

**Demonstratie en optimalisatie van gestimuleerde anaërobe afbraak
van benzeen (PT5412)**

Dirk Tijdeman (Ingenieursbureau Oranjewoud BV)
Alette Langenhoff (TNO/Deltares)

December 2009

Gouda, SKB

Titel rapport

Demonstratie en optimalisatie van gestimuleerde anaërobe afbraak van benzeen

Project rapportnummer

PT5412

Auteur(s)

Dirk Tijdeman (Ingenieursbureau Oranjewoud B.V.)
Alette Langenhoff (TNO/Deltares)

Aantal bladzijden

Rapport: 31
Bijlagen: 7

Uitvoerende organisaties (consortium)

Ingenieursbureau Oranjewoud B.V.
TNO/Deltares
Gemeente Den Haag

Uitgever

SKB, Gouda

Samenvatting

Er is behoefte aan bewijsvoering dat anaërobe benzeenafbraak optreedt. Deze bewijsvoering dient als ondersteuning voor het monitoren van natuurlijke afbraak of het stimuleren afbraak van benzeen met nitraat of sulfaat. De doelstelling van het project is het op een locatie in Den Haag overtuigend aantonen van anaërobe afbraak van benzeen en het onder de aandacht brengen van minder vaak toegepaste monitoringstechnieken.

Drie veldproeven met nitraatinjectie zijn uitgevoerd. Bij twee proeven is continu grondwater onder toevoeging van nitraat gecirculeerd met aansluitend periodieke concentratiemetingen. Batchproeven zijn uitgevoerd met bodemmateriaal van de locatie. De derde veldproef was een pull push test met aansluitend concentratiemetingen. Bij deze test zijn component specifieke stabiele isotopen analyses uitgevoerd.

De conclusies zijn dat anaërobe afbraak van benzeen op de locatie optreedt, dat de toegevoegde waarde van nitraatinjectie voor benzeenafbraak in het veld niet is aangetoond en dat het bij elkaar brengen van nitraat en benzeen in de gelaagde bodem van deze locatie niet haalbaar is.

Trefwoorden**Gecontroleerde termen:**

Benzeen, Anaëroob, Afbreekbaarheid, Nitraat, Component specifieke stabiele isotopen

Titel project

Demonstratie en optimalisatie van gestimuleerde anaërobe afbraak van benzeen

Projectleiding

Ingenieursbureau Oranjewoud B.V.
ir. D. Tijdeman

VOORWOORD

Dit rapport beschrijft de resultaten van het onderzoekstraject dat gelijktijdig met de lopende grondwatersanering van de locatie Altingstraat 26-42 te Den Haag is uitgevoerd. Op deze locatie is een omvangrijke grondwaterpluim van benzeen aanwezig. De doelstelling van het project is het op deze locatie overtuigend aantonen van anaërobe afbraak van benzeen en het onder de aandacht brengen van minder vaak toegepaste monitoringstechnieken. In het licht van de grondwatersanering heeft het onderzoekstraject tot doel een keuze te forceren tussen het al dan niet stimuleren van anaërobe afbraak en pump & treat.

Op de locatie zijn gedurende de periode 2004 – 2009 drie veldproeven met nitraatinjectie uitgevoerd. Bij twee van de drie proeven is continu grondwater onder toevoeging van nitraat gecirculeerd, gevolgd door periodieke concentratiemetingen. Kort na de eerste proef zijn batchproeven uitgevoerd met grond en grondwater van de locatie. De derde veldproef was een pull push test met aansluitend periodieke concentratiemetingen. Bij deze test zijn component specifieke stabiele isotopen analyses uitgevoerd.

Dit rapport beschrijft en bediscussieert de resultaten van deze proeven. Aan de resultaten worden conclusies verbonden en worden aanbevelingen gedaan voor het vervolg van de grondwatersanering. Het rapport beperkt zich tot de hoofdzaken. Detailinformatie uit de diverse deelonderzoeken is achterwege gelaten en is opvraagbaar bij de penvoerder.

Het project is uitgevoerd door een consortium bestaande uit de gemeente Den Haag, TNO/Deltares en Ingenieursbureau Oranjewoud B.V. Het project is met steun van de voorgenoemde partijen en de Stichting Kennisontwikkeling en Kennisoverdracht Bodem (SKB) tot stand gekomen.

Inhoud

		SAMENVATTING.....	V
HOOFDSTUK	1	INLEIDING	1
HOOFDSTUK	2	UITGANGSSITUATIE	2
	2.1	Afbraak van benzeen	2
	2.2	Nitraatinjectie als mogelijke saneringstechniek	2
	2.3	Beschrijving van de locatie	3
	2.4	Bodemopbouw en geohydrologie	3
	2.5	Beschrijving van de verontreiniging in saneringsperspectief	5
	2.6	Macrochemie.....	5
HOOFDSTUK	3	PROEF 1 EN 2.....	8
	3.1	Beschrijving van het circulatiesysteem	8
	3.2	Beschrijving van de circulatie.....	9
	3.2.1	Proef 1.....	9
	3.2.2	Proef 2.....	9
	3.3	Resultaten	10
	3.4	Evaluatie resultaten.....	13
	3.4.1	Proef 1.....	13
	3.4.2	Proef 2.....	14
HOOFDSTUK	4	PROEF 3: BATCHEXPERIMENTEN	16
	4.1	Beschrijving van de batchexperimenten	16
	4.2	Resultaten van de batchexperimenten	17
	4.3	Evaluatie resultaten batchexperimenten.....	19
HOOFDSTUK	5	PROEF 4: PULL PUSH TEST	20
	5.1	Beschrijving van de proef.....	20
	5.1.1	Algemeen	20
	5.1.2	Uitvoering van de test	20
	5.1.3	Procesmonitoring	22
	5.2	Resultaten	22
	5.3	Evaluatie	25
HOOFDSTUK	6	CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	29
		REFERENTIES	31

Bijlage	A	GEGEVENS PROEF 1
Bijlage	B	GEGEVENS VAN PROEF 2
Bijlage	C	GEGEVENS VAN PULL PUSH TEST
Bijlage	D	TOELICHTING COMPONENT SPECIFIEKE STABIELE ISOTOPENANALYSES
Bijlage	E	BEREKENING VERBRUIK NITRAAT
Bijlage	F	SONDERINGSGRAFIEK
Bijlage	G	SITUATIETEKENING MET PEILBUIZEN

SAMENVATTING

Probleemstelling en doelstelling

Wereldwijd wordt een belangrijke groep verontreinigingen in de bodem gevormd door BTEX (benzeen, toluen, ethylbenzeen en xyleen). Ook in Nederland vormen deze stoffen op circa 35 % van alle verontreinigde locaties een probleem. Benzeen is de stof die daarbij bepalend is, omdat benzeen de meest mobiele en toxische, en de meest langzaam afbreekbare component onder anaërobe condities is.

Er is een grote behoefte aan de bewijsvoering dat anaërobe benzeenafbraak op een locatie optreedt. Deze bewijsvoering dient als ondersteuning voor het optreden van natuurlijke afbraak (NA) of om aan te tonen dat gestimuleerde afbraak van benzeen met bijvoorbeeld nitraat of sulfaat op een locatie een effectieve methode is ten opzichte van pump&treat en het stimuleren van aërobe afbraak.

Op de locatie Altingstraat is een omvangrijke grondwaterpluim van benzeen aanwezig (circa 20.000 m², 8-15 m -mv.). Het al dan niet stimuleren van anaërobe afbraak van benzeen is een mogelijke saneringsoplossing en kan in financieel en technisch opzicht aantrekkelijk zijn ten opzichte van pump & treat en het stimuleren van aërobe afbraak.

De doelstelling van het onderzoeksproject is enerzijds het overtuigend aantonen van anaërobe afbraak van benzeen en anderzijds het toepassen en het nader onder de aandacht brengen van bewezen innovatieve monitoringstechnieken. De saneringsoplossing van de onderzoekslocatie wordt mede bepaald door de resultaten van het onderzoeksproject.

Activiteiten

Op de locatie zijn drie veldproeven met nitraatinjectie uitgevoerd. Bij twee van de drie proeven is continu grondwater onder toevoeging van nitraat gecirculeerd, gevolgd door periodieke concentratiemetingen. Kort na de eerste pilot zijn batchproeven uitgevoerd met grond en grondwater van de locatie. De derde veldproef was een pull push test met aansluitend periodieke concentratiemetingen. Bij deze test zijn component specifieke stabiele isotopen analyses uitgevoerd.

Resultaten

De grondwaterkarakterisatie heeft sterke aanwijzingen opgeleverd dat de bodem in de pluim in het duinzandpakket sterk gereduceerd is en de voorraad elektronenacceptoren is weggenomen, terwijl in het onderzochte front van de pluim voldoende sulfaat aanwezig is om benzeen te kunnen afbreken. In het onderzocht front van de pluim is benzeen hoofdzakelijk in het gelaagde bodemtraject in het onderste deel van het duinzandpakket aanwezig.

In de eerste veldproef is nitraat succesvol bij het benzeen in het duinzandpakket gebracht. Binnen enkele maanden was de benzeenconcentratie in het proefgebied 1 (centraal in de pluim) sterk afgenomen. De afname wordt door biologische afbraak verklaard. Mogelijk dat de afbraak is geïnitieerd door zuurstof dat in het grondwater is aangetoond.

De batchexperimenten zijn ingezet met grond nabij en grondwater uit peilbuis 802, die centraal in de grondwaterpluim en buiten proefgebied 1 staat. Uit de resultaten volgt dat de anaërobe omzetting van benzeen onder natuurlijke condities niet op gang is gekomen binnen de tijdsduur van de experimenten. Onder gestimuleerde condities treedt wel afbraak van benzeen op in de aanwezigheid van nitraat na een lagfase van 3 tot 5 maanden.

De tweede veldproef is in een groter proefgebied in het front van de pluim uitgevoerd. In deze proef is het ter hoogte van de meetpunten niet gelukt nitraat bij benzeen te brengen. In het proefgebied was de benzeen in het

duinzandpakket niet of in lage concentraties aanwezig en het nitraat werd onvoldoende in het gelaagde bodemtraject met hoge benzeen concentraties gebracht.

In de pull push test was alleen het injectiefilter geschikt voor proefnemingen. In de omringende filters is geen nitraat doorgebroken. De verklaring moet worden gezocht in de gelaagdheid van de bodem en een overheersende verticale stroming.

In meerdere peilbuizen op de locatie is fractionering van benzeen aangetoond, wat wijst op afbraak van benzeen. Omdat er geen isotopenratio van benzeen van de start van het veldexperiment is, is niet vast te stellen of de afbraak is opgetreden tijdens het uitvoeren van de pull push test, of dat de afbraak eerder in het verleden heeft plaatsgevonden. Er is aangetoond dat er nu ook nog afbraak van benzeen optreedt, doordat in het infiltratiefilter een verdere fractionering van benzeen is aangetoond. Verder is in zowel een peilbuis met nitraat als in een peilbuis zonder nitraat fractionering van benzeen vastgesteld, wat wijst op afbraak van benzeen. Hierdoor is niet te concluderen of de afbraak het gevolg is van de aanwezigheid van nitraat, omdat ook zonder nitraat omzetting van benzeen heeft plaatsgevonden.

Conclusies

Uit dit onderzoek blijkt dat op de onderzoekslocatie onder natuurlijke omstandigheden benzeen anaëroob wordt afgebroken, omdat:

- fractionering van benzeen is aangetoond (op lokaal niveau);
- de voorraad aan elektronenacceptoren in een groot deel van de pluim is weggenomen (op pluimniveau).

Het is alleen onbekend wanneer de afbraak heeft plaatsgevonden. Dit kan ook in het verleden zijn gebeurd.

Uit de uitgevoerde batchexperimenten met grond en grondwater uit de sterk gereduceerde pluim en buiten het door nitraatinjectie beïnvloede gebied volgt dat er van nature benzeen afbrekende bacteriën op de locatie aanwezig zijn, die benzeen kunnen afbreken mits nitraat wordt toegevoegd.

In het onderzoeksproject is in het veld niet aantoonbaar gemaakt of nitraatinjectie anaërobe benzeenafbraak stimuleert. Bij de eerste veldproef heeft de nitraatinjectie wel geleid tot afname van benzeen concentraties maar is de afname mogelijk geïnitieerd door het meebrengen van zuurstof tijdens de injectie. Bij de pull push test is geen koppeling aangetoond tussen de afbraak van benzeen en de toevoeging van nitraat, omdat de fractionering van benzeen zowel in een peilbuis met nitraat als in een peilbuis zonder nitraat is aangetoond.

Het bij elkaar brengen van benzeen en nitraat in het goed doorlatende duinzandpakket is in de eerste twee veldproeven met behulp van circulatie succesvol verlopen. De faalkans wordt echter groter naarmate de afstand tussen de onttrekking en infiltratie toeneemt. Het bij elkaar brengen van benzeen en nitraat is bij de tweede en derde veldproef in het gelaagde deel van het duinzandpakket niet aantoonbaar gemaakt. Een intensief netwerk van injecties is noodzakelijk om in het gelaagde bodemtraject nitraat of een andere hulpstof bij benzeen te krijgen.

Het stimuleren van anaërobe afbraak van benzeen door nitraatinjectie kan nog niet als een volwaardige saneringstechniek worden beschouwd.

Aanbevelingen

Het stimuleren van anaërobe afbraak van benzeen door nitraatinjectie kan een aantrekkelijke saneringstechniek zijn in goed doorlatende en anaërobe bodems. In dit toepassingsveld wordt aanbevolen deze techniek mee te nemen in een saneringsafweging. Het stimuleren van anaërobe afbraak wint het als:

- de bewijsvoering in een pilot is geleverd;
- de factor tijd van ondergeschikt belang is;
- de grondwaterpluim slecht bereikbaar is voor persluchtinjectie en/of;
- de nadelen van pump&reat zwaar wegen.

Aanbevelingen voor de grondwatersanering Altingstraat

Het verdient aanbeveling het benzeen dat onder de bebouwing aanwezig is, niet te saneren door middel van injectie van nitraat of een andere elektronenacceptor. De toegevoegde waarde van nitraatinjectie is in het veld niet onomstotelijk aangetoond en nitraatinjectie in de gelaagde bodem is niet mogelijk. Inmiddels is een saneringstraject met pump&treat ingezet, mede omdat de gestelde eis aan de verlaging van de grondwaterstand minder streng is geworden.

De resultaten van het onderzoeksproject zijn aanleiding om de mogelijkheden van natuurlijke afbraak en andere afnameprocessen van de verontreiniging in het gelaagde bodemtraject als deeloplossing van de grondwatersanering na te gaan. Enerzijds is nitraatinjectie, en ook pump & treat, in de gelaagde bodem moeilijk en daarmee tegen relatief hoge kosten te realiseren. Anderzijds heeft het onderzoeksproject aanwijzingen opgeleverd dat natuurlijke afbraak van benzeen nu optreedt.

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

Wereldwijd wordt een belangrijke groep verontreinigingen in de bodem gevormd door BTEX (benzeen, toluen, ethylbenzeen en xyleen). Ook in Nederland vormen deze stoffen op circa 35 % van alle verontreinigde locaties een probleem. Benzeen is de stof die daarbij bepalend is: van de BTEX-verbindingen is het de meest mobiele en toxische, en de meest langzaam afbreekbare component onder anaërobe condities. Er is een grote behoefte aan de bewijsvoering dat anaërobe benzeenafbraak op een bepaalde locatie optreedt. Deze bewijsvoering dient als ondersteuning voor het optreden van natuurlijke afbraak (NA) of om aan te tonen dat gestimuleerde afbraak van benzeen met bijvoorbeeld nitraat of sulfaat op een locatie een effectieve methode is.

Het stimuleren van anaërobe afbraak in een grondwaterpluim van BTEX door het toevoegen van nitraat of sulfaat kan technisch en financieel een aantrekkelijke aanpak zijn ten opzichte van pump&reat en het stimuleren van aërobe afbraak, met name in omvangrijke pluimen in een stedelijke omgeving, zettingsgevoelige gebieden en in diepe bodemsystemen met een complexe opbouw. Dit is eerder in een SKB project aangetoond op de Flebo locatie in in Hoogezand, waar de benzeen afbraak werd gestimuleerd door de toevoeging van nitraat (Slik et al, 2002).

De BTEX pluim in de Altingstraat te Den Haag voldoet aan de hierboven genoemde typering. Het bij elkaar brengen van benzeen en nitraat of sulfaat is op deze locatie een technische opgave vanwege de gelaagdheid van de bodem en de ruimtelijke beperkingen in de wijk.

