



postadres  
Postbus 12115  
3004 GC ROTTERDAM  
t 010-238 28 50  
www.gtbv.nl



**SKB Demonstratie projet PT 6425**  
**Deelactiviteit 2 en 3**  
**Eindrapport**



Definitief

	Naam	Paraaf	Datum
Opgesteld door:	Bas Verbeek		28-4-2010
Mede auteur	Alette Langenhoff		28-4-2010
Lay-out en spelling gecontroleerd door	Eric de Zeeuw		

In opdracht van Stichting Kennisontwikkeling Kennisoverdracht Bodem  
Opgesteld door Groundwater Technology B.V.  
Projectnummer 06A0013  
Documentnaam F:\DATA\Project\ALG\060013A\_SKB Project\_Pilotproef  
chloraatinjectie\Rapportage\g06a0013.eindrapport\_rhg\_bave.20100312.doc  
Datum 28-4-2010



# Inhoudsopgave

1	Inleiding	1
1.1	Achtergrond	1
1.2	Probleemstelling	2
1.3	Hypothese en doelstelling	2
1.4	Leeswijzer	3
2	Doel en opzet	5
2.1	Doel	<b>Fout! Bladwijzer niet gedefinieerd.</b>
2.2	Ontwerp Pilotproef	5
2.3	Uitvoeren Pilotproef	5
3	Verontreinigingssituatie en bodemopbouw	7
3.1	Algemeen	7
3.2	Veldkarakterisering	7
3.3	Conceptueel model	<b>Fout! Bladwijzer niet gedefinieerd.</b>
4	Afbraaktesten: Bepaling anaërobe afbraak BTEX in materiaal van de locatie te Rotterdam	13
4.1	Inleiding	13
4.2	Resultaten van de afbraaktesten	14
4.3	Evaluatie van de afbraaktesten	16
5	Bepaling achtergrondconcentratie (blanco experiment)	18
5.1	Inleiding	18
5.2	Resultaten bepaling achtergrondconcentratie	19
5.3	Evaluatie bepaling achtergrondconcentratie	22
6	Experiment met chloraat	23
6.1	Inleiding	23
6.2	Resultaten pilotproef	24
6.3	Evaluatie experiment	28
7	Conclusies	30
8	Referenties	32



# 1 Inleiding

Dit rapport is opgesteld in het kader van het SKB project: PT6425, gestimuleerd benzeenafbraak onder anaërobe omstandigheden door toevoeging van chlooraat.

## ***Consortium***

Voor de uitvoering van het project heeft de penvoerder een consortium gevormd waarvan de deelnemers aan SKB bekend zijn gemaakt. Het consortium bestaat uit:

- Groundwater Technology (penvoerder)
- KPE
- Deltares

## **1.1 Achtergrond**

Binnen het TRIAS en SKB programma is aangetoond dat benzeenafbraak onder anaërobe omstandigheden gestimuleerd kan worden door toevoeging van chlooraat. Dit project beoogt, door middel van meten en monitoren, aan te tonen dat gestimuleerde afbraak van benzeen door het toevoegen van chlooraat op praktijkschaal werkt. Met de uit te voeren praktijkproef wordt informatie verkregen om deze techniek op full-scale toe te passen. Omdat het om een nieuwe techniek gaat is het van belang dat deze volgens een gestandaardiseerde methode door derden kan worden geverifieerd. In dit project wordt een aanzet gegeven voor deze gestandaardiseerde methode.

De activiteiten die worden uitgevoerd zijn het verrichten van de praktijkproef, aanvullende meet- en monitoringsactiviteiten gericht op het ondubbelzinnig aantonen van de effectiviteit van de toediening van chlooraat en het verifiëren van de methode op een te standaardiseren manier. Extra metingen die worden gedaan zijn batchproeven en componentspecifieke stabiele isotopenanalyses in het laboratorium en metingen aan enzymactiviteit.

Dit project beschrijft de uitgevoerde praktijkproef waarin de effectiviteit van de toepassing van chlooraat als zuurstofdonor wordt onderbouwd. Het is van belang dat de methodiek gebruikt bij de onderbouwing generiek en toepasbaar is. Hiermee wordt de marktintroductie ondersteund en kunnen andere innovatieve technieken gebruik maken van deze methodiek.

Vooralsnog komen nieuwe technologieën moeizaam op de markt. Een van de oorzaken hiervoor is een gezond wantrouwen in de markt ten aanzien van de resultaten die worden beloofd. Onafhankelijke verificatie dat nieuwe technologie ook daadwerkelijk doet wat er geclaimd wordt, kan helpen drempels te verlagen en ongefundeerde claims van de markt te weren. Op dit moment zijn er nauwelijks algemene tools beschikbaar voor deze objectieve en onafhankelijke beoordeling.

In het Europese onderzoeksproject PROMOTE wordt een 'European Environmental Technology Verification' (EETV) ontwikkeld dat mede bruikbaar gemaakt wordt voor (in situ) bo-

demsaneringstechnologie. Vanuit dit project worden benaderingen aangedragen om te komen tot verificatie en acceptatie van een innovatieve technologie.

## **1.2 Probleemstelling**

Groundwater Technology B.V. (GT) is als aannemer betrokken bij de sanering van een groot aantal grondwaterverontreinigingen met minerale olie en BTEX. Anaërobe afbraak van organische verontreinigingen is een interessante saneringsoptie in Nederland (en daarmee voor GT) omdat deze omstandigheden veelvuldig voorkomen. Anaërobe afbraak van vluchtige aromaten in bodems wordt tot dusver nauwelijks toegepast. Het probleem is vooral de persistentie van benzeen onder anaërobe omstandigheden.

Binnen het TRIAS programma is in een samenwerkingsproject van Wageningen Universiteit en Researchcentrum (WUR) en TNO onderzoek (Anaerobic biodegradation of benzene in contaminated soils; projectnummer: 835.80.009; maart 2002-februari 2004) verricht naar de anaërobe afbraak van benzeen in grond en grondwater. Doel van het TRIAS onderzoek was meer inzicht te krijgen in de anaërobe afbraak van benzeen. Binnen het project is o.a. gekeken naar de afbraak van benzeen met chloraat als electronenacceptor. Het blijkt dat na een initialisatie-periode een consortium aan bacteriën ontstaat dat in staat is om volledig anaëroob te groeien op benzeen. Uit dit onderzoek blijkt ook dat de afbraaksnelheid potentieel zeer hoog is (vergelijkbaar met aërobe afbraak) omdat het enzym oxygenase een belangrijke rol in de afbraak speelt. Na een eerste anaërobe omzetting van chloraat in chloriet wordt uit chloriet zuurstof gevormd, dat gebruikt kan worden voor de biologische afbraak van organische stof. Chloraat gestimuleerde afbraak is daarmee in potentie een bijzonder effectieve methode van biologische stimulatie.

Op basis van dit veelbelovende resultaat van fundamenteel onderzoek en een pilot van TNO (Langenhoff, 2009 en 2010) heeft GT besloten een R&D-project op te starten om de toepassing van deze kennis op praktijkschaal mogelijk te maken. Dit maakt het mogelijk voor GT om een kosteneffectieve oplossing aan haar klanten te bieden voor de aanpak van (diep) grondwater verontreinigd met benzeen.

## **1.3 Hypothese en doelstelling**

De hypothese is dat de pilotproef aantoont dat door chloraat toevoeging in het veld benzeen anaëroob kan worden afgebroken en de pilotproef parameters levert voor de full-scale sanering.

De doelstelling van de demonstratie is aan te tonen dat:

- Door middel van uitgebreide metingen en monitoring aantonen dat gestimuleerde anaërobe afbraak van benzeen middels chloraat toevoeging op praktijkschaal werkt. Dit resultaat binnen het SKB netwerk breed kenbaar maken;

- Verkrijgen van voldoende procesinformatie waarmee een full-scale grondwatersanering van benzeen middels chloraat toevoeging ontworpen kan worden;
- Ontwikkelen van een generieke methodiek voor het uitvoeren van pilotproeven voor in situ saneringen met chloraat waarmee geborgd is dat er voldoende informatie beschikbaar komt voor een onafhankelijke beoordeling van het resultaat door derden.

### ***Pilotproeven***

De pilotproeven hebben tot doel:

- Aantonen dat het concept van chloraat toediening werkt op praktijkschaal;
- Verkrijgen van informatie over ontwerpen van een full-scale saneringsaanpak op basis van het concept chloraat toediening.

Het consortium voert een tweetal pilotproeven uit. De resultaten van de pilotproeven worden gebruikt voor de optimalisatie van het full-scale ontwerp van de grondwatersanering en om de claim te onderbouwen dat chloraat toediening de anaërobe biologische afbraak van benzeen stimuleert.

## **1.4 Leeswijzer**

In hoofdstuk 2 wordt de opzet van de proef beschreven. Hierin wordt beschreven welke stappen er nodig zijn om te komen tot het experiment waarbij chloraat wordt toegediend. In hoofdstuk 3 gaan we in op de bodemopbouw en verontreinigingssituatie. De keuze van de locatie wordt toegelicht er wordt een theoretische voorspelling gedaan voor de afbraak van benzeen.

In hoofdstuk 4 bespreken we de labtesten die zijn uitgevoerd met grondwater van de onderzoekslocatie. Tevens worden de resultaten daarvan besproken.

Hoofdstuk 5 gaat in op het blanco experiment. Grondwater van de locatie wordt opgepompt en geïnfilterd. In dit hoofdstuk bespreken we de werkwijze en resultaten.

In hoofdstuk 6 gaan we in op het injectie experiment. Chloraat wordt toegevoegd aan het geïnjecteerde water. De werkwijze en resultaten worden besproken.

In hoofdstuk 7 worden de conclusies uit voorgaande hoofdstukken samengevoegd en worden generieke conclusies getrokken.





## 2 Opzet

Dit project betreft het uitvoeren van een pilot. Tevens wordt tijdens de pilot getracht aan te tonen dat benzeen onder anaerobe condities door chlooraat afgebroken kan worden. Ten behoeve van deze doelen worden in de volgende paragrafen de subdoelen beschreven.

### 2.1 Ontwerp Pilotproef

In het eerste onderdeel komen de volgende aspecten aan de orde:

- Opstellen van een conceptueel model van de locatie;
- Opstellen van proefopzet voor:
  - \* Batchproeven;
  - \* Pilotproef.

De bovengenoemde aspecten hebben geleid tot een testplan voor de gehele proef. Dit testplan is beschreven in "Eindproduct onderdeel 1. Definitief testplan: Proefopzet batchproeven en pilot & verificatiemethodiek" Kenmerk: g06a0013.r04, d.d. 10 maart 2009.

### 2.2 Uitvoering Pilotproef

Bij de uitvoering van de pilotproef zal veel worden gemeten en gemonitord. De gedachte achter de uitvoering van de pilotproef is, door dynamisch de randvoorwaarden van het (grondwater) systeem op een gestructureerde en bekende manier te veranderen en het respons van het (grondwater)systeem te meten, uitspraken te doen over de eigenschappen van dit systeem. Het bodemvolume waarover we uitspraken kunnen doen is met een dergelijke proefopzet groter dan de volume die beïnvloed wordt door het meten aan peilbuizen alleen. Ook zullen we in het zelfde bodemvolume in de tijd andere randvoorwaarden aan het systeem opleggen waardoor we gedurende de proef meer inzicht krijgen.

We voeren de pilotproef gefaseerd uit omdat het hebben van een goed inzicht in de achtergrondsituatie waarin de proef wordt uitgevoerd (bodemheterogeniteit etc.). Fase 1 van de pilotproef is hiervoor gereserveerd. Fase 2 van de pilotproef is vooral gericht om de effectiviteit van chlooraattoediening voor de afbraak van benzeen te toetsen.

- **Fase 1: bepalen eigenschappen en heterogeniteit bodemmatrix.** Tijdens deze fase karakteriseren we de heterogeniteit van de bodem en de invloed hiervan op het gedrag van o.a. de stroming van grondwater en verspreiding van de verontreiniging en chlooraat. Tijdens deze fase dienen we ook inzicht te krijgen in de natuurlijke variatie in geleidbaarheid, het gehalte opgelost chloride en de gehalten benzeen. Tijdens deze fase voeren we ook batchproeven uit om meer informatie over de afbraak van chlooraat te krijgen. Verder zal in deze fase de isotopenfractionering van het aanwezige benzeen

worden bepaald, de natuurlijke variatie hierin en het aantonen van specifieke enzymen (dioxygenases).

- **Fase 2: toevoeging chloraat voor stimulatie afbraak benzeen.** De resultaten van fase 1 gebruiken we als input voor de uiteindelijke opzet van de toevoeging van chloraat en de monitoringsstrategie. Naast chloraat injecteren we ook acetaat. Uit onderzoek is gebleken dat de toevoeging van acetaat de omzetting van benzeen met chloraat als electronenacceptor stimuleert. Gedurende de pilot wordt in een aantal peilbuizen de isotopenfractionering van benzeen bepaald om het verloop van de pilot te volgen. Ook zal in een aantal monsters de aanwezigheid van specifieke enzymen worden gekwantificeerd.

## 3 Verontreinigingssituatie en bodemopbouw

### 3.1 Algemeen

Het veld experiment heeft plaatsgevonden op een locatie in de Rotterdamse haven. Deze locatie is gelegen tussen twee kanalen: Hartelkanaal en Calandkanaal. Deze plek is eigendom van een olieraffinaderij. De locatie van het experiment werd gebruikt door de fabriek van 1971 tot 1982, en is nu niet meer in gebruik. De locatie is gekozen vanwege de hoge concentratie benzeen in het grondwater.

### 3.2 Veldkarakterisering

#### ***Bodemopbouw***

In hoofdlijnen kan de geologische stratificatie van de regio beschreven worden met een Holocene deklaag bestaande uit klei, veen en gelaagde zandige getijde sedimenten. De Holocene deklaag is overdekt met een antropogene ophooglaag (dikte circa 5 m). Tabel 3.1 geeft een schematisch overzicht van de geologische gelaagdheid ter plaatse van het havengebied in Rotterdam. De dikte van de lagen varieert. De gegevens zijn gebaseerd op de geologische kaart.

Tabel 3.1. Geologische gelaagdheid in de regio (schematisch)

Laag	Naam	Gemiddelde hoogte t.o.v. NAP (m)	Variatie in de locatie	Omschrijving histologie
L1	Ophooglaag	+ 5.8 + 3.5	+ 5.7/ + 6.0 + 3.2/ + 3.8	Matig fijn zand, silt met kleilenzen. Duidelijke horizontale gelaagdheid.
L2	Klei	+0.75	+0.5/ + 1.3	Voornamelijk klei. Met de diepte toenemende hoeveelheid zand of siltlenzen.
L3	Zandig getijde sedimenten (middel diep) (tussenzandlaag 1)	-1.0	-0.5/-2.5	Matig fijn zand, soms siltig, af en toe een kleilens.
L4	Silt / Klei	-7.5	-7.0/-8.0	Afwisselend klei, soms humeuze siltige en zandige lagen.
L5	Zandig getijde sedimenten (diep) (tussenzandlaag 2)	-11.0	-9.5/-13.0	Matig fijn zand, beperkt silt en klei, soms humeus
L6	Basisveen / -klei	-17.5	-16.7/-18.2	Klei, soms humeus, met lenzen van silt of fijn zand. Holocene basis.
L7	Eerste watervoerende pakket	-21.0 of -28.0 (erosiekanaal)	-21.0/-28.0	Matig grove tot grove zanden, op ongeveer 25 m-NAP een grindlaag. Bovenkant van het pleistoceen.

Op basis van alle beschikbare boorstaten uit de digitale database en de informatie van nabij gelegen boringen uit het DINO bestand is een driedimensionaal bodemmodel gemaakt. Dit model geeft een vrij nauwkeurig beeld van de ligging van de verschillende lagen uit Tabel 3.1 verspreid over de locatie waar de pilot gaat plaatsvinden.

In Tabel 3.2 wordt het driedimensionale bodemmodel samengevat. Deze tabel bevat per laag de minimale, maximale en gemiddelde dikte. Uit deze tabel kan opgemaakt worden dat sommige lagen niet overal aanwezig zijn op de locatie. Voor de lagen L2, L4, L5 en L6 wordt soms een minimale dikte van 0 aangetroffen. Dit is een belangrijk inzicht bij het verklaren van verspreiding naar dieper gelegen lagen.

Tabel 3.2. Gegevens per bodemlaag.

Laag	Dikte laag (m)		
	Min.	Max.	Gem.
L1	1,21	6,90	4,70
L2	0,00	8,70	2,82
L3	3,50	18,00	10,41
L4	0,00	6,29	2,99
L5	0,00	14,00	4,45
L6	0,00	6,70	2,79
L7	13,90	23,60	17,32

Op de proeflocatie is er een kleilaag (L2) op een diepte van 7,50 tot 7,70 meter minus maaiveld aanwezig.

De benzeen verontreiniging bevindt zich in de tussenzandlaag L3.

### ***Hydrologie***

Het niveau van het freatisch grondwater is sterk afhankelijk van de netto neerslag, als gevolg van de barrière die L2 in het algemeen vormt. Het freatisch grondwaterniveau ligt rondom 2 m–mv. Het freatisch grondwater stroomt af naar het nabij gelegen oppervlaktewater of infiltreert naar de diepere lagen. Grondwater in lagen L3 en L5 (tussenzandlagen) stroomt ook af naar het oppervlaktewater.

