

SV-604

In-situ benzeenafbraak onder  
sulfaatreducerende omstandigheden

ir. N.J.P. van Ras (Bioclear b.v.)  
ir. J.B.M. van Bommel (Bioclear b.v.)  
ing. J.E. Dijkhuis (Bioclear b.v.)  
ir. M.J.C. Henssen (Bioclear b.v.)

juli 2003

Gouda, SKB

### **Auteursrechten**

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

Het is toegestaan overeenkomstig artikel 15a Auteurswet 1912 gegevens uit deze uitgave te citeren in artikelen, scripties en boeken mits de bron op duidelijke wijze wordt vermeld, alsmede de aanduiding van de maker, indien deze in de bron voorkomt, "©"In-situ benzeenaafbraak onder sulfaatreducerende omstandigheden", juli 2003, SKB, Gouda."

### **Aansprakelijkheid**

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

### **Copyrights**

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

It is allowed, in accordance with article 15a Netherlands Copyright Act 1912, to quote data from this publication in order to be used in articles, essays and books, unless the source of the quotation, and, insofar as this has been published, the name of the author, are clearly mentioned, "©"In-situ degradation of benzene under sulphate reducing conditions", July 2003, SKB, Gouda, The Netherlands."

### **Liability**

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

**Titel rapport**

In-situ benzeenafbraak onder sulfaatreducerende omstandigheden

**SKB rapportnummer**

SV-604

**Project rapportnummer**

SV-604

---

**Auteur(s)**

ir. N.J.P. van Ras  
ir. J.B.M. van Bommel  
ing. J.E. Dijkhuis  
ir. M.J.C. Henssen

**Aantal bladzijden**

**Rapport:** 26  
**Bijlagen:** 6

---

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

Bioclear b.v. (ir. N.J.P. van Ras, 050-5718455)  
NAM (ing. G. Nijburg, 0592-362174, ing. J.K. Govers, 0592-362111)  
DGW&T Directie Noord (ing. C.R. Hakstege, 038-4572410)  
Shell Nederland Raffinaderij (drs. R. Hetterschijt, 010-4312108)  
HMVT b.v. (ing. W.F. Neef, 0318-624624)  
A&G Milieutechniek (dr. ir. E. ten Brummeler, 0416-344044)  
Heijmans Milieutechniek b.v. (ir. A. Peene, 073-5289784)

**Bevoegd gezag**

Provincie Drenthe (L. Wallinga, 0592-365882)  
Provincie Overijssel (ing. E. Godeke, 038-4252454)

---

**Uitgever**

SKB, Gouda

---

**Samenvatting**

Voor verontreinigingen met benzeen, toluen, ethylbenzeen en xylenen (BTEX) in van nature sterk gereduceerd, anaëroob grondwater bieden anaërobe biologische afbraakprocessen voordelen ten opzichte van andere in-situ technieken. De afbraak van benzeen is hierbij een knelpunt, omdat dit proces niet altijd optreedt en de betrokken micro-organismen en afbraakprocessen nog niet (volledig) bekend zijn. Hierdoor wordt een anaërobe in-situ saneringsvariant gebaseerd op biologische afbraak voor BTEX nauwelijks toegepast.

Sulfaat is een van de hulpstoffen waarmee de anaërobe biologische afbraak van benzeen en overige BTEX-componenten gestimuleerd kan worden, en heeft in sterk gereduceerd grondwater een aantal voordelen boven andere hulpstoffen. In dit project is de invloed van sulfaat op de anaërobe afbraak van benzeen en overige BTEX-componenten op praktijkschaal vastgesteld op drie proeflocaties. Uit de resultaten blijkt dat sulfaat de anaërobe afbraak van benzeen, toluen, ethylbenzeen en xylenen stimuleert. Op één proeflocatie namen de concentraties benzeen binnen een jaar met 80 tot 90% af. Op de andere twee proeflocaties trad preferente afbraak van toluen, ethylbenzeen en xylenen op en kon de afbraak van benzeen binnen de proefperiode niet worden aangetoond.

---

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

anaëroob, benzeen, biologische afbraak, bodemsanering, sulfaat

**Vrije trefwoorden:**

BTEX, sulfaatreductie

---

**Titel project**

In-situ benzeenafbraak onder sulfaatreducerende omstandigheden

**Projectleiding**

Bioclear b.v. (ir. N.J.P. van Ras, 050-5718455)

---

Dit rapport is verkrijgbaar bij:

SKB, Postbus 420, 2800 AK Gouda

**Report title**

In-situ degradation of benzene under sulphate reducing conditions

**SKB report number**

SV-604

**Project report number**

SV-604

---

**Author(s)**

ir. N.J.P. van Ras  
ir. J.B.M. van Bommel  
ing. J.E. Dijkhuis  
ir. M.J.C. Henssen

**Number of pages**

**Report:** 26  
**Appendices:** 6

---

**Executive organisation(s) (Consortium)**

Bioclear b.v. (ir. N.J.P. van Ras, 050-5718455)  
NAM (ing. G. Nijburg, 0592-362174, ing. J.K. Govers, 0592-362111)  
DGW&T Directie Noord (ing. C.R. Hakstege, 038-4572410)  
Shell The Netherlands Refinery (drs. R. Hetterschijt, 010-4312108)  
HMVT b.v. (ing. W.F. Neef, 0318-624624)  
A&G Milieutechniek (dr. ir. E. ten Brummeler, 0416-344044)  
Heijmans Milieutechniek b.v. (ir. A. Peene, 073-5289784)

**Regulatory authorities**

Province of Drenthe (L. Wallinga, 0592-365882)  
Province of Overijssel (ing. E. Godeke, 038-4252454)

---

**Publisher**

SKB, Gouda

---

**Abstract**

To remediate groundwater contaminated with benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) in strongly reduced anaerobic aquifers, anaerobic biological remediation techniques offer several advantages compared to other in-situ techniques. Toluene, ethylbenzene and xylenes can be degraded anaerobically. Anaerobic benzene degradation is also possible, although this process does not always occur, the micro-organisms involved are unknown and the degradation pathways are not elucidated yet. Therefore an in-situ remediation technique based on anaerobic biological degradation of BTEX is not used in practice very often.

Sulphate is one of the components that can be used to stimulate the anaerobic degradation benzene and other BTEX-components, and has several advantages over other components in strongly reduced aquifers. In this project the influence of sulphate on the anaerobic degradation of benzene and other BTEX-components was determined at three contaminated sites. From the results it can be concluded that the addition of sulphate stimulates the anaerobic degradation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes. At one of the sites, the concentration of benzene decreased with 80 to 90% within one year. At the other two sites preferential degradation of toluene, ethylbenzene and xylenes occurred, and the degradation of benzene could not be shown within the period of this project.

---

**Keywords****Controlled terms:**

anaerobic, benzene, biological degradation, soil remediation, sulphate

**Uncontrolled terms**

BTEX, sulphate reduction

---

**Project title**

In-situ degradation of benzene under sulphate reducing conditions

**Projectmanagement**

Bioclear b.v. (ir. N.J.P. van Ras, 050-5718455)

---

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

## VOORWOORD

Het voorliggende rapport is het eindresultaat van het SKB-project "in-situ benzeenafbraak onder sulfaatreducerende omstandigheden".

Het onderzoek is in drie fasen opgedeeld. In de eerste fase is een literatuuronderzoek uitgevoerd naar de anaërobe afbraak van benzeen en overige BTEX-componenten en zijn mogelijke factoren die hierop van invloed zijn geïdentificeerd. tevens zijn in deze fase drie proeflocaties geselecteerd. In de tweede fase is voor de drie proeflocaties een ontwerp opgesteld voor de sulfaatdosering, is sulfaat gedoseerd aan het verontreinigde grondwater en is middels monitoring het effect op de afbraak van B(TEX) vastgesteld. In de derde fase zijn de resultaten geëvalueerd en is een toetsingsmethodiek opgesteld.

De samengevatte resultaten van dit project zijn in deze rapportage weergegeven. De afzonderlijke deelresultaten zijn als aparte uitgaven beschikbaar op CD-rom.

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

- Nederlandse Aardolie Maatschappij
- Koninklijke Landmacht, vertegenwoordigd door DGW&T directie Noord
- Shell Nederland Raffinaderij
- HMVT b.v.
- A&G Milieutechniek
- Heijmans Milieutechniek b.v.
- Provincie Drenthe
- Provincie Overijssel

Het project is uitgevoerd in de periode november 2001 tot april 2003.

juli 2003

## INHOUD

		SAMENVATTING.....	V
		SUMMARY.....	VIII
Hoofdstuk	1	INLEIDING .....	1
	1.1	Achtergrond .....	1
	1.2	Aanleiding project .....	2
	1.3	Onderzoeksvragen en doelstellingen project .....	2
	1.4	Leeswijzer rapportage.....	3
Hoofdstuk	2	WERKWIJZE.....	4
	2.1	Selectie proeflocaties.....	4
	2.2	Sulfaatdosering .....	4
	2.2.1	Eleveld .....	5
	2.2.2	Vries-4 .....	5
	2.2.3	Johannes Post kazerne .....	5
	2.3	Monitoring .....	6
Hoofdstuk	3	RESULTATEN.....	7
	3.1	Afbraak van benzeen en B(TEX) met sulfaat als elektronenacceptor .....	7
	3.2	Afbraak van lage concentraties B(TEX).....	8
	3.3	Afbraakproducten van B(TEX) .....	9
	3.3.1	(Alkyl)fenolen en benzoaten.....	9
	3.3.2	Koolstofdioxide.....	10
	3.4	Verbruik van sulfaat door omzetting van natuurlijk organisch materiaal.....	11
	3.5	Vorming van sulfide .....	11
	3.6	Evaluatie van gebruikte technieken voor sulfaatdosering .....	12
	3.7	Samenvatting .....	12
Hoofdstuk	4	TOEPASSING VAN ANAËROBE AFBRAAK VAN B(TEX).....	14
	4.1	Anaërobe biologische in-situ saneringsvarianten voor B(TEX) ....	14
	4.1.1	Uitvoeringsvormen .....	14
	4.1.2	Dosering van sulfaat .....	15
	4.2	Randvoorwaarden.....	16
	4.2.1	Aanwezigheid geschikte micro-organismen.....	16
	4.2.2	Heersende redoxcondities .....	16
	4.2.3	Acceptatie voor het gebruik van sulfaat .....	16
	4.3	Toetsingsmethodiek.....	17
	4.3.1	Grondwaterkarakterisatie .....	19
	4.3.2	Afbraaktesten.....	20
	4.4	Kosteneffectiviteit.....	21
	4.5	Marktpotentie .....	23
Hoofdstuk	5	CONCLUSIES .....	24
		LITERATUUR .....	25
Bijlage	A	LOCATIE-INFORMATIE	

## SAMENVATTING

### In-situ benzeenafbraak onder sulfaatreducerende omstandigheden

#### Inleiding

Voor verontreinigingen met benzeen, toluen, ethylbenzeen en xylenen (BTEX) in sterk gereduceerd, anaëroob grondwater bieden anaërobe biologische afbraakprocessen een interessant alternatief voor andere in-situ technieken. Toluen, ethylbenzeen en xylenen zijn afbreekbaar onder de verschillende anaërobe redoxomstandigheden en ook afbraak van benzeen is mogelijk, hoewel dit niet altijd optreedt en de betrokken micro-organismen en afbraakprocessen nog niet (volledig) bekend zijn. Hierdoor wordt een anaërobe in-situ saneringsvariant gebaseerd op biologische afbraak voor benzeen en/of BTEX (in het vervolg B(TEX) genoemd), nauwelijks toegepast.

Voor de afbraak van B(TEX) is een elektronenacceptor benodigd, waarmee de micro-organismen kunnen 'ademhalen'. Indien een B(TEX)-verontreiniging aanwezig is in het grondwater en natuurlijke afbraak van B(TEX) treedt op dan worden achtereenvolgens nitraat, ijzer (III) en sulfaat verbruikt als elektronenacceptor. Als de aanvoer van nitraat en sulfaat met het instromende grondwater onvoldoende is om het verbruik als gevolg van de afbraak van B(TEX) te compenseren, ontstaan uiteindelijk methanogene omstandigheden. Onder deze omstandigheden verloopt de afbraak van B(TEX) niet of langzaam en kunnen afbraakproducten ophopen. Om de anaërobe biologische afbraak te stimuleren dient een hulpstof (elektronenacceptor) toegevoegd te worden.

Sulfaat is een van de mogelijke hulpstoffen waarmee de anaërobe biologische afbraak van benzeen en overige B(TEX) componenten gestimuleerd kan worden en heeft een aantal voordelen boven andere hulpstoffen, zoals nitraat. Zo reageert sulfaat niet met gereduceerde verbindingen zoals sulfide en ijzer (II) en kan daardoor in theorie efficiënt gebruikt worden om de afbraak van B(TEX) te stimuleren. In dit project is de invloed van sulfaat op de anaërobe afbraak van benzeen en overige B(TEX)-componenten op praktisch schaal vastgesteld.

#### Doelstelling

Om de toepasbaarheid van een saneringsvariant, gebaseerd op toediening van sulfaat, voor locaties verontreinigd met benzeen en overige vluchtige aromaten te bepalen is op drie proeflocaties sulfaat gedoseerd aan het verontreinigde grondwater. Doelstellingen van dit project zijn:

- aantonen dat de anaërobe afbraak van benzeen met sulfaat als elektronenacceptor op praktisch schaal te stimuleren is en inzicht te krijgen in de haalbaarheid van dit concept voor de sanering van benzeen- en TEX-verontreinigingen in sterk gereduceerde bodempakketten;
- vaststellen van de technische uitvoerbaarheid van het concept en eventuele knelpunten identificeren;
- een methode ontwikkelen waarmee op voorhand de haalbaarheid van het principe voor andere locaties kan worden vastgesteld.

#### Aanpak

Het project is gefaseerd uitgevoerd. In de eerste fase is een literatuurstudie uitgevoerd om de bestaande kennis omtrent anaërobe afbraak van benzeen in het algemeen en met sulfaat in het bijzonder te evalueren. Tevens zijn in deze fase mogelijke knelpunten voor anaërobe B(TEX)-afbraak met sulfaat gedefinieerd, zijn de mogelijkheden voor uitvoering (techniek) vastgesteld en is informatie verzameld over geschikte monitoringsstrategieën om anaërobe afbraak van benzeen aan te tonen. In overleg met de eindgebruikers en uitgaande van een aantal criteria zijn drie locaties geselecteerd, waar het concept toegepast is.