De doelstelling van het project is enerzijds het overtuigend aantonen van de anaërobe afbraak van benzeen en anderzijds het toepassen en het nader onder de aandacht brengen van:

- het gebruik van afbraaktesten om aan te tonen of de afbraak in principe gestimuleerd kan worden.
- het demonstreren van bewezen specifieke monitoringstechnieken (component specifieke stabiele isotopen analyses)

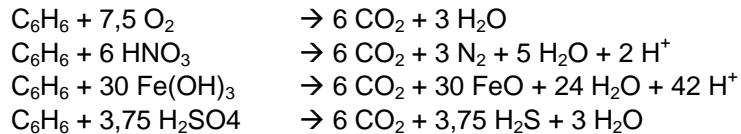
Op de locatie zijn drie veldproeven met nitraatinjectie uitgevoerd. Bij twee van de drie proeven is continu grondwater onder toevoeging van nitraat gecirculeerd, gevolgd door periodieke concentratiemetingen. Kort na de eerste pilot zijn batchproeven uitgevoerd met grond en grondwater van de locatie. De derde veldproef was een pull push test met aansluitend periodieke concentratiemetingen. Bij deze test zijn component specifieke stabiele isotopen analyses uitgevoerd.

HOOFDSTUK 2

UITGANGSSITUATIE

2.1 Afbraak Van Benzeen

De biologische afbraak van benzeen in anaërobe bodems wordt beperkt door het gebrek aan geschikte elektronenacceptoren. Anaërobe benzeenafbraak met sulfaat, ijzer of nitraat als elektronenacceptor is aangetoond, vooral op locaties waar benzeen reeds lange tijd aanwezig is.



Op locaties waar anaërobe afbraak optreedt, verloopt het proces met snelheden die orden van grootte lager zijn dan die bij aërobe afbraak. De waargenomen afbraakconstanten voor aërobe afbraak van benzeen variëren van 0 tot $2,5 \text{ d}^{-1}$ (gemiddeld $0,335 \text{ d}^{-1}$), onder aëroob/anaërobe condities (veelal nitraat reducerend van 0 tot $0,089 \text{ d}^{-1}$ (gemiddeld $0,008 \text{ d}^{-1}$) en onder anaërobe condities van 0 tot $0,023 \text{ d}^{-1}$ (gemiddeld $0,003 \text{ d}^{-1}$) (Suarez, 1999)

Tot nu toe zijn er vijf anaërobe benzeen afbrekende bacteriën beschreven; twee denitrificerende *Azoarcus* stammen (DN11 and AN9) (Kasai et al., 2006), een chloraatreducerende *Alicyclophilus denitrificans* (Weelink et al., 2007, 2008) en twee *Dechloromonas* stammen (RCB and JJ) (Chakraborty et al., 2005) die benzeen kunnen afbreken met nitraat, (per)chloraat of zuurstof.

2.2 Nitraatinjectie als mogelijke saneringstechniek

Het toevoegen van nitraat of sulfaat is in potentie een aantrekkelijke saneringsvariant. Voordelen van deze techniek ten opzichte van pump & treat zijn:

- er is niet of nauwelijks sprake van het lozen van bemalingswater (gesloten systeem);
- de grondwatervoorraad wordt ontzien;
- de grondwaterstand wordt minder beïnvloed;

Voordelen van deze techniek ten opzichte van het stimuleren van aërobe afbraak zijn:

- nitraat en sulfaat zijn goed oplosbaar en kunnen in hoge concentraties aan het grondwater worden toegevoegd;
- het risico van verstopping van infiltratiefilters beperkt is onder anaërobe condities;
- ten opzichte van het gebruik van zuurstof minder verzuring optreedt in de bodem;
- verontreiniging onder bebouwing relatief eenvoudig kan worden aangepakt;
- de actieve sanering beperkt zich tot een kortdurende circulatie; de bodem in principe slechts eenmaal hoeft te worden doorspoeld om het grondwater van nitraat of sulfaat te voorzien
- de bovengrondse voorzieningen zijn eenvoudig van opzet.

Nadelen van de techniek kunnen zijn dat:

- de toegevoegde waarde van nitraatinjectie nog niet voldoende is bewezen;
- afbraak onder anaërobe condities minder snel verloopt dan onder aërobe omstandigheden;
- er nog kennis ontbreekt over de achterliggende biologische processen.

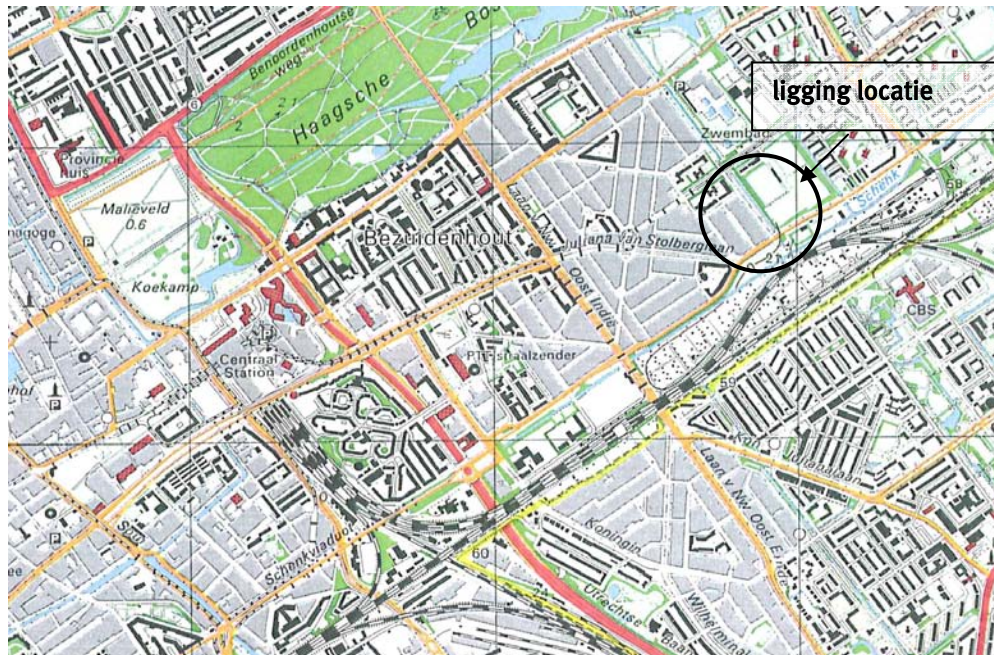
Het bewijs moet voorsnog eerst op pilotschaal geleverd worden. Het tweede nadeel vertaalt zich in een langer durende, doch verhoudingsgewijze goedkope monitoring. Hierbij dient te worden opgemerkt dat een langdurende monitoring binnen het huidige bodemsaneringsbeleid geen beperking is.

2.3 Beschrijving van de locatie

De onderzoekslocatie ligt in de wijk Bezuidenhout in het noordoosten van Den Haag. De regionale ligging van de locatie is weergegeven in figuur 1.

In het verleden is ter plaatse van Altingstraat 26-42 een garage met een benzineverkoopspunt aanwezig geweest (1928-1976). Inpandig bevindt zich een ondergrondse benzinetank (inhoud 6.000 liter) en een ondergrondse afgewerkte olietank (2.000 liter). De benzinetank is inmiddels verwijderd. Achter het pand is nog een ondergrondse tank (6.000 liter) aanwezig.

Ten gevolge van de bedrijfsvoering is een geval van ernstige brandstofgerelateerde verontreiniging ontstaan. Een omvangrijke grondwaterpluim van benzeen is aanwezig (circa 20.000 m², 8-15 m –mv.).



Figuur 1: Regionale ligging van onderzoekslocatie

2.4 Bodemopbouw en geohydrologie

De bodem ter plaatse van de Altingstraat en omgeving bestaat uit:

0 tot circa 1,5 m –mv.	: matig fijn, matig siltig zand (ophooglaag)
van 1,5 tot 2,5 m –mv.	: veen (Hollandveen)
van 2,5 tot 9 m –mv.	: matig fijn zand (duinzand pakket)
van 9 tot 13 m –mv.	: matig fijn zand met kleilensjes
> 13 m –mv.	: veen (Basisveen)

De ligging van de Hollandveen laag in het gebied is in figuur 2 aangegeven (bron: Archeologische en Geologische kaart van 's-Gravenhage). In het zuidelijke deel van de grondwaterpluim ontbreekt de veenlaag blijkens figuur 2 en profielbeschrijvingen van de uitgevoerde boringen. Ter plaatse van het riool en woningen is

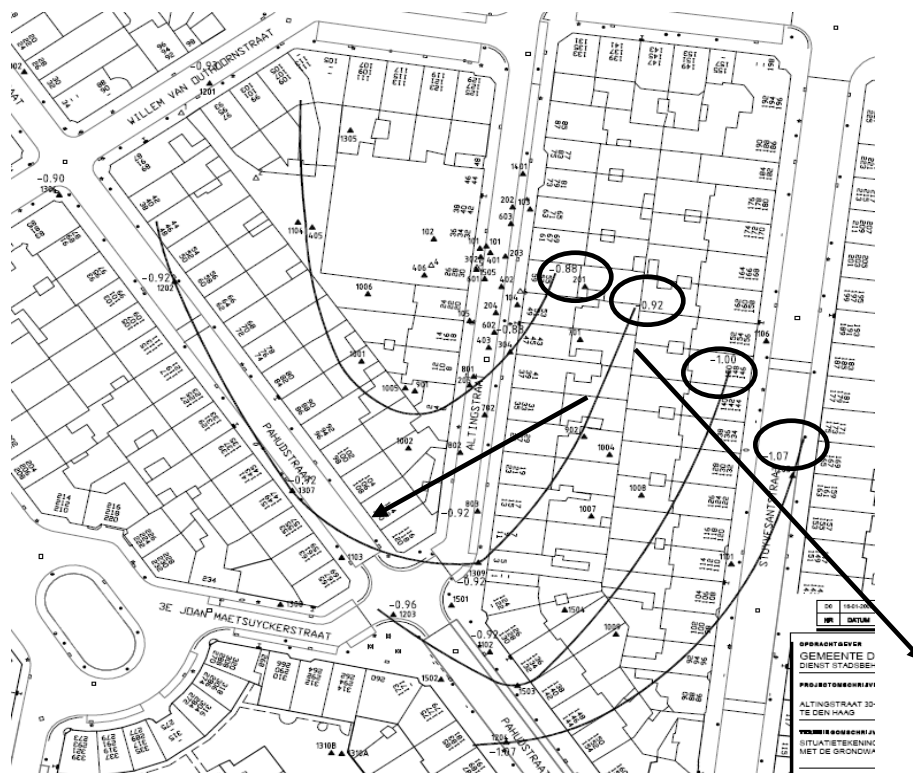
de veenlaag vergraven. De bijgevoegde sonderingsgrafiek bevestigt de bovenbeschreven bodemopbouw. In het traject 9 tot 13 m -mv. is het gelaagde bodemprofiel af te leiden.



Figuur 2: Verbreiding van het Hollandveen (rose gekleurd)

Het zandpakket onder de veenlaag zijn Oude strandafzettingen. De doorlatendheid is volgens veldmeting 1,5 à 4 meter per dag.

De grondwaterspiegel bevindt zich tussen 0,8 en 1,5 m -mv. Het grondwater in de ophooglaag infiltreert naar het duinzand pakket. In figuur 3 zijn de afgeleide isohypsen in het duinzandpakket aangegeven. Hieruit blijkt dat ten oosten van de Altingstraat het grondwater in zuidoostelijke richting stroomt en ten westen van de Altingstraat is de grondwaterstroming zuidwestelijk gericht.



Figuur 3: Isohypsenpatroon in onderzoeksgebied

Ter hoogte van de bronlocatie (Altingstraat 26-42) is een waterscheiding aanwezig. In het zuidoostelijke deel van de onderzoekslocatie is de grondwaterstand beduidend lager ten opzichte van de grondwaterstand in de Altingstraat. De afwezigheid van de veenlaag in dit gebiedsdeel kan hiermee samenhangen.

2.5 Beschrijving van de verontreiniging in saneringsperspectief

De verontreiniging heeft de kenmerken van benzine. De concentraties aan vluchtige aromaten zijn namelijk hoog ten opzichte van de concentraties aan minerale olie.

De verontreiniging in de grond ter plaatse van de straat is bijna volledig ontgraven. De gehalten aan benzeen in de bodemonsters zijn niet aantoonbaar of liggen net boven de detectielimiet. Onder het pand Altingstraat 30 is nog een 'kleine' restverontreiniging in de grond aanwezig.

De verontreiniging is opgelost in het grondwater en heeft zich via het grondwater verspreid. Het grondwater ter plaatse van de bron bevat voornamelijk xylenen en minerale olie (C₁₀-C₄₀); de piekconcentraties zijn respectievelijk 16.000 µg/l en 2.300 µg/l.

De concentratie aan benzeen in het grondwater en ook in de grond zijn hier beduidend lager dan op enige afstand en naar de diepte. De maatgevende stof in de grondwaterpluim is benzeen; de piekconcentratie is 1.500 µg/l. Hieruit wordt afgeleid dat de nalevering van benzeen naar het grondwater is gestagneerd.

Voorts zijn in de grondwaterpluim relatief hoge concentraties aan olie-vluchtig (C₆-C₉) aangetoond; de piekconcentratie is 3.500 µg/l.

Omdat de bronlocatie nabij een waterscheiding ligt en het duinzandpakket bijgevolg hoofdzakelijk wordt gevoed met infiltrerend neerslagwater, is de verontreiniging meegenomen naar de onderzijde van het duinzandpakket. De verontreiniging heeft zich voornamelijk verspreid in het onderste deel van het duinzandpakket.

De grondwaterpluim, zoals die is vastgesteld in het Nader onderzoek, is weergegeven op tekening 149522-S-1. De vorm van de grondwaterpluim hangt duidelijk samen met de grondwaterstroming. De verontreiniging heeft zich vanuit de bronlocatie namelijk in twee richtingen verspreid. Daarnaast heeft de sterke gradiënt ter hoogte van de Pahudstraat gezorgd voor het afbuigen van de grondwaterpluim in zuidelijke richting.

2.6 Macrochemie

Het grondwater is in 2003 gekarakteriseerd om de heersende bodemomstandigheden in het grondwater en de limiterende factoren voor biologische afbraak vast te stellen. Het verontreinigde grondwater in de grondwaterpluim is onderzocht op pH, EC, redoxpotentiaal, alkaliteit en redoxparameters. De resultaten zijn in tabel 1 op blz. 6 vermeld. De ligging van de peilbuizen is ook vermeld.

Het ondiepe grondwater in en nabij de verontreinigingskern is sterk gereduceerd; de redoxpotentiaal is lager dan -200 mV. Sulfaatreductie is de overheersende redox-reactie waarbij sulfaat wordt omgezet in sulfide. Ook kunnen methanogene omstandigheden heersen. Hierbij wordt CO₂ omgezet in methaan.

Het bovenstaande wordt bevestigd door de sulfide geur die in een boring in het brongebied tijdens het Nader Onderzoek is waargenomen. De onbekende geuren die bij het Nader Onderzoek in en rondom de verontreinigingskern zijn waargenomen, hangen waarschijnlijk samen met de aanwezigheid van sulfide en/of methaan. Biologische afbraak van de aanwezige olie heeft blijkbaar tot een sterker gereduceerde bodem geleid.

Tabel 1: de meetwaarden van de macrochemie parameters

Peilbuisnr.	Zuurstof in mg/l	Nitraat in mg/l	Fe ²⁺ in mg/l	Fe-tot in mg/l	Sulfaat in mg/l	Redox (in MV)	Alkaliteit in meq/l	pH	EC In uS/cm
Bovenstrooms									
603A (9-10)	1,1	< 0,2	0,1	2,1	9,3	-70	8,6	6,8	757
In de pluim									
5 (1-2)	1,2	< 0,2	0,4	0,98	240	-261	6,1	6,8	560
101 (3-4)	1,3	< 0,2	0,1	< 0,05	6,7	-216	3,8	6,9	370
204 (3,5-4,5)	1,3					-225	4,7	6,7	890
401 (9-10)	0,9					-75	7,0	6,8	854
1309 (9-10)	1,2	< 0,2	0,2	1,8	13	-178	3,8	6,9	432
802 (9-10)	1,0					-189	8,5	6,7	878
1102 (9-10)	1,9					748	6,1	6,6	736
Benedenstrooms									
1306 (9-10)	2,2					465	8,8	6,8	928
1308 (9-10)	1,9	< 0,2	0,2	1,7	37	-51	3,6	6,8	632

Het grondwater benedenstrooms van de grondwaterpluim is beduidend minder gereduceerd. Opvallend is de hoge redoxpotentiaal in peilbuis 1102 en 1306. Het grondwater is hier overheersend aëroob tot ijzerreducerend.

