

SV-311

In situ aanpak van de mobiele
grondwatervertontreiniging
van voormalige
gasfabrieksterreinen

ir. A.W. van der Werf (Bioclear bv)
ir. J.B.M. van Bommel (Bioclear bv)
ir. A.J.J. van der Veen (Bioclear bv)

maart 2003

Gouda, SKB

Auteursrechten

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze opgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen of op enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van SKB.

Het is toegestaan overeenkomstig artikel 15a Auteurswet 1912 gegevens uit deze uitgave te citeren in artikelen, scripties en boeken mits de bron op duidelijke wijze wordt vermeld, alsmede de aanduiding van de maker, indien deze in de bron voorkomt, "©"In situ aanpak van de mobiele grondwaterverontreiniging van voormalige gasfabrieksterreinen", maart 2003, SKB, Gouda."

Aansprakelijkheid

SKB en degenen die aan deze publicatie hebben meegewerkt, hebben een zo groot mogelijke zorgvuldigheid betracht bij het samenstellen van deze uitgave. Nochtans moet de mogelijkheid niet worden uitgesloten dat er toch fouten en onvolledigheden in deze uitgave voorkomen. Ieder gebruik van deze uitgave en gegevens daaruit is geheel voor eigen risico van de gebruiker en SKB sluit, mede ten behoeve van al degenen die aan deze uitgave hebben meegewerkt, iedere aansprakelijkheid uit voor schade die mocht voortvloeien uit het gebruik van deze uitgave en de daarin opgenomen gegevens, tenzij de schade mocht voortvloeien uit opzet of grove schuld zijdens SKB en/of degenen die aan deze uitgave hebben meegewerkt.

Copyrights

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording and/or otherwise, without the prior written permission of SKB.

It is allowed, in accordance with article 15a Netherlands Copyright Act 1912, to quote data from this publication in order to be used in articles, essays and books, unless the source of the quotation, and, insofar as this has been published, the name of the author, are clearly mentioned, "©" On-site approach to the mobile groundwater contamination of former gas factory sites", March, 2003, SKB, Gouda, The Netherlands."

Liability

SKB and all contributors to this publication have taken every possible care by the preparation of this publication. However, it can not be guaranteed that this publication is complete and/or free of faults. The use of this publication and data from this publication is entirely for the user's own risk and SKB hereby excludes any and all liability for any and all damage which may result from the use of this publication or data from this publication, except insofar as this damage is a result of intentional fault or gross negligence of SKB and/or the contributors.

Titel rapport

In situ aanpak van de mobiele grondwaterverontreiniging van voormalige gasfabrieksterreinen

SKB rapportnummer

SV-311

Project rapportnummer

SV-311

Auteur(s)

ir. A.W. van der Werf
ir. J.B.M. van Bommel
ir. A.J.J. van der Veen

Aantal bladzijden

Rapport: 38
Bijlagen: 14

Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)

Bioclear b.v.(ir. A.J.J. van der Veen, 050-5718455)
DHV Milieu en Infrastructuur b.v., vestiging Noord Nederland (ir. R. van Lotringen, 050-3895437)
N.V.DELTA Nutsbedrijven / Provincie Zeeland (ir. P. de Boks, 0118-882381)
Provincie Groningen (ing. J. Vrolijk, 050-3164542)
Provincie Friesland (ing. B. Leest, 058-2925701)
HAK Milieutechniek BV (ing. M.W. Wilschut, 0345-473733)

Uitgever

SKB, Gouda

Samenvatting

Verontreiniging in het grondwater op gasfabrieksterreinen bestaat vaak uit grote pluimen met complex cyanide, thiocynaat, vrij cyanide, BTEX en PAK. De hoge kosten van het volledig verwijderen hiervan met behulp van conventionele technieken zijn in veel gevallen niet acceptabel. Toepassing van biologische in situ technieken kan bij de aanpak van de grondwaterverontreiniging op gasfabrieksterreinen een aanzienlijke kostenbesparing opleveren.

Op vijf gasfabrieksterreinen is onderzocht of biologische afbraak van cyanide-verbindingen en aromaten mogelijk is en of dit afbraakproces kan worden versneld.

De aanpak van grondwaterpluimen van gasfabrieken met biologische in situ technieken blijkt goed mogelijk. Voor verontreiniging van thiocynaat, vrij cyanide of BTEXN in het grondwater, is (gestimuleerde) biologische afbraak een kansrijke saneringstechniek. Voor complex cyanide en de zwaardere PAK is vastgesteld dat deze componenten over het algemeen nauwelijks risico's opleveren, mede omdat ze in zeer beperkte mate in de pluimen zijn waargenomen. Voor dit type verontreiniging is bronverwijdering de eerste focus.

Trefwoorden**Gecontroleerde termen:**

aromatische koolwaterstoffen, biologische afbraak, cyanide, gasfabrieken, thiocynaat

Vrije trefwoorden:

Titel project

In situ aanpak van de mobiele grondwaterverontreiniging van voormalige gasfabrieksterreinen

Projectleiding

Bioclear b.v. (ir. A.J.J. van der Veen, 050-5718455)

Dit rapport is verkrijgbaar bij:

SKB, Postbus 420, 2800 AK Gouda

Report title

On-site approach to the mobile groundwater contamination of former gas factory sites

SKB report number

SV-311

Project report number

SV-311

Author(s)

ir. A.W. van der Werf
ir. J.B.M. van Bommel
ir. A.J.J. van der Veen

Number of pages

Report: 38
Appendices: 14

Executive organisation(s) (Consortium)

Bioclear b.v.(ir. A.J.J. van der Veen, 050-5718455)
DHV Milieu en Infrastructuur b.v., vestiging Noord Nederland (ir. R. van Lotringen, 050-3895437)
N.V.DELTA Nutsbedrijven / Provincie Zeeland (ir. P. de Boks, 0118-882381)
Provincie Groningen (ing. J. Vrolijk, 050-3164542)
Provincie Friesland (ing. B. Leest, 058-2925701)
HAK Milieutechniek BV (ing. M.W. Wilschut, 0345-473733)

Publisher

SKB, Gouda

Abstract

Contamination in groundwater at gas factory sites frequently consists of large plumes containing complex cyanide, thiocyanate, free cyanide, BTEX and PAH. The high consists associated with the complete removal of these substances with the aid of conventional techniques are unacceptable in many cases. Application of biological on-site techniques may generate considerable cost savings when treating groundwater contamination at gas factory sites.

Whether the biological degradation of cyanide compounds and aromatics is possible and whether this degradation process can be accelerated was studied at five gas factory sites.

This revealed that handling groundwater plumes at gas factory sites with on-site biological techniques is very feasible. (stimulated) biological degradation has a great deal of potential for thiocyanate, free cyanide or BTEXN contamination in groundwater. As regards complex cyanide and heavier PAH, it has been determined that these components generally create very little risk, partly because they were only detected in extremely limited quantities in the plumes. Source removal is the first focus for this type of contamination.

Keywords**Controlled terms:**

aromatic hydrocarbons, biological degradation, cyanide
gas factories, thiocyanate

Uncontrolled terms**Project title**

On-site approach to the mobile groundwater contamination of former gas factory sites

Projectmanagement

Bioclear b.v. (ir. A.J.J. van der Veen, 050-5718455)

This report can be obtained by: SKB, PO Box 420, 2800 AK Gouda, The Netherlands
Netherlands Centre for Soil Quality Management and Knowledge Transfer (SKB)

VOORWOORD

Het voorliggende rapport is het eindresultaat van het SKB-project “in situ aanpak van de mobiele grondwaterverontreiniging van voormalige gasfabrieksterreinen”.

Het onderzoek is in vier fasen opgedeeld. De samengevatte resultaten zijn in dit rapport weergegeven. De afzonderlijke deelresultaten zijn als aparte uitgaven beschikbaar op CD-rom.

Het project is uitgevoerd door een consortium onder penvoerderschap van Bioclear. Aan het consortium is deelgenomen door de volgende partners:

- Provincie Friesland;
- Provincie Groningen;
- N.V. DELTA Nutsbedrijven te Middelburg / Provincie Zeeland
- Hak Milieutechniek
- DHV Milieu en Infrastructuur
- Bioclear bv

Parallel aan de uitvoering van het project is het SKB-project SV-318 “Karakterisering van bronnen van bodemverontreiniging op voormalige gasfabrieksterreinen” uitgevoerd onder penvoerderschap van TTE. De projecten zijn gezamenlijk begeleid door een klankbordgroep, bestaande uit:

- S. Koers (VROM)
- H. Köster (RIVM)
- A. Vorstenburg (Provincie Zuid-Holland)

Het project is uitgevoerd in de periode november 2000 tot november 2002.

maart 2003

INHOUD

		SAMENVATTING.....	VII
		SUMMARY.....	XI
Hoofdstuk	1	INLEIDING	1
	1.1	Algemeen.....	1
	1.2	Probleemstelling	1
	1.3	Doel	2
	1.4	Uitvoering.....	2
	1.5	Leeswijzer	3
Hoofdstuk	2	VELDKARAKTERISATIE & MODELLERING	5
	2.1	Algemeen.....	5
	2.2	Oude Pekela	5
	2.2.1	De locatie	5
	2.2.2	Afbraakpotentie.....	6
	2.2.3	Modellering	7
	2.2.4	Conclusies	8
	2.3	Workum.....	8
	2.3.1	De locatie	8
	2.3.2	Afbraakpotentie.....	8
	2.3.3	Modellering	9
	2.3.4	Conclusies	10
	2.4	Terschelling.....	10
	2.4.1	De locatie	10
	2.4.2	Afbraakpotentie.....	10
	2.4.3	Modellering	11
	2.4.4	Conclusies	12
	2.5	Vlissingen.....	13
	2.5.1	De locatie	13
	2.5.2	Afbraakpotentie.....	13
	2.5.3	Modellering	14
	2.5.4	Conclusies	15
	2.6	Oostburg	15
	2.6.1	De locatie	15
	2.6.2	Afbraakpotentie.....	16
	2.6.3	Conclusies	16
Hoofdstuk	3	GENERIEKE RESULTATEN.....	17
	3.1	Inleiding.....	17
	3.2	Grondwaterkarakterisatie	17
	3.2.1	Resultaten.....	17
	3.2.2	Conclusies	17
	3.3	Afbraaktesten.....	19
	3.3.1	Inleiding.....	19
	3.3.2	Resultaten.....	19
	3.3.3	Conclusies	21

	3.4	Modellering	21
	3.4.1	Inleiding.....	21
	3.4.2	Terugkoppeling modelresultaten met conceptueel model aan de hand van de modellering van Oude Pekela	22
	3.4.3	Resultaten modelstudies.....	23
	3.4.4	Conclusies	24
	3.5	Conclusies	24
	3.6	Evaluatie van de onderzoeksmethodiek.....	25
Hoofdstuk	4	TOEPASSING BIOLOGISCHE IN SITU TECHNIEKEN.....	27
	4.1	Het beleidsmatige kader	27
	4.2	Risico's van gasfabrieksverontreiniging in het grondwater.....	28
	4.3	Mogelijke aanpak van gasfabrieksterreinen	29
Hoofdstuk	5	CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	33
	5.1	Conclusies	33
		LITERATUUR	37
Bijlage	A	ACHTERGRONDEN	
Bijlage	B	LOCATIE-OVERZICHT OUDE PEKELA	
Bijlage	C	LOCATIE-OVERZICHT WORKUM	
Bijlage	D	LOCATIE-OVERZICHT WEST TERSCHELLING	
Bijlage	E	LOCATIE-OVERZICHT VLISSINGEN	

SAMENVATTING

In situ aanpak van de mobiele grondwaterverontreiniging van voormalige gasfabrieksterreinen

De aanpak van grondwaterpluimen van gasfabrieken met biologische in situ technieken blijkt goed mogelijk en kan een grote kostenbesparing opleveren. Voor verontreiniging van thiocynaat, vrij cyanide of BTEXN in het grondwater, is (gestimuleerde) biologische afbraak een kansrijke saneringstechniek. Door toediening van nitraat of een koolstofbron kan de afbraak van thiocynaat worden gestimuleerd. De anaërobe afbraak van BTEXN kan worden gestimuleerd met behulp van nitraat of sulfaat. Voor complex cyanide en de zwaardere PAK is geen biologische afbraak aangetoond. Wel is vastgesteld dat deze componenten over het algemeen nauwelijks risico's opleveren, omdat ze in zeer beperkte mate in de pluimen zijn waargenomen. Voor dit type verontreiniging is bronverwijdering de eerste focus.

Inleiding

Verontreinigde gasfabriekslocaties vormen steeds vaker een knelpunt in ruimtelijke ontwikkelingen. Voor het verontreinigde grondwater op de ruim 250 gasfabrieksterreinen in Nederland zijn oplossingen nodig, waarbij met kosteneffectieve technieken een acceptabele eindsituatie wordt bereikt. De verontreiniging in het grondwater bestaat vaak uit grote pluimen met complex cyanide, thiocynaat, vrij cyanide, BTEX en PAK. Het volledig verwijderen hiervan met behulp van conventionele technieken is in veel gevallen te duur. Mede hierdoor is stagnatie ontstaan in de aanpak van gasfabrieksterreinen.

In 1997 heeft het kabinet het standpunt ten aanzien van bodemsanering gewijzigd, vanwege de optredende stagnatie in de bodemsaneringsoperatie. Dit om het saneren goedkoper maken door immobiele verontreinigingen in de bovengrond functiegericht te saneren en mobiele verontreinigingen in de ondergrond op een kosteneffectieve wijze aan te pakken.

Naar aanleiding van dit kabinetsstandpunt is in het beleidsvernieuwingsproces (Bever) het rapport "Van Trechter naar Zeef – afwegingsproces saneringsdoelstelling" uitgebracht. Hierin is voor mobiele verontreinigingen in het grondwater de saneringsdoelstelling gewijzigd, van multifunctioneel (MF) saneren of isoleren, beheersen en controleren (IBC) in een stabiele eindsituatie. Een stabiele eindsituatie is de saneringsdoelstelling, indien aannemelijk is dat een multifunctionele aanpak om financiële of technische redenen niet haalbaar is.

Gezien de aard en de omvang van de verontreinigingen op gasfabrieksterreinen kan er vanuit worden gegaan dat voor een aanzienlijk deel van de Nederlandse gasfabrieksterreinen een multifunctionele sanering niet kosteneffectief is. Voor deze gevallen is de saneringsdoelstelling voor de mobiele verontreiniging een stabiele eindsituatie. Voor het bereiken van een stabiele verontreinigingspluim is het optreden van verwijderingsprocessen, waaronder biologische afbraak, een voorwaarde.

Toepassing van biologische in situ technieken kan bij de aanpak van de grondwaterverontreiniging op gasfabrieksterreinen een aanzienlijke kostenbesparing opleveren in vergelijking met conventionele technieken. Op vijf gasfabrieksterreinen (Oude Pekela, Terschelling, Workum, Oostburg, Vlissingen) is onderzocht of biologische afbraak van cyanide-verbindingen en aromaten mogelijk is en of dit afbraakproces op een extensieve manier kan worden gestimuleerd.

Het onderzoek is verdeeld in vier fasen.

In fase 1 is een inventarisatie en een evaluatie uitgevoerd van bestaande data van een tiental gasfabriekslocaties in Friesland, Groningen en Zeeland. Hieruit zijn vijf locaties geselecteerd voor het onderzoek.

In fase 2 is de biologische afbreekbaarheid van cocktails van mobiele verontreinigingen op de vijf geselecteerde gasfabriekslocaties onderzocht door veldonderzoek in de vorm van een grondwaterkarakterisatie en afbraaktesten.

In fase 3 is een modellering van de verspreiding van verontreiniging in het grondwater uitgevoerd op basis van de resultaten van het lab- en veldonderzoek.

In fase 4 zijn de resultaten van het onderzoek uitgewerkt en de mogelijkheden voor een aanpak voor de in situ sanering geëvalueerd.

Resultaten

In de karakterisatie van het grondwater (fase 2) op de afzonderlijke locaties zijn gemeenschappelijke kenmerken van verontreinigingspluimen op gasfabrieksterreinen waargenomen.

- De redoxomstandigheden in de pluim zijn sterker gereduceerd, dan in de niet verontreinigde omgeving van de pluimen.
- In de pluimen is een verhoogde alkaliniteit waargenomen.
- Op alle locaties is in de pluim meer organisch koolstof (TOC) gemeten, dan daar buiten. Aangezien dit niet alleen veroorzaakt kan zijn door de aanwezige BTEX en PAK, is dit waarschijnlijk het gevolg van de uitstroom van andere organische stoffen.
- In de meeste gevallen wordt cyanide (vrij, complex en thiocynaat) alleen in lage concentraties in het grondwater buiten de oorspronkelijke gasfabrieksterreinen aangetroffen.
- Daar waar nitraat in het grondwater wordt aangetroffen is de fractie gecomplexeed cyanide ten opzichte van thiocynaat en vrij cyanide relatief groot.
- Nutriënten vormen geen beperking voor het optreden van biologische afbraak, in de meeste gevallen is ammonium in hoge gehalten aangetroffen.

Deze kenmerken duiden gezamenlijk op het optreden van biologische afbraak van de verontreiniging in de grondwaterpluimen.

Aansluitend aan de veldkarakterisatie zijn afbraaktesten uitgevoerd. Met verontreinigde grond en grondwater van vijf gasfabrieksterreinen is in het laboratorium onder gestimuleerde en niet gestimuleerde omstandigheden het concentratieverloop van de verontreiniging gevolgd.

Hieruit blijkt dat in de afbraaktesten van locaties die cyanide bevatten een structurele daling optreedt van de concentraties thiocynaat. De aanwezigheid van nitraat of koolstofbron versnelt de verwijdering van thiocynaat. Complex gebonden cyanide is slecht biologisch afbreekbaar. Van BTEXN is bekend dat onder anaërobe omstandigheden biologische afbraak mogelijk is. In het huidige onderzoek is een afname van BTEX-concentraties geconstateerd. Waarschijnlijk betreft het biologische afbraak. Effecten van de combinatie van diverse stoffen op de biologische afbreekbaarheid zijn niet waargenomen.

In fase 3 van het onderzoek is op basis van de resultaten van de veldkarakterisatie en de afbraaktesten het transport van de verontreiniging in het grondwater gemodelleerd. Uit de modellering is het volgende gebleken:

Op de locatie Oude Pekela hebben nog geen saneringsmaatregelen plaatsgevonden en is de geohydrologie goed in kaart gebracht. Hierdoor kon modellering van de pluimontwikkeling vanaf

het tijdstip van ontstaan van de bron tot op heden worden uitgevoerd. Verwijderingsprocessen blijken voor vrij cyanide en thiocynaat een significant effect te hebben op de pluimontwikkeling.

Op de locatie Terschelling is in de grondwaterkarakterisatie en afbraaktesten aangetoond dat afbraak van thiocynaat met instromend nitraat wordt gestimuleerd. In de uitgevoerde modelstudie is de instroom van nitraat gekoppeld aan de afbraak van thiocynaat. Gebleken is dat deze afbraakprocessen een versneld krimpen van de pluim tot gevolg hebben. De resultaten van deze modelstudie zijn van belang voor uit te voeren modelstudies op andere gasfabriekslocaties. Bovendien komt door de aangetoonde afbraak van thiocynaat met nitraat een in situ saneringsvariant met toediening van nitraat in beeld voor de aanpak van thiocynaatpluimen.

Voor complexe cyaniden lijken op de locatie Oude Pekela dicht bij de bron mechanismen actief te zijn, waardoor de concentratie in de waterfase laag blijft ("retardatie"). Verder stroomafwaarts lijkt dit juist geen rol te spelen. Dicht bij de bron hebben precipitatie- en complexatiereacties een belangrijk verlagend effect op de concentratie in de waterfase. Verder van de bron verwijderd lijkt op basis van de modellering complex cyanide zich echter ongehinderd te kunnen verspreiden (geen "retardatie").

Conclusies

Uit de resultaten van de onderzoeksdelen zijn de volgende conclusies getrokken:

De aanpak van grondwaterpluimen van gasfabrieken met biologische in situ technieken blijkt goed mogelijk en kan een grote kostenbesparing opleveren.

