbeeld nitraat (NO_3^-), ammonium (NH_4^+) en de fosforverbinding ortho-fosfaat (PO_4^{3-}). Deze nutriënten noemen we de macronutriënten.

De benodigde hoeveelheid macronutriënten is gerelateerd aan de concentratie van de verontreiniging, die als koolstofbron fungeert. Vuistregels variëren van een C:N:P-verhouding van 40:5:1 tot

250:10:5 op gewichtsbasis. Bij de natuurlijke afbraak van verontreinigingen met hoge concentraties is de hoeveelheid macronutriënten vaak limiterend.

Naast macronutriënten zijn ook micronutriënten (sporenelementen en vitaminen) nodig. Micronutriënten komen over het algemeen in voldoende mate voor. Stagnatie van natuurlijke afbraak door een gebrek aan micronutriënten is onwaarschijnlijk.

Toxische verbindingen

Sommige verontreinigingen kunnen de natuurlijke afbraakprocessen remmen. Een remming van de afbraak(snelheid) kan optreden door onder andere hoge concentraties verontreiniging of de aanwezigheid van bijvoorbeeld zware metalen.

Zuurgraad

De meest optimale pH voor bacteriegroei ligt tussen 5,5 en 7,5.

De grenzen voor groei liggen voor de meeste bacteriën tussen pH 4 en pH 8.

Temperatuur

De temperatuur speelt een belangrijke rol bij de afbraaksnelheid. De optimum temperatuur voor bacteriegroei ligt tussen 20 °C en 30 °C. De temperatuur in de Nederlandse bodem ligt gemiddeld op 10 °C à 13 °C, zodat de afbraaksnelheid onder het optimum ligt. Bij natuurlijke afbraak is de temperatuur in de bodem een vast gegeven. Alleen in specifieke gevallen is de temperatuur variabel en kan dit de natuurlijke afbraak beïnvloeden, bijvoorbeeld bij koude-warmte opslagsystemen in de bodem.

2.2.2 Specifieke factoren voor natuurlijke afbraak

Redoxcondities

Voor de natuurlijke afbraak van verontreinigingen kan de beschikbaarheid van een bepaalde elektronenacceptor of juist de afwezigheid van bepaalde elektronenacceptoren een specifieke voorwaarde zijn. Dit is met name voor minerale olie en hoger gechloroerde verbindin-

gen het geval. Aromaten kunnen met verschillende elektronen-acceptoren worden afgebroken. In paragraaf 2.3 wordt hier nader op ingegaan.

Micro-organismen

Specifieke bacteriën voor afbraak van minerale olie komen van nature wijd verspreid voor in de bodem. Ook de specifieke bacteriën voor de afbraak van toluen, ethylbenzeen en xylenen komen van nature voor in de bodem. Limitatie van natuurlijke afbraak van minerale olie en deze aromaten door de afwezigheid van geschikte bacteriën is daarom onwaarschijnlijk. Voor anaërobe afbraak van benzeen kan de afwezigheid van geschikte bacteriën wel een reden zijn voor het niet optreden van natuurlijke afbraak.

Micro-organismen die gechloreerde ethenen volledig kunnen afbreken komen minder verspreid voor dan micro-organismen die minerale olie en BTEX kunnen afbreken. Tot op heden is er slechts één groep van micro-organismen geïdentificeerd die in staat is om gechloreerde ethenen volledig af te breken tot etheen en/of ethaan. Deze groep van micro-organismen wordt *Dehalococcoides spp.* genoemd. In bodempakketten waar van nature gunstige omstandigheden voor reductieve dechlorering overheersen (zoals klei- en veenlagen zonder nitraat of sulfaat en met veel organisch materiaal) hebben deze organismen zich vaak in de loop van de tijd in de verontreinigde zone ontwikkeld en is het al aanwezig. Op locaties met matig gereduceerde condities, gekenmerkt door de aanwezigheid van nitraat en sulfaat, zijn deze micro-organismen vaak afwezig.

2.3 Natuurlijke afbraakprocessen

2.3.1 Natuurlijke afbraak van minerale olie

Vooralsnog blijkt minerale olie, en dan met name de alkanenfractie, alleen onder zuurstofrijke condities (aëroob) te worden afgebroken. In aanwezigheid van zuurstof en nutriënten (stikstof en fosfor) treedt een relatief snelle omzetting van minerale oliecomponenten op tot koolstofdioxide en water. De minerale oliecomponenten worden door bacteriën gebruikt als elektronendonator, zuurstof dient als elektronenacceptor.



Figuur 5: *Dehalococcoides ethenogenes*, een van de micro-organismen uit de groep 'Dehalococcoides spp.'

Anaërobe afbraak van alkanen is tot op heden niet of nauwelijks aangetoond. Dit betekent dat onder zuurstofloze condities waarschijnlijk geen significante afbraak van minerale olie zal plaatsvinden. In Nederland is natuurlijke afbraak van minerale olie kansarm, omdat er vaak anaërobe omstandigheden heersen of te weinig zuurstof wordt aangevoerd om de aanwezige hoeveelheid minerale olie af te breken.

Bepaalde componenten in minerale olie, zoals aromatische koolwaterstoffen (benzeen, toluen, ethylbenzeen en xylenen, BTEX) en lichtere PAK (naftaleen) kunnen wel anaëroob worden afgebroken. Dit is in de volgende paragraaf toegelicht.

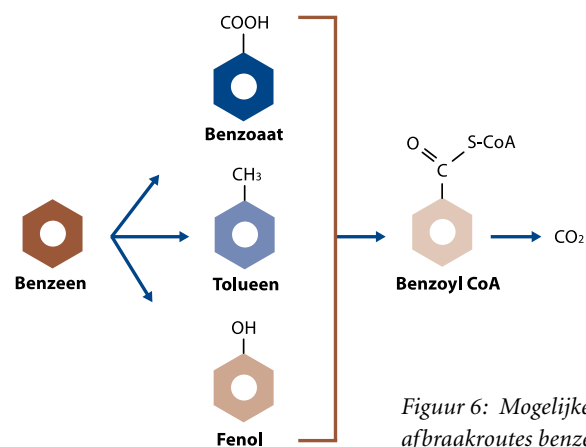
2.3.2 Natuurlijke afbraak van aromaten

BTEX componenten en naftaleen (samengevat als BTEXN) kunnen in aanwezigheid van zuurstof (aërobe omstandigheden) en onder verschillende anaërobe condities (nitraatreducerend, ijzerreducerend, sulfaatreducerend en methanogeen) worden afgebroken tot koolstofdioxide en water. De BTEXN componenten worden hierbij als kool-

stofbron (elektronendonor) gebruikt en de elektronen die vrijkomen worden overgedragen op de elektronenacceptor. In principe is de afwezigheid van een elektronenacceptor daarom nooit een limiterende factor voor het optreden van natuurlijke afbraak. Echter, onder methanogene omstandigheden verloopt de afbraak van BTEXN over het algemeen langzamer dan onder minder gereduceerde condities. De afbraak van benzeen en naftaleen kan onder anaërobe condities wel problematisch zijn. Tot in de jaren negentig werd zelfs aangenomen dat benzeen en naftaleen onder anaërobe condities niet afbreekbaar waren. Echter, recentelijk is aangetoond dat benzeen en naftaleen met nitraat, ijzer(III) en sulfaat als elektronenacceptor kan worden afgebroken. Onder methanogene omstandigheden kan de afbraak van benzeen en naftaleen ook plaatsvinden, maar afbraak onder methanogene condities verloopt langzamer dan anaërobe afbraak met nitraat, ijzer(III) of sulfaat.

Te lage afbraaksnelheden of het niet optreden van natuurlijke afbraak van benzeen en/of naftaleen kunnen redenen zijn waarom natuurlijke afbraak niet geschikt is voor een locatie met een aromatenverontreiniging.

De verschillende afbraakroutes voor benzeen onder anaërobe omstandigheden zijn weergegeven in figuur 6.



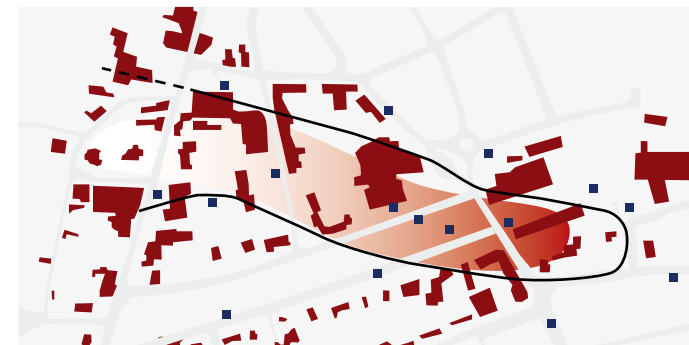
Figuur 6: Mogelijke anaërobe afbraakroutes benzeen.

Omdat BTEXN als elektronendonor wordt gebruikt bij natuurlijke afbraak worden elektronenacceptoren verbruikt en ontstaan sterker gereduceerde condities. Door aanvoer van sulfaat en nitraat als elektronenacceptoren via het instromend grondwater vindt er snelle afbraak plaats aan de randen van de verontreiniging. Echter, in de kern is geen nieuwe aanvoer van sulfaat en nitraat, waardoor de afbraak daar langzamer verloopt. Figuur 7 geeft een typische weergave van de redoxcondities onder dergelijke omstandigheden.

Nitraat in grondwater



BTEX in grondwater



Figuur 7: Verbruik van nitraat door afbraak van BTEX en het ontstaan van sterker gereduceerde condities in de kern.

2.3.3 Natuurlijke afbraak van gechloreerde verbindingen

Gechloreerde verbindingen omvatten onder andere de stofgroepen gechloreerde ethenen, ethanen, methanen, benzenen en PCB's (polychloorbiphenylen). De meest voorkomende bodemverontreinigingen met gechloreerde verbindingen zijn tetrachlooretheen (PER), trichlooretheen (TRI) en trichloorethaan (1,1,1-TCA of 1,1,2-TCA). In het navolgende wordt met name ingegaan op de afbraakroutes van deze stoffen en de tussen- en eindproducten die hierbij kunnen ontstaan. Voor meer informatie over de afbraak van andere gechloreerde verbindingen wordt verwezen naar van Agteren et al., 1998.

Voor de afbraak van gechloreerde ethenen en ethanen zijn verschillende afbraakroutes bekend. Welke afbraakroute optreedt is sterk afhankelijk van het aantal chlooratomen dat de stof bevat en de redoxcondities in de bodem.

Aërobe afbraak

In het algemeen geldt dat verbindingen met veel chlooratomen niet aëroob worden afgebroken. Zo is afbraak van PER of TCA met zuurstof niet mogelijk. Lager gechloreerde verbindingen zoals TRI, 1,2-dichloorethaan (1,2-DCA), *cis*-dichlooretheen (*cis*-DCE), vinylchloride (VC), 1,1-dichloorethaan (1,1-DCA), chloorethaan (CA), dichloormethaan (DCM) en chloormethaan (CM) kunnen onder aërobe omstandigheden wel worden afgebroken. Daarbij zijn twee mogelijke processen te onderscheiden, namelijk oxidatieve afbraak en co-metabolische afbraak.

Bij **oxidatieve afbraak** fungeert de verontreiniging als voedingsstof (elektronendonator) voor de bacteriën, waarbij zuurstof als elektronenacceptor optreedt. Afbraakproducten van oxidatieve afbraak van VOCl zijn koolstofdioxide, water en chloride.

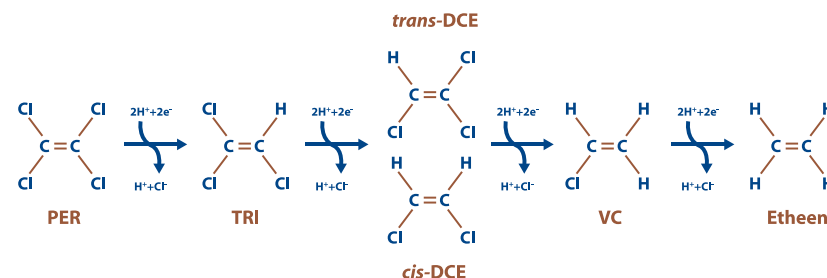
Co-metabolische afbraak wil zeggen dat de betreffende verontreiniging alleen niet voldoende is voor activiteit van een organisme, maar dat een aanvullende component (het co-substraat) nodig is om afbraak te genereren. Zo kan TRI aëroob alleen worden afgebroken in de aanwezigheid van bijvoorbeeld toluen of fenol als co-substraat. Er worden

dan enzymen aangemaakt die - toevalligerwijze - ook TRI kunnen aanpakken en TRI omzetten tot koolstofdioxide, water en chloride.

