

SV-513

METHODIEK VOOR HET  
VASTSTELLEN VAN DE DUURZAAMHEID  
VAN NATUURLIJKE AFBRAAK (D-NA)  
VAN GECHLOREERDE ETHENEN

ing. J.E. Dijkhuis (Bioclear B.V.)  
ir. J.B.M. van Bommel (Bioclear B.V.)  
ir. M.J.C. Henssen (Bioclear B.V.)  
ir. R. van Lotringen (DHV Milieu en Infrastructuur B.V.)

januari 2003

Gouda, SKB

Stichting Kennisontwikkeling Kennisoverdracht Bodem

### **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, "©"Methodiek voor het vaststellen van de duurzaamheid van natuurlijke afbraak (D-NA) van gechloreerde ethenen", januari 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.

**Titel rapport**

Methodiek voor het vaststellen van de duurzaamheid van natuurlijke afbraak (D-NA) van gechloreerde ethenen

**SKB rapportnummer**

SV-513

**Project rapportnummer**

SV-513

---

**Auteur(s)**

ing. J.E. Dijkhuis, ir. J.B.M. van Bommel  
ir. M.J.C. Henssen, ir. R. van Lotringen

**Aantal bladzijden**

**Rapport:** 24  
**Bijlagen:** 22

---

**Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)**

Bioclear b.v.(ir. M.J.C. Henssen, 050-5718455)  
DHV Milieu en Infrastructuur b.v., vestiging Noord Nederland (ir. R. van Lotringen, 050-3895437)  
Royal Haskoning b.v. (dr. ir. T.J. Heimovaara, 010-2865580)  
CS-Aspa (ing. J.H. Marsman, 0592-264245)  
Doelman advies (dr. Ir. P. Doelman, 0317-410148)  
Gemeentelijk Havenbedrijf Rotterdam (drs. L. Schelwald - van der Kley, 0320-218900 en  
Ing. W. van Hattem, 010-2521447)  
Dura Vermeer Milieutechniek b.v. (drs. E. Krijger, 023-5692559)  
Mourik b.v. (Ing. Van Dam, 0184-6677200)  
Philips (ing. J. Scheurs, 040-2732463 en dhr. M.L.M. van Lierop, 040-2733014)  
Provincie Utrecht (ir. G. van Bergen, 030-2583715)  
Provincie Zuid Holland (J.L. Veldhoven, 070-4416910)  
Provincie Overijssel (ing. H. de Jager, 038-4252661)  
Shell Nederland Raffinaderij (drs. R. Hetterschijt, 010-4312108)  
Shell Global Solutions (Mevr. K. Cerneaz, 070-3774742)

---

**Uitgever**

SKB, Gouda

---

**Samenvatting**

Door de vernieuwing in het bodembeleid (BEVER) zijn termen als 'stabiele eindsituatie' en 'kosteneffectiviteit' belangrijk geworden. Hierin spelen natuurlijke afbraakprocessen een hoofdrol. Van belang is daarbij dat de natuurlijke afbraak ook in de toekomst blijft verlopen. Dit rapport beschrijft een methodiek (duurzaamheid natuurlijke afbraak, ofwel de D-NA methodiek) waarmee de duurzaamheid van het natuurlijke afbraakproces kan worden ingeschat. De D-NA methodiek is opgesteld op basis van veldmetingen en analyses die zijn verricht op 13 verschillende locaties in Nederland, aangevuld met gegevens uit de database van Bioclear. De nieuwe methodiek is gevalideerd op 8 locaties waar natuurlijke afbraak wordt overwogen dan wel toegepast wordt. De D-NA methodiek bestaat uit twee delen die gezamenlijk een beeld geven van de duurzaamheid van natuurlijke afbraak. Het eerste deel bestaat uit een kwantitatieve (rekenkundige) benadering, die inzicht geeft in de duurzaamheid van het natuurlijke afbraakproces. Bepaald wordt of voldaan wordt de randvoorwaarden die noodzakelijk zijn voor een duurzaam afbraakproces. Dit zijn: gunstige redoxomstandigheden, voldoende brandstof van goede kwaliteit en de juiste micro-organismen. Deze elementen kunnen worden gezien als de feitelijke randvoorwaarden die getalsmatig kunnen worden vastgesteld en onderbouwd. Het tweede deel bestaat uit een attenderingslijst: een lijst die middels vragen de gebruiker attendeert op activiteiten die ervoor kunnen zorgen dat het natuurlijke afbraakproces op een locatie wordt beïnvloed, soms in positieve maar ook vaak in negatieve zin. De D-NA methodiek is ontwikkeld voor met gechloreerde ethenen verontreinigde locaties.

---

**Trefwoorden****Gecontroleerde termen:**

anaëroob, gechloreerde ethenen, methodiek, natuurlijke afbraak, vaststellen duurzaamheid

**Vrije trefwoorden:**

---

**Titel project**

Methodiek voor het vaststellen van de duurzaamheid van natuurlijke afbraak (D-NA) van gechloreerde ethenen

**Projectleiding**

Bioclear B.V. (ir. M.J.C. Hensen, 050-5718455)

---

Dit rapport is verkrijgbaar bij:

SKB, Postbus 420, 2800 AK Gouda



## INHOUD

		SAMENVATTING.....	V
Hoofdstuk	1	INLEIDING .....	1
Hoofdstuk	2	ACHTERGRONDINFORMATIE OVER DE NATUURLIJKE AFBRAAK VAN GECHLOREERDE ETHENEN .....	3
	2.1	Algemeen: Wat is microbiologische afbraak? .....	3
	2.2	De metafoor van de brandende kaars.....	4
	2.3	Praktijk: Wat gebeurt er in de bodem met gechloreerde ethenen? .....	4
Hoofdstuk	3	D-NA METHODIEK VOOR HET VASTSTELLEN VAN DE DUURZAAMHEID VAN NA .....	9
	3.1	Opzet D-NA methodiek .....	9
	3.2	Meetstrategie .....	10
	3.3	Stap 1. Toetsen randvoorwaarden voor NA per peilbuis.....	11
	3.4	Stap 2. Toetsen randvoorwaarden voor NA op locatieschaal .....	13
	3.5	Stap 3. Toekomstverwachting duurzaamheid NA op de locatie ...	14
Hoofdstuk	4	ATTENDERINGSLIJST .....	19
Hoofdstuk	5	MOGELIJKHEDEN VOOR TOEPASSING D-NA METHODIEK OP MET BTEX VERONTREINIGDE LOCATIES .....	21
		LITERATUUR .....	23
Bijlage	A	SAMENVATTING UITKOMSTEN TOEPASSING D-NA METHODIEK OP ACHT LOCATIES	
Bijlage	B	OPZET MEETSTRATEGIE	
Bijlage	C	BEREKENINGSMETHODEN	
Bijlage	D	OVERZICHT FYSISCH EN CHEMISCH GEGEVENS	
Bijlage	E	BRUIKBAARHEID VAN ORGANISCHE VERBINDINGEN ALS BRANDSTOF VOOR DE NATUURLIJKE AFBRAAK VAN CLOORETHENEN	
Bijlage	F	INVLOED VAN MENSELIJK HANDELEN OP DE NATUURLIJKE AFBRAAK GECHLOREERDE ETHENEN	
Bijlage	G	TOELICHTING BIJ DE ATTENDERINGSLIJST	
Bijlage	H	VASTSTELLEN AANWEZIGHEID DECHLORERENDE MICRO- ORGANISMEN	



## SAMENVATTING

### **Methodiek voor het vaststellen van de duurzaamheid van natuurlijke afbraak (D-NA) van gechloreerde ethenen**

Door de vernieuwing in het bodembeleid (BEVER) zijn termen als 'stabiele eindsituatie' en 'kosteneffectiviteit' belangrijk geworden. Hierin spelen natuurlijke afbraakprocessen een hoofdrol.

Er zijn in het verleden diverse protocollen opgesteld waarmee het natuurlijke afbraakpotentieel op een locatie in kaart kan worden gebracht. De vraag of de natuurlijke afbraak ook op langere termijn blijft verlopen wordt daarin niet of nauwelijks meegenomen. Omdat het microbiologische afbraakproces mogelijk tientallen jaren moet blijven verlopen is juist de toekomstige NA-activiteit, ofwel de duurzaamheid van NA, op een locatie van belang.

Dit rapport beschrijft een methodiek (duurzaamheid natuurlijke afbraak, ofwel de D-NA methodiek) waarmee de duurzaamheid van het natuurlijke afbraakproces kan worden ingeschat. De D-NA methodiek geeft niet alleen een doorkijk naar de toekomst, maar geeft op verschillende punten ook een betere detaillering van de huidige afbraakprocessen.

De D-NA methodiek is opgesteld op basis van veldmetingen en analyses die zijn verricht op 13 verschillende locaties in Nederland, aangevuld met gegevens uit de database van Bioclear. Uit de verzamelde gegevens zijn verbanden vastgesteld die de basis hebben gevormd voor de D-NA methodiek.

De nieuwe methodiek is gevalideerd op 8 locaties waar natuurlijke afbraak wordt overwogen dan wel toegepast wordt. Uit de evaluatie van deze cases is gebleken dat de D-NA methodiek een goed beeld geeft van de optredende microbiologische afbraakprocessen en daarmee ook een duidelijk inzicht geeft in wat de kritische factoren zijn bij een langdurige toepassing van natuurlijke afbraak als saneringsaanpak.

De D-NA methodiek bestaat uit twee delen die gezamenlijk een beeld geven van de duurzaamheid van natuurlijke afbraak. Het eerste deel bestaat uit een kwantitatieve (rekenkundige) benadering, die inzicht geeft in de duurzaamheid van het natuurlijke afbraakproces. In de methodiek wordt op locatieschaal bepaald of voldaan wordt aan de randvoorwaarden die noodzakelijk zijn voor een duurzaam afbraakproces:

1. Blijvende (in de tijd) aanwezigheid van sterk gereduceerde redoxomstandigheden op de locatie;
2. Blijvende (in de tijd) aanwezigheid van organische stoffen op de locatie die als brandstof (elektronendonor) dienen voor de biologische afbraak van gechloreerde ethenen en die ook voldoende zijn om de bodem voldoende gereduceerd te houden;
3. Er moeten bacteriën aanwezig zijn op de locatie die specifiek de chloorethenen verontreiniging kunnen afbreken;

Deze elementen kunnen worden gezien als de feitelijke randvoorwaarden die getalsmatig kunnen worden vastgesteld en onderbouwd. Met het doorlopen van in totaal 3 stappen wordt de toekomstverwachting vastgesteld. Bepaald wordt of het natuurlijke afbraakproces voldoende lang blijft lopen om de chloorethenen verontreiniging af te breken. Onderdeel daarvan is het karakteriseren van het in het grondwater aanwezige organische materiaal (natuurlijk of antropogeen) en het vaststellen van de bruikbaarheid als brandstof voor de natuurlijke afbraak van gechloreerde ethenen.

Het tweede deel van de methodiek bestaat uit een attenderingslijst: een lijst die middels vragen de gebruiker attendeert op activiteiten die ervoor kunnen zorgen dat het natuurlijke afbraakproces op een locatie wordt beïnvloed, soms in positieve maar ook vaak in negatieve zin.

De D-NA methodiek is ontwikkeld voor met gechloreerde ethenen verontreinigde locaties. In dit rapport is tevens een eerste aanzet gegeven hoe de D-NA methodiek kan worden aangepast zodat het ook toepasbaar is voor met aromaten (BTEX) verontreinigde locaties.

De methodiek is van belang voor bevoegd gezag (richtinggevend aan invulling saneringsplannen en onderzoek), adviesbureaus (inschatting duurzaamheid), aannemende partijen en locatiebezitters (inschatting van de kansen voor toepassing van duurzame natuurlijke afbraak). De D-NA methodiek kan daarmee in de verschillende fasen van een project – onderzoek, saneringsplan en uitvoering – van meerwaarde zijn.



## HOOFDSTUK 1

### INLEIDING

#### **Achtergrond**

Door de vernieuwing in het bodembeleid (BEVER) zijn termen als 'stabiele eindsituatie' en 'kosteneffectiviteit' belangrijk geworden. Hierin spelen natuurlijke afbraakprocessen een hoofdrol.

Enkele jaren geleden is het beslissingsondersteunende systeem [NOBIS-rapport 98-1-21] voor de beoordeling van natuurlijke afbraak als saneringsvariant opgesteld. Deze en andere bestaande protocollen geven nagenoeg allemaal een systematische beschrijving van het benodigde onderzoek en de interpretatie van gegevens om het natuurlijke afbraakpotentieel in kaart te brengen. De vraag of natuurlijke afbraak ook op langere termijn blijft verlopen wordt in de evaluaties niet of nauwelijks meegenomen. De 'robuustheid' van het natuurlijke afbraakproces wordt vaak ingeschat middels modellering. Deze wordt uitgevoerd met aannamen die mogelijk alleen in het verleden valide waren.

Omdat juist de toekomstige NA-activiteit op een locatie van belang is – het biologische afbraakproces moet immers nog mogelijk tientallen jaren blijven verlopen – was de doelstelling van dit SKB-project om een nieuwe methodiek op te stellen voor het inschatten van de duurzaamheid van het natuurlijke afbraakproces. Een methodiek die niet alleen een doorkijk geeft naar de toekomst, maar op verschillende punten ook een betere detaillering van de huidige afbraakprocessen geeft.

Veel vragen kunnen met de nieuwe methodiek (duurzaamheid natuurlijke afbraak, ofwel D-NA methodiek) worden beantwoord: Zijn de optredende afbraakreacties duurzaam? Loopt het proces nog over bijvoorbeeld 5 jaar? Welke parameters of welke handelingen zijn hierbij van belang?

Indien blijkt dat de natuurlijke afbraakprocessen niet of onvoldoende duurzaam zijn, dan is toepassing van natuurlijke afbraak als saneringsvariant of als proces voor het bereiken van een stabiele eindsituatie onvoldoende acceptabel. In dat geval moeten er extra maatregelen genomen worden, als bijvoorbeeld het toedienen van extra organisch materiaal.

De D-NA methodiek is van belang voor bevoegd gezag (richtinggevend aan invulling saneringsplannen en onderzoek), adviesbureaus (inschatting duurzaamheid), aannemende partijen en locatiebezitters (inschatting van de kansen voor toepassing van duurzame natuurlijke afbraak). De D-NA methodiek kan daarmee in de verschillende fasen van een project – onderzoek, saneringsplan en uitvoering – van meerwaarde zijn.

De D-NA methodiek is ontwikkeld voor met gechloreerde ethenen verontreinigde locaties. De methode is met wat aanpassingen ook toepasbaar voor bijvoorbeeld aromaten (BTEX) verontreinigde locaties.

#### **Tot standkoming van de D-NA methodiek**

Het project is uitgevoerd door Bioclear, DHV, Royal Haskoning, Doelman Advies en CS Aspa, in samenwerking met de eindgebruikers: provincies Zuid-Holland, Utrecht en Overijssel, Dura Vermeer en Mourik, Shell, Philips en Gemeentelijk Havenbedrijf Rotterdam. Het project is financieel ondersteund door SKB.

Er zijn veldmetingen en analyses verricht op 13 verschillende locaties in Nederland. Uit de verzamelde gegevens – aangevuld met gegevens uit de database van Bioclear – zijn verbanden

vastgesteld, die de basis hebben gevormd voor de D-NA methodiek. De resultaten van dit onderzoek zijn gerapporteerd in twee deelrapportages. Dit samenvattende eindrapport spits zich toe op de ontwikkelde methodiek. Bij de totstandkoming daarvan hebben de eindgebruikers, vanuit hun perspectief, input geleverd. De D-NA methodiek is ter verificatie toegepast en gevalideerd op 8 concrete locaties, ingediend door de eindgebruikers, waar natuurlijke afbraak wordt overwogen dan wel wordt toegepast (zie voor samenvatting uitkomsten bijlage A).

De D-NA methodiek bestaat uit twee delen die bij toepassing gezamenlijk een beeld geven van de duurzaamheid van natuurlijke afbraak. Het eerste deel bestaat uit een kwantitatieve (rekenkundige) benadering, die inzicht geeft in de duurzaamheid van het natuurlijke afbraakproces. Het tweede deel bestaat uit een attenderingslijst: een lijst die middels vragen de gebruiker attendeert op een aantal relevante elementen die de duurzaamheid op een locatie (op termijn) in gevaar kan brengen.

### **Opbouw van het rapport**

Om de D-NA methodiek en de daarin voorkomende elementen te kunnen plaatsen is in hoofdstuk 2 een beschrijving gegeven van de microbiologische afbraak van gechloreerde ethenen. Hierin wordt uitgelegd aan welke randvoorwaarden moet worden voldaan om te komen tot een duurzame natuurlijke afbraak en waardoor deze kunnen worden verstoord. In hoofdstuk 3 en 4 wordt aansluitend hierop de methodiek verder toegelicht en behandeld: eerst het kwantitatieve, rekenkundige gedeelte (H3) en vervolgens de attenderingslijst (H4). In hoofdstuk 5 wordt tenslotte kort ingegaan op de mogelijkheden, en de daarvoor noodzakelijke aanpassingen, voor toepassing van de D-NA methodiek op met BTEX verontreinigde locaties.