In de tweede fase is voor de drie proeflocaties vastgesteld welke wijze van sulfaattoediening geschikt is voor de betreffende locatie en is het systeem voor dosering ontworpen. Op de drie locaties is sulfaat aan het grondwater toegediend. Hierbij zijn twee verschillende technieken toegepast, namelijk pull-push (waarbij grondwater wordt opgepompt, wordt voorzien van sulfaat en weer op hetzelfde filter wordt geïnfiltreerd) en onttrekking en infiltratie. Daarna is middels monitoring het effect van de dosering van sulfaat op de afbraak van benzeen en overige B(TEX)-componenten bepaald. Indien nodig is opnieuw sulfaat gedoseerd.

In de derde fase zijn de resultaten geëvalueerd en vertaald naar de mogelijkheden voor aanpak van B(TEX)-verontreinigingen middels sulfaatdosering. Ook is in deze fase een toetsingsmethode opgesteld, waarmee de haalbaarheid van het concept voor andere locaties kan worden vastgesteld.

### **Resultaten**

Uit de resultaten blijkt dat op alle drie de proeflocaties sulfidevorming optreedt als gelijktijdig B(TEX) en sulfaat aanwezig zijn. De afbraak van B(TEX) wordt gestimuleerd door de toediening van sulfaat. Op één locatie heeft dit daadwerkelijk geleid tot een reductie van de benzeenconcentraties met 80 tot 90% binnen één jaar. Op de andere twee locaties, waar naast benzeen ook toluen, ethylbenzeen en xylenen aanwezig waren, trad preferente afbraak op van toluen, ethylbenzeen en xylenen. De afbraak van benzeen kon hier binnen de proefperiode niet worden aangetoond. Het is waarschijnlijk dat als benzeen wordt afgebroken, dit pas optreedt als de overige vluchtige aromaten (grotendeels) zijn verdwenen.

Knelpunten, die vooraf geïdentificeerd waren en waarin binnen het project aandacht is besteed, hebben bij de uitvoering geen rol van betekenis gespeeld. Zo zijn op alle locaties micro-organismen aanwezig die sulfaat reduceren waarbij B(TEX) wordt afgebroken, hoewel op twee locaties preferente afbraak van toluen, ethylbenzeen en xylenen plaatsvond waardoor afbraak van benzeen binnen de proefperiode niet kon worden aangetoond. Sulfaatreductie met van nature aanwezig organisch materiaal trad niet of nauwelijks op waardoor weinig sulfaatverlies door andere processen dan de afbraak van de verontreinigingen optrad. Sulfaat wordt selectief gebruikt voor de afbraak van de B(TEX)-verontreiniging.

Het onttrekkings- en infiltratiesysteem, dat op een van de proeflocaties is gebruikt, heeft vier weken gefunctioneerd waarna het proefgebied grotendeels van sulfaat was voorzien. De pull-push techniek die op de andere twee locaties is gebruikt heeft eveneens goed gefunctioneerd maar wel de interpretatie van de gegevens bemoeilijkt door de verstoringen die optraden tijdens het herhalen van de sulfaatdosering. De reductie van sulfaat tot sulfide heeft op de proeflocaties niet geleid tot hoge concentraties sulfide in het grondwater; waarschijnlijk treedt neerslagvorming op van sulfide met ijzer(II) tot onoplosbare ijzersulfiden.

### **Conclusies**

Uit de resultaten van dit demonstratieproject blijkt dat anaërobe biologische afbraak van B(TEX) mogelijk is en dat dit proces op verontreinigde locaties door de toevoeging van sulfaat kan worden gestimuleerd. Gestimuleerde anaërobe afbraak van deze verontreinigingen kan daarmee als extensieve saneringsvariant worden gebruikt. Aandachtspunt hierbij zijn de aanvangsconcentraties aan B(TEX), omdat op de proeflocatie met lage concentraties B(TEX) binnen de looptijd van het project geen invloed van de sulfaatdosering is vastgesteld. Daarnaast is vastgesteld dat toluen, ethylbenzeen en xylenen preferent worden afgebroken ten opzichte van benzeen en dat als benzeenafbraak op deze locaties mogelijk is dit pas optreedt als toluen, ethylbenzeen en xylenen zijn afgebroken.



Op basis van de resultaten zijn de randvoorwaarden voor toepassing geformuleerd en is een toetsingsmethodiek opgesteld waarmee op voorhand de haalbaarheid van anaërobe benzeenafbraak voor andere locaties kan worden vastgesteld. Deze toetsingsmethodiek bestaat uit de volgende stappen:

- uitvoering van een grondwaterkarakterisatie, waarmee de heersende omstandigheden worden vastgesteld en waarmee inzicht wordt verkregen in het optreden van natuurlijke afbraak van B(TEX). Tevens wordt hiermee vastgesteld welke hulpstof het meest geschikt is voor het stimuleren van de afbraak van benzeen en TEX;
- anaërobe afbraaktesten waarmee de invloed van de gekozen hulpstof op de afbraak van benzeen (en toluen, ethylbenzeen en xylenen) wordt bepaald.

Mogelijk kan deze toetsingsmethodiek in de toekomst worden uitgebreid met het aantonen van de micro-organismen die verantwoordelijk zijn voor de anaërobe afbraak van B(TEX).

## SUMMARY

### **In-situ degradation of benzene under sulphate reducing conditions**

#### **Introduction**

Anaerobic bioremediation of benzene or BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes) in a strongly reductive environment offers an alternative for traditional in situ technologies. Toluene, ethylbenzene and xylenes can be degraded anaerobically. Anaerobic benzene degradation is also possible, although this process does not always occur, the micro-organisms involved are unknown and the degradation pathways are not elucidated yet. Therefore an in-situ remediation technique based on anaerobic biological degradation of B(TEX) is not used in practice very often.

If a B(TEX)-contamination is present in the groundwater and natural degradation processes occur, electron acceptors like nitrate, iron(III) and sulphate will be consumed subsequently as electron acceptor. If the inflow of nitrate and sulphate is not sufficient to compensate the consumption, eventually methanogenic conditions will arise. Anaerobic mineralization then tends to slow down and intermediate products cumulate. To stimulate the anaerobic degradation a catalyst (e.g. an electron acceptor) should be added.

Sulphate is one of the components that can be used to stimulate the anaerobic degradation benzene and other B(TEX)-components, and has several advantages over other components in strongly reduced aquifers. For instance, sulphate does not react with reduced components like sulphide or iron (II). In this project, the effect of sulphate addition on anaerobic mineralization of benzene and other B(TEX)-compounds was investigated in a real scale situation at three contaminated sites.

#### **Goal**

In this project the applicability of a remediation technique based on the addition of sulphate to remediate groundwater contaminated with benzene and other volatile aromatics has been determined. For this purpose, sulphate was added to the groundwater at three contaminated sites.

The goals of this project were:

- to demonstrate the anaerobic degradation of benzene with sulphate as electron acceptor at site scale and to gain insight in the applicability of this concept for the remediation of B(TEX) in strongly reduced aquifers;
- assess the practical feasibility of a clean up technology based on this process;
- develop a methodology for an 'a priori' estimation of the feasibility on the technique.

#### **Approach**

The project was carried out in three phases. In the first phase a literature review was performed to evaluate existing knowledge concerning anaerobic degradation of benzene in general and with sulphate as electron acceptor in particular. Possible bottle necks for an anaerobic remediation of benzene with sulphate were defined. Techniques for the addition of sulphate were evaluated and information was gained concerning suitable strategies to monitor and show the degradation of benzene with sulphate as electron acceptor. In consultation with the site owners three pilot sites were selected, based on a set of criteria.

In the second phase, the most suitable technique to add sulphate to the contaminated groundwater was selected for each site, and a design was made. Two different techniques were used. At two sites a pull-push technique was used, in which groundwater is extracted, supplied with sulphate and infiltrated again at the same filter. At the third site sulphate was added by a extrac-

tion and infiltration system. The two techniques were operated under strict anaerobic conditions. After the addition of sulphate, the effect on the degradation of benzene and other aromatics was monitored. If necessary, sulphate was added again.

In the third phase the results were evaluated and translated to the possibilities to remediate B(TEX)-contaminations in groundwater using sulphate addition. A methodology was developed to determine the applicability of this remediation concept for other sites.

## **Results**

From the results it was shown that production of sulphide occurs when B(TEX) and sulphate are present at the same time. The anaerobic degradation of B(TEX) is stimulated by the addition of sulphate. At one site, this led to a reduction of the benzene concentrations with 80 to 90% within one year. At the other sites, where toluene, ethylbenzene and xylenes (TEX) were present besides benzene, preferential degradation of TEX occurred. Degradation of benzene was not shown within the period of this project. It is expected that if benzene degradation occurs, this will happen when the other volatile aromatics have been degraded.

Bottle necks previously identified and taken into account during this project did not play a significant role. At all three sites micro-organisms are present that reduce sulphate to sulphide while using B(TEX), although at two sites preferential degradation of TEX occurred and therefore the degradation of benzene could not be shown within this project. Sulphate reduction with naturally occurring organic compounds was not substantial, and therefore losses of sulphate by processes other than the degradation of the contaminants was not significant. The extraction and infiltration system that was used at one of the sites, functioned for four weeks without any noticeable problems after which the pilot area was supplied with sulphate. The technique used at the other two sites (pull-push) functioned well although the interpretation of the results was hampered by disruptions in the aquifer by the repeated sulphate additions. The reduction of sulphate to sulphide did not lead to high concentrations of sulphide in the groundwater; probably precipitation of sulphide with iron (II) to insoluble ironsulphides occurs.

Based on the results of this project criteria for application have been formulated and a methodology has been developed to determine the applicability of this concept for other sites. This methodology consists of the following steps:

- a groundwater characterization to establish the redox conditions in the contaminated source and plume, as well as in the inflowing, uncontaminated groundwater. Information is gained concerning the naturally occurring degradation processes for B(TEX). Using the results it can be decided what catalyst (nitrate, sulphate) is most suitable to use for the stimulation of B(TEX) in general and benzene in particular;
- anaerobic degradation tests in which the influence of nitrate and/or sulphate on the degradation of benzene and TEX can be determined.

In the future, this methodology might be extended using techniques aimed at the detection of specific anaerobic micro-organisms that are capable of the degradation of B(TEX) under anaerobic conditions. The question as to which type(s) of bacteria is (are) active in biologic remediation of benzene under anaerobic circumstances is still pending. Research to answer these questions is carried out in, among other programs, TRIAS.

## **Conclusions**

From the results of this demonstration project it can be concluded that anaerobic degradation of B(TEX) and benzene is possible and that these processes can be stimulated at contaminated sites by the addition of sulphate. The process can be applied in extensive in-situ remediation schemes. Point of interest is the concentrations of B(TEX) present, as no influence of sulphate

addition was measured at the site where low concentrations of B(TEX) were present. Also, where B(TEX)-compounds other than benzene dominate, biodegradation of benzene can be expected to be the least preferential.

# HOOFDSTUK 1

## INLEIDING

### 1.1 Achtergrond

Benzeen behoort, samen met toluen, ethylbenzeen en de drie isomeren van xyleen, tot de (mono)aromatische koolwaterstoffen. Aromatische koolwaterstoffen zijn schadelijke verbindingen die in het milieu terecht kunnen komen door lekkage van ondergrondse tanks, ongevallen of onzorgvuldig omgaan met minerale olieproducten. Minerale olieproducten, zoals benzine bestaan voor ongeveer 2 tot 8% uit mono aromatische koolwaterstoffen.

Benzeen, toluen, ethylbenzeen en xylenen (BTEX) zijn ten opzichte van de overige componenten uit minerale olieproducten goed wateroplosbaar en kunnen daarom in het grondwater een bedreiging vormen voor bijvoorbeeld drinkwaterwinning. Van de B(TEX)-componenten is benzeen de best oplosbare en meest toxische component. Daarnaast is benzeen een bewezen kankerwekkende verbinding.

Op een aanzienlijk aantal locaties in Nederland is een benzeen of B(TEX)-verontreiniging aanwezig. Voor de sanering van deze locaties is op dit moment een aantal technieken beschikbaar, zoals onttrekking en bovengrondse behandeling (pump&treat) en aërobe biologische afbraak. Deze technieken kunnen voor verontreinigde locaties de meest geschikte variant zijn, maar hebben ook nadelen waardoor onder specifieke omstandigheden een effectieve sanering met deze technieken moeilijk is. Zo leiden onttrekking en bovengrondse behandeling van grondwater tot een verlaging van de grondwaterstand en kunnen zo tot verdroging leiden in daarvoor gevoelige gebieden. Ook is deze techniek bij lagere concentraties aan verontreiniging niet meer (kosten)effectief, omdat dan grondwater wordt onttrokken met lage concentraties. Hierdoor is de vrachtverwijdering gering. Aërobe biologische afbraak van B(TEX) is gebaseerd op het toedienen van zuurstof aan het verontreinigde grondwater (persluchtinjectie). Mogelijke knelpunten van deze techniek zijn de relatief lage oplosbaarheid van zuurstof in water, de reactie van zuurstof met verbindingen zoals ijzer (II) en sulfide en het risico op uitdamping door vervluchtiging van de verontreiniging.

Voor de sanering van B(TEX)-verontreiniging in sterk gereduceerde pakketten kunnen anaërobe afbraakprocessen een alternatief zijn voor de genoemde reeds beschikbare saneringstechnieken. Voor de toepassing hoeven geen grote volumes aan grondwater onttrokken te worden omdat de verontreiniging in de bodem wordt afgebroken. Daarnaast zijn de hulpstoffen die gebruikt kunnen worden voor het stimuleren van anaërobe afbraak van B(TEX) (nitraat, sulfaat) goed oplosbaar in water.