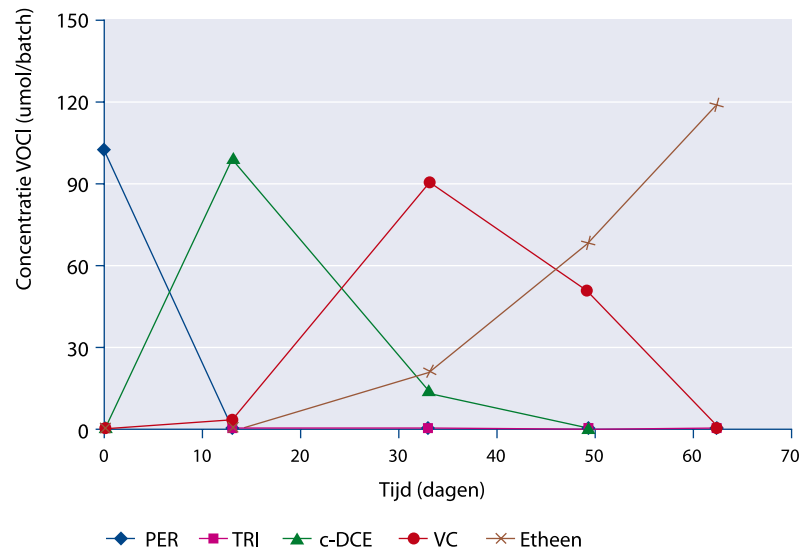
Voor natuurlijke afbraak door co-metabolische afbraakprocessen geldt dat een unieke combinatie van factoren noodzakelijk is. Aangezien deze combinatie in praktijk hoogst uitzonderlijk zal zijn, is co-metabolisme van nature nagenoeg niet relevant.

Anaërobe afbraak

Afbraak van gechloreerde verbindingen waarbij de verontreiniging als elektronenacceptor fungeert (en dus niet zoals bij de meeste verontreinigingen als elektronendonator) is onder anaërobe omstandigheden het belangrijkste afbraakproces. Dit proces wordt reductieve dechlorering genoemd. Bij **reductieve dechlorering** van PER en TRI wordt stapsgewijs een chlooratoom afgesplitst en ontstaan lager gechloreerde ethenen, zoals DCE (met name *cis*-DCE) en VC. Bij afbraak van TCA ontstaat achtereenvolgens DCA en monochloorethaan (CA). Onder gunstige condities wordt uiteindelijke volledige dechlorering bereikt met als onschadelijke eindproducten etheen en/of ethaan (figuren 8 en 9).



Figuur 8: Anaërobe afbraak van VOCl (gechloreerde koolwaterstoffen).



Figuur 9: Grafische weergave van anaërobe VOCl afbraak via reductieve dechlorering in een afbraaktest.

Voor natuurlijke afbraak van gechloreerde verbindingen via reductieve dechlorering is een elektronendonor vereist. Organische stoffen in de bodem zijn hiervoor geschikt. De hoeveelheid aanwezige elektronendonor wordt vastgesteld door middel van Total Organic Carbon (TOC) en/of Dissolved Organic Carbon (DOC) metingen.

Voor volledige reductieve dechlorering dient niet alleen rekening gehouden te worden met of er genoeg elektronendonor aanwezig is, maar ook of de kwaliteit van de elektronendonor voldoende is. Het aanwezige TOC dient makkelijk afgebroken te kunnen worden door de micro-organismen. De TOC en DOC bepalingen meten alle aanwezige organische stoffen en zeggen dus niets over het type elektronendonor dat aanwezig is en of dit gemakkelijk of moeilijk afbreekbare componenten zijn. Het is echter noodzakelijk dat er blijvend (in de tijd) organische stoffen op de locatie aanwezig zijn die als elektronendonor kunnen dienen voor de natuurlijke afbraak van

gechloreerde verbindingen en die ook voldoende zijn om de bodem voldoende gereduceerd te houden.

Onder aërobe of nitraatreducerende omstandigheden treedt nagenoeg geen reductieve dechlorering op van gechloreerde verbindingen. Onder ijzer- of sulfaatreducerende omstandigheden treedt onvolledige afbraak op. PER en TRI worden dan afgebroken tot *cis*-DCE, TCA wordt afgebroken tot DCA. Volledige afbraak tot etheen en/of ethaan treedt alleen op onder sterk gereduceerde omstandigheden. Deze omstandigheden worden gekenmerkt door de afwezigheid van zuurstof en nitraat, lage concentraties sulfaat (minder dan 20 mg/l) en hoge concentraties methaan (meer dan 1 mg/l) in het grondwater.

Een andere anaërobe afbraakroute voor de gechloreerde ethenen is **oxidatieve anaërobe afbraak**. Alleen voor *cis*-DCE en VC zijn aanwijzingen gevonden voor afbraak middels oxidatieve anaërobe afbraak. Hierbij wordt de verontreiniging als elektronendonor gebruikt en wordt de verontreiniging met behulp van een elektronen-acceptor (maar geen zuurstof) omgezet tot koolstofdioxide. Het exacte mechanisme is nog niet ontrafeld, op dit moment (2007) wordt het SKB onderzoek 'nieuwe processen achterNA' uitgevoerd dat aandacht besteedt aan dit proces.

Natuurlijke afbraak van puur product

Bacteriën hebben een waterige omgeving nodig om te kunnen functioneren. Door de opname van opgeloste voedingsstoffen kan het organisme energie produceren die van belang is voor het instandhouden van de biologische processen. Daarnaast worden de koolstofhoudende verbindingen gebruikt voor de aanmaak en groei van cellen.

In puur product treedt geen afbraak op aangezien micro-organismen alleen opgeloste verontreinigingen kunnen opnemen en afbreken. De verontreiniging moet dus eerst in oplossing gaan, voordat er sprake kan zijn van natuurlijke afbraak. Het is overigens wel mogelijk dat afbraakreacties optreden bij hoge concentraties nabij de puur product zone en dat biologische processen het in oplossing gaan van puur product stimuleren.

2.3.4 Resumé

Zoals uit het voorgaande blijkt staat een willekeurige combinatie van elektronenacceptor en elektronendonor niet per definitie garant voor natuurlijke afbraak. Voor de meest voorkomende organische verontreinigingen is in onderstaande tabel kwalitatief samengevat of afbraak mogelijk is.

Tabel 3

Overzicht afbraakmogelijkheden veel voorkomende organische verontreinigingen

Verontreiniging	Aëroob	Nitraat-reducerend	Ijzer-reducerend	Sulfaat-reducerend	Methanogeen
PER, TRI ¹	-	-	+/-	+/-	+
Cis-DCE, VC	++	-	+/- ²	+/- ²	+
TCA	-	-	+/-	+/-	+
DCA, CA	++	-	+/- ²	+/- ²	+
Minerale olie	++	-	-	-	-
BTEX	++	+	+	+	+/-

¹ TRI kan cometaabolisch wel onder aërobe condities worden afgebroken

² De praktijkrelevantie van anaërobe oxidatie is nog niet overtuigend bewezen of gevalideerd

- Geen afbraak

+/- Langzame of onvolledige afbraak

+ Afbraak mogelijk

++ Snelle afbraak

2.4 Snelheid van natuurlijke afbraak

Een belangrijk onderdeel bij natuurlijke afbraak is de snelheid waarmee verontreinigingen worden afgebroken. De snelheid is afhankelijk van de condities waaronder de afbraak optreedt. Onder ongunstige condities kan de afbraaksnelheid zo laag zijn dat risico's voor kwetsbare objecten zoals drinkwaterwinning of oppervlaktewater niet voorkomen kunnen worden. Voor het bepalen van de afbraaksnelheid is een aantal meetmethoden ontwikkeld, die een goede indicatie

geven van de daadwerkelijke afbraaksnelheid. In de praktijk blijft het echter lastig een goede vertaalslag te maken. De metingen zijn nader toegelicht in paragraaf 3.1.1.

De afbraaksnelheid kan met behulp van de Michaelis-Menten vergelijking worden beschreven. De achterliggende theorie wordt hieronder behandeld:

$$v = v_{\max} \times [C / (K_m + C)]$$

v actuele afbraaksnelheid (mg/l/d)

v_{max} maximale afbraaksnelheid (mg/l/d)

C concentratie van verontreiniging of groeisubstraat (mg/l)

K_m concentratie waarbij de afbraaksnelheid gelijk is aan de helft van de maximale afbraaksnelheid (mg/l)

Bij hoge concentraties is **K_m** relatief klein ten opzichte van **C**.

Hierdoor kan de vergelijking worden benaderd door deze als volgt te vereenvoudigen.

$$v = v_{\max} \times [C/C]. \text{ Aangezien } [C/C]=1, \text{ geldt } v = v_{\max}$$

De afbraaksnelheid is bij benadering gelijk aan de maximale afbraaksnelheid. Dit is de zogeheten nulde-orde reactiekinetiek.

Bij lage concentraties is **K_m** relatief groot ten opzichte van **C**.

Hierdoor kan de vergelijking worden benaderd door deze als volgt te vereenvoudigen.

$$v = v_{\max} \times [C/K_m] = C \times [v_{\max}/K_m]$$

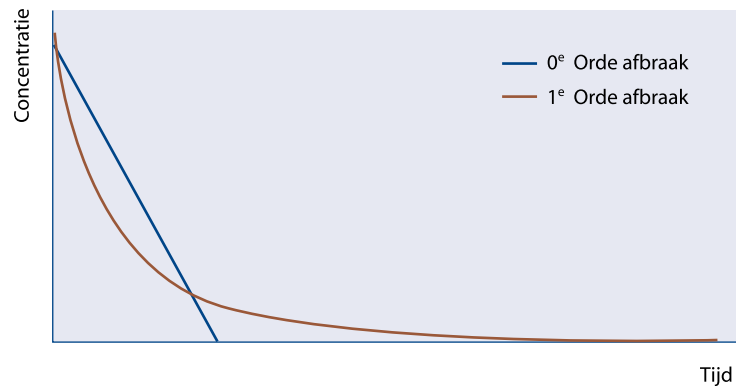
Aangezien $[v_{\max}/K_m]$ een constante factor is, blijkt dat er bij lage concentraties een lineair verband bestaat tussen de concentratie en afbraaksnelheid. Er is sprake van een eerste-orde reactiekinetiek. De constante factor $[v_{\max}/K_m]$ wordt ook de eerste-orde afbraakconstante genoemd en gesymboliseerd met een kleine letter **k** (**d⁻¹**).

$$v = C \times k$$

In de eerste-orde reactiekinetiek wordt de afbraaksnelheid vaak uitgedrukt via de halfwaardetijd ($t_{1/2}$). De halfwaardetijd kan worden bepaald aan de hand van de afbraakconstante.

$$t_{1/2} = \ln(2)/k \quad \text{en} \quad k = \ln(2)/t_{1/2}$$

Derhalve geldt: $v = C \times \ln(2)/t_{1/2}$



Figuur 10: Concentratieverloop bij nulde orde en eerste orde afbraak.

Bij anaërobe afbraakprocessen is de eerste orde afbraakkinetiek een reële aanname. Aërobe afbraakprocessen verlopen, zeker wanneer het om hogere concentraties gaat (bijvoorbeeld bij minerale olieverontreinigingen), via nulde-orde afbraakkinetiek.

Om een globale indruk te geven zijn in onderstaande tabellen voor verschillende verontreinigingen de afbraakconstanten (k in d^{-1}) onder verschillende redoxcondities weergegeven.

Deze afbraakconstanten zijn gebaseerd op laboratoriumtesten en praktijkgegevens (Suarez en Rifai, 1999) en dienen als indicatief te worden beschouwd. Hierbij geldt dat een grotere afbraakconstante (in d^{-1}) een hogere afbraaksnelheid betekent.

Tabel 4

Afbraakconstanten voor de afbraak van BTEX (d^{-1})

Verontreiniging	O ₂	NO ₃ ⁻	Fe ³⁺	SO ₄ ²⁻	CO ₂
Benzeen	0,335	0,008	0,009	0,008	0,010*
Tolueen	0,262	0,459	0,012	0,062	0,037
Ethylbenzeen	0,126	0,270	0,003	0,002	0,010*
Xylenen	0,163	0,089	0,010	0,081	0,019

* De juistheid van deze literatuurwaarden wordt betwijfeld, aangezien de afbraak van benzeen en ethylbenzeen onder methanogene condities traag verloopt.

Tabel 5

Afbraakconstanten voor de afbraak van VOCl (d^{-1})

Verontreiniging	O ₂	Cometabolisch	Reductieve dechlorering
PER	-	-	0,010
TRI	-	0,948	0,003
cis-DCE	onbekend	0,885	0,002
VC	0,087	1,73	0,003
TCA	-	0,013	0,029
DCA	onbekend	0,005	0,003

2.5 Natuurlijke afbraak in de praktijk

Het grondwater in Nederland is overwegend zuurstofloos, waardoor aërobe afbraakprocessen in de verzadigde zone niet of nauwelijks van nature optreden. Dit betekent bijvoorbeeld dat de kans op natuurlijke afbraak van (rest)verontreiniging met minerale olie of hogere PAK zeer klein is.