## HOOFDSTUK 2

# ACHTERGRONDINFORMATIE OVER DE NATUURLIJKE AFBRAAK VAN GECHLOREERDE ETHENEN

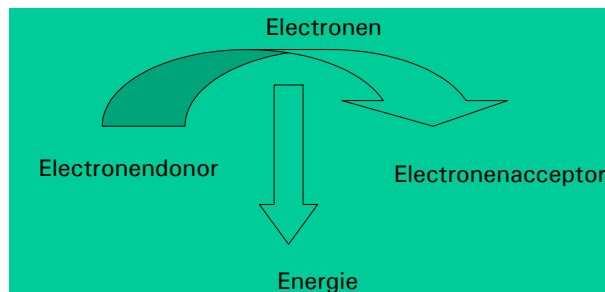
### 2.1 Algemeen: Wat is microbiologische afbraak?

Om te leven hebben micro-organismen voeding nodig. Die voeding levert enerzijds elementen om te groeien zoals koolstof (C), en soms ook stikstof (N) en fosfor (P), en anderzijds energie (elektronen). Voeding is dus onder andere een elektronen-leverancier, ofwel een elektronendonor. Om die energie te kunnen gebruiken moet het micro-organisme de energie ergens in vastleggen, ergens ontvangen ofwel accepteren. Dat doen micro-organismen met behulp van elektronacceptors. Er vindt dus elektronenoverdracht plaats van de voeding (elektronendonor) naar de elektronen-acceptor.

Onder zuurstofrijke (aërobe) omstandigheden wordt zuurstof gebruikt als elektronen-acceptor. Onder zuurstofloze (anaërobe) omstandigheden is de aanwezigheid van een alternatieve elektronen-acceptor essentieel (zie voor meer informatie box 1). Bekende elektronacceptors zijn nitraat en sulfaat. Echter, ook gechloreerde ethenen kunnen door bepaalde micro-organismen als elektronacceptor worden gebruikt. Ter illustratie van het afbraakproces van gechloreerde ethenen is in de volgende paragraaf het voorbeeld van de brandende kaars weergegeven.

#### Box 1. De begrippen elektronenoverdracht, elektronendonor en elektronacceptor.

Bij biologische afbraak vindt overdracht van elektronen plaats. In het algemeen kan een biologische reactie als volgt worden voorgesteld:



Er worden elektronen overgedragen van de elektronendonor naar de elektronacceptor en dit levert de energie waardoor het organisme kan leven. Hierbij worden zowel de elektronendonor als de elektronacceptor afgebroken. Bodembacteriën kunnen een enorme scala aan elektronendonors (brandstoffen) gebruiken, zoals suikers, koolhydraten, alcoholen, vetzuren, waterstof, humuszuren, fulvuzuren, BTEX en minerale olie.

Het scala aan elektronacceptors dat gebruikt kan worden is aanzienlijk kleiner. De meeste soorten kunnen slechts één specifieke elektronacceptor gebruiken. Afhankelijk van de bacteriegroep kunnen de volgende natuurlijke elektronacceptoren gebruikt worden:

- Aerobe bacteriën gebruiken zuurstof als elektronacceptor
- Denitrificerende bacteriën gebruiken nitraat als elektronacceptor
- Ijzerreducerende bacteriën gebruiken ijzer (III) als elektronacceptor
- Sulfaatreducerende bacteriën gebruiken sulfaat als elektronacceptor
- Methanogene bacteriën gebruiken koolstofdioxide/bicarbonaat als elektronacceptor

De redoxconditie van de bodem geeft aan welke bacteriegroep actief kan zijn. De redoxcondities in een bodem kunnen worden vastgesteld door analyses uit te voeren op het grondwater, waarbij zuurstof, nitraat, ijzer (totaal opgelost), sulfaat, sulfide en methaan worden bepaald. Naast de genoemde elektronacceptors kunnen niet natuurlijke elektronacceptors, zoals gechloreerde ethenen worden genoemd:

- Dechlorerende bacteriën gebruiken gechloreerde ethenen als elektronacceptor

Het is bijzonder dat een niet-natuurlijke component als tetrachlooretheen door bacteriën als elektronacceptor kan worden gebruikt. Voor saneringen kan dit proces zinvol worden benut. Uit wetenschappelijke literatuur en uit de onderzoekspraktijk is bekend dat de volledige afbraak van tetrachlooretheen tot onschadelijke eindproducten (etheen en ethaan) optreedt wanneer methanogene redoxcondities aanwezig zijn.

## 2.2 De metafoor van de brandende kaars

De afbraak van gechloreerde ethenen kan worden vergeleken met het branden van een kaars. Het kaarsvet is in dat geval de voeding, ofwel de elektrondonor en zuurstof (vergelijkbaar met gechloreerde ethenen) de elektronacceptor.

Kaarsvet + zuurstof → koolstofdioxide, water en energie

Stel dat in een afgesloten aquarium van 1 kubieke meter alle aanwezige zuurstof moet worden verwijderd. De zuurstof kan worden verbruikt door in het aquarium een brandende kaars te plaatsen en het aquarium hermetisch af te sluiten. In principe zijn er dan drie situaties mogelijk:

**Situatie 1.** De kaars brandt helemaal op en niet alle zuurstof wordt verbruikt (figuur 1a);

**Situatie 2.** De kaars brandt helemaal op en verbruikt daarbij precies alle zuurstof;

**Situatie 3.** Alle zuurstof wordt verbruikt en de kaars gaat uit (figuur 1b).

In de eerste situatie is een te kleine kaars gebruikt; niet alle zuurstof is verbruikt. De tweede situatie zal in praktijk vrijwel nooit voorkomen. In de derde situatie is de kaars groot genoeg om alle aanwezige zuurstof te verbruiken.

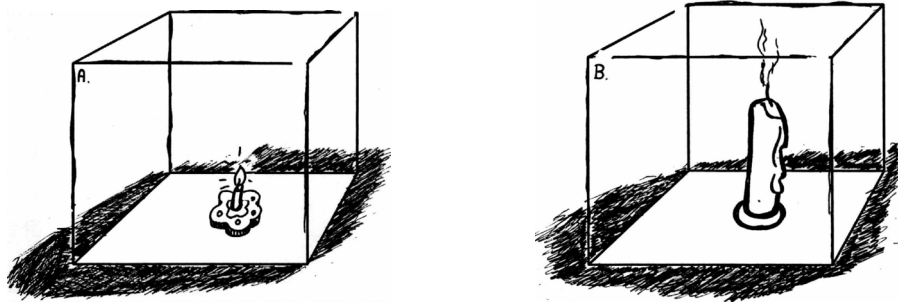


Fig. 1. Zuurstof raakt niet op in een afgesloten ruimte met een te kleine kaars (A), maar wel in een afgesloten ruimte met een grotere kaars (B).

### Aanvoer en afvoer van brandstof en zuurstof

Het is natuurlijk mogelijk om tijdens het branden van de kaars zuurstof aan het aquarium te blijven toevoegen, bijvoorbeeld met een pompje. In principe zou ook de brandstof kunnen worden aangevoerd, bijvoorbeeld door steeds extra kaarsen bij te plaatsen.

## 2.3 Praktijk: Wat gebeurt er in de bodem met gechloreerde ethenen?

In de bodem nemen de gechloreerde ethenen de rol van zuurstof uit het voorbeeld met de kaars over. De gechloreerde ethenen worden in dat geval door (dechlorerende) micro-organismen gebruikt als elektronacceptor (zie paragraaf 2.1). Alle tot nu toe geïdentificeerde micro-organismen zijn zogenaamde halorespirators (ademhalen met  $\text{VOCl}$ ). Er is brandstof (voeding) nodig om de afbraak van gechloreerde ethenen mogelijk te maken:

Brandstof + gechloreerde ethenen → afbraakproducten en energie

Net als in het voorbeeld met de zuurstof en de kaars zijn in de bodem de volgende situaties mogelijk:

- Situatie 1.** Alle brandstof is verbruikt voordat alle gechloreerde ethenen omgezet zijn; er blijven gechloreerde ethenen achter en het afbraakproces stopt;
- Situatie 2.** Alle brandstof wordt verbruikt en daarbij worden precies alle gechloreerde ethenen verbruikt;
- Situatie 3.** Alle gechloreerde ethenen worden verbruikt; er blijft brandstof over.

Als bekend is hoeveel gechloreerde ethenen er in de bodem aanwezig zijn, dan kan worden berekend hoeveel brandstof er nodig is voor het volledig verwijderen van de gechloreerde ethenen. Er moet een **overmaat brandstof** aanwezig zijn om de afbraak van gechloreerde ethenen in stand te houden, totdat alle verontreiniging is afgebroken. Met andere woorden: de balans moet doorslaan naar de kant van de brandstof om zeker te kunnen zijn dat alle gechloreerde ethenen verbruikt zullen worden. Als er niet voldoende brandstof in de bodem aanwezig is, dan zal uiteindelijk het afbraakproces stoppen en een gedeelte van de gechloreerde ethenen zal overblijven.

Terugvertaald naar het voorbeeld met de kaars die zuurstof verbruikt: om er zeker van te zijn dat alle zuurstof wordt verbruikt, moet een kaars worden gebruikt die groot genoeg is.

### **Nevenverontreinigingen en natuurlijke brandstof**

Als Tetrachlooretheen (PER) of Trichlooretheen (TRI) in de bodem terechtkomt is dit vaak een afvalproduct waarin allerlei stoffen (vetten, zepen, olie, aromaten) zijn opgelost. Op het moment dat dit mengsel in de bodem terechtkomt en in grondwater oplost kan afbraak op gaan treden. De opgeloste vetten, zepen en aromaten kunnen als brandstof dienen voor de afbraak van PER en TRI. In veel gevallen zal er echter te weinig brandstof zijn om alle gechloreerde ethenen af te breken. De bovengenoemde situatie 1 doet zich dan voor (er is te weinig brandstof). In sommige gevallen zal zich situatie 3 voordoen; er is een overmaat aan brandstof aanwezig. Een overmaat van brandstof kan worden verkregen door:

1. Er is van nature in de bodem een overmaat aan geschikte brandstof aanwezig, bijvoorbeeld in de vorm van humuszuren;
2. Er is een grote nevenverontreiniging aanwezig die als brandstof kan dienen voor dechlorering, bijvoorbeeld in de vorm van BTEX;
3. Beide bovengenoemde oorzaken doen zich tegelijkertijd voor.

### **Kwaliteit van de brandstof**

Behalve de hoeveelheid brandstof speelt ook de kwaliteit van de brandstof een rol. In het voorbeeld met de kaars is de kwaliteit van de kaars ook bepalend voor de hoeveelheid zuurstof die kan worden verbruikt. Er zijn verschillende soorten en kwaliteiten kaarsvet, waarvan de één beter zal branden dan de ander. Zo geldt ook voor de microbiologische afbraak van gechloreerde ethenen dat sommige brandstoffen zeer geschikt zijn en andere minder of helemaal niet. Sommige dechlorerende micro-organismen zijn in staat organische verbindingen direct als elektrodonor te gebruiken, andere zijn volledig afhankelijk van waterstof dat bij de afbraak van zowel natuurlijk als antropogene brandstoffen vrijkomt.

Toch worden de brandstoffen in de bodem vaak over één kam geschoren. Het totaal aan brandstoffen in de bodem wordt gewoonlijk bepaald door het meten van TOC gehalte (Totaal Organisch Koolstof) in het grondwater. Daarbij wordt geen onderscheid gemaakt tussen geschikte en ongeschikte brandstof. Als gedurende een langere periode natuurlijke afbraak van gechloreerde ethenen moet optreden, dan moet een geschikte brandstof in een voldoende hoge concentratie aanwezig zijn.

### De invloed van de redoxconditie op de afbraak van gechloreerde ethenen

In het voorbeeld met de brandende kaarsen spelen slechts twee stoffen een rol: het kaarsvet en de zuurstof. In de bodem kunnen verschillende elektronacceptors voorkomen (= stoffen die de functie van zuurstof overnemen). Het betreft zuurstof, nitraat, ijzer (III), sulfaat en koolstofdioxide of bicarbonaat. Zuurstof en nitraat verstoren de biologische afbraak van gechloreerde ethenen zodanig, dat geen afbraak optreedt als deze stoffen aanwezig zijn. Als ijzer (III) en sulfaat aanwezig zijn, dan zal de afbraak van gechloreerde ethenen slechts onvolledig tot c-DCE verlopen; de onschadelijke afbraakproducten etheen en ethaan worden niet gevormd. In aanwezigheid van koolstofdioxide (of bicarbonaat) treedt geen verstoring op; de afbraak van de gechloreerde ethenen verloopt volledig. Volledige afbraak van PER tot etheen/ethaan treedt alleen op als er geen concurrerende elektronacceptors meer aanwezig zijn. De relatie tussen de redoxcondities en de mogelijkheden van microbiologische afbraak van gechloreerde ethenen is samengevat in tabel 1.

Tabel 1. Redoxprocessen in relatie tot het optreden van natuurlijke afbraak van gechloreerde ethenen.

Proces	Elektron-acceptor	Product	Mogelijkheden voor afbraak gechloreerde ethenen
Aërobe afbraak	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Geen afbraak van PER mogelijk
Denitrificatie	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	N <sub>2</sub>	Geen afbraak van PER mogelijk
IJzerreductie	Fe(III)	Fe(II)	Afbraak van PER tot DCE mogelijk
Sulfaatreductie	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>	Afbraak van PER tot DCE mogelijk
Methanogenese	CO <sub>2</sub> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	CH <sub>4</sub>	Volledige afbraak van PER tot etheen mogelijk

De aanwezigheid van de elektronacceptors zuurstof, nitraat, ijzer (III) en sulfaat heeft eigenlijk twee nadelige effecten:

1. Bij de aanwezigheid van deze stoffen zijn andere biologische processen actief die ook brandstof verbruiken; hierdoor is er minder brandstof beschikbaar voor biologische dechloreringsprocessen;
2. De biologische dechloreringsprocessen komen niet of niet volledig op gang omdat de redoxcondities niet gunstig genoeg zijn.

Om vast te stellen of biologische dechlorering mogelijk is, is het dus van belang om te weten of zuurstof, nitraat, ijzer (III) en sulfaat in de bodem aanwezig zijn. Bij afwezigheid van deze elektronacceptors zijn de (redox)condities geschikt voor de volledige afbraak van gechloreerde ethenen. Deze sterk gereduceerde condities komen vaak voor in bodems met een slechte doorlatendheid, zoals kleibodems, waardoor er nauwelijks aanvoer is van stoffen als zuurstof, nitraat en sulfaat. Of in bodems die voor het grootste gedeelte uit organische componenten (brandstoffen) bestaan, zoals veen.

In goeddoorlatende zandgronden vindt vaak aanvoer plaats van elektronacceptors als zuurstof, nitraat en sulfaat. Door de continue aanvoer van deze natuurlijke elektronacceptors vindt er alleen microbiologische afbraak plaats van gechloreerde ethenen als er voldoende brandstof aanwezig is.

### Aanwezigheid van bacteriën

Als de juiste redoxcondities aanwezig zijn, en er zijn brandstof (elektron donor) en gechloreerde ethenen (elektron acceptor) beschikbaar, dan kan een geschikte dechlorerende bacteriepopulatie tot ontwikkeling komen. Soms komt een geschikte bacteriepopulatie ondanks geschikte condities en voldoende brandstof toch niet tot ontwikkeling, bijvoorbeeld omdat er toxische componenten aanwezig zijn, of omdat de pH ongunstig is (pH < 5,5).

Daarnaast is voor de groei van de bacteriën de aanwezigheid van nutriënten (biologische beschikbaar stikstof en fosfor) en sporenelementen van belang.

### **Overzicht van de randvoorwaarden voor NA van gechloreerde ethenen**

Samenvattend moet aan de volgende randvoorwaarden worden voldaan om duurzame natuurlijke afbraak van chloorethenen mogelijk te maken:

1. Blijvende (in de tijd) aanwezigheid van sterk gereduceerde redoxomstandigheden op de locatie;
2. Blijvende (in de tijd) aanwezigheid van organische stoffen op de locatie die als brandstof (elektronendonator) dienen voor de biologische afbraak van gechloreerde ethenen en die ook voldoende zijn om de bodem voldoende gereduceerd te houden;
3. Er moeten bacteriën aanwezig zijn op de locatie die specifiek de chloorethenen verontreiniging kunnen afbreken;
4. (Toekomstige) veranderingen op en buiten de locatie mogen niet leiden tot een verstoring van het natuurlijke afbraakproces.

Overige voorwaarden:

5. Gunstige pH (5,5 – 8,5);
6. Geen remming van de activiteit door de aanwezigheid van toxische verbindingen;
7. Aanwezigheid van voldoende nutriënten en sporenelementen.





**D-NA METHODIEK VOOR HET VASTSTELLEN VAN DE DUURZAAMHEID VAN NA****3.1 Opzet D-NA methodiek**

Natuurlijke anaërobe afbraak van gechloreerde ethenen vindt alleen plaats als tegelijkertijd aan de in hoofdstuk 2 gestelde randvoorwaarden wordt voldaan. Dit betekent dat bij de interpretatie van analysegegevens het totale beeld in ogenschouw moet worden genomen. Alleen op die manier kan een goede inschatting worden gegeven van de duurzaamheid van het natuurlijke afbraakproces. Er moet worden vastgesteld of de redoxomstandigheden gunstig zijn, of er voldoende brandstof aanwezig is om de dechlorering van de gechloreerde ethenen gedurende langere tijd te laten plaatsvinden, wat de kwaliteit van de aanwezige brandstof is en of geschikte dechlorerende micro-organismen aanwezig zijn. Deze elementen kunnen worden gezien als de feitelijke randvoorwaarden die getalsmatig kunnen worden vastgesteld en onderbouwd.