De anaërobe afbraak van toluen, ethylbenzeen en xylenen is in diverse onderzoeken en veldstudies aangetoond en de micro-organismen die hiervoor verantwoordelijk zijn, zijn bekend en beschreven. Ook de anaërobe afbraak van benzeen is aangetoond, maar afbraak treedt niet altijd op en de verantwoordelijke micro-organismen en afbraakroutes zijn nog niet opgehelderd. De daadwerkelijke toepassing van anaërobe saneringsvarianten voor verontreinigingen met benzeen of B(TEX) wordt hierdoor belemmerd.

Zoals vermeld is in diverse onderzoeken en veldstudies aangetoond dat de anaërobe afbraak van benzeen op kan treden in aanwezigheid van een elektronenacceptor, zoals nitraat, ijzer (III) of sulfaat. Indien een B(TEX)-verontreiniging aanwezig is in het grondwater, worden nitraat, ijzer (III) en sulfaat echter verbruikt indien anaërobe afbraak van B(TEX) optreedt. Als de aanvoer van

nitraat en sulfaat met het instromende grondwater onvoldoende is om het verbruik te compenseren, ontstaan ter plaatse van de verontreiniging uiteindelijk methanogene omstandigheden. Onder deze omstandigheden verloopt anaërobe afbraak van benzeen of B(TEX) niet of langzaam en kunnen afbraakproducten ophopen. Op locaties waar ter plaatse van de verontreiniging nitraat en sulfaat niet aanwezig zijn, kunnen de limitaties voor anaërobe benzeen- of B(TEX)-afbraak in principe worden opgeheven door het toedienen van nitraat of sulfaat.

## 1.2 Aanleiding project

Een van de belangrijkste vragen is hoe de anaërobe afbraak van benzeen het meest effectief kan worden gestimuleerd. Voor stimulatie zijn diverse alternatieven voorhanden, die allen specifieke voor- en nadelen hebben. Belangrijke criteria voor het gebruik van hulpstoffen zijn (uiteraard) de haalbaarheid maar ook de goedkeuring vanuit het bevoegd gezag voor het gebruik van specifieke hulpstoffen en de kosteneffectiviteit.

Voor het stimuleren van de anaërobe afbraak van benzeen en andere vluchtige aromaten op verontreinigde locaties komen nitraat en sulfaat in aanmerking. Nitraat en sulfaat kunnen beide als elektronenacceptor gebruikt worden bij de afbraak van B(TEX) en deze verbindingen zijn in principe goed te doseren aan het verontreinigde grondwater.

In diverse onderzoeken is vastgesteld dat de dosering van nitraat de afbraak van benzeen stimuleert. Ook binnen SKB is een onderzoek uitgevoerd naar dit proces (SV-218). Afbraak van benzeen met nitraat als elektronenacceptor treedt echter niet altijd op. Ook kan bij gebruik van nitraat verlies van nitraat optreden door de aanwezigheid van gereduceerde verbindingen zoals sulfide en gereduceerd ijzer. Toediening van nitraat kan daarom minder geschikt zijn voor sterk gereduceerde bodempakketten, omdat de concentratie gereduceerde verbindingen in deze bodempakketten hoog is. Hierdoor kan veel verlies van nitraat optreden. Bovendien kan door de oxidatie van onoplosbare ijzercomplexen (pyriet) met nitraat het zware metalengehalte in het grondwater toenemen, omdat door oxidatie de zware metalen die in pyriet aanwezig zijn vrijkomen.

Bij het gebruik van sulfaat treden bovengenoemde processen waarschijnlijk niet op. Daarom is in 2001 een demonstratieproject gestart waarbij op drie proeflocaties het effect van sulfaat op de anaërobe afbraak van B(TEX) en in het bijzonder benzeen is vastgesteld. Het project is in het kader van SKB uitgevoerd door Bioclear als penvoerder, HMVT, A&G Milieutechniek, Heijmans Milieutechniek als aannemers en de Nederlandse Aardolie Maatschappij, de Koninklijke Landmacht en Shell Nederland Raffinaderij als eindgebruikers. De provincies Drenthe en Overijssel zijn bij het project betrokken om inbreng vanuit het bevoegd gezag te garanderen.

## 1.3 Onderzoeksvragen en doelstellingen project

Om de toepasbaarheid van een saneringsvariant, gebaseerd op toediening van sulfaat, voor met benzeen (en TEX) verontreinigde locaties vast te stellen is in dit demonstratieproject sulfaat toegediend aan verontreinigd grondwater op drie proeflocaties. Middels monitoring is antwoord verkregen op de volgende onderzoeksvragen van het project en mogelijke knelpunten van dit concept:

- Zijn er op de proeflocaties sulfaatreducerende micro-organismen aanwezig die benzeen of B(TEX) kunnen afbreken?
- Treedt er afbraak van natuurlijk organisch materiaal op, leidt dit tot verbruik van sulfaat zodat dit niet voor de afbraak van de verontreiniging gebruikt kan worden of is dit anderszins van invloed op de afbraak van de verontreiniging?
- Wordt de afbraak van benzeen beïnvloed door de aanwezigheid van toluen, ethylbenzeen en/of xylenen?

- Welke technieken zijn beschikbaar om sulfaat aan het verontreinigde grondwater toe te dienen, welke zijn geschikt voor de geselecteerde proeflocaties en hoe functioneren ze?
- Leidt de toevoeging van sulfaat tot hoge concentraties sulfide in het grondwater en zo ja, wat kunnen hier de consequenties van zijn (gebruiksbeperkingen, verstopping)?

Voor het project zijn de volgende doelstellingen geformuleerd:

- Inzicht krijgen in de haalbaarheid van gestimuleerde anaërobe afbraak van B(TEX) middels sulfaatdosering voor benzeenverontreinigingen in sterk gereduceerde bodempakketten;
- Vaststellen van de technische uitvoerbaarheid (ontwerpparameters);
- Een bruikbare methode ontwikkelen waarmee op voorhand de slagingskans van deze techniek voor andere locaties kan worden ingeschat. Deze toetsingsmethodiek zal bestaan uit een aantal parameters die kenmerkend zijn voor de mogelijkheid tot stimulatie van benzeenafbraak middels sulfaatdosering.

#### 1.4 Leeswijzer rapportage

In deze rapportage is in hoofdstuk 2 een kort overzicht van de opzet en uitvoering van het project weergegeven. In hoofdstuk 3 is een samenvatting gegeven van de resultaten. In hoofdstuk 4 worden de mogelijkheden en randvoorwaarden voor een anaërobe saneringsvariant voor B(TEX)-verontreinigingen besproken, alsmede de marktpotentie en de kosteneffectiviteit ten opzichte van andere saneringsvarianten.

## HOOFDSTUK 2

### WERKWIJZE

#### 2.1 Selectie proeflocaties

In overleg met de eindgebruikers zijn drie proeflocaties geselecteerd. Voor de selectie zijn de volgende randvoorwaarden gehanteerd:

- Een van nature sterk gereduceerd bodempakket (sulfaatreducerend tot methanogeen), waarbij ter plaatse van de verontreiniging sterker gereduceerde omstandigheden heersen dan in het schone grondwater. Dit betekent dat er op de locatie reeds verbruik van elektronenacceptoren optreedt door natuurlijke afbraak van B(TEX);
- Variatie tussen de proeflocaties met betrekking tot de aan- of afwezigheid van andere verontreinigingen (zoals toluen, ethylbenzeen en xylenen);
- Variatie tussen de proeflocaties met betrekking tot de concentraties benzeen;
- Voldoende bestaande gegevens (verontreinigingssituatie, redoxcondities, geohydrologie);
- Op de locatie vindt geen actieve sanering plaats die van invloed kan zijn op de redoxomstandigheden en daarmee op de afbraak van B(TEX).

Door de NAM zijn twee proeflocaties beschikbaar gesteld ('Eleveld' en 'Vries-4'), DGW&T heeft namens de Koninklijke Landmacht een proeflocatie aangeboden (Johannes Post kazerne, Havelte). Uit voorgaande bodemonderzoeken blijkt dat op alle proeflocaties een benzeen-of B(TEX)-verontreiniging aanwezig is in een sterk gereduceerd bodempakket, dat van nature sulfaatreducerend is. Ter plaatse van de verontreiniging is geen sulfaat meer aanwezig en overheersen methanogene omstandigheden. Meer informatie over de proeflocaties is weergegeven in bijlage A.

Door proeflocaties te selecteren met verschillende concentraties aan benzeen in het grondwater en wel of geen toluen, ethylbenzeen en xylenen is beoogd inzicht te krijgen in deze factoren die op basis van de vooraf uitgevoerde literatuurstudie van invloed kunnen zijn op de anaërobe afbraak van benzeen met sulfaat als elektronenacceptor. Zo is op de locatie 'Vries-4' alleen benzeen aanwezig in concentraties tot 10.000 µg/l, bestaat de verontreiniging op de locatie 'Havelte' uit B(TEX) in concentraties tot 60.000 µg/l (met tot 10.000 µg/l aan benzeen) en is op de locatie 'Eleveld' B(TEX) aanwezig in concentraties tot 1.000 µg/l (met tot 500 µg/l benzeen).

#### 2.2 Sulfaatdosering

In dit project is het grondwater op de proeflocaties voorzien van sulfaat, bromide, nutriënten en sporenelementen (in het vervolg samengevat onder 'sulfaat'). Bromide is gebruikt als tracer en is ook tijdens de monitoring gemeten om onderscheid te kunnen maken tussen verdunning en verbruik van sulfaat door sulfaatreducerende afbraakprocessen. Ammoniumchloride en natrium-tripolyfosfaat zijn gebruikt als respectievelijk stikstof- en fosfaatbron. De gebruikte sporenelementoplossing is afgeleid uit protocollen voor kweekmedium voor sulfaatreducerende micro-organismen en bevat onder andere vitaminen en mineralen. Nutriënten en sporenelementen zijn toegevoegd om er zeker van te zijn dat er geen limitaties optreden door tekort aan verbindingen die noodzakelijk zijn voor sulfaatreductie.

Alle werkzaamheden tijdens sulfaatdosering en monsternamen zijn uitgevoerd onder anaërobe omstandigheden om intrede van zuurstof te voorkomen.



### 2.2.1 *Eleveld*

Op de locatie 'Eleveld' zijn meerdere, afzonderlijke B(TEX)-verontreinigingen aanwezig. In twee van deze vlekken is het grondwater voorzien van sulfaat. Voor de sulfaatdosering op de locatie 'Eleveld' van de NAM is gebruik gemaakt van de pull-push techniek. Hierbij wordt grondwater opgepompt, bovengronds voorzien van sulfaat, bromide, nutriënten en sporenelementen en op hetzelfde filter weer geïnfiltreerd (figuur 1).

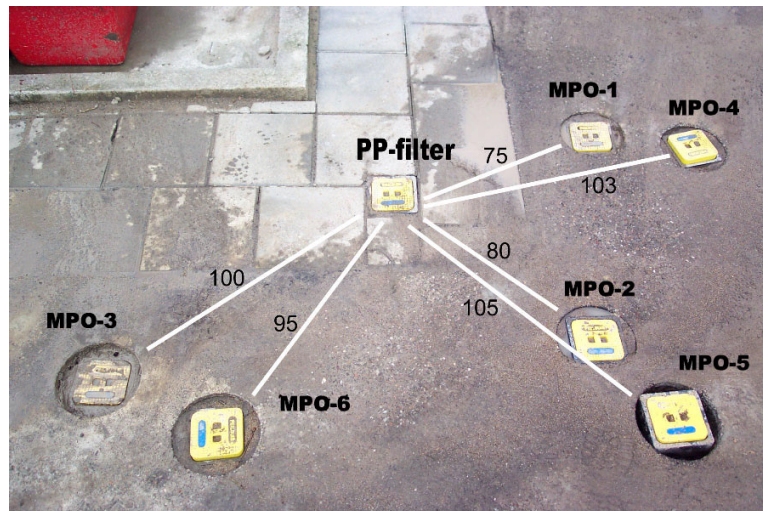


Fig. 1. Eén van de pull-push filters en omliggende monitoringsfilters op de locatie 'Eleveld'.

Door meerdere filters op deze manier te voorzien van sulfaat wordt snel een groot volume grondwater voorzien van de hulpstoffen, waardoor verspreiding hiervan minder afhankelijk is van processen als dispersie en convectie middels de grondwaterstroming. De sulfaatdosering is herhaald als uit metingen bleek dat de concentratie sulfaat in de monitoringsfilters minder dan 20 mg/l bedroeg. De monitoring is uitgevoerd op peilbuizen geplaatst rondom de injectiefilters en op de injectiefilters zelf.

### 2.2.2 *Vries-4*

De sulfaatdosering op de locatie 'Vries-4' van de NAM is uitgevoerd met een continu onttrekkings- en infiltratiesysteem. Pull-push was niet geschikt vanwege de lage doorlatendheid van het bodempakket in combinatie met de hoge grondwaterstand. Uit berekeningen volgde dat het onttrekken van grondwater uit één filter lang zou duren, waardoor het grondwater langere tijd bovengronds bewaard moest worden. Daarnaast bleek dat tijdens herinfiltratie de kans op het stijgen van de grondwaterspiegel tot boven maaiveld groot was. Op de locatie 'Vries-4' is daarom uit twee onttrekkingsputten grondwater onttrokken, bovengronds voorzien van de benodigde hulpstoffen middels een doseerunit en direct weer geïnfiltreerd op zes infiltratiefilters.

### 2.2.3 *Johannes Post kazerne*

Voor de locatie 'Havelte' is vanwege de hoge grondwaterstromingssnelheid gebruik gemaakt van pull-push. Door de sulfaatdosering periodiek te herhalen op één injectiefilter is beoogd een aaneengesloten 'front' van sulfaathoudend water in het proefgebied te verkrijgen stroomafwaarts van dit injectiefilter. De frequentie van de doseringen is gebaseerd op de verwachte grondwaterstromingssnelheid, de invloedstraal van de injectie én periodieke monitoringen. De monitoringen zijn uitgevoerd op een referentiefilter stroomopwaarts van het injectiefilter, op het injectiefilter zelf en op stroomafwaarts geplaatste monitoringsfilters (figuur 2). Naast sulfaat, nutriënten, bromide en sporenelementen is op deze locatie bicarbonaat aan het infiltratiewater toegevoegd om de van nature lage pH van het grondwater te verhogen. Hiermee zijn de omstandigheden voor biologische afbraakprocessen verbeterd.



Fig. 2. Overzicht proefveld 'Havelte'.