In 2007 is op de locatie een onderzoek uitgevoerd naar de gradiënten in de stijghoogtes in de op de locatie aanwezige peilbuizen. Uit dit onderzoek blijkt dat:

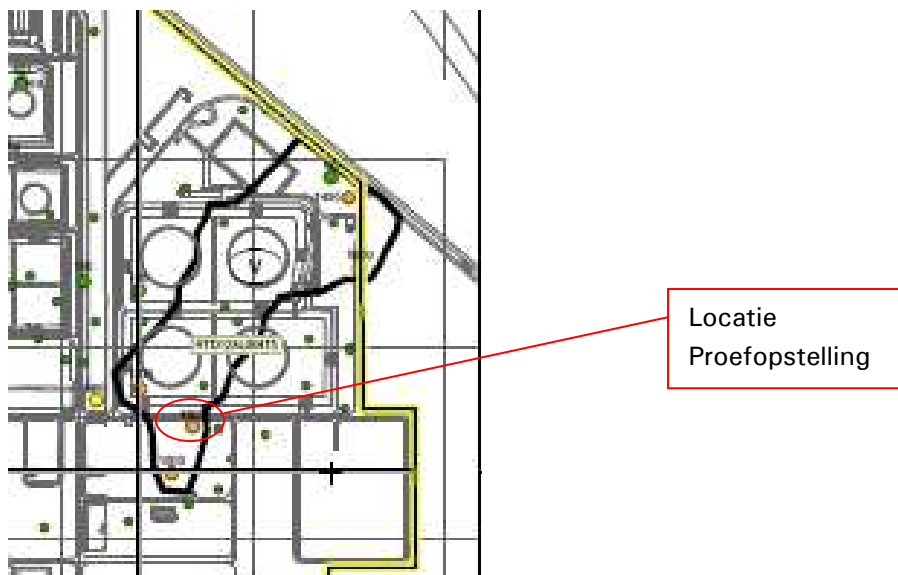
- In L1 is de grondwaterstroming vanaf de middenlijn van de locatie in zuidwestelijke richting naar het oppervlaktewater. In het westelijk deel van het terrein blijkt een afwijkende grondwaterstroming aanwezig te zijn. Daar is de grondwaterstroming noordwestelijk gericht;
- In L3 lijkt de grondwaterstroming in het oostelijk deel van het terrein westelijk gericht terwijl de grondwaterstroming in het westelijk deel van het terrein oostelijk gericht lijkt te zijn. Op de delen van de locatie die aan het oppervlaktewater grenzen is de grondwaterstroming naar dit oppervlaktewater gericht;
- In L5 lijkt de grondwaterstroming in het oostelijk deel naar het oppervlaktewater gericht. Op het overige deel van de locatie zijn er geen waarnemingen om hier uitspraak over te doen;
- In L7 (het watervoerend pakket) stroomt het water voornamelijk in noordoostelijke richting. De stroming in het watervoerend pakket wordt vermoedelijk beïnvloed door de zeer grote diepe onttrekking van DSM (voorheen Gist Brocades) te Delft.

Op de plek waar de pilotproef wordt uitgevoerd, stroomt het grondwater in noordoostelijke richting. De plek bevindt zich op het middenterrein. We verwachten een minimale stromingssnelheid aangezien de locatie waar de pilot wordt uitgevoerd, zich op de scheidingslijn tussen twee oppervlaktewateren bevindt.

Eb en vloed lijken slechts een geringe invloed te hebben die alleen dicht bij het oppervlaktewater beperkt merkbaar is.

### ***Verontreinigingssituatie***

Op de locatie van KPE zijn diverse verontreinigingen aanwezig met minerale olie, BTEXN. De locatie van de pilotproef maakt onderdeel uit van verontreiniging V uit het LBP (Locatie Beheer Plan Kuwait Petroleum Europoort B.V. (kenmerk: g07a0113r.01 d.d. 21 februari 2008, Groundwater Technology). Deze verontreiniging bestaat voornamelijk uit Benzeen. De locatie van de pilotproef is aan de rand van de vlek gelegen. Het grondwater op de proeflocatie is in het verleden bemonsterd en geanalyseerd op benzeen en ethylbenzeen. In Tabel 3.3 zijn de analyseresultaten weergegeven. Uit de resultaten blijkt dat de aangetroffen benzeenconcentratie sterk kan variëren.



**Figuur 3.1** Verontreiniging V uit LBP.

Ter plaatse van de proefopzet zijn de concentraties zoals in tabel 3.3 weergegeven gemeten.

**Tabel 3.3.** Gemeten verontreinigingsconcentratie in injectiepeilbuis

Datum	Benzeen	Ethylbenzeen
23-02-1995	135.000	11.500
03-05-2006	7.800	4.600
07-12-2006	2.100	1.200
11-04-2007	6.600	4.000

De concentratie benzeen zal naar verwachting tijdens de proef schommelen tussen de 2000  $\mu\text{g/L}$  en 10.000  $\mu\text{g/L}$ . Wij verwachten dat de variatie in de benzeenconcentratie problemen kan opleveren bij het aantonen van biologische afbraak. De variatie is van 'nature' al groot waardoor de verandering in de benzeenconcentratie door afbraak ongemerkt kan plaatsvinden. Vandaar dat er batchproeven en isotopenanalyses worden gebruikt om de afbraak van benzeen aan te tonen.

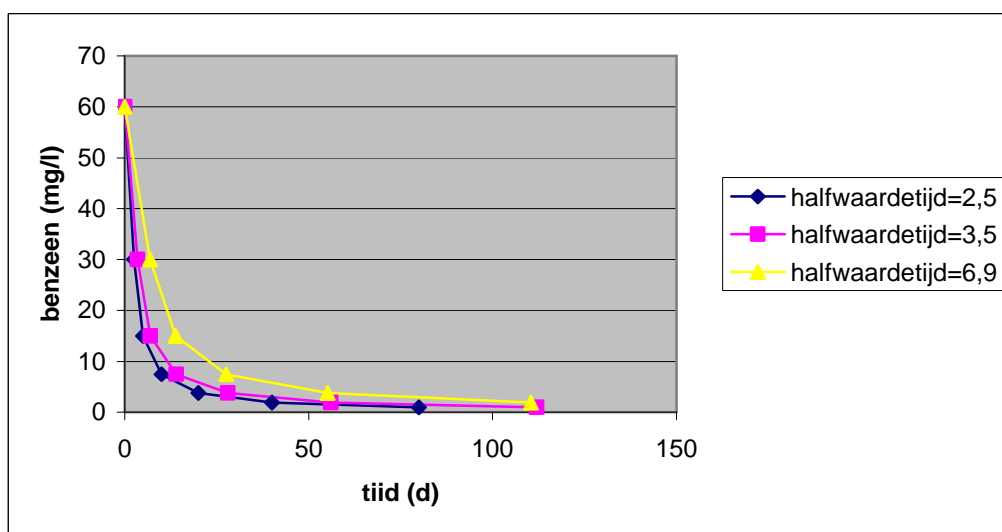
### ***Geochemie en redoxcondities***

De benzeenverontreiniging bevindt zich in L3, de tussenzandlaag 1, die bestaat uit matig fijn zand, soms siltig en er wordt af en toe een kleilens aangetroffen. De laag bevindt zich op circa 1 m -NAP en heeft een gemiddelde dikte van 10 m. Het organische stofgehalte en lutum gehalte is minder dan 1% en we hebben te maken met anaerobe redoxcondities.

Op de locatie zijn in het verleden wel eens macro's gemeten. Deze metingen hebben plaatsgevonden op posities ver gelegen van de locatie van onze pilotproef waardoor deze minder representatief zijn voor de pilotproef.

### 3.3 Afbraakmodel

In het pilot experiment is gekeken of benzeen met chloraat kan worden omgezet. Omdat er hoge concentraties benzeen op de locatie aanwezig zijn, is het van belang om te weten of deze concentraties überhaupt binnen de tijdsperiode van 4 maanden afbreekbaar zijn. Hiervoor is een berekening uitgevoerd, waarbij halfwaardetijden zijn gebruikt die in een eerder veldexperiment op een andere locatie zijn bepaald (Langenhoff et al, 2009), zie figuur 3.2.



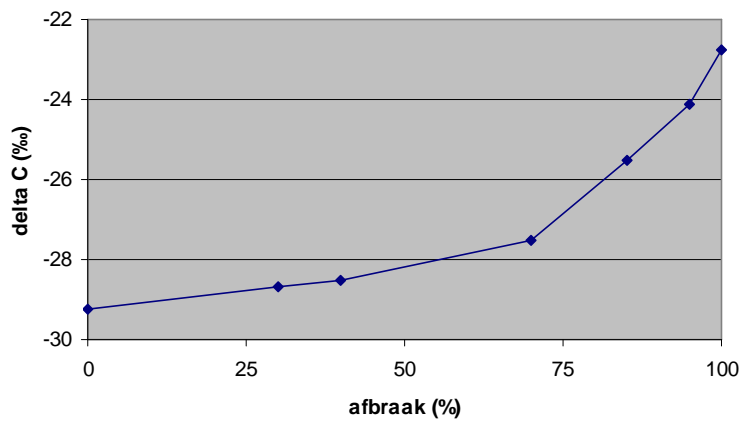
Figuur 3.2: Theoretisch concentratieverloop van benzeen in een filter bij verschillende halfwaardetijden.

Theoretisch concentratieverloop van

Uit deze figuur volgt dat bij een eerder bepaalde afbraaksnelheid van benzeen in aanwezigheid van chloraat, het aanwezige benzeen op de locatie in Rotterdam gedurende de 4 maanden incubatie theoretisch omgezet kan worden.

In dit project worden component specifieke stabiele isotopen analyses aan het koolstofatoom van benzeen gebruikt om omzetting van benzeen te identificeren. Achtergrondinformatie over de stabiele isotopen analyses staat in bijlage 5.

De bruikbaarheid van component specifieke isotopen analyses is bekend uit eerdere projecten van TNO/Deltares en uit literatuurgegevens (Meckenstock et al, 2004, Schmidt et al, 2004). Afbraakcurves zijn gemaakt in batches, waarbij de koppeling tussen de afbraak en de fractionering van de uitgangsverbinding is aangetoond, zie figuur 3.3.



**Figuur 3.3: Fractionering tijdens de anaërobe afbraak van toluen.**

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.



## 4 Afbraaktesten: Bepaling anaërobe afbraak BTEX in materiaal van de locatie te Rotterdam

### 4.1 Inleiding

Afbraaktesten, uitgevoerd onder natuurlijke of gestimuleerde condities, kunnen goed worden ingezet om de afbraakpotentie in een grond- of grondwatermonster van een locatie te bepalen. Met batchproeven zal uitgetest worden of de anaërobe afbraak van benzeen met chloraat op de geselecteerde locatie mogelijk is en of de resultaten te vergelijken zijn met de resultaten van het veldexperiment.

De batches geven antwoord op de volgende vragen:

- Is er van nature benzeen afbrekende activiteit aanwezig in de bodem en is deze aantoonbaar in batchexperimenten en vergelijkbaar met resultaten in het veld?
- Is de anaërobe benzeen afbrekende activiteit afhankelijk van het toevoegen van chloraat?
- Is de anaërobe benzeen afbrekende activiteit afhankelijk van het toevoegen van chloraat en extra substraat?
- Komt de hoeveel chloraat die door het bodemmateriaal wordt verbruikt overeen met de resultaten uit de veldproef?

De batchexperimenten zijn uitgevoerd in 250 ml serumflesjes. Deze zijn in een anaërobe handschoenenkast gevuld met 20 gram grond en 100 ml grondwater uit een peilbuis en afgesloten met een viton stop en aluminium cap. Door toevoeging van extra N<sub>2</sub> staan de flesjes onder een lichte overdruk, zodat inlekkende van lucht wordt voorkomen en anaërobe condities zijn gewaarborgd. De verschillende ingezette condities staan weergegeven in tabel 4.1.

Tabel 4.1: Overzicht van de ingezette batches:

	BTEX	Controle	Entmateriaal	Toevoegingen	
Natuurlijke afbraak	1-2	3-4		Benzeen	
Afbraak met chloraat	5-6	7-8		Benzeen	Chloraat
Afbraak met chloraat en acetaat	9-10	11-12		Benzeen	Chloraat, acetaat

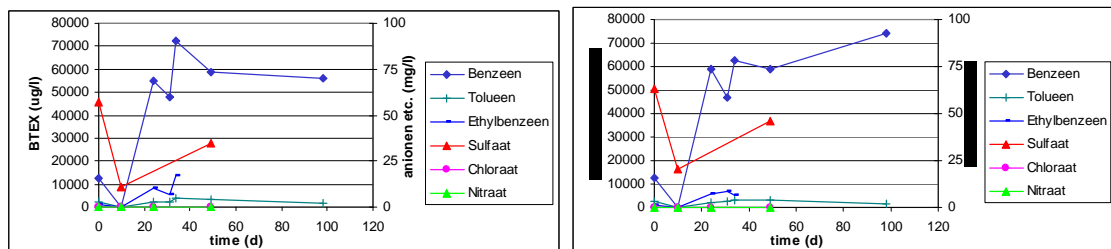
De batches 1-2 geven aan wat de natuurlijke omzetting op de locatie is, gecorrigeerd voor eventueel abiotische verdwijning van BTEX (batches 3-4). De BTEX afname in de batches 5-6 ten opzichte van de batches 1-2 geeft het effect weer van het toevoegen van chloraat. De afname in de batches 5-6 wordt gecorrigeerd voor abiotische verdwijning (batches 7-8). De BTEX afname in de batches 9-10 ten opzichte van de batches 5-6 geeft het effect weer van het toevoegen van acetaat en t.o.v batches 1-2 het toevoegen van chloraat en

acetaat. De afname in de batches 9-10 wordt gecorrigeerd voor abiotische verdwijning (batches 11-12).

De steriele batches zijn vervolgens geautoclaveerd gedurende 20 minuten en na afkoelen is een steriele oplossing kwikchloride toegevoegd (eindconcentratie 50 mg/l). De batches zijn in de eerste weken gedurende de incubatietijd regelmatig geanalyseerd, afhankelijk van het verloop van de afbraakprocessen. Oorspronkelijk waren 6 analyserondes gepland, waarbij benzeen, chlooraat, nitraat en sulfaat zijn geanalyseerd.

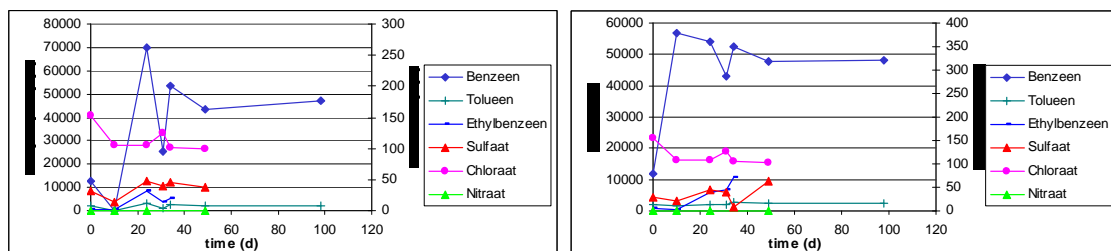
#### 4.2 Resultaten van de afbraaktesten

De batches zijn gedurende de eerste maanden van incubatie regelmatig bemonsterd, zie de figuren 4.1 t/m 4.3



Figuur 4.1: BTEX concentraties in batchexperimenten onder natuurlijke condities.

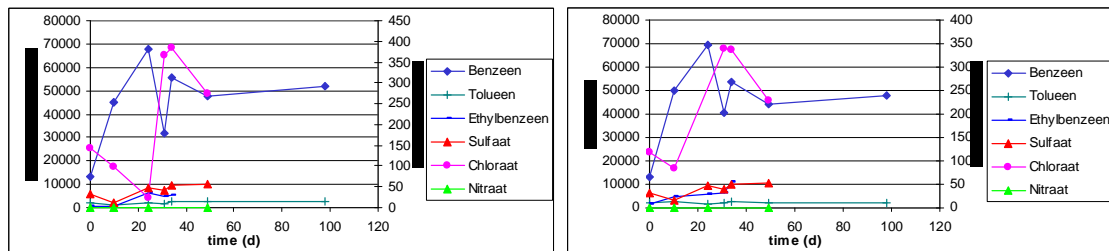
In deze figuren is te zien dat de benzeen concentratie gedurende de eerste dagen varieert. Dit gebeurt in zowel de incubaties als in de steriele controles, wat betekent dat het evenwilibrium in de batches nog niet was bereikt. Dit is pas na een week het geval en komt waarschijnlijk omdat er in de batches een mengsel is gemaakt van zwaar verontreinigd grond en grondwater, waarbij de grond een hoge concentratie benzeen nalevert. Vervolgens is te zien dat de benzeen concentratie niet afneemt, in geen van de batches, wat erop wijst dat er onder natuurlijke condities geen afbraak van benzeen plaatsvindt.



Figuur 4.2: BTEX concentraties in batchexperimenten onder gestimuleerde condities met chlooraat.

In de batches waaraan chlooraat is toegevoegd is ook niet veel activiteit waar te nemen, zie figuur 2. De benzeen concentratie neemt niet af en de chlooraat evenmin. Dit betekent dat

chloraat niet of nauwelijks wordt verbruikt. De verwachting was dat er in het grondwater voldoende organisch koolstof aanwezig zou zijn om te kunnen dienen als elektronen donor waarmee chloraat omgezet kan worden. Dit blijkt dus niet zo te zijn.



**Figuur 4.3: BTEX concentraties in batchexperimenten onder gestimuleerde condities met chloraat en acetaat.**

In de derde set batches is zowel chloraat als acetaat toegevoegd. De acetaat is toegevoegd om de omzetting van chloraat naar chloriet en zuurstof te initiëren, waarna vervolgens de omzetting van benzeen met het geproduceerde benzeen kan plaatsvinden. In de figuren is te zien dat er microbiële activiteit in de batches is, want het toegevoegde chloraat wordt omgezet, zodat er op  $t = 30$  nieuwe chloraat is toegevoegd. Het chloraat en/of het geproduceerde zuurstof wordt echter niet gebruikt om benzeen om te zetten.