Op basis van de resultaten uit fase 1 en 2 van dit onderzoek is een methodiek opgesteld waarmee de duurzaamheid van natuurlijke afbraak van gechloreerde ethenen kan worden onderbouwd. De D-NA methodiek is weergegeven in figuur 2.

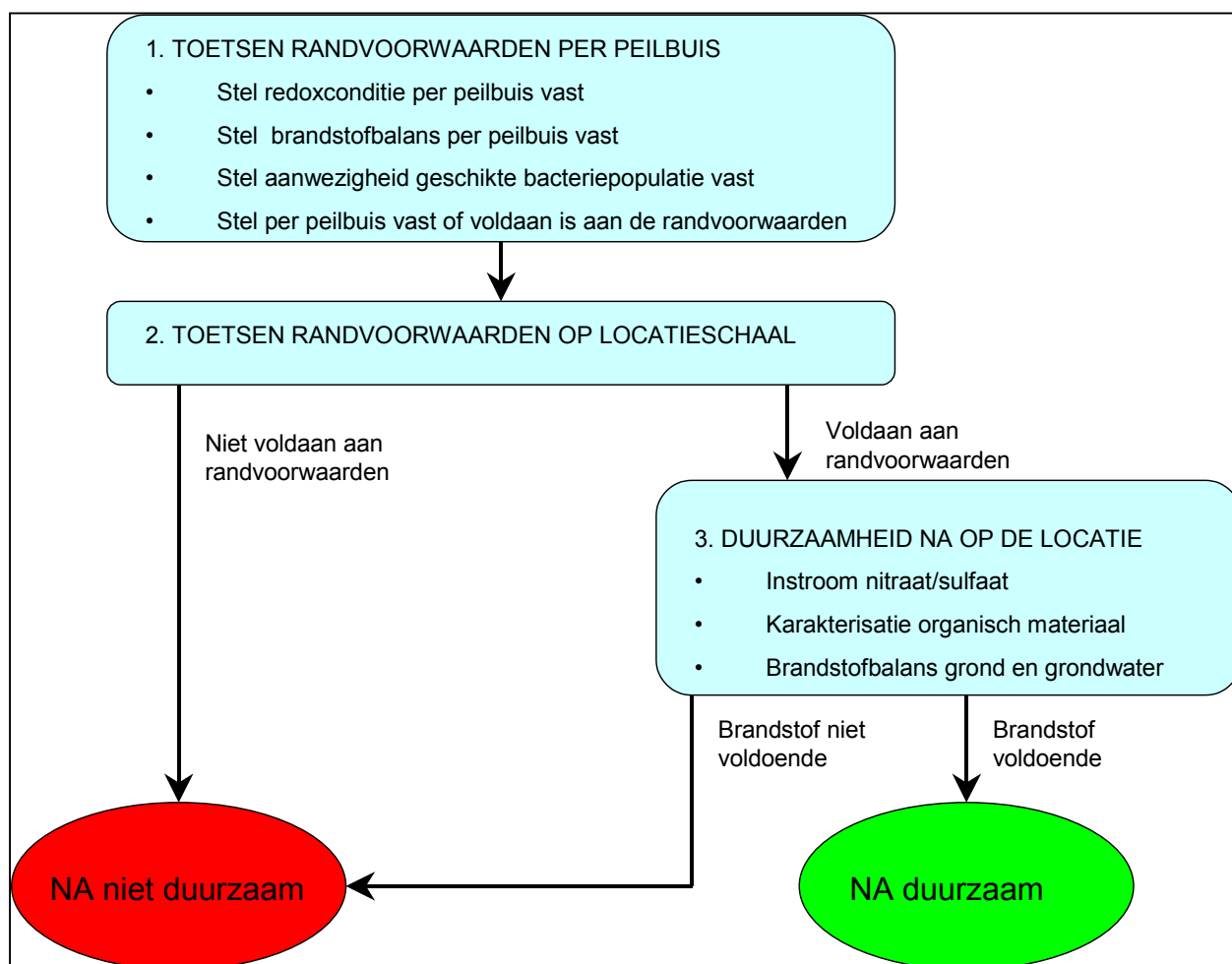


Fig. 2. D-NA methodiek voor het vaststellen van de duurzaamheid van NA.

De D-NA methodiek wordt in 3 stappen doorlopen. Bij stap 1 wordt, per bemonsterde peilbuis, bepaald of op dit moment voldaan wordt aan de randvoorwaarden voor natuurlijke afbraak. Als voor de locatie reeds een quick-scan (1<sup>e</sup> verkeerslicht) volgens het beslissingsondersteunende systeem voor natuurlijke afbraak (BOS-NA) is uitgevoerd - in de quick-scan worden de 'fysieke' mogelijkheden voor natuurlijke afbraak van chloorethenen vastgesteld - dan is het alleen zinvol om met de D-NA methodiek te beginnen wanneer de locatie hier oranje (kans op NA) of groen (NA kansrijk) scoort. Voor locaties waarbij BOS-NA niet is gevolgd kan gewoon bij stap 1 worden begonnen [NOBIS-rapport 98-1-21].

In stap 2 worden de uitkomsten van stap 1 op locatieschaal getoetst. Voor deze stap zijn geen nieuwe analyses benodigd. Vastgesteld wordt of ook op locatieschaal aan de randvoorwaarden wordt voldaan. Is dat het geval (NA is mogelijk duurzaam) dan wordt verder gegaan met stap 3. Wordt op locatieschaal niet aan de randvoorwaarden voldaan, dan is NA op de locatie niet duurzaam.

Indien natuurlijke afbraak als mogelijk duurzaam is ingeschat wordt in stap 3 de toekomstverwachting vastgesteld. Bepaald wordt of het natuurlijke afbraakproces voldoende lang blijft lopen om de chloorethenen verontreiniging af te breken.

De stappen 1 t/m 3 worden in paragraaf 3.3 t/m 3.5 uitgebreid toegelicht.

### 3.2 Meetstrategie

De D-NA methodiek ter bepaling van de duurzaamheid kan alleen volledig en betrouwbaar worden uitgevoerd indien zowel de positie van de peilbuizen als de gemeten parameters in overeenstemming zijn met de benodigde gegevens. Een beschrijving van de meetstrategie is weergegeven in bijlage B.

De strategie voor plaatsing van de peilbuizen is overeenkomstig de aanpak zoals die is weergegeven in het rapport 'Beslissingsondersteunend systeem voor de beoordeling van natuurlijke afbraak als saneringsvariant [versie 2.0. CUR/Nobis 98-1-21].

#### STAP 1. TOETSEN RANDVOORWAARDEN PER PEILBUIS

##### **Stap 1.1. Stel redoxconditie per peilbuis vast**

- Bepaal op de geselecteerde peilbuizen de redoxchemie
- Bepaal de redoxscore volgens tabel 1.
- Bepaal volgens tabel 2 per peilbuis of de redoxconditie geschikt is

Verzamel de resultaten voor de randvoorwaarde redoxcondities en ga door naar stap 1.2.

##### **Stap 1.2. Stel brandstofbalans per peilbuis vast**

- Bereken per peilbuis de brandstofbalans
- Bepaal middels tabel 3 per peilbuis of voldoende electrondonor aanwezig is

Verzamel de resultaten voor de randvoorwaarde electronenbalans en ga door naar stap 1.3.

##### **Stap 1.3. Stel aanwezigheid geschikte bacteriepopulatie vast**

- Stel vast of een dechlorerende bacteriepopulatie aanwezig is

Verzamel de resultaten voor de randvoorwaarde bacteriepopulatie en ga door naar stap 1.4.

##### **Stap 1.4. Stel per peilbuis vast of aan de drie randvoorwaarden is voldaan**

- Bepaal de kleur per peilbuis met behulp van tabel 5

Beoordeel de resultaten per peilbuis bij stap 2.

### 3.3 Stap 1. Toetsen randvoorwaarden voor NA per peilbuis

Bij het doorlopen van stap 1.1 tot en met 1.3 wordt per peilbuis beoordeeld of voldaan wordt aan drie randvoorwaarden:

- Aanwezigheid voldoende sterk gereduceerde omstandigheden;
- Aanwezigheid voldoende brandstof (elektron donor);
- Aanwezigheid van bacteriën die specifiek de chloorethenen verontreiniging kunnen afbreken.

#### Stap 1.1. Stel redoxcondities per peilbuis vast

Stap 1.1 in de D-NA methodiek is het bepalen van de, op dit moment, ter plekke van de bemonsterde peilbuis heersende redoxcondities. Hiertoe wordt op basis van de gemeten gehalten aan redoxparameters, met behulp van tabel 2, de redoxscore vastgesteld. Vervolgens wordt met tabel 3 vastgesteld of de redoxcondities gunstig zijn voor de natuurlijke afbraak van de gechloreerde ethenen. De redoxcondities zijn gunstig (groen) als er sulfaatreducerende tot methanogene omstandigheden heersen.

Tabel 2. Waardering redoxparameters voor het bepalen van de redoxconditie.

Redoxparameter	Analyseresultaat	Punten
Zuurstof <sup>1)</sup>	> 0,5 mg/l	0
	< 0,5 mg/l	1
Nitraat	> 1 mg/l	0
	< 1 mg/l	1
IJzer (totaal opgelost)	> 1 mg/l	1
	< 1 mg/l	0
Sulfaat	> 20 mg/l	0
	< 20 mg/l	1
Sulfide	> 0,1 mg/l	1
	< 0,1 mg/l	0
Methaan	> 1 mg/l	1
	< 1 mg/l	0

1) De on-line meting op zuurstof is gevoelig voor verstoring. Bij snijdende filters of een slechte toestroom van het grondwater kunnen verhoogde gehalten worden gemeten. Indien er in het grondwater gereduceerde verbindingen (ijzer, sulfide en methaan) aanwezig zijn, ga er dan van uit dat het zuurstofgehalte < 0,5 mg/l bedraagt.

Tabel 3. Score voor de randvoorwaarde redoxconditie.

Aantal punten	Overheersende redox-omstandigheden	Voldaan aan randvoorwaarde NA	Score
0	Aëroob	Nee	Rood
1	Nitraatreducerend		
2	IJzerreducerend	Neutraal	Oranje
3	IJzer- tot sulfaatreducerend		
4	Sulfaatreducerend		
5	Sulfaatreducerend tot methanogeen	Ja	Groen
6	Methanogeen		

#### Stap 1.2. Stel brandstofbalans per peilbuis vast

Stap 1.2. in de D-NA methodiek is het bepalen of er in potentie voldoende brandstof (elektron donor) aanwezig is voor het in stand houden van het natuurlijke afbraakproces. Hiertoe wordt conform de in bijlage C beschreven methode, per peilbuis, berekend wordt hoeveel brandstof minimaal benodigd is. Deze minimaal benodigde concentratie wordt vergeleken met de aanwezige hoeveelheid brandstof.

Op basis van de balans tussen de aanwezige en benodigde hoeveelheid brandstof wordt vervolgens met behulp van tabel 4 vastgesteld of er voldoende brandstof aanwezig is. Er is dus op voorhand dus geen minimum benodigd gehalte aan brandstof aan te geven.

Tabel 4. Score voor de randvoorwaarde brandstof.

Brandstofbalans	Voldaan aan randvoorwaarde NA	Score
Aanwezige brandstof < ½ x benodigd	Nee	Rood
Aanwezige brandstof ≥ ½ tot ≤ 2 x benodigd	Neutraal	Oranje
Aanwezige brandstof > 2 x benodigd	Ja	Groen

*Stap 1.3. Stel aanwezigheid van een dechlorerende bacteriepopulatie vast*

Stap 1.3. in de D-NA methodiek is het vaststellen of er een specifiek dechlorerende bacteriepopulatie aanwezig. De aanwezigheid van verhoogde concentraties etheen en/of ethaan is een indicatie dat volledige afbraak tot ongechloreerde eindproducten is opgetreden maar geeft geen uitsluitel of dit proces tot op dit moment nog steeds verloopt.

Door middel van moleculaire analyses kan worden vastgesteld of er op dit moment specifieke micro-organismen aanwezig zijn die in staat zijn gechloreerde ethenen af te breken. Verschillende anaërobe micro-organismen zijn in staat gechloreerde ethenen af te bereken (reductieve dechlorering). *Dehalococcoides ethenogenes* is echter het enige bekende micro-organisme dat in staat is gechloreerde ethenen volledig af te breken tot etheen of ethaan. De andere micro-organismen kunnen PER en TRI alleen onvolledig afbreken tot dichlooretheen (DCE). Dit betekent dat de aanwezigheid van *Dehalococcoides ethenogenes* een belangrijke aanwijzing is voor het plaatsvinden van volledige afbraak tot etheen of ethaan (zie voor aanvullende informatie bijlage H).

Door uitvoering van een moleculaire analyse op *Dehalococcoides ethenogenes* wordt vastgesteld of er een specifiek dechlorerende bacteriepopulatie aanwezig is (tabel 5).

Tabel 5. Score voor de randvoorwaarde dechlorerende bacteriepopulatie.

Moleculaire analyse	Voldaan aan randvoorwaarde NA	Score
<i>Dehalococcoides ethenogenes</i> niet aangetroffen	Nee	Rood
<i>Dehalococcoides ethenogenes</i> aanwezig	Ja	Groen

*Stap 1.4. Stel per peilbuis vast of voldaan is aan de drie randvoorwaarden*

Bij stap 1.4 worden de afzonderlijke scores voor de randvoorwaarden (stap 1.1 t/m 1.3) geïntegreerd. Aan de hand van de trends in kleur kan, per peilbuis, vervolgens worden vastgesteld wat de mogelijkheden zijn voor natuurlijke afbraak (zie tabel 6).

Tabel 6. Interpretatie per peilbuis van de mogelijkheden voor natuurlijke afbraak.

Redoxconditie	Brandstofbalans	Dechlorerende bacteriepopulatie	Beoordeling peilbuis
Rood	X	X	Rood (natuurlijke afbraak kansarm)
X	Rood	X	Rood (natuurlijke afbraak kansarm)
X	X	Rood	Rood (natuurlijke afbraak kansarm)
Oranje	Oranje	Groen	Oranje (kans op natuurlijke afbraak)
Oranje	Groen	Groen	Oranje (kans op natuurlijke afbraak)
Groen	Oranje	Groen	Groen (natuurlijke afbraak kansrijk)
Groen	Groen	Groen	Groen (natuurlijke afbraak kansrijk)

X Elke andere kleur

### 3.4 Stap 2. Toetsen randvoorwaarden voor NA op locatieschaal

#### STAP 2. TOETSEN RANDVOORWAARDEN VOOR NA OP LOCATIESCHAAL

*Evaluatie van de scores van stap 1.4. op locatie schaal - Trends in de ruimte*

**Ga na hoe de vastgestelde scores van stap 1.4. verdeeld zijn over referentie, bron en pluim**

Overwegend Groen in referentie, bron en pluim, geen verloop	NA is mogelijk duurzaam, ga door naar stap 3
Groen in referentie en pluim, rood of oranje in bron	NA is mogelijk duurzaam, ga door naar stap 3
Groen in bron en pluim, rood of oranje in referentie	NA is mogelijk duurzaam, ga door naar stap 3
Overige situaties (alle andere combinaties van rood, oranje en groen)	NA is niet duurzaam

In stap 1 is per peilbuis bepaald wat de mogelijkheden zijn voor natuurlijke afbraak. In stap 2 worden de uitkomsten van stap 1 op locatieschaal getoetst. De integratie van de afzonderlijke scores geeft – bij een goede verdeling van de peilbuizen over de locatie – inzicht in de duurzaamheid van natuurlijke afbraak op de gehele locatie.

Met behulp van de trends in kleur per peilbuis in de ruimte, kan worden bepaald of er een kans is op een duurzame natuurlijke afbraak. Er zijn uiteindelijk twee uitkomsten mogelijk. Er wordt wel (NA is mogelijk duurzaam) of niet (NA is niet duurzaam) voldaan aan de randvoorwaarden. Alleen in het geval dat de duurzaamheid van het natuurlijke afbraakproces als kansrijk wordt geschat (groen) wordt verder gegaan met stap 3. Wordt op locatieschaal niet aan de randvoorwaarden voldaan, dan is NA op de locatie niet duurzaam.