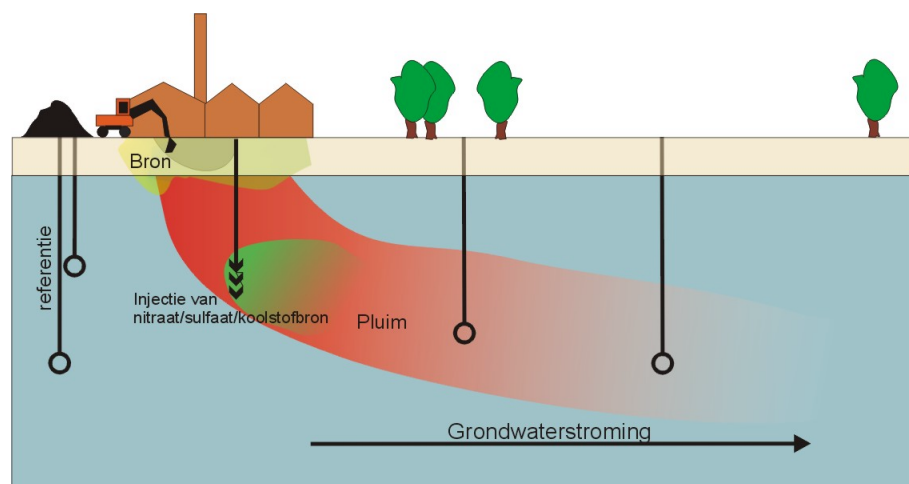


Fig. S1. Mogelijke aanpak gasfabrieksterreinen.

Van BTEXN is bekend dat biologische afbraak mogelijk is, alhoewel op de onderzochte gasfabrieksterreinen dit niet duidelijk is waargenomen. De aanpak van BTEXN verontreiniging in het grondwater is in veel gevallen mogelijk door het stimuleren van de biologische afbraak van BTEXN door middel van het toedienen van nitraat of sulfaat aan het verontreinigde grondwater. Biologische afbraak van de zwaardere PAK's is minder eenvoudig, echter deze zijn vrijwel niet in de verontreinigingspluimen op de onderzochte gasfabrieksterreinen aangetroffen. Bronverwijdering kan hier uitkomst bieden.

Vrij cyanide is op geen van de onderzochte locaties als enige cyanideverbinding aangetroffen. In alle gevallen is ook complex cyanide aanwezig, omdat er een evenwicht bestaat tussen vrij cyanide en complex cyanide. Buiten de bronzone wordt in het grondwater vrij cyanide nauwelijks meer gemeten. Indien de bron van het complex gebonden cyanide (Berlijns Blauw) wordt verwij-

derd zal hiermee een groot deel van het vrije cyanide eveneens verwijderd zijn. Het resterende vrije cyanide in het grondwater wordt of afgebroken of wordt chemisch gebonden.

Gebleken is dat anaërobe afbraak van thiocyanaat mogelijk is en dat door toevoeging van nitraat het afbraakproces van thiocyanaat kan worden gestimuleerd. Ook zijn er aanwijzingen dat door middel van koolstoftoediening thiocyanaat kan worden verwijderd. Een in situ saneringsvariant, waarbij de afbraak wordt gestimuleerd door toediening van nitraat of koolstof is daarmee een mogelijke aanpak van grondwaterverontreiniging met thiocyanaat (zie figuur S1).

Voor complex cyanide is vastgesteld dat het slecht afbreekbaar is, hetgeen overeenkomt met wat tot op heden bekend is over de (anaërobe) biologische afbraak van complex cyanide. Bij een neutrale pH en matig tot sterk gereduceerde omstandigheden in de bodem breekt complex cyanide slecht af en verspreidt het zich goed. De gemeten gehalten in de pluimen zijn echter relatief gering. In het geval van humane blootstelling worden bij deze concentraties geen kritische risico's verwacht. Vanwege de zeer langdurige nalevering vanuit bronnen van complex gebonden cyanide (Berlijns Blauw/ of een andere metaalcyanide verbinding) levert verwijdering (bijvoorbeeld door ontgraving) een grote bijdrage aan het bereiken van een acceptabele eindsituatie. Op de locatie Terschelling, waar de bron van de verontreiniging is ontgraven, blijkt dat een bronaanpak gericht op het verwijderen van Berlijns/turnbullsblauw en oliecomponenten zinvol is, omdat daarmee een eindige situatie mogelijk wordt. Een effectieve aanpak van gasfabrieksterreinen is derhalve gebaat bij een actieve verwijdering van het Berlijns Blauw, bijvoorbeeld door ontgraving van de kern.

De methodiek, bestaande uit een veldkarakterisatie en een modellering van de geohydrologie en het stoftransport, levert voor de sanering essentiële informatie op over de optredende processen in het grondwater. De methodiek is daarmee bij uitstek toepasbaar bij het uitvoeren van een saneringsonderzoek op gasfabrieksterreinen.

SUMMARY

On-site approach to the mobile groundwater contamination of former gas factory sites

Biological degradation techniques turn out to be a good approach of the groundwater contaminations at gas-worksites and can result in a substantial cost reduction. The contamination of thiocyanate, free cyanide or BTEXN can be treated with (stimulated) biological degradation techniques. Supplying nitrate or organic carbon stimulates the degradation of thiocyanate. Anaerobic degradation of BTEX can be stimulated by adding nitrate or sulphate. Degradation of complexed cyanide and other PAH is at best very slow, but these components cause limited risks, since they are present in the contaminated plumes in very low concentrations. The sources of this kind of contamination should preferably be removed.

Introduction

Contaminated gas-works sites often form a bottleneck in environmental developments. In the Netherlands there are more than 250 gas-works sites that need a cost effective approach for the removal of the groundwater contamination. The groundwater often contains large volumes of BTEX, naphthalene, thiocyanate, free cyanide and complexed cyanide. The complete removal of these contaminations using conventional methods in many cases turns out to be too expensive. This causes delay in the remediation of gas-works sites.

In 1997 the government, has because of the delay, changed its statement regarding the approach soil remediation. The purpose of this was to reduce remediation costs. Therefore the remediation goals are adjusted.

Immobile contamination in the topsoil should now be removed until all risks of exposure are reduced, remediation of mobile contaminants in the subsoil should take place after comparison of costs and effectiveness.

In consequence of this the government has started a process to develop a new policy towards soil remediation. In this process the new remediation goal has been worked out in the present report, 'From funnel to sieve'. The *standard approach* to the subsoil aims at removing contaminating substances to the level of the so called 'stable end situation' when total removal of contamination is not cost-effective.

Seeing the extent of the contamination on former gas-works sites it is likely that the remediation goal at most sites will be a "stable end situation" instead of "fit for multi-functional use." To reach a stable end situation it is necessary that natural processes occur that remove contamination from the groundwater, such as biological degradation.

A substantial cost reduction, compared to conventional techniques can be achieved by applying in situ bioremediation techniques to solve the groundwater contamination at gas-works sites. On five gas-works sites (Oude Pekela, Terschelling, Workum, Oostburg, Vlissingen) has been determined whether biological degradation of cyanide and BTEXN is possible and how the degradation process could be stimulated.

The investigation has been divided into four phases:

In phase 1 an inventory and an evaluation of data of ten gas-works sites in Friesland, Groningen en Zeeland has been made. From these ten sites five were selected for the investigation.

In phase 2 the biological degradability of cocktails of mobile contamination on the five selected gas-works sites has been investigated using a field-characterization and degradation tests. In phase 3 a modeling of the behavior of the contaminated plume was carried out, using the results of the previous phases.

In phase 4 the results of the investigation were worked out and the possibilities of an in situ approach were evaluated.

Conclusions

The following conclusions were drawn:

The approach of the groundwater contaminations at gas-worksites by using biological degradation techniques appears to be a good solution and can result in a substantial cost reduction.

Biological degradation of BTEXN is possible although in this project it's not very clear. Anaerobic degradation of BTEXN can be stimulated by adding nitrate or sulphate. Degradation of other PAH is at best very slow, but these components cause limited risks, since they are present in the contaminated plumes in very low concentrations. The sources of PAH contamination should preferably be removed.

On none of the selected gas-works sites free cyanide was discovered as the only contaminating substance. Free cyanide was found in combination with complexed cyanide. With the removal of the complex cyanide free cyanide will also be removed. In the plumes free cyanide does only occur in very low concentrations, which will be biologically degraded.

Anaerobic degradation of thiocyanate is possible and by adding nitrate or organic carbon the process can be stimulated. With this an in situ remediation of contaminated soil containing thiocyanate has become a possible remediation technique.

Complexed cyanide is badly degradable. At a neutral pH and low redoxpotential the spreading of complexed cyanide will take place at almost the same velocity as the groundwater velocity. At low pH the spreading is limited. The concentrations in the plumes are very low and do not cause critical risks. Because the sources of the complexed cyanide (Berlins Blue) can cause leaching to the groundwater for a long period of time excavation of the Berlins blue will give a great contribution to the achieving of the sanitation goals.

The investigation, consisting of a field-characterization and a modeling of the behavior of the contaminated plume supplies valuable information about contaminant and plume behavior. Therefore the investigation method is a practical and secure tool to develop a remediation plan for contaminated gas-worksites.

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

1.1 Algemeen

Verontreinigde gasfabrieksterreinen vormen steeds vaker een knelpunt in ruimtelijke ontwikkelingen. Nationaal zijn er ongeveer 250 gasfabrieksterreinen, waarvan grond en grondwater verontreinigd zijn met reststoffen uit het vroegere productieproces (zie figuur 1). Veel van de saneringen van deze terreinen zijn inmiddels in een programmatische aanpak opgenomen, waarin de financiering een belangrijk knelpunt blijkt. Voor deze terreinen moet een kosteneffectieve en functiegerichte aanpak van de verontreiniging worden gevonden. In SKB-verband is het project "In situ aanpak van de mobiele grondwaterverontreiniging van voormalige gasfabrieksterreinen" uitgevoerd, waarvan dit rapport het eindresultaat is.



Fig. 1. Gasfabrieksterrein Oude Pekela.

In het project zijn de mogelijkheden onderzocht voor een kosteneffectieve aanpak van de grondwaterverontreiniging op gasfabrieksterreinen middels biologische in-situ technieken.

1.2 Probleemstelling

De grondwaterverontreinigingen op gasfabrieksterreinen betreffen in het algemeen omvangrijke en complexe gevallen. Niet alleen gaat het doorgaans om grote volumes verontreinigd grondwater, ook worden meerdere verontreinigende stoffen in het grondwater aangetroffen. Over een effectieve aanpak van dit grondwaterprobleem bestaat nog veel onzekerheid. Er is derhalve behoefte aan een kosteneffectieve en beheersbare aanpak. In situ technieken, gebaseerd op natuurlijke en gestimuleerde biologische afbraak, lijken bij uitstek geschikt om het grondwaterprobleem beheersbaar te maken tegen acceptabele kosten.

De verontreiniging op gasfabrieksterreinen bestaat veelal uit een cocktail van cyaniden en aromatische koolwaterstoffen. Van de aromaten is bekend onder welke omstandigheden deze biologisch afgebroken kunnen worden en hoe het stofgedrag is in het grondwater, van cyaniden is dit minder duidelijk. Daarnaast is niet bekend wat het effect is van de combinatie van deze stoffen op de biologische afbraak.

1.3 Doel

De algemene doelstelling van dit project is het onderzoeken en evalueren van een aanpak voor de sanering van mobiele grondwaterverontreinigingen op voormalige gasfabriekslocaties, waarbij gebruik wordt gemaakt van natuurlijke en gestimuleerde in situ biologische afbraak van de verontreinigingen. Een belangrijk criterium hierbij is dat deze aanpak leidt tot een kosteneffectieve sanering van de grondwaterverontreiniging.

1.4 Uitvoering

Het onderzoek is verdeeld in vier fasen.

In fase 1 zijn een inventarisatie en een evaluatie uitgevoerd van bestaande data van een tiental gasfabriekslocaties in Friesland, Groningen en Zeeland. Hieruit zijn vijf locaties geselecteerd voor het onderzoek (2 in Friesland, 1 in Groningen en 2 in Zeeland). Er zijn terreinen geselecteerd met een verschillende bodemopbouw, verontreinigingssituatie en uitgevoerde saneringsinspanning. Naast deze locaties zijn de resultaten van andere door Bioclear onderzochte gasfabrieksterreinen betrokken bij de interpretatie van de resultaten. Zodoende kunnen aanbevelingen worden gedaan, die toepasbaar zijn voor een groot deel van de Nederlandse gasfabrieksterreinen.

In fase 2 is de biologische afbreekbaarheid van cocktails van mobiele verontreinigingen op de vijf geselecteerde gasfabriekslocaties onderzocht door veldonderzoek in de vorm van een grondwaterkarakterisatie en afbraaktesten. In dit veldonderzoek zijn specifieke analyses uitgevoerd op de componenten van de mobiele grondwaterverontreiniging en op verschillende afbraakproducten van deze componenten.

Het doel van de grondwaterkarakterisaties is het vinden van aanwijzingen voor het optreden van biologische afbraakprocessen. Door middel van de bepaling van redox- en verontreinigingsparameters zijn de redoxomstandigheden en de verontreinigingssituatie in het grondwater inzichtelijk gemaakt. De overige macrochemische parameters zijn in kaart gebracht om een indruk te krijgen van mogelijke limitaties voor biologische afbraak.

Het doel van de afbraaktesten is het bepalen van de mogelijkheden van in situ afbraak van cocktails van verontreinigingen onder de op de locatie heersende condities en de mogelijkheden van stimulatie van de biologische afbraak door dosering van koolstofbron, nutriënten en alternatieve electronacceptoren.

In fase 3 is een modellering uitgevoerd op basis van de resultaten van het lab- en veldonderzoek. De verspreiding van verontreiniging in het grondwater is het gevolg van diverse processen, zoals advectief transport, dispersie en diffusie, maar ook adsorptie, desorptie, biologische afbraak en chemische omzetting. De invloed van deze processen op de verspreiding is niet even groot en verschilt bovendien per stof. De verspreiding van de mobiele grondwaterverontreiniging wordt bepaald door de resultaten van deze processen en kan ingeschat worden met een grondwatermodellering. Het doel van de modellering is derhalve het maken van een inschatting van de verspreiding van de verontreiniging als resultante van de afzonderlijke processen.

Fase 4 betreft de uitwerking en evaluatie van de resultaten van het onderzoek en het bepalen van de mogelijkheden voor een aanpak voor de in situ verwijdering en beheersing van pluimverontreinigingen van gasfabriekslocaties.

1.5 Leeswijzer

In dit rapport zijn de resultaten van het onderzoek samengevat. Gedetailleerde beschrijvingen van de deelresultaten zijn weergegeven in de losse bijlagen op de CD-rom.

In hoofdstuk 2 is per locatie een beschrijving weergegeven van de resultaten van het veldonderzoek (grondwaterkarakterisatie en afbraaktesten) en de modellering. In hoofdstuk 3 zijn de locatiespecifieke resultaten vertaald naar een generieker niveau. Hoofdstuk 4 bevat het kader, waarbinnen de gasfabrieksproblematiek speelt. Verder zijn in dit hoofdstuk, op basis van de resultaten van het onderzoek, mogelijke aanpakken voor gasfabrieksterreinen beschreven. In hoofdstuk 5 zijn de conclusies en aanbevelingen geformuleerd.

In bijlage A is achtergrondinformatie omtrent gasfabrieksterreinen en het onderzoek beschreven. Hierin komen aan de orde de biologische afbraak in relatie tot verontreiniging op gasfabrieksterreinen en een omschrijving van het conceptuele model dat opgesteld is ten behoeve van het modelleren van het pluimgedrag. De bijlagen B t/m E bevatten overzichtskaarten van de locaties.

VELDKARAKTERISATIE & MODELLERING

2.1 Algemeen

Door de eindgebruikers in het consortium zijn vijf locaties beschikbaar gesteld voor de uitvoering van het onderzoek. Eén terrein bevindt zich in Groningen, twee in Friesland en twee in Zeeland. In de selectie is diversiteit aangebracht, door voor verschillende bodemtypen te kiezen en zijn locaties gekozen, die in een verschillend stadium van uitvoering zijn (grondsaneering uitgevoerd, geen bron meer aanwezig, of nog niets gesaneerd). Op basis hiervan zijn de gasfabrieksterreinen van Oude Pekela, Workum, Terschelling, Vlissingen en Oostburg geselecteerd (zie figuur 2).



Fig. 2. De geselecteerde locaties (●: locatie gasfabrieksterrein).

Met behulp van de veldkarakterisatie (grondwaterkarakterisatie en afbraaktesten) is een inschatting gemaakt van de potentie voor het optreden van biologische afbraak van BTEXN en cyaniden op de geselecteerde locaties. Vervolgens zijn de resultaten van de veldkarakterisatie als invoer gebruikt voor de modellering van het pluimgedrag.

2.2 Oude Pekela

2.2.1 De locatie

De gasfabriek van Oude Pekela is tot 1955 in bedrijf geweest. Op de locatie heeft nog geen sanering plaatsgevonden. Zowel in de grond als in het grondwater is de oorspronkelijke verontreiniging nog aanwezig. Op het terrein is op diverse plaatsen Berlijns blauw aangetroffen, een teerput is er niet gevonden. In bijlage B is een kaart van de locatie opgenomen.

De belangrijkste kern van verontreiniging bevindt zich in het eerste watervoerende pakket onder een op de locatie aanwezig gasregelstation en bestaat hoofdzakelijk uit cyanideverbindingen. In het heterogene bodempakket heeft de verontreiniging zich in lage concentraties circa 400 meter verplaatst, mede onder invloed van naburige grondwateronttrekkingen ten behoeve van industrie. De bodemopbouw is weergegeven in tabel 1. Behalve nabij de kern van de verontreiniging zijn geen extreme verontreinigingsconcentraties in het grondwater waargenomen. De pH in de kern is 1.

Tabel 1. Geohydrologische schematisatie Oude Pekela.

Diepte (m-mv)	Samenstelling	Geohydrologische eenheid
0- 1,5	Veen	deklaag
1,5-15	fijn zand, slibhoudend	eerste watervoerend pakket
15-20	fijn zand, kleilig, met veen en klei	eerste slecht doorlatende laag
20-30	fijn sterk slibhoudend zand	tweede watervoerend pakket
30-40	klei, zandig met potklei inschakelingen	tweede slecht doorlatende laag
40-150	fijn slibhoudend zand, klei	derde watervoerend pakket
150		geohydrologische basis

De verontreiniging met aromaten in het eerste en tweede watervoerende pakket is gering en bestaat hoofdzakelijk uit BTEX en naftaleen. In de kern is de hoogste concentratie naftaleen gemeten (230 µg/l). In het derde watervoerende pakket is geen verontreiniging van aromaten aangetroffen. Uit het historisch overzicht is gebleken dat de concentraties BTEX in het algemeen afnemen door verdunning en mogelijk biologische afbraak.

De concentraties cyanide totaal in de pluim in het eerste en tweede watervoerende pakket liggen in het algemeen een factor 100 lager dan in de kern van de grondwaterverontreiniging. In de kern en nabij de kern is een toename van de cyanideconcentratie gemeten ten opzichte van eerdere metingen. Verder is over het algemeen een afname in cyanideconcentratie waargenomen. De verspreiding van zowel de aromaten als de cyanide is beperkt, buiten de kern worden relatief lage concentraties gemeten en bovendien nemen de gehalten in de tijd af.

2.2.2 *Afbraakpotentie*

Uit de grondwaterkarakterisatie is geconcludeerd dat biologische afbraakprocessen in het eerste watervoerende pakket zijn opgetreden, waardoor de redoxomstandigheden in de pluim van het eerste watervoerende pakket sterker gereduceerd zijn dan in het instromende grondwater. De aanwezigheid van specifieke afbraakproducten van BTEX, benzoaten, duidt op biologische afbraak van BTEX. Verder is geconstateerd dat bij een toenemende afstand tot de kern, de fractie complexgebonden cyanide ten opzichte van vrij cyanide en thiocynaat groter is, wat duidt op omzetting, complexering of retardatie van vrij cyanide en thiocynaat. Op grond van de grondwaterkarakterisatie is niet vast te stellen welk proces dit betreft.

In de kern van de verontreiniging worden biologische processen geremd door de extreem lage pH. In de pluim zijn geen limitaties voor intrinsieke biologische afbraak waargenomen.

In de afbraaktesten is het beeld uit de grondwaterkarakterisatie niet bevestigd. Voor de cyanideverontreiniging geldt dat in de intrinsieke afbraaktest en de met koolstofbron en nutriënten gestimuleerde afbraaktesten, geen significante verandering in de cyanideconcentraties optreedt gedurende de incubatieperiode. Dit geldt zowel voor de absolute waarden van de concentraties als voor de onderlinge verhouding van de verschillende cyanidevormen. In de afbraaktesten is geen meetbare verwijdering van cyanide opgetreden. BTEX komt op de locatie beperkt voor en was in de afbraaktesten niet aanwezig.

2.2.3 Modelling

Middels de grondwaterkarakterisatie is aangetoond dat in het verontreinigde grondwater biologische afbraakprocessen actief zijn of zijn geweest. Deze activiteit is niet bevestigd in de afbraaktesten. Om verder te onderbouwen of processen als afbraak en retardatie optreden bij complex cyanide, vrij cyanide en thiocynaat, is in de modellering op basis van historische gegevens een model gekalibreerd. Hierbij zijn twee modelruns uitgevoerd. Bij de eerste modelrun is uitgegaan van een situatie met constant naleverende bron van vrij cyanide, complex cyanide en thiocynaat, vanaf 1932. Daarbij is aangenomen dat geen afbraak en geen retardatie optreedt. De mate van overeenstemming tussen de meetwaarden en de modeluitkomst geeft een indruk van de realiteitswaarde van het model. Bij de tweede modelrun zijn voor vrij cyanide en thiocynaat eerste-orde afbraakconstanten aangenomen; voor complex cyanide is retardatie aangenomen.