Uit deze resultaten is te concluderen dat er onvoldoende microbiële activiteit is op de locatie.

Na 5 maanden incubatie is er besloten de batches te enten met een chloraatreducerende bacterie die is geïsoleerd bij de vakgroep Microbiologie van de WUR. Deze bacterie (*Alicyclophilus denitrificans*) is in staat om hoge concentraties van benzeen (1 mM: 78 mg/l) in gedefinieerd medium in aanwezigheid van chloraat om te zetten. Op  $t = 139$  zijn de batches gesplitst en is de ene helft geënt met *Alicyclophilus* sp. Na enten zijn de batches in totaal gedurende 600 dagen geïncubeerd en bemonsterd, zie bijlage B. Ook na enten is er in de al dan niet gestimuleerde batches geen afbraak van benzeen aangetoond.

Mogelijke oorzaken en verklaringen zijn onderzocht en staan hieronder beschreven:

1. Is de aanwezige benzeen concentratie te hoog?

De benzeen concentratie op de locatie fluctueert nogal. Mogelijk dat de concentratie voor natuurlijk aanwezige chloraat reducerende bacteriën hoog is. De toegevoegde *Alicyclophilus denitrificans* is in medium echter wel in staat om deze concentraties om te zetten.

2. Zijn er andere verontreinigingen aanwezig die eerst afgebroken moeten worden, voordat benzeen wordt omgezet.

Dit is bekeken met een uitgebreide GC-MS screening, zie bijlage 3 waaruit bleek dat er veel ethylbenzeen op de locatie aanwezig is, een orde van grootte lager dan ben-

zeen. Daarnaast is bekend dat styreen op de locatie aanwezig is. Andere verbindingen dan BTEX en styreen zijn verder niet aangetroffen.

3. Zijn er toxische verbindingen aanwezig, waardoor de microbiële activiteit laag is? De hoge concentraties styreen zijn in ieder geval niet toxisch voor de toegevoegde bacterie. Nauwe samenwerking met Teun Veuskens (AIO Microbiologie, WUR) heeft in zijn STW onderzoek aangetoond dat styreen niet toxisch is voor *Alicyclophilus denitrificans* en deze verbinding kan omzetten. Bij een mengsel van styreen en benzeen zal *A. denitrificans* eerst styreen omzetten en daarna pas benzeen (Teun Veuskens, persoonlijke mededeling).
4. Is er ander organisch materiaal aanwezig dat makelijker afbreekbaar is dan benzeen en eerst preferentieel afgebroken wordt? Dit is uitgetest met een TOC/DOC meting; waaruit bleek dat er hoge concentraties TOC aanwezig zijn in de batches. Deze verhoogde TOC concentratie is vrijwel volledig toe te wijzen aan de concentraties BTEX en toluen, zie punt 2.
5. Zijn de omstandigheden ongunstig voor de biologische afbraak en is er veel concurrentie voor elektronen acceptoren? De monsters zijn geanalyseerd op macro-parameters zoals chloride, nitraat en sulfaat, zie tabel 5. Voor chloride wordt geen grote variatie aangetroffen, behalve voor peilbuis 11906 waarin de chloride concentratie hoger is. Er wordt geen nitraat aangetroffen en tevens is er weinig sulfaat.

Tabel 4.2 Concentraties macroparameters in een aantal peilbuizen

Monstercode	Chloride (mg/l)	Nitraat (mg/l)	Sulfaat (mg/l)
4827	59	<<	0.2
11900	66	<<	0.5
11903	62	<<	10.7
11906	88	<<	0.6

6. Is *A. denitrificans* niet actief in het grondwater van de locatie, omdat dit erg afwijkt van het medium waarin deze bacterie normaal gesproken in het lab wordt opgekweekt? In dit optimale groeimedium zitten een sporenelement en vitamines die nodig kunnen zijn voor de groei van *A. denitrificans* en de omzetting van benzeen. Dit is uitgetest door *A. denitrificans* te kweken in mengsels van medium en grondwater. Benzeen wordt in alle incubaties afgebroken, maar de omzetting van benzeen is wel lager naarmate er meer grondwater in de batches aanwezig was (Teun Veuskens, persoonlijke mededeling).

#### 4.3 Evaluatie van de afbraaktesten

In de uitgeteste batches hebben we geen afbraak van benzeen kunnen aantonen. Stimulering van de afbraak door de toevoeging van chloraat en acetaat had hier geen positief ef-

fect op. Ook de toevoeging van geschikte bacteriën (*Alicyclophilus denitrificans*) heeft niet geresulteerd in de omzetting van benzeen.

Ondanks deze negatieve resultaten mbt benzeen afbraak in aanwezigheid van chloraat is besloten om pilot uit te voeren zoals oorspronkelijk gepland. De processen in het veld verlopen mogelijk toch anders dan in batches en er al eerder een succesvolle pilot naar de afbraak van benzeen met chloraat is uitgevoerd.

## 5 Bepaling achtergrondconcentratie (blanco experiment)

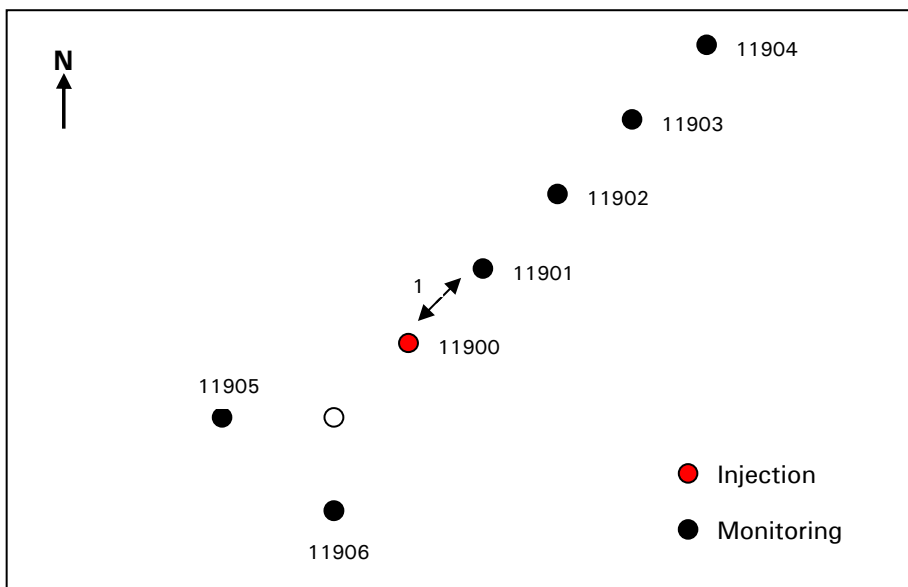
### 5.1 Inleiding

Allereerst is op de locatie een blanco experiment uitgevoerd om de effecten op de concentratie van benzeen, chloride en de geleidbaarheid te bepalen die optreden door het onttrekken en infiltreren van grondwater. Met deze effecten zal rekening gehouden worden tijdens het injectie experiment.

Om de achtergrond eigenschappen van het gebied te bepalen wordt het grondwater bemonsterd en gemonitord met divers en grondwateranalyses. De divers meten de grondwaterstand, geleidbaarheid, temperatuur en zuurstof. Vervolgens zal een pull push experiment uitgevoerd worden. Hierbij wordt 2 m<sup>3</sup> grondwater onttrokken uit filter 11900 (eenmalig uitgevoerd). Tijdens het experiment worden continu metingen uitgevoerd met de divers en zullen monsters voor benzeen en chloride analyses worden genomen.

Nadat het grondwaterniveau is terug gekomen naar zijn oorspronkelijke waarde wordt de injectie uitgevoerd. De divers meten de veranderingen en er zullen monsters voor benzeen en chloride analyses worden genomen.

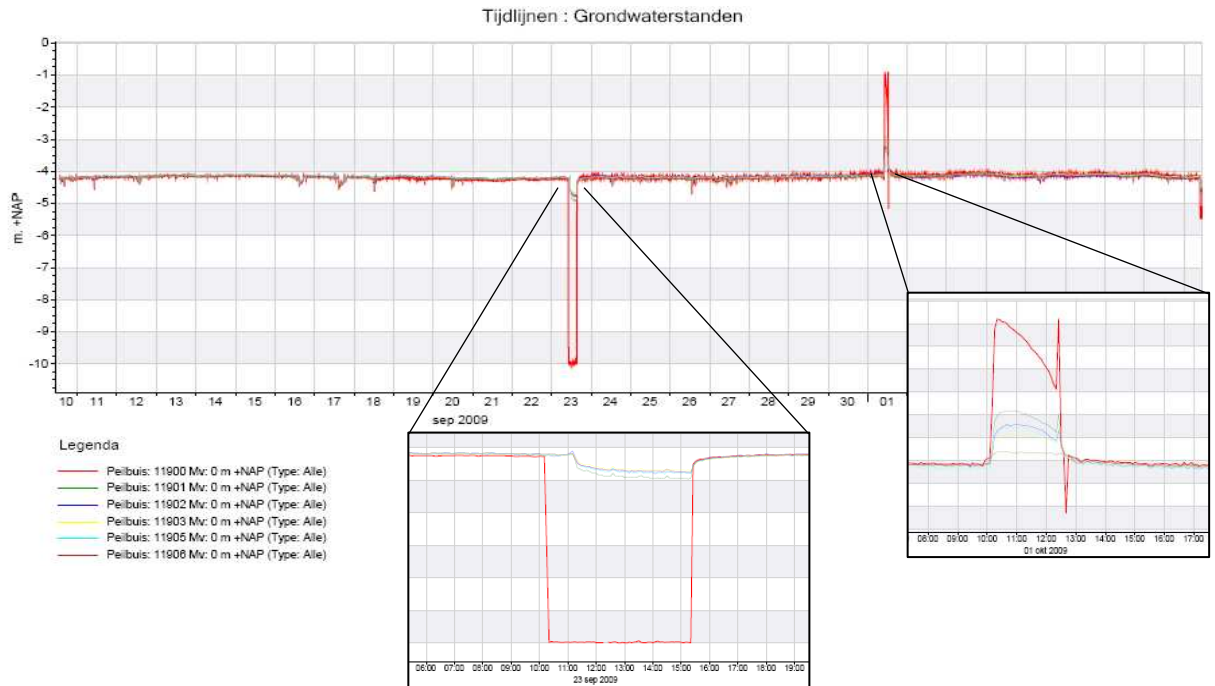
In figuur 5.1 is de proefopzet schematisch weergegeven.



Figuur 5.1: schematische proefopzet pilotproef

## 5.2 Resultaten bepaling achtergrondconcentratie

Tijdens de onttrekking en injectie van grondwater is de grondwaterstand gemonitord. Ter controle zijn handmetingen en diver metingen met elkaar vergeleken en aangepast. De divermetingen zijn op deze manier gekalibreerd.

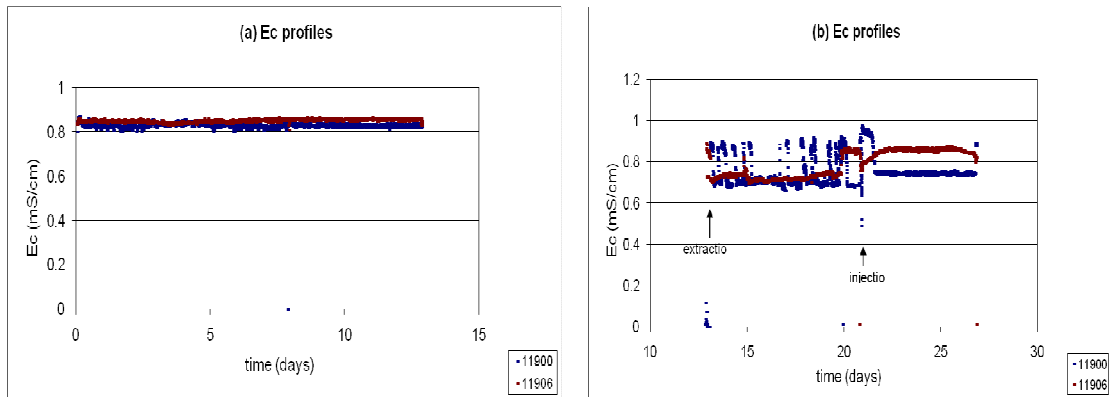


Figuur 5.2: Grondwater level

Tijdens de extractie (23-09-2009), zijn de waterstanden gemeten. In alle peilbuizen is de invloed van de onttrekking zichtbaar.

Tijdens het uitvoeren van de onttrekking en injectie van water wordt een grondwaterstandsverandering in alle peilbuizen waargenomen. Nadat de onttrekking is gestopt, herstelt de grondwaterstand zich snel.

De geleidbaarheid op de locatie is gedurende de pilot stabiel (figuur 5.3a). Nadat grondwater wordt onttrokken uit peilbuis 11900 fluctueert de geleidbaarheid (figuur 5.3b).

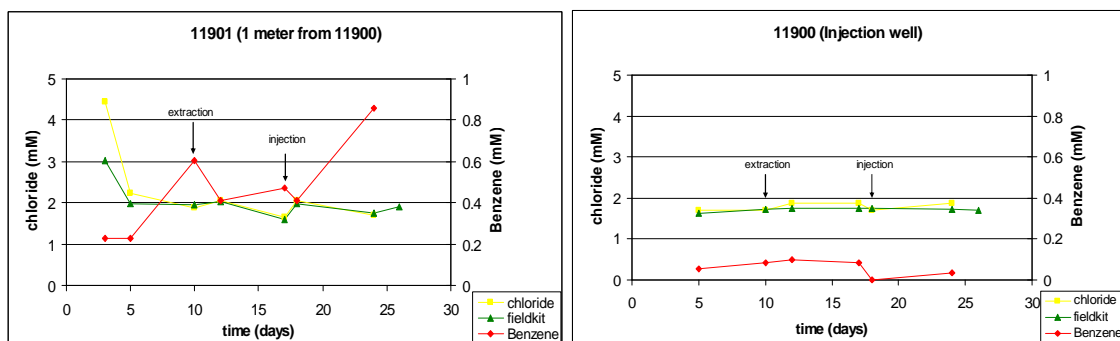


**Figuur 5.3. Geleidbaarheid op de locatie tijdens het blanco experiment.**  
**(a) Achtergrond geleidbaarheid (b) geleidbaarheid tijdens onttrekking en na onttrekking**

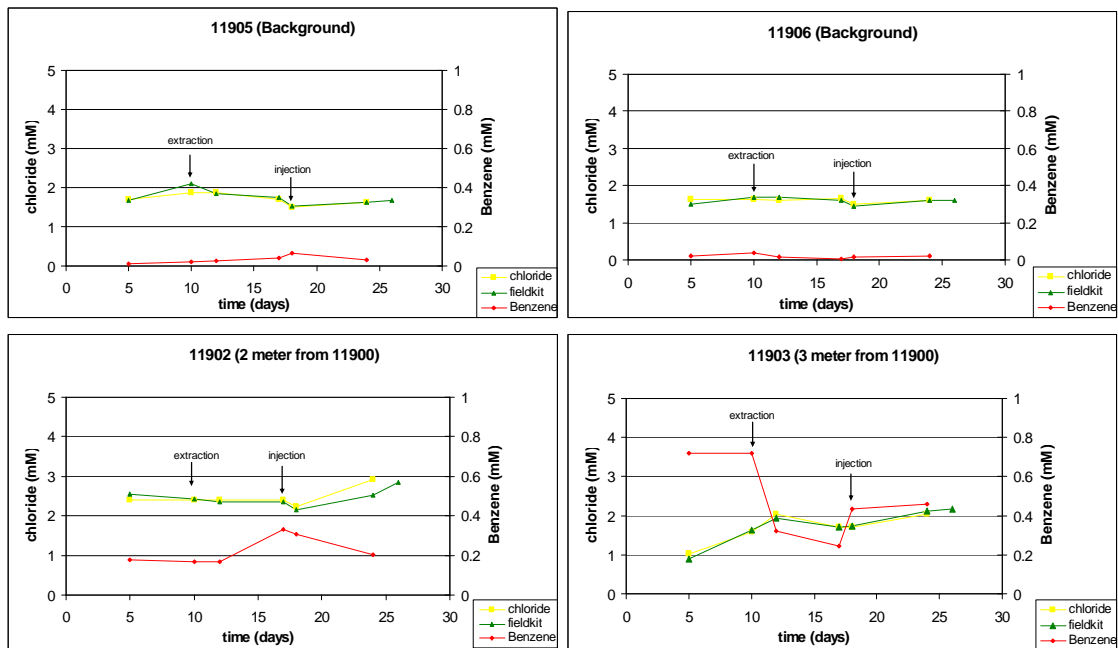
De onttrekking van grondwater leidt tot fluctuatie van de geleidbaarheid. Injectie van het grondwater leidt vervolgens tot een stabiele situatie. Het fluctueren van de geleidbaarheid na injectie kan veroorzaakt zijn door het aantrekken van een ander soort water met een lagere dichtheid en geleidbaarheid. De verschillen in meetwaarde kunnen veroorzaakt zijn door een schommelend waterniveau waarbij water met de verschillende concentratie geleidbaarheid rond de diver aanwezig zijn. De schommeling zou hooguit een paar centimeter betreffen. Na injectie van het grondwater komt de geleidbaarheid weer terug tot zijn oude waarde.

Diver gegevens van de afzonderlijke peilbuizen zijn weergegeven in bijlage 6.

Benzeen en chloride concentraties zijn voor, tijdens en na de pull push test bepaald, om de variatie in de concentraties gedurende de nul situatie te bepalen. Hierdoor kunnen we straks een onderscheid maken tussen de nul-situatie en verspreiding van benzeen in het grondwater. Hieronder zijn de resultaten van de metingen weergegeven.