### 2.3 Monitoring

Voorafgaand aan de sulfaatdoseringen is op de locaties een nul karakterisatie uitgevoerd. Hiermee zijn de concentraties B(TEX) bij aanvang vastgesteld en zijn de redoxcondities en de concentraties nutriënten, TOC en bromide in de referentie, de bronzone en de pluim bepaald. Inzicht in het optreden van natuurlijke afbraak is verkregen door aanvullende analyses op afbraakproducten ((alkyl)fenolen en benzoaten, alkaliniteit).

De voortgang van de optredende processen en de invloed van de sulfaatdosering daarop is vastgesteld middels regelmatige monitoringen. Hierbij zijn op de proeflocaties on-line veldmetingen uitgevoerd, is het grondwater anaëroob bemonsterd en zijn in het laboratorium analyses uitgevoerd (tabel 1).

Tabel 1. Monitoringsparameters ter bepaling van de biologische activiteit.

Veldmetingen (on-line)	Laboratoriumanalyses
redoxpotentiaal	nitraat en nitriet
zuurstofgehalte	ijzer totaal opgelost
geleidbaarheid	sulfaat, sulfiet en sulfide
temperatuur	methaan
pH	B(TEX)/vluchtige minerale olie (C6 – C12)
	(alkyl)fenolen en benzoaten
	additionele (natuurlijke) organische verbindingen (TOC)
	ammonium en ortho-fosfaat
	alkaliniteit
	bromide (tracer)

## HOOFDSTUK 3

### RESULTATEN

#### 3.1 Afbraak van benzeen en B(TEX) met sulfaat als elektronenacceptor

Uit de resultaten van de monitoringen op de drie proeflocaties blijkt dat wanneer sulfaat en hoge concentraties B(TEX) gelijktijdig aanwezig zijn, vorming van sulfide optreedt. Vorming van sulfide treedt niet op in grondwater met B(TEX), maar geen sulfaat, of in grondwater met sulfaat maar geen B(TEX). Dit is waargenomen op alle proeflocaties en is een duidelijke aanwijzing voor het optreden van afbraak van B(TEX) met sulfaat als elektronenacceptor.

Deze afbraak heeft op de locatie 'Vries-4' geleid tot een significante daling van de concentraties benzeen in het grondwater. In tabel 2 zijn de concentraties benzeen bij aanvang en na afronding van de proef op de locatie 'Vries-4' weergegeven.

Tabel 2. Verloop benzeenconcentraties in monitoringsfilters 'Vries-4'.

parameter	MF1	MF2	MF3	MF4	MF5	MF6	MF7	MF8
filterstelling (m-mv)	3,5-4,5	3,5-4,5	3,5-4,5	3,5-4,5	3,5-4,5	3,5-4,5	3,5-4,5	3,5-4,5
beïnvloed door sulfaatdosering	ja	nee	nee	ja	ja	nee	ja	ja
benzeen 1 mei 2002	660	9.700	1.200	2.300 <sup>1</sup>	1.500	6.300	2.000	1.300
benzeen 13 februari 2003	2,3	5.500	900	800	24	3.000	490	140
afname (%)	> 99	43	25	65	98	52	83	89

<sup>1</sup>: resultaat nul karakterisatie 6 februari 2002

De concentraties benzeen in het grondwater uit de filters die direct na de sulfaatdosering zijn beïnvloed, zijn met gemiddeld  $87\% \pm 14$  afgenomen. In de filters die niet zijn beïnvloed bedraagt dit percentage  $40\% \pm 14$ . Door de dosering van sulfaat treedt sulfaatreductie op en nemen de concentraties benzeen in het grondwater op de locatie 'Vries-4' af (figuur 3).

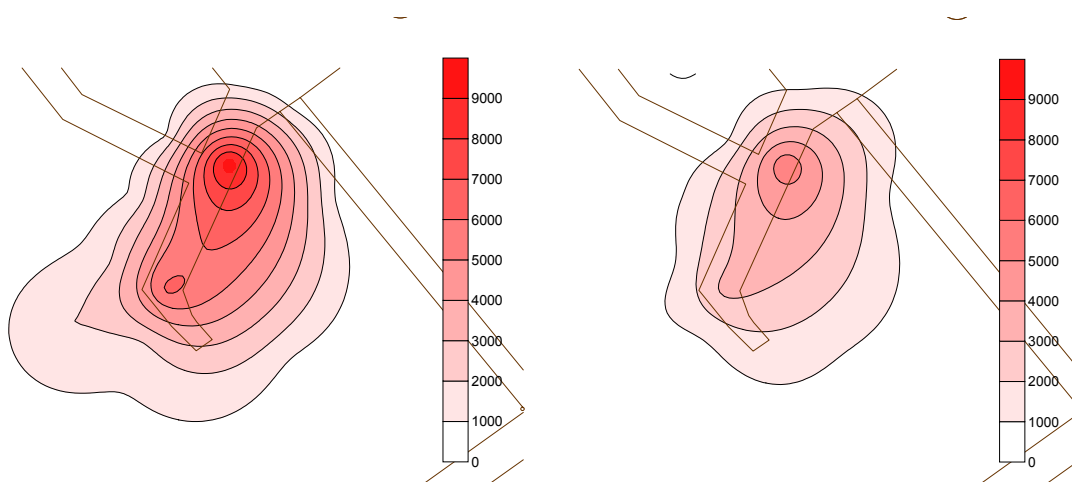


Fig. 3. Benzeenverontreiniging 'Vries-4' op 1 mei 2002 (links) en 13 februari 2003 (rechts).

Op de locaties 'Eleveld' en 'Havelte', waar naast benzeen ook toluen, ethylbenzeen en xylenen aanwezig zijn, zijn aanwijzingen gevonden voor preferente afbraak van toluen, ethylbenzeen en xylenen. Indien preferente afbraak van toluen, ethylbenzeen en xylenen optreedt neemt de benzeenindex (gedefinieerd als het percentage benzeen van de totale hoeveelheid B(TEX) aanwezig in het grondwater) toe. Op de locatie 'Havelte' is de benzeenindex in één peilbuis duidelijk toegenomen in de periode tussen 5 februari en 19 november 2002 (figuur 4). Na 19 november is de benzeenindex weer vergelijkbaar als vóór de sulfaatdosering omdat de concentraties B(TEX) in deze peilbuis zijn toegenomen door verspreiding van oorspronkelijk product uit de bronzone. Omdat de concentraties sterk zijn toegenomen is de toename van het relatieve aandeel benzeen tijdens de voorgaande periode niet meer significant.

De analyseresultaten van B(TEX) vertonen door de hoge concentraties echter een grote spreiding. Tevens treedt nalevering op vanuit de vaste fase. De afbraak van toluen, ethylbenzeen en xylenen kan daarom niet worden aangetoond op basis van een gemeten afname in de grondwaterconcentraties.

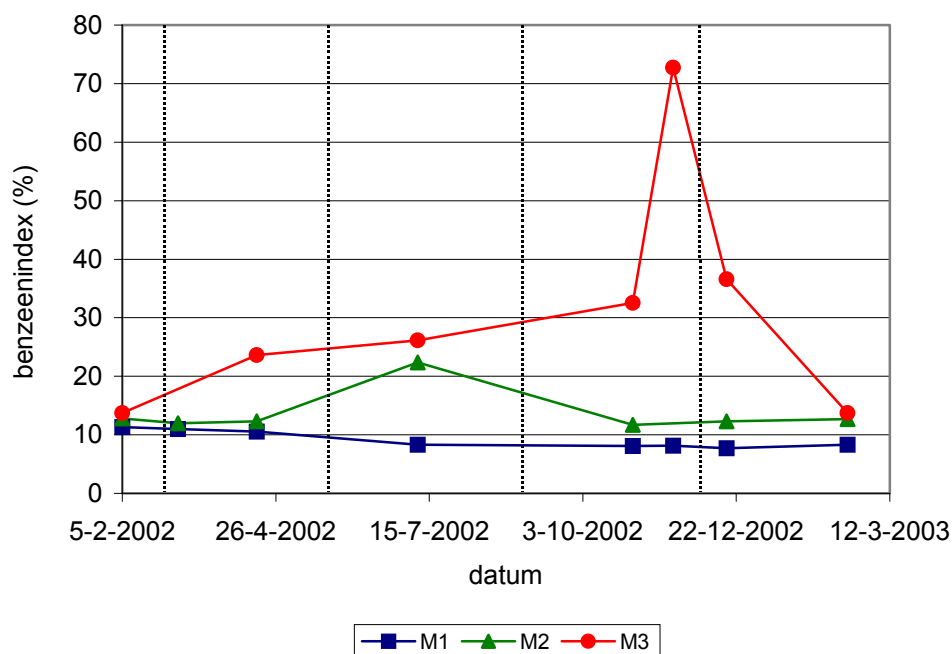


Fig. 4. Verloop benzeenindex in een aantal peilbuizen op de locatie 'Havelte'. Tijdstip sulfaatdoseringen aangegeven door stippellijnen.

De afbraak van benzeen kon op de locatie 'Havelte' binnen de proefperiode niet worden aangetoond. Het is waarschijnlijk dat als benzeen wordt afgebroken, dit pas optreedt als de overige vluchtige aromaten (grotendeels) zijn verdwenen. Dit komt overeen met de resultaten van diverse onderzoeken, waar de aanwezigheid van toluen, ethylbenzeen, xylenen of andere organische verontreinigingen als oorzaak werd genoemd voor de persistentie van benzeen [Cunningham *et al.*, 2001; Edwards *et al.*, 1992; Hunt *et al.*, 1995; Langenhoff *et al.*, 1996].

### 3.2 Afbraak van lage concentraties B(TEX)

Op de locatie 'Eleveld' zijn in proefveld 2 lage concentraties B(TEX) aanwezig. De gemiddelde concentratie bedraagt direct na de eerste sulfaatdosering 29  $\mu\text{g/l}$  B(TEX) met 10  $\mu\text{g/l}$  aan benzeen, de maximale concentratie bedraagt 130  $\mu\text{g/l}$  B(TEX) en 21  $\mu\text{g/l}$  aan benzeen. Ondanks de dosering van sulfaat treedt hier geen duidelijke afname van de concentraties B(TEX) op en vindt

geen vorming van sulfide plaats. Dit wijst erop dat lage concentraties B(TEX) niet efficiënt meer door sulfaatreducerende micro-organismen kunnen worden afgebroken. Ook in onderzoek van Borden *et al.*, [1997] waarin de anaërobe afbraak van B(TEX) werd onderzocht, bleek dat de relatief gemakkelijk afbreekbare verontreinigingen (tolueen, *o*-xyleen en *m*-xyleen) werden afgebroken van 2.000 µg/l tot lage maar detecteerbare concentraties (10 tot 30 µg/l), waarna de verdere afbraak veel langzamer verliep of zelfs stopte. Het is niet duidelijk of verdere afbraak plaats kan vinden nadat de moeilijker afbreekbare verbindingen zoals benzeen afgebroken zijn [Borden *et al.*, 1997].

Op de locatie 'Vries-4' is tijdens de proefperiode wel benzeenafbraak aangetoond tot een restconcentratie van 2,3 µg/l (monitoringsfilter MF1). Hier waren bij aanvang hoge concentraties benzeen aanwezig. Mogelijk zijn hogere concentraties B(TEX) nodig om de afbraak te initiëren, waarna afbraak kan plaatsvinden tot lage restconcentraties. Dit zou betekenen dat wanneer lage concentraties B(TEX) aanwezig zijn (enkele tientallen µg per liter), de anaërobe afbraak niet op gang komt. Dit wordt ondersteund door een publicatie van Coates *et al.* [1997], gebaseerd op onderzoek naar de anaërobe afbraak van PAK (polycyclische aromatische koolwaterstoffen) met sulfaat als elektronenacceptor. Hierin wordt gesuggereerd dat de blootstelling van een microbiologische populatie aan een hoge concentratie aan verontreinigingen noodzakelijk is voor de ontwikkeling van specifiek verontreiniging afbrekende micro-organismen.

Tevens werd vermeld dat een lange blootstellingsduur aan de verontreiniging een voorwaarde is voor de ontwikkeling van geschikte micro-organismen. Voor meer recente verontreinigingsgevallen zou een lange adaptatieperiode noodzakelijk zijn voordat afbraak optreedt [Coates *et al.*, 1997]. Op de locatie 'Vries-4', waar de verontreiniging rond 1991 is ontstaan, trad echter vrijwel onmiddellijk na de dosering van sulfaat een daling op van de concentraties benzeen. Ook op de andere proeflocaties trad snel sulfidevorming op na dosering van sulfaat aan grondwater verontreinigd met (hoge concentraties) B(TEX). Dit duidt erop dat niet altijd een lange adaptatietijd benodigd is.

### 3.3 Afbraakproducten van B(TEX)

#### 3.3.1 (Alkyl)fenolen en benzoaten

(Alkyl)fenolen en benzoaten zijn specifieke afbraakproducten van B(TEX) onder anaërobe, methanogene omstandigheden [Weiner en Lovley, 1998a]. Uit de meeste literatuur blijkt dat deze componenten onder sulfaatreducerende condities niet worden gevormd of sneller worden afgebroken dan de B(TEX)-componenten, waardoor ze onder sulfaatreducerende condities niet aanwezig zijn [Lovley *et al.* 1995; Weiner en Lovley, 1998b; Weiner *et al.*, 1998]. In één studie is onder sulfaatreducerende condities wel vorming van fenol aangetoond, maar de concentratie was kleiner dan 94 µg/l, terwijl cumulatief 15.600 µg/l aan benzeen was afgebroken [Caldwell en Sufliata, 2000].

Op de locatie 'Havelte' zijn tijdens de nul karakterisatie naast B(TEX) tevens hoge concentraties (alkyl)fenolen en benzoaten aangetroffen in het grondwater. De aanwezigheid van deze verbindingen bevestigt dat de afbraak van B(TEX) op de locatie 'Havelte' onder natuurlijke omstandigheden optreedt, maar nu gelimiteerd is. De aanvoer van sulfaat met het instromende grondwater is onvoldoende om het verbruik te compenseren. Verwacht werd dat na de sulfaatdosering de condities van anaërobe afbraak van B(TEX) zouden verbeteren en er geen ophoping van (alkyl)fenolen of benzoaten optreedt. Uit de resultaten van de monitoring op de locatie 'Havelte' blijkt inderdaad dat de concentraties (alkyl)fenolen na de dosering van sulfaat in enkele peilbuizen afnemen (figuur 5).