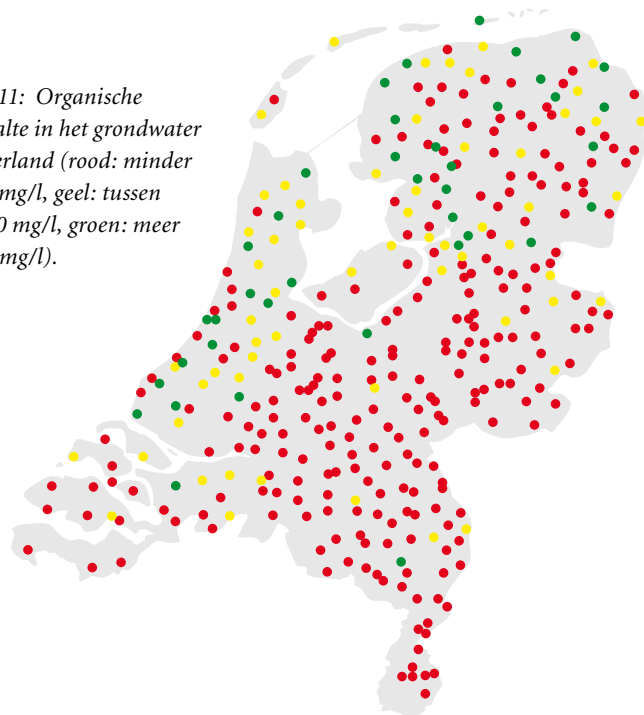
In het westen en het noordoosten van Nederland zijn gebieden aanwezig waar in het grondwater veel organisch materiaal aanwezig is. Dit

organisch materiaal is van nature aanwezig in de klei en veenlagen. De grote hoeveelheid organisch materiaal veroorzaakt een sterk anaëroob (sulfaatreducerend tot methanogeen) milieu. Tegelijkertijd gebruiken de micro-organismen de organische stof als elektronendonator, wat gunstig is voor afbraak van gechlloreerde verbindingen. In deze gebieden is de potentie voor natuurlijke afbraak van BTEX juist wat lager.

De zandgronden in het zuiden en oosten van Nederland worden gekarakteriseerd door de aanwezigheid van nitraat en sulfaat en lage concentraties aan natuurlijke organische stoffen in het grondwater. Hierdoor verloopt de natuurlijke afbraak van gechlloreerde verbindingen minder goed, maar is de afbraakpotentie voor BTEX juist hoger.

Voor de praktijktoepassing van natuurlijke afbraak in Nederland is met name de anaërobe afbraak van aromaten (BTEX) en gechlloreerde verbindingen van groot belang.

Figuur 11: Organische stofgehalte in het grondwater in Nederland (rood: minder dan 10 mg/l, geel: tussen 10 en 20 mg/l, groen: meer dan 20 mg/l).



2.6 Kenmerken van natuurlijke afbraak

Natuurlijke afbraak is een volwaardige saneringsvariant voor diverse organische verbindingen. Onder de juiste condities kunnen verontreinigingen worden afgebroken tot onschadelijke eindproducten. Voordat natuurlijke afbraak als saneringsvariant wordt ingezet is het belangrijk dat er voldoende onderzoek is uitgevoerd naar de condities om de haalbaarheid te beoordelen.

Is natuurlijke afbraak haalbaar, dan biedt een sanering op basis van natuurlijke afbraak vele voordelen ten opzichte van andere saneringsvarianten. Deze voordelen komen vooral tot uitdrukking in de lagere saneringskosten geringere overlast en de lagere belasting van andere milieucompartimenten. Aan de andere kant moet wel rekening worden gehouden met een lange saneringsduur, een mogelijk tijdelijk toenemende verontreinigingspluim en gebruiksbeperkingen.

De kosten van het vooronderzoek naar het daadwerkelijk optreden van natuurlijke afbraak, inclusief kosten voor de veldkarakterisatie, potentiebepaling, begeleiding en overleg, worden geraamd op € 20.000 tot € 75.000. De werkelijke kosten zijn afhankelijk van de complexiteit van het geval, de omvang en diepte van de verontreiniging en de aanwezigheid van bestaande en bruikbare peilbuizen. Met name bij diepe verontreinigingen kunnen de kosten hoger zijn door de benodigde boorwerkzaamheden.

Gezien de looptijd van natuurlijke afbraak als saneringsvariant worden de kosten ervan gekapitaliseerd weergegeven. Als uitgegaan wordt van monitoring gedurende tien tot dertig jaar, worden de gekapitaliseerde kosten geraamd op € 100.000 tot € 450.000, opnieuw afhankelijk van de omvang en complexiteit van het geval. Daarnaast worden de kosten bepaald door de gehanteerde parameterset en de mogelijkheden tot extensivering van de monitoring.

2.7 Natuurlijke afbraak in combinatie met andere saneringstechnieken

Wanneer een verontreiniging in het grondwater terecht komt, wordt een pluim gevormd die zich verder ontwikkelt in een aantal fasen. In het begin breidt de pluim zich sterk uit, gevolgd door een continu uitbreidende, stabiele of afnemende fase. In deze laatste twee fasen wordt de flux vanuit de bron gecompenseerd door natuurlijke afbraakprocessen.

In de bron zijn de omstandigheden voor natuurlijke afbraak vaak ongunstig. Er is in de bron vaak sprake van een ongunstige balans van elektronendonoren en -acceptoren door de aanwezigheid van een grote verontreinigingsvracht. Daarom wordt natuurlijke afbraak in de pluim vaak gecombineerd met een bronaanpak, zodat er geen nalevering meer plaats kan vinden vanuit de bron.

Bij het toepassen van een bronsanering moet worden opgelet dat de bronaanpak geen negatief effect heeft op de natuurlijke afbraak in de pluim of van de restverontreiniging. Het aanvullen van een ontgraving met sulfaatrijk zeezand zou bijvoorbeeld de afbraak van BTEX kunnen stimuleren, maar de afbraak van VOCl juist kunnen afremmen.

Veel voorkomende (in-situ) technieken die als bronsanering in combinatie met natuurlijke afbraak worden toegepast zijn ontgraven, pump & treat, in-situ chemische oxidatie, elektroreclamatie of in situ gestimuleerde biologische afbraak. Voor meer informatie over enkele van deze actieve saneringstechnieken wordt verwezen naar de SKB-cahiers 'Olie', 'VOCl', 'In-situ gestimuleerde biologische afbraak' en 'ISCO'.

2.8 Natuurlijke afbraak in een gebiedsgerichte aanpak

De haalbaarheid van een gebiedsgerichte aanpak, waarbij verspreiding van verontreinigingen buiten een vooraf afgebakend gebied onacceptabel is, valt of staat met de natuurlijke afbraakcapaciteit in de bodem. Zonder natuurlijke afbraak blijft een verontreiniging zich verspreiden en moet er met actieve saneringsmaatregelen worden ingegrepen. Daar tegenover staat dat als de bodem zelfs maar een geringe afbraakcapaciteit bezit dit al voldoende is om op termijn een pluim te krijgen die zich niet verder verspreidt.

Afhankelijk van de gebiedsafbakening kan het noodzakelijk zijn om bronzones met verontreiniging aan te pakken. De noodzaak hiertoe is wederom afhankelijk van de capaciteit in watervoerende lagen om uitlopende verontreiniging af te breken. Zolang de instroom van verontreiniging naar watervoerende lagen kleiner is dan de afbraak die van nature voorkomt zal er op termijn een stationaire pluim ontstaan. Is de instroom groter, dan zijn er twee opties: het onderscheppen van de verspreidende verontreiniging door actieve maatregelen of het saneren van de bronzone.

Dit inzicht in afbraakcapaciteit vormt onderdeel van een gebiedsgerichte aanpak zoals die wordt gevolgd door onder andere Havenbedrijf Rotterdam. In het Rotterdamse havengebied komen verontreinigingen van allerlei verschillende (chemische) bedrijven veelvuldig voor in de slecht doorlatende, heterogene deklaag. Als gevolg van voorkeursstroming kan verontreiniging versneld in watervoerende lagen terecht komen. Indien het watervoerende pakket ook maar enige afbraakcapaciteit bezit, dan kan dit al voldoende zijn om op grotere afstand risico's te voorkomen. Daarom wordt in Rotterdam ook het optreden van zeer langzame processen onderzocht. Dit voorbeeld (zie ook hoofdstuk 6) illustreert waarom het van belang is om in het kader van een gebiedsgerichte aanpak inzicht te krijgen in de afbraakcapaciteit van de bodem.

Voor meer informatie over een gebiedsgerichte aanpak wordt verwezen naar het SKB-cahier 'Gebiedsgericht grondwaterbeheer'.

Beoordeling en haalbaarheid van natuurlijke afbraak

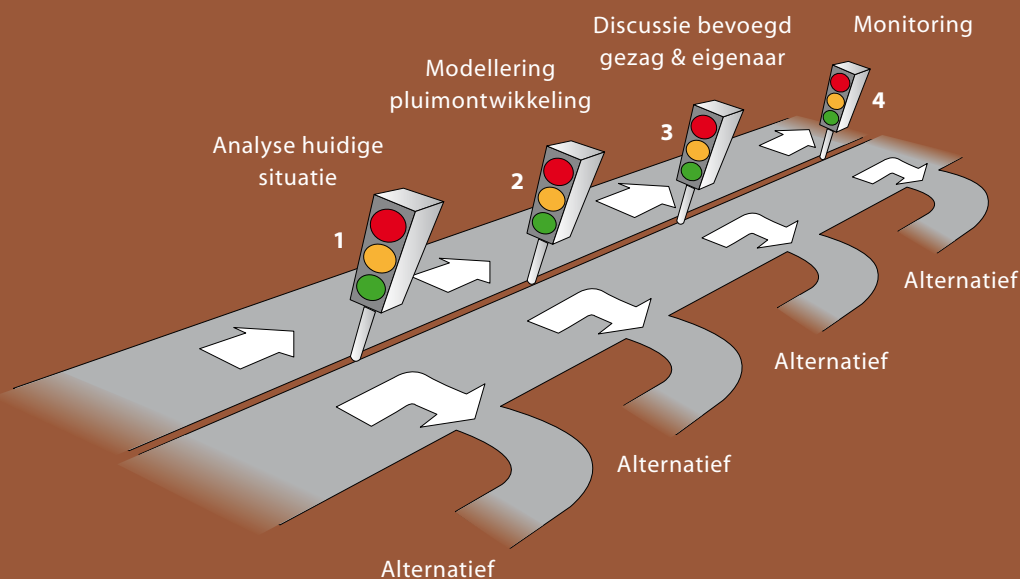
3.1 Natuurlijke afbraak als saneringsmaatregel

3.1.1 Vaststellen van het natuurlijk afbraakpotentieel

Om de haalbaarheid van natuurlijke afbraak te evalueren is een betrouwbare afwegingssystematiek onmisbaar. Er zijn verschillende protocollen en richtlijnen uitgebracht waarmee beoordeeld kan worden of natuurlijke afbraak een geschikte saneringsvariant is voor een specifieke verontreinigde locatie.

In Nederland is hiervoor het beslissingsondersteunend systeem voor natuurlijke afbraak (BOS-NA) ontworpen, waarbij op systematische wijze de mogelijkheden voor natuurlijke afbraak als saneringsvariant worden bepaald. Het BOS-NA wordt schematisch voorgesteld als een weg met vier verkeerslichten (figuur 12). Elk van deze verkeerslichten komt overeen met een bepaalde activiteit die uitgevoerd moet worden om verder te gaan met natuurlijke afbraak als saneringsvariant. Pas wanneer alle fasen (verkeerslichten) zijn doorlopen kan worden overgegaan op de implementatie van natuurlijke afbraak. Wanneer een verkeerslicht op rood blijft, dient een alternatieve saneringsvariant te worden overwogen.

Ondanks de grote variëteit van protocollen en richtlijnen zijn de basisprincipes gelijk. Ongeacht de systematiek die gekozen wordt geldt dat in voldoende mate moet worden aangetoond dat natuurlijke afbraak nu en in de toekomst optreedt. Dit gebeurt op basis van zogenaamde bewijslijnen (ook bekend onder de Engelse term 'Lines of evidence').



Figuur 12: BOS-NA

Interview met adviseur

Niek Knaap, unitmanager Cauberg-Huygen raadgevende ingenieurs bv.

In de jaren negentig heeft natuurlijke afbraak als saneringsvariant een valse start gemaakt. Het werd in de media gepresenteerd als een wondermiddel om de bodem schoon te krijgen. In veel situaties werd zonder goede onderbouwing natuurlijke afbraak aangemerkt als saneringsvariant vanwege de grote kostenbesparingen ten opzichte van de conventionele saneringsmethoden. Er werd te makkelijk gekozen voor natuurlijke afbraak als saneringsoplossing. Men kwam van de koude kermis thuis toen bleek dat natuurlijke afbraak toch niet in alle gevallen werkte.

Tegenwoordig wordt natuurlijke afbraak vaak geassocieerd als een saneringsoplossing met veel onzekerheden en een grote faalkans. Hierdoor zijn partijen niet snel bereid om voor deze saneringsoplossing te kiezen. Alleen in die gevallen waar het technisch en economisch niet haalbaar is om een andere saneringsoplossing te kiezen, wordt natuurlijke afbraak toegepast met de verwachting dat er uiteindelijk een stabiele eindsituatie ontstaat. Dit is vooral het geval bij grote pluimen met mobiele verontreinigingen die lastig te bereiken zijn of zich diep in de ondergrond bevinden. In de dagelijkse praktijk maken we weinig saneringen met natuurlijke afbraak mee.

De kennis om de onzekerheden rond natuurlijke afbraak in de voorbereidende fase te minimaliseren wordt niet of nauwelijks toegepast. Bij het voorspellen van verspreidingsgedrag maken we gebruik van geohydrologische modelleringen en verificatiemetingen in het veld. Ook kijken we naar de redoxcondities. Isotopenanalyses, afbraaktesten en analyses naar het voorkomen van bacteriën zijn voor ons minder gangbaar. Het lijkt ons nuttig deze te gebruiken, de kennis is alleen nog teveel gecentraliseerd bij onderzoeksinstituten.