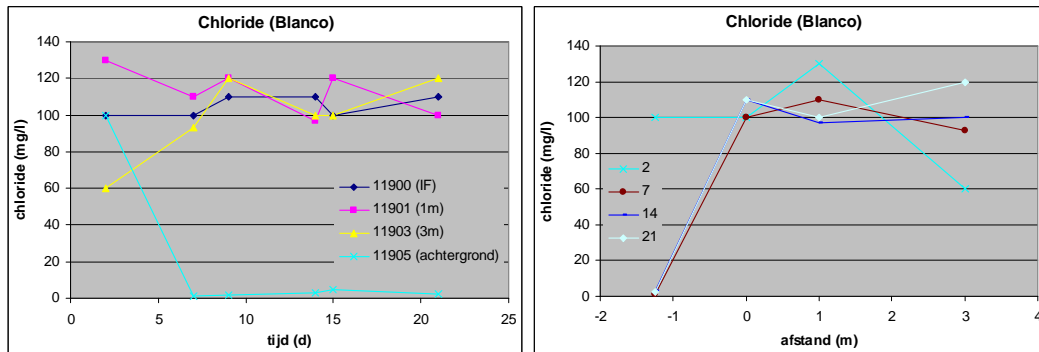


**Figuur 5.4. Monitoring van benzeen en chloride tijdens het blanco experiment. (1) peilbuis 11900 (Injectie filter) (2) peilbuis 11901 (1 meter van injectie) (3) peilbuis 11902 (2 meter van injectie) (4) peilbuis 11903 (3 meter van injectie) (5) peilbuis 11905 (Achtergrond) (6) peilbuis 11906 (Achtergrond)**

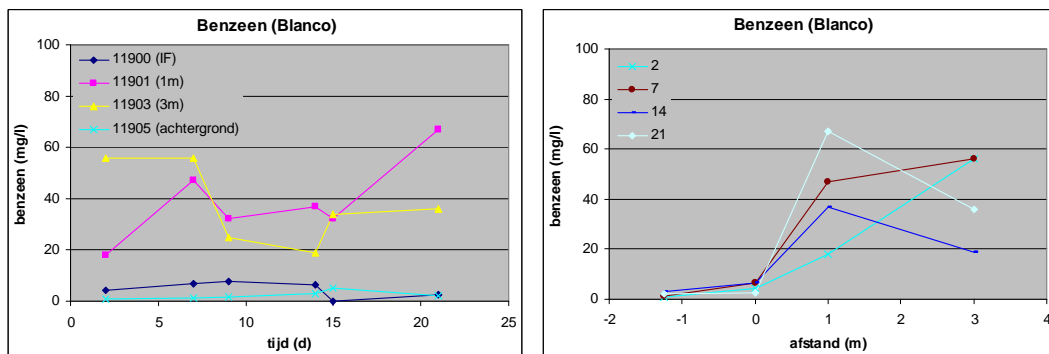
Figuur 5.4 toont het verloop van de benzeen en chloride concentratie voor, tijdens en na de pull push test. Uit de resultaten blijkt dat de onttrekking van grondwater invloed heeft op de concentratie van chloride en benzeen. De concentratie van benzeen in het injectiefilter daalt tijdens de injectie. De benzeenconcentratie in het opgepompte grondwater is tijdens onttrekking gedaald.

De achtergrondconcentratie is stabiel. Echter tijdens onttrekking en infiltratie blijkt dat de stabiele achtergrond concentratie wordt verstoord. Tijdens onttrekking en infiltratie van grondwater zijn de fluctueren de concentraties. Tijdens de metingen van het injectie experiment moet hier rekening mee worden gehouden.

Om een beter beeld te krijgen van het concentratie verloop in de stroombaan, zijn hiervan figuren gemaakt.



Figuur 5.5 Chlorideconcentraties in de tijd (A) en over een stroombaan (B) tijdens het blanco veldexperiment



Figuur 5.6 Benzeenconcentraties in de tijd (A) en over een stroombaan (B) tijdens het blanco veldexperiment

De concentratie benzeen varieert in de tijd en in de afstand. Op tijdstip  $t = 7$  dagen (23-9-2009) wordt er water onttrokken. Op  $t = 14$  dagen (1-10-2009) wordt het water geïnjecteerd.

### 5.3 Evaluatie bepaling achtergrondconcentratie

De achtergrondconcentraties zijn stabiel. Op het moment dat er grondwater onttrokken wordt, gaan de concentraties benzeen en chloride fluctueren. De geleidbaarheid neemt af en blijft tussen twee waarden schommelen. Hieruit blijkt dat water met een andere geleidbaarheid wordt aangetrokken. Bij injectie wordt het water met een lagere geleidbaarheid weer weggedrukt.

## 6 Experiment met chlooraat

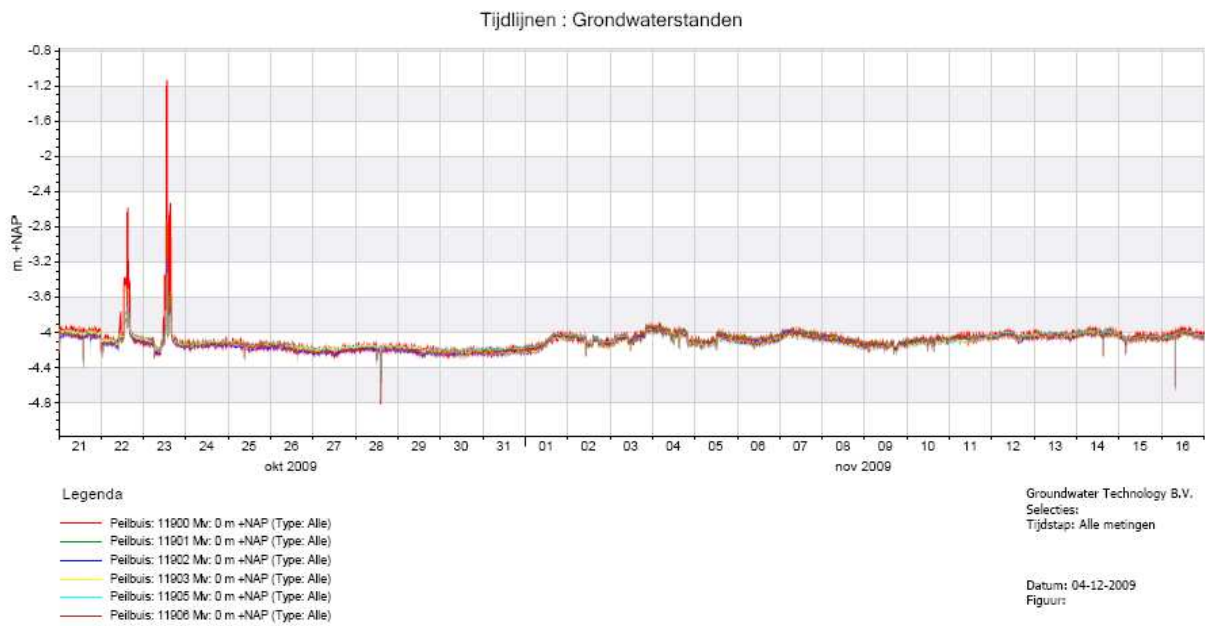
### 6.1 Inleiding

Tijdens het experiment met chlooraat worden verschillende stoffen aan het water toegevoegd om de anaerobe afbraak van benzeen te kunnen bewerkstelligen. Chlooraat wordt toegevoegd als elektronen acceptor, acetaat als extra koolstofbron voor de omzetting van chlooraat naar chloriet, bromide als tracer en bacteriën (*Alicyclophilus denitrificans*) waarvan bekend is dat zij benzeen kunnen omzetten in aanwezigheid van chlooraat. Grondwater is opgepompt en in twee vaten opgeslagen, gemengd met chlooraat, acetaat, bromide en de opgekweekte bacteriën. Vervolgens wordt het water geïnfiltreerd in het met benzeen verontreinigde pakket.

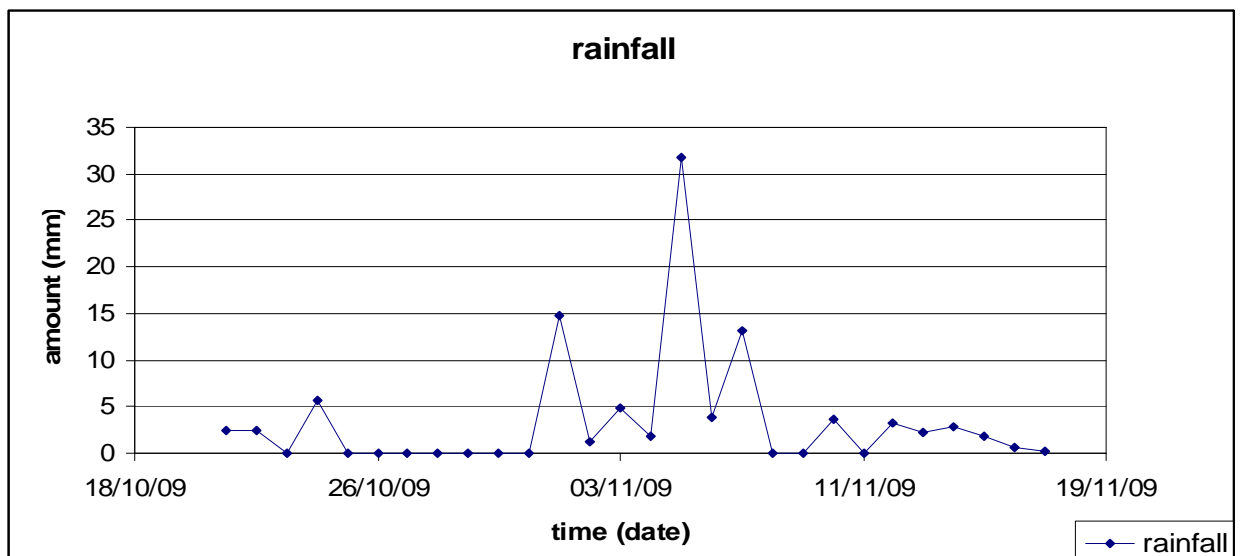
## 6.2 Resultaten pilotproef

### Grondwaterstand

Het experiment is gestart op 22 oktober 2009. De grondwaterstand stijgt tijdens de injectie. Snel daarna zakt de grondwaterstand terug naar het oude niveau.

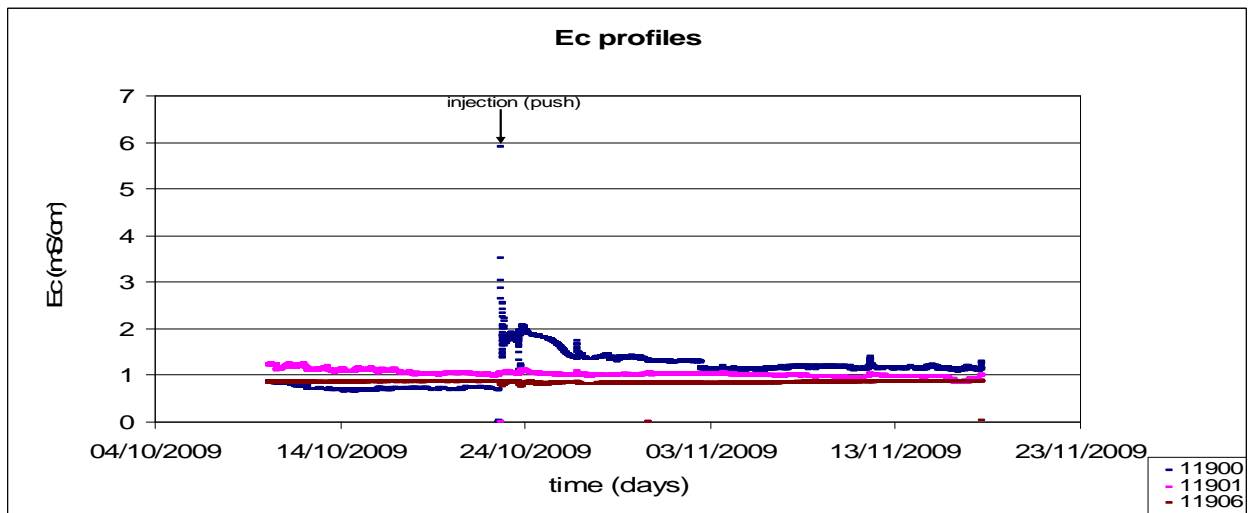


Figuur 6.1: Grondwaterstand tijdens injectie experiment



Figuur 6.2: Regenval tijdens het chlooraat veldexperiment

Regenval speelt een kleine rol in grondwaterschommelingen. Tijdens flinke regenbuien wordt de grondwaterstand daardoor desondanks toch beïnvloed. In de grondwaterniveau metingen is geen beïnvloeding van het getijde waargenomen.

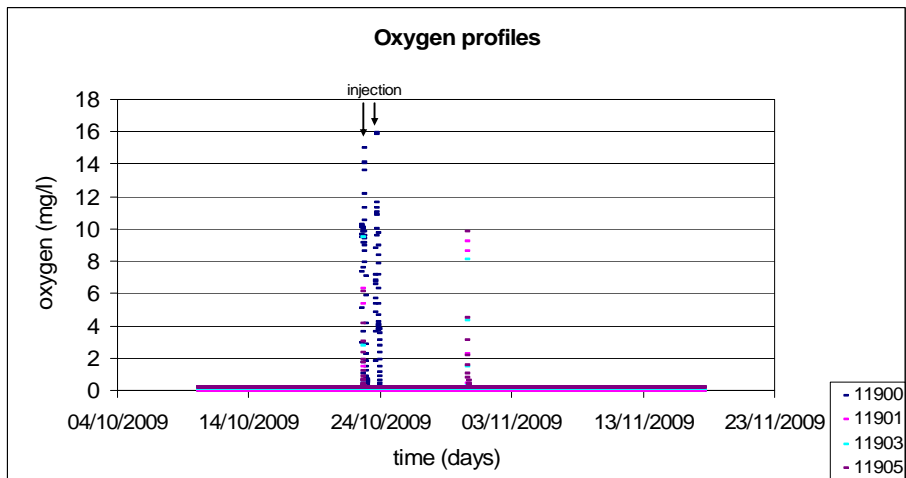


Figuur 6.3: EC tijdens het experiment

Uit figuur 6.3 blijkt dat tijdens de injectie, de geleidbaarheid in de injectiefilter is gestegen. In de andere peilbuizen zijn geen veranderingen in geleidbaarheid waargenomen. Na de injectie, daalt de geleidbaarheid geleidelijk. Tijdens het experiment is de geleidbaarheid geen belangrijke parameter voor het aantonen van omzetting van benzeen. In de bijlagen zijn grafieken van de afzonderlijke peilbuizen opgenomen.

#### Zuurstof profielen

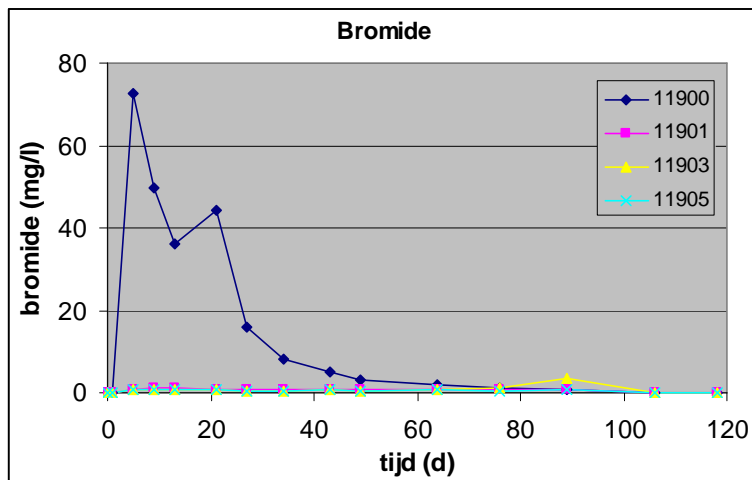
Een zuurstofdiver heeft continu de zuurstofconcentratie in het grondwater gemeten. Tijdens de injectie periode is een stijging van de zuurstofconcentratie waargenomen. Figuur 6.4 geeft de concentratie zuurstof in het water weer. Het zuurstof wordt direct na injectie verbruikt.



Figuur 6.4: Zuurstof profiel tijdens het chlooraat veldexperiment.

### Concentratiemetingen

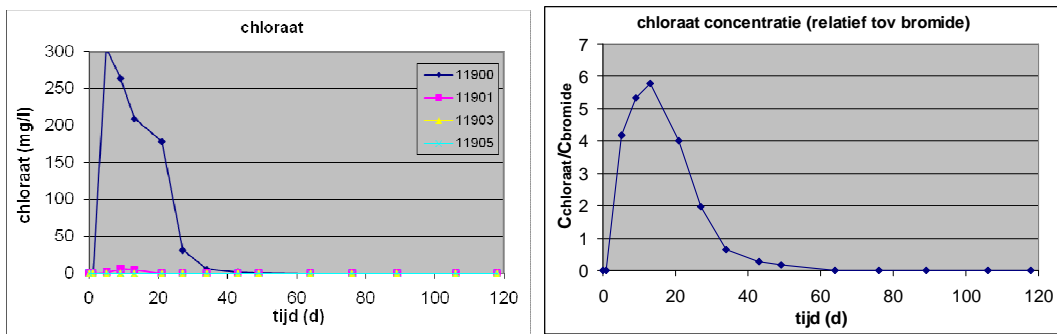
Aan het infiltraat was bromide als conservatieve tracer toegevoegd en de verspreiding van de tracer in de verschillende peilbuizen staat weergegeven in onderstaande figuur.