### 3.5 Stap 3. Toekomstverwachting duurzaamheid NA op de locatie

STAP 3. TOEKOMSTVERWACHTING DUURZAAMHEID NA OP DE LOCATIE			
Stap 3.1. Stel vast of nitraat of sulfaat instromen			
Instromend grondwater: Nitraat < 1 mg/l en sulfaat < 20 mg/l		Volg <b>route A</b>	
Instromend grondwater: Nitraat > 1 mg/l en/of sulfaat > 20 mg/l		Volg <b>route B</b>	
<b>Route A: Geen instroom van nitraat of sulfaat</b>		<b>Route B: Wel instroom van nitraat en/of sulfaat</b>	
Stap 3.2. Karakterisatie van het organisch materiaal • Identificeer natuurlijke en antropogene brandstoffen		Stap 3.2. Karakterisatie van het organisch materiaal • Identificeer antropogene brandstoffen	
Stap 3.3. Stel brandstofbalans op		Stap 3.3. Stel brandstofbalans op	
Onvoldoende brandstof	NA is niet duurzaam, maar wel tijdelijk toepasbaar	Onvoldoende brandstof	NA is niet duurzaam, maar wel tijdelijk toepasbaar
Voldoende brandstof	NA is duurzaam	Voldoende brandstof	Ga door naar stap 3.4.
		Stap 3.4. Bereken hoelang de pluim gereduceerd blijft en bereken hoe lang het duurt voordat de terugsaneerwaarde voor gechloroerde ethenen is bereikt	
		Tijd benodigd voor dechlorering < tijd dat de pluim gereduceerd blijft	NA is duurzaam
		Tijd benodigd voor dechlorering > tijd dat de pluim gereduceerd blijft	NA is niet duurzaam, maar wel tijdelijk toepasbaar

Indien in stap 2 natuurlijke afbraak als mogelijk duurzaam is ingeschat wordt in stap 3 de toekomstverwachting vastgesteld. Bepaald wordt of het natuurlijke afbraakproces voldoende lang blijft lopen om de chloorethenen verontreiniging af te breken.

#### Aanvullende informatie:

Bij het bepalen van de toekomstverwachting van het natuurlijke afbraakproces is het van belang om de bodemopbouw en de grondwaterstromingsnelheid te kennen. De bodemopbouw bepaalt, samen met de grondwaterstromingssnelheid, de mate waarin verspreiding en aanvoer van zowel brandstof als elektronacceptors plaatsvindt. Voor het berekenen van vrachten in stap 3.2 is het daarnaast noodzakelijk om het organische stofpercentage van de bodem te kennen. De totale vracht aan antropogene verontreiniging wordt namelijk bepaald door de opgeloste fase en de aan de bodem (organische stof) geadsorbeerde hoeveelheid verontreiniging.

#### Stap 3.1. Stel vast of nitraat of sulfaat instromen.

Om in te kunnen schatten wat de herkomst is van de op de locatie voorhanden zijnde brandstof wordt vastgesteld of bovenstrooms van de locatie nitraat en/of sulfaat in het grondwater aanwezig is. Dit wordt vastgesteld aan de hand van de meetgegevens (stap 1.1) van een lokale referentie (stroomopwaarts van de verontreiniging). Als alternatief kan ook gebruik gemaakt worden van gegevens uit het landelijk meetnet grondwaterkwaliteit.

Op basis van het al dan niet instromen van nitraat en sulfaat wordt bepaald of op de locatie gescreend moet worden op antropogene en/of natuurlijke organische verbindingen:

- Indien er geen nitraat (minder dan 1 mg/l) en sulfaat (minder dan 20 mg/l) instroomt wordt de op de locatie aanwezige brandstof gevormd wordt door natuurlijke (humuszuren) of antropogene organische verbindingen of beiden. Volg in dat geval route A bij stap 3.2. Het gaat veelal om sterk gereduceerde jonge formaties (Holoceen) in het Westen en Noorden van

Nederland. In deze formaties zijn vaak hoge gehalten aan natuurlijk organisch materiaal aanwezig.

- Indien sprake is van instroom van nitraat (meer dan 1 mg/l) en/of sulfaat (meer dan 20 mg/l) is het zeer waarschijnlijk dat de op de locatie aanwezige brandstof gevormd wordt door een antropogene nevenverontreiniging. Volg in dat geval route B bij stap 3.2. Het gaat veelal om matig gereduceerde zandgronden (Pleistoceen) in het oosten en zuiden van Nederland. De matig gereduceerde omstandigheden duiden er op dat het natuurlijke organische materiaal slecht afbreekbaar is en niet geschikt als brandstof voor de natuurlijke afbraak van de gechloreerde ethenen.

### *Stap 3.2. Karakterisatie van het organische materiaal*

Stap 3.2 in de D-NA methodiek is het karakteriseren van het in het grondwater aanwezige organische materiaal en het vaststellen van de bruikbaarheid als brandstof voor de natuurlijke afbraak van gechloreerde ethenen.

#### Karakterisatie

Voor het karakteriseren van het organische materiaal kan gebruik gemaakt worden van de in bijlage A beschreven analyses. In geval van route A wordt zowel geanalyseerd op het natuurlijke organische materiaal (NOM) als op antropogene nevenverontreinigingen. In geval van route B wordt alleen geanalyseerd op antropogene nevenverontreinigingen.

Door vervolgens het totaal aan de geïdentificeerde componenten te vergelijken met het totaal (som van totaal organisch koolstof (TOC) en purgable organisch koolstof (POC)) kan worden nagegaan of alle organische verbindingen zijn geïdentificeerd. De gemeten gehalten aan natuurlijke en antropogene verbindingen worden daartoe, volgens de in bijlage B weergegeven methode, omgerekend naar concentraties in mg koolstof (C) per liter.

#### Vaststellen bruikbaarheid

Niet alle organische verbindingen zijn even geschikt als brandstof voor de reductieve dechlorering van de gechloreerde ethenen. Met behulp van het overzicht in bijlage E kan worden vastgesteld of de aangetroffen componenten als brandstof kunnen worden gebruikt.

### *Stap 3.3. Stel brandstofbalans voor de locatie op*

Stap 3.3 in de D-NA methodiek is het bepalen, voor zowel route A als B, of er voldoende brandstof (elektrondonor) aanwezig is voor het in stand houden van het natuurlijke afbraakproces. Hiertoe wordt conform de in bijlage C beschreven methode berekend hoeveel brandstof minimaal benodigd is. Deze minimaal benodigde hoeveelheid wordt vergeleken met de aanwezige hoeveelheid brandstof. Bij de berekening wordt in tegenstelling tot stap 1.2 uitgegaan van zowel de opgeloste fase (grondwater) als de aan de bodem (organische stof) geadsorbeerde hoeveelheid brandstof en elektronacceptors (VOCI). Benadrukt wordt dat als gevolg van de ruimtelijke heterogeniteit in gehalten, en de mogelijke aanwezigheid van drijf- en zinklagen op een locatie, het een grove benadering blijft.

Op basis van de balans tussen de aanwezige en benodigde hoeveelheid brandstof wordt vervolgens met behulp van tabel 7 vastgesteld of er voldoende brandstof aanwezig is.

Tabel 7. Relatie tussen brandstofbalans en duurzaamheid natuurlijke afbraak.

Brandstofbalans	Route A	Route B
Aanwezige brandstof $\leq 2$ x benodigd	NA is niet duurzaam maar wel tijdelijk toepasbaar <sup>3)</sup>	NA is niet duurzaam maar wel tijdelijk toepasbaar <sup>3)</sup>
Aanwezige brandstof $> 2$ x benodigd	NA is duurzaam <sup>1)</sup>	NA is mogelijk duurzaam, ga door naar stap 3.4 en 3.5 <sup>2)</sup>

*Ad 1.*

Deze locaties liggen in een regio die wordt gekenmerkt door de afwezigheid van nitraat en sulfaat in het regionale grondwater. Dit maakt dat de aanwezige brandstof volledig ten goede komt aan de natuurlijke afbraak van de gechloreerde ethenen. De snelheid waarmee de brandstof wordt afgebroken is daarmee gelijk aan de afbraaksnelheid van de chloorethenen.

*Ad 2.*

Deze locaties liggen in een regio die wordt gekenmerkt door de aanwezigheid van nitraat en/of sulfaat in het regionale grondwater. Door de continue aanvoer van deze natuurlijke elektronacceptors is het NA proces alleen duurzaam als de hoeveelheid brandstof voldoende is om gedurende langere tijd de instromende elektronacceptors te reduceren (zie stap 3.4 en 3.5).

*Ad 3.*

Indien de aanwezige hoeveelheid brandstof niet toereikend is voor het in stand houden van de natuurlijke afbraak van de gechloreerde ethenen is NA niet duurzaam. Het natuurlijke afbraakproces verloopt op dit moment maar zal op enig moment in de toekomst stagneren door een tekort aan brandstof. Natuurlijke afbraak is in dit geval slechts tijdelijk toepasbaar. De snelheid waarmee de brandstof wordt verbruikt is afhankelijk van de afbraaksnelheid van de chloorethenen (geldt zowel voor route A als B) en de hoeveelheid nitraat en sulfaat die instroomt (geldt alleen voor route B). De snelheid waarmee het brandstofverbruik plaats vindt bepaalt de tijdsduur waarin het NA proces blijft verlopen.

*Stap 3.4 Bepaal brandstofverbruik door instroom van nitraat en sulfaat en afbraak gechloreerde ethenen*

Stap 3.4 in de D-NA methodiek geldt alleen voor route B.

De snelheid waarmee de brandstof wordt verbruikt wordt bepaald door de afbraaksnelheid van de chloorethenen en de hoeveelheid nitraat en sulfaat die per tijdseenheid aan de stroomopwaartse zijde van de bron instromen<sup>1</sup>.

*Brandstofverbruik door instroom nitraat en sulfaat*

Op basis van het nitraat en/of sulfaat gehalte in het regionale grondwater (stap 1.1.) wordt conform de in bijlage C beschreven methode berekend hoeveel brandstof per tijdseenheid wordt verbruikt.

Door van de aanwezige hoeveelheid brandstof te corrigeren voor de benodigde hoeveelheid brandstof (benodigd voor de afbraak van de gechloreerd ethenen) wordt de hoeveelheid brandstof verkregen die beschikbaar is voor het reduceren van het instromende grondwater. Door deze beschikbare hoeveelheid te delen door de hoeveelheid die per tijdseenheid wordt verbruikt wordt de tijdsduur berekend waarin de pluim gereduceerd kan worden gehouden.

<sup>1</sup> Bij zich uitbreidende pluimen speelt ook dispersie (opmenging aan de randen van de pluim met minder gereduceerd grondwater) een rol. In dat geval is het raadzaam ook het brandstofverbruik als gevolg van deze opmenging vast te stellen (bijvoorbeeld door modellering).



*Bepaal tijdsduur voor afbraak gechloreerde ethenen*

Op basis van de afbraaksnelheid van gechloreerde ethenen wordt berekend hoeveel tijd benodigd is voor het natuurlijke afbraakproces.

De afbraaksnelheid kan worden berekend op basis van monitoring over meerdere jaren (voorkeur) of door het uitvoeren van anaërobe afbraaktesten met grond en grondwater van de locatie. Voor uitvoering van anaërobe afbraaktesten wordt verwezen naar het NOBIS-project 'Selection and validation of a practical protocol for anaerobic dechlorination' [NOBIS 97-4-04, april 1999].

Door uit te gaan van het hoogst gemeten gehalte aan gechloreerde ethenen wordt met behulp van de afbraaksnelheid (1<sup>e</sup> orde afbraak) de tijdsduur berekend die nodig is voor het bereiken van de terugsaneerwaarde.

*Relatie tussen beschikbare hoeveelheid brandstof en duurzaamheid natuurlijke afbraak*

Op basis van de tijdsduur die benodigd is voor het bereiken van de terugsaneerwaarde (in sterkst verontreinigde peilbuis) en de tijdsduur waarin de pluim gereduceerd blijft wordt vervolgens met behulp van tabel 8 vastgesteld of er voldoende brandstof aanwezig is.

Tabel 8. Relatie tussen beschikbare hoeveelheid brandstof en duurzaamheid natuurlijke afbraak.

	<b>Route B</b>
Tijdsduur benodigd voor natuurlijke afbraak $\geq$ tijdsduur waarin pluim gereduceerd blijft	<b>NA is niet duurzaam maar wel tijdelijk toepasbaar (zie ad. 3 bij stap 3.2)</b>
Tijdsduur benodigd voor natuurlijke afbraak $<$ tijdsduur waarin pluim gereduceerd blijft	<b>NA is duurzaam</b>



## HOOFDSTUK 4

### **ATTENDERINGSLIJST**

Naast de in hoofdstuk 3 weergegeven D-NA methodiek, waarmee de duurzaamheid van natuurlijke afbraak van gechloreerde ethenen kan worden onderbouwd, worden hier tevens een aantal aspecten genoemd die goed in de gaten moeten worden gehouden om het biologische proces te kunnen laten verlopen, ook in de toekomst. In bijlage E zijn activiteiten geïnventariseerd die invloed kunnen hebben op de natuurlijke afbraak. Te denken valt aan bijvoorbeeld grondwateronttrekkingen, persluchtinjectie en ontgraving van de bronzone. Activiteiten die ervoor kunnen zorgen dat het natuurlijke afbraakproces op een locatie wordt beïnvloed, soms in positieve maar vaker in negatieve zin. Ook kan het zijn dat, ondanks dat het natuurlijke afbraakproces duurzaam is, er onvoldoende tijd beschikbaar is om NA een kans te geven. Of het benodigde reactorvat is begrensd (buurpercelen) waardoor NA niet toepasbaar is.

Om op deze aspecten te kunnen wijzen is een attenderingslijst opgesteld, die – tezamen met de toelichting – gebruikt kan worden om vast te stellen of op een locatie nog rekening moet worden gehouden met aanvullende aspecten.

De attenderingslijst is weergegeven in tabel 9. In bijlage G is een toelichting gegeven bij de afzonderlijke vraagstellingen. Deze toelichting geeft aan hoe de betreffende vraag samenhangt met de duurzaamheid van natuurlijke afbraak. Als uit een antwoord op een, voor de locatie relevante, vraag blijkt dat er een vervolgactie noodzakelijk is dan dient te worden vastgesteld wat de consequentie hiervan is op de toepassing van natuurlijke afbraak als saneringsstrategie.

Tabel 9. Attenderingslijst.

	1 aandachtspunt	2 antwoord			3 vervolgactie?		4 opmerkingen
		nee	ja	n.v.t.	nee	ja	
<b>A</b>	<b>Technologisch</b>						
<b>A1</b>	<b>Wijziging afbraakcondities in grondwater als gevolg van veranderingen OP de locatie</b>						
1	Worden of zijn op de locatie andere saneringsmaatregelen toegepast, die invloed kunnen hebben?						
2	Zijn wijzigingen in de redoxcondities a.g.v. saneringswerkzaamheden te verwachten?						
3	Wordt of is met saneringsmaatregelen nevenverontreiniging (brandstof voor de dechlorering) verwijderd?						
4	Wordt of is met saneringsmaatregelen de temperatuur of de zuurgraad (pH) in de bodem gewijzigd?						
5	Zijn wijzigingen in de bodemgebruiksvorm recentelijk opgetreden of te verwachten?						
<b>A2</b>	<b>Wijziging afbraakcondities in grondwater als gevolg van veranderingen BUITEN de locatie</b>						
1	Zijn wijzigingen in de redoxcondities a.g.v. vermesting of instroom van minder gereduceerd grondwater te verwachten?						
2	Worden wijzigingen in de grondwaterstromingssituatie (richting, snelheid, stijghoogte) verwacht?						
3	Zijn grondwateronttrekkingen in de omgeving te verwachten?						
<b>A3</b>	<b>Risico's</b>						
1	Zijn de actuele humane en ecologische risico's in voldoende mate weggenomen?						
2	Zijn eventuele tijdelijke beveiligingsmaatregelen in verband met blootstelling genomen?						
<b>B</b>	<b>Bestuurlijk (indien saneringsplan aanwezig is)</b>						
<b>B1</b>	<b>Definitie saneringsresultaat</b>						
1	Biedt de te behalen saneringsdoelstelling voldoende ruimte voor de onzekerheden van NA?						
2	Is het reactorvat voor NA begrensd of er zijn afspraken over toekomstige begrenzingen?						
<b>B2</b>	<b>Bestuurlijke kansen voor natuurlijke afbraak</b>						
1	Is voldoende tijd beschikbaar om NA een kans te geven?						
2	Kunnen eventuele tegenstrijdigheden in de planvorming bij de betrokken overheden een belemmering vormen voor NA?						
3	Is de verantwoordelijkheid voor de verontreiniging in alle fasen van de sanering helder?						
4	Is of wordt een stabiele eindsituatie bereikt?						
5	Vormen eventuele wijzigingen in de normering en/of risico-beoordeling een belemmering voor NA?						
6	Vormen te voorziene bedreigde objecten een belemmering voor NA?						
7	Zijn een fall-back scenario en de criteria voor het uitvoeren hiervan beschikbaar?						
<b>B3</b>	<b>Wijziging bevoegd gezag</b>						
1	Vindt binnenkort een wijziging plaats in het bevoegde gezag (naar lagere overheid)?						
<b>C</b>	<b>Organisatorisch</b>						
<b>C1</b>	<b>Financieel</b>						
1	Is de financiële verantwoordelijkheid voor de sanering en het proces van NA helder?						
2	Zijn financiële belemmeringen aanwezig voor het toepassen van NA gedurende de gehele sanering?						
<b>D</b>	<b>Juridisch</b>						
<b>D1</b>	<b>Aangrenzende percelen</b>						
1	Zijn schadeclaims in verband met beperkingen voor buurpercelen te verwachten bij toepassing van NA?						
2	Wordt bij eigendomsoverdracht de verantwoordelijkheid voor de resterende verontreiniging geregeld?						
3	Zijn de gebruikbeperkingen helder en getoetst aan het (toekomstige) gebruik van het terrein?						