De informatie waarmee de haalbaarheid van natuurlijke afbraak wordt beoordeeld bestaat uit drie bewijslijnen:

- aantoonbare afname van de verontreiniging en ontstaan van afbraakproducten in het veld;
- geochemische en biochemische indicatoren die duiden op het optreden van natuurlijke afbraakprocessen;
- aantonen van microbiologische activiteit.

De derde bewijslijn wordt meestal als additioneel beschouwd in complexe situaties of om de bandbreedte van onzekerheid te verkleinen. In sommige gevallen kan de derde bewijslijn doorslaggevend zijn voor de uiteindelijke beoordeling van natuurlijke afbraak.

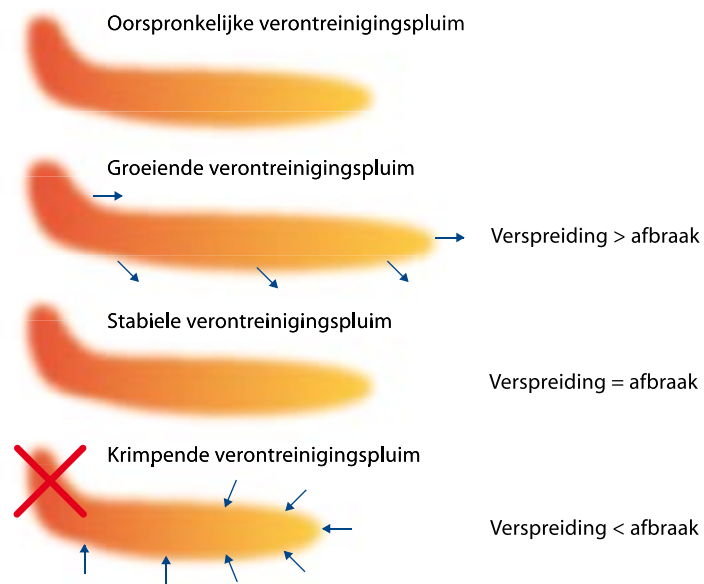
Eerste bewijslijn

Op basis van metingen in grondwater en bodem wordt bekeken of er sprake is van een afnemende concentratietrend van de verontreiniging en het ontstaan van tussenproducten of eindproducten van afbraak. Dit is het meest directe bewijs voor natuurlijke afbraak.

Trendanalyse

De trendanalyse kan worden uitgevoerd op twee verschillende detailniveaus:

- het interpreteren van de resultaten van een meerjarige meetreeks van individuele grondwatermonsternamenpunten. Een goed hulpmiddel hierbij is de Mann-Kendall statistische test (Gilbert 1987);
- het vaststellen van de pluimontwikkeling, waarbij verschillende categorieën worden onderscheiden: uitbreidend, stabiel en afnemend (figuur 13). Uitbreidende pluimen treden op wanneer natuurlijke afbraak niet of onvoldoende optreedt om de nalevering vanuit de bronzone te compenseren. Stabiele pluimen ontstaan wanneer de nalevering in evenwicht is of komt met natuurlijke afbraak. Afnemende pluimen zijn waarschijnlijk wanneer de bronzone wordt gesaneerd en natuurlijke afbraak zorgt voor een reductie van concentraties in en omvang van de pluim.



Figuur 13: Pluimontwikkeling.

Wanneer de bron wordt gesaneerd is het ook mogelijk dat de pluim als het ware 'loslaat' van de gesaneerde bronzone en zich verder gaat verspreiden. Dit hoeft geen bezwaar te zijn en kan ook leiden tot een stabiele eindsituatie, mits de omvang en vracht van de verontreiniging afneemt en de loslatende pluim geen kwetsbare objecten bereikt voordat de verontreiniging is afgebroken.

Afbraakproducten

Bij natuurlijke afbraak worden afbraakproducten (tussenproducten en eindproducten) gevormd. Deze tussenproducten en eindproducten zijn een bewijs voor biologische afbraak, mits ze specifiek gevormd worden door afbraak van de verontreiniging. Dit is bijvoorbeeld het geval bij de afbraak van PER en TRI naar *cis*-DCE, VC en uiteindelijk etheen.

Er zijn belangrijke uitzonderingsituaties waarin afbraakproducten geen bewijs vormen voor natuurlijke afbraak:

- veel afbraakproducten zijn niet specifiek voor de betreffende verontreiniging. Ondanks dat ze wel worden gemeten, kunnen ze niet worden gebruikt als bewijs voor afbraak van die ene verontreiniging waar het om te doen is.
- sommige afbraakproducten hebben zo'n korte levensduur dat ze verdwenen zijn voordat je ze kunt meten.
- de detectielimiet speelt soms parten. Als de oorspronkelijke verontreiniging al in lage concentraties aanwezig is, zal het afbraakproduct veelal in nóg lagere concentraties aanwezig zijn.

Het meten van afbraakproducten van BTEX is bijvoorbeeld niet altijd mogelijk, omdat er over het algemeen geen specifieke afbraakproducten ontstaan. Alleen bij hogere concentraties aan BTEX ($> 1.000 \mu\text{g/l}$) kunnen afbraakproducten (zoals fenol, alkylfenolen en benzoaten) aangetroffen worden. In deze situatie kan vaak ook een verhoging van het bicarbonaatgehalte worden gemeten ten opzichte van de achtergrondconcentratie.

Gasfabrieksterreinen

Op gasfabrieksterreinen komen naast BTEX verontreinigingen ook soms (alkyl)fenolen voor als oorspronkelijke verontreiniging. (Alkyl)fenolen zijn ook afbraakproducten van BTEX. Verhoogde concentraties aan (alkyl)fenolen op verontreinigde gasfabrieksterreinen zijn dus niet per definitie een bewijs voor natuurlijke afbraak.

De eerste bewijslijn is geen sluitend bewijs voor het optreden van natuurlijke afbraak. Veranderingen in de verontreinigingssituatie kunnen ook optreden door verdunning, vervluchtiging en sorptie. Daarom is het noodzakelijk om ook (onderdelen van) de tweede bewijslijn te volgen om natuurlijke afbraak aan te kunnen tonen.

Tweede bewijslijn

De tweede bewijslijn is gebaseerd op geochemische en biochemische metingen om de omstandigheden voor het optreden van natuurlijke afbraak in beeld te brengen. Deze metingen zijn erop gericht om inzicht te krijgen in de redoxomstandigheden en de verhouding tussen elektronendonor en elektronenacceptor. In tabel 6 is een overzicht opgenomen van relevante parameters voor BTEX en VOCl verontreinigingen.

Binnen de tweede bewijslijn wordt op basis van een brede veldanalyse (een zogeheten grondwaterkarakterisatie) aangegeven of natuurlijke afbraak van de mobiele grondwaterverontreiniging in principe mogelijk is onder de op de locatie heersende redoxcondities. In dit veldonderzoek worden veldmetingen uitgevoerd op pH, geleidbaarheid, zuurstof en redoxpotentiaal. Tevens worden grondwatermonsters genomen voor laboratoriumanalyses op macroparameters. Dit zijn parameters waarmee de redoxcondities vastgesteld kunnen worden zoals nitraat, opgelost ijzer en sulfaat. Daarnaast worden analyses uitgevoerd op de verontreinigingen, tussen- en eindproducten van afbraak en TOC of DOC (een maat voor het gehalte aan organisch materiaal in het grondwater). In sommige gevallen kan ook geanalyseerd worden op specifieke bacteriën die noodzakelijk zijn voor biologische afbraak. Met de gegevens wordt vastgesteld of natuurlijke afbraak van de mobiele verontreiniging in het verleden is opgetreden of nog steeds optreedt.



Redoxmetingen zijn niet alleen geschikt om de redoxcondities te bepalen. Redoxmetingen kunnen ook gebruikt worden als bewijs voor afbraak, doordat afbraakprocessen lokaal een redox verandering kunnen bewerkstelligen (zie ook figuur 7).

Figuur 14: Anaërobe bemonstering en on-line metingen ten behoeve van redoxmeting.

Tabel 6

Te onderzoeken parameters bij een grondwaterkarakterisatie

	BTEX	VOCl
Redoxparameters		
Zuurstof	+	+
Nitraat	+	+
IJzer	+	+
Sulfaat en sulfide	+	+
Methaan	+	+
Redoxpotentiaal	+	+
Waterstofmeting	(+)	(+)
Organisch materiaal		
DOC/TOC	-	+
Nutriënten		
Ammonium	+	+
Fosfaat	+	+
Milieuparameters		
Zuurgraad	+	+
Geleidbaarheid	+	+
Afbraakproducten		
TRI, DCE, DCA, VC, CA	-	+
etheen, ethaan	-	+
Chloride	-	(+)
Fenolen/benzoaten	(+)	-
Alkaliniteit (koolstofdioxide)	+	-
Isotopenanalyse	+	+
Bacteriën	-	+

+ Parameter relevant voor grondwaterkarakterisatie.

- Parameter niet relevant voor grondwaterkarakterisatie.

(+) Parameter kan gemeten worden maar is niet altijd nodig, van meerwaarde of mogelijk.

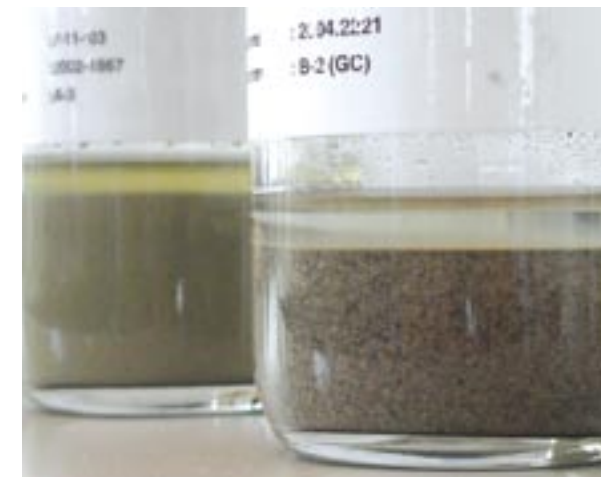
Tevens kan gebruik gemaakt worden van isotopenanalyses om afbraak van verontreinigingen aan te tonen. Hiervoor worden isotopenverhoudingen van koolstof, waterstof en/of chloride bepaald. Het principe van de isotopenanalyse is gebaseerd op een verandering in de karakteristieke isotopenverhouding van organische verontreinigingen (e.g. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -ratio, $^2\text{H}/^1\text{H}$ of $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$) door afbraak in het algemeen. Isotopenanalyses tonen dus niet alleen biologische afbraak maar ook andere (niet-biologische) afbraakprocessen aan.

De werking van isotopenanalyses is gebaseerd op het feit dat de lichte isotopen preferent worden afgebroken, waardoor de verhouding verandert. Dit proces heet fractionering. Andere processen zoals adsorptie, verdunning en vervluchtiging hebben geen significante invloed op de fractionering. Een stabiele isotopenverschuiving langs de as van de pluim (in de verspreidingsrichting) kan daarom een bewijs zijn dat er afbraak is opgetreden. In de bron is dan namelijk een andere isotopenverhouding aanwezig dan in de pluim. Het optreden van een fractionering in de tijd op een bepaald monsterpunt duidt ook op afbraak.

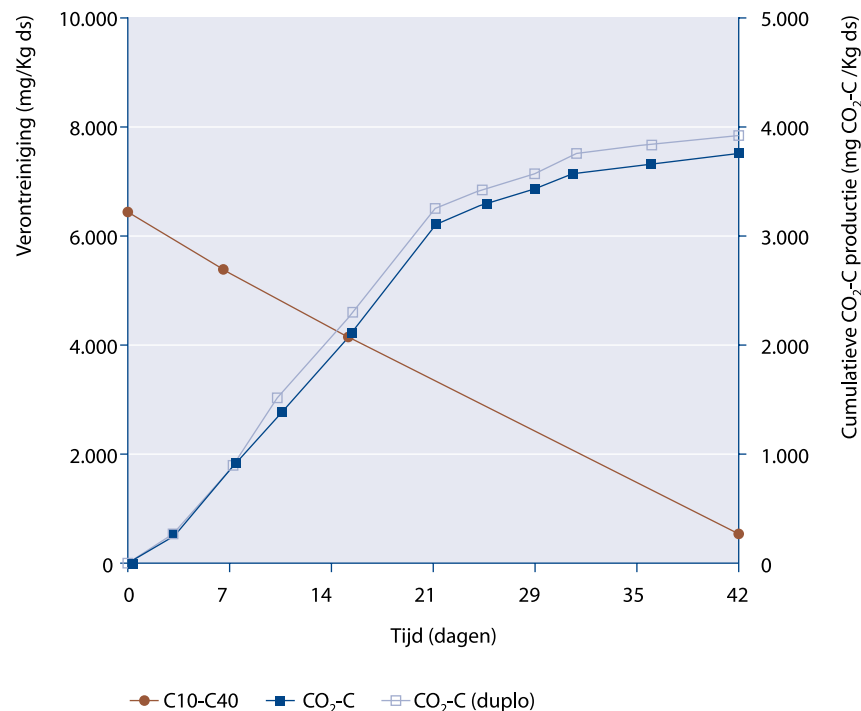
Derde bewijslijn

De derde bewijslijn is gericht op het aantonen van microbiologische activiteit en kan additioneel bewijs vormen voor biologische afbraak. In veel gevallen zijn de eerste twee bewijslijnen voldoende en is de derde niet nodig. Additioneel bewijs kan echter helpen om de eerdere observaties te bevestigen en te bewijzen dat een concentratieafname ook daadwerkelijk toe te schrijven is aan biologische afbraak. Verschillende technieken zijn momenteel beschikbaar, waarmee aangetoond kan worden dat micro-organismen die in staat zijn om de afbraak te bewerkstelligen aanwezig zijn.