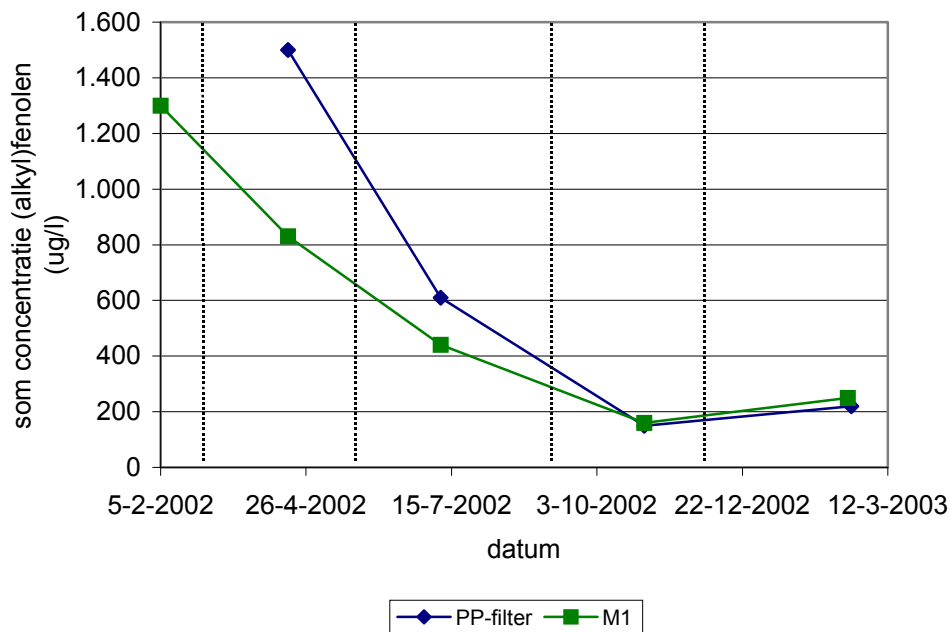


Fig. 5. Concentraties (alkyl)fenolen in enkele peilbuizen op de locatie 'Havelte'. Tijdstip van sulfaatdoseringen aangegeven door stippellijnen.

Op de locatie 'Vries-4' wordt geen fenol gemeten wanneer benzeen met sulfaat wordt afgebroken. Pas tijdens de laatste monitoringsronde, wanneer de concentraties sulfaat zijn gedaald en methanogenese gaat overheersen (bevestigd door een stijgende concentratie methaan), is in een aantal peilbuizen fenol gemeten. Ook op de locatie 'Eleveld' wordt fenol en methylfenol aangetoond in een peilbuis waar een lage concentratie sulfaat aanwezig is (12 mg/l).

Uit deze waarnemingen op de drie proeflocaties kan worden geconcludeerd dat (alkyl)fenolen onder sulfaatreducerende omstandigheden snel worden afgebroken en dat afbraak van B(TEX) met sulfaat niet leidt tot vorming of ophoping van deze verbindingen.

Benzoaat kan volgens de literatuur wel als afbraakproduct worden gevormd onder sulfaatreducerende omstandigheden [Caldwell en Suflita, 2000; Phelps *et al.*, 2001]. Op de locatie 'Vries-4' is echter geen benzoaat gemeten wanneer benzeen met sulfaat wordt afgebroken. Op de locatie 'Havelte' vertonen de concentraties benzoaat een wisselend beeld waaruit niet kan worden afgeleid dat de concentraties toenemen. Alleen op de locatie 'Eleveld' is in het pull-push filter van proefgebied 1 een verhoogde concentratie benzoaat aangetoond (29 µg/l) in aanwezigheid van voldoende sulfaat (65 mg/l). Benzoaat kan daarmee als positief bewijs gebruikt worden voor het aantonen van de anaërobe afbraak van benzeen met sulfaat als elektronenacceptor, maar de afwezigheid van benzoaat wil niet zeggen dat er dan geen afbraak optreedt.

### 3.3.2 Koolstofdioxide

Naast analyses op specifieke afbraakproducten, zoals (alkyl)fenolen en benzoaten, zijn ook analyses uitgevoerd op het specifieke afbraakproduct CO<sub>2</sub> (afbraakproduct van de mineralisatie van organische verbindingen in het algemeen). Hiervoor is de alkaliniteit bepaald. Deze vertoont op de drie proeflocaties echter geen duidelijke stijging. Op de locaties 'Vries-4' en 'Eleveld' is de toename die veroorzaakt zou kunnen worden door de afbraak van B(TEX) te gering om tot een significante en meetbare stijging van de alkaliniteit te leiden. Theoretisch zou dat alleen op de locatie 'Havelte' kunnen optreden; de concentraties B(TEX) zijn hier hoog. Op deze locatie is echter bicarbonaat aan het infiltratiewater toegevoegd om de pH te verhogen. Hierdoor neemt de

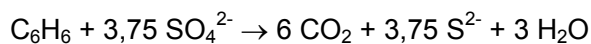


alkaliniteit ook toe, waardoor de gegevens van de locatie 'Havelte' niet gebruikt kunnen worden om mineralisatie van B(TEX)-componenten tot CO<sub>2</sub> aan te tonen.

### 3.4 Verbruik van sulfaat door omzetting van natuurlijk organisch materiaal

Uit de resultaten van de analyses op TOC kan niet worden afgeleid dat natuurlijk organisch materiaal gebruikt wordt als elektronendonator voor sulfaatreductie. In de peilbuizen waar sulfaat en TOC aanwezig zijn, maar waar de concentraties B(TEX) laag zijn, wordt geen sulfide aangetoond. Waarschijnlijk is het natuurlijk organisch materiaal op de proeflocaties slecht afbreekbaar, waardoor geen snel verbruik van sulfaat door afbraak van natuurlijk organisch materiaal optreedt.

Uit berekeningen met de resultaten van de monitoringen op de locatie 'Vries-4' volgt dat na 297 dagen ongeveer 56% van de toegevoegde hoeveelheid sulfaat is verbruikt voor de anaërobe afbraak van benzeen. De waargenomen afname van de concentratie sulfaat is hierbij gecorrigeerd voor verdunning en gekwantificeerd door correctie op basis van de resultaten van gelijktijdige analyses op bromide. Tevens is aangenomen dat voor de afbraak van een mol benzeen 3,75 mol sulfaat benodigd is, volgens de reactievergelijking:



Het berekende percentage komt goed overeen met de resultaten uit het onderzoek van Anderson en Lovley [2000], waar gemiddeld 53% van de toegevoegde hoeveelheid sulfaat werd verbruikt voor de afbraak van benzeen. Uit deze gegevens blijkt dat een aanzienlijk deel van de toegevoegde hoeveelheid sulfaat gebruikt kan worden voor de omzetting van benzeen, waarbij relatief weinig verlies optreedt door de afbraak van organisch materiaal met sulfaat als elektronenacceptor.

### 3.5 Vorming van sulfide

Bij het gebruik van sulfaat als elektronenacceptor wordt sulfaat omgezet tot sulfide. Hoge concentraties sulfide zijn ongewenst als het grondwater wordt gebruikt voor beregening, veedrenking of als grondstof voor drink- en proceswater en kunnen bij onttrekking en infiltratie verstoppingsproblemen veroorzaken door de vorming van neerslagen. Daarnaast kunnen hoge concentraties sulfide toxisch zijn voor micro-organismen.

De hoogste concentratie sulfide die tijdens de monitoringen is gemeten, bedraagt 7,4 mg/l (PP-filter op de locatie 'Havelte', laatste monitoringsronde). De sulfideproductie die in dit filter optreedt als gevolg van afbraak van TEX met sulfaat als elektronenacceptor, leidt tot afnemende concentraties opgelost ijzer. Waarschijnlijk treedt neerslagvorming op. Op de locaties 'Eleveld' (proefveld 1) en 'Vries-4', waar concentraties tot respectievelijk 550 mg/l en 180 mg/l aan sulfaat zijn gemeten na de dosering van sulfaat aan het grondwater, vindt sulfidevorming plaats waarbij de concentraties lager blijven dan 1 mg/l. In andere projecten is eveneens geen sterk verhoogde concentratie sulfide gemeten tijdens de afbraak van benzeen of B(TEX) met sulfaat als elektronenacceptor [Anderson en Lovley, 2000; Coates *et al.*, 1996; Weiner *et al.*, 1998].

Dosering van sulfaat om de afbraak van organische verontreinigingen te stimuleren, hoeft dus niet automatisch te leiden tot sterk verhoogde concentraties sulfide in het grondwater. Voorwaarde hiervoor is de aanwezigheid van voldoende opgelost ijzer, waarmee sulfide kan neerslaan in de bodem.

De genoemde problemen die op kunnen treden bij hoge concentraties sulfide in het grondwater, zijn daarnaast hypothetisch van aard. Onttrekking van grondwater voor bijvoorbeeld beregening of veedrenking vanuit pakketten die verontreinigd zijn en waar een sanering plaatsvindt, zal niet plaatsvinden omdat de aanwezigheid van een verontreiniging gebruiksbeperkingen oplegt. Het

doel van een eventuele onttrekking en infiltratie is het voorzien van het bodempakket van een op verbruik afgestemde hoeveelheid sulfaat, waarna het afbraakproces in de bodem zelf moet plaatsvinden. Hierdoor zal geen grondwater met sterk verhoogde concentraties sulfide opgepompt worden, tenzij eventueel na verloop van tijd opnieuw sulfaat gedoseerd moet worden.

### 3.6 Evaluatie van gebruikte technieken voor sulfaatdosering

Op de locaties 'Eleveld' en 'Havelte' is gebruik gemaakt van de pull-push techniek om het grondwater van sulfaat te voorzien. Hoewel dit een efficiënte manier kan zijn om in moeilijk doorlatende pakketten of op locaties met een hoge grondwaterstromingssnelheid het grondwater snel van sulfaat te voorzien, is de interpretatie van de gegevens bemoeilijkt door de herhaalde sulfaatdosering. Dit is met name het geval op de locatie 'Eleveld', waar door de pull-push in het eerste proefveld de concentraties B(TEX) in de monitoringsfilters toenamen. Mogelijk wordt door de periodieke sulfaatdosering sterker verontreinigd grondwater in het proefgebied getrokken. Op de locatie 'Havelte' bleven de concentraties sulfaat en bromide in de stroomafwaarts gelegen peilbuizen na de eerste dosering lager dan verwacht. Daarom zijn in de navolgende doseringen de concentraties sulfaat en bromide in het infiltratiewater verhoogd.

De gegevens van de locatie 'Vries-4' vertonen weinig variatie. Op deze locatie is éénmalig sulfaat gedoseerd middels onttrekking en infiltratie. Nadat het gehele proefveld van sulfaat was voorzien, is de onttrekking en infiltratie gestopt. Tijdens de monitoringsperiode zijn daarom geen verstoringen opgetreden en konden de resultaten goed worden geïnterpreteerd.

Voor praktijktoepassing zijn naast onttrekking en infiltratie of pull-push ook andere technieken denkbaar, zoals directe injectie. Ook kan worden overwogen om, in plaats van sulfaat in opgeloste vorm toe te dienen, sulfaatzouten te injecteren in het bodempakket. Door het langzaam in oplossing gaan van sulfaat vanuit deze zouten kan een langdurige nalevering van sulfaat aan het verontreinigde grondwater worden verkregen, waardoor de dosering niet of slechts enkele malen hoeft te worden herhaald.

### 3.7 Samenvatting

Uit de resultaten blijkt dat op alle drie de proeflocaties sulfidevorming optreedt als gelijktijdig voldoende B(TEX) en sulfaat aanwezig zijn. De afbraak van B(TEX) wordt gestimuleerd door de toediening van sulfaat.

Op de locatie 'Vries-4', met hoge concentraties benzeen en geen overige vluchtige aromaten, heeft dit geleid tot een reductie van de benzeenconcentraties met 80 tot 90% binnen één jaar. Op de andere twee locaties ('Havelte' en 'Eleveld', proefveld 1), waar naast benzeen ook toluen, ethylbenzeen en xylenen aanwezig waren, trad preferente afbraak op van toluen, ethylbenzeen en xylenen. De afbraak van benzeen kon hier binnen de proefperiode niet worden aangetoond. Indien benzeenafbraak op deze locaties mogelijk is, zal dit pas optreden als de overige vluchtige aromaten (grotendeels) zijn verdwenen. De dosering van sulfaat heeft geen waarneembare invloed op de afbraak van lage concentraties B(TEX) zoals aanwezig in proefveld 2 op de locatie 'Eleveld'. De concentratie B(TEX) dient op basis van de waarnemingen op deze locatie in ieder geval hoger te zijn dan 130 µg/l.

Knelpunten die vooraf geïdentificeerd waren en waaraan binnen het project aandacht is besteed (zie paragraaf 1.3.), zijn bij de uitvoering niet opgetreden. Zo zijn op alle locaties micro-organismen aanwezig die sulfaat reduceren waarbij benzeen en/of TEX wordt afgebroken. Op twee locaties trad preferente afbraak van toluen, ethylbenzeen en xylenen op waardoor afbraak van benzeen binnen de proefperiode niet kon worden aangetoond.



Sulfaatreductie met van nature aanwezig organisch materiaal trad niet of nauwelijks op, waardoor geen significante verliezen van sulfaat door andere processen dan de afbraak van de verontreinigingen optrad.

Het onttrekkings- en infiltratiesysteem, dat op één van de proeflocaties is gebruikt, heeft vier weken gefunctioneerd waarna het proefgebied grotendeels van sulfaat was voorzien. Hierbij zijn aan het einde van de operationele periode van het systeem wel enkele filters afgesloten vanwege een afnemende infiltratiecapaciteit, veroorzaakt door fijn zand dat met het grondwater werd opgepompt. De techniek die op de andere twee locaties is gebruikt (pull-push, waarbij grondwater wordt opgepompt, wordt voorzien van sulfaat en weer op hetzelfde filter wordt geïnfilteerd) heeft eveneens gefunctioneerd, maar heeft de interpretatie van de gegevens bemoeilijkt door de verstoringen die optraden tijdens het herhalen van de sulfaatdosering.