## HOOFDSTUK 5

### MOGELIJKHEDEN VOOR TOEPASSING D-NA METHODIEK OP MET BTEX VERONTREINIGDE LOCATIES

De D-NA methodiek is ontwikkeld voor met gechloreerde koolwaterstoffen verontreinigde locaties. De methode is met aanpassingen ook bruikbaar voor andere verontreinigingen, mits voldoende bekend is over de afbreekbaarheid van de verontreiniging.

In eerste instantie was sprake van samenwerking met een Belgisch consortium. Dit consortium zou de duurzaamheid op met BTEX verontreinigde locaties in kaart brengen. Dit onderzoek is uiteindelijk niet doorgegaan. Om toch iets over de duurzaamheid op met BTEX verontreinigde locaties te kunnen zeggen is in dit hoofdstuk aangegeven hoe de D-NA methodiek kan worden aangepast.

Aromatische koolwaterstoffen (BTEX) kunnen zowel onder aërobe (in aanwezigheid van zuurstof) als anaërobe omstandigheden worden afgebroken. Hoewel benzeen tot in de jaren '90 als niet afbreekbaar werd beschouwd onder anaërobe omstandigheden, zijn in de laatste jaren aanwijzingen gevonden voor anaërobe afbraak van benzeen. De afbraak van benzeen blijft ten opzichte van de andere componenten het meest kritisch. Bij de afbraak wordt de BTEX verontreiniging als brandstof (elektronendonor) gebruikt. De belangrijkste voorwaarde voor het optreden van natuurlijke afbraak is de (blijvende) aanwezigheid van een voor de afbraak geschikte elektronacceptor. Dit zijn verbindingen als bijvoorbeeld nitraat, sulfaat of gechloreerde koolwaterstoffen.

Het afbraakproces voor BTEX is dus gespiegeld aan dat van gechloreerde ethenen. (Een belangrijke voorwaarde voor de afbraak van gechloreerde ethenen, die zelf als elektronacceptor dienst doen, is juist de afwezigheid van andere elektronacceptors en de blijvende aanwezigheid van voldoende brandstof.)

De duurzaamheid van een natuurlijke afbraakvariant voor met BTEX verontreinigde locaties kan vergelijkbaar met de opgestelde methodiek worden ingeschat door het opstellen van een balans (eerst op peilbuis- en daarna op locatieniveau) tussen de hoeveelheid elektronacceptors die benodigd is voor de afbraak van de aanwezige hoeveelheid aromaten (en andere potentiële brandstoffen) en de aanwezige hoeveelheid elektronacceptors (rekening houdend met eventuele instroom van elektronacceptors). Bij het kwantificeren moet rekening gehouden worden met 'sinks' voor brandstof (drijfslagen en adsorptie van BTEX aan de bodem) en elektronacceptors (bijvoorbeeld ijzer(III)verbindingen en bariumsulfaatneerslagen).



## LITERATUUR

Sinke, A.J.C., Heimovaara, T.J., Tonnaer, H. Beslissingsondersteunend systeem voor de beoordeling van natuurlijke afbraak als saneringsvariant (versie 2.0), 2001. CUR/NOBIS 98-1-21.

Karinckhoff, S.W., 1981. Semi-emperical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere* 10, 833-846.





## BIJLAGE A

### **SAMENVATTING UITKOMSTEN TOEPASSING D-NA METHODIEK OP ACHT LOCATIES**

Alle eindgebruikers hebben een case ingebracht, die met behulp van de D-NA methodiek zijn onderzocht op de duurzaamheid van het natuurlijke afbraakproces. Omdat er per locatie telkens slechts twee peilbuizen zijn bemonsterd is alleen stap 1 en 2 in de methodiek uitgevoerd. Stap 3 is pas later in het project aan de methodiek toegevoegd, voor uitvoering van deze stap is bemonstering van een groter aantal peilbuizen noodzakelijk en moet bekend zijn met welke snelheid het afbraakproces verloopt.

#### **Uitkomsten evaluatie**

Uit de evaluatie van de cases is naar voren gekomen dat de D-NA methodiek een goed beeld geeft van de optredende microbiologische processen en daarmee ook een duidelijk inzicht geeft in wat de kritische factoren zijn bij een langdurige toepassing van natuurlijke afbraak. Toepassing van de methodiek heeft in nagenoeg alle gevallen geleid tot een meerwaarde voor het project. Meerwaarde die bij enkele cases bestond uit het besef dat de brandstof voor het proces goed in de gaten moet worden gehouden. Soms bleek ook de voorraad aan brandstof toch kleiner te zijn dan verwacht op basis van de tot op heden normaliter gemeten somparameter TOC (totaal organisch koolstof). Ook bleek het ophelderen van de samenstelling van de brandstof in een aantal gevallen te leiden tot het zetten van vraagtekens bij de voorgestelde saneringsstrategie (behandeling kerngebied). In meerdere gevallen werd het vermoeden omtrent de natuurlijke afbraak versterkt doordat de evaluatie aangaf dat de condities zeer gunstig zijn en een duurzame afbraak kansrijk is. Daarentegen is ook in enkele cases vastgesteld dat de condities toch minder gunstig zijn en daarmee de kans op natuurlijke afbraak voor de betreffende locatie is overschat.

Hieronder wordt op één case nader ingegaan.

#### **Case. Locatie in West Nederland (Holoceen bodempakket)**

De bodemopbouw op deze locatie bestaat grotendeels uit klei en veen, met op 13-17 m-mv een tussenzandlaag. Via deze tussenzandlaag vindt verspreiding plaats van de chloorethenen verontreiniging.

#### *Stap 1/2. Toetsen randvoorwaarden*

- 1.1. De redoxconditie in de eerste tussenzandlaag is gekarakteriseerd als methanogeen (in de kern) tot sulfaatreducerend/methanogeen (in pluim). Dit is gunstig voor de natuurlijke afbraak van de chloorethenen verontreiniging.
- 1.2. In de bronzone is 191 mg C/l (som TOC + POC) aanwezig, daarvan is 124 mg C/l bruikbaar als brandstof. Voor de afbraak van de elektronacceptors (alleen gechloreerde ethenen) is 6 mg C/l aan brandstof nodig. Er is in de bronzone dus voldoende brandstof aanwezig.

In de pluim is 36 mg C/l aanwezig, daarvan is slechts 3,9 mg C/l bruikbaar als elektrondonor. Voor de afbraak van de gechloreerde ethenen is 6,6 mg C/l aan brandstof benodigd. De brandstofbalans scoort in de pluim neutraal, dit geeft aan dat in het pluimgebied de kans bestaat dat het natuurlijke afbraakproces stagneert.

- 1.3. Zowel in de kern als de pluim zijn dechlorerende bacteriën aanwezig.

Uit stap 1.1 t/m 1.3 blijkt dat op dit moment, in zowel de bron als pluim, wordt voldaan aan de randvoorwaarden voor natuurlijke afbraak. Natuurlijke afbraak is op deze locatie mogelijk duur-

zaam. Hoewel de duurzaamheid niet verder is onderzocht (stap 3 in methodiek) is wel het organische materiaal gekarakteriseerd.

### *Stap 3. Karakterisatie van het organische materiaal*

- 3.1. Voor het inschatten van de herkomst van het organische materiaal op de locatie is gebruik gemaakt van gegevens uit het landelijk meetnet grondwaterkwaliteit. Er vindt geen instroom plaats van nitraat of sulfaat, de op de locatie aanwezige brandstof wordt waarschijnlijk gevormd door natuurlijke of antropogene organische verbindingen of beiden.
- 3.2. In de bronzone bestaat een groot deel van het organische koolstof uit VOCl en methaan, deze verbindingen kunnen niet worden gebruikt als brandstof voor de natuurlijke afbraak van de gechloreerde ethenen. Na correctie bevat het grondwatermonster uit de kern nog steeds een sterk verhoogd organisch koolstofgehalte van 124 mg C/l. Dit organische koolstof bestaat o.a. uit vetzuren (39 mg C/l), aceton (1 mg C/l) en humuszuren (12 mg C/l).

In de pluim bestaat 90% van het organisch koolstof-gehalte (36 mg C/l) uit VOCl en methaan, na correctie blijft hiervan slechts 4 mg C/l over als bruikbare brandstof. Dit organisch materiaal bestaat voornamelijk uit humuszuren.

Uit de karakterisatie van het organische materiaal blijkt dat zowel de humuszuren als ook de als brandstof bruikbare antropogene verontreinigingen als aceton, aromaten en vetzuren (ontstaan uit andere verontreinigingen) als brandstof worden gebruikt voor de microbiologische afbraak van de chloorethenen. De voorraad aan antropogene stoffen lijkt echter niet groot genoeg te zijn om volledige dechlorering in het pluimgebied te ondersteunen (brandstofbalans is oranje).

## BIJLAGE B

### OPZET MEETSTRATEGIE

#### Plaatsing peilbuizen

De meetstrategie voor plaatsing en bemonstering van de peilbuizen is overeenkomstig de aanpak zoals die is weergegeven in het rapport 'Beslissingsondersteunend systeem voor de beoordeling van natuurlijke afbraak als saneringsvariant. Versie 2.0. CUR/Nobis 98-1-21'. Hierbij staan zowel peilbuizen stroomopwaarts van de locatie (referenties), in de bron, in de pluim parallel aan de stroombaan en dwars op de stroombaan (figuur B1). Als indicatie voor de stromingsrichting van het grondwater kunnen de grondwaterkaarten van TNO worden gebruikt.

Voor stap 1 en 2 in de D-NA methodiek wordt aanbevolen zo'n 6 tot 8 peilbuizen te bemonsteren (uitgaande van één watervoerend pakket). Bij stap 3 in de methodiek is een groter aantal peilbuizen benodigd. Het aantal benodigde peilbuizen is locatieafhankelijk en wordt bepaald door de complexiteit van de locatie. Aspecten als bodemopbouw (aanwezigheid meerdere watervoerende lagen), aantal verontreinigingsbronnen (chloorethenen en organische nevenverontreinigingen) en eventueel uitgevoerde saneringswerkzaamheden spelen daarin een belangrijke rol.

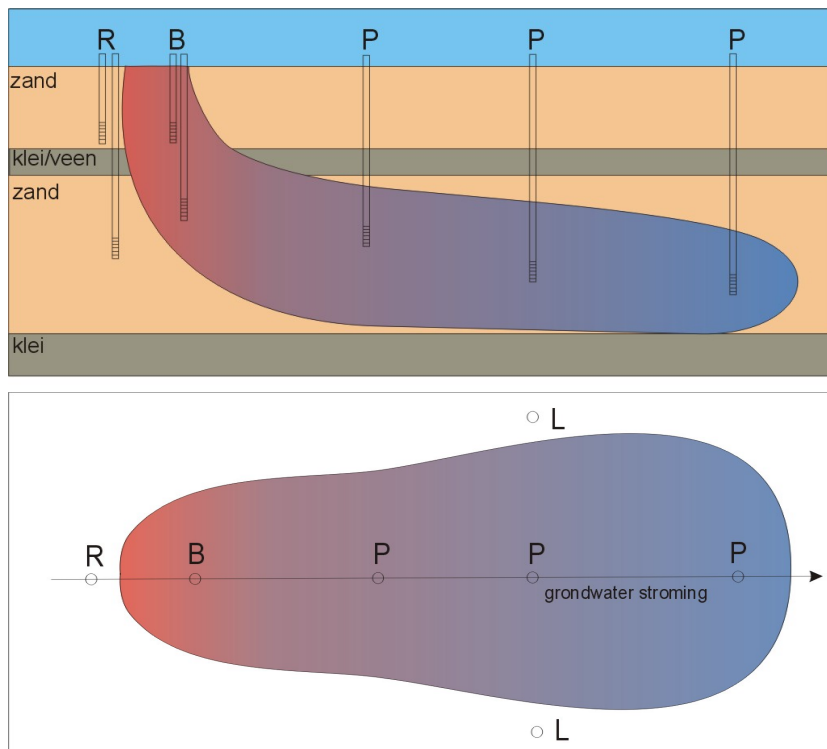


Fig. B1. Schematische weergave van een pluim en de bemonsteringstrategie (3a dwarsdoorsnede; 3b bovenaanzicht) met peilbuizen in de bron (B), in de pluim parallel aan de stroombaan (P), in de pluim dwars op de stroombaan (L) en stroomopwaarts van de bron (R).

## Parameters

Een overzicht van de analyses die bruikbaar zijn voor het vaststellen van duurzaamheid van natuurlijke afbraak is weergegeven in tabel B1. Om kosten te besparen wordt aanbevolen allereerst vast te stellen of voldaan wordt aan de randvoorwaarden voor het optreden van natuurlijke afbraak (stap 1). Indien dit het geval is wordt de samenstelling van het natuurlijke en antropogene organische materiaal verder opgehelderd (stap 3).

Tabel B1. Overzicht bruikbare parameters voor het vaststellen van de duurzaamheid van NA.

<b>Stap 1 (vaststellen randvoorwaarden)</b>	
<b>vaststellen redoxomstandigheden</b>	
redoxparameters:	zuurstof, nitraat, ijzer(totaal opgelost), sulfaat, sulfide en methaan
<b>vaststellen aanwezige hoeveelheid brandstof</b>	
Organisch koolstof:	TOC en POC
<b>vaststellen aanwezigheid dechlorerende micro-organismen</b>	
indirect:	VOCl, etheen en ethaan
direct:	screening op aanwezigheid specifiek dechlorerende bacteriën <sup>1)</sup>
<b>Stap 3 (karakterisatie organisch materiaal)</b>	
Natuurlijk organisch materiaal <sup>2)</sup> :	spectrofotometrische bepaling van het gehalte aan humuszuren humuszuren (IHSS), inclusief elementenanalyse (CHNS)
Antrop. organisch materiaal <sup>3)</sup> :	BTEXN (Alkyl)fenolen en benzoaten vluchtige vetzuren C2-C6 niet vluchtige minerale olie C10-C40 (GC)
onbekende verbindingen:	GC-MS vluchtig <sup>4)</sup>

- 1): Het gaat hier om de aanwezigheid van *Dehalococcoides ethenogenes*. Dit is tot nu toe het enige geïsoleerde dechlorerende micro-organisme dat in staat is gechlorideerde ethenen volledig af te breken. Aanbevolen wordt deze analyse alleen uit te voeren op peilbuizen waar gunstige (groen) redoxcondities heersen;
- 2): Het gehalte aan humuszuren kan worden ingeschat met de binnen dit project opgezette spectrofotometrische bepaling. De methode dient echter nog verder te worden ontwikkeld en gevalideerd op basis van meer praktijkmonsters. Wel kan op basis van deze methode worden ingeschat of het zinvol is een gestandaardiseerde analyse op humuszuren (IHSS) uit te voeren;
- 3): Om een idee te krijgen van de antropogene verontreinigingen die op een locatie kunnen worden aangetroffen is het raadzaam te achterhalen welke (historische) bedrijfsactiviteiten hebben plaatsgevonden. De verschillende bedrijfsactiviteiten hebben tegenwoordig een eigen UBI-code (Uniforme Bron Indeling) waaraan een stoffenlijst is gekoppeld zodat eenvoudig kan worden opgezocht welke organische stoffen worden gebruikt. Het kan dus zijn dat er analyses aan de lijst moeten worden toegevoegd;
- 4): Onder andere uitgebreide screening op aromaten en gechlorideerde koolwaterstoffen. Bij uitvoering van de GC-MS screening op vluchtige verbindingen kunnen analyses op VOCl en BTEXN achterwege blijven.

### Beschikbaarheid van de analyses

Het merendeel van de weergegeven analyses worden door de milieulaboratoria in Nederland routinematig uitgevoerd, veelal conform NEN voorschriften. Van de analyses die niet gangbaar zijn, of specifiek voor dit project zijn opgezet, is hieronder vermeld welke laboratoria (indien bekend) de analyses kunnen uitvoeren.

Tabel B2. Niet gangbare analyses.

Analyse	Laboratorium
<ul style="list-style-type: none"> <li>• POC</li> <li>• Screening op aanwezigheid <i>Dehalococcoides ethenogenes</i></li> <li>• Spectrofotometrische bepaling van het gehalte aan humuszuren</li> <li>• Humuszuren (methode IHSS), inclusief elementenanalyse</li> <li>• (Alkyl)fenolen en benzoaten</li> </ul>	Op dit moment niet meer operationeel Bioclear bv Bioclear bv, CS-Aspa CS-Aspa Milieulaboratorium Iwaco

### *Globale kosten voor uitvoering van de analyses*

De globale kosten (per peilbuis) voor uitvoering van de in tabel B2 beschreven analyses bedragen € 720,- voor het bepalen of wordt voldaan aan de drie randvoorwaarden en € 1.140,- voor het nader karakteriseren van het natuurlijke en antropogene organische materiaal. In een aantal gevallen zullen de kosten voor het karakteriseren van het organisch materiaal lager uitvallen, bijvoorbeeld als er reeds gegevens zijn van BTEXN en minerale olie. Als uit historische informatie blijkt dat er andere organische verbindingen zijn gebruikt dat kan het raadzaam zijn hierop te analyseren, de kosten zullen dan hoger uitvallen.