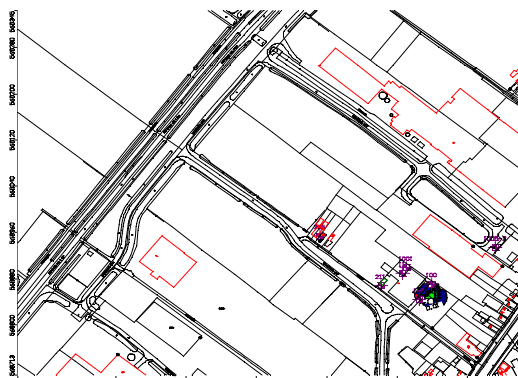


Fig. 3. SCN-pluim met afbraak.

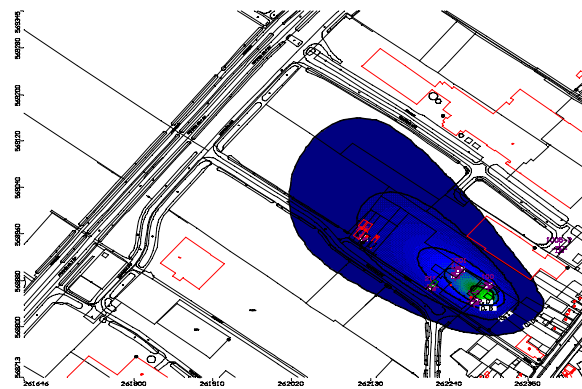


Fig. 4. SCN-pluim zonder afbraak.

Gebleken is dat het scenario met afbraak de werkelijke situatie dichter benadert dan het scenario zonder afbraak (zie figuren 3 en 4). Dit houdt in dat voor vrij cyanide en thiocynaat in de pluimzone verwijdering optreedt, waarschijnlijk door biologische afbraak.

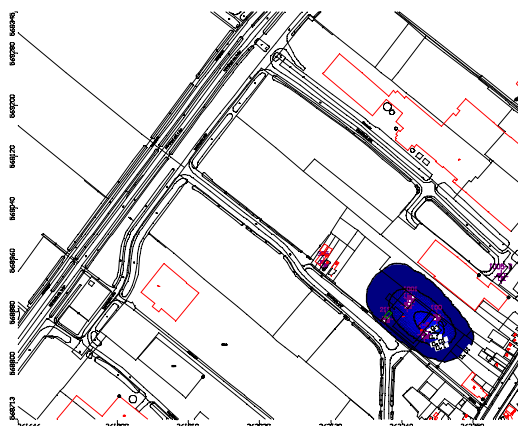


Fig. 5. Complex cyanide met 'retardatie'.

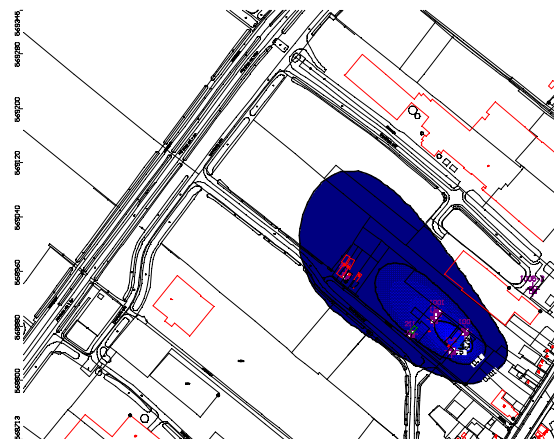


Fig. 6. Complex cyanide zonder 'retardatie'.

Verder is uit de "simulatie met behulp van het meest waarschijnlijke scenario" gebleken dat voor zowel thiocynaat als vrij cyanide de pluimen stabiel zijn, omdat de verontreiniging wordt afgebroken. Complex cyanide zal zich door het ontbreken van afbraak in de toekomst verder kunnen verspreiden (zie figuren 5 en 6), waarbij mogelijk nalevering vanuit de bodemfase kan optreden. Conclusie uit de modellering van de verontreinigings situatie van Oude Pekela is dat vrij cyanide en thiocynaat afgebroken worden en dat complex cyanide in de bron sterk retardeert.

2.2.4 Conclusies

In Oude Pekela zijn nog geen saneringsmaatregelen uitgevoerd en is de geohydrologie goed in kaart gebracht. Hierdoor kon modellering van de pluimontwikkeling vanaf het tijdstip van ontstaan van de bron tot op heden worden uitgevoerd.

In de grondwaterkarakterisatie zijn aanwijzingen gevonden dat afbraak van cyaniden is opgetreden. Dit is bevestigd in de modelleringstudie.

Op basis van twee modelruns (met en zonder afbraak) is duidelijk geworden dat het huidige verspreidingspatroon van vrij cyanide en thiocynaat alleen ontstaan kan zijn indien er naast transportmechanismen ook verwijderingsprocessen hebben plaatsgevonden. In de bron bevinden zich hoge gehalten cyaniden, daarbuiten in een overgangszone nemen de gehalten sterk af. In de overgangszone treden (chemisch/ fysische en biologische) processen op die retardatie tot gevolg hebben. De pH en de redoxcondities zijn van invloed op het optreden van deze processen. Bij een eventuele ontgraving van de bron is de omvang van de overgangszone van belang, om de ontgravingsgrens te kunnen bepalen.

2.3 Workum

2.3.1 De locatie

Het gasfabrieksterrein van Workum is in 1987 gesaneerd middels ontgraving. Bij de sanering is onder het op de locatie nog aanwezige gasverdeelstation verontreiniging in de grond achtergebleven. Ter plaatse is een drain aangebracht, waarmee sindsdien onder vrij verval water wordt afgevoerd om verspreiding van de verontreiniging te beheersen. Voor zover bekend zijn naast deze restverontreiniging geen andere oorspronkelijke verontreinigingsbronnen meer aanwezig. In tabel 2 is de bodemopbouw weergegeven en in bijlage C is een kaart van de locatie opgenomen.

De verontreiniging bestaat uit aromaten en cyaniden. De grondwaterstroming wordt sterk bepaald door het aan twee zijden van het oorspronkelijke terrein aanwezige oppervlaktewater.

De hoogste concentraties verontreiniging in het grondwater bevinden zich nabij de restverontreiniging onder het gasverdeelstation. De verontreiniging van aromaten in het eerste watervoerende pakket bestaat met name uit benzeen, naftaleen en methylfenolen. Ten opzichte van de voorgaande metingen is geen daling waargenomen.

De cyanideverontreiniging bestaat hoofdzakelijk uit thiocynaat en heeft zich over een groot gebied verspreid. Ten opzichte van voorgaande metingen is geen daling van de concentraties waargenomen.

Tabel 2. Geohydrologische schematisatie Workum.

Diepte (m-mv)	Samenstelling	Geohydrologische eenheid
0-4,0	klei/veen, ter plaatse van ontgraving zand	deklaag
4,0-6,0	zand	zandige tussenlaag 1 (WVP 1)
6,0-7,5	leem	1 ^e slechtdoorlatende laag
7,5-10,0	zand	zandige tussenlaag 2 (WVP 2)

2.3.2 Afbraakpotentie

Uit de grondwaterkarakterisatie is geconcludeerd dat biologische afbraakprocessen zijn opgetreden, waardoor in het verontreinigde grondwater de redoxcondities sterker gereduceerd zijn dan in het onbeïnvloede grondwater. De alkaliniteit in het eerste watervoerende pakket is in de verontreinigde peilbuizen verhoogd ten opzichte van de referentie peilbuis. Tevens zijn de redoxom-

standigheden in de peilbuizen met de hoogste alkaliniteit het sterkst gereduceerd. Gezamenlijk duidt dit op het optreden van biologische afbraakprocessen.

De fracties benzeen en naftaleen zijn ten opzichte van het totaal aan BTEXN in de pluim hoger dan in de kern, wat duidt op preferente afbraak van de TEX-componenten. In de pluim is de fractie complex cyanide ten opzichte van het totaal aan cyaniden (hoofdzakelijk thiocynaat) groter dan in de kern, wat een aanwijzing is voor afbraak van thiocynaat.

Benzeen is de belangrijkste aromatische verontreiniging in het grondwater. Ten opzichte van de abiotische referentietest treedt in de biotische afbraaktesten geen significante daling van de benzeenconcentratie op. Afbraak van benzeen is niet aangetoond. In de biotische test treedt een daling van de concentraties toluen, xyleen en naftaleen op, evenals in de abiotische afbraaktesten. De referentietest is daarom niet voldoende abiotisch geweest, of de waargenomen concentratiedalingen zijn niet het gevolg van biologische afbraak.

In alle afbraaktesten vindt thiocynaatverwijdering plaats (zowel intrinsiek, gestimuleerd met koolstofbron alsook abiotisch). De oorzaak van de abiotische daling is niet duidelijk. Dosering van een koolstofbron leidt tot een snellere daling van de thiocynaatconcentratie. De achterliggende gedachte achter koolstofbroninjectie is om een stikstofbronlimitatie aan te leggen, waardoor thiocynaat door microorganismen als stikstofbron wordt gebruikt. Uit eerder door Bioclear uitgevoerd onderzoek waarbij thiocynaatafbraak is onderzocht bleek dat stimulatie door koolstofbroninjectie mogelijk was.

2.3.3 Modelling

Op basis van de grondwaterkarakterisatie is geconcludeerd dat biologische afbraak van verontreiniging optreedt. In de afbraaktesten is dit niet bevestigd. Daarom is op basis van historische gegevens de afbraaksnelheid van benzeen geschat. Voor het kalibreren van het model op basis van de concentraties is de afbraaksnelheid van benzeen gevarieerd met behulp van literatuurwaarden. Uit de vergelijking van twee modelruns blijkt dat het scenario met afbraak een beter beeld geeft dan zonder afbraak. Voor thiocynaat is alleen het scenario zonder afbraak en adsorptie doorgerekend (worst case), aangezien van deze stof onvoldoende betrouwbare historische meetgegevens zijn om een afbraaksnelheid te kalibreren.

Geconcludeerd is dat benzeenafbraak optreedt, zij het dat dit een langzaam proces is (halfwaardetijd > 5 jaar). Verder wordt uit de kalibratie bevestigd dat nalevering plaatsvindt van vluchtige aromaten uit de bovenliggende lagen. Tijdens de grondsanering in 1987 is niet alle verontreiniging verwijderd.

Benzeen

Uit de resultaten van de modellering blijkt dat over 30 jaar, zowel met als zonder afbraak, de interventiewaarde voor benzeen nog wordt overschreden. In het scenario met een lage afbraaksnelheid is de omvang echter beduidend kleiner. Indien er geen afbraak optreedt zijn ook na 30 jaar nog hoge concentraties benzeen in de bronzone te verwachten (meer dan 10* interventiewaarde).

Uit stroombaanberekeningen ter plaatse van de drain volgt dat via de drain ook grondwater van grotere diepte (meer dan 4 m-mv) afgevoerd wordt. Dit heeft als gunstig effect dat hiermee snelle infiltratie van de verontreiniging in de kern naar diepere lagen wordt verhinderd. Verwacht wordt dat middels de drain onvoldoende vrachtverwijdering van de BTEX plaatsvindt om de vlek volledig te beheersen.

Thiocynaat

Voor de thiocynaatverontreiniging wordt in het gemodelleerde scenario over 30 jaar nog de interventiewaarde overschreden. De verontreiniging zakt diep weg naar de leemlaag. Op een diep-

te van circa 15 m-mv wordt de interventiewaarde voor thiocynaat overschreden. De drain heeft geen invloed op de afstroming van de verontreiniging buiten de kern.

2.3.4 Conclusies

In de pluim van de lokatie Workum zijn thiocynaat en benzeen de pluimbepalende componenten. In de afbraaktesten treedt verwijdering van thiocynaat op. Niet is aangetoond dat dit biologische afbraak betreft. De verwijdering van thiocynaat wordt versneld onder invloed van koolstofvoeding. In het grondwater treedt biologische afbraak van BTEXN op. Zowel in de grondwaterkarakterisatie als in de modellering zijn hiervoor aanwijzingen gevonden. Het afbraakproces verloopt traag. Als gevolg van de lage afbraaksnelheid wordt de verspreiding van de verontreiniging niet beheerst middels de drain en zullen aanvullende maatregelen genomen moeten worden om verdere verspreiding tegen te gaan.

2.4 Terschelling

2.4.1 De locatie

De voormalige gasfabriek van Terschelling is gelegen in het centrum van West-Terschelling, op circa 200 meter van de Waddenzee. In 1999 is de tweede fase van de grondsanering op het terrein van de gasfabriek in West Terschelling uitgevoerd, waarbij de grondverontreiniging is verwijderd. Op de locatie is tijdens de sanering onder andere Berlijns blauw verwijderd. In het grondwater is een restverontreiniging achtergebleven. In tabel 3 is de bodemopbouw weergegeven en in bijlage D is een kaart van de locatie opgenomen.

De lengte van de pluim bedraagt ongeveer 200 meter in een goed doorlatend zandpakket. De pluim wordt beheerst met behulp van een onttrekking middels een deepwell.

Tabel 3. Geohydrologische schematisatie Terschelling.

Diepte (m-mv)	Samenstelling	Geohydrologische eenheid
0-7,0	matig fijn zand	watervoerend pakket 1a
7,0-7,3	zandige klei	1 ^e slechtdoorlatende laag
7,3-11,0	zand	watervoerend pakket 1b
11,0-11,5	klei	2 ^e slechtdoorlatende laag
11,5-26,0	zand	watervoerend pakket 1c
26,0-28,0	klei/keileem	3 ^e slechtdoorlatende laag

Oostelijk van het voormalige gasfabrieksterrein zijn in de stromingsrichting afnemende gehalten BTEX en naftaleen aangetroffen. Nabij de oorspronkelijke kern van de verontreiniging zijn zwaardere PAK aangetroffen. Het betreft een lage concentratie fenanthreen van 0,14 µg/l.

De concentraties cyaniden in de pluim zijn over het algemeen laag. De hoogste concentraties cyanide zijn aangetroffen benedenstrooms van de oorspronkelijke bron, het thiocynaatgehalte bedraagt 33 µg/l en het complex gebonden cyanide gehalte 240 µg/l. Naar de randen van de pluim is een toename van de fractie gecomplexeerd cyanide waargenomen, wat een indicatie vormt voor de afbraak van vrij cyanide en thiocynaat.

2.4.2 Afbraakpotentie

Uit de grondwaterkarakterisatie is geconcludeerd dat biologische afbraakprocessen in het eerste watervoerende pakket zijn opgetreden, waardoor in de verontreinigingspluim de redoxomstandigheden sterker gereduceerd zijn (sulfaatreducerend tot methanogeen) dan in de niet verontreinigde omgeving (aëroob tot sulfaatreducerend). De hoogste alkaliniteitswaarden zijn gemeten in peilbuizen met in de stroombaan afnemende TOC- en aromatenconcentraties. Dit duidt op het optreden van biologische afbraakprocessen. Het verband tussen de alkaliniteit en de TOC-

gehalten duidt erop dat ook andere organische componenten dan BTEX (bijvoorbeeld NSO-verbindingen en fenolen) in de pluim afgebroken zijn.

In de grondwaterkarakterisatie is vastgesteld dat biologische afbraak van BTEXN is opgetreden, in de afbraaktesten is dit niet bevestigd. Onder intrinsieke en nitraat gestimuleerde condities is geen significante afbraak waargenomen. Dat dit niet is aangetoond is mogelijk het gevolg van de lage gehalten in de test. Wel is in de afbraaktesten waargenomen dat onder intrinsieke en nitraat gestimuleerde omstandigheden een daling optreedt van de concentratie complexe cyaniden. Anaërobie afbraak van complexe cyaniden is tot op heden, voor zover bekend, niet aangetoond.

Verder is uit de afbraaktesten gebleken dat in de biotische afbraaktesten (intrinsiek en nitraat gestimuleerd) en de abiotische batch een daling van de thiocyanaatconcentraties optreedt, waarbij de daling onder nitraat-reducerende omstandigheden het grootst is. Dit komt overeen met de resultaten van de afbraaktesten van Vlissingen en (in mindere mate) Workum. De verwijdering van thiocyanaat wordt gestimuleerd door nitraatdosering.

Uit de resultaten van de grondwaterkarakterisatie is gebleken dat in de peilbuizen waar nitraat aanwezig is, geen thiocyanaat is aangetroffen (zie tabel 4).

Tabel 4. Peilbuizen op de locatie Terschelling (concentraties nitraat en thiocyanaat).

Pb	Filter (m-mv)	Omschrijving	Nitraat (mg/l)	Thiocyanaat (µg/l)	Complex CN (µg/l)
115	4,5- 5,5	Stroomopwaartse referentie	45	< 2,0	1,1
601	5 - 6	Vm kern	95	< 2,0	36
602	5 - 6	Vm kern	< 1,0	2,3	20
603	5 - 6	Vm kern	94	< 2,0	54
128	6,5 – 7,5	Westelijk	9	< 2,0	4,7
D3-o	4 – 5	Oostelijk	25	< 2,0	34
402	6,2 – 7,2	Oostelijk	< 1,0	33	240
407	6,1 – 7,1	Oostelijk	< 1,0	35	85
408	5,7 –6,7	Oostelijk	< 1,0	< 1,0	120
D3-d	9 – 10	Oostelijk, diep	< 1,0	6,5	220

De relatie tussen de aanwezigheid van nitraat en de afwezigheid van thiocyanaat is opmerkelijk. Nitraat is aangetroffen aan de stroomopwaartse kant van de locatie; het nitraat stroomt de locatie in door de natuurlijke grondwaterstroming. Op grond van de waargenomen relatie kan worden verondersteld dat nitraat en thiocyanaat chemisch of biologisch reageren, waarbij thiocyanaat wordt afgebroken. In batchtesten met grond van de locatie is bevestigd dat na toediening van nitraat een versnelde verwijdering van thiocyanaat optreedt. Hieruit is geconcludeerd dat op de locatie als gevolg van de natuurlijke instroming van nitraat verwijdering van thiocyanaat optreedt.

2.4.3 Modelling

De modellering van het stoftransport is uitgevoerd met behulp van de waargenomen relatie tussen nitraat en thiocyanaat. De verspreiding van thiocyanaat is gesimuleerd met behulp van twee scenario's, één met afbraak en één zonder, waarbij de afbraak is gerelateerd aan de aanwezigheid van nitraat in het grondwater. Uit de resultaten blijkt dat in het scenario met afbraak de pluim versnelt verdwijnt, waarbij de afbraak plaatsvindt aan de stroomopwaartse zijde van de pluim (zie figuur 7). Aan deze kant stroomt nitraat de pluim in. Aan de stroomafwaartse zijde van de pluim treedt geen afbraak op, omdat hier geen nitraat aanwezig is. Bij het scenario zonder afbraak neemt de concentratie thiocyanaat ook af. Deze afname wordt veroorzaakt door verdunning en dispersie.

Hieruit blijkt dat de afbraak van thiocynaat met instromend nitraat een belangrijk effect heeft op de te verwachten pluimontwikkeling. Er is sprake van een krimpende thiocynaatpluim en uiteindelijk zal het thiocynaat door reactie met nitraat volledig verdwijnen.

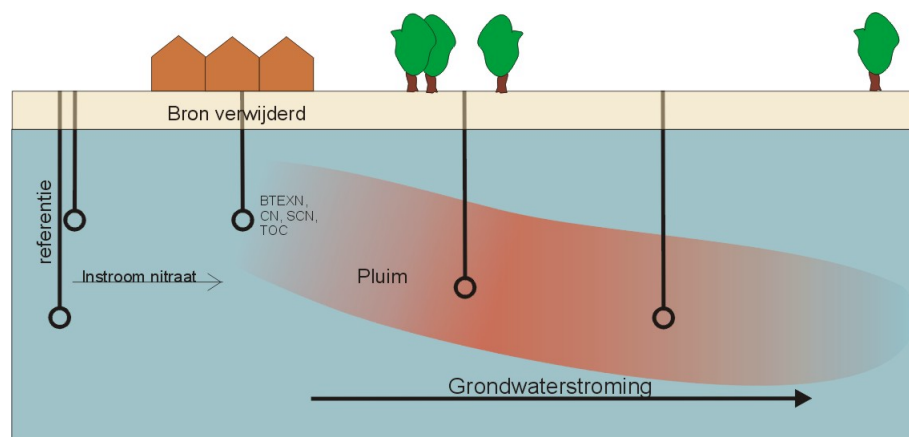


Fig. 7. Pluim Terschelling.