De reductie van sulfaat tot sulfide heeft niet geleid tot hoge concentraties sulfide in het grondwater; er treedt neerslagvorming op van sulfide met ijzer(II) tot onoplosbare ijzersulfiden.

## TOEPASSING VAN ANAËROBE AFBRAAK VAN B(TEX)

### 4.1 Anaërobe biologische in-situ saneringsvarianten voor B(TEX)

#### 4.1.1 Uitvoeringsvormen

Uit de resultaten van dit demonstratieproject blijkt dat anaërobe biologische afbraak van B(TEX) mogelijk is en dat dit proces op verontreinigde locaties door de toevoeging van sulfaat kan worden gestimuleerd. Gestimuleerde anaërobe afbraak van deze verontreinigingen kan daarmee als saneringsvariant worden toegepast.

Voor de uitvoering zijn twee varianten mogelijk:

- behandeling van de gehele grondwaterverontreiniging, door de gehele verontreinigde zone te voorzien van sulfaat;
- aanleg van één of meerdere biologisch actieve zones, waarbij op geselecteerde plaatsen een zone wordt voorzien van sulfaat. Door de natuurlijke grondwaterstroming wordt verontreinigd grondwater door de biologisch actieve zone(s) geleid waar afbraak plaatsvindt (figuur 6).

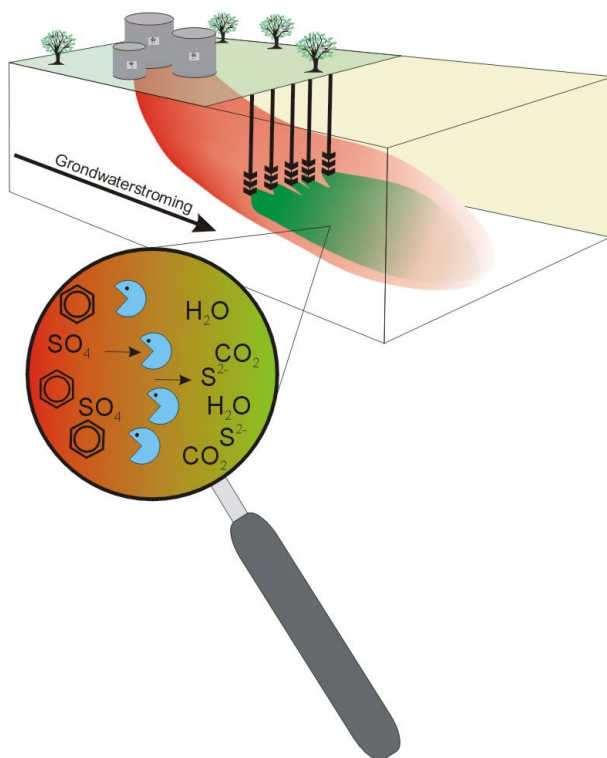


Fig. 6. Aanpak B(TEX)-verontreinigingen door aanleg van een biologisch actieve zone middels dosering van sulfaat.

Indien op een verontreinigde locatie een bronzone aanwezig is met hoge concentraties B(TEX) of puur product, vindt nalevering plaats naar het grondwater. Voor een efficiënte sanering van opgeloste, mobiele verontreinigingen in het grondwater is bronverwijdering of –isolatie noodzakelijk. Indien langdurige nalevering plaatsvindt, dienen de saneringsmaatregelen voor de pluim eveneens langdurig in stand gehouden te worden.

Indien wordt besloten de bronzone niet actief te verwijderen, bijvoorbeeld om financiële of technische redenen, kan met sulfaat een biologisch actieve zone stroomafwaarts van de bronzone worden aangelegd. Hiermee kan verdere verspreiding worden voorkomen. Deze zone dient in stand gehouden te worden zolang de bronzone voor nalevering zorgt.

De dosering van sulfaat kan middels een aantal technieken plaatsvinden (op volgorde van afnemende intensiteit en daarmee kosten):

- Continue onttrekking, sulfaatosering en herinfiltratie;
- Pull-push, waarbij een hoeveelheid grondwater wordt onttrokken, wordt voorzien van sulfaat en weer wordt geïnfiltrated;
- Directe injectie van een geconcentreerde sulfaatoplossing of vaste sulfaat-zouten, die voor langdurige nalevering zorgen.

Voor iedere locatie dient op basis van locatiespecifieke eigenschappen de meest optimale aanpak en uitvoering vastgesteld te worden. Zo zal op een locatie waar het voorkomen van verdere verspreiding de saneringsdoelstelling is, de aanleg van een biologisch actieve zone een mogelijke aanpak zijn. In dit geval dient deze zone gedurende langere tijd in stand gehouden te worden, waardoor het gebruik van sulfaat-zouten die lang aanwezig blijven de voorkeur heeft.

Op een locatie waar de gehele pluimzone aangepakt moet worden in relatief korte tijd, kan overwogen worden een onttrekking en infiltratiesysteem te plaatsen waarmee het grondwater in de gehele zone wordt voorzien van sulfaat.

Directe injectietechnieken zijn met name geschikt in slecht doorlatende of sterk heterogene pakketten, waar de toepassing van onttrekking en infiltratie of pull-push niet mogelijk is vanwege de lage toestroom naar onttrekkingsfilters. Directe injectie van vloeistoffen of vaste stoffen kan uitgevoerd worden tot op een diepte van circa 15 m-mv. Meer informatie over de toepassing van directe injectie van hulpstoffen is beschikbaar in de rapportage van SKB-project SV-065 [Opdam *et al.*, 2003].

#### 4.1.2 *Dosering van sulfaat*

De dosering van sulfaat dient afgestemd te zijn op het verwachte verbruik in de bodem. Op de locaties die in dit project betrokken zijn is de totale hoeveelheid organisch koolstof (OC) in het grondwater berekend. Hiervoor zijn analyses uitgevoerd op verontreinigingen (B(TEX)), specifieke afbraakproducten ((alkyl)fenolen en benzoaten) en TOC (total organic carbon, zonder koolstof uit vluchtige verbindingen als B(TEX)). Op basis van de totale hoeveelheid OC is de benodigde hoeveelheid sulfaat berekend voor de volledige afbraak van de aanwezige OC, waarbij voor de afbraak van 1 mg koolstof 4 mg sulfaat benodigd is. De hoeveelheid nutriënten (stikstof en fosfor, toegevoegd als ammoniumchloride en natrium-tri-polyfosfaat) zijn afgestemd op de hoeveelheid koolstof. Daarnaast zijn sporenelementen toegevoegd voor sulfaatreducerende bacteriën.

Om de hoeveelheid toe te voegen sulfaat te berekenen dienen de volgende stappen doorlopen te worden:

- Bepaling van het organisch koolstofgehalte in het grondwater, waarbij in het geval van hoge B(TEX) concentraties (> 1.000 µg/l) ook rekening gehouden moet worden met de hoeveelheid B(TEX) die aan de vaste fase is geadsorbeerd (vastgesteld op basis van analyses of evenwichtsberekeningen);
- Per mg TOC wordt 4 mg sulfaat verbruikt. Op basis van de resultaten van dit project wordt geadviseerd een factor twee overmaat te doseren. Als sulfaatbron kan natrium-sulfaat gebruikt worden (zoals in dit project);
- De hoeveelheid nutriënten dient afgestemd te worden op de hoeveelheid C volgens een C:N:P verhouding van 250:10:5;

- Naast sulfaat en nutriënten zijn in dit project sporenelementen toegevoegd. Deze verbindingen zijn op alle drie de locaties gedoseerd, waardoor niet kan worden geconcludeerd of deze verbindingen hebben bijgedragen aan de anaërobe biologische sulfaatreductie. Aanbevolen wordt deze verbindingen, vanwege de relatief lage kostprijs, samen met sulfaat en nutriënten te doseren.

## 4.2 Randvoorwaarden

Voor de toepassing van een anaërobe saneringsvariant voor B(TEX)-verontreinigingen gelden de volgende randvoorwaarden:

- Aanwezigheid van micro-organismen die benzeen of B(TEX) met sulfaat als elektronenacceptor kunnen afbreken;
- Geschikte condities (redoxomstandigheden) in het grondwater;
- Acceptatie voor het gebruik van sulfaat.

In de onderstaande paragrafen wordt nader op deze randvoorwaarden ingegaan.

### 4.2.1 *Aanwezigheid geschikte micro-organismen*

Belangrijke randvoorwaarde voor het gebruik van sulfaat als hulpstof om de anaërobe afbraak van B(TEX) te stimuleren is de aanwezigheid van geschikte sulfaatreducerende micro-organismen die de verontreinigingen afbreken. Met name de afbraak van benzeen onder sulfaatreducerende omstandigheden zal voorafgaand aan toepassing aangetoond moeten worden. Juist deze component wordt niet altijd door de aanwezige micro-organismen afgebroken en daarom wordt aanbevolen het optreden van anaërobe afbraak van benzeen te onderbouwen (zie ook toetsingsmethodiek, paragraaf 4.3.).

Uit de resultaten van dit project en publicaties van andere onderzoeken blijkt dat de anaërobe afbraak van benzeen wordt beïnvloed door de aanwezigheid van de andere B(TEX)-componenten. Afbraak van benzeen is in dat geval pas mogelijk nadat toluene, ethylbenzeen en xylenen afgebroken zijn. Bij de toepassing van een anaërobe saneringsvariant dient hiermee rekening gehouden te worden, omdat voor benzeen mogelijk meer tijd en ruimte benodigd is voordat anaërobe afbraakprocessen de verontreiniging verwijderd hebben.

### 4.2.2 *Heersende redoxcondities*

De toepassing van sulfaat om de anaërobe afbraak van benzeen en andere vluchtige aromaten te stimuleren biedt de meeste kans van slagen in pakketten waar van nature ijzerreducerende, sulfaatreducerende of methanogene condities overheersen. Juist in deze pakketten heeft sulfaat de voorkeur boven nitraat, omdat onder deze condities veel gereduceerde verbindingen in het grondwater voorkomen waar nitraat mee kan reageren. In bodempakketten waarin nitraatreductie van nature het overheersende afbraakproces is, zal de toediening van nitraat het meest geschikt zijn. Het in dit project ontwikkelde saneringsconcept gebaseerd op sulfaatdosering moet daarom gezien worden als complementair aan het concept met nitraat, waarbij de lokale omstandigheden de keuze bepalen.

Bij toepassing in grondwater dat van nature methanogeen is (wat vaak voorkomt bij holocene afzettingen in het westen van Nederland), moet rekening gehouden worden met een hoger verbruik van sulfaat door afbraakprocessen waarbij natuurlijk organisch materiaal wordt omgezet. In methanogene pakketten is namelijk vaak een overschot aan goed afbreekbaar organisch materiaal aanwezig.

### 4.2.3 *Acceptatie voor het gebruik van sulfaat*

Het gebruik van sulfaat als hulpstof dient door het bevoegd gezag te worden goedgekeurd. Belangrijke argumenten waarmee de aanvraag voor goedkeuring kan worden onderbouwd, zijn de onschadelijke eigenschappen van sulfaat en het feit dat sulfaat van nature voorkomt in het

grondwater. Ook het product van sulfaatreductie, sulfide, is van nature in het grondwater aanwezig indien actieve sulfaatreductie optreedt en er geen neerslagvorming optreedt. Zo is in de provincie Groningen lokaal tot meer dan 10 mg/l sulfide gemeten in peilbuizen uit het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit.

In tabel 3 zijn de gemiddelde concentraties sulfaat per provincie op twee verschillende dieptes weergegeven (gegevens Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit, [RIVM,1993]).

Tabel 3. Gemiddelde sulfaatconcentraties (mg/l) in het grondwater van Nederland.

Provincie	sulfaat 10 m-mv	sulfaat 20 m-mv
Friesland	85	112
Groningen	83	84
Drenthe	33	20
Overijssel	59	39
Gelderland	57	43
Flevoland	105	1,5
Utrecht	42	45
Noord-Holland	72	72
Zuid-Holland	55	82
Zeeland	350	800
Noord-Brabant	69	51
Limburg	94	65

Volgens de Europese Drinkwaterrichtlijn (98/83/EC, november 1998) mag de concentratie sulfaat in drinkwater maximaal 250 mg/l bedragen. Met deze hoeveelheid kan theoretisch 27 mg/l benzeen worden afgebroken, ervan uitgaande dat benzeen wordt afgebroken volgens de reactievergelijking in paragraaf 3.4. en met de aanname dat 50% daadwerkelijk wordt verbruikt voor afbraak van benzeen (zie eveneens paragraaf 3.4.). Verwacht wordt dat op de meeste verontreinigde locaties een concentratie van 250 mg/l sulfaat meer dan voldoende is voor de afbraak van de aanwezige verontreiniging.

Bij het gebruik van sulfaat voor het stimuleren van anaërobe afbraak van B(TEX) zal inzichtelijk gemaakt moeten worden wat er met het toegediende sulfaat in het grondwater gebeurt en dient de toegediende hoeveelheid afgestemd te worden op het (verwachte) verbruik. Dit geldt voor iedere stof die gebruikt wordt voor het stimuleren van (biologische) afbraakprocessen in de ondergrond.

#### 4.3 Toetsingsmethodiek

Op basis van de resultaten is een toetsingsmethodiek opgesteld waarmee op voorhand de haalbaarheid van anaërobe benzeenafbraak voor andere locaties kan worden vastgesteld. Deze toetsingsmethodiek bestaat uit de volgende stappen:

- Uitvoering van een grondwaterkarakterisatie, waarmee de heersende omstandigheden worden vastgesteld en waarmee inzicht wordt verkregen in de haalbaarheid van gestimuleerde anaërobe afbraak voor B(TEX);
- Eventuele onderbouwing middels isotopenanalyses (zie SKB-project SV-206), modellering en/of anaërobe afbraaktesten, waarmee de invloed van de gekozen hulpstof op de afbraak van benzeen (en toluen, ethylbenzeen en xylenen) wordt bepaald.

De toetsingsmethodiek is in figuur 7 samengevat.