## BIJLAGE C

### BEREKENINGSMETHODEN

#### Vaststellen locale brandstofbalans per peilbuis (stap 1.2)

Op basis van de gemeten gehalten aan elektronacceptors wordt berekend hoeveel brandstof minimaal aanwezig moet zijn voor het volledig reduceren van het grondwater. Dit wordt gedaan aan de hand van de hoeveelheid elektronen die benodigd zijn voor de afzonderlijke reductiereacties. Deze minimaal benodigde concentratie is vergeleken met de aanwezige concentratie elektronendonors. Dit is de som van het gehalte aan TOC en POC gecorrigeerd voor het gehalte aan organisch koolstof ( $T_cOC$ ) dat wordt gevormd door VOCl, etheen, ethaan en methaan. Deze verbindingen kunnen onder anaërobe omstandigheden namelijk niet als brandstof voor de reductieve dechlorering worden gebruikt, maar worden wel meebepaald bij de TOC en POC bepaling. Op basis van de balans tussen de aanwezige en benodigde hoeveelheid brandstof (uitgedrukt als organisch koolstof (C)) is vastgesteld of er voldoende brandstof aanwezig is (tabel C1).

Tabel C1. Score voor de randvoorwaarde brandstof<sup>1)</sup>.

Brandstofbalans	Voldaan aan randvoorwaarde	Score
Aanwezige brandstof < ½ x benodigd	NEE	Rood
Aanwezige brandstof ≥ ½ tot ≤ 2 x benodigd	NEUTRAAL	Oranje
Aanwezige brandstof > 2 x benodigd	JA	Groen

1) De grenzen voor de brandstofbalans zijn proefondervindelijk in fase 2 van dit project vastgesteld, daarbij heeft de aanwezigheid van dechlorerende bacteriën een belangrijke rol gespeeld.

#### *Berekening aanwezige hoeveelheid brandstof*

De aanwezige hoeveelheid brandstof bestaat uit de som van het gehalte aan TOC en POC, gecorrigeerd voor het aandeel organisch koolstof ( $T_cOC$ ) dat bestaat uit VOCl, etheen, ethaan en methaan (1).

$$(1) \text{ Aanwezige hoeveelheid brandstof (mg C/l)} = ((\text{TOC} + \text{POC}) - T_cOC)$$

Voor de berekening van het aandeel organisch koolstof dat niet als brandstof kan worden gebruikt dienen de gemeten gehalten te worden omgerekend naar concentraties op de molaire schaal. Door de berekende gehalten te vermenigvuldigen met het aantal koolstofatomen dat aanwezig is (zie daarvoor eveneens bijlage D) wordt het gehalte organisch koolstof verkregen (in mmol/l). Door dit gehalte te vermenigvuldigen met de molecuulmassa van koolstof (12 gram/mol) wordt het niet bruikbare aandeel organisch koolstof in mg  $T_cOC/l$  verkregen. Vervolgens kan via formule 1 de aanwezige hoeveelheid brandstof worden berekend.

#### *Berekening benodigde hoeveelheid brandstof*

Het berekenen van de hoeveelheid brandstof dat minimaal aanwezig moet zijn voor het volledig reduceren van het grondwater is gedaan aan de hand van de hoeveelheid elektronen ( $e^-$ ) die benodigd is voor de afzonderlijke reductiereacties. Naast zuurstof, nitraat en sulfaat kunnen ook gechloreerde koolwaterstoffen als elektronacceptor worden gebruikt.

Voorbeeld van een reductiereacties:

Aërobe ademhaling	$4e^- + 4H^+ + O_2 \rightarrow 2H_2O$	Per mol $O_2$ is 4 mol elektronen ( $e^-$ ) benodigd
Denitrificatie	$5e^- + 6H^+ + NO_3^- \rightarrow 0,5 N_2 + 3H_2O$	Per mol $NO_3^-$ is 5 mol elektronen ( $e^-$ ) benodigd
Sulfaatreductie	$8e^- + 9H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow HS^- + 4H_2O$	Per mol $SO_4^{2-}$ is 8 mol elektronen ( $e^-$ ) benodigd
Reductieve dechlorering PER	$C_2Cl_4 + 4H^+ + 8e^- \rightarrow C_2H_4 + 4Cl^-$	Per mol PER is 8 mol elektronen ( $e^-$ ) benodigd
Reductieve dechlorering TRI	$C_2HCl_3 + 3H^+ + 6e^- \rightarrow C_2H_4 + 3Cl^-$	Per mol TRI is 6 mol elektronen ( $e^-$ ) benodigd
Reductieve dechlorering DCE	$C_2HCl_2 + 2H^+ + 4e^- \rightarrow C_2H_4 + 2Cl^-$	Per mol DCE is 4 mol elektronen ( $e^-$ ) benodigd
Reductieve dechlorering VC	$C_2HCl + H^+ + 2e^- \rightarrow C_2H_4 + Cl^-$	Per mol VC is 2 mol elektronen ( $e^-$ ) benodigd

Voor de berekening dienen de gemeten gehalten aan elektronacceptors te worden omgerekend naar concentraties op de molaire schaal. Het gehalte (in mg per liter) wordt daartoe gedeeld door de molecuulmassa van de betreffende stof (zie bijlage D).

Op basis van de gemeten gehalten (in mmol/l) wordt de benodigde hoeveelheid elektronen (in mmol/l) berekend door het gemeten gehalte te vermenigvuldigen met het aantal elektronen dat benodigd is voor de reductiereactie (zie bijlage D). Voor het berekenen van de benodigde hoeveelheid brandstof wordt de som van de benodigde hoeveelheid elektronen gedeeld door 4 (de oxidatie van 1 mol organisch koolstof (C) levert 4 mol elektronen op). Door dit gehalte (in mmol/l) te vermenigvuldigen met de molecuulmassa van koolstof (12 gram/mol) wordt de benodigde hoeveelheid brandstof in mg C/l verkregen.

Voorbeeldberekening: Is er voldoende brandstof aanwezig?

Het analyselaboratorium rapporteert de volgende waarden:

Parameter	Eenheid	Gehalte	Parameter	Eenheid	Gehalte
Zuurstof	mg/l	< 0,1	Tetrachlooretheen	µg/l	25
Nitraat	mg/l	< 1,0	Trichlooretheen	µg/l	5
Sulfaat	mg/l	30	Dichlooretheen (som)	µg/l	1.200
			Vinylchloride	µg/l	65
TOC	mg/l	13	Etheen	µg/l	20
POC	mg/l	2,2	Ethaan	µg/l	1,5
			Methaan	µg/l	1.500

1. De aanwezige hoeveelheid organisch koolstof bestaat uit de som van het gehalte aan TOC en POC (13 + 2,2 mg/l), gecorrigeerd voor het aandeel organisch koolstof ( $T_cOC$ ) dat bestaat uit VOCl, etheen, ethaan en methaan. Het aandeel organisch koolstof dat niet als brandstof kan worden gebruikt wordt als volgt berekend:

Niet als brandstof bruikbare verbindingen	mg/l	Molecuulmassa	mmol/l	Aantal C atomen per mol	mmol C/l		
Tetrachlooretheen	0,025	/	166	= 0,0002	X	2	= 0,0004
Trichlooretheen	0,005	/	131	= < 0,0001	X	2	= 0,0001
Dichlooretheen	1,2	/	97	= 0,0124	X	2	= 0,0248
Vinylchloride	0,065	/	63	= 0,0010	X	2	= 0,0020
Etheen	0,020	/	28	= 0,0007	X	2	= 0,0014
Ethaan	0,002	/	13	= 0,0001	X	2	= 0,0002
Methaan	1,5	/	16	= 0,0938	X	1	= 0,1875
						Totaal:	0,2164

Het niet als brandstof bruikbare deel bedraagt 0,22 mmol/l, dit komt overeen met 2,6 mg/l aan  $T_cOC$  ( $0,22 \times 12$ ). De in potentie als brandstof bruikbare hoeveelheid organisch koolstof bedraagt dus 12,6 mg C/l ( $13 + 2,2 - 2,6$ ).

2. Bepaal aan de hand van het overzicht in bijlage E welke verbindingen als elektronacceptor worden gebruikt. Dit zijn zuurstof, nitraat, sulfaat en de gechlorideerde ethenen. Op basis van



de gemeten gehalten wordt vervolgens de benodigde hoeveelheid elektronen (in mmol/l) bepaald. Bij gehalten onder de detectielimiet wordt uitgegaan van de detectielimiet als maximaal aanwezige concentratie.

Elektronacceptor	mg/l		Molecuulmassa		mmol/l		Aantal e <sup>-</sup> per mol		Benodigde hoeveelheid e <sup>-</sup> (mmol/l)
Zuurstof	0,1	/	32	=	0,0031	X	4	=	0,0125
Nitraat	1,0	/	62	=	0,0161	X	5	=	0,0806
Sulfaat	30	/	96	=	0,3125	X	8	=	2,5000
Tetrachlooretheen	0,025	/	166	=	0,0002	X	8	=	0,0012
Trichlooretheen	0,005	/	131	=	0,0001	X	6	=	0,0002
Dichlooretheen	1,2	/	97	=	0,0124	X	4	=	0,0495
Vinylchloride	0,065	/	63	=	0,0010	x	2	=	0,0021
							Totaal:		2,6462

De totaal benodigde hoeveelheid elektronen bedraagt 2,6462 mmol/l. De oxidatie van 1 mol organisch koolstof levert 4 mol elektronen op. Er dient dus 0,66 mmol (2,6462/4) aan organisch koolstof (C) aanwezig te zijn. Dit komt overeen met 7,9 mg/l (0,66 x 12) aan C.

3. Uit de balans tussen de aanwezige (12,6 mg C/l) en de benodigde (7,9 mg C/l) hoeveelheid brandstof volgt een neutrale brandstofbalans (oranje).

### Karakterisatie van het organisch materiaal (Stap 3.2)

De aanwezige hoeveelheid organische materiaal bestaat uit de som van het gehalte aan TOC en POC (uitgedrukt als OC). Door het totaal aan geïdentificeerde componenten te vergelijken met het totaal kan worden nagegaan of alle organische verbindingen zijn geïdentificeerd.

Het percentage van het OC dat tijdens fase 2 van dit project uiteindelijk kon worden gekarakteriseerd bedroeg gemiddeld 40%, met een spreiding tussen de 6 en 100%. De laagste percentages zijn aangetroffen op locaties met weinig OC (minder dan 20 mg C/l). Als gevolg van extractieverliezen en de detectielimieten van de afzonderlijke analyses bleek het niet mogelijk een volledige massabalans op te stellen, dit geldt vooral voor die locaties waar weinig organisch koolstof aanwezig is.

Om de geïdentificeerde componenten te vergelijken met het totaal (som TOC en POC) worden de gehalten aan natuurlijke of antropogene verbindingen afzonderlijk omgerekend naar een theoretisch koolstofgehalte (T<sub>c</sub>OC).

### Opstellen brandstofbalans voor de locatie (Stap 3.3)

Op basis van de vracht aan natuurlijke (zuurstof, nitraat en sulfaat) en antropogene (VOCl) elektronacceptors wordt berekend hoeveel brandstof minimaal aanwezig moet zijn. De minimaal benodigde hoeveelheid wordt vergeleken met de aanwezige hoeveelheid brandstof. Dit is de som van de als brandstof bruikbare componenten. Op basis van de balans tussen de aanwezige en benodigde hoeveelheid brandstof wordt vastgesteld of er voldoende brandstof aanwezig is.

Bij de berekening van de brandstofbalans wordt in tegenstelling tot stap 1.2 uitgegaan van zowel de opgeloste fase (grondwater) als de aan de bodem (organisch stof) geadsorbeerde hoeveelheid brandstof en antropogene elektronacceptors.

Door integratie van het volume verontreinigd grondwater met de gemeten concentraties wordt de vracht in de opgeloste fase berekend. De hoeveelheid geadsorbeerde verontreiniging is per stof verschillend en afhankelijk van het organisch stof percentage van de bodem en de verdelingscoëfficiënt (log K<sub>oc</sub>) van de betreffende component. Het probleem is dat er nog niet voor alle com-

ponenten een log Koc waarde bekend is. De log Koc waarde kan worden afgeleid uit de log Kow van de betreffende component (zie bijlage D). Karinckhoff [1981] komt tot de volgende correlatie:  $\log Koc = \log Kow - 0,35$ . Maar er zijn meer lineaire relaties tussen Koc en Kow in de literatuur beschreven.

De verdelingscoëfficiënt ( $K_d$ ) tussen de bodem en waterfase wordt als volgt berekend:

$$\log K_d = \log f_{oc} + \log K_{oc}$$

Met daarin:

$K_d$  Verdelingscoëfficiënt bodem/water ( $g/m^3$ )  
 $f_{oc}$  fractie organisch koolstof (58% van organische stof) in de bodem (g/g)  
 $K_{oc}$  organisch koolstof/water verdelingscoëfficiënt (-)

Op basis van de verdelingscoëfficiënt wordt vervolgens de aan de bodem geadsorbeerde vracht berekend.

#### Opmerking:

Bij zeer sterke verontreinigingen kan het voorkomen dat de oplosbaarheid van de verontreiniging in de waterfase wordt overschreden. In dat geval is er sprake van puur product dat afhankelijk van de soortelijke dichtheid van de verontreiniging aanwezig is als zinklaag (VOCl) of als drijfslag (minerale olie/BTEX). Het al dan niet voorkomen van puur product in de bodem is, vanwege het heterogene karakter van de bodem, vaak moeilijk vast te stellen.

De hoeveelheid aan natuurlijke brandstof (humuszuren) dat in de opgeloste fase aanwezig is wordt eveneens berekend door een integratie van volume grondwater en concentratie humuszuren. Omdat er ons geen gegevens bekend zijn over het naleveren van humuszuren uit, eventueel aanwezige, veenlagen wordt uitgegaan van een worst case benadering door uit te gaan van alleen de in de opgeloste fase aanwezige hoeveelheid humuszuren.

#### *Berekening benodigde hoeveelheid brandstof*

Het berekenen van de hoeveelheid brandstof die minimaal aanwezig moet zijn wordt gedaan aan de hand van de hoeveelheid elektronen ( $e^-$ ) die benodigd zijn voor de afzonderlijke reductiereacties. Voor de berekening worden de berekende vracht aan elektronacceptors omgerekend naar een hoeveelheid op de molaire schaal. De vracht (in mg) wordt daartoe gedeeld door de molecuulmassa (zie bijlage D) van de betreffende stof.

Op basis van de vracht (in mmol) wordt de benodigde hoeveelheid elektronen (in mmol) berekend door het gemeten gehalte te vermenigvuldigen met het aantal elektronen dat benodigd is voor de reductiereactie (zie bijlage D). Voor het berekenen van de benodigde hoeveelheid brandstof wordt de som van de benodigde hoeveelheid elektronen gedeeld door 4 (de oxidatie van 1 mol organisch koolstof (C) levert 4 mol elektronen op). Door dit gehalte (in mmol) te vermenigvuldigen met de molecuulmassa van koolstof (12 gram/mol) wordt de benodigde hoeveelheid brandstof (in mg C) verkregen.

#### *Berekening aanwezige hoeveelheid brandstof*

De aanwezige hoeveelheid brandstof bestaat uit de som van de als brandstof (elektronendonoren) bruikbare componenten. Voor de berekening worden de berekende vracht aan elektronendonoren omgerekend naar een hoeveelheid op de molaire schaal. De vracht (in mg) wordt daartoe gedeeld door de molecuulmassa (zie bijlage D) van de betreffende stof. Door het berekende gehalte vervolgens te vermenigvuldigen met het aantal koolstofatomen dat aanwezig is (zie bijlage D) wordt het gehalte organisch koolstof verkregen (in mmol). Door dit gehalte te vermenigvuldigen

met de molecuulmassa van koolstof (12 gram/mol) wordt de aanwezige hoeveelheid brandstof (in mg/C) verkregen.

#### **Berekening brandstofverbruik door instroom van nitraat en sulfaat (Stap 3.4)**

De hoeveelheid brandstof die jaarlijks wordt verbruikt door de instroom van nitraat en/of sulfaat is afhankelijk van het verontreinigde bodemvolume dat jaarlijks wordt doorstroomt. Dit bodemvolume wordt als volgt berekend:

Bodemvolume ( $m^3$ ) = breedte pluim (m) x diepte pluim (m) x grondwaterstromingsnelheid (m/j).

De hoeveelheid grondwater die aanwezig is in dit bodemvolume is afhankelijk van de porositeit. Uitgaande van een porositeit van 0,3 bedraagt de het volume grondwater:

Volume grondwater ( $m^3$ ) = 0,3 x bodemvolume ( $m^3$ ).

Op basis van de in stap 1.1 gemeten gehalten aan nitraat en/of sulfaat wordt vervolgens de hoeveel nitraat en/of sulfaat berekend die de pluim in stroomt.

Het berekenen van de hoeveelheid brandstof die jaarlijks wordt verbruikt vindt vervolgens weer plaats aan de hand van de hoeveelheid elektronen ( $e^-$ ) die benodigd zijn voor de afzonderlijke reductiereacties (zie stap 3.3, berekening benodigde hoeveelheid brandstof).