2.4.4 Conclusies

De verspreiding van cyanide op de locatie Terschelling is relatief gering. Daarnaast treedt in stroomafwaartse richting een verschuiving op in de cyanidespeciatie, waarbij de fractie complex cyanide toeneemt, wat een indicatie vormt voor de omzetting van vrij cyanide en thiocynaat. Op grond van een in het veld waargenomen relatie tussen nitraat en thiocynaat wordt verondersteld dat nitraat en thiocynaat chemisch of biologisch reageren, waarbij thiocynaat wordt afgebroken. Dit beeld is bevestigd in de afbraaktesten, waarin met name onder nitraatreducerende omstandigheden een sterke afname van thiocynaat optreedt. Deze afname van thiocynaat is in een model gesimuleerd, waarbij de thiocynaatafbraak gekoppeld is aan instromend nitraat. Uit de modelresultaten blijkt dat de afbraak van thiocynaat met nitraat leidt tot een situatie waarbij de thiocynaatpluim krimpt en op relatief korte termijn zal verdwijnen (concentratie <math>< 10 \mu\text{g/l}</math> binnen 2000 dagen).

Op de locatie is in het grondwater plaatselijk een restverontreiniging van BTEXN aanwezig. Op basis van ervaring op andere locaties wordt verwacht dat BTEXN door natuurlijke afbraak verder zal worden afgebroken. De concentraties vrij cyanide voldoen momenteel aan de streefwaarde; alleen complex cyanide is persistent op de locatie. De concentraties bevinden zich echter ruimschoots onder de interventiewaarde. Actieve sanerings- of beheersmaatregelen zijn op de locatie niet zinvol meer; volstaan kan worden met een extensief nazorgprogramma, waarin BTEXN en complex cyanide worden gemonitord.

De enige verontreiniging die in het grondwater achter blijft, is complex cyanide. Aangezien de bronnen met Berlijns/turnbull's- blauw zijn weggenomen zullen de concentraties in het grondwater niet verder stijgen en kan dus worden gesproken van een situatie die geen actuele verspreidingsrisico's oplevert. De concentraties vrij cyanide voldoen aan de streefwaarde. Dit betekent dat geen actieve saneringsmaatregelen op de locatie meer hoeven te worden genomen en dat kan worden volstaan met een extensief nazorgprogramma waarin de concentraties BTEXN en complex cyanide worden gevolgd.

Het blijkt dat een bronaanpak gericht op het verwijderen van Berlijns/turnbullsblauw en oliecomponenten zinvol is, omdat daarmee een eindige situatie mogelijk wordt. Voor de componenten thiocynaat en BTEXN die in het grondwater achterblijven, kan met name in situaties waarin

minder gereduceerd water de locatie binnenstroomt, natuurlijke afbraak zorgen voor sanering van de restconcentraties in het grondwater.

2.5 Vlissingen

2.5.1 De locatie

Op het terrein van de voormalige gasfabriek te Vlissingen heeft in 1986 een grondsanering plaatsgevonden. Hierbij is middels ontgraving een deel van de grondverontreiniging verwijderd. Er is nog een grote verontreiniging in de grond aanwezig. In bijlage E is een kaart van de locatie opgenomen.

In de deklaag stroomt het water in noordelijke en westelijke richting. De grondwaterstroming in het eerste watervoerende pakket wordt beïnvloed door de waterstanden in de binnenhaven en de Westerschelde. De stromingsrichting in het eerste watervoerende pakket is westelijk. In het grondwater zijn zowel BTEX als cyaniden aangetroffen. De verontreiniging strekt zich uit tot circa 200 meter vanaf de bron. De bodemopbouw is weergegeven in tabel 5.

Tabel 5. Geohydrologische schematisatie Vlissingen.

Diepte (m-mv)	Samenstelling	Geohydrologische eenheid
0-7,5	klei	deklaag
7,5-19,5	slibhoudend zand	watervoerend pakket 1 (WVP 1)
19,5	klei	slechtdoorlatende basis

In de deklaag zijn de concentraties BTEXN en cyanide in het algemeen laag. In het eerste watervoerende pakket concentreert de verontreiniging zich met name rond de diepe peilbuizen direct stroomafwaarts van het voormalige gasfabrieksterrein.

Benzeen is de pluimbepalende component. Cyaniden worden in de meeste peilbuizen in relatief lage concentraties aangetroffen ($<0,1 \cdot$ interventiewaarde), ook in de als referentie bemonsterde peilbuizen voor het ondiepe en diepe grondwater. Mogelijk is de verspreiding van cyaniden in relatief lage concentraties over een groot gebied het gevolg van een grote, diffuse bron van de cyanideverontreiniging. De voor de gasreiniging gebruikte ijzeraarde werd vaak op de gasfabriekslocatie en mogelijk ook daarbuiten toegepast als terreinverharding. Dit kan geresulteerd hebben in een relatief groot verspreidingsgebied met in het algemeen lage concentraties.

2.5.2 Afbraakpotentie

In de verontreinigde peilbuizen zijn de omstandigheden sterker gereduceerd dan in de referentie peilbuis. In combinatie met de gemeten verhoogde alkaliniteit wijst dit erop dat biologische afbraakprocessen in het grondwater optreden of in het verleden zijn opgetreden. De biologische processen in het grondwater op de locatie worden niet gelimiteerd door een tekort aan nutriënten of een te hoge of te lage pH. Op basis van de uitgevoerde karakterisatie is geconcludeerd dat biologische afbraak van organische verbindingen is opgetreden. Welke verbindingen zijn afgebroken kan niet op basis van de grondwaterkarakterisatie worden geconcludeerd.

In de afbraaktesten is gedurende de incubatieperiode geen duidelijke daling van de TEX-concentraties opgetreden. De afbraak van TEX is derhalve niet aangetoond. De benzeen- en naftaleenconcentraties vertonen wel een duidelijke daling, hetgeen kan duiden op afbraak. Gezien de daling van de concentraties in de abiotische referentietest kan niet met zekerheid worden gesteld dat biologische afbraak van benzeen en naftaleen is opgetreden.

De cyanideverontreiniging bestaat bij aanvang van de afbraaktest hoofdzakelijk uit thiocynaat (90,3%). Complex cyanide (9,5%) en vrij cyanide (0,1%) worden in mindere mate aangetroffen. De concentraties vrij cyanide en complex cyanide zijn constant gedurende de incubatieperiode,

hetgeen betekent dat deze componenten niet worden verwijderd (of gevormd). De thiocynaatconcentratie daalt in alle testen, zowel in de biotische (intrinsiek en nitraat gestimuleerd) als in de abiotische referentietest. In onderstaande figuur is het verloop van de thiocynaatconcentratie in de verschillende testen gedurende de incubatieperiode weergegeven. De daling van de thiocynaatconcentratie verloopt het snelst in de nitraat gestimuleerde test (zie figuur 8).

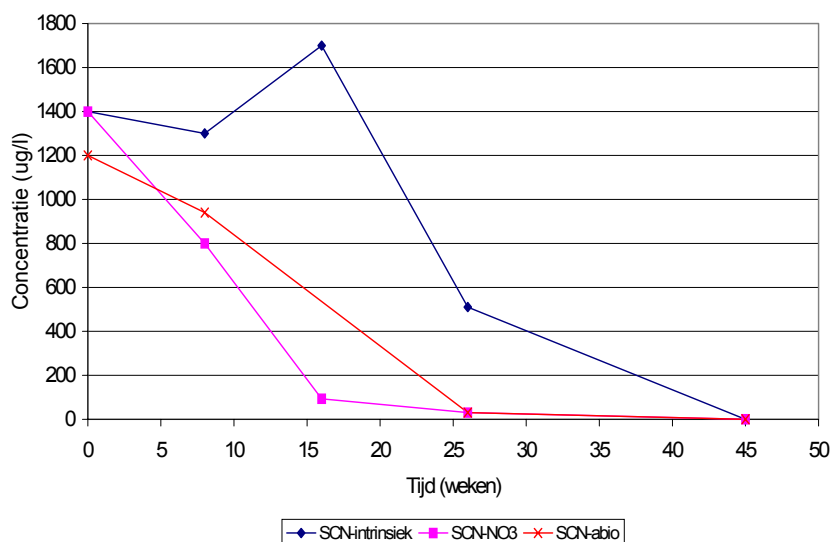


Fig. 8. Verloop thiocynaatconcentratie in intrinsieke test (SCN-intrinsiek), de nitraat gestimuleerde test (SCN-NO₃) en de abiotische referentietest (SCN-abio) gedurende de incubatieperiode.

2.5.3 Modelling

Om na te gaan of in de toekomst een stabiele situatie kan ontstaan is de huidige verontreinigingssituatie van het grondwater met benzeen in het model ingebracht. Er is gekozen om de concentratie benzeen te simuleren, omdat benzeen de pluimbepalende component is.

Hoewel uit de grondwaterkarakterisatie blijkt dat biologische afbraak van organische verbindingen in het algemeen is opgetreden, is de afbraak van benzeen hiermee niet aangetoond. In de uitgevoerde afbraaktesten is gebleken dat geen (significant meetbare) biologische afbraak van benzeen optreedt.

Door Bioclear is op andere locaties anaërobe afbraak van benzeen onder sulfaatreducerende condities vastgesteld. Onder methanogene condities lijkt de afbraak van benzeen niet of veel langzamer te verlopen dan onder sulfaatreducerende condities. Het is mogelijk dat op de locatie plaatselijk afbraak van benzeen onder sulfaatreducerende condities optreedt. Bij de afbraaktesten is dit echter niet aangetoond.

Uit de uitgevoerde modelberekeningen, waarbij is aangenomen dat geen afbraak maar wel retardatie optreedt, blijkt dat de pluimbepalende component (benzeen) zonder bronverwijdering na 30 jaar geen stabiele pluim bereikt. Er treedt verspreiding op, waarbij de concentraties in de kernzone afnemen en in de pluimzone toenemen. Als de huidige geohydrologische situatie gehandhaafd blijft (hoger gemiddeld peil van de binnenhaven) zal de verontreiniging uiteindelijk in zee verdwijnen.

De geohydrologie op de locatie is zeer complex. Hierdoor is de grondwaterstroming slechts beperkt gekalibreerd. Voor nauwkeuriger modelberekeningen moet worden gekalibreerd op meer stijghoogtemetingen (bijvoorbeeld verkregen met behulp van "divers"). *Conclusies*
In de afbraaktesten treedt verwijdering van thiocynaat op. De verwijdering van thiocynaat lijkt te worden versneld onder invloed van nitraat.

In andere uitgevoerde studies is biologische afbraak van BTEXN onder vergelijkbare omstandigheden aangetoond. Het is mogelijk dat op de locatie plaatselijk afbraak van benzeen onder sulfaatreducerende condities optreedt. In de modelstudie is gebleken dat de verontreiniging niet wordt beheerst aangezien de biologische afbraak gering is. Voor de beheersing zijn inmiddels aanvullende maatregelen genomen. Een effectieve methode om verdere verspreiding van de benzeenverontreiniging in de toekomst te voorkomen lijkt een bronaanpak, waarbij de hoge concentraties benzeen worden weggenomen.

2.6 Oostburg

2.6.1 De locatie

In de periode 1915 tot 1958 heeft op de locatie aan de Oude Haven de productie van stadsgas plaatsgevonden. De grond van het terrein is tot circa 1,5 m-mv verontreinigd met onder andere PAK's, cyanide en plaatselijk zware metalen. Op enkele plaatsen is de grond tot 4,0 en 6,0 m-mv verontreinigd. Het grondwater op de locatie is tot circa 15 m-mv verontreinigd. Op de locatie zijn cyanide (totaal), benzeen, tetrachlooretheen en trichlooretheen in verhoogde gehalten aangetroffen.

De onderzoekslocatie is gelegen op de rand van een kreekafzetting. Deze afzettingen zijn diep in het Pleistoceen ingesneden kreekarmen welke in een later stadium zijn opgevuld met middelfijne tot uiterst fijne zanden. Daarnaast zijn ook zware kleien op het Hollandveen afgezet. Op de locatie is vanaf het maaiveld een enkele meters dikke deklaag aangetroffen, bestaande uit zware klei met lokaal een tussenliggende veenlaag (Hollandveen) op 3 tot 5 m-mv. Tussen circa 10 en 30 m-mv wordt een watervoerend pakket aangetroffen bestaande uit fijn tot uiterst fijn zand met plaatselijk dunne leemlaagjes.

In het bemonsterde (ondiepe) grondwater op de locatie zijn lage concentraties cyaniden aangetroffen. De cyaniden komen hoofdzakelijk voor in vrije en gecomplexeerde vorm, het aandeel van thiocynaat is gering.

Op de locatie zijn teerkarakterisaties uitgevoerd door het consortium van project SV-318 onder penvoerderschap van TTE. Hieruit is gebleken dat vanuit de teerputten naast de aromaten en naftaleen, andere verbindingen kunnen uitloggen die een significante bijdrage leveren aan de totale flux vanuit de teerputten. Het betreft met name NSO-bevattende verbindingen. Dit zijn componenten die in het algemeen redelijk goed biologisch afbreekbaar zijn.

Op de locatie te Oostburg is door Hak Milieutechniek een proefsanering uitgevoerd middels elektroreclamatie. Het onderzoek heeft zich gericht op het ondiepe bodempakket (tot 3 m-mv) op een deel van de locatie en niet op het diepe grondwater.

2.6.2 Afbraakpotentie

Vanwege het aantal beschikbare peilbuizen zijn op deze locatie alleen de redoxcondities in het ondiepe grondwater in kaart gebracht. In het ondiepe grondwater overheersen aërobe omstandigheden (nabij de grondwaterspiegel) tot licht gereduceerde anaërobe (nitraatreducerende) omstandigheden (dieper). De afbraak van vrije cyanide en thiocynaat is onder deze

omstandigheden in principe mogelijk. Waarschijnlijk worden biologische afbraakprocessen in het ondiepe grondwater op de locatie gelimiteerd door een tekort aan fosfaat.

Op basis van de analyseresultaten van de biotische test en de abiotische referentietest is vastgesteld dat gedurende de incubatieperiode van 26 weken geen significante afbraak is opgetreden van de cyanideverontreiniging.

Elektroreclamatie heeft effect op de temperatuur, pH en de redoxcondities (concentraties elektronacceptoren nitraat, sulfaat, etc.). Daarnaast heeft elektroreclamatie invloed op de speciatie van cyaniden door preferente verwijdering van vrij cyanide en thiocynaat boven complex cyanide. Om de effecten van elektroreclamatie op de biologische afbraakprocessen vast te stellen, is voorafgaand aan de proefsanering een afbraaktest uitgevoerd met grond en grondwater van de locatie. Vervolgens was het de bedoeling om tijdens het verdere verloop van de proefsanering de biologische afbraakpotentie te monitoren middels afbraaktesten. Gezien de lage concentraties van de cyaniden in het grondwater is besloten de aanvullende afbraaktesten niet uit te voeren.

2.6.3 *Conclusies*

Op basis van de uitgevoerde grondwaterkarakterisatie is geconcludeerd dat op de locatie in het ondiepe grondwater nitraatreducerende omstandigheden heersen (van het diepe grondwater waren geen gegevens beschikbaar). In de afbraaktest die is uitgevoerd onder deze condities is geen afbraak aangetoond. Vanwege de beperktheid van de beschikbare onderzoeksgegevens van de locatie is de modellering niet uitgevoerd.

Om te onderzoeken wat het verspreidingsgedrag van de NSO-componenten is die uitlogen uit de kern op deze locatie is het zinvol om een aanvullende bemonstering uit te voeren.

HOOFDSTUK 3

GENERIEKE RESULTATEN

3.1 Inleiding

Het belangrijkste doel van dit onderzoek is het maken van een inschatting ten aanzien van de toepasbaarheid van biologische in situ technieken op gasfabrieksterreinen in Nederland. Om dit doel te realiseren is met behulp van de informatie van de onderzochte locaties gezocht naar generiek toepasbare kennis. De gasfabrieksterreinen die zijn onderzocht in dit project hebben verschillende kenmerken, waardoor een breed beeld ontstaat van de grondwaterproblematiek op gasfabrieksterreinen.

Daarnaast is in dit hoofdstuk een evaluatie van de toegepaste onderzoeksstrategie opgenomen. Hiermee wordt beoogd toekomstig onderzoek naar de toepasbaarheid van biologische in situ technieken op gasfabrieksterreinen verder te verbeteren.

3.2 Grondwaterkarakterisatie

3.2.1 Resultaten

In tabel 6 zijn de redoxomstandigheden op de onderzochte terreinen samengevat.

Tabel 6. Redoxcondities.

Locatie	Bodemtype	Redoxcondities in referentie	Redoxcondities in de pluim	Aanwijzingen voor afbraak van
Oude Pekela	Slibhoudend fijn zand, klei/veen lagen	Sulfaatreducerend	Methanogeen	Vrij-cyanide, thiocynaat, BTEX
Workum	Leemig zand, klei/veen lagen	Sulfaatreducerend	Methanogeen	TEX, thiocynaat
Terschelling	Zand, kleilaag	Aëroob tot sulfaatreducerend	Sulfaatreducerend tot methanogeen	Thiocynaat, organische componenten
Vlissingen	Slibhoudend zand, klei lagen	Nitraatreducerend tot sulfaatreducerend	Sulfaatreducerend tot methanogeen	Organische componenten
Oostburg*	Fijn zand, klei/veen lagen	Aëroob	Licht gereduceerd tot anaëroob	Organische componenten

* In Oostburg zijn alleen ondiepe peilbuizen bemonsterd, de resultaten zijn daarom beperkt vergelijkbaar met de andere locaties.

3.2.2 Conclusies

Uit de karakterisatie van het grondwater op de afzonderlijke locaties zijn gemeenschappelijke kenmerken van verontreinigingspluimen op gasfabrieksterreinen aan het licht gekomen.

In alle onderzochte grondwaterpluimen zijn de redoxomstandigheden sterker gereduceerd, dan in de schone omgeving van de pluim. In figuur 9 en 10 is een verband weergegeven tussen de aanwezigheid van benzeen en methaan. Hoge methaangehalten duiden op sterk gereduceerde omstandigheden als gevolg van biologische afbraak van benzeen, maar ook van andere organische verbindingen.

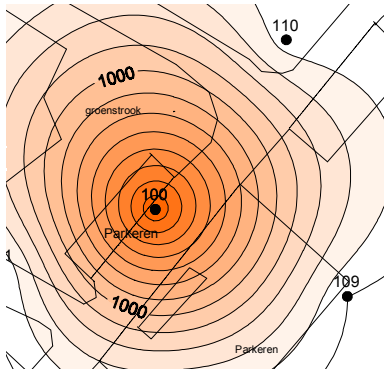


Fig. 9. Benzeen Workum.

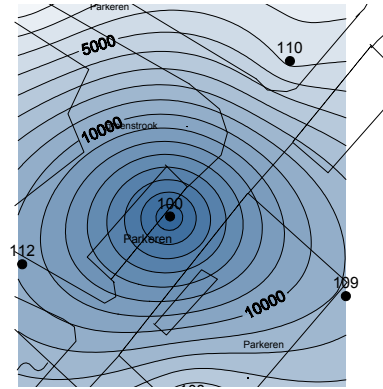


Fig. 10. Methaan Workum.

Vrijwel overal in de pluim is een verhoogde alkaliniteit waargenomen. Dit betekent dat op alle onderzochte locaties aanwijzingen zijn voor het optreden van biologisch afbraak. Welke verbindingen zijn afgebroken kan alleen op basis van de grondwaterkarakterisatie in veel gevallen niet worden bepaald.

Uit het SKB-project "Karakterisering van bronnen van bodemverontreiniging op voormalige gasfabrieksterreinen" is naar voren gekomen dat naast de voor gasfabrieksterreinen kenmerkende verontreinigingen als BTEXN, (alkyl)fenolen en cyaniden tevens heterocyclische verbindingen die N, S of O bevatten (NSO) in de bron voorkomen als verontreiniging. Deze verbindingen zijn in beginsel goed afbreekbaar. In de grondwaterkarakterisaties is gebleken dat op alle locaties in de pluim meer organisch koolstof (TOC) aanwezig is, dan daar buiten. Aangezien dit niet alleen veroorzaakt kan zijn door de aanwezige BTEX en PAK, is dit waarschijnlijk het gevolg van de uitstroom van andere organische stoffen, zoals NSO-verbindingen. De afbraak hiervan is waarschijnlijk mede de oorzaak van de redoxdaling in de pluim. Het is raadzaam bij toekomstig onderzoek op gasfabrieksterreinen ook analyses uit te voeren op andere organische componenten.

In de meeste gevallen wordt cyanide (vrij, complex en thiocynaat) alleen in lage concentraties buiten de oorspronkelijke gasfabrieksterreinen aangetroffen. Dit duidt erop dat er verwijdering optreedt of dat de stoffen "retarderen". Gebleken is dat als gevolg van verwijdering of retardatie, de verspreiding minder groot is dan op grond van de stroomsnelheid van het grondwater mag worden verwacht.