In 2008 is het grondwater onderzocht op de aanwezigheid van sulfaat en ijzer. De resultaten zijn vermeld in tabel 2.

Tabel 2: Concentraties sulfaat en nitraat (in mg/l)

Peilbuisnr.	Filterstelling (in m -mv.)	Afstand totbron	Sulfaat	Nitraat	Fe (tot)	Fe (III)	Fe (II)	Opmerking
In 2003								
5	1-2	0	240	< 0,2				
101	3-4	0	6,7	< 0,2				
603A	9-10	5	9,3	< 0,2				
1309	9-10	70	13	< 0,2				Buiten de pluim
1308	9-10	90	37	< 0,2				Buiten de pluim
In 2007/2008								
1509	9-10	0	< 5,0					
P6	6-8	15	18					in circulatiegebied proef 1
1006B	9-10	25	5,6					
1001	9-10	30	< 5,0					
901	9-10	30	< 5,0					
802	9-10	40	< 5,0					
1104	9-10	45	< 5,0					
1202	9-10	65	< 5,0					
1201	9-10	75	< 5,0					
1203	9-10	80	5,5		3,5	3,5	0,17	In de rand van de pluim
1205	9-10	80	5,7					In de rand van de pluim
1301	9-10	80	< 5,0					
1501	9-10	80	31		1,6	0,13		in rand pluim, voor circulatie proef 2
1102	9-10	90	< 5,0		4	3,8	0,21	in rand pluim, voor circulatie proef 2
1502	9-10	95	28		1,7	0,17		in rand pluim, voor circulatie proef 2
1507	9-10	125	< 5,0					In de rand van de pluim

Binnen de grondwaterpluim is sulfaat veelal in niet-aantoonbare concentraties aanwezig. Hiermee wordt bevestigd dat binnen de grondwaterpluim sterk gereduceerde condities heersen. In de rand van de grondwaterpluim en buiten de grondwaterpluim is het grondwater minder gereduceerd, omdat ijzer bijna niet in de gereduceerde vorm voorkomt en het sulfaatgehalte relatief hoog is. Elektronenacceptoren worden dus verbruikt, wat een aanwijzing is dat biologische afbraak optreedt dan wel is opgetreden. In de randen van de pluim, zo ook in proefgebied 2, is dit op basis van de grondwaterkarakterisatie minder duidelijk.

Op basis van de niet-aantoonbare concentraties aan nitraat en sulfaat mag worden aangenomen dat de hoeveelheid elektronenacceptoren een beperkende factor is voor duurzame biologische afbraak van de verontreiniging. Een voorwaarde om verregaande afbraak van de verontreiniging mogelijk te maken is het toevoegen van nitraat of sulfaat.

HOOFDSTUK 3

PROEF 1 EN 2

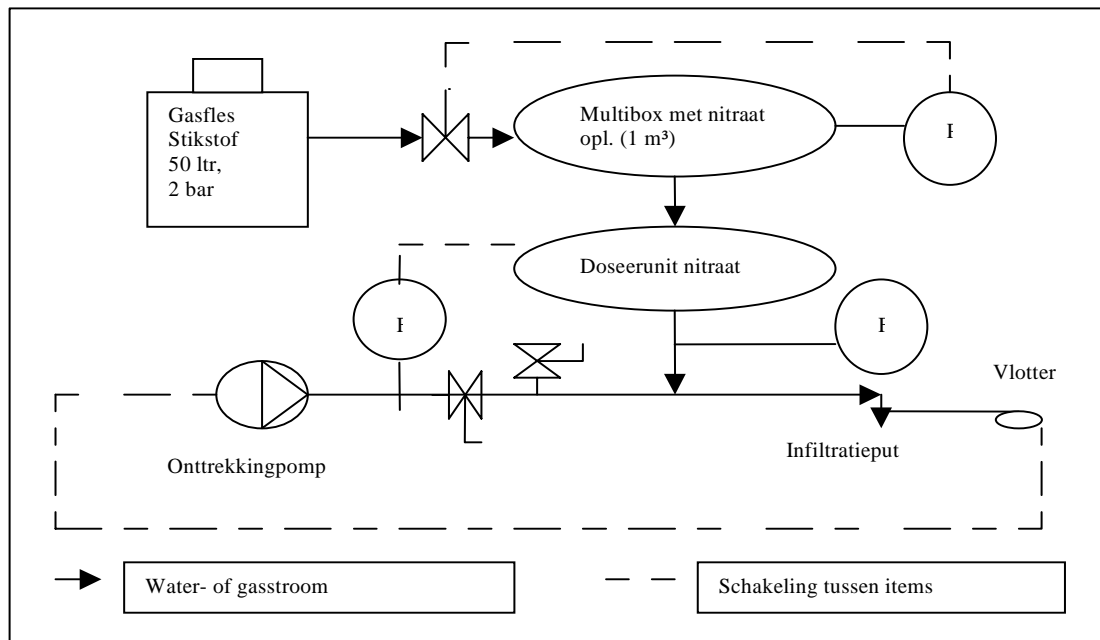
3.1 Beschrijving van het circulatiesysteem

In de Altingstraat en in de Pahudstraat zijn veldproeven uitgevoerd waarbij grondwater onder toevoeging van nitraat is gecirculeerd en daarna zijn concentratiemetingen verricht. De proef in de Altingstraat is in het najaar 2004 gelijktijdig met de bronsanering uitgevoerd. In de periode september 2007 - juli 2008 is de proef opgeschaald. Het circulatiesysteem bestond uit een onttrekkingsput en een infiltratieput in het duinzandpakket. Bij de eerste proef is een onderlinge afstand van 10 meter aangehouden en bij de tweede proef 30 m. De ligging van de proefgebieden, putten en peilbuizen zijn in tekening 149522-S-1 weergegeven.

De specificaties van de putten zijn:

- Diameter van het gepulste boorgat: 0,324 m
- Diepte van de put: 9,5 m
- Diameter filter is 0,160 meter
- Filterstelling van 4 tot 9 m –mv.
- Filtergrind (1,0-1,6 mm) van 3,5 tot 9,5 m –mv.
- Kleistop van 1,5 tot 3,5 m –mv.

De putten zijn onderling verbonden met een ondergrondse leiding. In een multibox is natriumnitraat opgelost dat aan het circulatiewater is toegevoegd. Het circulatiesysteem is weergegeven in figuur 3.



Figuur 3: Schematische weergave van circulatiesysteem

Minimaal contact gedurende de onttrekkings-, meng- en injectiefase werd gewaarborgd door het realiseren van stikstofoverdruk in de multibox. Hierbij is stikstofgas continue gedoseerd dat alleen uit de multibox kan ontwijken via een overdrukventiel. Daarnaast is bij de tweede veldproef een aantal voorzieningen gemaakt om toetreding van zuurstof in het circulatiewater zo veel mogelijk te beperken, te weten:

- de infiltratieput is voorzien van een veerbelaste terugslagklep om voldoende druk te houden in de leiding;
- het circulatiewater gaat door een ontgasser;
- de infiltratieput is aan de bovenzijde volledig afgesloten.

Afgezien is van een zandfilter om zwevende stof af te vangen en daarmee het risico van putverstopping te voorkomen. De ervaringen bij de eerste veldproef geven daar geen aanleiding toe en ten tweede wordt hiermee het risico verminderd om ongewenste zuurstof in het circulatiewater te hebben.

3.2 Beschrijving van de circulatie

3.2.1 Proef 1

Tijdens de eerste veldproef is in de periode 30 september - 27 oktober 2004 dagelijks 10 m³ opgepompt en geïnfilterd. Een hoeveelheid van 250 kg natriumnitrat is opgelost in 400 liter water. Het nitraatgehalte in het geïnfilterde water was de eerste en tweede week respectievelijk 300 en 600 mg/l, op 14/15 oktober 3.000 mg/l en de laatste week enkele 100 mg/l.

De nitraatconcentraties in de peilbuizen P1 t/m P6 en in het circulatiewater zijn één of meerdere malen vastgesteld. Op 22 september is een nulmeting uitgevoerd in peilbuis P2 en P4 waarbij ook het gehalte aan CZV, ammonium, sulfaat, sulfiden, ijzer, o-fosfaat en alkaliniteit is bepaald. De grondwaterstanden zijn voorts opgenomen, alsmede pH, EC en redox.

Drie grondmonsters zijn uit het duinzandpakket samengesteld en onderzocht op de aanwezigheid van organische stof en ijzer. Hiermee wordt inzicht verkregen in het nitraatverbruik onder natuurlijke omstandigheden. Een berekening van het nitraatverbruik is opgenomen in bijlage E.

3.2.2 Proef 2

De uitvoering van de tweede veldproef in 2007-2008 is samengevat in tabel 3.

Tabel 3: Samenvatting van de uitvoeringswerkzaamheden

Datum	Activiteit	B3 m3/d	I1 m3/d	Opmerking
5-9-2007	start, onttrekking uit B3 er infiltratie in I1	+ 20	- 20	
29-10-2007	debiet B3 hoger dan debiet I1	+ 40	- 20	verhogen verhang tussen B3 en I1, rest naar drain
23-11-2007	circulatie uit			verzakking bij drain
19-12-2007	grotere pomp in B3			verhogen verhang
16-1-2008	circulatie aan	+154	- 17,5	surplus naar riool
15-2-2008	circulatie uit			hoge grondwaterstand en water in I1
27-2-2008	onttrekking uit I1 en infiltratie in B3	- 30	+30	
16-7-2008	circulatie uit			

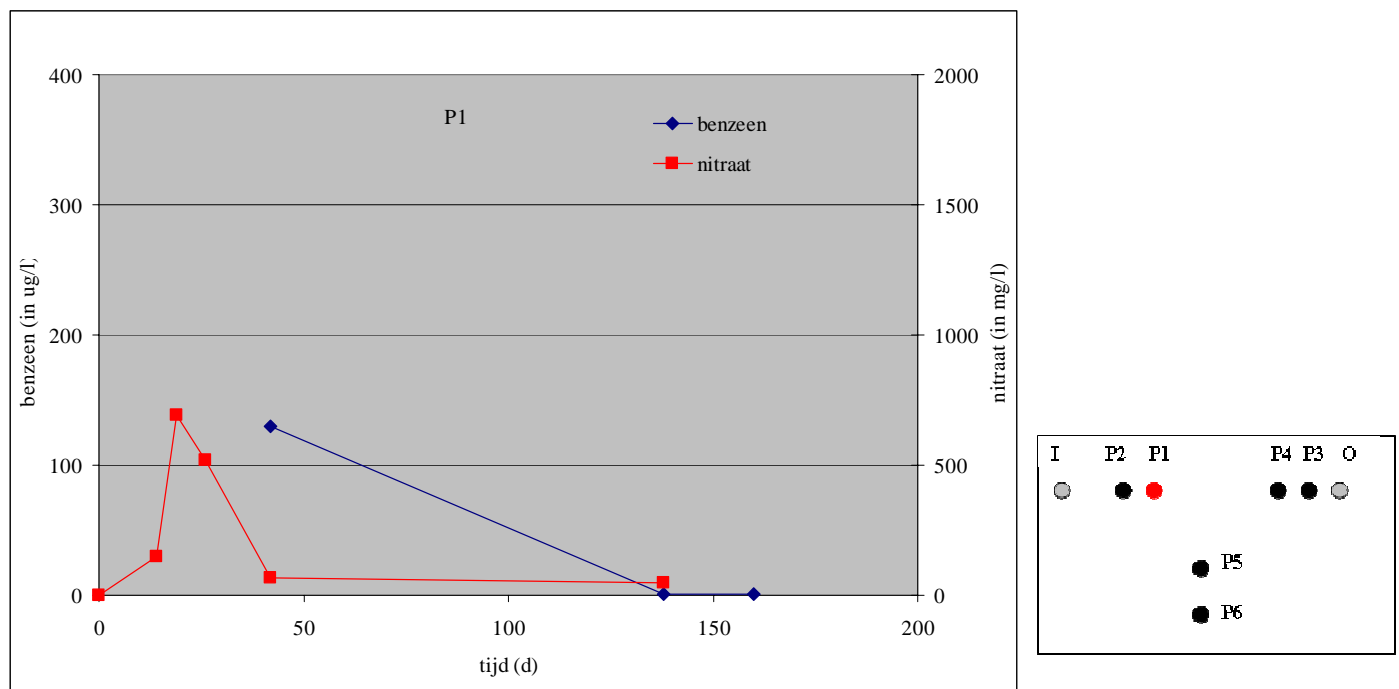
+ = onttrekking, - = infiltratie

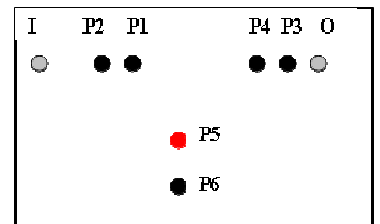
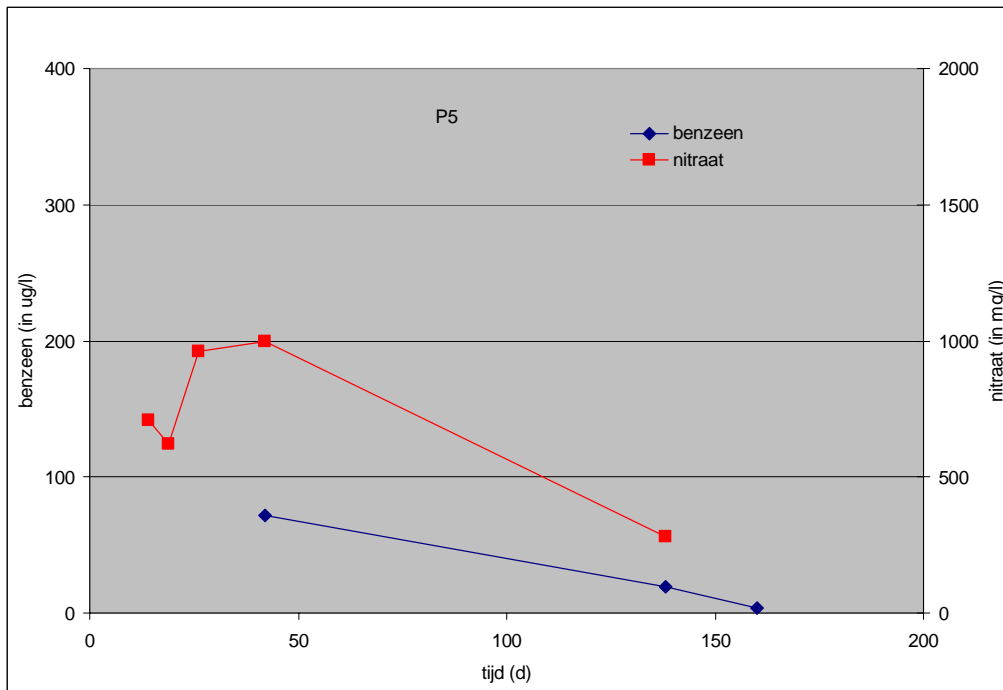
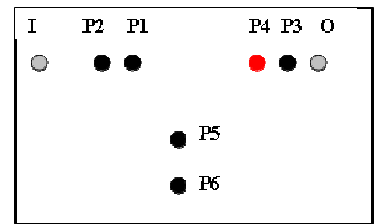
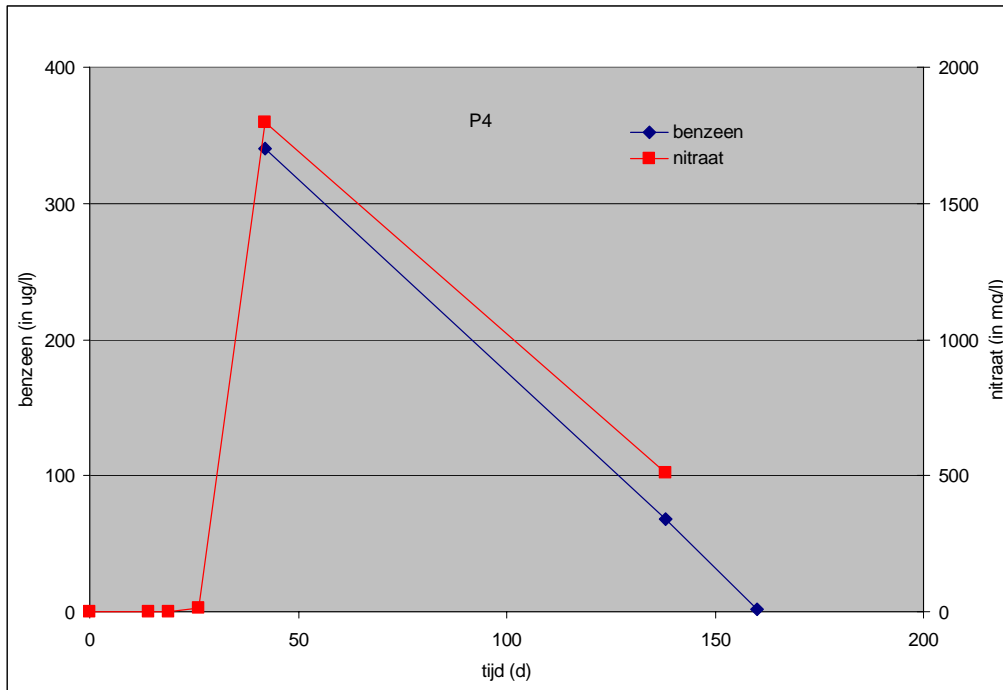
De functionaliteit van de circulatie is getoetst door periodieke grondwaterstandsoopname in peilbuizen in de omgeving van de onttrekkingsput en de infiltratieput. Bij circulatie moet een verhang worden gerealiseerd tussen de beide putten in de richting van de onttrekkingsput. Het systeem is driemaal gewijzigd om deze gewenste situatie te bewerkstelligen. In totaal is circa 4.350 m³ grondwater opgepompt en geïnfiltrerd. De gemiddelde concentratie aan nitraat in het te infiltreren water in de periode 1, 2 en 3 was circa 500 mg/l. In de laatste periode was de concentratie aan nitraat 200 à 250 mg/l.