Conventionele technieken omvatten bacterietellingen en afbraaktesten. Bij de bacterietellingen worden de actieve bacteriën geteld (zijn er specifiek verontreiniging afbrekende micro-organismen aanwezig?) en kan een grove indicatie verkregen worden van de afbraakpotentie. Deze tellingen worden vaak uitgevoerd middels de Colony Forming Units (CFU) of Most Probable Number (MPN) methode met de verontreiniging als substraat. Voor afbraaktesten worden grond- en grondwatermonsters van de locatie ingezet onder de van nature heersende condities en gedurende langere periode gevolgd. Concentratieveranderingen van de verontreiniging en eventuele metingen gericht op het verbruik van elektronenacceptoren of -donoren geven dan een indicatie van de afbraak en afbraaksnelheid. De condities in het laboratorium zijn erop gericht om de situatie in het veld zo goed mogelijk na te bootsen. Met afbraaktesten is te bepalen of volledige afbraak optreedt. De afbraaksnelheid uit afbraaktesten is echter niet rechtstreeks te vertalen naar de situatie in het veld.



Figuur 15: Grond- en grondwatermonsters voor het uitvoeren van een afbraaktest.



Figuur 16: Resultaten van een afbraaktest met minerale olie.

Recente ontwikkelingen in de moleculaire microbiologie hebben het mogelijk gemaakt om micro-organismen te detecteren aan de hand van intracellulaire componenten zoals DNA, RNA, proteïne en lipiden. Hiermee is het mogelijk om de aanwezigheid van specifieke micro-organismen direct aan te tonen in veldmonsters zonder kweekprocedures op het lab. Moleculaire analyses op genen die enzymen aanmaken voor afbraak van verontreinigingen leveren bewijs voor het daadwerkelijk optreden van afbraak. Voor het verifiëren van biologische afbraak is het nuttig om inzicht te hebben in de aanwezigheid van specifieke micro-organismen in de verontreinigingspluim.

Een andere methode om biologische afbraak in-situ aan te tonen is door gebruik te maken van een in-situ microkosmos, ook wel 'bacterial trap' of Bac-Trap® genaamd. Deze microkosmos bestaat uit een dragermateriaal met een hoog specifiek oppervlak en een coating van een gelabelde component (bijvoorbeeld ¹³C benzeen). De microkosmos wordt in een monitoringspeilbuis geplaatst en wordt er na een bepaalde tijd weer uitgehaald. Als afbraak van de gelabelde componenten optreedt is in dit voorbeeld ¹³C ingebouwd in het celmateriaal. Door specifieke analyses op de micro-organismen die zich aan het dragermateriaal gehecht hebben wordt bepaald of de gelabelde component ingebouwd is in het celmateriaal. Dit is een bewijs voor het optreden van in-situ biologische afbraak van de verontreiniging.

Aanwezigheid van specifieke bacteriën

In het geval van natuurlijke afbraak van gechloreerde ethenen is een duidelijke relatie gevonden tussen de aanwezigheid van *Dehalococcoides spp.* (de tot nu toe enige bekende bacteriegroep die PER volledig kan omzetten naar etheen) en de afbraakcondities. De aanwezigheid van *Dehalococcoides spp.* is daarmee een belangrijke indicator voor de aanwezigheid van capaciteit tot volledige afbraak van gechloreerde ethenen.

3.1.2 Duurzaamheid van natuurlijke afbraak

Het bepalen van de duurzaamheid van natuurlijke afbraak is van groot belang. Met duurzaam wordt bedoeld dat afbraakprocessen ook in de toekomst blijven verlopen zodat de doelstellingen (bijvoorbeeld een stabiele eindsituatie) behaald worden. De aanwezigheid van afbraakproducten is geen vanzelfsprekend bewijs dat natuurlijke afbraak nu of in de toekomst nog optreedt. Het is goed mogelijk dat afbraakproducten in het verleden zijn ontstaan, maar de condities inmiddels ongunstig zijn geworden en de afbraak is gestagneerd.

In praktijk blijkt dat onzekerheid bij natuurlijke afbraakvarianten de implementatie van deze mogelijkheid remt. Het niet inzichtelijk heb-

ben van de risico's maakt het voor bevoegd gezag of probleembezitters lastig om de haalbaarheid van een natuurlijke afbraakvariant goed in te schatten.

In een saneringsplan op basis van natuurlijke afbraak moeten de randvoorwaarden op een deskundige manier in kaart zijn gebracht en onderbouwd zijn met de juiste metingen. Er zijn in het verleden diverse protocollen opgesteld waarmee het natuurlijke afbraakpotentieel op een locatie in kaart kan worden gebracht. De vraag of de natuurlijke afbraak ook op langere termijn blijft verlopen wordt daarin niet of nauwelijks meegenomen. Natuurlijke afbraak is pas duurzaam als het afbraakproces voldoende lang blijft verlopen om de gestelde saneringsdoelstellingen te behalen. Om deze duurzaamheid in te kunnen schatten zijn methodieken opgesteld voor VOCl en BTEX. De methodiek voor VOCl is een uitbreiding van het BOS-NA model (zie paragraaf 3.1.1).

De duurzaamheidsmethodieken bestaan uit twee onderdelen die gezamenlijk een beeld geven van de duurzaamheid van het natuurlijke afbraakproces. Het eerste deel bestaat uit een kwantitatieve (rekenkundige) benadering, waarbij wordt bepaald of op dit moment voldaan wordt aan de randvoorwaarden voor natuurlijke afbraak. Bij VOCl wordt vastgesteld of de redoxomstandigheden gunstig zijn, of er voldoende elektronendonor van goede kwaliteit aanwezig is om de afbraak van de VOCl verontreiniging duurzaam te laten plaatsvinden en of geschikte VOCl afbrekende micro-organismen aanwezig zijn. Vervolgens wordt een toekomstverwachting opgesteld. Zo wordt voor VOCl berekend hoeveel elektronendonor minimaal aanwezig moet zijn voor het reduceren van het grondwater en het volledig afbreken van de VOCl verontreiniging, daarbij rekening houdend met de instroom van nitraat en sulfaat. Op basis van de balans tussen de benodigde en aanwezige hoeveelheid bruikbare elektronendonor wordt vastgesteld of er voldoende elektronendonor aanwezig is om uiteindelijk de gestelde saneringsdoelstellingen te kunnen behalen. Voor BTEX wordt op basis van berekeningen van de verhouding tussen elektro-acceptor en -donor in het grondwater juist gekeken of er voldoende nitraat, ijzer (II) en/of sulfaat aanwezig is of wordt aangevoerd.

Het tweede deel van de methodiek bestaat uit een attenderingslijst die de gebruiker alert maakt op technische, organisatorische en financiële aspecten die nu of in de toekomst invloed kunnen hebben op het natuurlijke afbraakproces. Een groot aantal activiteiten kan het natuurlijke afbraakproces op een locatie beïnvloeden. Zo kan door sanering van de bronzone (door bijvoorbeeld ontgraven of chemische oxidatie) ook de elektronendonor, in de vorm van een nevenverontreiniging, voor reductieve dechlorering van VOCl worden verwijderd. Of er ontstaan, bijvoorbeeld door toepassing van airsparging, minder gereduceerde omstandigheden waardoor de natuurlijke afbraak van VOCl wordt geremd. Te denken valt hierbij ook aan het uitvoeren van een grootschalige grondwateronttrekking dicht in de buurt van de locatie waar een natuurlijke afbraakvariant is gepland. Door deze onttrekking kan een verandering van stromingsrichting en -snelheid of grondwatersamenstelling optreden die van invloed kan zijn voor de natuurlijke processen op een locatie. Ook door de begrenzing van de locatie met buurpercelen die niet verontreinigd mogen raken kan natuurlijke afbraak als saneringsvariant komen te vervallen.

Deze negatieve effecten kunnen leiden tot stagnatie van het natuurlijke afbraakproces. Met de attenderingslijst kunnen de risico's en mogelijkheden van een natuurlijke afbraakvariant beter worden ingeschat.

3.2 Stabiele eindsituatie

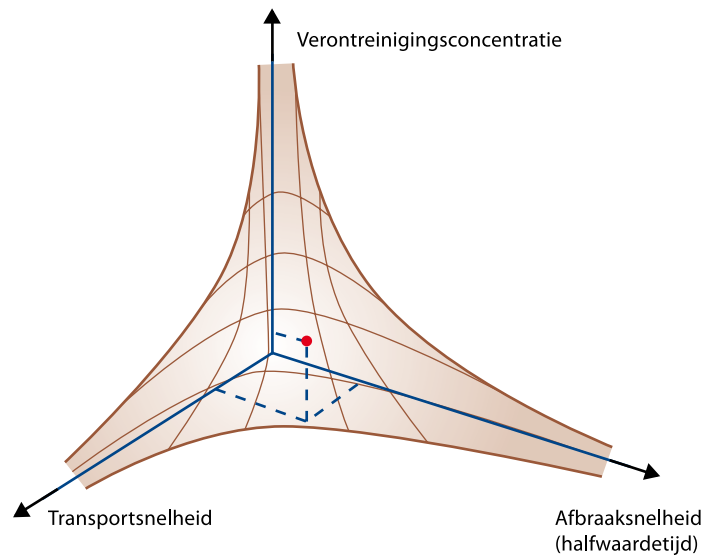
Bij elke saneringsvariant speelt het beoordelen van de haalbaarheid van een stabiele eindsituatie een belangrijke rol. Bij een langdurige saneringsvariant, zoals bij natuurlijke afbraak, is het voorspellen van de stabiliteit afhankelijk van drie belangrijke factoren:

- verspreiding van de verontreiniging, wat met name door de geohydrologie en de stoffeigenschappen wordt bepaald;
- (biologische) afbraakprocessen;
- de concentraties van de restverontreiniging (bijvoorbeeld na een actieve sanering).

Stabiele eindsituatie volgens ROSA

Er is sprake van een stabiele eindsituatie als de omvang van de verontreiniging binnen 30 jaar een duidelijk afnemende trend vertoont, die wijst op terugkeer naar (nagenoeg) de oorspronkelijke omvang. Daarbij mogen zich nu en in de toekomst geen ontoelaatbare risico's voordoen voor mens en milieu' (praktijkdocument ROSA, 2005).

Een stabiele eindsituatie kan op vele verschillende manieren tot stand komen. Er zijn veel verschillende combinaties van concentratie, verspreidingsnelheid en afbraaknelheid die leiden tot een stabiele eindsituatie. Dit is weergegeven in figuur 17 als een parabolisch vlak, hangend tussen de assen (ook wel tentdoek genoemd). Onder het tentdoek bevinden zich de combinaties die tot een stabiele eindsituatie leiden, boven het tentdoek is er geen sprake van stabiliteit.



Figuur 17: Grafische weergave van de relatie tussen verspreidingsnelheid, concentratie en afbraaknelheid.

Sommige parameters liggen vast en zijn locatieafhankelijk, zoals de geohydrologie (er heerst een bepaalde stromingsnelheid en daarmee verspreidingsnelheid van verontreiniging). Deze parameter is te bepalen door stijghoogte- en doorlatendheidsmetingen en (literatuur)gegevens over de sorptie-eigenschappen van de verontreiniging. De afbraaknelheid van de verontreiniging kan worden bepaald of ingeschat voor de betreffende locatie (bijvoorbeeld op basis van een grondwaterkarakterisatie, afbraaktest, literatuur of modellering met behulp van historische gegevens van de verontreiniging). Door invulling van deze gegevens kan worden berekend wat de benodigde saneringsdoelstelling (terugsaneerwaarde) van een actieve saneringsfase minimaal moet zijn om een stabiele eindsituatie te creëren.

Figuur 17 laat ook zien dat bij een verontreiniging in een slecht doorlatend pakket met een lage verspreidingsnelheid en hoog biologisch afbraakpotentieel het mogelijk is om een grotere restverontreiniging te accepteren. Echter, indien de verontreiniging zich in een zeer goed doorlatend pakket bevindt (hoge verspreidingsnelheid) en de natuurlijke afbraakcapaciteit is beperkt, dan zal een lage terugsaneerwaarde noodzakelijk zijn om tot een acceptabele pluimontwikkeling te komen.

Het bepalen van de van nature aanwezige biologische afbraakcapaciteit, in combinatie met geohydrologische data, kan dus gebruikt worden om tot maatwerk terugsaneerwaarden te komen die daarmee tot een kosteneffectieve aanpak leiden.

3.3 Toepassing van geohydrologische en stoftransport modelleringen

Met geohydrologische en stoftransport modelleringen kan de ontwikkeling van een verontreinigingspluim, onder meer onder invloed van natuurlijke afbraak, worden voorspeld. Hierbij kan gebruik worden gemaakt van gegevens uit historische informatie van de locatie en het ontstaan van de verontreiniging, stijghoogtemetingen en grondwaterkarakterisaties. Het model dient daarbij als ondersteunend instrument. Aan de hand van een model kan getoetst worden of het afbraakproces snel genoeg is ten opzichte van de verspreiding. Een

goede modellering geeft antwoord op de volgende vragen:

- Hoe ontwikkelt de pluim zich in de toekomst;
- Wanneer is de pluim stabiel;
- Hoe groot is de pluim dan;
- Wordt er in de tussentijd een kwetsbaar object bedreigd/bereikt.
Zo ja, op welk moment en hoeveel tijd heb je om in te grijpen?