In alle peilbuizen, die in het onderzoek zijn bemonsterd als zogenaamde referentiepeilbuizen, is complex gebonden cyanide aangetroffen in lage gehalten. Gezien het stromingspatroon van het grondwater was de verwachting dat deze peilbuizen geen verontreiniging zouden bevatten. Geconcludeerd is dat het complex gebonden cyanide of het natuurlijke achtergrondgehalte betreft of dat het afkomstig is van een andere bron in de buurt van het gasfabrieksterrein. Beide zijn mogelijk, dergelijke gehalten zijn ook elders als achtergrondwaarde gemeten [Lijzen et al., 2002]. Daarnaast werd de ijzeraarde van de gasfabrieken destijds in de wijde omgeving als ophoogmateriaal toegepast, waardoor een diffuse verontreinigingsbron is ontstaan.

Verder is gebleken dat indien nitraat in het grondwater wordt aangetroffen de fractie gecomplexteerd cyanide ten opzichte van thiocynaat relatief groot is. Op de locatie Terschelling is in de peilbuizen waar nitraat gemeten is, geen thiocynaat meer aanwezig. Dit verband wijst op verwijdering van thiocynaat onder invloed van nitraat.

Nutriënten (stikstof en fosfaat) vormen in vrijwel geen enkele pluim een beperking voor het optreden van biologische afbraak, in de meeste gevallen is ammonium in hoge gehalten aangetroffen. De oorzaak hiervan is dat ammonium vaak als verontreiniging uit de bron stroomt.

3.3 Afbraaktesten

3.3.1 Inleiding

De biologische afbraak van de mobiele verontreiniging van de geselecteerde gasfabriekslocaties is onderzocht in afbraaktesten onder niet gestimuleerde en onder gestimuleerde condities. Voor alle locaties zijn de afbraaktesten met bodemmateriaal uit de pluim van de gasfabriekslocaties onder niet gestimuleerde, natuurlijke condities uitgevoerd en is een abiotische (gesteriliseerde) referentietest uitgevoerd. Voor de gestimuleerde afbraaktesten is op basis van de resultaten van de uitgevoerde grondwaterkarakterisatie gekozen uit de volgende condities:

- a. gestimuleerde condities door dosering van anorganische nutriënten en/of koolstofbron,
- b. gestimuleerde condities door toevoeging van een alternatieve elektronacceptor (nitraat, sulfaat).

Naast de intrinsieke en de gestimuleerde afbraaktesten is van alle locaties een abiotische referentietest ingezet. De gesteriliseerde referentietest is uitgevoerd om bij de beoordeling van de resultaten van de biotische batch te kunnen corrigeren voor eventuele abiotische (niet biologische) verliezen. Hiertoe is de referentietest chemisch gesteriliseerd door toevoeging van kwikchloride (HgCl_2) om de biologische processen stil te leggen. In de biotische afbraaktesten zijn dalingen van concentraties van verontreiniging opgetreden, maar deze daling wordt in veel gevallen ook waargenomen in de abiotische referentietesten, zodat met de afbraaktest biologische afbraak niet overtuigend is aangetoond. Vanwege het consequente optreden van dit verschijnsel is geconcludeerd dat de sterilisatieprocedure onvoldoende effect heeft gehad en dat daardoor de abiotische referentietest niet steriel is geweest.

3.3.2 Resultaten

Cyaniden

In de afbraaktesten van locaties die thiocynaat bevatten (Vlissingen, Workum en Terschelling) treedt een structurele daling op van de concentraties thiocynaat in de biotische testen (intrinsiek en gestimuleerd) en ook in de abiotische referentietesten. De aanwezigheid van nitraat versnelt de verwijdering van thiocynaat. Dit komt goed overeen met de grondwaterkarakterisatie, waarin blijkt dat in peilbuizen waar nitraat aanwezig is, geen thiocynaat wordt aangetroffen. Het exacte mechanisme van de thiocynaatverwijdering in de afbraaktesten is tot op heden niet opgehelderd, maar aangetoond is dat onder verschillende condities verwijdering van thiocynaat uit het grondwater mogelijk is.

De concentraties vrij cyanide in de afbraaktesten zijn in het algemeen zeer laag en komen goed overeen met de resultaten van de grondwaterkarakterisatie. In de afbraaktesten is geen duidelijke afbraak van vrij cyanide aangetoond, zowel onder intrinsieke als onder gestimuleerde condities. Hoewel de afbraak van vrij cyanide onder anaërobe condities mogelijk is, is dit in het huidige onderzoek vanwege de lage concentraties niet aangetoond.

In 80% van de afbraaktesten wordt een verhoogde concentratie vrij cyanide in de abiotische referentietest waargenomen (Oude Pekela, Terschelling, Workum en Oostburg). De sterilisatieprocedure lijkt invloed te hebben op de speciatie van cyaniden, maar niet (voldoende) op de biologische activiteit.

Voor complexe cyaniden is in de afbraaktesten geen duidelijke verwijdering aangetoond, hetgeen overeenkomt met wat tot op heden bekend is over de (anaërobe) biologische afbraak van complexe cyaniden. In de afbraaktesten van de locatie Terschelling is echter in de niet gestimuleerde test en in de met nitraat gestimuleerde test een duidelijke en structurele afname van de concentratie complex cyanide opgetreden ten opzichte van de abiotische referentie. Dit zou kunnen dui-

den op biologische verwijdering van complexe cyaniden, hoewel niet kan worden uitgesloten dat hierbij tevens chemisch/fysische processen een rol spelen.

BTEXN

De afbraak van BTEXN is onderzocht in de afbraaktesten van Terschelling, Vlissingen en Workum en niet in de testen voor Oude Pekela en Oostburg.

In de afbraaktest voor de locatie Vlissingen vindt in de batch onder met nitraat gestimuleerde condities afbraak plaats van naftaleen. Ook in de batch onder niet gestimuleerde condities wordt naftaleen afgebroken. De afbraak in de met nitraat gestimuleerde test verloopt sneller dan in de intrinsieke test. Dit betekent dat het afbraakproces van naftaleen kan worden versneld door dosering van nitraat.

In de overige afbraaktesten die zijn uitgevoerd onder niet gestimuleerde en gestimuleerde condities, zijn geen overtuigende aanwijzingen gevonden die duiden op biologische afbraak van BTEXN-componenten. De aanwezigheid van andere verontreinigingscomponenten (cocktail) wordt vanwege de lage concentraties niet als oorzaak van het uitblijven van biologische afbraak gezien. In verschillende afbraaktesten zijn dalingen van concentraties van BTEXN-componenten opgetreden, maar deze daling wordt in deze gevallen tevens waargenomen in de abiotische referentietesten, zodat biologische afbraak niet overtuigend is aangetoond.

Er treedt derhalve wel verwijdering van BTEXN op, echter het mechanisme hierachter is niet duidelijk vanwege het niet steriel zijn van de referentietest. Op basis van ervaring en de interne controles die in de test aanwezig zijn op anaërobie en lekdichtheid, kan worden gesteld dat de concentratiedalingen niet worden veroorzaakt door vervluchtiging.

Bij de beoordeling van de resultaten van de afbraaktesten met BTEXN kan verder als complicerende factor worden genoemd dat de betrouwbaarheid van de aanvankelijk gebruikte extractieve analyses laag is. Derhalve is in het verloop van de test door Bioclear een alternatieve meetmethode gevalideerd en toegepast die betrouwbaarder is.

Tabel 7. Samenvatting resultaten afbraaktesten.

Locatie	Afbraaktest	BTEXN	Cyanide	Resultaat
Oude Pekela	Abiotisch	nvt	Geen afname	Geconcludeerd is dat geen significante verwijdering van cyaniden plaatsvindt in de afbraaktesten.
	Intrinsiek		Geen afname	
	Gestimuleerd nutriënten		Geen afname	
	Gestimuleerd koolstofbron		Geen afname	
Workum	Abiotisch	Afname BTXN	Afname thiocyaanaat	In de biotische afbraaktesten treedt een daling van de BTEXN concentraties op vergelijkbaar met de abiotische test. Vermoedelijk is biologische afbraak van deze fracties opgetreden. Thiocyaanaat in de koolstofbatch neemt versneld af t.o.v. de overige testen.
	Intrinsiek	Afname TXN	Afname thiocyaanaat	
	Gestimuleerd sulfaat	Afname BTXN	Afname thiocyaanaat	
	Gestimuleerd koolstofbron	Afname BTXN	Afname thiocyaanaat	
Terschelling	Abiotisch	Veel fluctuatie in waarnemingen, geen duidelijke afname, mogelijk te lage concentraties.	Afname thiocyaanaat, complexe cyaniden	Biologische afbraak van BTEXN-componenten is niet aangetoond. Er treedt afbraak van thiocyaanaat op.
	Intrinsiek		Afname thiocyaanaat, complexe cyaniden	
	Gestimuleerd nitraat		Afname thiocyaanaat	
Vlissingen	Abiotisch	Afname B	Afname thiocyaanaat	Er is niet vastgesteld dat biologische afbraak is opgetreden. Wel heeft de toevoeging van nitraat een gunstige werking op de verwijdering van thiocyaanaat.
	Intrinsiek	Afname BN	Afname thiocyaanaat	
	Gestimuleerd nitraat	Afname BN	Afname thiocyaanaat	
Oostburg	Abiotisch	Nvt	Geen duidelijke veranderingen	In de biotische test en de abiotische referentietest gedurende de incubatieperiode geen significante afbraak is opgetreden van de cyanide verontreiniging.
	Intrinsiek			

3.3.3 Conclusies

Uit het uitgevoerde onderzoek met de afbraaktesten van vijf gasfabriekterreinen is het volgende geconcludeerd (zie tabel 7).

- In het onderzoek is afbraak van thiocyaanaat aangetoond. De aanwezigheid van nitraat stimuleert het afbraakproces. Ook toevoeging van koolstofbron versnelt de afbraak van thiocyaanaat.
- Aangetoond is dat complex gebonden cyanide slecht biologisch afbreekbaar is.
- Door (te) lage concentraties vrij cyanide in het grondwater is geen significante concentratiedaling waargenomen waardoor geen anaërobe afbraak is aangetoond. Volgens de literatuur is vrij cyanide in beginsel anaëroob afbreekbaar.
- Van BTEX is bekend dat onder anaërobe omstandigheden biologische afbraak mogelijk is. In het huidige onderzoek is een afname van BTEX concentraties geconstateerd. Waarschijnlijk betreft het biologische afbraak, alhoewel chemisch/fysische processen niet geheel uitgesloten kunnen worden.
- Anaërobe afbraak van naftaleen is opgetreden. Ook is het mogelijk gebleken deze afbraak te stimuleren met nitraat.
- Effecten van de combinatie van diverse stoffen op de biologische afbreekbaarheid zijn niet waargenomen.
- De sterilisatieprocedure heeft onvoldoende effect gehad, waardoor de abiotische referentietest niet steriel is geweest.

3.4 Modelling

3.4.1 Inleiding

Het doel van de modellering is inzicht krijgen in de verspreiding van de verontreiniging als resultante van de natuurlijke grondwaterstroming, fysisch/chemische en biologische processen. De

verspreiding van verontreiniging in het grondwater is het gevolg van diverse processen. De invloed van deze processen op de verspreiding is niet even groot. De verspreiding van de mobiele grondwaterverontreiniging is de som van deze processen en kan ingeschat worden met een grondwatermodellering.

Ten behoeve van de uitgevoerde modelleringsstudies waarin de verspreiding en afbraak van cyanide in het grondwater van vier gasfabriekslocaties is gemodelleerd, is een inventarisatie gemaakt van de belangrijkste verschijningsvormen (speciaties) van cyaniden en de belangrijkste processen die een invloed hebben op de mobiliteit van deze cyaniden. Op basis hiervan is een conceptueel model opgesteld (zie figuur 11), dat het uitgangspunt is voor de modellering. Een uitgebreidere beschrijving van dit model is weergegeven in bijlage A.

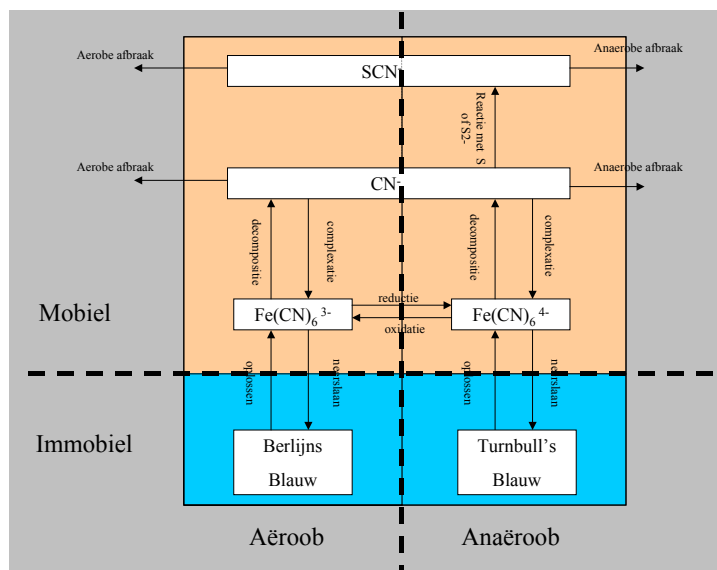


Fig. 11. Het conceptuele model.

3.4.2 Terugkoppeling modelresultaten met conceptueel model aan de hand van de modellering van Oude Pekela

Op basis van het conceptuele model is de modellering van Oude Pekela uitgevoerd. Gebleken is dat verwijderings- of vertragsmechanismen (afbraak, retardatie) moeten worden aangenomen om de pluim zoals die er anno 2000 uitziet, te kunnen verklaren. Dit is zeker het geval voor vrij cyanide, dat in de kern in een concentratie van $2.300 \mu\text{g/l}$ voorkomt en in stroomafwaartse richting nauwelijks wordt aangetroffen. In het model kon een goede fit verkregen worden door een hoge afbraaksnelheid van vrij cyanide aan te nemen (halfwaarde tijd 63 dagen). Een belangrijke vraag is of er inderdaad sprake is van afbraak, of dat vrij cyanide in de bodem wordt vastgelegd als Berlijns- of Turnbull's blauw of een ander metaalcyanide mineraal. Gezien de lage pH en het hoge ijzergehalte in de kern, lijkt neerslagvorming met vrij cyanide op deze locatie waarschijnlijker.

Uit de grondwaterkarakterisatie is gebleken dat in de kern, naast vrij cyanide, thiocynaat en complex cyanide een hoge concentratie ijzer (110 mg/l) en sulfaat (2.800 mg/l) aanwezig is. In stroomafwaartse richting blijkt het sulfaat volledig verbruikt te zijn en is sulfide aanwezig. Vanuit de kern loogt een mengsel van vrij cyanide, thiocynaat, complex cyanide, ijzer en sulfaat uit. Hierbij neemt de pH toe, zodat speciatie verschuivingen optreden, maar ook biologische afbraak een kans krijgt.

Duidelijk is, dat in het gebied rondom de kern een sulfaatreducerende zone aanwezig is, waar sulfaat biologisch wordt gereduceerd tot sulfide. Het is waarschijnlijk dat zowel de vrije cyanide

als de thiocynaat hier biologisch worden afgebroken. Daarnaast lijken complexatie- en precipitatiereacties een rol te spelen bij het verwijderen van de complexe cyanide in stroomafwaartse richting dicht bij de kern. Verder stroomafwaarts lijkt complex cyanide niet of nauwelijks te retarderen.

Door Ghosh et al is een modelleringsstudie uitgevoerd naar de verspreiding van complex ijzercyanide in het grondwater van een gasfabrieksterrein in de USA [Ghosh et al., 1999]. De conclusie uit deze studie luidt dat geen sorptie van complexe ijzercyaniden optreedt. Bij de huidige modellering van de gasfabriek Oude Pekela lijkt de concentratie complex cyanide in de pluim beter worden verklaard door dicht bij de kern retardatie aan te nemen. Een verschil met de situatie zoals beschreven door Ghosh is de macrochemische samenstelling van het grondwater.

In het grondwater van de Amerikaanse locatie overheersen aërobe tot nitraatreducerende condities, zoals blijkt uit de aanwezigheid van nitraat en de lage concentraties ijzer (totaal) in het grondwater. In Oude Pekela heersen van nature sulfaatreducerende tot methanogene condities en daardoor aanzienlijk hogere concentraties tweewaardig ijzer (circa een factor 100 à 200 hogere concentratie als op de Amerikaanse site). Hierdoor zullen precipitatiereacties met ijzer (II) tot bijvoorbeeld Turnbull's blauw of andere (mangaan)ijzercyaniden in Oude Pekela makkelijker kunnen optreden, waardoor complex cyanide sterker "retardeert".

3.4.3 Resultaten modelstudies

In tabel 8 zijn de belangrijkste resultaten en conclusies voor de uitgevoerde modelleringsstudies weergegeven.

Tabel 8. Samenvatting resultaten uitgevoerde modelleringsstudies.

Locatie	Gemodelleerde componenten	Werkwijze	Meest waarschijnlijke scenario	Resultaat
Oude Pekela	Vrij cyanide, complex cyanide en thiocynaat	Constante bron vanaf 1932; kalibratie op in 2000 waargenomen concentraties, MODFLOW/MT3D	Scenario met afbraak en retardatie	De pluimen van vrij cyanide en thiocynaat zijn stabiel. Complex cyanide lijkt dichtbij de kern wel te retarderen, maar verder van de kern niet. Complex cyanide kan zich waarschijnlijk nog verder verspreiden. Actieve saneringsmaatregelen in de pluim lijken niet noodzakelijk.
Workum	Benzeen en thiocynaat	Concentratie 1998 startpunt, kalibratie op benzeen concentraties in 1999 en 2000, MODLOW/MT3D	Scenario met afbraak en retardatie	Zowel in het scenario met afbraak als zonder afbraak zal verspreiding van benzeen en thiocynaat naar de diepte optreden. Natuurlijke afbraak van benzeen op de locatie verloopt langzaam (halfwaardetijd > 5 jaar). De pluim wordt onvoldoende beheerst met de aanwezige drain. Aanvullende saneringsmaatregelen wellicht zinvol.
Terschelling	Thiocynaat en nitraat	Huidige concentratie thiocynaat en nitraat als startpunt, afbraakproces geconstateerd bij grondwaterkarakterisatie, afbraaksnelheid afgeleid uit afbraaktesten, gemodelleerd met gekoppelde afbraak van nitraat en thiocynaat MODFLOW/RT3D	Scenario met afbraak van thiocynaat gekoppeld aan nitraat instroom	De thiocynaat pluim wordt aan de stroomopwaartse kant afgebroken (grensvlak nitraat/thiocynaat). De thiocynaat pluim krimpt. Actieve saneringmaatregelen zijn niet benodigd.
Vlissingen	Benzeen	Huidige concentraties als startpunt, geohydrologie zeer complex, MODFLOW/MT3D	Scenario zonder afbraak, met retardatie	De interventiewaarde contour wordt groter; concentraties in de bron nemen langzaam af, geen stabiele pluim, benzeen verdwijnt uiteindelijk in de zee. Beheersing van de benzeenverontreiniging wenselijk.

Zoals blijkt uit tabel 8 zijn de uitkomsten van de modelleringsstudies zeer specifiek per locatie.

3.4.4 Conclusies

Omdat in Oude Pekela nog geen saneringsmaatregelen hebben plaatsgevonden en de geohydrologie goed in kaart is gebracht kon modellering van de pluimontwikkeling vanaf het tijdstip van ontstaan van de bron tot op heden worden uitgevoerd. Gebleken is dat voor de componenten vrij cyanide en thiocynaat verwijderingsprocessen een significant effect hebben op de pluimontwikkeling.

Voor de locatie Terschelling is in de grondwaterkarakterisatie en afbraaktesten aangetoond dat afbraak van thiocynaat met instromend nitraat wordt gestimuleerd. In de uitgevoerde modelstudie is de instroom van nitraat gekoppeld aan de afbraak van thiocynaat. Gebleken is dat deze afbraakprocessen een versneld krimpen van de pluim tot gevolg hebben. De RT3D module kan worden gebruikt om de gekoppelde afbraak van nitraat en thiocynaat te simuleren. De resultaten van deze modelstudie kunnen van belang zijn voor uit te voeren modelstudies op andere gasfabriekslocaties. Bovendien komt door de aangetoonde afbraak van thiocynaat met nitraat een in situ saneringsvariant met toediening van nitraat in beeld voor de aanpak van thiocynaat-pluimen.

Voor complex cyaniden lijken op de locatie Oude Pekela dicht bij de bron mechanismen actief te zijn waardoor de concentratie in de waterfase laag blijft ("retardatie") maar verder stroomafwaarts lijkt dit juist geen rol te spelen. Dicht bij de bron hebben precipitatie- en complexatiereacties een belangrijk verlagend effect op de concentratie in de waterfase. Verder van de bron verwijderd lijkt op basis van de modellering de complex cyanide zich echter ongehinderd te kunnen verspreiden (geen "retardatie").