Figuur 6.5: Bromide verspreiding op de locatie; 11900 is het infiltratiefilter, 11901 en 11903 staan op stroomafwaarts of 1 en 3 m en 11905 is een achtergrond peilbuis

Bromide is in de 4 maanden na infiltratie alleen aangetroffen in het infiltratiefilter. Hieruit volgt dat de geïnfiltreerde oplossing zich gedurende deze 4 maanden nauwelijks horizontaal heeft verspreid op de locatie. Bromide is stroomafwaarts niet terug te vinden, maar de concentratie neemt wel af.

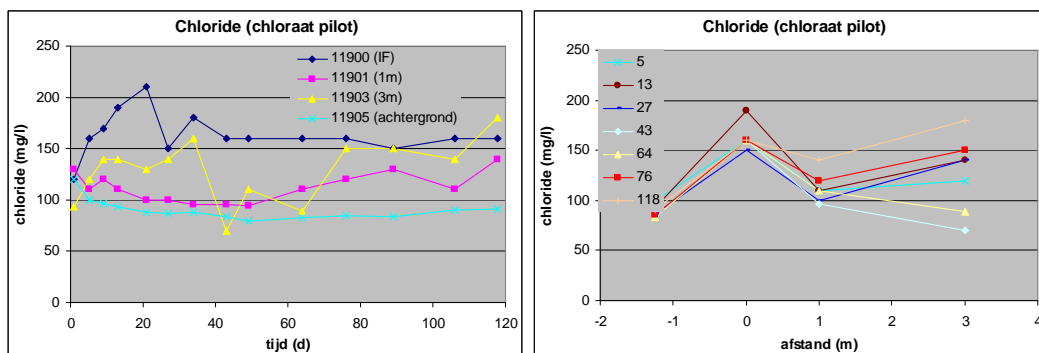
De verspreiding van chlooraat staat weergegeven in figuur 6.6



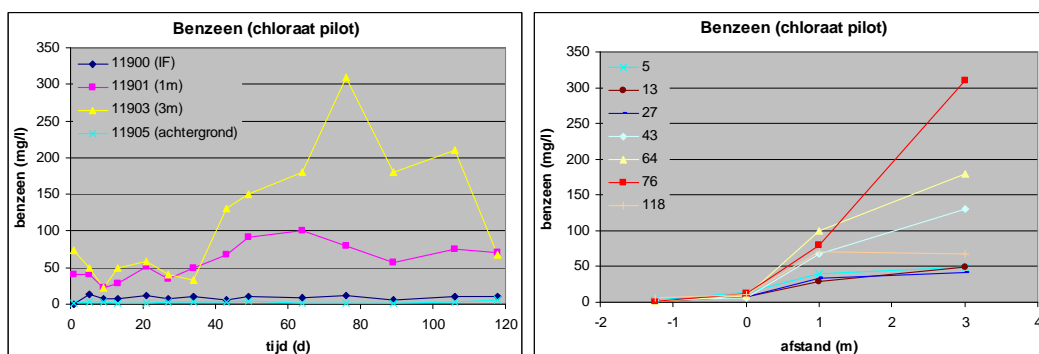
**Figuur 6.6: Chloraat verspreiding op de locatie A; chloraat concentratie en B: relatieve chloraat concentratie tov de bromide concentratie,**

Ook chloraat verspreidt zich nauwelijks op de locatie en wordt alleen in het infiltratiefilter aangetroffen.

De benzeenconcentraties vanaf het moment van infiltratie staan in figuur 6.7. De volledige profielen staan in bijlage 6 en alle analysesresultaten staan in bijlage 7



**Figuur 6.7 Chlorideconcentraties in de tijd (A) en over een stroombaan (B) tijdens het chloraat veldexperiment**



**Figuur 6.8 Benzeenconcentraties in de tijd (A) en over een stroombaan (B) tijdens het chloraat veldexperiment**

Bovenstaande figuren laten zien dat de benzeen concentraties op de locatie nogal fluctueren, zowel in peilbuizen met als zonder chloraat. De grootte fluctuatie is te zien in peilbuis

11903. Deze peilbuis is niet door de infiltratie beïnvloed, omdat daar geen bromide is terug gevonden.

### Component specifieke isotopen analyses

Met behulp van component specifieke stabiele isotopen analyses aan het koolstof-atoom van benzeen is nader bepaald of de variatie in benzeen concentratie het gevolg is van afbraak. Achtergrondinformatie over de stabiele isotopen analyses staat in bijlage 5.

De grondwatermonsters zijn in de tijd verzameld, geconserveerd met HgCl<sub>2</sub>. De eerste 3 monsters zijn geanalyseerd op 16 dec. 2009, de overige begin maart 2010. 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 chloraat zie tabel 6.1.

**Tabel 6.1 Stabiele koolstof isotopenratio ( $\delta^{13}\text{C}$ -ratio) van benzeen (‰) in peilbuis 11900 en 11903 op verschillende tijdstippen**

Datum	Tijd (d)	Peilbuis 11900		Peilbuis 11903	
		Benzeen ( $\mu\text{g/l}$ )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Benzeen ( $\mu\text{g/l}$ )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
26-10-09	5	14.000	-27,00		
17-11-09	27	7.900	-27,21		
24-11-09	34	11.000	-27,47		
3-12-09	43	6.600	-27,18		
19-12-09	59	11.000	-27,55		
5-01-10	76			310.000	-27,86
18-01-10	89	6.200	-27,27		
16-02-10	118	10.000	-27,49	68.000	-27,35

Uit de isotopen analyseresultaten blijkt dat er geen variatie in  $\delta^{13}\text{C}$ -ratio is vastgesteld. Dit betekent dat hiermee niet kan worden aangetoond of benzeenafbraak op de locatie heeft plaatsgevonden.

### **6.3 Evaluatie experiment**

Na injectie van het substraat is het grondwaterniveau in het infiltratiefilter gestegen. Door regenval, getijde invloeden en een lokale grondwateronttrekking zijn fluctuaties in het grondwater waarneembaar. De geleidbaarheid veranderd onder invloed van de onttrekking en injectie. De verwachte verandering in geleidbaarheid door omzetting van chloraat is niet waarneembaar. Het zuurstofgehalte in het water is tijdens injectie van grondwater toegenomen. Na stopzetten van de injectie neemt de zuurstofconcentratie snel af en is het systeem weer volledig anaëroob.

Na infiltratie in filter 11900 wordt bromide alleen in dit filter aangetroffen wat erop wijst dat het infiltraat zich niet tot nauwelijks horizontaal heeft verspreid. Omdat de bromide na



40 tot 60 dagen verdwenen is, vindt mogelijk verspreiding plaats in verticale richting. Dit geldt ook voor het toegevoegde chlooraat. Uit de chlooraatmetingen volgt dat chlooraat op de locatie wordt omgezet, het gevormde product chloriet wordt hierbij niet aangetroffen. Chloriet wordt onmiddellijk omgezet in chloride en zuurstof en het gevormde zuurstof kan direct worden gebruikt voor aërobe omzettingsprocessen. Verhoogde zuurstofconcentraties zijn hierbij niet gemeten, wat aangeeft dat het gevormde meteen wordt verbruikt.

Of het gevormde zuurstof wordt gebruikt voor de omzetting van benzeen, is uit de concentratiemetingen moeilijk te concluderen, omdat de benzeenconcentratie nogal fluctueert. Daarom zijn componentenspecifieke stabiele isotopen analyses uitgevoerd, die wel een antwoord op deze vraag kunnen geven.

De waarde van de  $\delta^{13}\text{C}$ -ratio in de gemeten monsters geeft aan dat er geen fractionering van benzeen is opgetreden. Uit literatuurgegevens is bekend dat de uitgangswaarde van benzeen ongeveer -28 ‰ is en onze gemeten waardes liggen daar vlak bij. Daarnaast is de variatie in  $\delta^{13}\text{C}$ -ratio die is aangetroffen in onze monsters minder dan 0,5 ‰ en dit valt binnen de foutenmarge van de analyses. Dit geeft aan dat er nog geen afbraak van benzeen is opgetreden.

Op de locatie zijn hoge concentraties benzeen aanwezig, waarvan we de afbraak niet aan kunnen tonen met concentratie metingen of stabiele isotopen analyses. Het infiltratiefilter is de enige peilbuis waar een koppeling met chlooraat te maken was, en in deze peilbuis kunnen we geen koppeling aantonen tussen de biologische omzetting van benzeen en chlooraatreductie.

In peilbuis 11903 fluctueren de benzeen concentraties sterk (van 68 mg/l tot 310 mg/l) en de isotopenanalyses tonen aan dat deze fluctuatie niet is veroorzaakt door biologische omzetting. De grote fluctuatie in benzeenconcentratie op de locatie is al eerder beschreven in hoofdstuk 5.

Het toegevoegde chlooraat en vervolgens geproduceerde zuurstof is niet gebruikt voor de omzetting van benzeen, maar van andere verbindingen. Dit kunnen organische verbindingen uit bodem en het grondwater zijn, maar ook andere verontreinigingen die op de locatie aanwezig zijn. Uit eerder metingen in het project is gebleken dat er hoge concentraties ander verontreinigingen op de locatie aanwezig zijn, bv toluen en styreen. Deze verbindingen zijn niet geanalyseerd, omdat ook deze verbindingen waarschijnlijk een erg fluctuerend concentratie patroon hebben, zoals we dat voor benzeen hebben gezien op de locatie.

## 7 Conclusies

Het veld experiment heeft plaatsgevonden op de locatie van KPE. De locatie bevindt zich aan de rand van een verontreiniging met benzeen. De verontreiniging bevindt zich op circa 10 meter minus maaiveld waar anaërobie omstandigheden heersen in het grondwater. Op basis van het theoretische afbraakmodel zou benzeen met chlooraat in vier maanden kunnen worden omgezet.

Uit de afbraaktesten is gebleken dat we geen afbraak van benzeen kunnen aantonen. Stimulering van de afbraak door de toevoeging van chlooraat en acetaat had geen positief effect op de afbraak. Ook de toevoeging van geschikte bacteriën (*Alicyclophilus denitrificans*) heeft niet geresulteerd in de omzetting van benzeen.

Ondanks deze negatieve resultaten m.b.t. de afbraak van benzeen in aanwezigheid van chlooraat is besloten om pilot uit te voeren zoals oorspronkelijk gepland. De processen in het veld verlopen mogelijk toch anders dan in batches en er al eerder een succesvolle pilot naar de afbraak van benzeen met chlooraat is uitgevoerd.

Uit het blanco experiment blijkt dat de achtergrondconcentraties gedurende de testperiode van 1 maand stabiel zijn. Op het moment dat er grondwater onttrokken wordt, gaan de concentraties benzeen en chloride echter fluctueren. De geleidbaarheid neemt af en blijft tussen twee waarden schommelen. Hieruit blijkt dat water met een andere geleidbaarheid wordt aangetrokken. Uit de fluctuaties van de EC en chloride concentratie blijkt dat dit geen stationair proces is. Bij injectie wordt het water met een lagere geleidbaarheid weer weggedrukt.

Op de locatie zijn hoge concentraties benzeen aanwezig, waarvan we de afbraak niet aan kunnen tonen met concentratie metingen of stabiele isotopen analyses. Het infiltratiefilter is de enige peilbuis waar een koppeling met chlooraat te maken was, en in deze peilbuis kunnen we geen koppeling aantonen tussen de biologische omzetting van benzeen en chlooraatreductie. Uit de metingen van bromide als tracer is gebleken dat het chlooraat nauwelijks verspreid is in horizontale richting.

In peilbuis 11903 fluctueren de benzeen concentraties enorm (van 68 mg/l tot 310 mg/l) en de isotopenanalyses tonen aan dat deze fluctuatie niet is veroorzaakt door biologische omzetting.

Het toegevoegde chlooraat is omgezet in chloriet en uiteindelijk chlooraat. Het vervolgens geproduceerde zuurstof is niet gebruikt voor de omzetting van benzeen, maar van andere verbindingen. Dit kunnen organische verbindingen uit de bodem en het grondwater zijn, maar ook andere verontreinigingen die op de locatie aanwezig zijn. Uit eerder metingen in het project is gebleken dat er hoge concentraties andere verontreinigingen op de locatie aanwezig zijn, bv toluen en styreen. Deze verbindingen zijn niet geanalyseerd, omdat ook

deze verbindingen waarschijnlijk een erg fluctuerend concentratie patroon hebben, zoals we dat voor benzeen hebben gezien op de locatie.

De pilot heeft diverse generieke inzichten opgeleverd.

Tijdens het uitvoeren van de veldexperimenten is het grondwater in de stroombaan bekeken. In het horizontale vlak. Er is geen rekening gehouden met verspreiding en dichtheidverschillen in verticale richting. Het is beter om ook één of meer diepere peilbuizen te plaatsen om eventueel optredende verticale verspreiding te kunnen monitoren.

De analyseresultaten laten zien dat het grondwater in de peilbuizen op korte afstand van elkaar enorm kan verschillen en in de tijd enorm kunnen fluctueren. Dit bemoeilijkt de interpretatie van de resultaten van de pilot.

Om chlooraat omzetting in het veld te kunnen meten is de geleidbaarheid geen bruikbare parameter.

Bij snelle processen kan een veldkit worden ingezet om de concentratie van chloride en diverse andere stoffen te bepalen. Hiermee kan direct de concentratie bepaald worden.

Divers hebben in dit project een meerwaarde gehad om de geleidbaarheid te meten. Hiermee is de fluctuatie duidelijk aangetoond en vastgesteld. Uit de divermetingen blijkt dat tijdens het onttrekken grondwater met een lagere EC wordt gemobiliseerd. Uit de fluctuaties is gebleken dat geen sprake is van een stationaire toestroming van grondwater.

## 8 Referenties

Langenhoff, A.A.M. H. Richnow and J. Gerritse, 2009. Degradation of benzene at a site amended chlorate. *Journal of Bioremediation, Bioremediation Journal*, 13(4):1-7

Langenhoff, A.A.M., 2010, Afbraak benzeen te stimuleren met nitraat en of chloraat, *Land en Water*, 50(3):42-43.

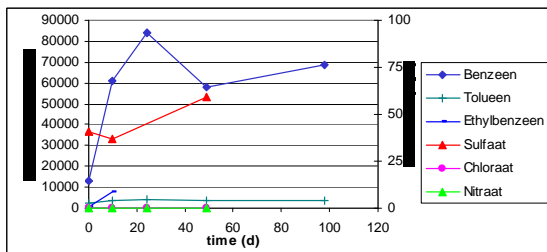
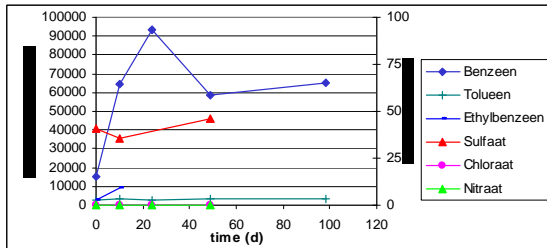
Meckenstock, R.U., B. Morasch., C. Griebler and H.H. Richnow, (2004). Stable isotope fractionation analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers. *Journal of Contaminant Hydrology* 75.

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.

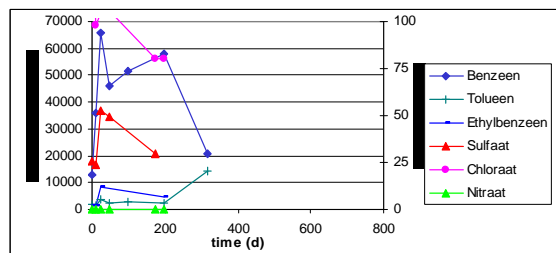
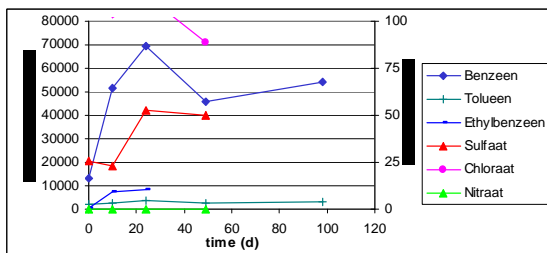


## **Bijlagen**

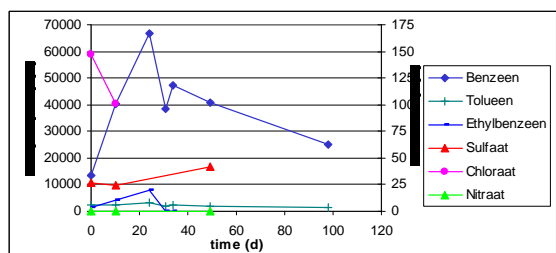
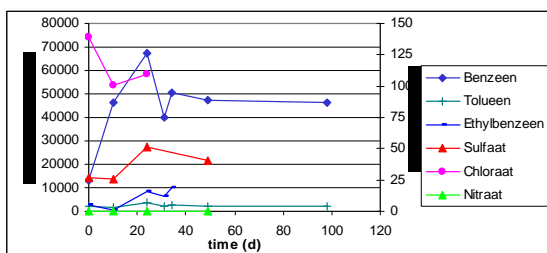
## Bijlage 1: Resultaten van de steriele batches



Figuur A1 BTEX concentraties in steriele batchexperimenten onder natuurlijke condities.



Figuur A2 BTEX concentraties in steriele batchexperimenten onder gestimuleerde condities met chlooraat.