BIJLAGE D

OVERZICHT FYSISCHE EN CHEMISCHE GEGEVENS

Stof	Molecuulmassa <sup>1)</sup>	Log Kow	Formule	Aantal C-atomen <sup>2)</sup>	Aantal elektronen <sup>3)</sup>
Zuurstof	32	n.v.t.	O <sub>2</sub>	-	4
Nitraat	62	n.v.t.	NO <sub>3</sub>	-	5
Sulfaat	96	n.v.t.	SO <sub>4</sub>	-	8
Tetrachlooretheen	166	2,88	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	2	8
Trichlooretheen	131	2,29	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	2	6
Dichlooretheen	97	1,48	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2	4
Vinylchloride	63	0,6	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	2	2
Trichloorethaan	133	2,17	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	2	6
Dichloorethaan	99	1,76	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	2	4
Trichloorbenzeen	182	4,02	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	6	6
Dichloorbenzeen	146	3,38	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	6	4
Monochloorbenzeen	112	2,98	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	6	-
Trichloormethaan	119	1,97	CHCl <sub>3</sub>	1	6
Dichloormethaan	85	1,25	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1	4
Chloormethaan	50	0,91	CH <sub>3</sub> Cl	1	2
Etheen	28	1,13	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2	-
Ethaan	30	1,81	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2	-
Methaan	16	1,09	CH <sub>4</sub>	1	-
Azijszuur	60	- 0,2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	2	-
Propionzuur	74	0,3	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	3	-
Boterzuur	88	0,8	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	4	-
Valeriaanzuur	102	1,39	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	5	-
Propylacetaat	102	1,5	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	5	-
Methanol	32	- 0,7	CH <sub>4</sub> O	1	-
Aceton	58	- 0,24	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	3	-
Benzeen	78	1,9	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	6	-
Tolueen	92	2,65	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	7	-
Ethylbenzeen	106	3,2	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	8	-
Xylenen	106	3,0	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	8	-
Naftaleen	128	3,37	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	10	-
Overige PAK	Afhankelijk van component (178 tot 278)	Afhankelijk van component (4,33 tot 7,66)	Afhankelijk van component (C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> tot C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> )	Afhankelijk van component (14 tot 22)	-
Minerale olie	Afhankelijk van samenstelling	Afhankelijk van samenstelling	Afhankelijk van samenstelling	Afhankelijk van fractieverdeling	-
Alkylfenolen	Afhankelijk van component	Afhankelijk van component (1,46 tot 2,47)	Afhankelijk van component	Afhankelijk van component	-
Benzozuurderivaten	Afhankelijk van component	Afhankelijk van component (1,87 tot 2,64)	Afhankelijk van component	Afhankelijk van component	-
Fulvozzuren	500-5.000 Dalton <sup>4)</sup>	Niet bekend	Afhankelijk van samenstelling	10 tot 50% van totaal is C <sup>5)</sup>	?
Huminezuren	500-10.000 Dalton <sup>4)</sup>	Niet bekend	Afhankelijk van samenstelling	35 tot 55% van totaal is C <sup>5)</sup>	?

- Som van de relatieve gewichten van alle atomen in één molecuul van een bepaalde stof. Eenheid is gram per mol;
- Aantal koolstofatomen (zie ook structuurformule) in één molecuul van een bepaalde stof;
- Aantal elektronen dat nodig is om één mol van een bepaalde elektronacceptor volledig te reduceren;
- 1 Dalton is  $1,66057 \cdot 10^{-27}$  kg;
- Het percentage koolstof (C) kan sterk variëren;
  - Deze verbinding kan niet als elektronacceptor worden gebruikt;
- Humuszuren (humine- en fulvozzuren) kunnen zowel in een geoxideerde als gereduceerde vorm voorkomen. De geoxideerde vorm kan in anaërobe milieus worden gereduceerd en fungeert daarbij als elektronacceptor. Door de complexe samenstelling van humuszuren is het niet mogelijk een schatting te geven van het aantal elektronen dat daarvoor benodigd is.



## BIJLAGE E

### BRUIKBAARHEID VAN ORGANISCHE VERBINDINGEN ALS BRANDSTOF VOOR DE NATUURLIJKE AFBRAAK VAN CLOORETHENEN

Voor de anaërobe afbraak van chloorethenen moet voldoende brandstof (elektrondonor) beschikbaar zijn. De brandstof kan bestaan uit natuurlijke en antropogene organische verbindingen. De werking van dit organische materiaal is tweeledig. Eventueel aanwezige en/of met het grondwater instromende elektronacceptoren (zuurstof, nitraat, ijzer III en sulfaat) worden gereduceerd. Hierdoor ontstaan sterk gereduceerde omstandigheden die gunstig zijn voor de afbraak van de gechloteerde ethenen. Daarnaast wordt het organische materiaal gebruikt als brandstof voor de reductieve dechlorering van de gechloteerde ethenen. Echter, niet alle organische verbindingen zijn daarvoor even geschikt. In tabel E1 is een overzicht gegeven van de bruikbaarheid van een aantal natuurlijke en antropogene organische verbindingen als brandstof voor de natuurlijke afbraak van chloorethenen.

Als er organische verbindingen in het grondwater worden aangetroffen die niet in de tabel staan vermeld dan moet ingeschat worden, bijvoorbeeld op basis van literatuurgegevens, of deze verbindingen als brandstof bruikbaar zijn. Dit is echter alleen interessant als er significante hoeveelheden aanwezig zijn (meer dan 10% van het organisch koolstofgehalte (som van TOC en POC)).

Tabel E1. Bruikbaarheid van organische verbindingen als brandstof (elektrondonor) voor de natuurlijke afbraak van chloorethenen (reductieve dechlorering).

Stof	Geschiktheid als elektrondonor	Stof	Geschiktheid als elektrondonor
Tetrachlooretheen	-	Ethaan	-
Trichlooretheen	-	Methaan	-
Dichlooretheen	-	VFA <sup>1)</sup>	+
Vinylchloride	-	Propylacetaat	+/-
Trichloorethaan	-	Methanol	+
Dichloorethaan	-	Aceton	+
Trichloorbenzeen	-	BTEX	+
Dichloorbenzeen	-	Naftaleen	+/-
Monochloorbenzeen	-	Overige PAK	-
Trichloormethaan	-	Minerale olie	-
Dichloormethaan	+	Alkylfenolen	+/-
Chloormethaan	+/-	Benzoëzuurderivaten	+
Etheen	-	NOM <sup>2)</sup>	+/-

- + Deze verbindingen zijn, op basis van informatie uit de literatuur, bruikbaar als brandstof voor de reductieve dechlorering van gechloteerde ethenen;
  - +/- Van deze verbindingen wordt verwacht dat ze eveneens als brandstof bruikbaar zijn. Deze verbindingen zijn anaëroob, in meer of mindere mate, afbreekbaar. Hierbij wordt waterstof gevormd dat als brandstof voor de reductieve dechlorering van gechloteerde ethenen kan worden gebruikt;
  - Niet geschikt als brandstof voor de reductieve dechlorering van gechloteerde ethenen. Deze verbindingen zijn anaëroob niet afbreekbaar (PAK, minerale olie, methaan en ethaan) of fungeren als elektronacceptor;
1. Vluchtige vetzuren (azijnzuur, propionzuur, boterzuur en valeriaanzuur);
  2. De samenstelling van het natuurlijke organische materiaal (NOM), en daarmee de bruikbaarheid als brandstof voor de natuurlijke afbraak van gechloteerde ethenen, kan sterk wisselen. De bruikbaarheid lijkt af te nemen met de ouderdom van het natuurlijke organische materiaal. Het meest geschikt is organisch materiaal dat aanwezig is in relatief jonge formaties (Holoceen). Deze formaties zijn vaak sterk gereduceerd en bevatten hoge concentraties organische stof. Een groot deel van het opgeloste NOM bestaat uit humuszuren (15 tot 96%). Humuszuren kunnen zowel in een geoxideerde als gereduceerde vorm voorkomen. De geoxideerde vorm kan in anaërobe milieus worden gereduceerd en fungeert daarbij als elektronacceptor. Gereduceerd humus kan, zodra het gereduceerde humus in een minder gereduceerd pakket terecht komt, ook als elektrondonor dienst doen. Onbekend is of gereduceerde humus ook bruikbaar is als brandstof voor de reductieve dechlorering van gechloteerde ethenen.





## BIJLAGE F

### INVLOED VAN MENSELIJK HANDELEN OP DE NATUURLIJKE AFBRAAK GECHLOREERDE ETHENEN

In tabel F1 is de relatie tussen menselijk handelen en reductieve dechlorering van chloorethenen weergegeven en de waardering ervan op het dechloreringsproces. Een toelichting bij de verschillende activiteiten is weergegeven onder de tabel.

Tabel F1. Relatie tussen menselijk handelen en reductieve dechlorering.

Activiteit	Effect	Gevolg voor reductieve dechlorering van VOCl	Waardering
<b>Landbouw</b>			
Vermesting	Verhoging redoxpotentiaal door instroom van nitraat	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ontstaan minder gereduceerde omstandigheden</li> <li>- Meer brandstof nodig door toename gehalte aan elektronacceptors</li> </ul>	Negatief Negatief
<b>Saneringswerkzaamheden</b>			
Ontgraving bronzone	Verwijdering bulk van VOCl- en co-verontreiniging (bijv. BTEX)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vermindering beschikbare hoeveelheid elektrondors (co-verontreiniging)</li> <li>- Vermindering totale vracht aan VOCl</li> </ul>	Positief Negatief
	Gebruik van goed doorlatend (zee)zand na ontgraving	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ontstaan minder gereduceerde omstandigheden</li> </ul>	Negatief
Airsparging en bodemluchtextractie	Verwijdering bulk van vluchtige verontreiniging (VOCl en co-verontreiniging)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vermindering beschikbare hoeveelheid elektrondors (co-verontreiniging)</li> <li>- Vermindering totale vracht aan VOCl</li> </ul>	Positief Negatief
	Aanvoer zuurstof in bodempakket	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ontstaan minder gereduceerde omstandigheden</li> </ul>	Negatief
	Oxidatie koolstofbron	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vermindering beschikbare hoeveelheid elektrondors (co-verontreiniging)</li> </ul>	Negatief
Chemische oxidatie (Ozon en waterstofperoxide)	Zie effecten airsparging en/of bodemluchtextractie	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Zuurstofradicalen zijn giftig voor micro-organismen, remt reductieve dechlorering</li> </ul>	Negatief
	Introductie zuurstofradicalen voor kraken verontreiniging		
Elektroreclamatie	Verwijdering bulk van VOCl- en co-verontreiniging (bijv. BTEX)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vermindering beschikbare hoeveelheid elektrondors (co-verontreiniging)</li> <li>- Vermindering totale vracht aan VOCl</li> </ul>	Positief Positief
	Verhoging bodemtemperatuur	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Reductieve dechlorering wordt gestimuleerd</li> </ul>	Positief
	Organische stof gaat in oplossing	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Meer elektrondors beschikbaar voor reductieve dechlorering</li> </ul>	Positief
Grondwateronttrekking	Verwijdering bulk van mobiele verontreiniging (VOCl en co-verontreiniging)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vermindering beschikbare hoeveelheid elektrondors (co-verontreiniging)</li> <li>- Vermindering totale vracht aan VOCl</li> </ul>	Positief Negatief
	Verhoging redoxpotentiaal door aanvoer elektronacceptors	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ontstaan minder gereduceerde omstandigheden</li> <li>- Meer elektrondors nodig door toename gehalte aan elektronacceptoren</li> </ul>	Negatief Negatief
	Verandering stromingsrichting en -snelheid grondwater	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Effect op pluimontwikkeling, langere of kortere verblijftijden in pluim</li> </ul>	Negatief/positief
Isolatie verontreiniging door plaatsing damwanden of geohydrologische beheersing	Grondwaterstroming in pluim wordt beperkt	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Verminderde aanvoer alternatieve elektronenacceptors en/of donoren</li> <li>- Langere verblijftijden in pluim</li> </ul>	Positief/negatief Positief

#### Invloed van landbouwactiviteiten

Als gevolg van het overmatige gebruik van meststoffen in de landbouw is er de afgelopen decennia sprake van een sterke toename in de gehalten aan stikstof (nitraat, ammonium) in het grondwater, een proces dat bekend staat als vermisting. Door inspoeling van nitraat (elektronacceptor) in een gereduceerd bodempakket ontstaan minder gereduceerde omstandigheden. Dit is nadelig voor het optreden van biologische afbraak van gechloreerde verbindingen aangezien afbraak van gechloreerde ethenen alleen onder sterk anaërobe condities plaatsvindt.

Daarnaast vindt er competitie plaats tussen de gechloreerde ethenen en nitraat (beide elektron-acceptoren) om de beschikbare hoeveelheid brandstof (elektron-donor). De beschikbare hoeveelheid brandstof wordt daardoor sneller verbruikt.

### **Invloed van saneringsactiviteiten**

Natuurlijke afbraak wordt in veel gevallen gecombineerd met een actieve aanpak van de bronzone. De saneringsstrategie is daarbij gericht op een sterke vermindering van de totale verontreinigingsvracht in grond en grondwater binnen een zo kort mogelijke tijdsspanne. Als gevolg van het toepassen van conventionele saneringstechnieken welke gericht zijn op verwijdering van verontreiniging, kunnen echter ook ongewenste negatieve effecten optreden. Zo kan door verwijdering van de bronzone (ontgraven) gelijktijdig met het verwijderen van de VOCl verontreiniging ook de brandstof, in de vorm van een nevenverontreiniging, voor het reductieve dechloreringsproces worden verwijderd. Of er ontstaan minder gereduceerde omstandigheden in de bronzone waardoor de reductieve dechlorering wordt geremd. Deze negatieve effecten kunnen in bepaalde gevallen leiden tot stagnatie van het natuurlijke afbraak proces.

#### *Ontgraven en opvullen voormalige bronzone*

Na verwijdering van een bronzone door ontgraving wordt het ontstane gat veelal aangevuld met goed doorlatend (zee)zand. Het gebruik van zeezand leidt door het hoge sulfaatgehalte in combinatie met een gebrek aan reducerend materiaal (organische stof) tot het ontstaan van minder gereduceerde omstandigheden en stagnatie van het natuurlijke afbraakproces.

#### *Airsparging en bodemluchtexttractie*

Airsparging en bodemluchtexttractie worden toegepast om vluchtige verontreinigingen als VOCl en BTEX fysisch te verwijderen. Daarnaast zorgen deze technieken voor een extra aanvoer van zuurstof. Door de inbreng van zuurstof ontstaan minder gereduceerde omstandigheden. Daarnaast zal door de zuurstofinbreng een deel van de beschikbare hoeveelheid koolstofbron (natuurlijk of antropogeen) worden afgebroken.

#### *Chemische oxidatie*

Bij chemische oxidatie van verontreinigingen middels injectie van Ozon of Fentons reagens (op basis van waterstofperoxide) wordt de verontreiniging met behulp van zuurstofradicalen tot kleinere brokstukken afgebroken. De precieze effecten van zuurstofradicalen op micro-organismen zijn nog niet bekend. De chemische oxidatietechnieken leiden tot extra aanvoer van zuurstof waardoor minder gereduceerde omstandigheden ontstaan. De nadelige effecten daarvan zijn reeds genoemd.

#### *Elektro-(bio)reclamatie*

Elektro-(bio)reclamatie wordt toegepast om de beschikbaarheid van VOCl's te vergroten. Met behulp van elektroden wordt het te saneren bodempakket opgewarmd tot temperaturen van circa 30°C tot 50°C. Door de verhoging van de temperatuur komt de aan de bodemmatrix gebonden VOCl vrij waarna het grondwater (met daarin sterk verhoogde concentraties VOCl) wordt onttrokken. Bijkomend voordeel is dat als gevolg van de verhoogde bodemtemperatuur de natuurlijke afbraakprocessen worden gestimuleerd.

#### *Grondwateronttrekkingen*

Door het onttrekken van grondwater zal versneld transport van in het water opgeloste componenten plaatsvinden. Bij het onttrekken van grondwater ten behoeve van de verwijdering van de chloorethenen verontreiniging wordt eveneens brandstof met een gelijke of grotere oplosbaarheid verwijderd. Naast verwijdering van brandstof kan het onttrekken van grondwater ook invloed hebben op de aan- en afvoer van elektronacceptoren. Grondwateronttrekkingen in een sterk gereduceerde bronzone kunnen leiden tot het aantrekken van minder gereduceerd grondwater van

buiten de pluim. Hierdoor ontstaan minder gereduceerde omstandigheden en vindt competitie plaats tussen de gechloreerde ethenen en de aangevoerde elektronacceptoren om de beschikbare hoeveelheid brandstof (elektrondonor).

Grondwateronttrekking buiten de locatie kunnen leiden tot verandering van stroombaan of versnelde verspreiding. Hierdoor wordt de verblijftijd in de pluim verkort hetgeen nadelig is voor de reductieve dechlorering. Negatieve gevolgen als gevolg van grondwateronttrekkingen buiten de locatie treden met name op in gebieden met een goed doorlatende bodemopbouw.

#### *Geohydrologisch isoleren*

Maatregelen die worden genomen die de grondwaterstromingssnelheid verminderen resulteren in een langere verblijftijd van de verontreiniging in de pluim waardoor er meer tijd beschikbaar is voor reductieve dechlorering. Het verminderen van de grondwaterstromingssnelheid in de pluim heeft ook tot gevolg dat er minder elektronacceptoren de pluim instromen waardoor de beschikbare brandstof volledig ten goede komt aan het reductieve dechloreringsproces. Indien de bron van de beschikbare brandstof buiten de geïsoleerde pluim is gelegen dan heeft het verminderen van de grondwaterstroming tot gevolg dat de aanvoer van elektrondonor stagneert.