3.5 Conclusies

In het algemeen zijn de redoxomstandigheden in de verontreinigingspluimen op gasfabrieksterreinen gereduceerd ten opzichte van de omgeving als gevolg van de afbraak van organische componenten. De zuurgraad is in de kern van de cyanideverontreiniging veelal verlaagd. In de stromingsrichting vanuit de kern worden de redoxomstandigheden minder gereduceerd en loopt de pH op. Nutriënten vormen maar zelden een beperking voor het optreden van intrinsieke biologische afbraak. Het optreden van biologische afbraak van organische verbindingen lijkt daarmee in de pluim mogelijk te zijn en in een aantal gevallen ook op te treden.

Van BTEXN is bekend dat biologische afbraak onder anaërobe condities mogelijk is, alhoewel op de onderzochte gasfabrieksterreinen dit niet duidelijk is waargenomen. Een voorwaarde hiervoor is de aanwezigheid van voldoende elektronacceptor. Van de zwaardere PAK's is bekend dat biologische afbraak minder eenvoudig gaat, echter deze zijn in veel mindere mate in het grondwater aangetroffen.

Voor complex cyaniden lijken dicht bij de **bron** mechanismen actief te zijn, waardoor de concentratie in de waterfase laag blijft ("retardatie"). Een belangrijke oorzaak is de lage pH, waardoor complex cyanide slecht oplost. Complex cyanide is in de **pluimzone** in evenwicht met een geadsorbeerde of geprecipiteerde hoeveelheid ijzercyaniden (of andere metaalcyaniden), waardoor naleveringseffecten nauwelijks optreden. Door de instroom van nitraat of sulfaat zal de redoxpotentiaal gaan stijgen en kan de ijzercyanide van ferrihexacyanide worden omgezet in ferrihexacyanide. Hierdoor kan de mobiliteit van ijzercyaniden toenemen met versnelde uitloging tot gevolg. Bij een toenemende pH lijkt retardatie geen rol meer te spelen. Samengevat betekent dit dat dicht bij de bron precipitatie- en complexatiereacties een belangrijk verlagend effect hebben op de concentratie in de waterfase. Verder van de bron verwijderd lijkt de complex cyanide zich echter ongehinderd te kunnen verspreiden.

Afbraak van vrij cyanide en thiocynaat treedt op. De afbraak van thiocynaat gaat het snelst in de aanwezigheid van nitraat. Als algemene conclusie kan worden gesteld dat de aanpak van thiocynaatpluimen dichterbij is gekomen; een in situ saneringsvariant waarbij nitraat of koolstofbron toegediend wordt kan voor gasfabriekslocaties een kansrijke variant zijn. Verder blijkt uit het geval Terschelling dat een bronaanpak gericht op het verwijderen van Berlijns/turnbullsblauw en oliecomponenten een grote bijdrage levert aan het bereiken van een risicoloze situatie. Voor de componenten thiocynaat en BTEXN die in het grondwater achterblijven kan met name in situaties waarin minder gereduceerd water de locatie binnenstroomt, natuurlijke afbraak zorgen voor sanering van de restconcentraties in het grondwater zodanig dat een stabiele eindsituatie wordt bereikt.

3.6 Evaluatie van de onderzoeksmethodiek

Grondwaterkarakterisatie

Ondanks de complexiteit van de verontreiniging is de grondwaterkarakterisatie een essentieel onderdeel van een onderzoek naar de mogelijkheden van biologische in situ technieken op gasfabrieksterreinen. Vanwege de diversiteit van verontreinigingen is een karakterisering van het afbraakpotentieel op gasfabrieksterreinen ingewikkeld. Met name het gedrag van cyaniden en het effect daarvan op bijvoorbeeld de redoxomstandigheden zijn onduidelijk. Ook zijn de afbraakroutes van cyaniden niet eenduidig bekend, waardoor niet op intermediaire afbraakproducten kan worden geanalyseerd.

Afbraaktesten

Het is niet eenvoudig gebleken de mogelijkheden voor natuurlijke en gestimuleerde afbraak van grondwaterverontreiniging op gasfabrieksterreinen te onderzoeken in afbraaktesten op laboratoriumschaal.

Met name voor cyanide-verbindingen zijn de processen moeilijk te doorgronden. Omdat de precieze afbraakroutes niet bekend zijn, is het niet mogelijk te screenen op intermediaire afbraakproducten en kan afbraak alleen worden vastgesteld bij dalende gehalten gecorrigeerd met de resultaten uit een steriele controlebatch. Hiertoe is de referentiebatch chemisch gesteriliseerd door toevoeging van kwikchloride (HgCl_2) om de biologische processen stil te leggen. De dosering van kwik heeft effect op de speciatie van cyaniden. Ook heeft de sterilisatieprocedure onvoldoende effect gehad waardoor de abiotische referentietest niet steriel is geweest.

Complexe cyaniden worden onder de in de bodem heersende condities in het algemeen beschouwd als zeer stabiel. Onder invloed van licht kan echter een zeer snelle, abiotische ontleding van complexe cyaniden plaatsvinden, waarbij vrije cyaniden gevormd worden (halfwaardetijd uren tot dagen). Om de invloed van licht uit te sluiten moeten de afbraaktesten in het donker worden uitgevoerd. Om afbraakprocessen goed te kunnen volgen moet bij de uitvoering gebruik gemaakt worden van monsters met voldoende hoge concentraties aan verontreiniging.

Modellering

Met MODFLOW en MT3D/RT3D kunnen verwijderingsprocessen als retardatie en biologische afbraak van cyaniden worden gemodelleerd. Voor cyaniden is een conceptueel model gemaakt waarin de relatie tussen de verschillende processen (fysisch/chemisch en biologisch) een plaats heeft. Aan de hand van de modellering kunnen de belangrijkste pluimbepalende processen worden geïdentificeerd. De exacte mechanismen van verwijdering zijn niet altijd duidelijk. Vrij cyanide en thiocynaat kunnen biologisch worden afgebroken en zijn met eerste orde-afbraak (MT3D of RT3D) goed te modelleren. Ook is modellering van thiocynaatafbraak gekoppeld aan nitraat mogelijk met RT3D. Moeilijker is het om het stofgedrag van complexe cyaniden te modelleren, omdat ze niet retarderen zoals bijvoorbeeld organische verontreinigingen, maar in de bron

en overgangszone retarderen door oplossen en neerslaan. Wel kan met modellering duidelijk gemaakt worden of verdere verspreiding van de complexe cyaniden verwacht kan worden en kan aannemelijk worden gemaakt dat de waterfaseconcentraties verlaagd worden als gevolg van het specifieke stofgedrag.

TOEPASSING BIOLOGISCHE IN SITU TECHNIEKEN

4.1 Het beleidsmatige kader

Verontreinigde gasfabriekslocaties vormen steeds vaker een knelpunt in ruimtelijke ontwikkelingen. De aanpak van gasfabrieksterreinen stagneert door de omvang van de problematiek en de daarmee gepaard gaande hoge kosten. Vanwege de belemmering van de ruimtelijke ordening wordt de noodzaak om gasfabrieksterreinen te saneren echter steeds groter. Om die reden zijn verschillende initiatieven ontwikkeld om te komen tot een programmatische aanpak, onder andere omdat daarmee de problematiek in een ander perspectief kan worden geplaatst waardoor vanuit de markt mogelijk ingespeeld wordt op de kansen die de terreinen bieden. Voorbeelden van programmatische aanpakken zijn:

- Convenanten met energiebedrijven;
- Herontwikkeling gasfabrieksterreinen Noord Nederland, een samenwerkingsverband tussen de vier noordelijke provincies.

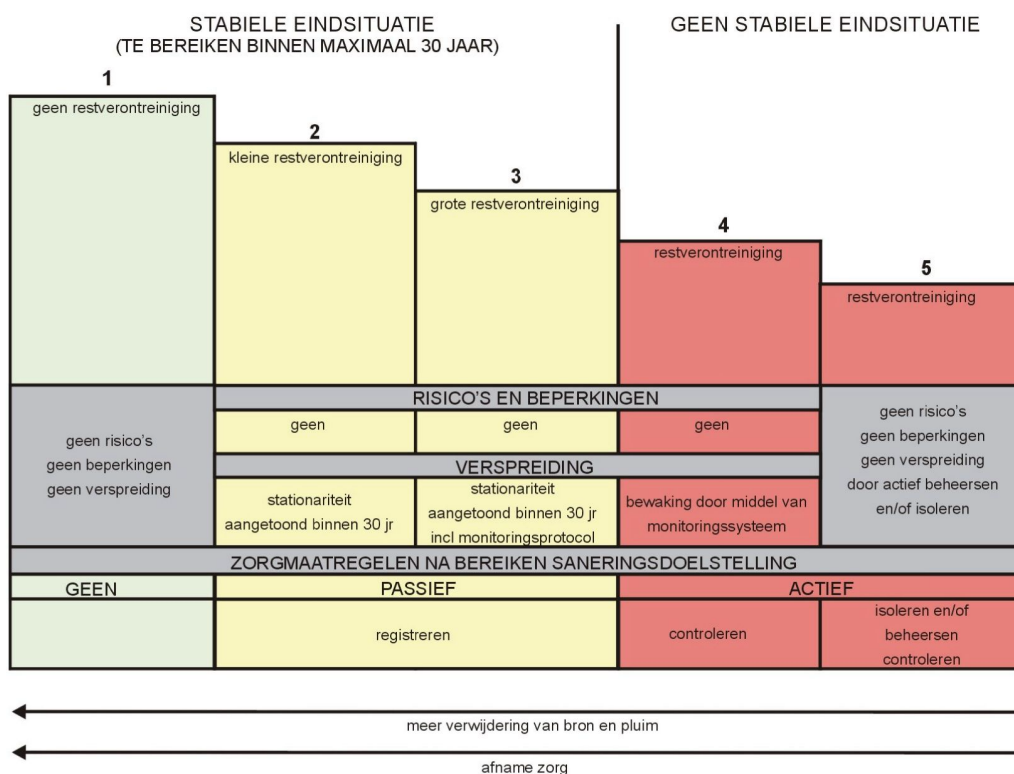


Fig. 12. De saneringsladder.

Een andere ontwikkeling die als doel heeft gehad de bodemsaneringsoperatie in Nederland te versnellen is Bever (Beleidsvernieuwing Bodemsanering). Voor de mobiele verontreiniging in het grondwater heeft de beleidsvernieuwing geleid tot een nieuw afwegingsproces voor de saneringsdoelstelling, waarbij multifunctioneel (MF) saneren of isoleren, beheersen en controleren (IBC) is vervangen door een meer glijdende schaal tussen MF en IBC op de saneringsladder (figuur 12).

De saneringsladder bestaat uit twee groepen van treden, te weten de treden 1, 2 en 3 waarbij een stabiele eindsituatie is bereikt en de treden 4 en 5 waarbij er geen stabiele eindsituatie is bereikt. De stabiele eindsituatie vormt de saneringsdoelstelling indien aannemelijk is dat een multifunctionele aanpak om financiële of technische redenen niet haalbaar is. Een stabiele eindsituatie is een situatie waarin de eindconcentratie zich heeft gestabiliseerd en waarbij zonder actieve zorgmaatregelen:

- a. geen verdere verspreiding optreedt (stationaire situatie);
- b. geen risico's ontstaan (humaan of ecologisch);
- c. geen kwetsbare objecten worden bedreigd;
- d. geen verstoring van de stabiele eindsituatie optreedt door voorzienbare ontwikkelingen [Kroes et al., 2002].

Gezien de omvang van de verontreiniging kan er vanuit worden gegaan dat voor een aanzienlijk deel van de Nederlandse gasfabrieksterreinen een multifunctionele sanering niet kosteneffectief is. Voor deze gevallen is de saneringsdoelstelling een stabiele eindsituatie en moet aan de bovengenoemde vier punten worden voldaan. Bij het vaststellen van een stabiele eindsituatie is het optreden van verspreiding een belangrijk criterium. Het niet optreden van verspreiding is in vrijwel alle gevallen alleen mogelijk indien ten aanzien van de mobiele verontreiniging verwijderingsprocessen optreden, zoals biologische afbraak of chemische omzetting en adsorptie. Dit betekent dat de (biologische) in situ technieken een essentieel onderdeel van de aanpak van de mobiele verontreiniging op gasfabrieksterreinen zijn.

4.2 Risico's van gasfabrieksverontreiniging in het grondwater

Complex gebonden cyanide is de slechtst afbrekende verontreinigingscomponent in het grondwater van gasfabrieken. De overige cyaniden en de organische componenten zijn alle in meer of mindere mate afbreekbaar. Als er geen decompositie plaatsvindt tot vrij cyanide kan complex gebonden cyanide zich daarom over grote afstand verspreiden. De maximale concentraties in de pluim zijn in de praktijk echter laag en geven waarschijnlijk geen aanleiding tot kritische blootstelling bij de mens [Lijzen et al., 2002]. Natuurlijke achtergrondwaarden van complexe cyaniden komen voor tot 10-20 µg/l [Lijzen et al., 2002]. Enige verspreiding van complex cyanide lijkt niet problematisch.

SUS

Bij de tijdstipbepaling voor saneringsgevallen wordt door het bevoegde gezag gebruik gemaakt van de saneringsurgentiesystematiek (SUS). Voor mobiele grondwaterverontreinigingen zijn met name de verspreidingsrisico's bepalend voor de urgentie. Hierbij wordt de toename van het verontreinigde bodemvolume berekend door het doorstroomde oppervlak van de pluim te vermenigvuldigen met de stroomsnelheid van het grondwater en te delen door de retardatiefactor. De geautomatiseerde versie van SUS (Van Hall instituut, Leeuwarden) hanteert voor alle cyanidevormen voor de berekening van de retardatiefactor een vaste distributiecöëfficiënt (Kd-waarde) van 0,1. Dit geeft bij gangbare bodemkenmerken een retardatie tussen ongeveer 1,2 en 2. In de grondwaterkarakterisaties en in de modellering is duidelijk geworden dat het transport van complex gebonden cyaniden bepaald wordt door complexatie- en precipitatiereacties en daarmee afhankelijk is van de omstandigheden in de bodem, welke kunnen variëren. Conclusie hieruit is dat als verspreidingsrisico's van complex gebonden cyaniden ingeschat worden met behulp van SUS dit waarschijnlijk leidt tot een verkeerde inschatting van de verspreidingsrisico's en daarmee tot een onjuiste urgentie. In de bronzone is de "retardatie" veel hoger en worden de verspreidingsrisico's overschat. In de pluim is de "retardatie" lager waardoor de toename van het volume wordt onderschat. Voor gevallen waarbij de verspreiding van complex cyanide maatgevend is voor de urgentiebepaling, dient hiermee rekening te worden gehouden.

4.3 Mogelijke aanpak van gasfabrieksterreinen

Bij het vaststellen van de mogelijkheden van biologische in situ technieken voor grondwatersanereringen worden in eerste instantie de mogelijkheden van natuurlijke (niet gestimuleerde) biologische afbraak onderzocht. Als dit onvoldoende blijkt wordt bepaald of de biologische afbraak mogelijk gestimuleerd kan worden door toediening van bijvoorbeeld een elektronacceptor.

Een praktisch uitgangspunt voor een in situ saneringsaanpak is in eerste instantie de van nature overheersende conditie in de bodem. In het grondwater in Nederland overheersen anaërobe condities. De specifieke redoxcondities verschillen per locatie en variëren van nitraatreducerende condities, ijzerreducerende condities en sulfaatreducerende condities tot methanogene condities. Slechts in zeer goed doorlatende bodems kunnen in het grondwater aërobe redoxcondities voorkomen (zuurstof als elektronacceptor) en kunnen aërobe afbraakprocessen optreden. Van aromatische koolwaterstoffen is bekend dat deze zowel onder aërobe als anaërobe condities biologisch afgebroken kunnen worden. Ook vrij cyanide en thiocynaat zijn onder de juiste redoxomstandigheden anaëroob afbreekbaar. De afbreekbaarheid van complexe cyaniden onder anaërobe omstandigheden is gering en is afhankelijk van de verschijningsvorm (als ijzercomplex of als complex met andere metalen).

Complex cyanide

Bij de aanpak van verontreiniging met complex gebonden cyaniden moet rekening worden gehouden met een zeer beperkte afbreekbaarheid en een lage verspreidingssnelheid in een zuur milieu (in de bronzone wordt vaak een lage pH gemeten) en bij sterk gereduceerde omstandigheden. Zijn de zuurgraad en de redox van een meer gematigd niveau, dan treedt ongehinderde verspreiding van complex cyanide op.

In zure sterk gereduceerde bodemtypen treedt derhalve minder verspreiding van complexe cyaniden op dan in matig gereduceerde bodems met een neutrale pH. Door neerslag van opgelost complex cyanide kunnen ook buiten de oorspronkelijke bron nieuwe (secundaire) bronnen ontstaan zijn welke gedurende zeer lange tijd kunnen naleveren aan het grondwater. Omdat het oplossen een traag proces is blijven de concentraties in het grondwater relatief laag. Mogelijk bevinden de gehalten zich op het niveau van de achtergrondswaarde. Daar staat tegenover dat de verspreiding in principe zeer lang blijft doorgaan. Een volledig stationaire pluim zal niet optreden, omdat de afname van gehalten hoofdzakelijk door verdunning plaatsvindt. Wel zijn de gehalten in de pluimen zodanig laag dat de risico's bij eventuele blootstelling beperkt zijn. Een effectieve aanpak is derhalve gebaat bij een actieve verwijdering van het Berlijns Blauw, bijvoorbeeld door ontgraving van de kern (zie figuur 13). Doordat nalevering uit Berlijns blauw (of een andere ijzercyanideverbinding) langzaam gaat is behandeling van de verontreiniging in het grondwater middels pump & treat geen kosteneffectieve techniek.

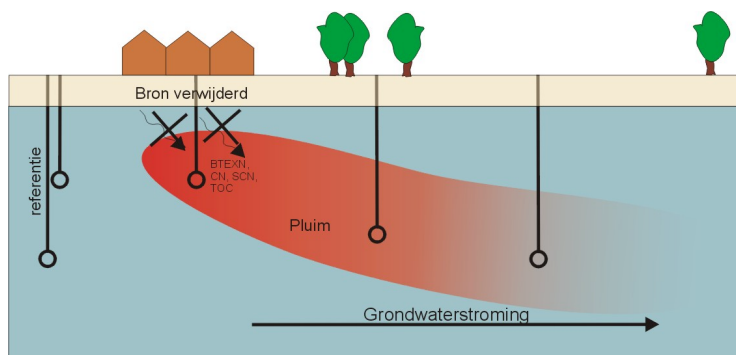


Fig. 13. Bronverwijdering.

Vrij cyanide

De aanpak van vrij cyanide zal in vrijwel alle gevallen gezamenlijk worden aangepakt met de aanpak van complex gebonden cyanide. Vrij cyanide is op geen van de onderzochte locaties als enige cyanideverbinding aangetroffen, in alle gevallen is ook complex gebonden cyanide aanwezig. De hoeveelheid vrij cyanide ten opzichte van complex cyanide bedraagt zelden meer dan 10%. Alleen bij een zeer lage pH is een fractie van 70% gemeten. Buiten de bronzone wordt in het grondwater vrij cyanide nauwelijks meer gemeten. Indien de bron van het complex gebonden cyanide (Berlijns Blauw) wordt verwijderd zal hiermee een groot deel van het vrije cyanide eveneens verwijderd zijn. Het resterende vrije cyanide in het grondwater zal, gezien de huidige verspreidingspatronen, of afgebroken worden of chemisch gebonden worden.

Thiocyanaat

Sanering van met thiocyanaat verontreinigd grondwater kan op verschillende manieren. Op verschillende locaties treedt van nature biologische afbraak van thiocyanaat op onder verschillende redoxcondities. Afbraaksnelheden moeten per locatie worden bepaald. Door toevoeging van nitraat wordt het afbraakproces van thiocyanaat gestimuleerd. Ook door toediening van koolstofbron kan de afbraak van thiocyanaat worden gestimuleerd. Indien in de pluim naast thiocyanaat ook aromaten aanwezig zijn is toediening van koolstofbron geen geschikte techniek. Een aanpak van thiocyanaatverontreiniging in het grondwater middels (gestimuleerde) anaërobe biologische afbraak is hiermee een reële optie.