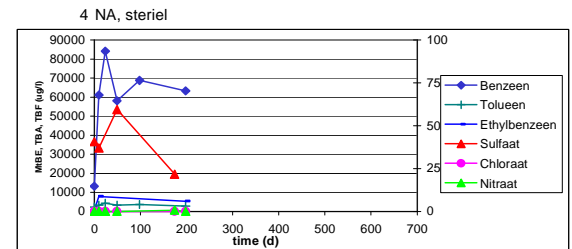
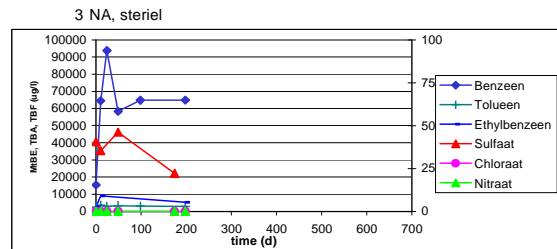
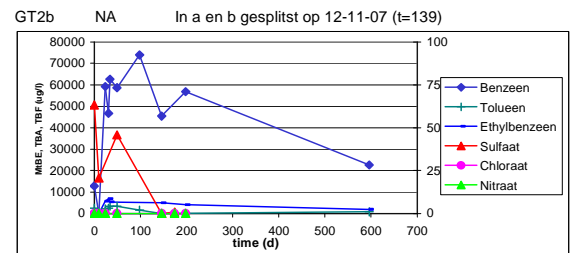
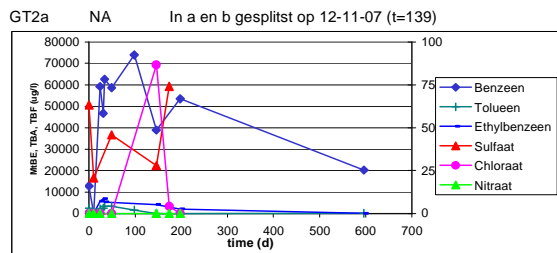
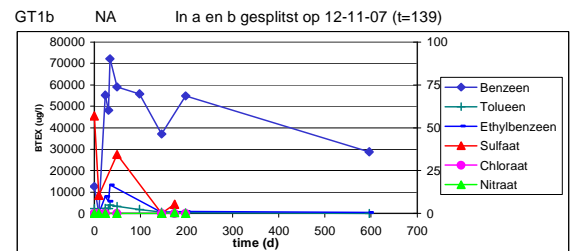
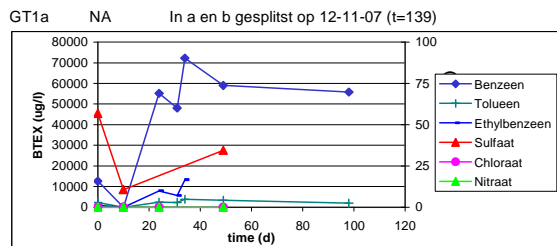
Figuur A3 BTEX concentraties in batchexperimenten onder gestimuleerde condities met chlooraat en acetaat.





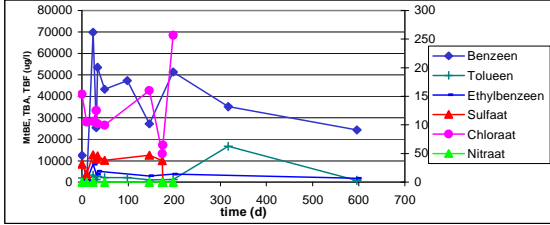
## Bijlage 2: Resultaten van alle batches

### A1 Natuurlijke condities

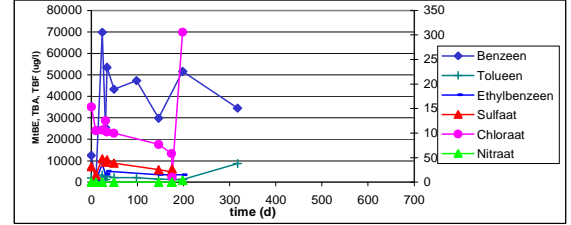


## A2 Gestimuleerde condities (chloraat toegevoegd)

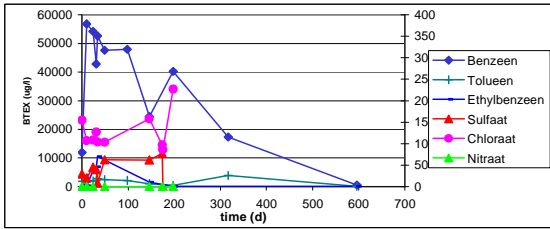
GT5a Chloraat In a en b gesplitst op 12-11-07 (t=139)



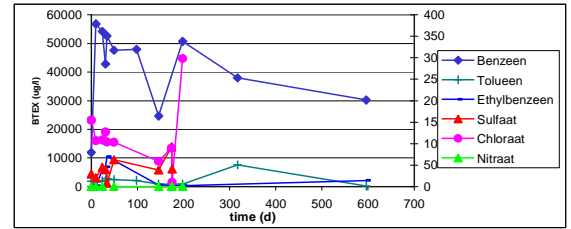
GT5b Chloraat In a en b gesplitst op 12-11-07 (t=139)



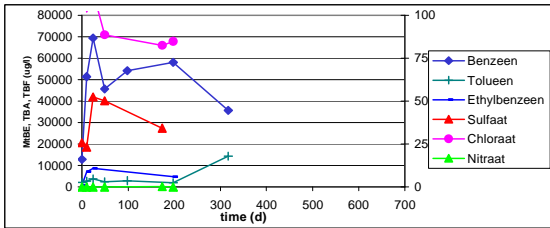
GT6a Chloraat In a en b gesplitst op 12-11-07 (t=139)



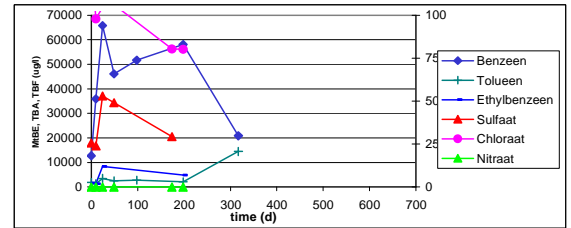
GT6b Chloraat In a en b gesplitst op 12-11-07 (t=139)



GT7 Chloraat, steriel

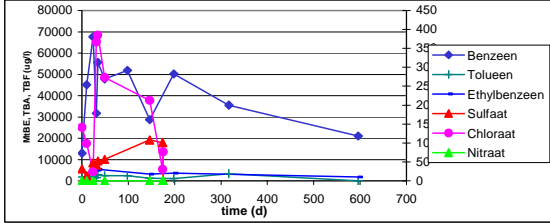


GT8 Chloraat, steriel

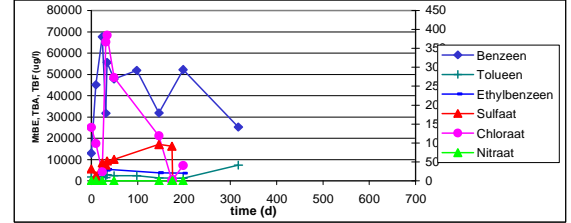


## A3 Gestimuleerde condities (chloraat en acetaat toegevoegd)

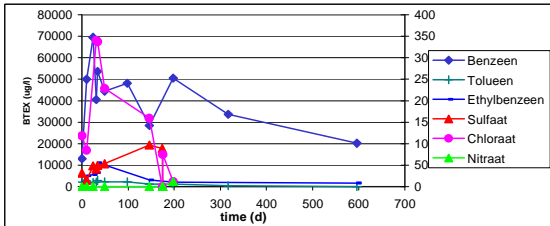
GT9a Chloraat, acetaat In a en b gesplitst op 12-11-07 (t=139)



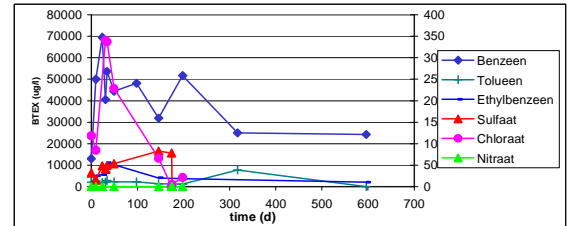
GT9b Chloraat, acetaat In a en b gesplitst op 12-11-07 (t=139)



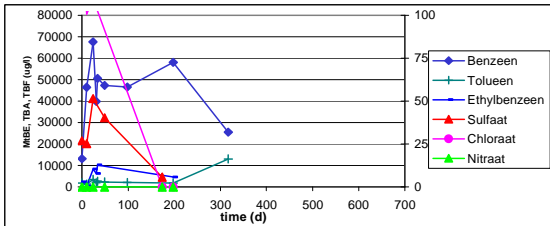
GT10a Chloraat, acetaat In a en b gesplitst op 12-11-07 (t=139)



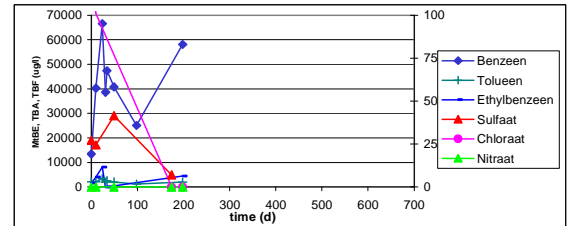
GT10b Chloraat, acetaat In a en b gesplitst op 12-11-07 (t=139)



GT11 Chloraat, acetaat, steriel



GT12 Chloraat, acetaat, steriel



## Bijlage 3: Conductiviteitstest

### *Inleiding*

Door het bepalen van de relatie tussen de geleidbaarheid met chloraat en chloride kan worden bepaald in hoeverre de geleidbaarheid een maat is voor afbraak van benzeen door chloraat. Voorafgaande aan de injectie heeft TNO onderzocht hoe de relatie is tussen de concentratie van chloraat en chloride en geleidbaarheid. Tevens is onderzocht hoe de verandering van pH de geleidbaarheid beïnvloed.

### *Resultaten van de conductiviteitstesten*

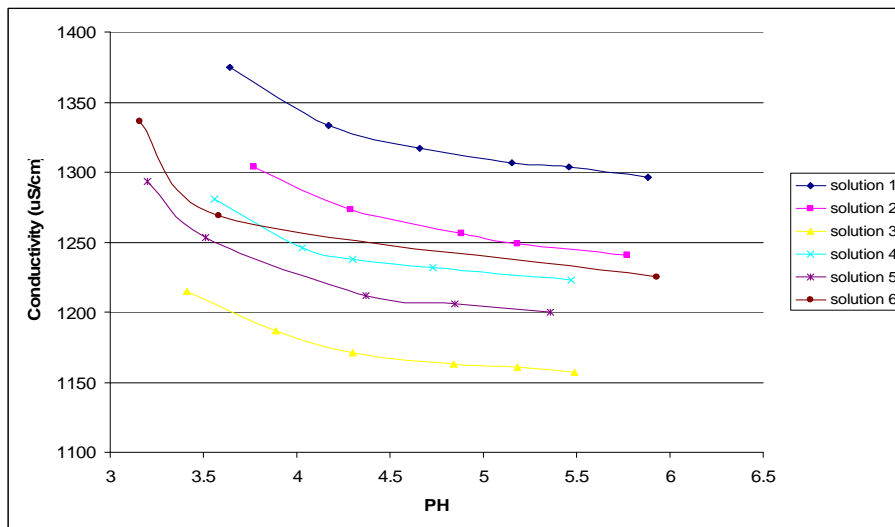
In onderstaande tabellen en figuur zijn de resultaten van de uitgevoerde geleidbaarheid tests van TNO weergegeven.

Tabel: Resultaten geleidbaarheidstest voor verschillende concentraties in demi en grondwater

Oplossingen (mg/l)	Oplossingen (mM)	Geleidbaarheid bij 21.2°C (mS/cm)
demi water		0.01
56413 mg/l NaClO <sub>3</sub>	532 mM NaClO <sub>3</sub>	41.40
11282 mg/l NaClO <sub>3</sub>	106 mM NaClO <sub>3</sub>	9.65
16947 mg/l NaCl	532 mM NaCl	28.30
3389 mg/l NaCl	106 mM NaCl	6.32
Grondwater		1.14
56413 mg/l NaClO <sub>3</sub>	532 mM NaClO <sub>3</sub>	42.70
11282 mg/l NaClO <sub>3</sub>	106 mM NaClO <sub>3</sub>	10.70
16947 mg/l NaCl	532 mM NaCl	29.10
3389 mg/l NaCl	106 mM NaCl	7.21

Tabel: Conductivity in different concentration of Potassium bromide

Bromide (mg/l)	Conductivity (uS/cm)	Temperature (degrees)
0	1	24.4
50	69	24.3
100	139	24.2
150	205	24.3



Figuur: The relationship between conductivity and pH stat in different solution.

Solution 1 : 2.5 mM Acetate, 10 mM NaClO<sub>3</sub>, 1 mM NaCl

Solution 2 : 2 mM Acetate, 8 mM NaClO<sub>3</sub>, 2 mM NaCl

Solution 3 : 1.5 mM Acetate, 6 mM NaClO<sub>3</sub>, 4 mM NaCl

Solution 4 : 1 mM Acetate, 4 mM NaClO<sub>3</sub>, 6 mM NaCl

Solution 5 : 0.5 mM Acetate, 2 mM NaClO<sub>3</sub>, 8 mM NaCl

Solution 6 : 0 mM Acetate, 0 mM NaClO<sub>3</sub>, 10 mM NaCl

#### *Evaluatie van de conductiviteitstesten*

Uit de resultaten van de geleidbaarheidstest is gebleken dat de geleidbaarheid van het grondwater rond de 1,14 mS / cm betreft. De gegevens laten zien dat er voor een duidelijke verandering in geleidbaarheid een concentratie van minimaal 100 mmol NaClO<sub>3</sub> nodig is. Op basis van de benodigde omzettingen en berekeningen wordt echter slechts 10 mmol NaClO<sub>3</sub> geïnjecteerd. De test toont aan dat de geleidbaarheid niet genoeg veranderd door verandering van chloraat naar chloride. Geleidbaarheid kan hierdoor op niet gebruikt worden als bewijs voor de afbraak van benzeen in aanwezigheid van chloraat.

Het effect van de acetaatconcentratie op de geleidbaarheid is minimaal en het effect van bromide te laag om gedetecteerd te kunnen worden door de divers, de geleidbaarheid van 150 mg/l KBr is slechts 205 µS/cm, zie tabel 5.1.

De gegevens uit de pH-stat op de geleidbaarheid verandering toonde aan dat een lagere pH-waarde zou leiden tot hogere geleidbaarheid. Toch was de invloed van de pH-waarde niet groot genoeg om een duidelijke verandering in geleidbaarheid waar te kunnen nemen (zie figuur 5.1).

De combinatie van meerdere componenten in een oplossing (acetaat, chloraat, chloride, bromide), hun veranderende concentraties en bijbehorende effect (klein tot groot) op de geleidbaarheid maken het erg ingewikkeld om de geleidbaarheid te gebruiken als indicator voor de omzettingprocessen. Daarnaast fluctueert de geleidbaarheid op de locatie van nature. Hierdoor was de geleidbaarheid niet bruikbaar om de omzettingprocessen op de locatie te monitoren.

## Bijlage 3: Uitgebreide analytische screening monsters

Projectnaam SKB pilot proef chloraat injectie  
Projectcode 060013

**Tabel 1: Aangetroffen gehaltenes ( $\mu\text{g/l}$ ) in grondwater met beoordeling conform de Wet bodembescherming**

Monsternummer	11900-1-1voor	11900-1-2na	11903-1-1voor	11903-1-2na
Datum	24-9-2008	24-9-2008	24-9-2008	24-9-2008
pH	7,44	7,67	7,62	7,65
Ec ( $\mu\text{S/cm}$ )	946	971	1104	1037
Filternummer	1	1	1	1
Van (cm-mv)	9	9	900	900
Tot (cm-mv)	11	11	1100	1100
GWS (cm-mv)	-4613,5		-4613,5	
Chloride	71000 0	66000 0	66000 0	62000 0
BTEX (som)	32000,0	11000,0	44000,0	29000,0
Benzeen	29000,0 +++	9000,0 +++	40000,0 +++	25000,0 +++
Ethylbenzeen	2300,0 +++	1500,0 +++	3000,0 +++	3300,0 +++
Fenol				
Naftaleen (GC)	20,0 <	20,0 <	2,0 <	2,0 <
Tolueen	600,0 ++	120,0 +	380,0 +	120,0 +
Xylenen (som)	40,0 <	40,0 <	6,8 +	6,1 +
Minerale olie (totaal)	50,0 <	50,0 <	50,0 <	50,0 <
Minerale olie C10 - C12	10,0	10,0	10,0	10,0
Minerale olie C12 - C22	10,0	10,0	10,0	10,0
Minerale olie C22 - C30	10,0	10,0	10,0	10,0
Minerale olie C30 - C40	10,0	10,0	10,0	10,0

**Tabel 2: Aangetroffen gehaltenes ( $\mu\text{g/l}$ ) in grondwater met beoordeling conform de Wet bodembescherming**

Monsternummer	11906-1-1	4827-1-1
Datum	24-9-2008	24-9-2008
pH	7,57	7,74
Ec ( $\mu\text{S/cm}$ )	900	1008
Filternummer	1	1
Van (cm-mv)		
Tot (cm-mv)		
GWS (cm-mv)	382,2	3700
Chloride	88000 0	59000 0
BTEX (som)	1900,0	6500,0
Benzeen	1500,0 +++	6500,0 +++
Ethylbenzeen	390,0 +++	20,0 <
Fenol		
Naftaleen (GC)	0,2 <	20,0 <
Tolueen	6,5 0	20,0 <
Xylenen (som)	1,0 +	40,0 <

Monsternummer	11906-1-1	4827-1-1
Minerale olie (totaal)	50,0 <	50,0 <
Minerale olie C10 - C12	10,0	10,0
Minerale olie C12 - C22	10,0	10,0
Minerale olie C22 - C30	10,0	10,0
Minerale olie C30 - C40	10,0	10,0