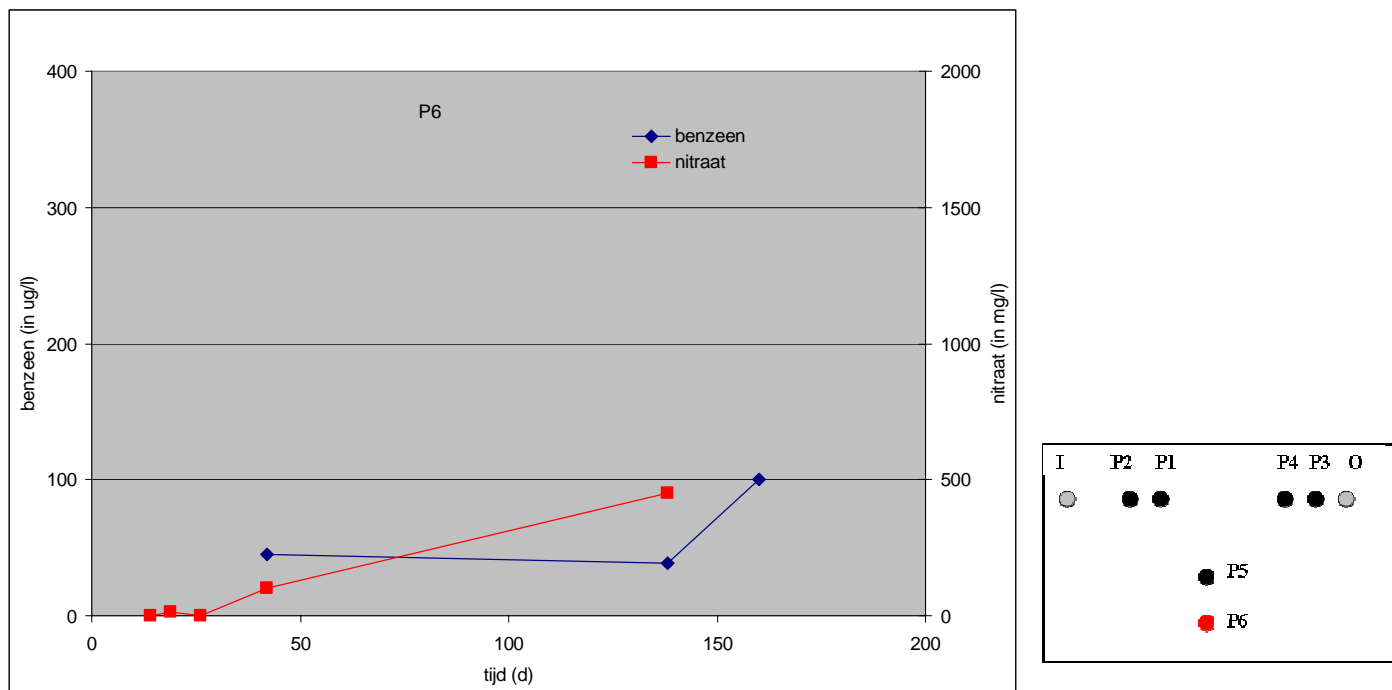
Het grondwater in het circulatiegebied is op een aantal tijdstippen onderzocht op pH, EC, redox, nitraat en zuurstof. De nitraatconcentraties zijn gemeten om de voortgang van de circulatie na te gaan. Het zuurstofgehalte is te velde gemeten om na te gaan of het circulatieproces anaëroob verloopt. Bij aanvang is de hoeveelheid nutriënten vastgesteld. Voorts zijn de grondwaterstanden in de peilbuizen binnen het verwachte circulatiegebied opgenomen.

3.3 Resultaten

Het verloop van de benzeen en nitraat concentraties in de peilbuizen P1 t/m P6 bij proef 1 zijn weergegeven in figuur 4. De overige resultaten van de monitoring van proef 1 zijn opgenomen in bijlage A. De resultaten van proef 2 zijn vermeld in bijlage B.







Figuur 4 Benzeen en nitraat concentraties in peilbuizen P1 t/m P6.

3.4 Evaluatie resultaten

3.4.1 Proef 1

Nitraat is bij aanvang van de proef niet aanwezig. Nitraat was gedurende de meetperiode voldoende aanwezig om het aanwezige benzeen af te breken. Nitraat is geen limiterende factor geweest voor benzeenaafbraak.

De hoogste gehalten aan vluchtige aromaten zijn aangetoond in peilbuis P4. Peilbuis P4 staat het dichtste bij de bronlocatie en staat met het filter in de bodemlaag waarin de verontreiniging zich hoofdzakelijk heeft verplaatst. De benzeenconcentraties in het grondwater uit de andere peilbuizen liggen rond de 100 µg/l, enkele malen hoger dan de interventiewaarde. Ook hier zijn de concentraties aan de overige aromaten beduidend lager.

De zuurstofgehalten die twee weken na de circulatie zijn gemeten, zijn voor diepere filters hoog te noemen (> 2 mg/l). De hoge zuurstofgehalten zijn waarschijnlijk het gevolg van de grondwatercirculatie. De redoxpotentiaal is door de hoge zuurstof- en nitraatgehalten hoger geworden. De bodem is hierdoor minder gereduceerd. De aangetoonde pH en EC zijn normale waarden. Drie maanden na de circulatie zijn de zuurstofgehalten laag (< 1 mg/l). Tussentijds zijn geen metingen verricht.

De benzeenconcentraties in het proefgebied zijn, behalve in peilbuis P6, binnen 3 à 4 maanden beduidend (circa 99%) afgenomen, in peilbuis P6 was dit binnen 9 maanden het geval. De afname van de benzeenconcentraties wordt door biologische afbraak verklaard. Gelet op de relatief hoge zuurstofconcentraties bij aanvang, kan het biologische afbraakproces op gang zijn gebracht door zuurstof en niet door nitraat. Omdat verwacht wordt dat de zuurstof die door de circulatie in de bodem is gebracht, snel verbruikt wordt in de bodem - in februari 2005 zijn nog lage zuurstofconcentraties (< 1 mg/l) gemeten -, is het afbraakproces mogelijk gestart onder aërobe condities met zuurstof als elektronen acceptor en vervolgens in stand gehouden door het gebruik van nitraat als elektronen acceptor.

Daarnaast zou de bronsanering nog een invloed kunnen hebben gehad op het grondwater in de omgeving van peilbuis P3 en P4, die vlak naast de ontgravingsput staan; vanuit het gesaneerde brongebied vertrekken stroomlijnen met gesaneerd grondwater. De sterke afname van de nitraat concentraties in deze peilbuizen in diezelfde periode zou hiervan een bevestiging kunnen zijn. De andere vier peilbuizen staan op enige afstand van de ontgravingsput en hier is binnen enkele maanden geen effect van de bronsanering op het concentratieniveau van benzeen te verwachten.

3.4.2 Proef 2

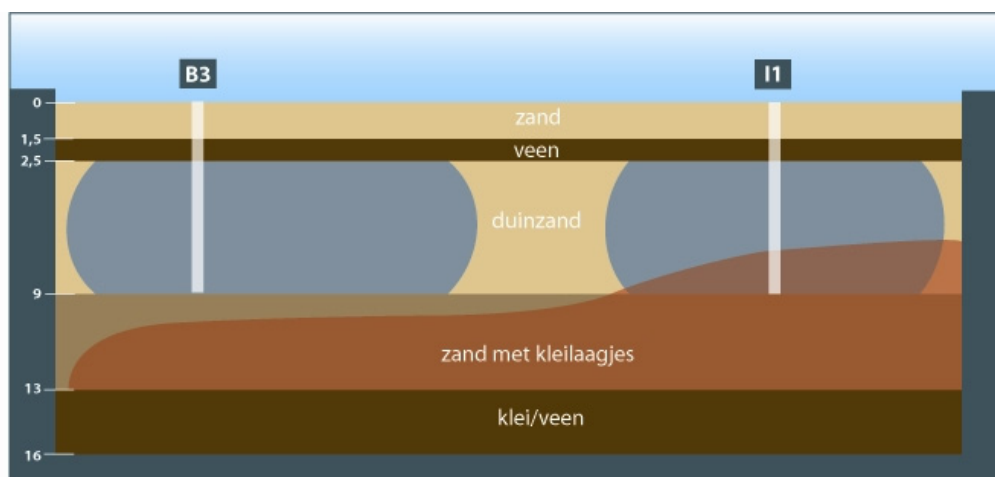
In de eerste veldproef is vastgesteld dat een nitraatconcentratie van enkele 100 mg/l in het grondwater voldoende moet zijn om de afbraak van de verontreiniging mogelijk te maken, rekening houdend met oxidatie van aanwezig organische stof met nitraat als elektronen acceptor. De nitraatconcentratie in het te infiltreren water voldeed aan deze eis.

De zuurstofconcentraties in het grondwater van het circulatiegebied ($< 0,5$ mg/l). In de meeste metingen is een zgn. LOD meter gebruikt waarbij concentraties van circa 1 mg/l zijn gemeten. In de laatste meetronde is een doorstroomcel gebruikt en werden concentraties gemeten van circa 0,5 mg/l.

Het ontwerpdebiet van de circulatie (circa $1 \text{ m}^3/\text{uur}$) is gerealiseerd. De verwachte verbreiding van nitraat is echter niet bewerkstelligd, gelet op de resultaten van de grondwaterstandsopname en de concentratiemetingen op nitraat.

De onttrekking en infiltratie had tot doel de grondwaterpluim ter plaatse van de Pahudstraat te voorzien van nitraat. De grondwaterpluim is slechts ten dele voorzien van nitraat. De oorzaak moet worden gezocht in de positie van de putten ten opzichte van de grondwaterpluim en is in het volgende nader beschouwd.

In figuur 5 is schematisch in een dwarsprofiel weergegeven de bodemopbouw, de grondwaterpluim (in oranje, benzeenconcentraties $>$ interventiewaarde), de twee putten (B3 en I1) en de grondwaterzone waarin een groot deel van het gedoseerde nitraat is gekomen (in blauw). Het grondwater in de omgeving van put I1 is in de periode tot 27 februari 2008 voorzien van nitraat dat daarna ten dele weer is verwijderd. Het grondwater rondom put B3 is in de periode 27 februari - 16 juli 2008 voorzien van nitraat. Het ingebrachte nitraat is, gelet op de filterstelling van de putten (4-9 m -mv.) en de bodemopbouw, voor een groot deel in het duinzandpakket gekomen.



Figuur 5: Schematisch dwarsprofiel van bodem en aanwezigheid van nitraat en benzeen bij proef 2

De grondwaterpluim is ter hoogte van de Pahudstraat niet meer aanwezig in het goed doorlatende bovenste deel van het duinzandpakket en is daar vanaf circa 10 m -mv. in het bodemprofiel aanwezig. De positie van de grondwaterpluim is gebaseerd op de concentratiemetingen tijdens de circulatie en in de in juli 2008 geplaatste peilbuizen 1601 t/m 1606.

HOOFDSTUK 4

PROEF 3: BATCHEXPERIMENTEN

In batchexperimenten is onderzocht of op de locatie in Den Haag BTEX afbrekende bacteriën aanwezig zijn. Deze experimenten zijn uitgevoerd ter ondersteuning van het veldexperiment (zie hoofdstuk 3 en 5).

De batchexperimenten geven in combinatie met het veldexperiment antwoord op onderstaande vragen.

- Is er van nature benzeen afbrekende activiteit aanwezig in de bodem en is deze aantoonbaar in batchexperimenten en vergelijkbaar met de resultaten van de veldproef;
- Is de anaërobe benzeen afbrekende activiteit afhankelijk van het toevoegen van nitraat;
- Komt de hoeveelheid nitraat die door het bodemmateriaal wordt verbruikt in de batches overeen met de resultaten van de veldproef.

4.1 Beschrijving van de batchexperimenten

De batches zijn in duplo uitgevoerd met anaërobe grond en grondwater van de locatie Altingstraat in Den Haag. Deze monsters zijn op 25 augustus 2005 door Oranjewoud genomen. Hiertoe is een puls boring tot 7 m –mv. verricht ter plaatse van peilbuis 802 (filterstelling 9-10 m -mv.). De grondmonsters zijn genomen in steekbussen (volledig afgevuuld en onder water gezet) en de grondwatermonsters in volledig afgevuilde glazen flessen en vervolgens zijn de monsters naar TNO in Apeldoorn getransporteerd. Hier zijn de grondwatermonsters gekoeld en de grondmonsters onder gekoelde anaërobe omstandigheden opgeslagen. Op 9 september zijn hier vervolgens batchexperimenten mee ingezet.

Het grondwater uit peilbuis 802 is op 25 augustus eveneens bemonsterd en onderzocht op de aanwezigheid van vluchtige aromaten en nitraat. De gemeten benzeenconcentratie was 75 µg/l en nitraat en nitriet waren niet aantoonbaar (detectielimiet 0,5 mg/l).

De verschillende ingezette condities staan weergegeven in tabel 4.

Tabel 4 Overzicht van de ingezette batches:

Conditie	Batchnummer	Toevoegingen
Natuurlijke afbraak	A1-A2	BTEX
Natuurlijke afbraak, steriel	A3-A4	BTEX, HgCl ₂
Gestimuleerde afbraak (met nitraat)	A5-A6	BTEX, nitraat
Gestimuleerde afbraak (met nitraat), steriel	A7-A8	BTEX, nitraat, HgCl ₂

De batches 1-2 geven aan wat de natuurlijke omzetting op de locatie is, gecorrigeerd voor eventueel abiotische verdwijning van BTEX (batches 3-4). De BTEX afname in de batches 5-6 ten opzichte van de batches 1-2 geeft het effect weer van het toevoegen van nitraat. De afname in de batches 5-6 wordt gecorrigeerd voor abiotische verdwijning (batches 7-8).

De batchexperimenten zijn uitgevoerd in 250 ml serumflesjes. Deze zijn in een anaërobe handschoenenkast gevuld met 20 gram grond op de locatie van boring 802 (6,6 – 9 m - mv.) en 100 ml grondwater uit peilbuis 802 en afgesloten met een viton stop en aluminium cap. Door toevoeging van extra N₂ staan de flesjes onder een lichte overdruk, zodat inleken van lucht wordt voorkomen en anaërobe condities zijn gewaarborgd.

De steriele batches zijn vervolgens geautoclaveerd gedurende 20 minuten en na afkoelen is een steriele oplossing kwikchloride toegevoegd (eindconcentratie 50 mg/l). Na een dag acclimatiseren bij de juiste temperatuur is een hoeveelheid anaërobe oplossing BTEX toegevoegd (eindconcentratie 10 µM per component in de waterfase), zie tabel 5 voor de hoeveelheid in µg/l.