BTEXN

De anaërobe biologische afbraak van BTEXN is, afhankelijk van de redoxomstandigheden, in meer of mindere mate mogelijk. In een sterk gereduceerde bodem verloopt de afbraak veelal minder snel dan in een matig gereduceerde bodem. Uit de modellering van het gasfabrieksterrein van Workum is gebleken dat in de situatie, waarbij een naleverende restverontreiniging aanwezig is en waar biologische afbraak onder methanogene omstandigheden een traag proces is, de pluim niet stabiel wordt binnen 30 jaar. Stimuleren van de biologische afbraak met nitraat of sulfaat is in dit geval een mogelijkheid. Ook kan overwogen worden de nalevering weg te nemen door de restverontreiniging alsnog te verwijderen bijvoorbeeld middels ontgraving. In beide gevallen is het realistisch te veronderstellen dat een stabiele eindsituatie zich binnen 30 jaar zal voordoen. Combinaties zijn vanzelfsprekend ook mogelijk. Bij de aanpak van dergelijke pluimen zal een afweging gemaakt worden tussen varianten op basis van kosteneffectiviteit en milieurendement. Een variant waarbij gesaneerd wordt middels anaërobe biologische afbraak, is in een dergelijke afweging een kansrijke variant.

Samengevat

Mogelijke aanpakken voor de onderzochte locaties zijn weergegeven in tabel 9 en figuur 14.

Tabel 9. Kansrijke in situ saneringsaanpakken.

Locatie	Bron	Aanpak bron	Aanpak pluim			
			BTEXN	vrij cyanide	complex cyanide	thiocyanaat
Oude Pekela	Ja, intact	Bronverwijdering	n.v.t.	Monitoren van NA	Monitoren	Monitoren van NA
Workum	Restverontreiniging	Verwijdering restverontreiniging/intensivering beheersing	Gestimuleerde afbraak middels sulfaat/nitraat injectie	Monitoren van NA	Monitoren	Gestimuleerde afbraak middels nitraat injectie
Terschelling	Nee	Heeft plaatsgevonden	Extensief monitoren van NA	Extensief Monitoren van NA	Extensief Monitoren	Extensief monitoren van NA
Vlissingen	Grote restverontreiniging	Verwijdering restverontreiniging	Gestimuleerde afbraak?	Monitoren van NA	Monitoren	Gestimuleerde afbraak?

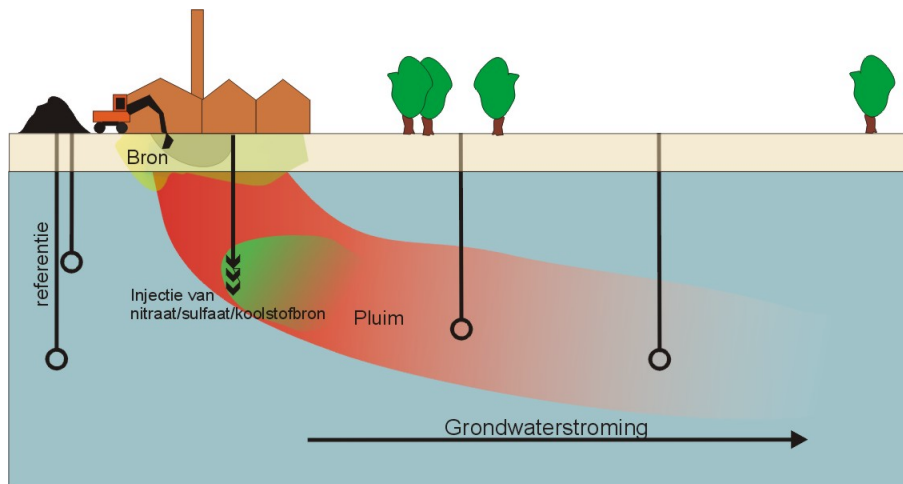


Fig. 14. Mogelijke aanpak gasfabrieksterreinen.

Een biologische in situ sanering voor mobiele grondwaterverontreinigingen op gasfabrieksterreinen is in het algemeen haalbaar, waarbij de aanpak bepaald wordt door het soort verontreiniging, de plaatselijke specifieke omstandigheden in het grondwater en de aanwezigheid van verontreinigingsbronnen. Vanuit milieuhygiënisch oogpunt is het vrijwel altijd zinvol kernen van verontreiniging te verwijderen.

CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

5.1 Conclusies

In dit project zijn vijf verschillende gasfabrieksterreinen onderzocht. Elke locatie heeft specifieke resultaten en conclusies opgeleverd, die zijn samengevat in tabel 10. Hieruit zijn de volgende meer generieke conclusies getrokken:

- Biologische in situ technieken (natuurlijke en gestimuleerde afbraak) zijn toepasbaar voor de sanering van mobiele grondwaterverontreiniging (vrij cyanide, thiocynaat, BTEX, fenol, nftaleen) op gasfabrieksterreinen. In eerste instantie dient te worden gefocust op de natuurlijke afbraakprocessen. Als deze onvoldoende zijn voor het bereiken van een acceptabele eindsituatie moet een gestimuleerde in situ variant worden overwogen. Toepassing is afhankelijk van de locatie specifieke omstandigheden.
- Voor het bereiken van een acceptabele (stabiele) eindsituatie is het in veel gevallen noodzakelijk (een deel van) de oorspronkelijke verontreinigingsbronnen te verwijderen.
- Gezien de omvang van de verontreinigingen kan er vanuit worden gegaan dat voor een aanzienlijk deel van de Nederlandse gasfabrieksterreinen een multifunctionele sanering niet kosteneffectief is. Voor deze gevallen is de saneringsdoelstelling een stabiele eindsituatie. Bij het vaststellen van een stabiele eindsituatie is het optreden van verspreiding een belangrijk criterium. Het niet optreden van verspreiding is in vrijwel alle gevallen alleen mogelijk indien ten aanzien van de mobiele verontreiniging verwijderingsprocessen optreden, zoals biologische afbraak of chemische omzetting en adsorptie. Dit betekent dat de (biologische) in situ technieken een essentieel onderdeel van de aanpak van de mobiele verontreiniging op gasfabrieksterreinen zijn.
- Afbraak van vrij cyanide en thiocynaat, waarover tot dusver weinig bekend was, is mogelijk onder anaërobe omstandigheden in het grondwater. Dit blijkt onder meer uit verspreidingssnelheid van deze componenten in het grondwater ten opzichte van de stromingssnelheid van het grondwater.
- Met behulp van nitraat- of koolstofdosering kan de afbraak van thiocynaat in de bodem worden gestimuleerd.
- Onder normale omstandigheden in de bodem breekt complex cyanide slecht af en verspreidt het zich goed. De gemeten gehalten in de pluimen zijn echter relatief gering. Bij humane blootstelling hoeven hierbij geen kritische risico's verwacht te worden. Vanwege de zeer langdurige nalevering vanuit bronnen van complex gebonden cyanide (Berlijns Blauw/ of een andere metaalcyanideverbinding) kan verwijdering (bijvoorbeeld door ontgraving) een grote bijdrage leveren aan het bereiken van een acceptabele eindsituatie.
- Van BTEX is bekend dat biologische afbraak onder anaërobe omstandigheden in het grondwater mogelijk is. In een sterk gereduceerde bodem verloopt de afbraak veelal minder snel dan in een matig gereduceerde bodem. Op de onderzochte gasfabrieksterreinen is volledige afbraak van BTEX niet overtuigend waargenomen.

- Van naftaleen is bekend dat biologische afbraak onder zuurstofloze condities mogelijk is. Op één gasfabriek is afbraak van naftaleen onder met nitraat gestimuleerde condities waargenomen.

De gevolgde onderzoeksmethodiek (grondwaterkarakterisatie, afbraaktesten, modellering) is goed toepasbaar bij de bepaling van de locatiespecifieke toepassingsmogelijkheden van in situ technieken op gasfabrieksterreinen en kan als basis dienen voor een saneringsonderzoek of een saneringsplan. Ondanks de complexiteit van de verontreiniging is de grondwaterkarakterisatie een essentieel onderdeel van een onderzoek naar de mogelijkheden van biologische in situ technieken op gasfabrieksterreinen. De uitvoering van de anaërobe afbraaktesten bij het onderzoek naar biologische afbraak op gasfabrieksterreinen is met name zinvol wanneer de verontreiniging hoofdzakelijk uit vrij cyanide, thiocynaat of BTEXN bestaat. Indien de verontreiniging uitsluitend uit complex cyanide bestaat zijn de testen niet zinvol. Aan de hand van de modellering kunnen de belangrijkste pluimbepalende processen worden geïdentificeerd en kan een inschatting van de te verwachten eindsituatie worden gegeven.

Tabel 10. Samenvatting resultaten.

Locatie	Bodemtype	Bepalende verontreiniging	Redoxcondities in referentie/pluim	Conclusie grondwaterkarakterisatie	Conclusie afbraaktesten	Conclusie modellering	Aanpak bron / pluim
Oude Pekela	Slibhoudend fijn zand, klei/veen lagen	CN-complex, CN-vrij, SCN,	Sulfaatreducerend / methanogeen	Aanwijzingen voor afbraak van vrij-cyanide, thiocyaanaat, BTEX	Geen significante verwijdering van cyaniden waargenomen in de afbraaktesten.	De pluimen van vrij cyanide en thiocyaanaat zijn stabiel. Complex cyanide lijkt dichtbij de kern wel te retarderen, maar verder van de kern niet. Complex cyanide kan zich waarschijnlijk nog verder verspreiden. Actieve saneringsmaatregelen in de pluim lijken niet noodzakelijk.	Bronverwijdering / monitoring natural attenuation
Workum	Leemig zand, klei/veen lagen	BTEX, SCN	Sulfaatreducerend / methanogeen	Aanwijzingen voor afbraak van TEX, thiocyaanaat	In de biotische afbraaktesten treedt een daling van de BTEXconcentraties op vergelijkbaar met de abiotische test. Mogelijk is biologische afbraak van deze fracties opgetreden. Thiocyaanaat in de koolstofbatch neemt versneld af t.o.v. de overige testten.	Zowel in het scenario met afbraak als zonder afbraak zal verspreiding van benzeen en thiocyaanaat naar de diepte optreden. Natuurlijke afbraak van benzeen op de locatie verloopt langzaam (halfwaardetijd > 5 jaar). De pluim wordt onvoldoende beheerst met de aanwezige drain. Aanvullende saneringsmaatregelen wellicht zinvol.	Verwijdering restverontreiniging of intensivering beheersing / Gestimuleerde afbraak middels nitraatinjectie
Terschelling	Zand, kleilaag	SCN, CN-complex	Aëroob tot sulfaatreducerend / sulfaatreducerend tot methanogeen	Aanwijzingen voor afbraak van thiocyaanaat, organische componenten	Biologische afbraak van BTEXN-componenten is niet aangetoond. Er treedt afbraak van thiocyaanaat op.	De thiocyaanaatpluim wordt aan de stroomopwaartse kant afgebroken (grensvlak nitraat/thiocyaanaat). De thiocyaanaatpluim krimpt. Actieve saneringsmaatregelen zijn niet benodigd.	Bron is reeds verwijderd / Extensief monitoren van NA
Viissingen	Slibhoudend zand, klei lagen	BTEX, SCN	Nitraatreducerend tot sulfaatreducerend / sulfaatreducerend tot methanogeen	Aanwijzingen voor afbraak van organische componenten	Er is niet vastgesteld dat biologische afbraak is opgetreden. Wel heeft de toevoeging van nitraat een gunstige werking op de verwijdering van thiocyaanaat.	De interventiewaarde contour wordt groter, concentraties in de bron nemen langzaam af, geen stabiele pluim, benzeen verdwijnt uiteindelijk in de zee. Beheersing van de benzeenverontreiniging wenselijk.	Verwijdering restverontreiniging / Gestimuleerde afbraak?
Oostburg*	Fijn zand, klei/veen lagen		Aëroob / nitraatreducerend	Aanwijzingen voor afbraak van organische componenten	Zowel in de biotische test als in de abiotische referentietest is geen significante afbraak opgetreden van de cyanide.		

5.2 Aanbevelingen

Gezien de positieve verwachtingen ten aanzien van in situ technieken voor de sanering van met name thiocyanaatpluimen is het zinvol de resultaten van het onderzoek te toetsen in een praktijkproef, waarbij op een gasfabrieksterrein met een thiocyanaatverontreiniging nitraat of koolstof aan de bodem wordt toegevoegd en vervolgens de afbraakprocessen worden gemonitord.

Uit het SKB-project "Karakterisering van bronnen van bodemverontreiniging op voormalige gasfabrieksterreinen" is naar voren gekomen dat naast de voor gasfabrieksterreinen kenmerkende verontreinigingen als BTEXN, (alkyl)fenolen en cyaniden tevens heterocyclische verbindingen die N, S of O bevatten (NSO) voorkomen als verontreiniging. Mogelijk vormen deze componenten een substantieel deel van de verontreiniging. Over de risico's ervan is onvoldoende bekend, wel is de verwachting dat door biologische afbraak de verspreiding beperkt zal zijn. Aanbevolen wordt het gedrag van NSO-verbindingen nader te onderzoeken, waarbij met name de biologische afbraak wordt gekwantificeerd.

In het algemeen kan worden gesteld dat voor mobiele grondwater verontreiniging op gasfabrieksterreinen een aanpak op basis van biologische in situ sanering als kansrijke variant in het afwegingsproces kan worden meegenomen. Deze variant dient goed onderbouwd te worden.

LITERATUUR

Ir.J.P.A. Lijzen, Dr.ir.H.W.Köster, Risicobeoordeling van cyaniden in de bodem. Publicatie in BODEM, nummer 2 april 2002.

CUR/NOBIS, 1999. Definitiestudie Biotechnologische sanering voormalige gasfabrieksterreinen. CUR/NOBIS-rapport 96-2-04, Gouda, juni 1999.

CUR/NOBIS, 1997 Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107. CUR/NOBIS-rapport 95-1-43, Gouda, april 1997.

Ghosh, R.S. et al, 1999, Subsurface fate and transport of cyanide at a manufactured-gas plant site, Water Environment Research, September/Okttober 1999.

Ghosh, R.S. et al, 1999, Equilibrium precipitation and dissolution of iron cyanide solids in water, Environmental engineering science, vol. 16, nr.4.

Ghosh, R.S. et al, 1999, In situ treatment of cyanide-contaminated groundwater by iron cyanide precipitation, Water environment research, Vol. 71 nr.6.

Meeussen, J.C.L. 1992, Chemical Speciation and behavior of cyanide in contaminated soils, Proefschrift LU Wageningen.

Meeussen, J.C.L., Keizer, M.G., Riemsdijk W.H., de Haan, A.M. 1994, Solubility of cyanide in contaminated soils, J.Environmental Qual. Vol. 23 nr. 4, 785-792.

Fallon, R.D. et al, 1991 Anaerobic biodegradation of cyanide under methanogenic conditions, Environ Microbiol. Jun:57 (6): 1656-62.

Kroes, R. en anderen, 2001, Afwegingsproces voor de aanpak van mobiele verontreiniging in de ondergrond, Stubo rapport juli 2001.

BIJLAGE A

ACHTERGRONDEN

A1 Gasfabrieken

Vanaf de negentiende eeuw tot halverwege de twintigste eeuw is in Nederland in gasfabrieken gas geproduceerd uit steenkool. Dit kolengas bevatte ongewenste stoffen als teer, ammoniak, blauwzuurgas en zwavelverbindingen. Om deze stoffen uit het gas te krijgen werd het onder andere door ijzeraarde geleid, waardoor een restproduct werd verkregen dat hoge concentraties ijzercyaniden bevatte (hoofdzakelijk Berlijns Blauw). Dit materiaal werd onder andere op het terrein gestort, verkocht en als ophoogmateriaal toegepast. Ook is teer als reststof geproduceerd en in stortgaten op het gasfabrieksterrein terechtgekomen. De putten met het oorspronkelijke afvalmateriaal worden beschouwd als de verontreinigingsbronnen op het gasfabrieksterrein die zijn onderzocht in het SKB-project SV-318 "Karakterisering van bronnen van bodemverontreiniging op voormalige gasfabrieksterreinen" onder penvoerderschap van TTE. Door uitlozing vanuit de stortgaten en de terreinophogingen is het grondwater verontreinigd geraakt en zijn omvangrijke verontreinigingspluimen ontstaan.

Verontreinigde gasfabrieksterreinen kunnen een grote verscheidenheid aan verontreinigingscomponenten bevatten. In de uitgebreide definitiestudie die in opdracht van NOBIS is uitgevoerd [Definitiestudie Biotechnologische sanering voormalige gasfabrieksterreinen. CUR/NOBIS rapport 96-2-04, 1999] is de in de literatuur beschikbare informatie ten aanzien van het type en voorkomen van verontreinigingen, alsmede de biologische en chemisch/fysische afbreekbaarheid van deze componenten, uitvoerig beschreven. In de definitiestudie is met name de grondverontreiniging van gasfabrieksterreinen onderzocht.

Op basis van de verschijningsvorm van de verontreiniging is in de definitiestudie de volgende indeling gemaakt:

- Vaste verontreiniging in de grond (tot diepte 3 m-mv) (immobiel). Deze verontreiniging betreft met name PAK en cyanide.
- In de drijfslag aanwezige verontreiniging (zowel mobiel als immobiel). Deze verontreiniging betreft met name BTEX en/of PAK. De drijfslag vertoont op zich een weinig mobiel karakter, maar vormt de bron voor de verspreiding van de mobiele verontreiniging.
- Mobiele grondwatergerelateerde verontreiniging. Verspreiding van mobiele (goed wateroplosbare) verontreiniging met het grondwater kan in principe optreden tot op grote afstand van de kern. Het betreft de volgende mobiele verontreinigingen:
 - mono-aromatische koolwaterstoffen (BTEX)
 - polyaromatische koolwaterstoffen, met name naftaleen;
 - cyaniden;
 - fenolen;
 - heterocyclische NSO-verbindingen;

Afhankelijk van onder andere de grondwaterstromingssnelheid, de retardatie van de verontreiniging en het (wel of niet) optreden van biologische afbraak, kan meer of minder verspreiding van de verschillende componenten plaats vinden.

A2 Biologische afbraakprocessen

Door biologische afbraakprocessen van natuurlijk aanwezige organische verbindingen of organische verontreinigingen in de bodem ontstaan meetbare veranderingen in de grondwatersamenstelling. Deze veranderingen in de grondwatersamenstelling kunnen worden gebruikt om in te schatten in hoeverre biologische afbraak van verontreiniging optreedt of mogelijk is.

Elektronacceptoren

Bij aërobe afbraak van organische verbindingen dient zuurstof als elektronacceptor (aërobe ademhaling). Dit heeft tot gevolg dat de zuurstofconcentratie in het grondwater zal dalen. Wanneer geen zuurstof meer aanwezig is ontstaan anaërobe (zuurstofloze) omstandigheden. Onder anaërobe condities kunnen nitraat, ijzer, sulfaat of koolstofdioxide als elektronacceptor dienen.

Als eerste zal nitraat, indien aanwezig, worden gereduceerd (nitraatademhaling) tot ammonium of uiteindelijk stikstofgas (denitrificatie). Zodra alle oorspronkelijk aanwezige nitraat is gereduceerd zal worden overgegaan op ijzerreductie (ijzerademhaling). Hierbij worden in de bodem en het grondwater aanwezige ijzer(III)verbindingen gereduceerd tot ijzer(II). Indien er geen nitraat of ijzer(III) beschikbaar is of wanneer deze volledig is opgebruikt, wordt overgegaan op sulfaatreductie (sulfaatademhaling), waarbij sulfaat wordt gereduceerd tot sulfide.

Tijdens zowel aërobe, nitraat-, ijzer(III)- en sulfaatreducerende condities zal de alkaliniteit (= maat voor het pH bufferend vermogen) van het grondwater toenemen als gevolg van de productie van koolstofdioxide bij de afbraak van organische componenten. Zodra de elektronacceptoren zuurstof, nitraat, ijzer(III) en sulfaat volledig zijn gereduceerd kan het gevormde koolstofdioxide dienst doen als elektronacceptor.

Tijdens deze methanogene condities wordt koolstofdioxide gereduceerd tot methaan.

Redoxpotentiaal

De redoxpotentiaal is een maat voor de gereduceerdheid van het grondwater en is daarmee een indicator voor welke elektronacceptor wordt gebruikt bij de biologische afbraak van de organische verontreiniging.

A3 Biologische afbraak van mono-aromatische koolwaterstoffen

BTEX (benzeen, toluen, ethylbenzeen en xyleen) kunnen door micro-organismen worden afgebroken onder aërobe en anaërobe omstandigheden. In Nederland is het grondwater van nature vaak anaëroob, met name wanneer in het bodempakket een hoge concentratie afbreekbaar materiaal (verontreiniging) aanwezig is.

BTEX kan onder aërobe omstandigheden door micro-organismen gebruikt worden als substraat. BTEX dient als elektronendonor. De elektronen die vrijkomen bij de afbraak worden overgedragen op zuurstof, dat als elektronenacceptor dient. Onder aërobe omstandigheden wordt BTEX in een aantal stappen gemineraliseerd tot uiteindelijk koolstofdioxide.