**Tabel 3: Aangetroffen gehaltenes ( $\mu\text{g/l}$ ) in grondwater met beoordeling conform de Wet bodembescherming**

Monsternummer	11900-1-1
Datum	8-10-2008
pH	
Ec ( $\mu\text{S/cm}$ )	
Filternummer	1
Van (cm-mv)	9
Tot (cm-mv)	11
GWS (cm-mv)	-4620
Antimoon	5,0 <
Arseen [As]	5,0 0
Barium [Ba]	30,0 0
Beryllium [Be]	1,0 <
Cadmium [Cd]	0,4 <
Chroom [Cr]	2,6 +
Cobalt [Co]	1,0 <
Koper [Cu]	1,0 <
Kwik [Hg]	0,05 <
Lood [Pb]	1,0 <
Molybdeen [Mb]	1,0 <
Nikkel [Ni]	1,0 <
Seleen [Se]	1,0 <
Tin [Sn]	3,0 <
Vanadium [V]	12,0 <l
Zink [Zn]	4,6 0
Chloride	
BTEX (som)	
Benzeen	
Ethylbenzeen	6100,0 +++
Fenol	18,0 +
Naftaleen (GC)	
Tolueen	
Xylenen (som)	
Acenafteen	1,0
Acenaftyleen	1,0
Anthraceen	1,0 <
Benzo(a)anthraceen	1,0 <
Benzo(a)pyreen	1,0 <
Benzo(b)fluorantheen	1,0
Benzo(g,h,i)peryleen	1,0 <
Benzo(k)fluorantheen	1,0 <
Chryseen	1,0 <
Dibenzo(a,h)anthraceen	1,0
Fenanthreen	1,0 <
Fluorantheen	1,0 <
Fluoreen	1,0
Indeno-(1,2,3-c,d)pyreen	1,0 <
Pyreen	1,0
1,1,1-Trichloorethaan	1,0 <
1,1-Dichlooretheen	1,0 <
1,2,3,4-	1,0
Tetrachloorbenzeen	
1,2,3,5-/1,2,4,5-	2,7
Tetrachloorbenzeen	
1,2,3-Trichloorbenzeen	1,0
1,2-Dichloorbenzeen	1,0
1,2-Dichloorethaan	1,0 <
1,2-Dichloorpropaan	1,0
1,3,5-Trichloorbenzeen	1,0
1,3-Dichloorbenzeen	1,0
1,3-Dichloorpropaan	1,0
1,4-Dichloorbenzeen	1,0
2,4,5-Trichloorfenol	1,0



Monsternummer	11900-1-1
2,4,6-Trichloorfenol	1,0
2,4-Dichloorfenol	1,0
2-Chloorfenol	1,0
4-Chloor-3-methylfenol	1,0
Dichloormethaan	1,0 <
Monochloorethaan	1,0
PCB 101	1,0
PCB 118	1,0
PCB 138	1,0
PCB 153	1,0
PCB 180	1,0
PCB 28	1,0
PCB 52	1,0
Pentachloorbenzeen (QCB)	1,0 <
Pentachloorfenol (PCP)	1,0 <
Tetrachlooretheen (Per)	1,0 <
Trichloorbenzenen (som )	10,0 ++
Trichloormethaan (Chloroform)	1,0 <
trans-1,2-Dichlooretheen	1,0
2,4-DDT (ortho, para-DDT)	1,0
Atrazine	1,0 <
Azinphos-ethyl	1,0
Azinphos-methyl	1,0 <
Chloordaan (cis + trans)	1,0 <
Chloorpyrifos-ethyl	1,0
Chloorpyrifos-methyl	1,0
DDD (som)	1,0 <
DDE (som)	1,0 <
DDT (som)	2,3
DDT/DDE/DDD (som)	1,0 <
Diazinon	1,0
Dichloorvos	1,0
Dimethoaat	1,0
Disulfoton	1,0
Drins (Aldrin+Dieldrin)	1,0
Drins (Aldrin+Dieldrin+Endrin)	1,0 <
Drins (som 5)	35000,0
Ethylparathion	1,0
Fenthion	1,0
HCHs (som alfa beta gamma delta)	7,5 +++
Malathion	1,0
Methylparathion	1,0
Mevinfos-Z	1,0
Propazine	1,0
Simazine	1,0
Terbutryn	1,0
Terbutylazine	1,0
cis-Heptachloorepoxide	1,0
delta-HCH	1,0
gamma-HCH	1,0 <
trans-Heptachloorepoxide	1,0
Butylbenzylftalaat	1,0 <
Decaan	1,0
Dibutylftalaat	1,0 <
Diethylftalaat	11,0
Dimethylftalaat	1,0 <
Methyl-tert-butylether (MTBE)	1,0 <
Minerale olie (totaal)	50,0 <
Minerale olie C10 - C12	10,0

Monsternummer	11900-1-1
Minerale olie C12 - C22	
Minerale olie C22 - C30	
Minerale olie C30 - C40	

**Toelichting bij de tabel:**

Toetsing:

- < = kleiner dan de detectielimiet
- GM = Geen meetwaarde aanwezig
- 0 = kleiner of gelijk aan de streefwaarde (S)
- + = groter dan S en kleiner of gelijk aan de tussenwaarde (T)
- ++ = groter dan T en kleiner of gelijk aan de interventiewaarde (I)
- +++ = groter dan I
- <I = kleiner of gelijk aan interventiewaarde, er is geen streefwaarde
- >S = groter dan de streefwaarde, er is geen interventiewaarde (trigger)
- < = detectielimiet kleiner dan of gelijk aan S
- < = detectielimiet groter dan S en kleiner dan of gelijk aan T
- < = detectielimiet kleiner of gelijk aan interventiewaarde, er is geen streefwaarde
- < = detectielimiet groter dan T en kleiner of gelijk aan I
- < = detectielimiet groter dan I
- < = detectielimiet groter dan streefwaarde, er is geen interventiewaarde

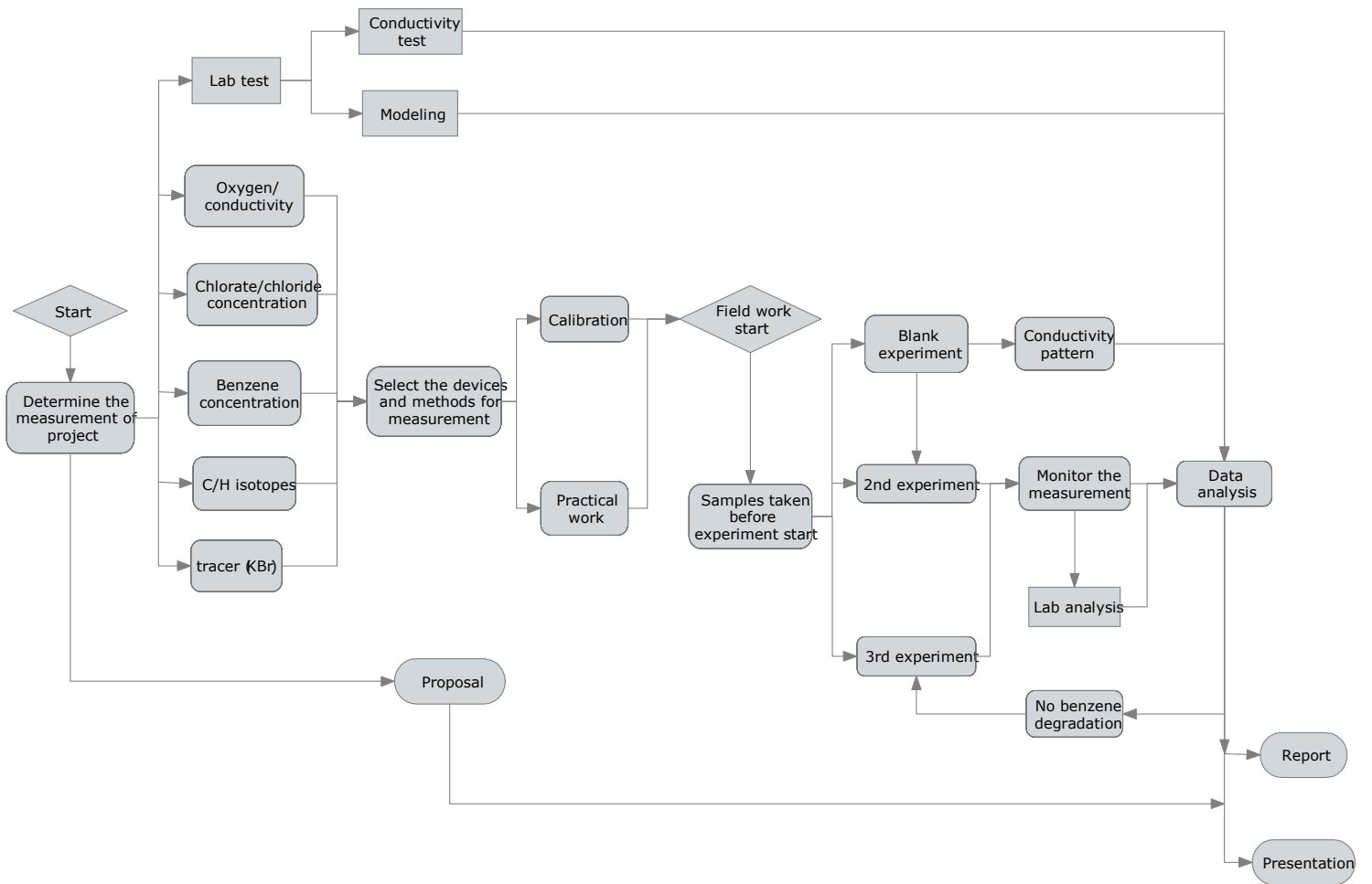
**Tabel 3: Grondwaternormen van de Wet bodembescherming ( $\mu\text{g/l}$ )**

	S	T	I
Antimoon		20	
Arseen [As]	10,0	35	60
Barium [Ba]	50	338	625
Beryllium [Be]		15	
Cadmium [Cd]	0,40	3,2	6,0
Chroom [Cr]	1,00	16	30
Cobalt [Co]	20	60	100
Koper [Cu]	15	45	75
Kwik [Hg]	0,050	0,18	0,30
Lood [Pb]	15	45	75
Molybdeen [Mb]	5,0	153	300
Nikkel [Ni]	15	45	75
Seleen [Se]		160	
Tin [Sn]		50	
Vanadium [V]		70	
Zink [Zn]	65	433	800
Chloride		100000	
Benzeen	0,20	15	30
Ethylbenzeen	4,0	77	150
Fenol	0,20	1000	2000
Naftaleen (GC)	0,010	35	70
Tolueen	7,0	504	1000
Xylenen (som)	0,20	35	70
Anthraceen	0,00070	2,5	5,0
Benzo(a)anthraceen	0,00010	0,25	0,50
Benzo(a)pyreen	0,00050	0,025	0,050
Benzo(g,h,i)peryleen	0,00030	0,025	0,050
Benzo(k)fluorantheen	0,00040	0,025	0,050
Chryseen	0,0030	0,10	0,20
Fenanthreen	0,0030	2,5	5,0
Fluorantheen	0,0030	0,50	1,00
Indeno-(1,2,3-c,d)pyreen	0,00040	0,025	0,050
1,1,1-Trichloorethaan	0,010	150	300
1,1-Dichlooretheen	0,010	5,0	10,0
1,2-Dichloorethaan	7,0	204	400
Dichloormethaan	0,010	500	1000
Pentachloorbenzeen (QCB)	0,0030	0,50	1,00
Pentachloorfenol (PCP)	0,040	1,5	3,0
Tetrachlooretheen (Per)	0,010	20	40
Trichloorbenzenen (som )	0,010	5,0	10,0
Trichloormethaan (Chloroform)	6,0	203	400
Atrazine	0,029	75	150
Azinphos-methyl	0,00010	1,00	2,0
Chlooraan (cis + trans)	0,000020	1,00	2,0
DDT/DDE/DDD (som)	0,0000040	0,0050	0,010
Drins (Aldrin+Dieldrin+Endrin)		0,10	
HCHs (som alfa beta gamma delta)	0,050	0,53	1,00
gamma-HCH		0,0090	
Methyl-tert-butylether (MTBE)		9200	
Minerale olie (totaal)	50	325	600

**Toelichting bij de tabel:**

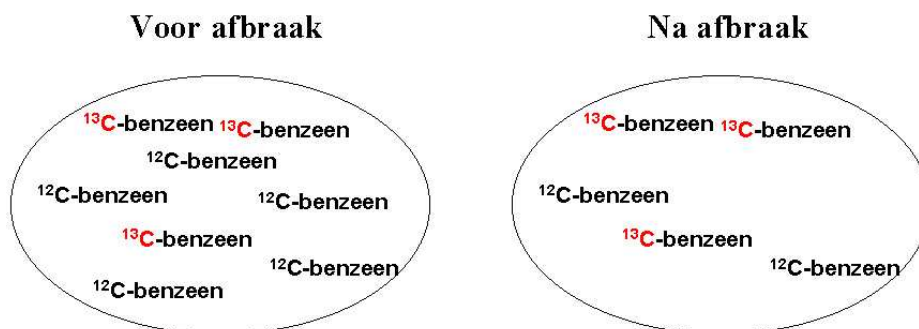
- S = Streefwaarde zoals vermeld in de Wet Bodembescherming  
T = Tussenwaarde zoals vermeld in de Wet Bodembescherming  
I = Interventiewaarde zoals vermeld in de Wet Bodembescherming

## Bijlage 4: Verschillende stappen van het testplan



## Bijlage 5: Verbindings specifieke stabiele isotopen analyses

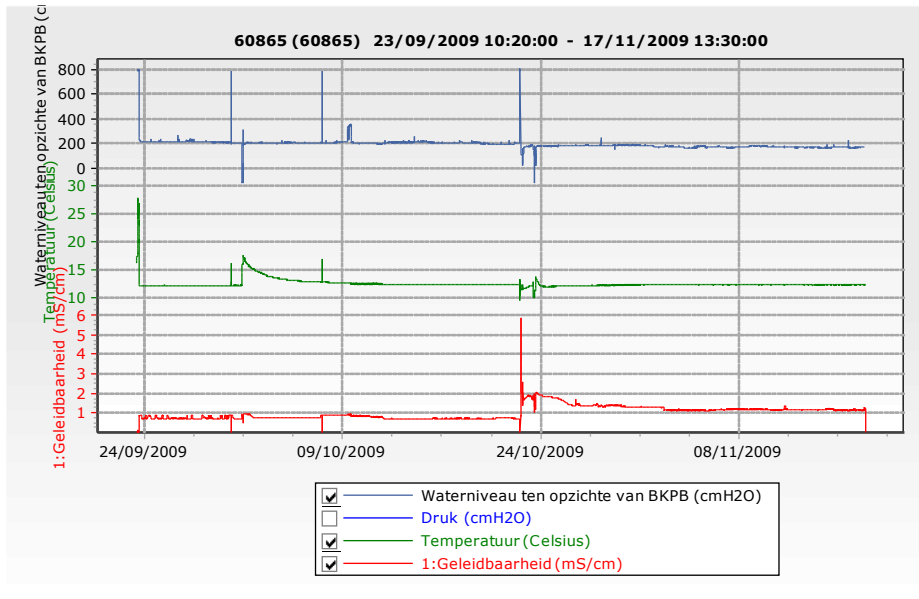
Een alternatief voor de concentratiemetingen om verdwijning van de uitgangsstof in het veld te kwantificeren biedt het feit dat verbindingen – en dus ook verontreinigingen - van nature bestaan uit verschillende stabiele isotopen. Koolstofverbindingen bestaan bijvoorbeeld voornamelijk uit “lichte  $^{12}\text{C}$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



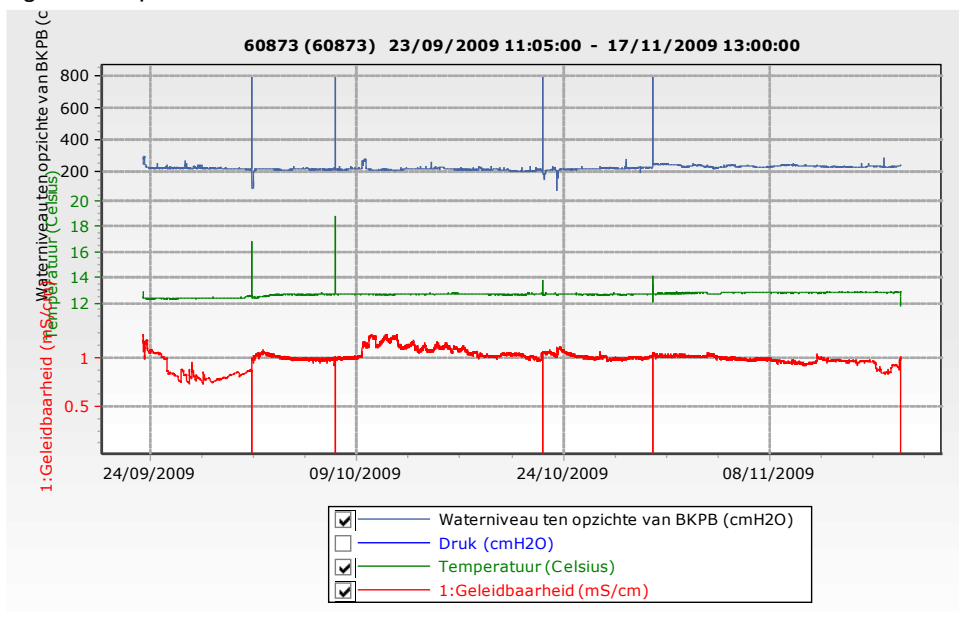
Figuur x Verandering van de verhouding  $^{13}\text{C}:^{12}\text{C}$  als gevolg van biologische afbraak

Vastgesteld is dat niet-biologische processen zoals verdunning en adsorptie geen invloed hebben op de  $\delta^{13}\text{C}$ -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.