Tabel 5 Toegevoegde concentratie aan de batches in µg/l

Verbinding	Toegevoegde concentratie (10 µM)
benzeen	780 µg/l
tolueen	921 µg/l
o-xyleen	1062 µg/l
m-xyleen	1062 µg/l
p-xyleen	1062 µg/l
ethylbenzeen	1062 µg/l

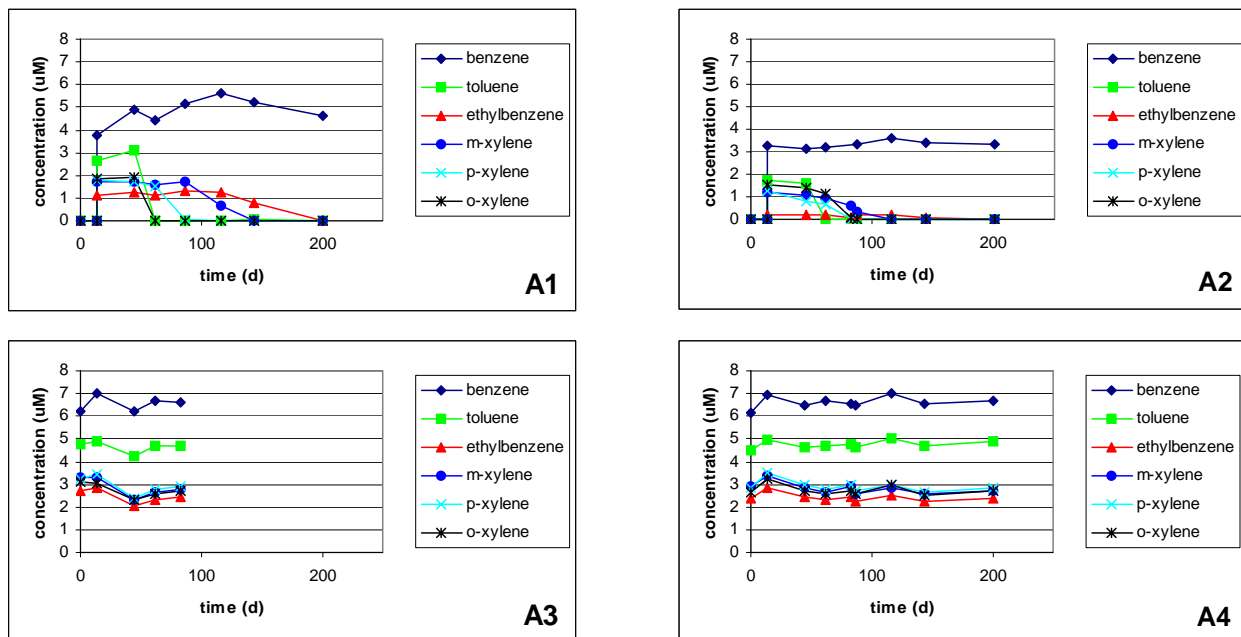
De flesjes zijn vervolgens schuddend geïncubeerd bij 20°C. Op verschillende tijden zijn vloeistofmonsters genomen en geanalyseerd op BTEX en nitraat, afhankelijk van het verloop van de afbraakprocessen. De tijdsduur van de batchexperimenten is afhankelijk van de snelheid van de biologische processen. Op het einde van het experiment zijn ook de concentraties nitriet bepaald.

De concentratie BTEX wordt bepaald na bemonstering van de waterfase (1 ml) met een glazen 1 ml spuit. Aan dit monster wordt $HgCl_2$ (eindconcentratie 50 mg/l) toegevoegd om de biologische activiteit in dit monster te remmen en vervolgens wordt het monster geanalyseerd met Solid Phase Micro Extraction (SPME) injectie en gaschromatografische analyse. Een vergelijkbaar vloeibaar monster wordt gebruikt voor de bepaling van de nitraat- en nitrietconcentratie met behulp van een Dionex analyse.

4.2 Resultaten van de batchexperimenten

De batchexperimenten zijn ingezet met grond van de locatie en grondwater uit peilbuis 802.

De resultaten van de batches onder natuurlijke condities staan weergegeven in figuur 6.



Figuur 6 BTEX concentraties in batchexperimenten onder natuurlijke afbraak (NA) condities.

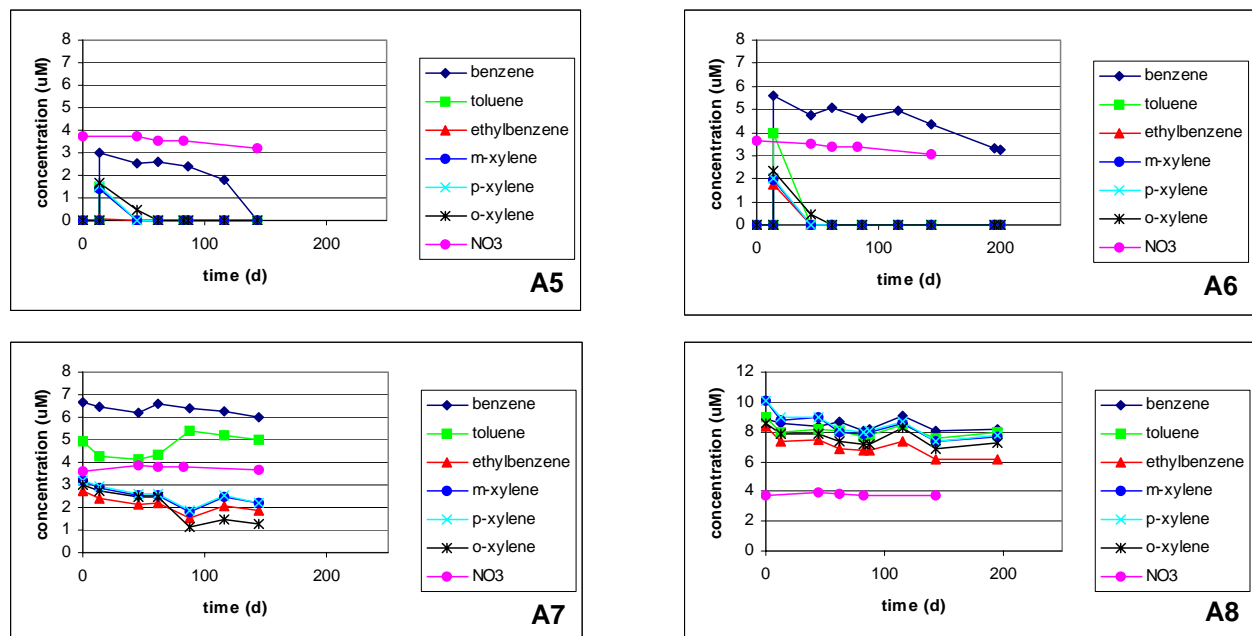
A1 en A2 = NA in duplo;

A3 en A4 = steriele controle NA in duplo

In de figuren is te zien dat de toegevoegde concentraties uit tabel 5 in de meeste gevallen lager zijn dan 10 μM . Dit komt waarschijnlijk omdat een gedeelte van het toegevoegde BTEX aan de grond adsorbeert, of al gedeeltelijk is omgezet voordat het eerste watermonster voor analyses is genomen. En variatie tijdens het toevoegen van de BTEX stock kan ook nog een rol spelen.

In de figuren is te zien dat er in de batches A1 en A2 geen afbraak van benzeen is opgetreden, gedurende 5 maanden incubatie. De andere aanwezige aromaten (TEX) nemen wel langzaam af. Hierbij gaat het om natuurlijke afbraak onder anaërobie condities. De concentratie in de steriele controles A3 en A4 blijft constant, wat betekent dat er geen abiotische afname van BTEX is opgetreden. De concentratie BTEX in de steriele controle A3 is na dag 90 niet betrouwbaar (te lage concentratie voor alle componenten), waarschijnlijk is de stop lek.

De resultaten van de batches onder gestimuleerde condities (toevoeging van nitraat) zijn weergegeven in figuur 7.



Figuur 7 BTEX concentraties in batchexperimenten onder gestimuleerde condities met nitraat.
A5 en A6 = gestimuleerde afbraak in duplo A3 en A4 = steriele controle gestimuleerde afbraak in duplo

In A5 is de benzeen afbraak op gang gekomen rond dag 90 (lagfase) en na bijna 5 maanden incubatie is alle benzeen volledig omgezet. De andere aromaten (TEX) zijn al veel eerder omgezet, omdat de afbraak van TEX met nitraat als elektronen acceptor sneller verloopt dan de afbraak van benzeen met nitraat.

Ook in A6 zijn de lage concentraties TEX erg snel omgezet en is de afbraak van benzeen op gang gekomen. Hierbij is wel een langere lagfase te zien (5 maanden) en is tijdens het laatste meetpunt (dag 200) nog niet volledig omgezet.

Van het toegevoegde nitraat is een gedeelte gebruikt voor de omzetting van BTEX, zie tabel 6. Uitgaande van een beginconcentratie BTEX van 10 μM is 468 μM nitraat nodig. Uit figuur A5 en A6 volgt dat de

beginconcentraties BTEX lager waren dan 10 µM, zodat voor de volledige omzetting van de aanwezige concentraties BTEX ook minder nitraat verbruikt zal zijn (tabel 6).

Tabel 6 Theoretisch en gemeten nitraat verbruik in batch A5 en A6 op t=150 als gevolg van volledige omzetting BTEX met nitraat als elektronen acceptor

	Theoretisch nitraat verbruik bij 10 µM BTEX	Berekend stoichiometrisch nitraat verbruik, uitgaande van de gemeten beginconcentraties en omzetting van BTEX	Gemeten nitraat verbruikt
A5	468 µM	77 µM	517 µM
A6	468 µM	112 µM	590 µM

De afbraak van BTEX en het verbruik van nitraat is niet stoichiometrisch, want er is meer nitraat verbruikt, dan theoretisch voor de toegevoegde hoeveelheid BTEX nodig zou zijn. Dit betekent dat het toegevoegde nitraat ook voor andere processen is gebruikt, zoals de omzetting van organisch materiaal in het grondmonster.

Tijdens de meetronde op dag 150 is in alle batches de concentratie nitriet bepaald. Nitriet is nauwelijks gevormd (minder dan 1 mg/l) in de batches, wat gunstig is, omdat nitriet in hoge concentraties een remmende werking kan hebben op bacteriën.

4.3 Evaluatie resultaten batchexperimenten

Uit de resultaten volgt dat de anaërobe omzetting van benzeen onder natuurlijke condities niet op gang is gekomen binnen de tijdsduur van de experimenten.

Onder gestimuleerde condities treedt wel afbraak van benzeen op in de aanwezigheid van nitraat na een lagfase van 3 maanden (A5) of 5 maanden (A6).

Het verschil in lagfase tussen A5 en A6 kan komen doordat de startconcentratie benzeen in A6 hoger is dan in A5. De ervaring van TNO leert dat de afbraaksnelheid en lagfase nogal kan variëren, zoals ook hier in aangetoond.

Het materiaal in de batches is in principe hetzelfde, zodat een gebrek aan nutriënten, ander entmateriaal, andere pH of het ontstaan van toxische verbindingen etc. niet de oorzaak lijkt van het verschil in lagfase tussen beide incubaties A5 en A6.

Uit de uitgevoerde batches volgt dat er van nature benzeen afbrekende bacteriën op de locatie aanwezig zijn, die benzeen kunnen afbreken mits nitraat wordt toegevoegd (150 mg/l in de batches). Deze resultaten zijn vervolgens gebruikt voor een pull-push test op de locatie waarbij nitraat aan het grondwater is toegevoegd voor de stimulatie van de afbraak van benzeen.

HOOFDSTUK 5

PROEF 4: PULL PUSH TEST

5.1 Beschrijving van de proef

5.1.1 Algemeen

Bij een anaërobe pull-push test (PP test) wordt onder anaërobe omstandigheden grondwater uit een filter onttrokken (pull), dat na toevoeging van nitraat in hetzelfde filter wordt geïnfiltrerd (push). Daarna worden concentratiemetingen in het filter uitgevoerd, alsmede in peilbuizen in de directe omgeving.

De PP test is in een nieuw geplaatst filter (IF1701) uitgevoerd in de omgeving van peilbuis 1102. Het filter is door middel van sonic drilling geplaatst. Bepalend voor de diameter van het filter is de omvang van een onderwaterpomp, die werd ingezet voor 'pull'. Gekozen is voor een boordiameter van 110 mm en afgewerkt met een filterdiameter van 75 mm (uitwendig). Bepalend voor de filterstelling is de bodemopbouw. Op basis van een in de directe omgeving uitgevoerde sondering is de filterstelling tussen 10 en 12 m -mv. vastgesteld. De filterlengte is 1 meter.

In het proefgebied wordt een nitraatconcentratie van 500 mg/l nagestreefd op basis van de berekening van de nitraatbehoefte (bijlage E). Uitgaande van een proefgebied van circa 50 m² (te beïnvloeden in een 0,5 jaar), een dikte van 1 meter en een porositeit van 0,33 is de hoeveelheid te injecteren natriumnitraat circa 10 kg.

5.1.2 Uitvoering van de test

De uitvoering van de pull-push test is op 12 maart 2009 uitgevoerd. De werkzaamheden bestonden uit vier fasen, te weten:

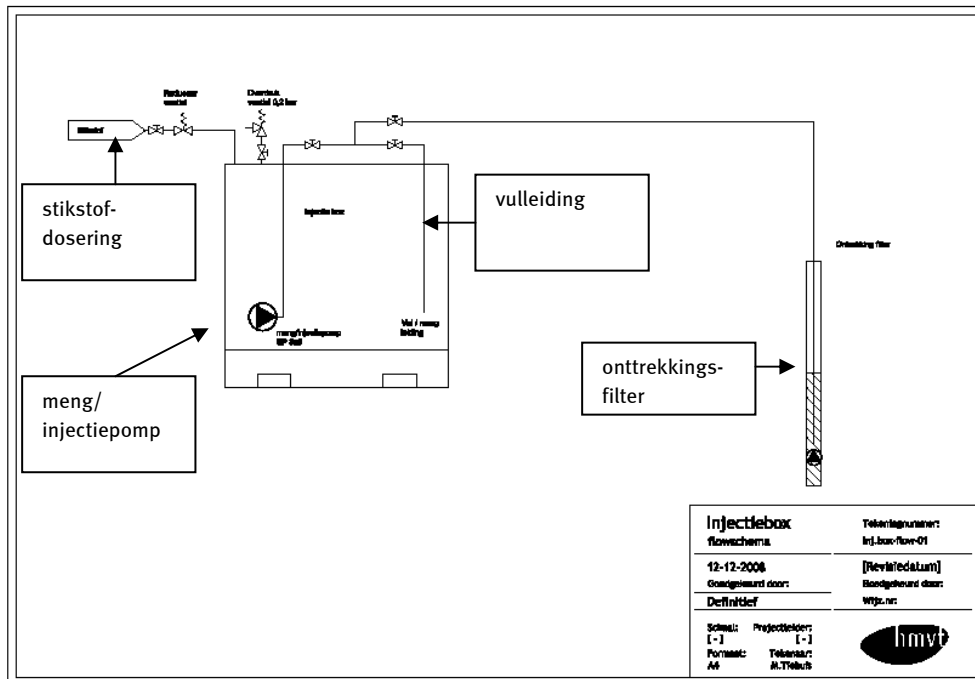
1. voorbereiding;
2. onttrekkingsfase;
3. mengfase;
4. injectiefase.

Tijdens alle fasen werd gewaarborgd dat er geen dan wel minimaal contact was tussen het onttrokken grondwater en de omgevingslucht. Dit is van belang om zuurstofintreding in het grondwater te voorkomen. Minimaal contact gedurende de onttrekkings-, meng- en injectiefase is gewaarborgd middels het aanbrengen van stikstofoverdruk in de multibox. Het stikstofgas is continue gedoseerd en kan alleen uit de multibox ontwijken via een overdrukventiel. Overig contact tussen grondwater en omgevingslucht is voorkomen door het gebruik van een volledig gesloten injectiesysteem.

Tevens dient voorkomen te worden dat benzeen uit het grondwater vervluchtigd. Hiertoe is de oplossing met het natriumnitraat eerst gemengd met 500 liter grondwater dat is onttrokken. Nadat de oplossing goed gemengd is, is het resterende grondwater onttrokken en is de multibox gevuld.

Ter controle van het gehele injectieproces is, aanvullend op de nulmeting, direct na de injectie een grondwatermonster uit het injectiefilter genomen dat geanalyseerd is op benzeen. Ook is het zuurstofgehalte in het grondwater in het injectiefilter gemeten.

De gebruikte installatie is in de onderstaande figuren schematisch weergegeven.



Figuur 8: inrichting multibox



Figuur 9: multibox en koppeling met aansluiting op stikstofgas

De werkzaamheden worden onderstaand puntsgewijs per fase besproken en toegelicht:

Vorbereiding

1. De multibox is vóór het opstarten van de onttrekking gevuld met stikstofgas.
2. Tevens is de toeslagstof natriumnitrat vóór de onttrekking in de multibox gedoseerd.
3. De onttrekkingsleiding is gespoid en gevuld met grondwater voordat deze wordt aangesloten op de multibox.