De modellering kan in het ene geval bestaan uit eenvoudige handmatige berekeningen en in andere gevallen uit meer complexe berekeningen waarvoor het gebruik van computerprogrammatuur vereist is.

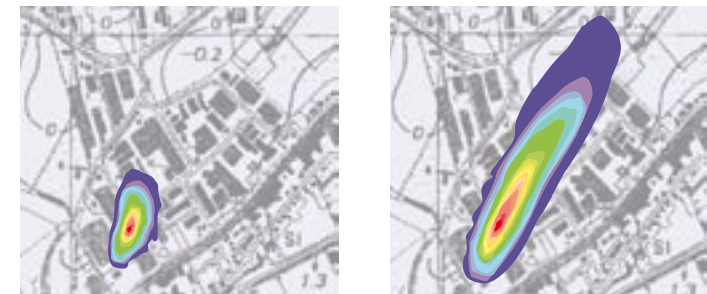
Een model heeft niet alleen een functie op het moment dat een beslissing moet worden genomen over natuurlijke afbraak als saneringsvariant, maar kan vervolgens gedurende het gehele saneringstraject worden getoetst en geraadpleegd aan de hand van veldgegevens (stijghoogtemetingen, concentraties en afbraaksnelheden). Het opzetten van een model dient dan ook heel grondig te gebeuren om te voorkomen dat er in een later stadium beperkingen of onvolkomenheden naar voren komen. Dat wil overigens niet zeggen dat het model dan complex moet zijn, maar wel dat de opzet van het model weloverwogen moet zijn met in het achterhoofd de mogelijke toekomstige functie ervan als instrument bij de sanering.

Er zijn verschillende modellen beschikbaar. Een belangrijk onderscheid is te maken tussen numerieke en analytische modellen. Numerieke modellen worden gebruikt voor complexe situaties met meerdere bodemlagen met verschillende eigenschappen en afbraakcondities. Analytische modellen worden gebruikt voor relatief eenvoudige situaties waarbij de verspreidingsnelheid en afbraaksnelheid over de locatie constant kan worden verondersteld.

Veel gebruikte analytische modellen zijn Bioscreen, Biochlor en Webplume. Als numerieke modellen wordt voornamelijk gebruik gemaakt van MODFLOW (MT3D/RT3D) en Microfem. De analytische modellen zijn vaak eenvoudiger maar indicatief van aard. De numerieke modellen zijn weliswaar complexer, maar in staat een gedetailleerdere voorspelling te geven.

3.4 Beoordelen van modellen en modelresultaten

Het beoordelen van een modellering is ingewikkeld. Mensen laten zich vaak snel leiden door de mooie plaatjes die een modellering oplevert. Gerealiseerd moet worden dat een model altijd een schematisatie is van de werkelijkheid, hoe mooi het plaatje er ook uit ziet. Zowel een slechte als een goede invoer leidt tot mooie plaatjes. Een voorbeeld van de grafische modeluitvoer van de simulaties is weergegeven in figuur 18.



Figuur 18a: Actuele pluim.

Figuur 18b: Pluim over 10 jaar.

Voor een snelle indicatie van de betrouwbaarheid is het zaak om een blik te werpen op de modelinvoer. Voor welke parameters is het modelresultaat het gevoeligst?

Allereerst is dat de hydrologie en dan met name de **stijghoogtemetingen** (ten opzichte van een vast punt (bijvoorbeeld Nieuw Amsterdams Peil, NAP) gecorrigeerde meetwaarden van de grondwaterstand in peilbuizen):

- zijn er voldoende punten gebruikt voor het vastleggen van stijghoogten?
- zijn de gemeten waarden betrouwbaar (geen onverwachte uitschieters)?
- zijn de verschillen in stijghoogten groot genoeg (meer dan een paar centimeter) om op basis daarvan isohypsen te kunnen trekken en een stromingsrichting af te kunnen leiden?

Voorts is dat het **organisch stofgehalte** in verband met de retardatie van de verontreiniging. Is het gehanteerde gehalte een daadwerkelijk gemeten waarde van een aantal bodemonsters van de verschillende bodemlagen op een locatie? Zo nee, zet vraagtekens bij de gebruikte invoerwaarde(n).

Vervolgens dient gekeken te worden naar de **invoerconcentratie** van de verontreiniging. Is het niveau reëel, dat wil zeggen te verwachten op basis van oplosbaarheid en historische informatie?

Ook dient er gekeken te worden naar de **afbraaksnelheid**:

- wordt er biologische afbraak verwacht (in de kern)? In puur product treedt bijvoorbeeld geen afbraak op, aangezien water als medium een vereiste is voor micro-organismen. De verontreiniging moet dus eerst oplossen. Ook kan het concentratieniveau van een verontreiniging in oplossing toxisch zijn voor micro-organismen. De toxiciteit van stoffen voor micro-organismen kan achterhaald worden uit literatuurgegevens;
- zijn de juiste micro-organismen (al) aanwezig zijn om de verontreiniging te kunnen afbreken? Hoewel de juiste micro-organismen zich doorgaans enige tijd na het optreden van bodemverontreiniging 'vanzelf' ontwikkelen, zijn er ook situaties bekend waarin dat niet gebeurt, mede afhankelijk van het type verontreiniging.
- is het niveau van de gehanteerde afbraaksnelheid reëel en is er rekening gehouden met een range aan afbraaksnelheden?

Om de afbraaksnelheid te bepalen zijn verschillende meetmethoden ontwikkeld (zie paragraaf 3.1.1) en/of kan gebruik gemaakt worden van literatuurwaarden voor een eerste indicatie (zie paragraaf 2.3.4).

Tot slot dienen de randvoorwaarden en uitgangspunten onder de loep genomen te worden. Aangezien deze voorafgaand aan de modellering in begrijpelijke taal op papier gezet dienen te worden, zijn deze relatief makkelijk te doorgronden:

- Kun je je vinden in de randvoorwaarden en uitgangspunten (eerste gevoel);
- Is er reden om aan te nemen dat de randvoorwaarden in de toekomst veranderen?

Een voorbeeld van een randvoorwaarde is: 'het model is geijkt op basis van de verontreinigingssituatie zoals aangetoond in 1998' of 'de bronzone blijft in de toekomst in gelijke concentraties naleveren'.

Het is overigens verstandig om op basis van een range aan organische stof gehalten, afbraaksnelheden en grondwaterstromingsnelheden meerdere scenario's door te rekenen om inzicht te krijgen in de mogelijke pluimontwikkelingen als onderdeel van een gevoeligheidsanalyse.

4



Ontwerpen van natuurlijke afbraak

4.1 Het monitoren van natuurlijke afbraak

Om een beter inzicht te krijgen in het optreden van natuurlijke afbraak is het noodzakelijk om een meerjarige monitoring uit te voeren. Behalve dat er met een monitoring inzicht wordt verkregen in de daadwerkelijk opgetreden verspreiding, wordt een monitoring ook gebruikt ter verificatie en eventuele bijstelling van de uitgevoerde modellering. Naarmate er meer meetgegevens beschikbaar zijn kan het toekomstig verspreidingsgedrag beter in beeld worden gebracht. Dit kan aanleiding zijn tot het bijstellen van de verwachtingen (in positieve en negatieve zin) van het verspreidingsgedrag. Daarnaast kunnen monitoringsresultaten ook aanleiding geven tot het optimaliseren van de monitoringsinspanning.

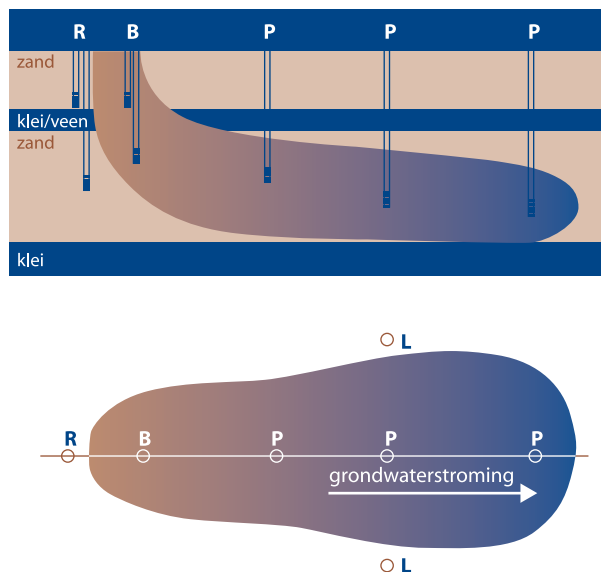
Monitoring is verder noodzakelijk om te kunnen anticiperen op veranderingen zoals:

- veranderingen in het grondwaterregime (onttrekkingen en saneringen);
- interferentie met nabijgelegen bodem- en grondwatersaneringen;
- veranderingen in samenstelling van het grondwater (nutriënten, verzilting, nevenverontreiniging, elektronenacceptoren);
- uitputting van organisch koolstof.

Een andere reden om te monitoren is om de bescherming van nabij gelegen kwetsbare objecten te waarborgen (compliance monitoring).

4.2 Opzet van het monitoringsnetwerk

Voor het verkrijgen van inzicht in de voortgang van de natuurlijke afbraakprocessen is een monitoringsnetwerk nodig met peilbuizen in de bron, langs de as van de pluim, dwars over de pluim, alsmede stroomopwaarts (referentie) en -afwaarts van de pluim.



Figuur 19: Schematische weergave van een pluim en de bemonsteringsstrategie (boven een dwarsdoorsnede, onder het bovenaanzicht). Monitoringspeilbuizen in de bronzone (B), in de pluim parallel aan de grondwaterstromingsrichting (P), in of juist buiten de pluim loodrecht op de grondwaterstromingsrichting (L) en stroomopwaarts (R).

Voor het monitoren van de bedreigde objecten is een monitoringsnetwerk van peilbuizen (omgevingsgerichte signaleringspeilbuizen) nodig tussen de pluim en het te beschermen object. Hierbij dient voldoende ruimte tot het bedreigde object aanwezig te zijn om nog tijdig in te kunnen grijpen voordat het bedreigde object daadwerkelijk door de verontreiniging wordt bereikt.

Belangrijk zijn de referentiepunten die stroomopwaarts buiten het verontreinigd gebied staan en die achtergrondwaarden voor de verschillende parameters weergeven.

4.3 Welke parameters worden gemeten?

Het analysepakket dient vanzelfsprekend aan te sluiten bij de verontreinigende stoffen, inclusief afbraakproducten, die verwacht worden. Het meenemen van procesparameters (redoxcondities, nutriënten, TOC, zie tabel 6) in het monitoringsplan is zinvol om inzicht te krijgen in veranderende omstandigheden.

Ook kan ervoor gekozen worden om op minder dure indicatoren te analyseren. Dit is met name interessant voor omgevingsgerichte signaleringspeilbuizen die (nog) niet verontreinigd zijn. Hierbij valt te denken aan verzamelparameters als EOX voor niet-vluchtige gechloroerde verbindingen bij bepaalde pesticiden, of EC (geleidingsvermogen) bij stortplaatsen. Op het moment dat overschrijding van de detectielimiet van indicatoren wordt geconstateerd wordt dan alsnog overgestapt op de duurdere analyse van de specifieke stof.

Als indicator kan ook een bepaalde gidsstof worden gekozen. Meestal is dit dan de meest kritische stof qua verspreidingspotentieel of afbraaksnelheid. Belangrijk is om in het analysepakket in ieder geval rekening te houden met de vorming van afbraakproducten. Vanuit kostenoverwegingen is de monitoringsfrequentie van deze parameters doorgaans lager dan die van de verontreinigingsparameters.

Om trendbreuken gedurende de monitoring te voorkomen is het van belang dat steeds dezelfde bemonsterings- en analysemethode wordt gehanteerd en bij voorkeur ook dezelfde veldmedewerker en hetzelfde laboratorium wordt ingeschakeld.

Behalve chemische analyses dienen ook periodiek stijghoogtemetingen te worden uitgevoerd om de geohydrologische modellering te kunnen ijken en veranderingen door bijvoorbeeld een onttrekking tijdig te kunnen signaleren.

4.4 Meetfrequentie

In de meeste situaties is een jaarlijkse meetfrequentie een goed uitgangspunt gedurende de eerste periode van de monitoring. Een verhoging van de meetfrequentie is niet zinvol aangezien de afbraak-

processen en de verspreiding van verontreiniging in grondwater over het algemeen relatief langzaam verlopen.

In het begin dient nog inzicht en vertrouwen te worden opgedaan in het verloop van de processen. Na verloop van tijd komen er meer monitoringsgegevens beschikbaar en neemt het inzicht toe. Op dat moment kan de monitoringsfrequentie worden geoptimaliseerd.

4.5 Ijkmomenten en toetsingscriteria

Om het verspreidingsgedrag van een verontreiniging te beoordelen dient een monitoringsplan te worden opgesteld waarin ijkmomenten en toetsingscriteria zijn opgenomen. De wijze van besluitvorming en de wijze waarop wordt aangetoond dat er sprake is van een stabiele eindsituatie dienen hierin ook te worden vastgelegd.