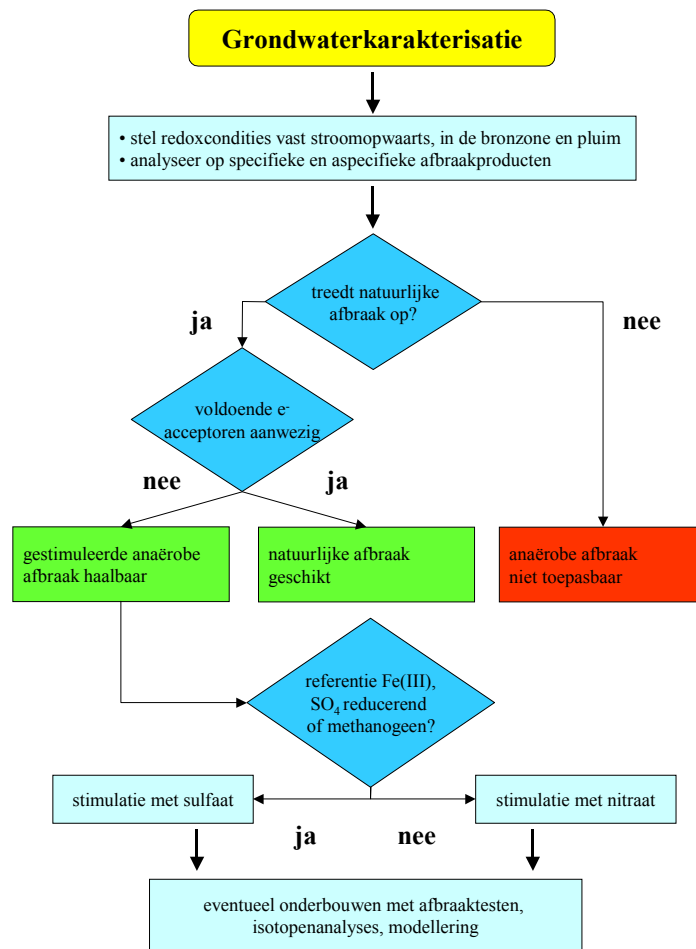


Fig. 7. Stroomschema toetsingsmethodiek mogelijkheden gestimuleerde anaërobe benzeenafbraak.

Middels een grondwaterkarakterisatie wordt vastgesteld of natuurlijke afbraak van B(TEX) optreedt. Afbraak treedt op wanneer de redoxomstandigheden in de bronzone en in de pluim sterker gereduceerd zijn dan in het instromende grondwater. Het eventueel optreden van natuurlijke afbraak wordt ondersteund door de aanwezigheid van specifieke afbraakproducten ((alkyl)fenolen en benzoaten) in het verontreinigde grondwater en een hogere alkaliniteit van het verontreinigde grondwater ten opzichte van de achtergrondwaarde. Natuurlijke afbraak van benzeen kan eventueel ondersteund worden door meer specifieke metingen (isotopenanalyses) of laboratoriumonderzoek (afbraaktesten).

Indien natuurlijke afbraak optreedt kan de beschikbare hoeveelheid c.q. aanvoer van bruikbare elektronenacceptoren (nitraat, Fe(III) of sulfaat) voldoende zijn om een 'duurzame' afbraak mogelijk te maken. Op basis van balansberekeningen kan hier inzicht in worden verkregen. Als van nature voldoende elektronenacceptoren aanwezig zijn, kan natuurlijke afbraak als saneringsvariant gebruikt worden, mits deze variant aan de saneringsdoelstellingen voldoet.

Indien natuurlijke afbraak optreedt, maar de beschikbare hoeveelheid c.q. aanvoer van bruikbare elektronenacceptoren onvoldoende is, kan de afbraak van B(TEX) op een extensieve wijze worden gestimuleerd door het toevoegen van nitraat of sulfaat. Op basis van de redoxcondities in het schone grondwater kan een eerste keuze gemaakt worden voor nitraat of sulfaat. De haal-

baarheid van een gestimuleerde anaërobe saneringsvariant kan vóór toepassing eventueel onderbouwd worden met anaërobe afbraaktesten en modellering.

#### 4.3.1 Grondwaterkarakterisatie

Het doel van een grondwaterkarakterisatie is het vaststellen van de heersende redoxcondities in het instromende grondwater, ter plaatse van de bronzone, in de pluim en stroomafwaarts van de pluim. Hiervoor worden peilbuizen bemonsterd en het grondwater wordt geanalyseerd op redoxparameters. Op basis van de analyseresultaten kunnen, volgens daarvoor ontwikkelde protocollen [BOS-NA in NOBIS-project 98-1-21, Sinke *et al.*, 2001 en D-NA in SKB-project SV-513, Dijkhuis *et al.*, 2003], de redoxcondities van het grondwater worden bepaald. In tabel 4 en 5 is de methode zoals gebruikt in de D-NA systematiek weergegeven. Hierbij wordt op basis van de analyseresultaten op redoxparameters per peilbuis een score vastgesteld (tabel 4) en wordt met behulp van deze score de overheersende redoxconditie bepaald (tabel 5).

Tabel 4. 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

<sup>1)</sup> 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 5. Score redoxconditie .

Aantal punten	Overheersende redoxomstandigheden
0	Aëroob
1	Nitraatreducerend
2	IJzerreducerend
3	IJzer- tot sulfaatreducerend
4	Sulfaatreducerend
5	Sulfaatreducerend tot methanogeen
6	Methanogeen

Naast analyses op redoxparameters dienen ook analyses uitgevoerd te worden op B(TEX) en specifieke en aspecifieke afbraakproducten van B(TEX) (alkaliniteit, (alkyl)fenolen en benzoaten). Indien reeds van nature afbraak optreedt, zijn de redoxcondities in het verontreinigde grondwater sterker gereduceerd dan in het schone (instromende) grondwater. Bij hoge concentraties aan B(TEX) (> 1.000 µg/l) wordt, indien afbraak optreedt, in het verontreinigde grondwater tevens een verhoogde alkaliniteit gemeten en kunnen specifieke afbraakproducten aanwezig zijn.

Toepassing van een anaërobe saneringsvariant voor B(TEX) heeft kans van slagen als:

- De omstandigheden in het verontreinigde grondwater sterker gereduceerd zijn dan in het schone grondwater. Normaal gesproken zullen, indien afbraak optreedt, in de zone met hoge concentraties B(TEX) methanogene omstandigheden heersen;
- Er aspecifieke en specifieke afbraakproducten van B(TEX) aanwezig zijn. De aanwezigheid van (alkyl)fenolen is hierbij een duidelijke aanwijzing voor gelimiteerde anaërobe afbraak van B(TEX), omdat deze componenten gevormd worden als nitraat en sulfaat niet aanwezig zijn en daarom methanogene omstandigheden overheersen.

Indien uit de resultaten van de grondwaterkarakterisatie niet duidelijk kan worden afgeleid of benzeen afgebroken wordt, zal middels nader onderzoek de anaërobe afbraak van deze component moeten worden onderbouwd. Hierbij kan gedacht worden aan modellering met stoftransport en –afbraakmodules, isotopenfractionering (SKB SV-206) of intrinsieke afbraaktesten.

#### 4.3.2 Afbraaktesten

Intrinsieke afbraaktesten worden uitgevoerd indien uit de grondwaterkarakterisatie niet duidelijk kan worden aangetoond dat anaërobe afbraak van B(TEX) op een specifieke locatie optreedt. Deze testen worden uitgevoerd met anaëroob genomen grond- en grondwatermonsters, waarmee op het laboratorium middels periodieke analyses wordt vastgesteld of intrinsieke afbraak van B(TEX) optreedt. Het is hierbij belangrijk een goede steriele controle uit te voeren om biologische afbraak te kunnen onderscheiden van andere processen die een afname van de B(TEX)-concentratie kunnen veroorzaken. Analyses op specifieke biologische afbraakproducten kunnen een extra bewijs vormen. Ophoping van deze verbindingen zodat ze aangetoond kunnen worden treedt echter niet altijd op.

Anaërobe afbraaktesten kunnen ook toegepast worden om vooraf de haalbaarheid van het toevoegen van nitraat of sulfaat te bepalen. Hiervoor kan aan een aantal batches nitraat of sulfaat toegevoegd worden en kan middels analyses op B(TEX) en nitraat of sulfaat worden bepaald wat het effect is van de toevoeging van deze elektronenacceptoren.

Voor de uitvoering van anaërobe afbraaktesten is in het NOBIS-subsidieprogramma een protocol ontwikkeld. Dit protocol is opgesteld voor onderzoek naar de anaërobe afbraak van gechloroerde verbindingen, maar kan ook gebruikt worden voor onderzoek naar afbraak van andere verbindingen, zoals B(TEX) [Waarde *et al.*, 1999; van Ras *et al.*, 2001].

Mogelijk kan deze toetsingsmethodiek in de toekomst worden uitgebreid met het aantonen van de micro-organismen die verantwoordelijk zijn voor de anaërobe afbraak van benzeen (B(TEX)). Hiervoor kunnen moleculaire detectietechnieken gebruikt worden, gericht op het aantonen van het DNA van specifieke micro-organismen. Hiervoor moet wel bekend zijn welke micro-organismen betrokken zijn bij de afbraak. Pogingen die binnen dit project zijn ondernomen om de dominante organismen te identificeren uit monsters van eerder onderzoek naar anaërobe benzeenafbraak en van één van de locaties uit dit project hebben vooralsnog niet het gewenste resultaat opgeleverd.

Op dit moment wordt door diverse onderzoeksgroepen veel aandacht besteed aan het ontrafelen van de microbiologische afbraakroutes en de micro-organismen die bij anaërobe benzeenafbraak zijn betrokken. Zo zijn onlangs twee *Dechloromonas* stammen geïsoleerd en gekarakteriseerd die benzeen met nitraat als elektronenacceptor kunnen afbreken [Coates *et al.*, 2001], en is een sulfaatreducerende ophopingscultuur die benzeen afbreekt gekarakteriseerd [Phelps *et al.*, 1998]. Verwacht wordt dat met kennis over de micro-organismen die betrokken zijn bij de anaërobe afbraak van benzeen, de toetsingsmethodiek in de toekomst geoptimaliseerd kan worden.



#### 4.4 Kosteneffectiviteit

Voor mobiele verontreinigingen in grondwater heeft de beleidsvernieuwing (BEVER) geleid tot een nieuw afwegingsproces voor de saneringsdoelstelling, waarbij multifunctioneel (MF) saneren of isoleren, beheersen en controleren (IBC) vervangen is door een meer glijdende schaal tussen MF en IBC op de saneringsladder. Deze ladder bestaat uit twee groepen van treden. Bij de treden 1, 2 en 3 wordt een stabiele eindsituatie bereikt, bij de treden 4 en 5 wordt geen stabiele eindsituatie bereikt (zie figuur 8). Een stabiele eindsituatie is hierbij omschreven als een situatie waarin de eindconcentratie zich binnen 30 jaar heeft gestabiliseerd en waarbij zonder actieve nazorgmaatregelen:

- Geen verdere verspreiding optreedt;
- Geen humane of ecologische risico's ontstaan;
- Geen kwetsbare objecten worden bedreigd;
- Geen verstoring van de stabiele eindsituatie optreedt door ontwikkelingen die te voorzien waren.

De stabiele eindsituatie binnen trede 2 en 3 vormt de saneringsdoelstelling indien aannemelijk is dat een multifunctionele aanpak om financiële of technische redenen niet haalbaar is [Kroes *et al.*, 2001].

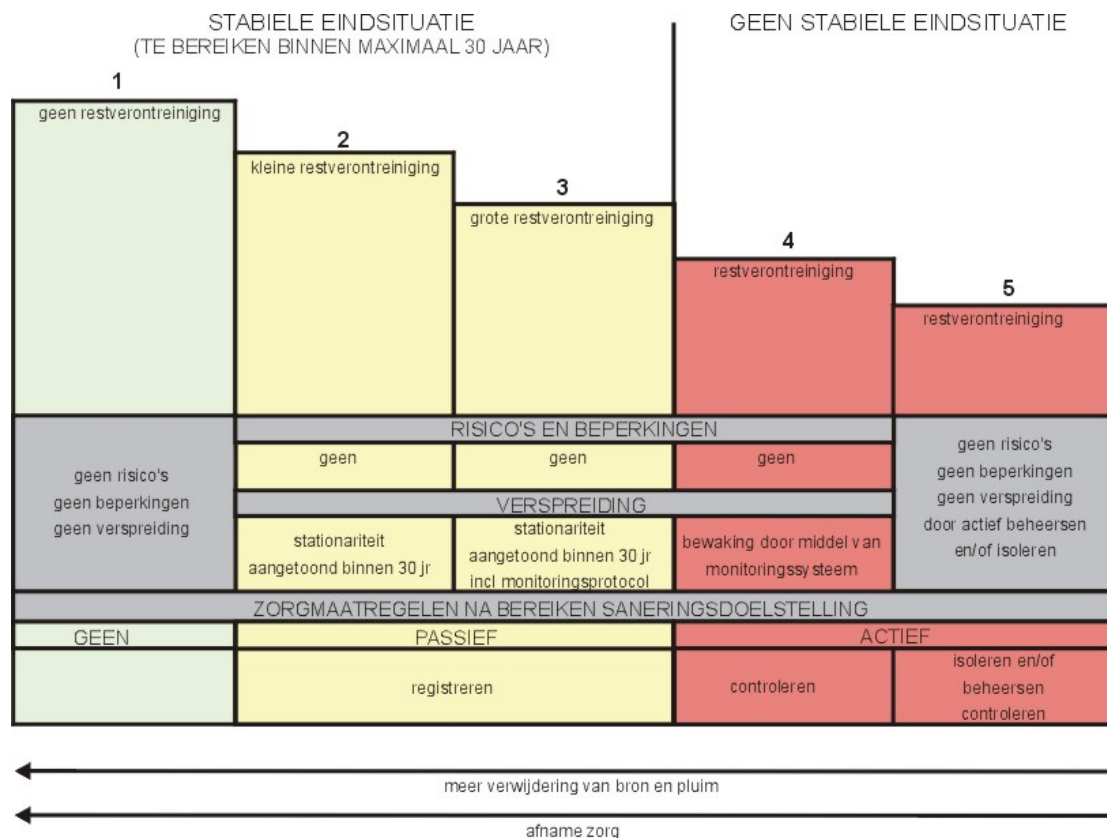


Fig. 8. De saneringsladder.