Onttrekkingsfase

1. De grondwateronttrekking is opgestart middels de onttrekkingspomp in het onttrekkingsfilter. Het debiet van de onttrekking is laag gehouden, bij voorkeur maximaal 10 liter per minuut.
2. Het water is middels een inwendige vulleiding in de multibox gepompt. Hiermee is voorkomen dat het grondwater te ruw wordt gemengd. Deze vulleiding is zo dicht mogelijk bij de bodem van de multibox gemonteerd.
3. De onttrekking is gestaakt op het moment dat 500 liter grondwater is onttrokken.

Mengfase

1. Het grondwater (500 liter) is gemengd met natriumnitraat door het inschakelen van de mengpomp. Ook de mengpomp is aangesloten op de eerder genoemde vulleiding.
2. De mengtijd is tot een minimum beperkt. De mengtijd is nader bepaald op basis van de ervaringen tijdens de veldproef.
3. Na menging is de onttrekking weer opgestart en is de multibox volledig gevuld.

Injectiefase

1. Voordat de injectie is gestart, zijn de leiding naar het injectiefilter en het injectiefilter op overdruk gezet met stikstof. Hiertoe is een koppeling ontwikkeld die is afgebeeld in figuur 9.
2. De werkzaamheden zijn afgerond met monsternamen van het grondwater uit het injectiefilter.

De mengpomp kan ook worden gebruikt als injectiepomp. Dit is mogelijk als deze pomp met laag debiet, bij voorkeur zonder gebruik van een bypass, kan worden ingeregeld. Het inregelen van het debiet door gebruik van een bypass is ongewenst omdat wordt verwacht dat er dan te veel benzeen uit de te injecteren oplossing uitwijkt.

5.1.3 Procesmonitoring

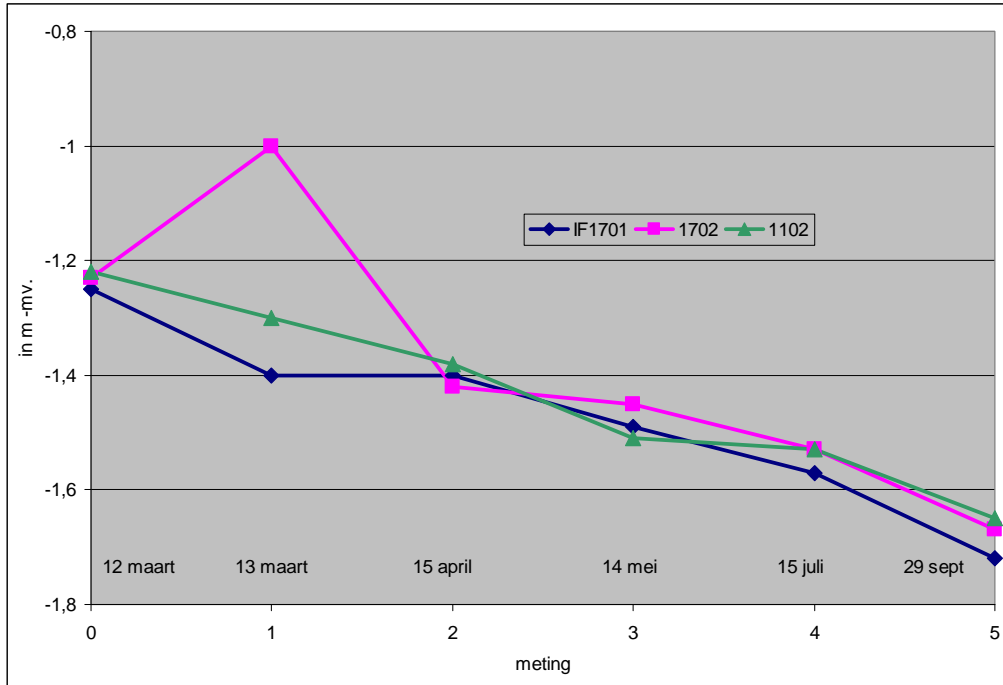
De procesmonitoring is in vier meetpunten, inclusief het injectiefilter, uitgevoerd. Het injectiefilter (IF1701) wordt omringd door twee filters (1702 en 1102) op circa 1 meter afstand. Circa 2,5 meter benedenstreams is een derde meetpunt (1703) geplaatst. De filters zijn op circa 11 m -mv. afgesteld.

De voortgang van het saneringsproces is gevolgd op basis van veldmetingen (pH, EC, T, redox en zuurstof) en concentratiemetingen op nitraat en vluchtige aromaten. In het begin is ook het gehalte nitriet bepaald. Voorts zijn duplomonsters genomen die ingezet kunnen worden voor component specifieke stabiele isotopenanalyses op het C en/of H atoom. De uiteindelijke monsterelectie voor deze component specifieke stabiele isotopenanalyses wordt gebaseerd op de resultaten van de veld- en concentratiemetingen.

De grondwaterstanden in de genoemde filters en in de omgeving zijn opgenomen ter verificatie van de grondwaterstroming.

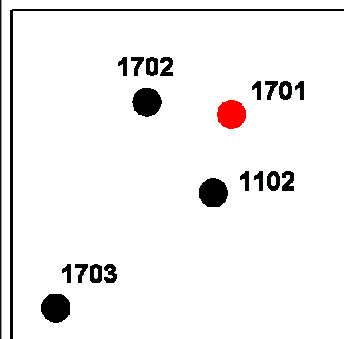
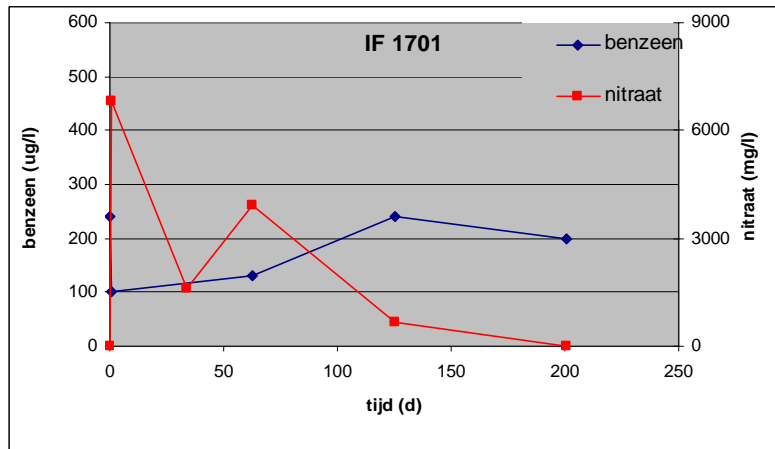
5.2 Resultaten

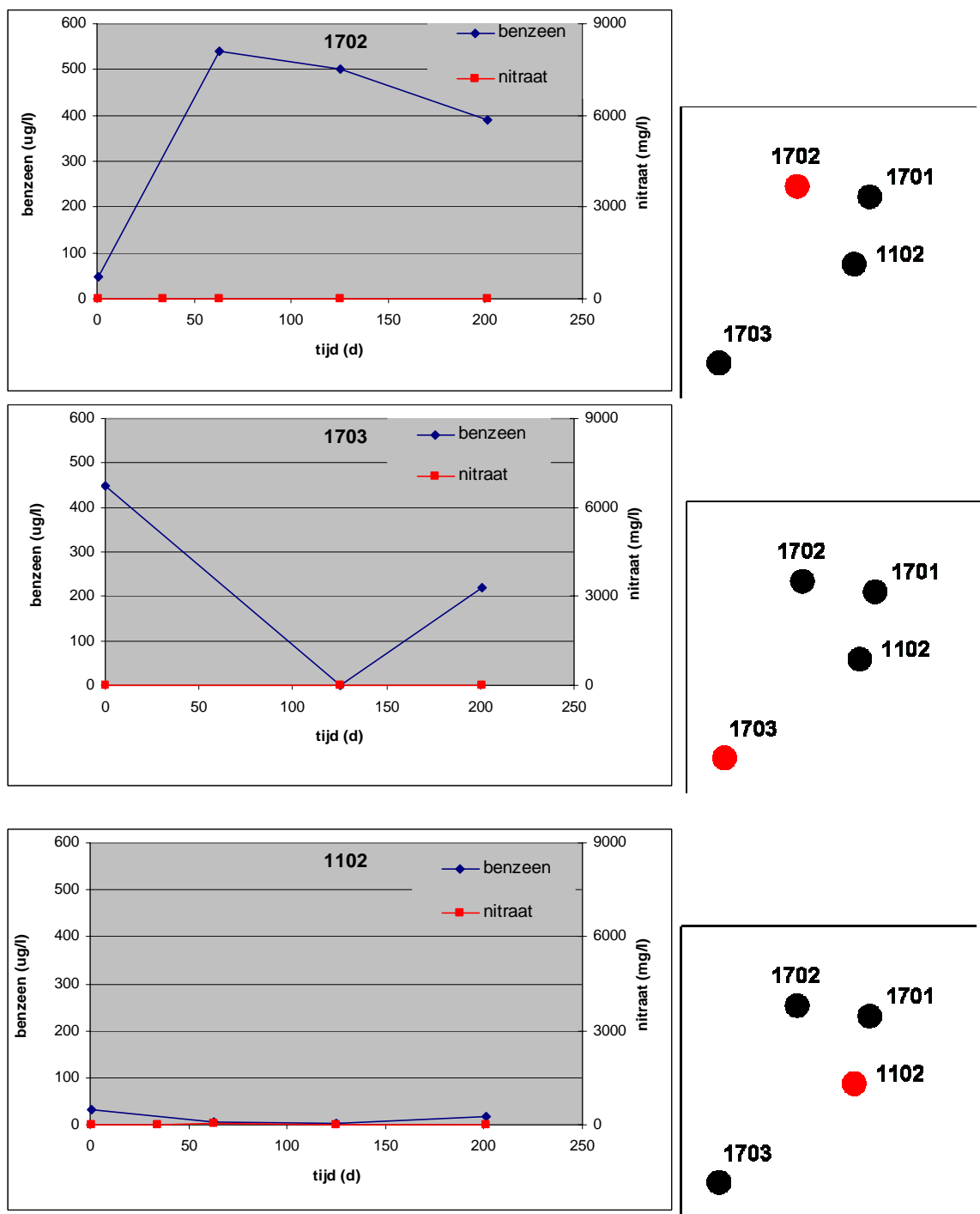
De gemeten stijghoogten (in m -mv.) in het injectiefilter IF1701 en de peilbuizen 1702 en 1102 zijn grafisch weergegeven in figuur 10. Omdat het maaiveld ter plaatse van het injectiefilter en de peilbuizen gelijk is, kunnen de gemeten waarden onderling worden vergeleken.



Figuur 10: Gemeten grondwaterstanden

Het verloop van de benzeen en nitraat concentraties in de verschillende peilbuizen is weergegeven in figuur 11. De overige resultaten van de monitoring staan weergegeven in bijlage C.





Figuur 11 Benzeen en nitraat concentraties in een aantal peilbuizen.

Met behulp van component specifieke stabiele isotopen analyses (isotopen ratio's, zie tabel 7) aan het koolstof-atoom van benzeen is verder gekeken of de variatie in benzeen concentratie het gevolg is van afbraak en of deze afbraak gekoppeld is aan het toegevoegde nitraat. Achtergrondinformatie over de stabiele isotopen analyses staat in bijlage D.

De grondwatermonsters van de eerste 3 tijdstippen zijn in de tijd verzameld en vervolgens tegelijkertijd geanalyseerd op t=210, het laatste monster van t=224 is direct na monsternamen geanalyseerd

Tabel 7 Stabiele koolstof isotopenratio ($\delta^{13}\text{C}$ -ratio) van benzeen (‰)

Tijd (d)	IF 1701	1702	1703
1	ND	ND	ND
125	ND	ND	ND
201	-25,74	ND	ND
224	-24,88	-24,69	

ND In het monster was geen benzeen meer aanwezig om de analyses uit te voeren.

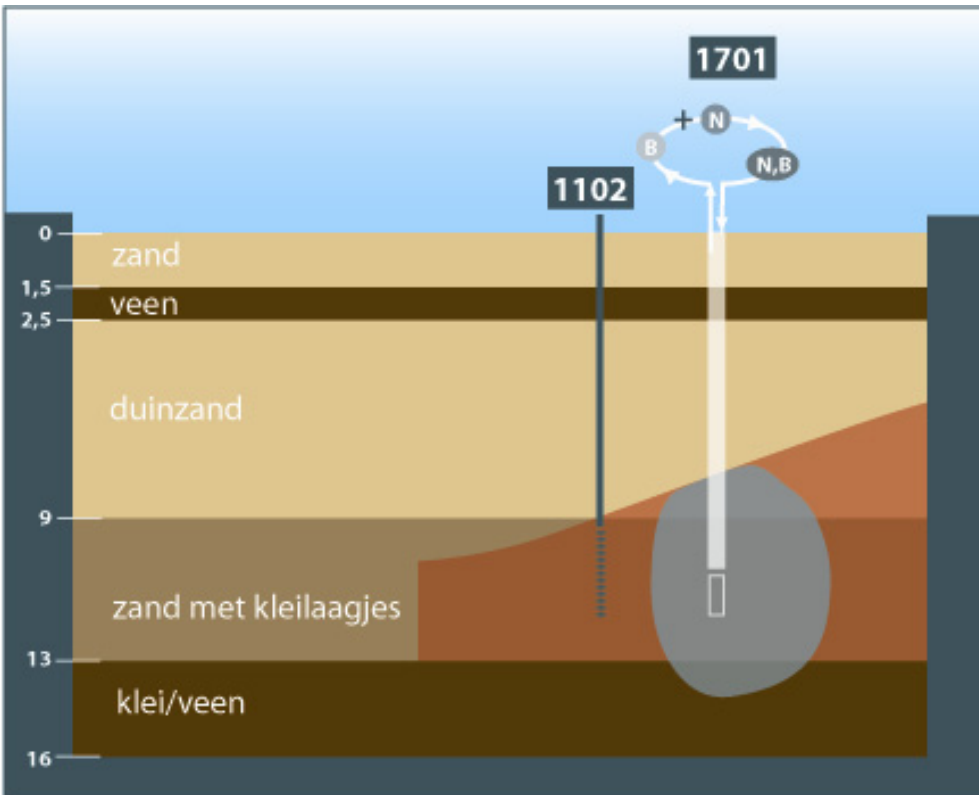
5.3 Evaluatie

De praktische uitvoering van de pull push test is succesvol toegepast, omdat de zuurstof concentraties zeer laag gebleven zijn.

Het injectiefilter 1701 (10,17-11,17 m -mv.) en de peilbuizen 1702 (10,11-11,11 m -mv.) en 1703 (9,92-10,92 m -mv.) zijn in maart 2009 geplaatst. Peilbuis 1102 is een bestaande peilbuis en heeft een filterstelling van 9,63 tot 11,63 m -mv. De positie van het injectiefilter en peilbuis 1702 is zo gekozen dat het grondwater in de peilbuizen 1102 en 1702 zou worden verdrongen tengevolge van de injectie. In het grondwater uit de peilbuizen 1102 en 1702 werd derhalve direct na de injectie nitraat verwacht. Bovendien staan de peilbuizen benedenstrooms van het injectiefilter, uitgaande van de overheersende stromingsrichting ter plaatse.

Na de injectie is in slechts één van deze vier meetpunten een hoge concentratie nitraat aanwezig. Dit is in het injectiefilter 1701, waar nitraat concentraties van 6.800 mg/l zijn gemeten. Dit geeft aan dat het toegevoegde nitraat zich tijdens de pullfase niet heeft verspreid naar de omringende monitoringsfilters. Gedurende de 7 maanden van de monitoringsfase is dit ook niet of nauwelijks gebeurd. Alleen in peilbuis 1102 is nitraat aangetroffen, maar dit zijn erg lage concentraties nitraat (1,8 - 24 mg/l) ten opzichte van de concentraties in het infiltratiefilter.

In peilbuis 1702 is de stijghoogte beïnvloed door de injectie. Een dag na de injectie was de stijghoogte namelijk beduidend hoger ten opzichte van de nulmeting. Het grondwater in deze peilbuis is echter niet verdrongen door het geïnfiltreerde grondwater. De stijghoogte in het injectiefilter is na de injectie gemiddeld wat lager dan die in de peilbuizen 1102 en 1702. Dat is waarschijnlijk de reden dat de peilbuizen 1102 en 1702 niet of nauwelijks zijn gevoed met het geïnfiltreerde grondwater. Door het gelaagde bodemprofiel vanaf circa 9 m -mv. kunnen blijkbaar op deze schaal voorkeursstromen optreden die afwijken van het sublokale beeld. Mogelijk is een verticale grondwaterbeweging overheersend.