Ook onder anaërobe omstandigheden kunnen BTEX-componenten in principe worden afgebroken, waarbij BTEX dient als elektronendonor. De elektronen die vrijkomen worden, afhankelijk van de aanwezige elektronenacceptor, overgedragen op nitraat (denitrificatie), ijzer (III) (ijzerreductie), sulfaat (sulfaatreductie) of CO₂ (methanogenese). Bij de anaërobe afbraak van BTEX ontstaan in eerste instantie verschillende vormen van fenolen. Zo wordt uit benzeen fenol gevormd, uit toluen methylfenolen en uit ethylbenzeen ontstaan ethylfenolen. Uit xyleen ontstaan dimethylfenolen. De benzeenring van de verbindingen die ontstaan wordt vervolgens gesplitst, waarna verdere afbraak optreedt.

De afbraak van BTEX verloopt onder anaërobe omstandigheden veel langzamer dan onder aërobe omstandigheden. Ook de anaërobe afbreekbaarheid van BTEX componenten onderling is verschillend. Zo blijkt uit literatuurgegevens en veldonderzoeken dat onder anaërobe omstandigheden met name benzeen slecht wordt afgebroken in vergelijking met de andere BTEX componenten. De mate waarin afbraak van benzeen en de overige BTEX componenten optreedt is sterk locatie-afhankelijk.

A4 **Biologische afbraak van poly-aromatische koolwaterstoffen (PAK's)**

De oplosbaarheid in water en daarmee de beschikbaarheid voor micro-organismen is maatgevend voor de biologische afbraak van PAK's. De oplosbaarheid in water is ook maatgevend voor de uitlogingssnelheid.

De hogere PAK's (4-5 ringen) zijn niet wateroplosbaar en derhalve niet biologisch beschikbaar. Deze componenten worden biologisch niet of slechts zeer langzaam afgebroken.

Naftaleen is aëroob volledig biologisch afbreekbaar (tot CO₂ en H₂O). De anaërobe afbraak van naftaleen is aangetoond onder nitraatreducerende, ijzerreducerende, sulfaatreducerende en methanogene condities. Ook bij acenaftaleen is anaërobe afbraak onder nitraatreducerende omstandigheden bekend.

A5 **Biologische afbraak van cyaniden**

Speciatie van cyaniden

Berlijns blauw is de oorspronkelijke cyanideverontreiniging op gasfabriekslocaties. In grond en grondwater op gasfabriekslocaties komt cyanide voor in verschillende verschijningsvormen:

- als vrije cyaniden (HCN of CN⁻);
- als thiocynaat (SCN⁻);
- als opgeloste complexe cyaniden zoals Fe(CN)₆³⁻, Fe(CN)₆⁴⁻. Verder kunnen mogelijk complexen worden gevormd met andere kationen als calcium, kalium en mangaan;
- als de vaste vorm Fe₄(Fe(CN)₆)₃ (Berlijns blauw).

Door het oplossen van Berlijns blauw ontstaat het goed wateroplosbare hexacyanoferraat. Hoe zuurder de bodem is, hoe minder Berlijns blauw zal oplossen; bij een hoge pH zal Berlijns blauw juist zeer goed oplossen. Ondanks deze goede oplosbaarheid wordt op gasfabriekslocaties met een neutrale pH van het grondwater toch vaak Berlijns blauw aangetroffen [Meeussen, 1992]. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat er sprake is van een ander mineraal dan Berlijns blauw, zoals een mangaanijzercyanide verbinding [Meeuwssen en Keizer, 1994] of een ander ijzercyanide ["Turnbull's blue", Ghosh et al, 1999], verbindingen die veel minder wateroplosbaar zijn dan Berlijns blauw. Het verschil tussen Berlijns blauw en Turnbull's blauw is de Fe³⁺/Fe²⁺ ratio; in Turnbull's blauw is meer gereduceerd ijzer (tweewaardig ijzer) aanwezig dan in Berlijns blauw.

Het oplossen en neerslaan van Berlijns blauw en/of Turnbull's blauw wordt sterk beïnvloed door de redoxpotentiaal, de pH en de aanwezigheid van (opgelost) ijzer (II) of andere complexerende cationen. Het oplosgedrag van Berlijns blauw en de factoren die hierop van invloed zijn worden nader onderzocht in het kader van SKB-project SV-318, "Karakterisering van bronnen van bodemverontreiniging op voormalige gasfabrieksterreinen".

Biologische afbreekbaarheid van cyaniden

De verschijningsvorm van cyaniden (vrij cyanide, complex gebonden of thiocynaat) is van invloed op de biologische afbreekbaarheid.

Vrij cyanide

Bij vrije cyaniden is het optreden van biologische afbraak aangetoond onder zowel aërobe (zuurstofrijke) als ook onder anaërobe (zuurstofloze) condities. Verschillende consortia van micro-organismen kunnen vrije cyaniden gebruiken als koolstof- en energiebron. In een aantal gevallen is aangetoond dat cyanide door de micro-organismen als stikstofbron werd gebruikt. Hierbij wordt een andere (organische) verbinding als koolstofbron afgebroken.

Metaal-cyanide complexen

Onder aërobe condities is de biologische afbraak van verschillende metaal-cyanidecomplexen aangetoond, waaronder kopercyanide en nikkelcyanide. In de bodem van gasfabriekslocaties is het ijzercyanidecomplex waarschijnlijk de meest voorkomende vorm. Voor ijzercyanidecomplexen is in actief slib systemen in een aantal gevallen verwijdering aangetoond. Het is echter onduidelijk of dit veroorzaakt is door biologische afbraak. Waarschijnlijker is het dat onder invloed van licht abiotische ontleding van het gecomplexeerde cyanide heeft plaatsgevonden tot vrije cyaniden. Deze zijn aëroob wel goed afbreekbaar. Dit betekent dat, voor zover bekend, geen biologische afbraak van ijzercyanidecomplexen onder aërobe condities is aangetoond.

Onder anaërobe condities is, voor zover bekend, geen biologische afbraak van metaal-cyanidecomplexen aangetoond.

Thiocyanaat

Thiocyanaat is onder aërobe omstandigheden goed biologisch afbreekbaar. Verschillende micro-organismen kunnen thiocyanaat gebruiken als energiebron of als bron voor stikstof. Producten van biologische afbraak onder aërobe omstandigheden kunnen koolstofdioxide, sulfaat en ammonium zijn. Ammonium kan onder aërobe omstandigheden verder worden omgezet in nitraat.

In de literatuur is, voor zover bekend, geen afbraak van thiocyanaat onder anaërobe omstandigheden aangetoond. In recent onderzoek uitgevoerd bij Bioclear zijn echter sterke aanwijzingen voor het optreden van anaërobe afbraak van thiocyanaat gevonden.

A6 Biologische afbraak van fenolen

De componenten fenol, o-, m- en p-cresol zijn aëroob goed afbreekbaar en worden volledig gemineraliseerd tot CO₂ en H₂O. Onder anaërobe condities is afbraak van deze componenten aangetoond onder denitrificerende, sulfaatreducerende en methanogene condities.

Bij de anaërobe afbraak van BTEX ontstaan in eerste instantie fenolen als intermediären. Uit benzeen wordt fenol gevormd, uit toluen methylfenolen (cresolen) en uit ethylbenzeen ontstaan ethylfenolen. Uit xyleen ontstaan dimethylfenolen.

De benzeenring van de verbindingen die ontstaan wordt vervolgens gesplitst, waarna verdere afbraak optreedt. Aangezien de TEX-componenten in principe onder alle voorkomende anaërobe condities kunnen worden afgebroken, betekent dit dat methylfenolen, ethylfenolen en dimethylfenolen in principe ook onder alle voorkomende anaërobe omstandigheden kunnen worden afgebroken.

A7 Biologische afbraak van heterocyclische NSO-verbindingen

Heterocyclische verbindingen met een O (als pyrrol) of met een N (als indol) zijn in het algemeen aëroob goed afbreekbaar. De S-verbindingen (als thiofeen) leveren in een aantal gevallen meer problemen op. Echter ook van verbindingen als thiofeen, benzothiofeen en dibenzothiofeen is onder aërobe condities gehele of gedeeltelijke afbraak aangetoond.

Ook onder anaërobe condities is volledige afbraak van verschillende NSO-verbindingen aangetoond.

A8 Samenvatting biologische afbreekbaarheid

In tabel A1 is de afbreekbaarheid van de mobiele en immobiele verontreinigingen op voormalige gasfabriekslocaties weergegeven, zoals deze tot op heden onder aërobe en anaërobe condities is aangetoond.

Tabel A1. Samenvatting theoretische afbreekbaarheid BTEX, PAK's en cyaniden.

Milieuconditie	afbreekbaarheid aëroob	afbreekbaarheid anaëroob
<i>Mono-aromatische koolwaterstoffen</i>		
Benzeen	+	+/?
Tolueen, ethylbenzeen en xylenen	+	+
<i>PAK</i>		
Naftaleen	+	+/?
lagere PAK's (2-3 ringen)	+	-
<i>Cyaniden</i>		
Vrij cyanide (CN)	+	+
Thiocyanaat (SCN)	+	-/?
Cyanide complex	+/?	-/?
Fenolen	+	+
NSO-verbindingen	+	+/-

- + volledige afbraak mogelijk
 - tot op heden in de literatuur geen afbraak aangetoond

A9 Modelling

A9.1 Speciatie van cyanide in grondwater

Ten behoeve van de uit te voeren modelleringstudies, waarin de verspreiding en afbraak van cyanide in het grondwater van vier gasfabriekslocaties is gemodelleerd, is een inventarisatie gemaakt van de belangrijkste verschijningsvormen (speciaties) van cyaniden en de belangrijkste processen die een invloed hebben op de mobiliteit van deze cyaniden.

In tabel A2 zijn de belangrijkste verschijningsvormen van cyanide (speciaties) in grond en grondwater weergegeven. In deze tabel is aangegeven bij welke chemische, fysische en biologische processen de betreffende speciatie van cyanide betrokken is.

Tabel A2. Cyanide in grond en grondwater.

Speciatie	Chemische formule	Aanwezig als:	Belangrijk proces in de bodem
Berlijns blauw	$\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$	Vaste stof	Oplossen als hexacyanoferraten ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$); neerslaan
Vrij cyanide	CN^- en HCN	Opgelost in grondwater	Biologische afbraak; vorming door decompositie van complex cyanide
Complex cyanide (opgelost)	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	Opgelost in grondwater	Precipitatie als Berlijns blauw; abiotische decompositie
Thiocyanaat	SCN^-	Opgelost in grondwater	vorming uit elementair zwavel en vrij cyanide ?; biologisch afbreekbaar; sorptie ?

Berlijns blauw

Bij de productie van kolengas ontstond als reststof blauwzuurgas (HCN), dat uit de gasstroom werd gefilterd met behulp van ijzer-oer. Hierbij ontstond het Berlijns blauw. Dit Berlijns blauw is de oorspronkelijke verontreiniging op gasfabriekslocaties.

Door het oplossen van Berlijns blauw ontstaat het goed wateroplosbare hexacyanoferraat. Hoe zuurder de bodem is, hoe minder Berlijns blauw zal oplossen; bij een hoge pH zal Berlijns blauw juist zeer goed oplossen. Ondanks deze goede oplosbaarheid wordt op gasfabriekslocaties met een neutrale pH van het grondwater toch vaak Berlijns blauw aangetroffen [Meeussen, 1992]. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat er sprake is van een ander mineraal dan Berlijns blauw,

zoals een mangaanijzercyanide verbinding [Meeuwssen en Keizer, 1994] of een ander ijzercyanide ["Turnbull's blue", Ghosh et al, 1999], verbindingen die veel minder wateroplosbaar zijn dan Berlijns blauw. Het verschil tussen Berlijns blauw en Turnbull's blauw is de Fe^{3+}/Fe^{2+} ratio; in Turnbull's blauw is meer gereduceerd ijzer (tweewaardig ijzer) aanwezig dan in Berlijns blauw. Het grondwater in Nederland bevat vaak aanzienlijke concentraties tweewaardig ijzer, vanwege de gewoonlijk aanwezige sterk gereduceerde condities. Hierdoor kan complex ijzer, dat uitloopt uit Berlijns blauw in de ondiepe bodem (aërobe condities) dieper in de bodem (anaërobe condities) wellicht weer neerslaan met ijzer (II) tot Turnbull's blauw.

Het oplossen en neerslaan van Berlijns blauw en/of Turnbull's blauw wordt sterk beïnvloed door de redoxpotentiaal, de pH en de aanwezigheid van (opgelost) ijzer (II) en andere complexerende cationen.

Vrij cyanide

Vrij cyanide (CN^- of HCN, afhankelijk van de pH) wordt in het grondwater van gasfabriekslocaties nauwelijks aangetroffen. De gasfabriekslocatie Oude Pekela vormt hierop een uitzondering; in de kern van deze locatie heerst een zeer lage pH (pH 1; zie hoofdstuk 3). Vrij cyanide is de meest toxische verschijningsvorm van cyaniden, voor een risico-inschatting van gasfabriekslocaties het is dus van belang om te weten of vrij cyanide aanwezig is of gevormd kan worden. Vrij cyanide wordt gevormd door decompositie van ijzercyaniden. Deze decompositie verloopt snel in de aanwezigheid van licht; in het donker verloopt de decompositie langzaam, waarbij de halfwaardetijd afhankelijk is van de redoxpotentiaal en de pH. De halfwaardetijd in het donker kan in orde-grootte variëren van 1 tot 1000 jaar [Meeussen, 1992]. Vrij cyanide is biologisch afbreekbaar, onder aërobe omstandigheden verloopt de afbraak snel en volledig.

Verder is de hypothese dat afbraak van vrij cyanide ook onder anaërobe omstandigheden kan plaatsvinden. Het is niet precies bekend hoe de afbraak van vrij cyanide onder anaërobe condities verloopt en of afbraak onder alle redoxcondities mogelijk is. Mogelijk wordt eerst thiocynaat gevormd (door een substitutie reactie met H_2S of thiosulfaat), waarna verdere anaërobe afbraak van thiocynaat optreedt. De mogelijkheid van afbraak van vrij cyanide onder methanogene condities is echter ook aangetoond (onder andere [Fallon et al., 1991]).

Het lijkt erop dat sterk gereduceerde condities (sulfaatreducerend/methanogeen) nodig zijn voor het afbreken van vrij cyanide onder anaërobe omstandigheden. Ook is al lange tijd bekend dat onder anaërobe omstandigheden abiotische omzetting van vrij cyanide kan optreden door cyanide hydrolyse met suikers.

Complex cyanide (opgelost)

Opgelost complex ijzercyanide ontstaat wanneer:

- Berlijns blauw/Turnbull's blauw in oplossing gaat;
- Vrij cyanide reageert met $Fe(II)$ of $Fe(III)$

Deze ijzercyanidecomplexen blijken de belangrijkste speciatie van cyanide te zijn in het grondwater van gasfabriekslocaties. Door het voortdurend oplossen (naleveren) van Berlijns blauw en/of Turnbull's blauw zijn grote grondwaterverontreinigingen ontstaan. Afhankelijk van de redoxconditie van het grondwater kan complex cyanide als $Fe(CN)_6^{3-}$ of $Fe(CN)_6^{4-}$ aanwezig zijn. Omtrent de biologische afbreekbaarheid van complex cyanide is weinig bekend. Onder aërobe condities is afbraak mogelijk. Aërobe afbraak van metaalcyaniden wordt gebruikt bij detoxificatie van afvalwaters uit de mijnbouwindustrie. Anaërobe afbraak van complex cyanide is bij de uitgevoerde afbraaktesten niet vastgesteld.

A9.2 Conceptueel model van cyanidetransport en afbraak

Het opstellen van een model voor stoftransport en afbraak begint bij het maken van een conceptueel model. In het conceptueel model is een beeld gevormd van de belangrijkste optredende processen. Vervolgens is vastgesteld hoe deze in het model kunnen worden opgenomen. Vanwege de complexiteit van cyanidespeciëatie en -transport is de fase van het opstellen van het conceptuele model erg belangrijk; de maatgevende processen moeten in kaart worden gebracht.

De volgende processen zijn waarschijnlijk maatgevend:

- Oplossen en neerslaan;
- Complexatie;
- Biologische afbraak;
- Abiotische afbraak (decompositie).

In hoeverre adsorptie en desorptie reacties een rol spelen, is niet precies bekend. Het lijkt erop dat opgeloste ijzercyanide-complexen in een zandgrond niet of nauwelijks retarderen [Ghosh et al., 1999]. Vrije cyaniden retarderen waarschijnlijk ook niet; van thiocynaat is niets bekend over eventuele retardatie.

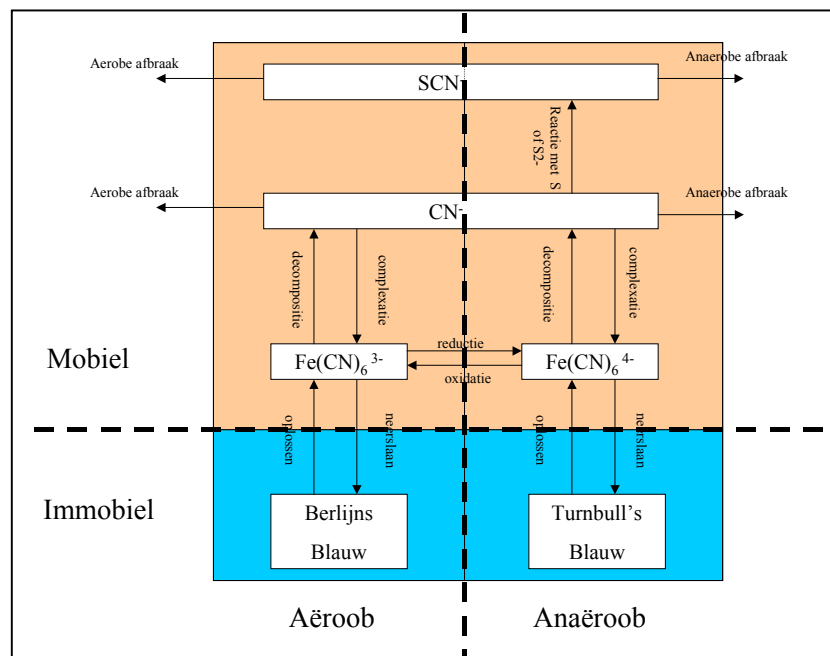


Fig. A1. Concept van de maatgevende processen.

In figuur A1 is een eenvoudig concept weergegeven van de relaties tussen de verschillende cyaniden. Er bestaan nog meer relaties dan in deze figuur zijn aangegeven; de processen die zijn weergegeven zijn echter, voor zover op dit moment bekend, maatgevend voor de pluimontwikkeling. In de modellering van transport en afbraak van cyaniden, moeten de maatgevende processen worden meegenomen.

Modellering

De modellering van transport en afbraak van cyaniden is uitgevoerd in MODFLOW met de stoftransport modules MT3D en/of RT3D. Dit zijn de enige commercieel verkrijgbare modellen, waarin naast grondwaterstroming transport en afbraak kan worden gesimuleerd.

In tabel 3 is een overzicht opgenomen van de mogelijkheden van de MT3D en RT3D modules.

Tabel A3. Mogelijkheden van de MT3D en RT3D modules.

	Transport	Afbraak
MT3Dms (multi-species)	Lineaire sorptie (evenwicht) Freundlich (evenwicht) Langmuir (evenwicht) Eerste-orde kinetische sorptie (niet-evenwicht) Eerste-orde kinetische "dual-domain" mass transfer	Eerste-orde afbraak
RT3D	Lineaire sorptie (evenwicht) Freundlich (evenwicht) Langmuir (evenwicht)	Instantane aërobe afbraak Instantane multi-path afbraak (met zuurstof, nitraat, ijzer, sulfaat en koolstofdioxide) Kinetiek-gelimiteerde multi-path degradatie (met zuurstof, nitraat, ijzer, sulfaat en koolstofdioxide) Sequentiële afbraak Double-Monod degradatie Snelheids-gelimiteerde sorptie Aërobe/anaërobe model voor afbraak van PER/TRI

Deze MT3D en RT3D modules bevatten voldoende mogelijkheden voor het modelleren van de (biologische) afbraakprocessen uit figuur A1. Als input voor het modelleren van de afbraakprocessen dienen de resultaten van de grondwaterkarakterisaties en batchtesten. Uit tabel A2 is duidelijk af te lezen dat RT3D de meeste mogelijkheden biedt voor het simuleren van biologische afbraakprocessen.

Het is technisch onmogelijk om alle processen uit figuur A1 tegelijkertijd in een model op te nemen. Omdat de processen waarschijnlijk niet allemaal even belangrijk zijn, is dit ook niet noodzakelijk. Alleen de processen die een significant effect hebben op het eindresultaat zullen moeten worden gesimuleerd.

BIJLAGE B

LOCATIE-OVERZICHT OUDE PEKELA

BIJLAGE C

LOCATIE-OVERZICHT WORKUM

BIJLAGE D

LOCATIE-OVERZICHT WEST TERSCHELLING

BIJLAGE E

LOCATIE-OVERZICHT VLISSINGEN