Voor de interpretatie van de monitoringsresultaten moeten eenduidige toetsingscriteria vastgelegd worden om het gewenste verloop van de pluimontwikkeling te volgen en om het tijdig bereiken van de saneringsdoelstelling te bewaken. Er dient vastgelegd te worden bij welke situaties ingegrepen moet worden. Zo kan bijvoorbeeld een actiewaarde-contour worden bepaald. Dit is een maximaal toelaatbare verontreinigingscontour waarbij op het moment van overschrijding actie ondernomen moet worden. Deze actie kan variëren van herbemonstering tot het in werking stellen van een terugvalscenario.

Wanneer gedurende een bepaalde tijd processen gevolgd worden, is het belangrijk een soort 'conceptueel kader' op te stellen. Dit 'conceptuele kader' houdt in de eenvoudigste vorm niet meer in dan een beeld of hypothese van de optredende processen. De metingen dienen naast het 'bewaken' van de situatie voor het vergroten van het inzicht in processen. Op het moment dat de meetresultaten niet meer in overeenstemming zijn met het conceptuele model moet dit worden aangepast en kan overwogen worden de monitoringsstrategie aan te passen. Met dit (toenemende) inzicht in de verontreinigingssituatie kunnen ijkmomenten nader worden ingevuld. Deze ijkmomenten zijn essentieel bij het volgen van processen waarvoor een langere periode moet worden uitgetrokken.



5



Het beschikken en handhaven van natuurlijke afbraak

Of natuurlijke afbraak als saneringsvariant haalbaar is hangt af van een aantal aspecten, waar in voorgaande hoofdstukken met de beschreven onderzoekstechnieken en monitoringen aandacht aan is besteed. Voor het beschikken en handhaven van natuurlijke afbraak is het belangrijk deze gegevens op hoofdlijnen te beoordelen. Bij deze beoordeling dient minimaal aandacht besteed te worden aan de volgende punten.

De gebruikte lijnen van bewijs

Voldoen de condities aan de randvoorwaarden voor afbraak van de aanwezige verontreiniging (zie hoofdstuk 2) en is het daadwerkelijk optreden van afbraak aangetoond (hoofdstuk 3)? Basisregels kunnen hierbij behulpzaam zijn, zoals het feit dat natuurlijke afbraak van minerale olieverontreinigingen als diesel in Nederland niet significant is (vanwege de overwegend anaërobe condities in het Nederlandse grondwater) en dat de condities voor natuurlijke afbraak van VOCl in klei/veen overwegend gunstig zijn en voor BTEX minder gunstig. In zandig ontwikkelde bodemtypes is dit juist andersom.

Het opstellen van een pluimprognose

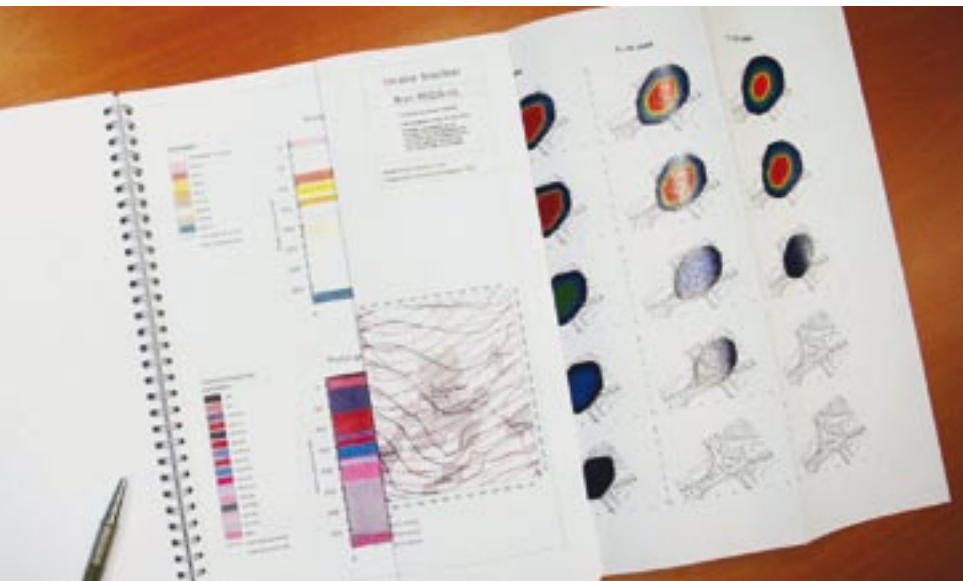
Is de aanwezigheid van eventuele kwetsbare objecten stroomafwaarts van de verontreiniging in kaart gebracht? Is een pluimprognose opgesteld en zijn de aannames die daarvoor gebruikt zijn, bijvoorbeeld voor een modellering, reëel (zie ook paragraaf 3.4)? Hierbij kan gedacht worden aan afbraaksnelheden, grondwaterstromingssnelheden en organische stofpercentages. Gegevens gebaseerd op veldmetingen zijn over het algemeen betrouwbaarder dan aannames op basis van bijvoorbeeld de bodemsamenstelling. Voldoet de pluimprognose aan de eisen of randvoorwaarden die gesteld zijn, zoals

bijvoorbeeld stabiliteit binnen 30 jaar of het voorkomen van terreingrensoverschrijdende verontreinigingen?

Monitoringsplan en terugvalscenario

Voor handhaving is met name het bijbehorende monitoringsplan en terugvalscenario van belang. Het monitoringsplan dient aan te sluiten bij de opgestelde pluimprognose. Zo dienen in geval van een 'loslatende pluim' ook monitoringspeilbuizen in de bronzone in het monitoringsplan opgenomen te worden zodat geverifieerd kan worden dat er geen nalevering optreedt en de pluim inderdaad 'loslaat'.

Met een goed monitoringsplan worden gegevens verkregen van de relevante parameters over tijd en ruimte en worden eventuele voorzienbare en onvoorzienbare ontwikkelingen die invloed hebben op het optreden van natuurlijke afbraak (zoals een verandering van de samenstelling van het instromende grondwater en/of stromingsrichting en -snelheid van het grondwater) tijdig gesignaleerd.



Het monitoringsplan dient de volgende doelstellingen te hebben:

- verifiëren dat de saneringsdoelstellingen bereikt worden;
- controleren of de pluim zich al dan niet uitbreidt;
- nagaan dat er geen kwetsbare objecten worden bedreigd;
- aantonen dat natuurlijke afbraak verloopt zoals voorspeld, zonder ophoping van schadelijke tussenproducten;
- signaleren van veranderingen in omstandigheden die het optreden of de snelheid van natuurlijke afbraak beïnvloeden.

Op basis van de bovenstaande doelstellingen kan onderscheid worden gemaakt tussen procesmonitoring en compliance monitoring. De procesmonitoring wordt uitgevoerd om de betrouwbaarheid van het conceptuele model, de gestelde hypothesen/aannamen en daarmee de modelvoorspelling te toetsen (zie ook paragraaf 3.4). Compliance monitoring wordt uitgevoerd om aan te tonen dat de ontwikkeling van de verontreiniging aan de gestelde eisen voldoet en om tijdig te signaleren of het terugvalscenario moet worden geïmplementeerd.

Voor het monitoringsplan moet een monsternamen- en analyseprogramma worden opgesteld waarin minimaal de volgende zaken zijn vastgelegd:

- de locatie van de peilbuizen;
- de frequentie van monsternamen en duur van het monitoringsprogramma;
- de analyseparameters;
- de interpretatie van de monitoringsresultaten;
- een terugvalscenario als de daadwerkelijke pluimontwikkeling niet aan de gestelde eisen voldoet;
- ijkmomenten waarop wordt besloten tot eventuele aanpassingen (intensivering of extensivering van de monitoring) of het in werking stellen van het terugvalscenario.

De wijze van interpretatie van de resultaten is een belangrijk onderdeel van het monitoringsplan. Het plan dient duidelijk te beschrijven hoe de monitoringsgegevens worden geïnterpreteerd en wat de bijbehorende consequenties zijn. Daarin moet de ruimte beschreven zijn waarin rekening gehouden wordt met variatie die binnen de waarnemingen kan optreden. Eisen aan concentraties in peilbuizen lijken zinvol en zijn gemakkelijk te handhaven, maar een overschrijding van bijvoorbeeld de tussenwaarde in een stroomafwaartse peilbuis hoeft geen bezwaar te zijn, mits de condities voor afbraak ter plaatse gunstig zijn en er nog voldoende ruimte is tot een eventueel bedreigd object. Concentratieingen dienen dus bij voorkeur in samenhang met overige parameters beoordeeld te worden.

Interview met handhaver

Bert Gosselink, coördinator handhaving provincie Drenthe

Het is niet altijd even makkelijk om een saneringsvariant op basis van natuurlijke afbraak te handhaven. Als handhaver controleer je of de sanering conform het saneringsplan wordt uitgevoerd. Dikwijls zijn de saneringsdoelstelling, toetsingscriteria en beslismomenten onvoldoende uitgewerkt om de saneringsvoortgang en de haalbaarheid van de saneringsdoelstelling goed te kunnen toetsen. Juist omdat er sprake is van een lange saneringsduur en de werkelijke verspreiding pas kan worden vastgesteld op basis van een meerjarige monitoring, is deze situatie vooral van toepassing op saneringsvarianten met natuurlijke afbraak.

Handhavers realiseren zich dat het voorspellen van het verspreidingsgedrag van de verontreiniging vrij ingewikkeld kan zijn vanwege de vele variabelen die bij natuurlijke afbraak een rol spelen. Er zal altijd sprake zijn van een bandbreedte in de voorspelling. De uitdaging is om deze bandbreedte in het saneringsplan te verwoorden, bijvoorbeeld door het opsplitsen van de saneringsdoelstelling in harde eisen en flexibele verwachtingen.

Natuurlijke afbraak is een gouden greep, een unieke kans om de capaciteit van de bodem te gebruiken voor het saneren van verontreinigingen. Te vaak wordt het echter gezien als een oplossing die niks kost. Dat is niet waar!

Er moet juist veel aandacht worden besteed aan het voorspellen en meten van het verspreidingsgedrag van de verontreiniging. Dat betekent gebruik maken van geohydrologische modelstudies, haalbaarheidsmetingen en een robuust monitoringsnetwerk met peilbuizen die langere tijd beschikbaar blijven. Natuurlijke afbraak is vaak goedkoper dan andere saneringsvarianten, maar het kost niet niks.

Voorbeeldprojecten

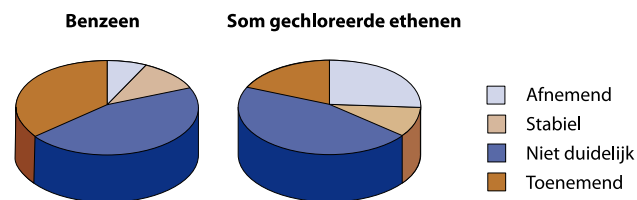
Voorbeeldproject havengebied Rotterdam Natuurlijke afbraak van benzeen en chloorethenen in het Rotterdamse havengebied

In het Rotterdamse havengebied hebben decennia lang industriële activiteiten plaatsgevonden die hebben geleid tot bodemverontreiniging. Op een van de locaties is optreden van natuurlijke afbraak van de aanwezige verontreiniging met chloorethenen en benzeen onderzocht met behulp van de volgende bewijslijnen:

- trend in de verontreinigingsconcentraties in het veld;
- geochemische en biochemische indicatoren die duiden op het optreden van natuurlijke afbraak;
- isotopenanalyses;
- aantonen van microbiologische activiteit.

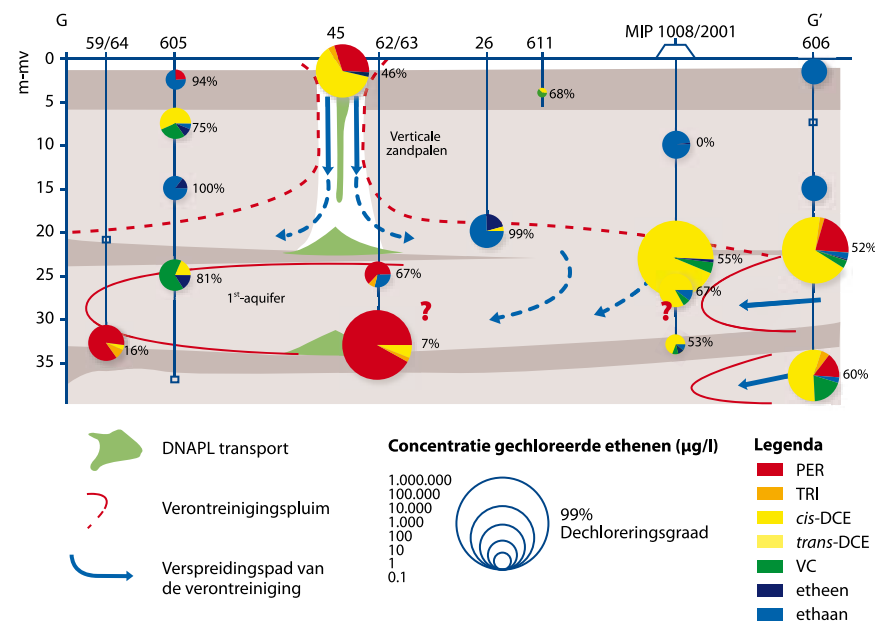
Trend van de verontreinigingsconcentraties in het veld

De trend van de verontreinigingsconcentraties is beoordeeld met behulp van statistische analyse (Mann-Kendall) van een meerjarige meetreeks, waarbij veranderingen in concentratieniveaus zijn bepaald. De resultaten laten zien dat er duidelijke verschillen zijn in de trend in concentraties tussen benzeen en chloorethenen.