## BIJLAGE G

### TOELICHTING BIJ DE ATTENDERINGSLIJST

#### **A    Technologisch**

- A1    *Wijziging afbraakcondities in grondwater als gevolg van veranderingen OP de locatie*
- A2    *Wijziging afbraakcondities in grondwater als gevolg van veranderingen BUITEN de locatie*

De natuurlijke afbraak van gechloreerde ethenen wordt negatief beïnvloed door het ontstaan van minder gereduceerde omstandigheden en door een vermindering van de beschikbare hoeveelheid brandstof. Veranderingen in redoxomstandigheden zijn mogelijk wel reversibel; nitraat, ijzer III en sulfaat kunnen opnieuw worden gereduceerd mits nog voldoende brandstof aanwezig is. De vermindering van de beschikbare hoeveelheid brandstof, bijvoorbeeld als gevolg van biologische afbraak of fysieke verwijdering, is niet reversibel zodat er uiteindelijk een tekort aan brandstof kan ontstaan. In bijlage F is een overzicht weergegeven van de relatie tussen menselijk handelen en reductieve dechlorering van chloorethenen.

#### *Vervolgactie:*

Indien de verwachting is dat er wijzigingen gaan optreden in de afbraakcondities dan bestaat de vervolgactie uit het bepalen van de invloed van deze wijzigingen op de duurzaamheid van het natuurlijke afbraakproces. Dit kan betekenen dat opnieuw de in hoofdstuk 3 weergegeven methodiek moeten worden doorlopen.

- A3    *Risico's*

- A3.1    Zijn de actuele humane en ecologische risico's in voldoende mate weggenomen?

Indien actuele risico's onvoldoende zijn weggenomen, zal het bevoegd gezag niet akkoord gaan met een saneringsvariant op basis van natuurlijke afbraak.

- A3.2    Zijn eventuele tijdelijke beveiligingsmaatregelen in verband met blootstelling genomen?

Het ontbreken van tijdelijke beveiligingsmaatregelen, wanneer sprake is van ontoelaatbare blootstelling vormt een belemmering voor het bevoegd gezag om akkoord te gaan met een saneringsvariant op basis van natuurlijke afbraak.

#### **B    Bestuurlijk (indien saneringsplan aanwezig is)**

- B1    *Definitie saneringsresultaat*

- B1.1    Biedt de te behalen saneringsdoelstelling voldoende ruimte voor de onzekerheden van NA?

Natuurlijke afbraak als saneringsoptie is in het kader van de ontwikkelingen in BEVER in beeld gekomen omdat meer tijd beschikbaar is om saneringsdoelstellingen te realiseren. Wordt de saneringsdoelstelling en het tijdsbestek te strak geformuleerd, dan bestaat de

kans dat bij tegenvallende resultaten sneller naar een fall-back scenario moet worden gegrepen. Het verdient de voorkeur om een minder strakke formulering van de saneringsdoelstelling te koppelen aan een goede communicatie met het bevoegd gezag gedurende de sanering.

**B1.2** Is het reactorvat voor NA begrensd of er zijn afspraken over toekomstige begrenzingen?

Bij het inschatten van de mogelijkheden van natuurlijke afbraak als saneringsvariant is van belang te weten welke ruimte voor het reactorvat wordt gegeven door het bevoegd gezag (en eventuele belanghebbenden). In de afspraken over het reactorvat heeft een ruime begrenzing, die in een later stadium nader kan worden gedefinieerd de voorkeur.

**B2** *Bestuurlijke kansen voor natuurlijke afbraak*

**B2.1** Is voldoende tijd beschikbaar om NA een kans te geven?

Ontwikkelingen in de omgeving, zoals bouwplannen, kunnen ertoe leiden dat (delen van) de verontreinigingen versneld verwijderd moeten worden. In dat geval komt een saneringsvariant op basis van NA niet tot zijn recht.

**B2.2** Kunnen eventuele tegenstrijdigheden in de planvorming bij de betrokken overheden een belemmering vormen voor NA?

Het ene bevoegde gezag kan akkoord gaan met een saneringsvariant op basis van NA, terwijl een ander bevoegd gezag ruimtelijke plannen vaststelt, die hiermee strijdig zijn. Een andere inrichting van het gebied kan een bedreiging vormen voor het succes van NA of een snelle sanering noodzakelijk maken.

**B2.3** Is de verantwoordelijkheid voor de verontreiniging in alle fasen van de sanering helder?

De voortgang van een sanering op basis van NA kan worden belemmerd indien niet duidelijk is hoe verantwoordelijkheden zijn verdeeld.

**B2.4** Is of wordt een stabiele eindsituatie bereikt?

Een stabiele eindsituatie is in de meeste saneringssituaties gebaseerd op het evenwicht tussen verspreiding en (gestimuleerde) natuurlijke afbraak. Indien een stabiele eindsituatie niet wordt bereikt, breidt het gebied dat tijdens de sanering moet worden gemonitord zich steeds verder uit. Voor het bevoegd gezag kan dit een reden zijn om niet akkoord te gaan met een saneringsvariant op basis van NA.

**B2.5** Vormen eventuele wijzigingen in de normering en/of risico-beoordeling een belemmering voor NA?

Indien voor de betreffende verontreinigende stoffen een strengere normering of scherpere risico-beoordeling is te verwachten kan dit een belemmering vormen voor NA. De verontreinigingssituatie, getoetst aan de normen, kan zich zodanig wijzigen, dat NA geen acceptabele saneringsvariant meer is. De definiëring van het saneringsresultaat gerelateerd aan de normen (streef-, tussen- en interventiewaarde) kan leiden tot een zwaardere saneringsinspanning, waarbij NA niet meer voldoet.

B2.6 Vormen te voorziene bedreigde objecten een belemmering voor NA?

Een locatie die in de ruimtelijke planning is gereserveerd voor grondwaterwinning ten behoeve van drinkwaterbereiding kan wanneer deze daadwerkelijk in gebruik wordt genomen een belemmering vormen voor het succes van NA.

B2.7 Zijn een fall-back scenario en de criteria voor het uitvoeren hiervan beschikbaar?

Zonder afspraken over een fall-back scenario is een saneringsvariant op basis van NA niet acceptabel voor het bevoegd gezag.

*B3 Wijziging bevoegd gezag*

B3.1 Vindt binnenkort een wijziging plaats in het bevoegde gezag (naar lagere overheid)?

Voor de acceptatie van een saneringsvariant op basis van NA is een goede communicatie met het bevoegd gezag van belang. Indien een wijziging van het bevoegd gezag binnenkort plaatsvindt is het van belang het nieuwe bevoegd gezag te betrekken in het overleg over het saneringsplan. Het nieuwe bevoegde gezag kan weliswaar te maken hebben met een door het oude bevoegde gezag afgegeven beschikking, maar speelt vervolgens een belangrijke rol in het overleg over de voortgang van de sanering.

**C Organisatorisch**

*C1 Financieel*

C1.1 Is de financiële verantwoordelijkheid voor de sanering en het proces van NA helder?

Is duidelijk wie de kosten van de uitvoering van de NA-saneringsvariant, inclusief het monitoringsprogramma en de eventuele inzet van een fall-back scenario dekt?

C1.2 Zijn financiële belemmeringen aanwezig voor het toepassen van NA gedurende de gehele sanering?

Zijn voldoende financiële middelen beschikbaar om de sanering op basis van NA tot het eind voort te zetten. NA is weliswaar een extensieve en relatief goedkope saneringsvariant, toch dienen voor het monitoringsprogramma en de eventuele inzet van een fall-back scenario evenals bij andere saneringsvarianten financiële middelen te worden gereserveerd.

**D Juridisch**

*D1 Aangrenzende percelen*

D1.1 Zijn schadeclaims in verband met beperkingen voor buurpercelen te verwachten bij toepassing van NA?

Voor de toepassing van NA is ruimte in de ondergrond nodig, het zogenaamde reactorvat. Indien deze ruimte zich uitstrekt tot aangrenzende percelen, kunnen belanghebben-

den van deze percelen schadeclaims indienen, die, indien toegewezen, het noodzakelijk maken een andere saneringsvariant toe te passen.

- D1.2 Wordt bij eigendomsoverdracht de verantwoordelijkheid voor de resterende verontreiniging geregeld?

Bij eigendomsoverdracht zal duidelijk moeten zijn wie, de oude of de nieuwe eigenaar of mogelijk een derde, verantwoordelijk is voor de voortgang en het eindresultaat van de sanering.

- D1.3 Zijn de gebruiksbeperkingen helder en getoetst aan het (toekomstige) gebruik van het terrein?

De beperkingen in het gebruik van het terrein dienen voor alle belanghebbenden van het terrein helder te zijn. Een beperking kan zijn dat geen onttrekkingen of infiltratie plaats mogen vinden. Indien het bodemgebruik van het terrein (in de toekomst) wijzigt dient te worden gecontroleerd of deze wijziging niet strijdig is met de gebruiksbeperkingen.



## BIJLAGE H

### VASTSTELLEN AANWEZIGHEID DECHLORERENDE MICRO-ORGANISMEN

De aanwezigheid van geschikte dechlorerende biomassa wordt momenteel afgeleid uit het meten van de afbraakproducten etheen en ethaan of door uitvoering van anaërobe afbraaktesten. De aanwezigheid van verhoogde concentraties etheen en/of ethaan is weliswaar een indicatie dat volledige afbraak is opgetreden maar geeft geen uitsluitsel of dit proces tot op dit moment nog steeds verloopt. De uitvoering van anaërobe afbraaktesten heeft als nadeel de lange incubatietijd: 4 tot 6 maanden maar geeft wel de indicatie of het betreffende monster afbraak vertoont.

Verschillende anaërobe bacteriën zijn in staat om chloorethenen af te breken. *Dehalococcoïdes ethenogenes* is echter tot nu toe het enige geïsoleerde micro-organisme waarvan bekend is dat deze PER volledig kan omzetten naar etheen. De aanwezigheid van *D. ethenogenes* is daarmee een belangrijke indicatie voor het optreden van volledige afbraak. Het is niet uitgesloten dat er in de toekomst ook andere micro-organismen worden geïdentificeerd die eveneens in staat zijn tot volledige afbraak.

Bioclear beschikt over een detectiemethode waarmee *D. ethenogenes* aangetoond kan worden. In 2002 heeft een uitgebreide validatie van deze methode op grondwatermonsters plaatsgevonden. De voor deze validatie geselecteerde locaties (in totaal 20) liggen verspreid over nagenoeg geheel Nederland. Verwacht wordt dat het beeld dat op grond van deze locaties is verkregen representatief is voor de rest van Nederland. Naast uitvoering analyses op *D. ethenogenes* is voor elk monsterpunt afzonderlijk vastgesteld of voldaan is aan de in hoofdstuk 2 beschreven randvoorwaarden voor het optreden van duurzame natuurlijke afbraak. Op basis van de verkregen resultaten zijn relaties gelegd tussen het voorkomen van een specifiek dechlorerende bacteriepopulatie, de overheersende redoxomstandigheden (figuur H1) en de brandstofbalans (figuur H2).

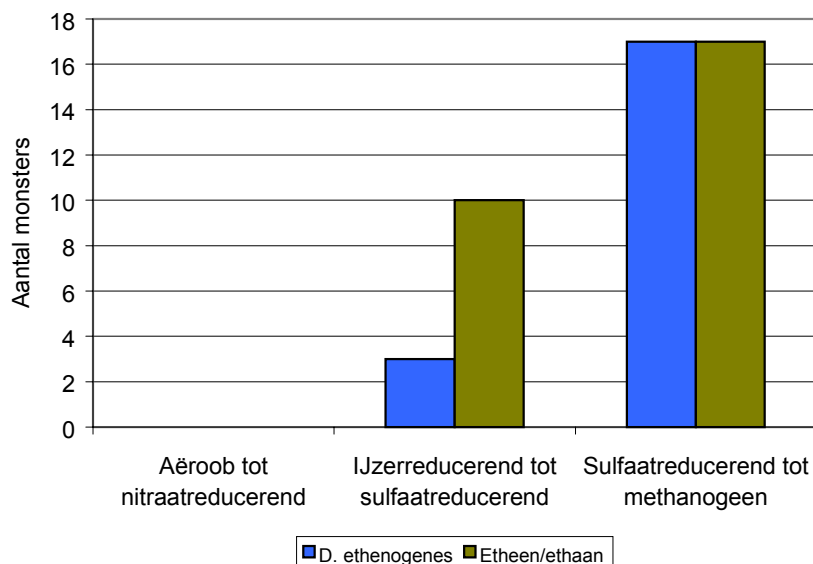


Fig. H1. Relatie tussen de aanwezigheid van een specifiek dechlorerende bacteriepopulatie en de overheersende redoxomstandigheden.

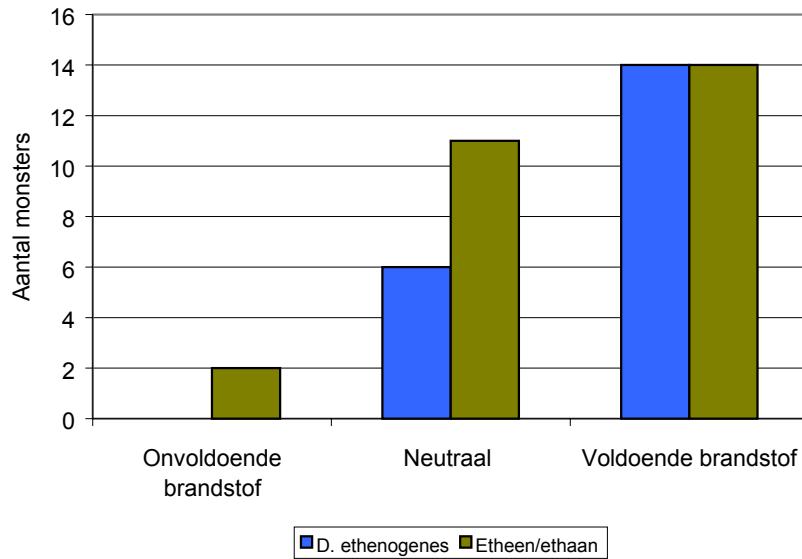


Fig. H2. Relatie tussen aanwezigheid van een specifiek dechlorerende bacteriepopulatie en de brandstofbalans.

### Uitkomsten

Er is een duidelijke relatie gevonden tussen de aanwezigheid van *D. ethenogenes* en de afbraakcondities. *D. ethenogenes* komt alleen voor als er sprake is van sterk gereduceerde omstandigheden en een brandstofbalans die neutraal tot voldoende scoort. Bij ongunstige, aërobe tot nitraatreducerende, redoxomstandigheden en onvoldoende brandstof is *D. ethenogenes* niet aangetroffen (figuur H1 en H2).

In alle monsterpunten waarvoor de afbraakcondities als gunstig zijn beoordeeld (voldoende brandstof en sterk gereduceerde omstandigheden) is *D. ethenogenes* aangetroffen (figuur H3). De aanwezigheid van *D. ethenogenes* is daarmee een belangrijk indicator(organisme) voor de aanwezigheid van capaciteit tot volledige afbraak.

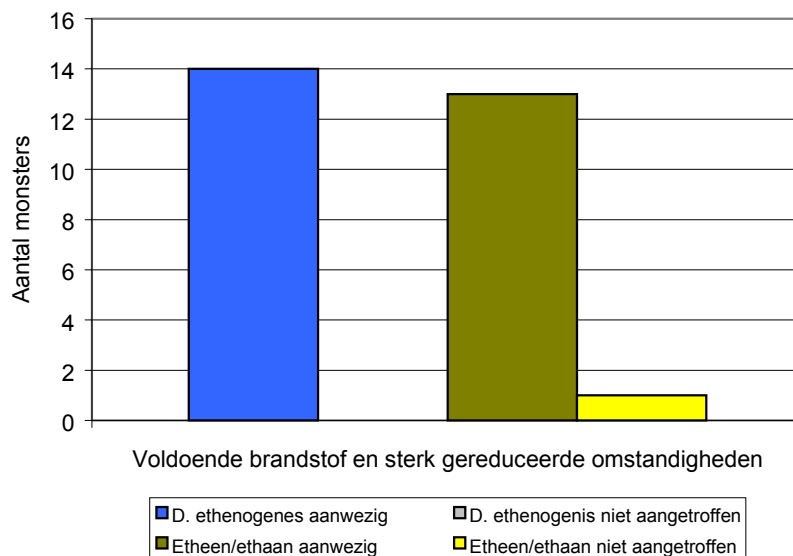


Fig H3. Aan- afwezigheid van *D. ethenogenes* onder gunstige afbraakcondities.

In de peilbuizen waar *D. ethenogenes* met zekerheid is aangetroffen is in alle gevallen ook een verhoogd etheen en/of ethaan gehalte gemeten. Andersom geldt dat niet. In een aantal gevallen waarin een verhoogd etheen/ethaan gehalte is gemeten is geen *D. ethenogenes* aangetroffen (figuur H1 en H2). Dit treedt met name op bij een brandstofbalans die onvoldoende tot neutraal scoort en onder ijzer- tot sulfaatreducerende redoxomstandigheden. De afbraakcondities ter plaatse van deze monsterpunten is momenteel waarschijnlijk ongunstig voor de volledige afbraak van de gechloreerde ethenen. Etheen en/of ethaan is in het verleden gevormd of met het grondwater van elders aangevoerd. Met de analyse op *D. ethenogenes* kan in dat geval worden vastgesteld of er daadwerkelijk (nog) capaciteit tot volledige afbraak aanwezig is op een bepaald punt.