Figuur 12: Schematisch dwarsprofiel van bodem en aanwezigheid van nitraat en benzeen bij PP test

In het injectiefilter, waar nitraat aanwezig is, zijn hoge concentraties benzeen aangetroffen. De benzeen concentratie fluctueert en is zelfs in de loop van de tijd toegenomen. In de beginperiode zijn fluctuaties te verwachten vanwege de 'chaos' die is ontstaan ten gevolge van pull en push en kan in enige mate benzeen zijn vervluchtigd. De benzeenconcentratie is bijgevolg na de injectie lager ten opzichte van de beginsituatie. De stijgende benzeen concentratie wordt verklaard door instromend grondwater van de oorspronkelijke stroomlijn. Het grondwater op de stroomlijn door IF1701 bevat blijkbaar een hoger benzeen concentratie dan die in het door de proef gemengde grondwater.

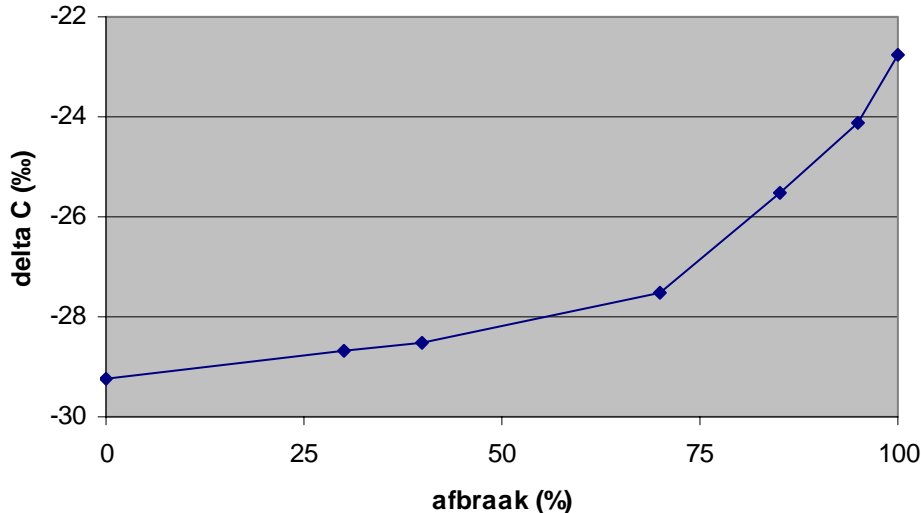
Of er afbraak van benzeen met nitraat als elektronen acceptor is opgetreden, is aan de hand van de concentratiemetingen moeilijk te beoordelen. De nitraatdaling kan komen doordat benzeen is omgezet, maar kan ook mede zijn veroorzaakt door de omzetting van natuurlijk organisch materiaal in de bodem en het grondwater en door verdere verbreiding naar de omgeving via grondwatertransport, dispersie en diffusie.

In de overige peilbuizen fluctueert de benzeen concentratie en is er geen koppeling te leggen tussen de fluctuerende benzeen concentratie en het effect van nitraat.

Met behulp van componentspecifieke stabiele isotopen analyses is vervolgens gekeken of de variatie in benzeen concentratie het gevolg is van afbraak en of deze afbraak gekoppeld is aan het toegevoegde nitraat.

De waarde van de $\delta^{13}\text{C}$ -ratio in de gemeten monsters geeft aan dat er fractionering van benzeen is opgetreden. Uit analyses van TNO/Deltares en literatuurgegevens is algemeen bekend dat benzeen uit benzine een uitgangswaarde heeft van ongeveer -30 tot -28 ‰ (Schmidt et al, 2004). Een stijging van de isotopenratio van meer dan 0,5 ‰ is significant en geeft aan dat afbraak van benzeen is opgetreden. De bruikbaarheid van componentspecifieke isotopen analyses is bekend uit eerdere projecten van TNO/Deltares en uit literatuurgegevens (Meckenstock et al, 2004, Schmidt et al, 2004). Afraakcurves zijn gemaakt in batches,

waarbij de koppeling tussen de afbraak en de fractionering van de uitgangsverbinding is aangetoond, zie figuur 13.



Figuur 13 Fractionering tijdens de anaërobe afbraak van toluene.

Uit de figuur is te zien dat de fractionering het sterkste is aan het einde van de afbraakcurve, tijdens de omzetting van de laatste 30%. Om in het veld fractionering aan te tonen, is het goed om gedurende het laatste gedeelte van de afbraakcurve monsters te kunnen verzamelen.

In het infiltratiefilter is de isotopenratio significant gestegen met maximaal 3 ‰ (van -28 ‰ naar -25 ‰) en dit wijst op afbraak van benzeen. Of deze afbraak is opgetreden tussen het moment van infiltratie met nitraat ($t=0$) en de monitoring van $t=200$ is niet te zeggen, omdat geen $t=0$ monster beschikbaar was. Het kan dus zo zijn dat de isotopenratio van benzeen op de locatie al -25 ‰ was, voordat met het veldexperiment was begonnen.

De $\delta^{13}\text{C}$ -ratio van benzeen op $t=0$ van de pull-push test was niet meer in het monster te meten, omdat er geen benzeen meer in zat. De oorzaak hiervan is onbekend, want de concentratiemetingen gaven aan dat er voldoende benzeen in het monster aanwezig was. De afname van benzeen is waarschijnlijk gebeurd gedurende transport en opslag van het monster. Uit literatuurgegevens is bekend dat de wijze van opslag van de monsters voor isotopen analyses gedurende een periode van 8 maanden geen enkel probleem zou mogen geven (Blessing et al, 2009). Dit is ook de ervaring van TNO/Deltares. Helaas blijkt dit in de praktijk voor de monsters van deze locatie anders te zijn. Dit werd niet verwacht, want voor zover bekend was het mogelijk om grondwatermonsters met Twisters te bewaren; benzeen adsorbeert aan een Twister. Duidelijk is nu dat op een locatie waar gestimuleerde afbraak van benzeen wordt uitgetest, geen grondwatermonsters met Twisters bewaard moeten blijven.. Dergelijke monsters zullen in de toekomst worden geconserveerd en zo snel mogelijk worden gemeten.

Vanwege dit verschijnsel waren er twijfels aan de waarde van het $t=201$ monster; is de gevonden afbraak in het veld opgetreden, of gedurende transport en opslag? Vandaar dat een extra bemonstering is uitgevoerd op $t=224$, met onmiddellijke analyses van de isotopenratio. Hieruit blijkt dat er verdere afbraak is opgetreden op de locatie, omdat de waarde ten opzichte van een maand eerder is gestegen van -25,74 naar -24,88 ‰.

Deze stijging van de isotopenratio is een sterke aanwijzing dat er op de locatie anaërobe afbraak van benzeen optreedt.

Tijdens de extra bemonstering op t=224 is ook filter 1702 meegenomen. Daar werd geen afbraak van benzeen verwacht, omdat daar geen nitraat aanwezig was. De $\delta^{13}\text{C}$ -ratio van benzeen laat ook hier zien dat afbraak van benzeen heeft plaatsgevonden. Ook in het t=0 monster van deze peilbuis was geen isotopenratio van benzeen in het grondwatermonster te meten, omdat er geen benzeen meer in zat. Ook deze volledige afname van de benzeenconcentratie in het nul-monster zal waarschijnlijk zijn gebeurd gedurende transport en opslag van het monster.

In meerdere peilbuizen op de locatie is fractionering van benzeen aangetoond, wat wijst op afbraak van benzeen. Omdat er geen isotopenratio van de start van het veldexperiment is, is niet vast te stellen of de afbraak is opgetreden tijdens het uitvoeren van de pull push test, of dat de afbraak eerder in het verleden heeft plaatsgevonden. De stijging van de isotopenratio in het infiltratiefilter gedurende de laatste monitoringsronde van 25,74 naar -24,88 ‰ is een sterke aanwijzing dat er op de locatie anaërobe afbraak van benzeen optreedt. Verder is in zowel een peilbuis met nitraat als in een peilbuis zonder nitraat fractionering van benzeen opgetreden, wat wijst op afbraak van benzeen. Hierdoor is niet te concluderen of de afbraak het gevolg is van de aanwezigheid van nitraat, omdat ook zonder nitraat omzetting van benzeen heeft plaatsgevonden.

HOOFDSTUK 6

CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Conclusies

Uit dit onderzoek blijkt dat op de onderzoekslocatie benzeen onder natuurlijke omstandigheden anaëroob wordt afgebroken, omdat:

- fractionering van benzeen is aangetoond (op lokaal niveau);
- de voorraad aan elektronenacceptoren in de pluim is weggenomen (op pluimniveau).

Het is alleen onbekend wanneer de afbraak heeft plaatsgevonden. Dit kan ook in het verleden zijn gebeurd.

Uit de uitgevoerde batchexperimenten met grond en grondwater uit de sterk gereduceerde pluim en buiten het door nitraatinjectie beïnvloede gebied volgt dat er van nature benzeen afbrekende bacteriën op de locatie aanwezig zijn, die benzeen kunnen afbreken mits nitraat wordt toegevoegd.

In het onderzoeksproject is in het veld echter niet aantoonbaar gemaakt of nitraatinjectie anaërobe benzeenafbraak stimuleert. Bij de eerste veldproef heeft de nitraatinjectie wel geleid tot afname van benzeen concentraties maar is de afname mogelijk geïnitieerd door het meebrengen van zuurstof tijdens de injectie. Bij de pull push test is geen koppeling aangetoond tussen de afbraak van benzeen en de toevoeging van nitraat, omdat de fractionering van benzeen zowel in een peilbuis met nitraat als in een peilbuis zonder nitraat is aangetoond.

Het bij het benzeen brengen van nitraat in het duinzandpakket is in de eerste twee veldproeven met behulp van circulatie succesvol verlopen. Het bij elkaar brengen van benzeen en nitraat is bij de tweede en derde veldproef in het gelaagde deel van het duinzandpakket niet aantoonbaar gemaakt. Een intensief netwerk van injecties is noodzakelijk om in dit gelaagde bodemtraject nitraat of een andere hulpstof bij benzeen te krijgen. Onder de bebouwing zijn puntinjecties niet mogelijk.

Het stimuleren van anaërobe afbraak van benzeen door nitraatinjectie kan nog niet als een volwaardige saneringstechniek worden beschouwd.

Aanbevelingen

Het stimuleren van anaërobe afbraak van benzeen door nitraatinjectie kan een aantrekkelijke saneringstechniek zijn in goed doorlatende en anaërobe bodems. In dit toepassingsveld wordt aanbevolen deze techniek mee te nemen in een saneringsafweging. Het stimuleren van anaërobe afbraak wint het als:

- de bewijsvoering in een pilot is geleverd;
- de factor tijd van ondergeschikt belang is;
- de grondwaterpluim slecht bereikbaar is voor persluchtinjectie en/of;
- de nadelen van pump&reat zwaar wegen.

Aanbevolen wordt om grondwatermonsters voor componentspecifieke isotopen analyses van locaties die zijn verontreinigd met vluchtige aromaten en waar een (gestimuleerde) afbraak loopt, altijd te conserveren en zo snel mogelijk te analyseren. Zorg voor een goede afstemming/planning tussen monsternamen in het veld en analyse in het laboratorium teneinde afbraak in het grondwatermonster tijdens transport en opslag met Twister te voorkomen.

Het verdient op de locatie Altingstraat aanbeveling het benzeen dat onder de bebouwing aanwezig is, niet te saneren door middel van injectie van nitraat of een andere elektronenacceptor. De toegevoegde waarde van nitraatinjectie is niet onomstotelijk aangetoond en nitraatinjectie in de gelaagde bodem is niet mogelijk. Inmiddels is een saneringstraject met pump&reat ingezet, mede omdat de gestelde eis aan de verlaging van de grondwaterstand minder streng is geworden.

De resultaten van het onderzoeksproject zijn aanleiding om de mogelijkheden van natuurlijke afbraak en andere afnameprocessen van de verontreiniging in het gelaagde bodemtraject als deeloplossing van de grondwatersanering na te gaan. Enerzijds is nitraatinjectie, en ook pump & treat, in de gelaagde bodem moeilijk en daarmee tegen relatief hoge kosten te realiseren. Anderzijds heeft het onderzoeksproject aanwijzingen opgeleverd dat natuurlijke afbraak van benzeen nu optreedt.

REFERENTIES

- Blessing, M., T. C. Schmidt, R. Dinkel, S. B. Haderlein. 2009. Allocation of multiple chlorinated ethene sources in an industrialized area – A forensic field study using compound-specific isotope analysis. *Environ. Sci. Technol.*
- Chakraborty, R., S. M. O'Connor, E. Chan, and J. D. Coates. 2005. Anaerobic degradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene compounds by *Dechloromonas* strain RCB. *Appl. Environ. Microbiol.* 71:8649-8655.
- Kasai, Y., Y. Takahata, M. Manefield, and K. Watanabe, 2006. RNA-Based stable isotope probing and isolation of anaerobic benzene-degrading bacteria from gasoline-contaminated groundwater. *Appl. Environ. Microbiol.* 72:3586-3592.
- Meckenstock, R.U., B. Morasch., C. Griebler and H.H. Richnow, (2004). Stable isotope fractionation analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers. *Journal of Contaminant Hydrology* 75.
- Schmidt, T. C., L. Zwank, M. Elsner, M. Berg, R. U. Meckenstock, and S. B. Haderlein, 2004. Compound-specific stable isotope analysis of organic contaminants in natural environments. a critical review of the state of the art, prospects, and future challenges. *Anal. Bioanalyt. Chem.* 378:283-288.
- Slik, P.C., H. Hidding, and A.A.M. Langenhoff. 2002. Nitraat stimuleert anaërobe afbraak van benzeen. *Land en Water.* 42(5):45-47.
- Suarez, M.P. and H.S. Rifai, 1999. Biodegradation rates for fuel oxygenates and chlorinated solvents in groundwater. *Bioremediation Journal.* 3 (4): 337-362.
- Weelink, S. A. B., N. C. G. Tan, H. ten Broeke, W. van Doesburg, A. A. M. Langenhoff, J. Gerritse, and A. J. M. Stams, 2007. Physiological and phylogenetic characterization of a stable benzene-degrading, chlorate-reducing microbial community. *FEMS Microbiol. Ecol.* 60:312-321.
- Weelink, S. A. B., N. C. G. Tan, H. ten Broeke, C. van den Kieboom, W. van Doesburg, A. A. M. Langenhoff, J. Gerritse, H. Junca, and A. J. M. Stams, 2008. Isolation and characterization of *Alicyclophilus denitrificans* strain BC, which grows on benzene with chlorate as the electron acceptor. *Appl. Environ. Microbiol.* 74:6672-6681.
- Saneringsplan Altingstraat te Den Haag (Oranjewoud, rapportnummer 9254-145038, revisie 2, juni 2004)

BIJLAGE A

GEGEVENS PROEF 1

datum	filter	filterdiepte	benzeen ug/l	nitraat mg/l	zuurstof mg/l	redox mV	pH	EC us/cm		
22-9-2004	P1	4-6		< 0,2						
13-10-2004				150						
18-10-2004					690					
25-10-2004					520					
10-11-2004					130	67	5,2	335	6,5	1170
14-2-2005					0,5	47	0,85	237	7,7	695
7-3-2005					1,3					
13-10-2004	P2	8-10		1.300						
18-10-2004				1.800						
25-10-2004					83					
10-11-2004					110	120	10,9	335	6,4	1100
14-2-2005					19	90	0,4	280	7,6	369
7-3-2005					1,7					
13-10-2004			P3	4-6		6,2				
18-10-2004		68								
25-10-2004					200					
10-11-2004					130	570	3,6	234	6,3	1060
14-2-2005					2,7	< 0,2	0,8	312	7,5	464
7-3-2005					0,8					
22-9-2004	P4	8-10				< 0,2				
13-10-2004				0,2						
18-10-2004					1,4					
25-10-2004					14					
10-11-2004					340	1.800	3,5	110	6,1	960
14-2-2005					68	510	5,2	474	7,6	569
7-3-2005					2,2					
13-10-2004	P5	6-8		710						
18-10-2004				620						
25-10-2004					960					
10-11-2004					72	1.000	2,7	316	6,3	2050
14-2-2005					19	280	0,9	296	7,7	648
7-3-2005					3,5					
13-10-2004			P6	6-8		< 0,2				
18-10-2004		13								
25-10-2004					< 0,2					
10-11-2004					45	99	5,9	149	6,6	670
14-2-2005					39	450	0,75	274	7,7	548
7-3-2005					100					