Bron: TNO

Naast de resultaten van een meerjarige monitoring is voor de gechloroorede ethenen aan de hand van tussen- en afbraakproducten bepaald dat er sprake was van afbraak. Dit wordt verduidelijkt aan de hand van onderstaande overzichtstekening, waaruit blijkt dat het aandeel aan de afbraakproducten *cis*-DCE en VC in peilbuizen buiten de bronzone toeneemt.



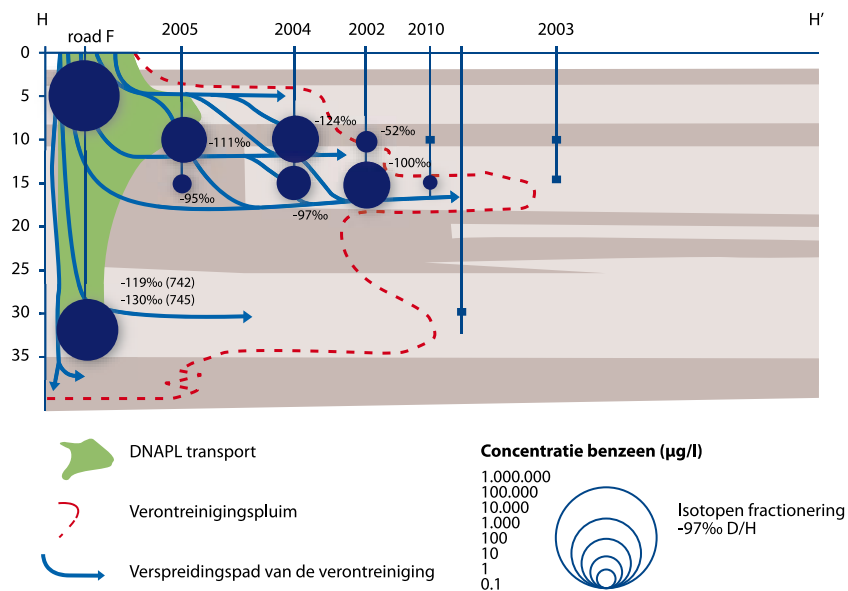
Bron: TNO

Geochemische en biochemische indicatoren

De geochemische en biochemische indicatoren zijn bepaald aan de hand van redoxcondities en isotopenanalyses. De redoxmetingen tonen aan dat er overwegend sprake is van sterk anaërobe omstandigheden met sulfaatreducerende tot methanogene redoxcondities. Voor de afbraak van gechloreerde ethenen zijn deze condities erg gunstig, temeer er ook van nature voldoende koolstofbron aanwezig is om de bacteriën van elektronendonoren te voorzien. Deze redoxcondities zijn echter minder gunstig voor de natuurlijke afbraak van benzeen.

Isotopenanalyses

Dat een interpretatie van de trends in verontreinigingsconcentraties en redoxcondities niet altijd uitsluitend kan geven over het optreden van natuurlijke afbraak werd gedemonstreerd door de isotopenanalyses. Het principe van isotopenanalyse berust op het feit dat atomen met een kleinere massa eerder worden afgebroken dan de zwaardere. Middels isotopenanalyses op waterstofatomen is de afbraak van benzeen onderzocht. Wanneer de resultaten van de isotopenanalyses worden uitgezet in een stroombaan (zie onderstaande figuur) blijkt dat de waterstof isotopenverhouding op een diepte van 10 m-mv toeneemt van ongeveer -120 tot -52 ‰. Dit is een duidelijke aanwijzing voor afbraak van benzeen. De afbraaksnelheid is echter laag en afbraak werd alleen aangetoond aan de randen van de pluim. Mogelijk treedt hier opmenging op met minder gereduceerd grondwater waardoor de redoxcondities voor afbraak van benzeen aan de randen gunstiger zijn.



Bron: TNO

Microbiologische activiteit

De natuurlijke afbraak van benzeen is daarnaast ook onderzocht door het uitvoeren van natuurlijke afbraaktesten. Hierbij is in labexperimenten de afbraak van benzeen in verontreinigde bodemonsters bepaald onder natuurlijke condities. Er werd geconcludeerd dat er sprake is van een lage afbraaksnelheid.

De microbiologische activiteit voor de afbraak voor gechlloreerde ethenen is aangetoond door een analyse op het dechlorerende micro-organisme *Dehalococcoides ethenogenes*. Dit micro-organisme is op dit moment het enige bekende micro-organisme dat in staat is om gechlloreerde ethenen via reductieve dechlorering af te breken. Het organisme bleek in grote aantallen aanwezig te zijn.

Het uitgevoerde onderzoek naar natuurlijke afbraak op deze locatie heeft inzicht gegeven in de lokale geohydrologie en verontreinigings-situatie, het pluimgedrag en de rol van natuurlijke afbraak.

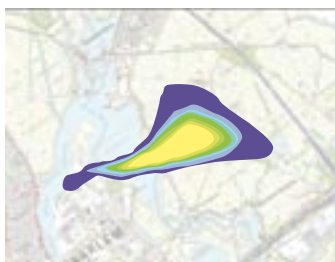
De inschatting van de natuurlijke afbraakpotentie wijst uit dat de potentie voor natuurlijke afbraak van gechlloreerde ethenen hoog is. De potentie voor de natuurlijke afbraak voor benzeen is laag. Ondanks deze lage afbraakpotentie heeft een isotopenanalyse uitgewezen dat afbraak wel degelijk heeft plaatsgevonden, zij het met een lage afbraaksnelheid.

Voorbeeldproject Industrierrein Haarlem

Voorspelling natuurlijke afbraak van benzeen en chloorbenzeen in Haarlem

Een industrierrein in de gemeente Haarlem is verontreinigd met chloorbenzenen en benzeen tot op grote diepte (40-60 m-mv). Om het verspreidingsgedrag van de verontreiniging in kaart te brengen is een grondwater- en stoftransportmodellering uitgevoerd op basis van verschillende afbraakscenario's. In de scenario's is rekening gehouden met sequentiele afbraak: afbraak waarbij tri- en dichloorbenzeen afbreken naar monochloorbenzeen. In alle scenario's is in eerste instantie aangenomen dat monochloorbenzeen niet verder afbreekt. Verder zijn twee scenario's berekend voor benzeen: een waarbij benzeen niet afbreekt en een waarbij benzeen langzaam afbreekt.

Uit deze grondwatermodellering is gebleken dat de mate van natuurlijke afbraak van zowel de chloorbenzenen als de benzenen een groot effect heeft op pluimontwikkeling. Dit blijkt wel uit onderstaande figuren.



Verspreiding van benzeen na 100 jaar als er geen sprake is van natuurlijke afbraak.



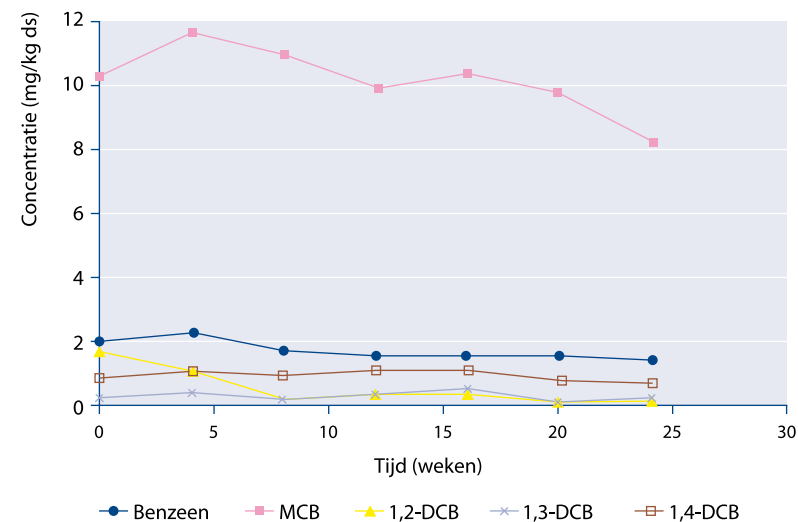
Verspreiding van benzeen na 100 jaar als er wel sprake is van natuurlijke afbraak. Er blijft niks meer van over.

Om meer duidelijkheid te krijgen over de mate waarin natuurlijke afbraak daadwerkelijk optreedt op de locatie zijn afbraaktesten in het laboratorium uitgevoerd. In de afbraaktesten is gebruik gemaakt van grond en grondwater van de verontreinigde locatie. De grond-

en grondwatermonsters zijn genomen van verschillende dieptes en verschillende plaatsen om een goede weerspiegeling te krijgen van mogelijke ruimtelijke variatie in afbraakcapaciteit.

De afbraaktesten zijn ruim een jaar in stand gehouden. Het langdurig in stand houden van de testen heeft als voordeel dat ook langzaam verlopende afbraak kan worden waargenomen. Zoals bovenstaande figuren laten zien hebben ook langzaam verlopende afbraakprocessen een groot effect op het pluimgedrag op lange termijn (> 50 jaar).

Onderstaand zijn de resultaten weergegeven van één van de uitgevoerde afbraaktesten. Hieruit blijkt dat de natuurlijke afbraak van de verontreinigingen moeizaam verloopt. Onder anaërobe condities vindt er op de locatie nauwelijks afbraak plaats van chloorbenzenen.



De resultaten van de afbraaktesten worden gebruikt voor nieuwe modelberekeningen met specifieke afbraakgegevens van de locatie. Hiermee wordt de modelmatige voorspelde verspreiding op basis van de eerste aannames bijgesteld. Op basis van de nieuwe modelresultaten wordt een saneringsplan opgesteld waarbij de verspreiding van de verontreiniging wordt gemonitord.

7

Literatuur en websites

Artikelen en boeken biologische afbraak

- Chakraborty, R. en Coates, J.D. (2004). Anaerobic degradation of monoaromatic hydrocarbons. *Applied Microbiology and Biotechnology* vol. 64, pp. 437-446.
- Bradley, P.M. 2003. *History and ecology of chloroethene biodegradation: a review. Bioremediation Journal* vol. 7(2), pp. 81-109.
- Van Agteren, M.H., S. Keuning en D.B. Janssen. 1998. *Handbook on biodegradation and biological treatment of hazardous organic compounds*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. ISBN 0-7923-4989-X.

Artikelen duurzaamheid NA

- Dijkhuis, E. en Henssen, M. 2003. Duurzaamheid natuurlijke afbraak niet langer een kwestie van koffiedik kijken! *Bodem* 5, pp. 186-189.

Websites en rapportages van projecten

www.skbodem.nl voor onder andere de projecten:

- SV-218:** Demonstratie van anaërobe benzeen bioremediatie.
- SV-513:** Methodiek voor het vaststellen van de duurzaamheid van natuurlijke afbraak (D-NA) van gechlloreerde ethenen.
- SV-604:** In-situ benzeenafbraak onder sulfaatreducerende omstandigheden.
- PT5404:** Oliekarakterisatie analyse, kennisoverdracht kenmerken en gedrag minerale olie.
- PT4120:** Anaërobe afbraak van benzeen: het ultieme bewijs.

NOBIS 98-1-21: Beslisondersteunend systeem voor de beoordeling van natuurlijke afbraak als saneringsvariant.

Slenders, H., A. Haselhoff, H. Leenaers, M. Nijboer, A. Sinke en B. Volkers. 2005. Praktijkdocument ROSA: handreiking voor het maken van keuzes en afspraken bij mobiele verontreinigingen.

www.bodemrichtlijn.nl voor uitgebreide informatie over bodem, verontreinigingen en saneringen.

www.nicole.org voor het protocol om de duurzaamheid van de natuurlijke afbraak van aromaten te bepalen: “*Sustainability of Natural Attenuation of aromatics (BTEX)*”, juli 2007

www.ovam.be voor de Code van goede praktijk - Natuurlijke Attenuatie. VITO, januari 2003.

Bronverwijzing figuren

Figuur 1: www.bodemrichtlijn.nl

Figuur 4: SKB-project SV-513 Methodiek voor het vaststellen van de duurzaamheid van natuurlijke afbraak (D-NA) van gechlloreerde ethenen, 2003.

Figuur 6: Chakraborty, R. en Coates, J.D. (2004). Anaerobic degradation of monoaromatic hydrocarbons. *Applied Microbiology and Biotechnology* vol. 64, pp. 437-446.

Figuur 12: Beslisondersteunend systeem voor de beoordeling van natuurlijke afbraak als saneringsvariant, 1998.

Colofon

Auteurs

Niels van Ras
Anneke Roosma
Bart Volkers

Bioclear bv
Bioclear bv
Bioclear bv

Lezersgroep

Niels Hartog
Bert Gosselink
Niek Knaap
Twan Kanen
Hylke Simonides
Tobi Venhorst

TNO
Provincie Drenthe
Cauberg-Huygen, Raadgevende Ingenieurs BV
Mourik Groot-Ammers
AVEBE
Econsultancy bv

Vormgeving

Van Lint Vormgeving, Zierikzee

Druk

Hoorens Printing, Kortrijk

Beeldmateriaal

Leden van de redactie
Van Lint Vormgeving

November 2007