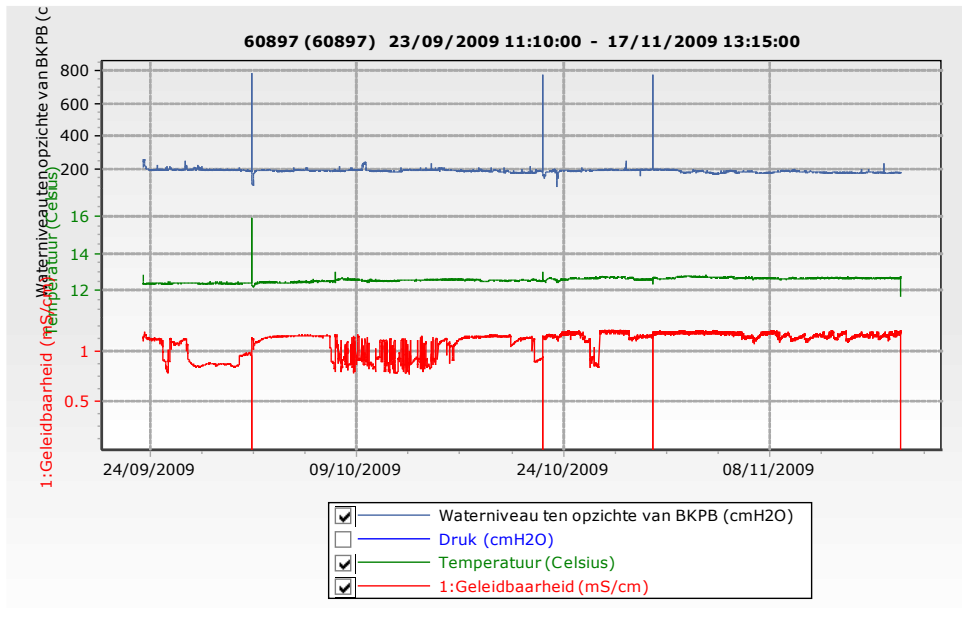
## Bijlage 6: Concentratieprofielen in de peilbuizen



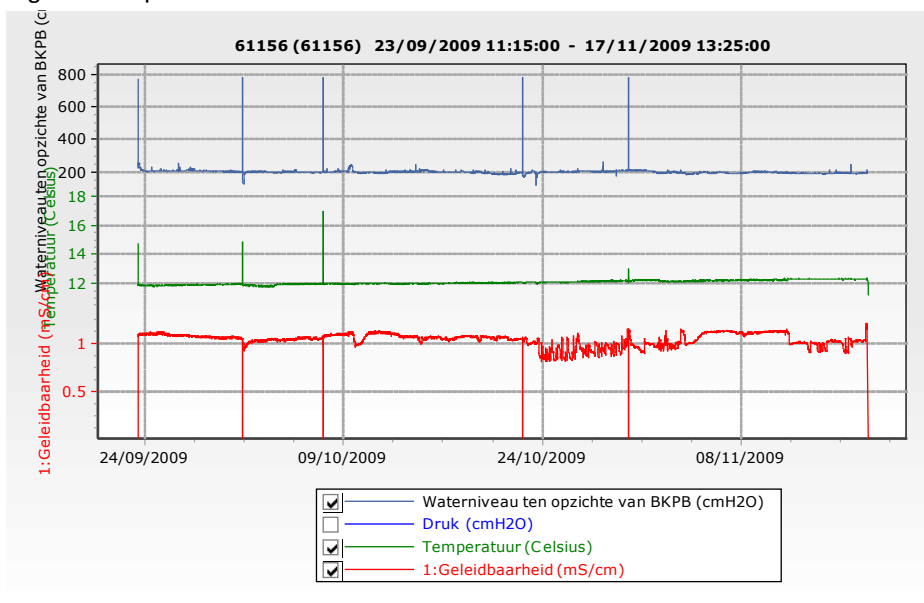
figuur van peilbuis 11900



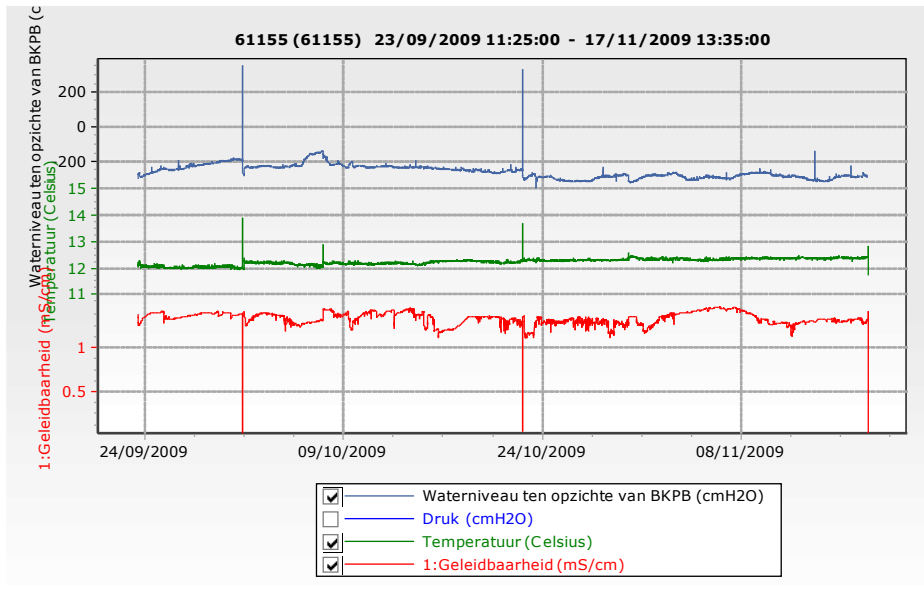
Figuur van peilbuis 11901



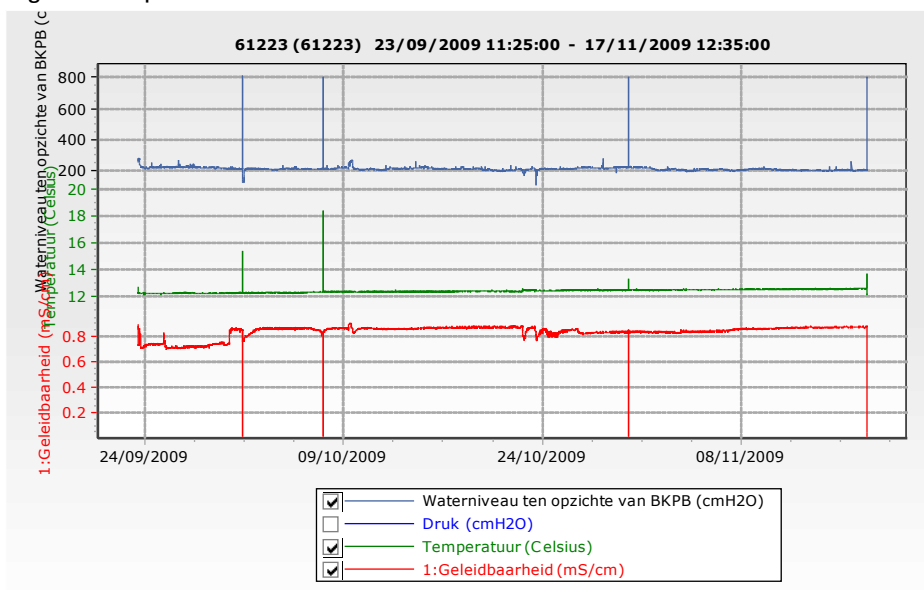
Figuur van peilbuis 11902



Figuur van peilbuis 11903

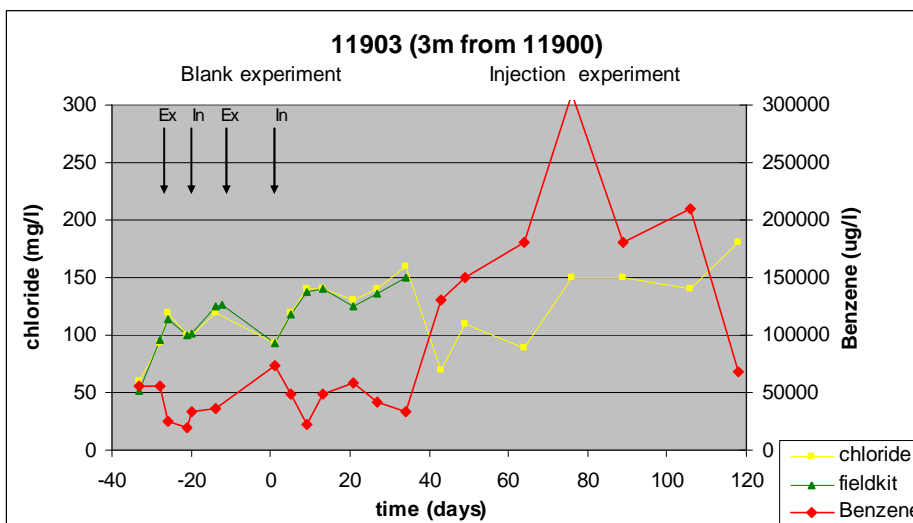
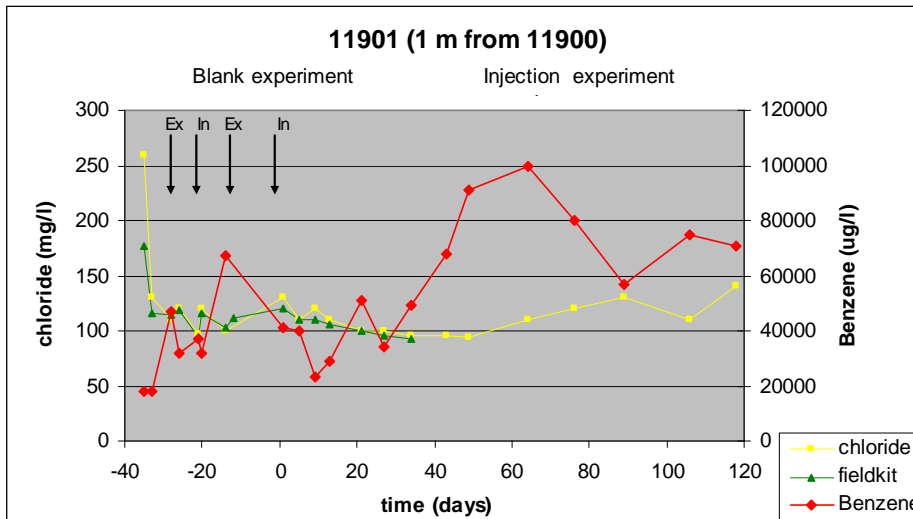
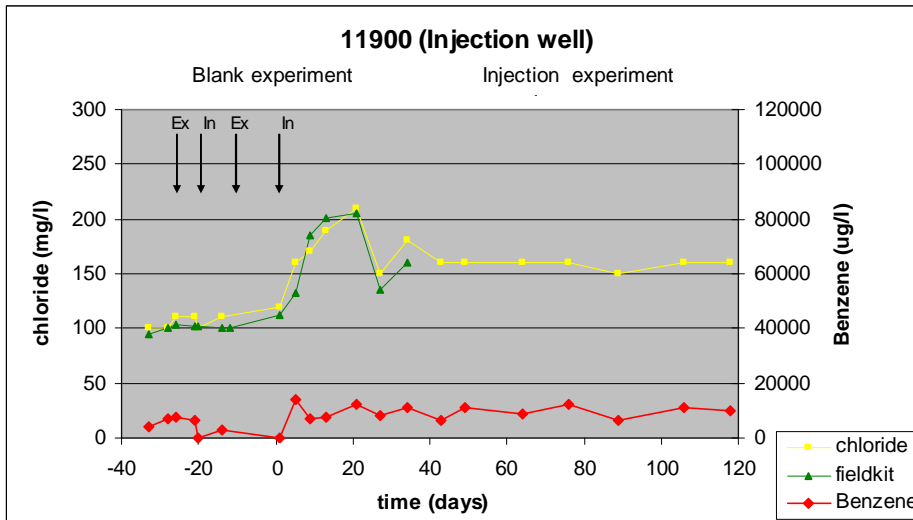


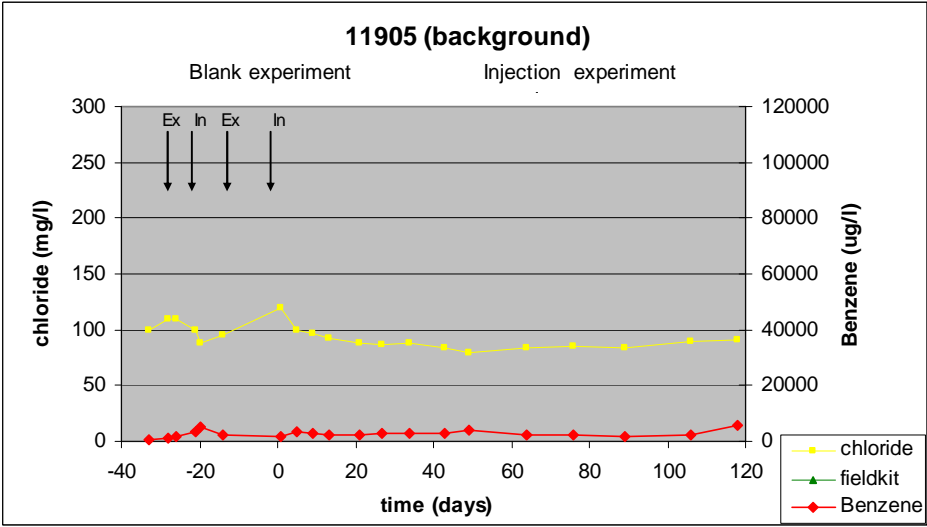
Figuur van peilbuis 11904



Figuur van peilbuis 11905







## Bijlage 7: Alle analyseresultaten van de pilotproef

Well 11900					
	Benzene	chloride	fieldkit	Chlorate	Bromide
	ug/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
16/09/09					
18/09/09	4200	100	95.2		
23/09/09	6700	100	100.8		
25/09/09	7700	110	102.8		
30/09/09	6500	110	101.6		
01/10/09	4.4	100	102		
07/10/09	2700	110	100.8		
09/10/09			100		
22/10/09	280	120	111.6		
26/10/09	14000	160	133.2	304.225	72.71
30/10/09	7100	170	185.6	264.185	49.67
03/11/09	7500	190	201.2	209.345	36.225
11/11/09	12000	210	205.2	178.61	44.365
17/11/09	7900	150	135.6	31.405	15.8
24/11/09	11000	180	160.8	5.055	8.035
03/12/09	6600	160		1.415	4.95
09/12/09	11000	160		0.53	3.075
24/12/09	8600	160			2.02
05/01/10	12000	160			1.02
18/01/10	6200	150			0.81
04/02/10	11000	160			
16/02/10	10000	160			

Well 11901					
	Benzene	chloride	fieldkit	Chlorate	bromide
	ug/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
16/09/09	18000	260	177.2		
18/09/09	18000	130	116		
23/09/09	47000	110	114		
25/09/09	32000	120	118.8		
30/09/09	37000	97	94		
01/10/09	32000	120	115.6		
07/10/09	67000	100	102.4		
09/10/09			111.2		
22/10/09	41000	130	120.4		
26/10/09	40000	110	109.6	1.075	0.86
30/10/09	23000	120	110.8	5.365	1.145

03/11/09	29000	110	106	4.19	1.14
11/11/09	51000	100	99.6	0.06	0.76
17/11/09	34000	100	95.6	0.01	0.765
24/11/09	49000	96	93.2	0	0.89
03/12/09	68000	96		0	0.825
09/12/09	91000	94		0.07	0.61
24/12/09	100000	110			0.87
05/01/10	80000	120			0.8
18/01/10	57000	130			0.64
04/02/10	75000	110			
16/02/10	71000	140			

Well 11903					
	Benzene	chloride	fieldkit	Chlorate	Bromide
	ug/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
16/09/09					
18/09/09	56000	60	51.6		
23/09/09	56000	93	95.6		
25/09/09	25000	120	114		
30/09/09	19000	100	100		
01/10/09	34000	100	101.2		
07/10/09	36000	120	124.4		
09/10/09			126.4		
22/10/09	73000	93	93.2		
26/10/09	49000	120	118.4	0.015	0.7
30/10/09	22000	140	137.6	0.075	0.775
03/11/09	49000	140	140.4	0	0.695
11/11/09	59000	130	124.4	0	0.645
17/11/09	41000	140	136.4	0	0.525
24/11/09	33000	160	150	0	0.575
03/12/09	130000	70		0	0.63
09/12/09	150000	110		0.09	0.52
24/12/09	180000	89			0.61
05/01/10	310000	150			1.145
18/01/10	180000	150			3.435
04/02/10	210000	140			
16/02/10	68000	180			

Well 11905					
	Benzene	chloride	fieldkit	Chlorate	Bromide
	ug/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
16/09/09					
18/09/09	790	100	98.4		
23/09/09	1400	110	122.4		
25/09/09	1800	110	107.6		
30/09/09	3200	100	102.8		

01/10/09	5000	88	88.8		
07/10/09	2200	95	95.2		
09/10/09			97.6		
22/10/09	2000	120	101.6		
26/10/09	3300	100	100.8	0.01	0.635
30/10/09	2700	97	95.2	0	0.665
03/11/09	2100	93	92	0	0.62
11/11/09	2200	88	87.2	0	0.585
17/11/09	2800	87	85.6	0	0.575
24/11/09	2700	88	86.8	0	0.57
03/12/09	3000	84		0	0.66
09/12/09	4100	79		0.1	0.57
24/12/09	2200	83			0.61
05/01/10	2100	85			0.54
18/01/10	1800	84			0.62
04/02/10	2300	90			
16/02/10	5600	91			