BIJLAGE B

GEGEVENS VAN PROEF 2

tijdstip	filter	diepte (m-mv)	pH (-)	EC uS/cm	O2 (mg/l)	redox (mV)	NO3 (mg/l)	Benzeen (ug/l)
8-8-2007	1102	10-12					<0,44	
10-9-2007			6,9	533			<0,44	
5-10-2007			7,3	930				
13-11-2007			7,6	430	0,7		<0,9	
30-1-2008			7,7	910			<0,9	130
7-3-2008			7	983	1,1		<1,5	
19-3-2008			7,1	998	0,35		<	
21-3-2008			6,5	990			<1,5	
4-4-2008			7,1	1041	1,3		<0,90	
18-4-2008			7,2	899			<0,90	
5-5-2008			6,5	957	1,3		<0,90	
16-5-2008			6,3	684			2,2	
30-5-2008			6,3	869			<0,90	240
13-6-2008			6,4	901			<0,90	230
25-7-2008			7	930			-145	<0,90
8-8-2007	1203	10-12					<0,44	
10-9-2007			6,8	566			<0,44	
30-1-2008								
7-3-2008			7,1	964	1,2			
4-4-2008			7,2	976	1,4		18	
18-4-2008			7,1	928				390
5-5-2008			6,6	932	1,1		23	
16-5-2008			6,5	732			5,5	
13-6-2008			6,5	941			<0,90	300
25-7-2008			6,2	933			-49	5,2
13-11-2007	1204	10-12	7,1	210			<0,9	
30-1-2008			7,7	1090			<0,9	7
7-3-2008			7	1194	1,1			
4-4-2008			7,1	1129	1			

tijdstip	filter	diepte (m-mv)	pH (-)	EC uS/cm	O2 (mg/l)	redox (mV)	NO3 (mg/l)	Benzeen (ug/l)	
8-8-2007	1501	9-10					<0,44		
10-9-2007			7,1	465			<0,44		
5-10-2007			7,2	617					
5-11-2007						0,59			
30-1-2008									
19-3-2008			7,3	762	0,41		<		
18-4-2008			7,7	730				< 0,20	
13-6-2008			7	813			1,2	< 0,20	
25-7-2008			7,3	856			-144	< 0,90	< 0,20
8-8-2007			1502	9-10					<0,44
10-9-2007	7	457					<0,44		
13-11-2007	7	430			0,45		< 0,90		
7-3-2008	7	856			1,1		< 1,5		
19-3-2008	7,3	826			0,38		<		
21-3-2008	6,7	803					< 1,5		
4-4-2008	7,3	750			1,01		< 0,90		
18-4-2008	6,9	690					< 0,90	< 0,20	
5-5-2008	6,6	750			1,2		< 0,90		
16-5-2008	6,4	656					8,7		
30-5-2008	6,7	862					58	< 0,20	
13-6-2008	6,7	864					17	< 0,20	
25-7-2008	6,9	846					-126	< 0,90	0,64
10-9-2007	1503	9-10			6,9	561			<0,44
5-10-2007			7,2	2470			2200		
13-11-2007			7,6	350	0,71		350		
30-1-2008			7,7	860			< 0,9	100	
14-2-2008							0,55		
7-3-2008			7,1	1008	1				
19-3-2008			7,1	1026	0,27		<		
4-4-2008			7,1	996	0,9				
25-7-2008			6,9	1066			-171	< 0,90	11
1-8-2007	1506	9-10							
24-9-2007									
5-10-2007			7,4	611			4	< 0,20	
5-11-2007						0,63			
30-1-2008			7,9	620			< 0,9	< 0,20	
24-9-2007	1309	8,5-9,5	7	463					
5-11-2007						0,54			
30-1-2008			7,8	710					
24-9-2007	I-1		6,9	543			97		
7-3-2008					1,1				
19-3-2008			7,3	1283	0,35		50-100		

BIJLAGE C

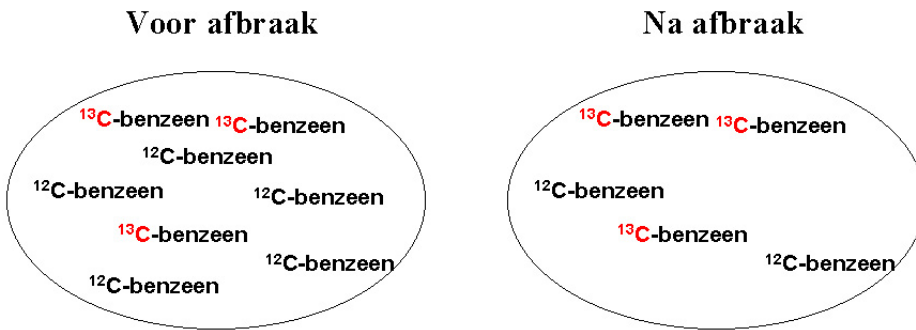
GEGEVENS VAN PULL PUSH TEST

datum	filtrernr.	diepte (m-mv)	grondwaterstand (m-mv)	zuurgraad pH	geleidbaarheid EC (uS/cm)	redoxspanning E0 (mV)	zuurstof O2 (mg/l)	temp. °C	B ug/l	NO3 mg/l	NO2 mg/l
12-03-2009 (nulm)	IF 1701	11,17m	1,25	7,14	736	-92	0,51	13,4	240	<1,5	-
13-03-2009 (1e mon)			1,4	7,06	3640	-113	0,73	13,6	100	6800	< 5
15-04-2009 (aanv.)			1,4	7,4	3350			-		1600	-
14-05-2009 (2e mon)			1,49	7,65	5180	213	0,16	14	130	3900	< 25
15-07-2009 (3emon)			1,57	7,46	2733	-17	0,26	14,8	240	670	-
29-9-2009 (4e mon)			1,72	7,28	2281	-23	0,49		200	150	-
12-03-2009 (nulm)	1702	11,11m	1,23	7,55	960	-111	0,66	13,2			
13-03-2009 (1e mon)			1	7,18	936	-121	0,29	13,4	49	<1,5	< 0,1
15-04-2009 (aanv.)			1,42	7,36	1293					<1,5	-
14-05-2009 (2e mon)			1,45	7,26	1203	-51	0,3	14,1	540	<1,5	< 0,1
15-07-2009 (3emon)			1,53	6,65	959	70	0,46	14,7	500	<1,5	-
29-9-2009 (4e mon)			1,67	7,37	762	-118	0,51		390	<1,5	-
12-03-2009 (nulm)	1102	11,63m	1,22	7,22	629	-42	0,55	12,7			
13-03-2009 (1e mon)			1,3	7,02	814	-120	0,18	13,5	32	2,4	< 0,1
15-04-2009 (aanv.)			1,38	7,13	896					4,5	-
14-05-2009 (2e mon)			1,51	7,51	989	-14	0,17	14,1	6,0	23	< 0,5
15-07-2009 (3emon)			1,53	7,21	837	7	0,30	14,6	4,2	14,0	-
29-9-2009 (4e mon)			1,65	7,32	939	-141	0,51		17,0	1,8	-
12-03-2009 (nulm)	1703	10,92m	1,08	7,17	681	-106	0,7	13,5	450	<1,5	-
13-03-2009 (1e mon)			1,18	7,03	817	-144	0,39	13,6			-
15-07-2009 (3emon)			1,37	7,65	814	-35	0,29	14,9	0,93	<1,5	-
29-9-2009 (4e mon)			1,49	7,19	629	-146	0,62		220	<1,5	-

BIJLAGE D

TOELICHTING COMPONENT SPECIFIEKE STABIELE ISOTOPENANALYSES

Een alternatief voor de concentratiemetingen om verdwijning van de uitgangsstof in het veld te kwantificeren biedt het feit dat verbindingen – en dus ook verontreinigingen - van nature bestaan uit verschillende stabiele isotopen. Koolstofverbindingen bestaan bijvoorbeeld voornamelijk uit “lichte ^{12}C -isotopen“, maar bevatten daarnaast een klein percentage aan zware ^{13}C -isotopen, terwijl gechloreerde verbindingen naast ^{35}Cl - ook ^{37}Cl -isotopen bevatten. Ook bevatten organische verbindingen voornamelijk het lichte ^1H -isotoop, maar ook een klein gedeelte aan zwaardere ^2H -isotopen. Het is bekend dat micro-organismen verbindingen met veel lichte isotopen preferentieel afbreken, waardoor in het geval van koolstof de verhouding $^{13}\text{C}:^{12}\text{C}$ (de “ ^{13}C -ratio”) van het resterende substraat verandert als het gevolg van afbraak (Fig x).



Figuur D Verandering van de verhouding $^{13}\text{C}:^{12}\text{C}$ als gevolg van biologische afbraak

Vastgesteld is dat niet-biologische processen zoals verdunning en adsorptie geen invloed hebben op de ^{13}C -ratio. Vervluchtiging kan wel een effect hebben op de fractionering, maar dit proces speelt in het (diepe) grondwater geen rol. Door gebruik te maken van verbinding specifieke, stabiele isotopen analyse is het mogelijk om de mate van afbraak van deze verbinding in veldmonsters direct aan te tonen. Deze methode kijkt specifiek naar één verbinding en gaat alleen uit van de ratio en is hierdoor onafhankelijk van de concentratie van een verbinding. Deze analyses zijn uitgevoerd met behulp van een GC-IRMS in het TNO/Deltares-lab.

BIJLAGE E

BEREKENING NITRAATVERBRUIK VAN DE BODEM

Het verbruik van nitraat voor het biologisch omzetten van benzeen en andere oliecomponenten is in beginsel niet hoog. Voor het omzetten van bijv. 1 mg/l benzeen is slechts 4,8 mg/l nitraat nodig. Een groot deel van het nitraat dat in de bodem is geïnfiltreerd, wordt echter verbruikt voor de oxidatie van bodemcomponenten zoals organisch materiaal, Fe^{2+} , sulfiden en dergelijke. Hierdoor kan ingebracht nitraat uit de bodem verdwijnen zonder dat bacteriën de gelegenheid hebben gehad om zich aan de nieuwe situatie aan te passen en over te gaan tot afbraak van benzeen en andere oliecomponenten.

Om inzicht te krijgen in de consumptie van nitraat in het duinzand pakket is het gehalte aan organisch stof en ijzer in drie grondmonsters bepaald. Ook is in de berekening het gehalte aan CZV en ijzer in het grondwater meegenomen en zijn de gemeten waarden vergeleken met de waarden die in het NOBIS/SKB project 'Flebo Hoogezand' zijn gemeten.

Omzetting van ijzer en organische stof

Om 4 mol ijzer te oxyderen is 1 mol zuurstof (O_2) nodig. Voor de oxidatie van organische stof (uitgedrukt in CH_2O) tot koolzuurgas is per mol 2 mol zuurstof (O) nodig. De molaire verhouding tussen nitraat en zuurstof als elektronenacceptor in een redoxreactie is 4 staat tot 5.

Schatting nitraatverbruik van bodem

Een inschatting van het nitraatverbruik in het grondwater kan worden gemaakt op basis van het CZV. Op basis van een gemeten gehalte van 37 mg/l (waar ijzer onderdeel van uitmaakt), is de nitraatbehoefte van het grondwater 57 milligram per liter bodemvocht.

Voor het nitraatverbruik van de bodem wordt de hoeveelheid organische stof in de bodem als maatgevend beschouwd. Bij een gemiddeld percentage organische stof van 0,5% en een bulkdichtheid van 1.800 kg/m^3 is dit dus 9 kg organische stof per m^3 bodem. Organische stof zal echter niet volledig worden geoxideerd. In een bouwvoor is dit circa 2 tot 5% op jaarbasis. Voor 'oude' organische stof zoals in deze bodem kan 1% worden aangehouden. Wanneer dit wordt aangehouden, is de nitraatbehoefte per liter bodemvocht op jaarbasis circa 496 mg nitraat.

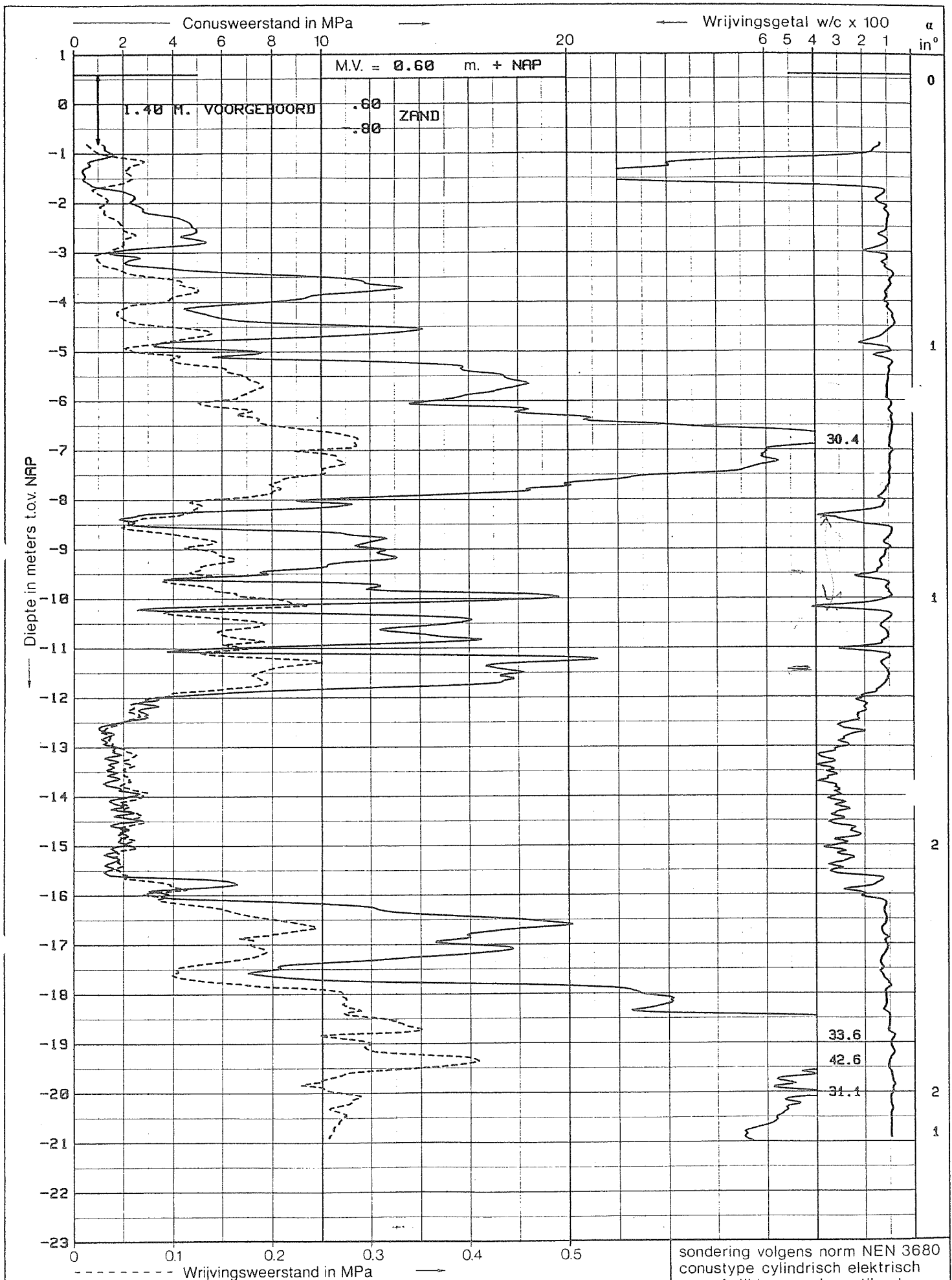
Samenvattend is voor zowel de oxidatie van CZV als organische stof dus 553 mg/l nitraat per liter bodemvocht nodig.

Vergelijk met Flebo locatie

Wanneer bovenstaande berekening wordt toegepast op de gegevens van de Flebo locatie, blijkt dat het daadwerkelijke verbruik na 60 weken een factor 1,7 lager lag dan berekend op basis van bovenstaande systematiek. Voor deze locatie zou een gehalte nitraat in het grondwater van $553 / 1,7$ is 325 mg/l NO_3 in het grondwater dus voldoende moeten zijn om in de nitraatbehoefte van de bodem gedurende 60 weken te voorzien. Afhankelijk van het feit hoe snel organische stof in deze bodem reageert, kan dit echter ook hoger zijn. Voor het nitraatverbruik kan op dit moment dan ook niet meer dan een schatting worden afgegeven. De ervaring leert dat op basis van batchproeven / afbraakproeven een betere inschatting kan worden gemaakt.

BIJLAGE F

SONDERINGSGRAFIEK



66 WONINGEN A/D 2E EN 3E JOAN
 MAETSUYKERSTRAAT TE DEN HAAG
 SONDERING MET PLAATSELIJKE KLEEFMETING

sondering volgens norm NEN 3680
 conustype cilindrisch elektrisch
 α : afwijking van de vertikaal
 uitv.: 26-2-91 opdr.: D-4086
 sondering DKM 6

BIJLAGE G

SITUATIEKENING MET PEILBUIZEN