Op basis van een afweging van kosteneffectiviteit kan gekozen worden voor een aanpak waarbij afgeweken wordt van volledige verwijdering en de saneringsdoelstelling een stabiele eindsituatie wordt. De kosteneffectiviteit van een saneringsvariant geeft de verhouding aan tussen de milieuverdiensite van de sanering en de kosten die hiervoor gemaakt moeten worden. De milieuverdiensite is hierin gedefinieerd als de verhouding tussen de milieubaten en de milieukosten. Zo is

de milieuverdienste laag indien veel energie wordt verbruikt en grote hoeveelheden grondwater worden onttrokken en geloosd, terwijl de absolute vracht aan verwijderde verontreiniging laag is.

Het gebruik van sulfaat om de anaërobe afbraak van benzeen of B(TEX) te stimuleren sluit goed aan bij het huidige beleid omtrent bodemsanering en past binnen een functiegerichte en kosten-effectieve manier van saneren. Voor toepassing dient dan wel tijd en/of ruimte beschikbaar te zijn, omdat anaërobe afbraakprocessen langzamer verlopen dan bijvoorbeeld aërobe afbraakprocessen. Ook wordt door toevoeging van sulfaat de verontreiniging niet op één plek gehouden, waardoor verdere verspreiding op kan treden tijdens de sanering. De bodem direct stroomafwaarts van de verontreiniging dient dan als 'reactorvat' gebruikt te worden. Binnen het huidige beleid bestaat hiervoor de mogelijkheid, op voorwaarde dat hierdoor ten minste een stabiele eindsituatie ontstaat, er geen bedreigde objecten aanwezig zijn, derden niet in hun belang worden geschaad en de beginsituatie na afronding weer zoveel mogelijk is benaderd. Verwacht wordt dat met een anaërobe saneringsvariant voor B(TEX) een stabiele eindsituatie haalbaar is, omdat B(TEX) onder geoptimaliseerde anaërobe condities afbreekbaar is.

De gangbare manier voor de sanering van locaties met een B(TEX) verontreiniging van grote omvang en/of op grote diepte is een ontgraving gecombineerd met onttrekking en zuivering van grondwater. Deze variant is erg kostbaar en leidt ondanks de grote inspanningen niet altijd tot het gewenste eindresultaat. Voor deze locaties kan de saneringsdoelstelling een stabiele eindsituatie zijn.

Zoals vermeld is het voorkomen van verdere verspreiding hierbij een belangrijk criterium. Dit betekent dat voor mobiele verontreinigingen verwijderingsprocessen moeten optreden, zoals biologische afbraak of chemische omzetting. Voor B(TEX) mag verwacht worden dat deze afbraakprocessen alleen voldoende snel optreden indien de aanvoer van geschikte elektronenacceptoren (bijvoorbeeld sulfaat) voldoende is om het verbruik te compenseren. Met name wanneer nog hoge concentraties B(TEX) aanwezig zijn, zal het verbruik groter zijn dan de aanvoer en wordt de afbraak van de verontreiniging gelimiteerd. In deze gevallen kan een anaërobe saneringsvariant in de actieve saneringsfase (toediening van een geschikte elektronenacceptor) een kosteneffectieve variant zijn voor vrachtverwijdering, waarna natuurlijke afbraakprocessen kunnen zorgen voor een stabiele eindsituatie.

De kosteneffectiviteit van de techniek is sterk afhankelijk van de wijze waarop sulfaat aan het verontreinigde grondwater wordt toegediend. Zoals in paragraaf 4.1. is besproken, zijn er verschillende wijzen van aanpak en dosering beschikbaar. De kostprijs van sulfaat-zouten is ten opzichte van de kosten voor dosering verwaarloosbaar (€ 1,10,-/kg).

De meest intensieve variant, en daarmee ook de duurste, is de aanpak van de gehele pluimzone middels onttrekking en infiltratie. Toch kan deze variant nog kosteneffectiever zijn ten opzichte van andere varianten, zoals pump&treat. Voor het doseren van sulfaat hoeft in principe slechts één- of tweemaal het volume aan verontreinigd grondwater opgepompt te worden en bovengrondse zuivering is niet nodig. Bij pump&treat saneringen voor B(TEX)-verontreinigingen wordt in de regel 10 à 15 maal het volume aan verontreinigd grondwater onttrokken in verband met retardatie en desorptie vanaf de vaste fase. Voor lozing of herinfiltratie is daarnaast een bovengrondse zuivering noodzakelijk. De kosteneffectiviteit van pump&treat is in deze gevallen lager dan een gestimuleerde anaërobe in-situ saneringsvariant. Een extensievere, en daarmee kosteneffectievere variant, die gebruikt kan worden als ruimte en tijd beschikbaar zijn, is de directe injectie van een geconcentreerde sulfaatoplossing of vaste sulfaat-zouten.

#### 4.5 Marktpotentie

Een extensieve saneringsvariant voor B(TEX) verontreinigingen gebaseerd op gestimuleerde anaërobe biologische afbraakprocessen, is in principe geschikt voor toepassing op locaties met een B(TEX)-verontreiniging in een sterk gereduceerd bodempakket. Voor de dosering van sulfaat in verschillende bodemtypes, variërend van goed doorlatende homogene zandpakketten tot slecht doorlatende heterogene kleipakketten, zijn verschillende technieken beschikbaar. Belangrijkste voorwaarde is de mogelijkheid de anaërobe afbraak van B(TEX) en met name benzeen te stimuleren door het toedienen van sulfaat. Op alle drie de proeflocaties die in dit project zijn betrokken, zijn aanwijzingen gevonden voor het optreden van anaërobe afbraak van benzeen of TEX. De steekproef is echter te klein om hieruit op voorhand te concluderen dat dit concept voor alle locaties toepasbaar is.

Middels de toetsingsmethodiek kan de haalbaarheid van dit concept op een specifieke locatie worden ingeschat. De kosteneffectiviteit ten opzichte van andere technieken dient in een saneringsonderzoek vastgesteld te worden. Verwacht wordt dat het concept met name interessant is wanneer:

- De verontreiniging in een sterk gereduceerd pakket aanwezig is. Onder deze condities is een aërobe biologische saneringsvariant minder effectief door reactie van zuurstof met onder andere Fe (II) en sulfide. Pump&treat is minder effectief door de hoge Fe(II) gehalten die in sterk gereduceerd grondwater voor kunnen komen. Hierdoor is bij de zuivering van onttrokken grondwater een ontijzeringsstap noodzakelijk;
- Onttrekking van grondwater ongewenst is in verband met verdroging;
- tijd en ruimte voor de sanering beschikbaar zijn. Indien directe injectie gebruikt wordt voor het doseren van sulfaat, zal de verontreiniging zich tijdelijk verder kunnen verspreiden.

Voor toepassing kan gedacht worden aan (voormalige) brandstofopslagplaatsen of -verkoop-punten, gasfabrieksterreinen (waar de pluim vaak voor een belangrijk deel bestaat uit B(TEX)) en bedrijfsterreinen waar B(TEX) is gebruikt als oplos- of extractiemiddel.

## HOOFDSTUK 5

### CONCLUSIES

In dit project is op drie locaties sulfaat gedoseerd aan grondwater dat is verontreinigd met B(TEX). Uit de resultaten, die in meer detail beschreven zijn in hoofdstuk 3, kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

- Gestimuleerde anaërobe afbraak van benzeen of B(TEX) is een effectieve saneringstechniek voor locaties verontreinigd met deze componenten. Hierbij dient wel rekening gehouden te worden met het feit dat de aanwezigheid van toluen, ethylbenzeen en xylenen de afbraak van benzeen beïnvloedt, waardoor benzeen pas wordt afgebroken als de overige verontreinigingen verwijderd zijn;
- Het gebruik van sulfaat brengt geen onacceptabele risico's voor de grondwaterkwaliteit met zich mee en het gebruik is daarmee verantwoord. Het product van sulfaatreductie (sulfide) wordt niet of nauwelijks in verhoogde concentraties aangetroffen;
- Op basis van de resultaten en wetenschappelijk onderzoek is een toetsingsmethodiek voor anaërobe B(TEX)-afbraak opgesteld. Door deze methodiek te gebruiken, kan vooraf voor een specifieke locatie worden vastgesteld of een gestimuleerde anaërobe saneringsvariant toepasbaar is;
- Voor de aanpak van B(TEX)-verontreinigingen middels de dosering van sulfaat zijn diverse concepten denkbaar. Sulfaat kan op verschillende manieren aan het verontreinigde grondwater worden toegediend. Op basis van locatiespecifieke eigenschappen en randvoorwaarden dient de meest kosteneffectieve variant gekozen te worden, waarbij ook een afweging plaats moet vinden ten opzichte van andere beschikbare technieken. Verwacht wordt dat gestimuleerde anaërobe afbraak ten opzichte van pump&treat of aërobe biologische afbraak aanmerkelijk goedkoper kan zijn.

In dit project is de toepasbaarheid van het concept 'anaërobe afbraak van B(TEX)' door stimulatie met sulfaat als saneringsvariant voor verontreinigde locaties aangetoond. Hiermee zijn de mogelijkheden voor een extensieve en kosteneffectieve aanpak van grondwater verontreinigd met B(TEX) uitgebreid.

## LITERATUUR

Anderson, R.T. and D.R. Lovley. 2000. Anaerobic bioremediation of benzene under sulfate-reducing conditions in a petroleum-contaminated aquifer. *Environmental Science and Technology* 34(11), pp. 2261-2266.

Borden, R.C., M.J. Hunt, M.B. Shafer, M.A. Barlaz. 1997. Anaerobic biodegradation of BTEX in aquifer material. EPA Environmental Research Brief EPA/600/S-97/003.

Caldwell, M.E., J.M. Suflita. 2000. Detection of phenol and benzoate as intermediates of anaerobic benzene biodegradation under different terminal electron-accepting conditions. *Environmental Science and Technology* 34(7), pp. 1216-1220.

Coates, J.D., R.T. Anderson, J.C. Woodward, E.J.P. Phillips, D.R. Lovley. 1996. Anaerobic hydrocarbon degradation in petroleum-contaminated harbor sediments under sulfate-reducing and artificially imposed iron-reducing conditions. *Environmental Science & Technology* 30, pp. 2784-2789.

Coates, J.D., J. Woodward, J. Allen, P. Philip, D.R. Lovley. 1997. Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes in petroleum-contaminated marine harbor sediments. *Applied and Environmental Microbiology* 63(9), pp. 3589-3593.

Coates, J.D., R. Chakraborty, J.G. Lack, S.M. O'Conner, K.A. Cole, K.S. Bender and L.A. Achenbach. 2001. Anaerobic benzene oxidation coupled to nitrate reduction in pure culture by two strains of *Dechloromonas*. *Nature* 411, pp. 1039-1043.

Cunningham, J.A., H. Rahme, G.D. Hopkins, C. Lebron, M. Reinhard. 2001. Enhanced in-situ bioremediation of BTEX-contaminated groundwater by combined injection of nitrate and sulfate. *Environmental Science and Technology* 35(\*), pp. 1663-1670.

Dijkhuis, J.E., J.B.M. van Bommel, M.J.C. Henssen, R. van Lotringen. 2003. Methodiek voor het vaststellen van de duurzaamheid van natuurlijke afbraak (D-NA) van gechloroerde ethenen. SV-513, SKB Gouda.

Edwards, E.A., L.E. Wills, M. Rienhard, D. Grbic-Galic. 1992. Anaerobic degradation of toluene and xylene by aquifer microorganisms under sulfate-reducing conditions. *Applied and Environmental Microbiology* 58(3), pp. 794-800.

Hunt, M.J., M.A. Beckman, M.A. Barlaz, R.C. Borden. 1995. Anaerobic BTEX degradation in laboratory microcosms and in situ columns. Intrinsic bioremediation. Papers 3rd International in-situ and on-site bioreclamation symposium pp. 101-107. Eds. Hincee, R.E., J.T. Wilson and D.C. Downey. Publisher Battelle Press, Columbus Ohio.

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

Langenhoff, A.A.M., A.J.B. Zehnder, G. Schraa. 1996. Behaviour of toluene, benzene and naphthalene under anaerobic conditions in sediment columns. *Biodegradation* 7, pp. 267-274.

Lovley, D.R., J.D. Coates, J.C. Woodward, E.J.P. Phillips. 1995. Benzene oxidation coupled to sulfate reduction. *Applied and Environmental Microbiology* 61(3), pp. 953-958.

Opdam, H.J.W.Y., J.R. Valstar, E. ten Brummeler. 2003. Verspreiding van direct geïnjecteerde hulpstoffen. SV-065, SKB Gouda.

Phelps, C.D., L.J. Kerkhof, L.Y. Young. 1998. Molecular characterisation of a sulfate-reducing consortium which mineralises benzene. *FEMS Microbiology Ecology* 27, pp. 269-279.

Phelps, C.D., X. Zhang, L.Y. Young. 2001. Use of stable isotopes to identify benzoate as a metabolite of benzene degradation in a sulphidogenic consortium. *Environmental Microbiology* 3 (9), pp. 600-603.

Ras, N.J.P. van, J.W. van der Waarde, G. Schraa. 2001. Selection and validation of a practical protocol anaerobic dechlorination. Phase 2: Validation of selected parameters in batch experiments. CUR/NOBIS Gouda.

RIVM. 1993. Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit. Bilthoven.

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

Waarde, J.J. van der, M.H.A. van Eekert. 1999. Selection and validation of a practical protocol anaerobic dechlorination. Phase 1: inventory methods and work visit Cornell University USA. CUR/NOBIS Gouda.

Weiner, J.M., D.R. Lovley. 1998a. Rapid benzene degradation in methanogenic sediments from a petroleum-contaminated aquifer. *Applied and Environmental Microbiology* 64(2), pp. 1937-1939.

Weiner, J.M., D.R. Lovley. 1998b. Anaerobic benzene degradation in petroleum-contaminated aquifer sediments after inoculation with a benzene-oxidizing enrichment. *Applied and Environmental Microbiology* 64(2), pp. 775-778.

Weiner, J.M., T.S. Lauck, D.R. Lovley. 1998. Enhanced anaerobic benzene degradation with the addition of sulfate. *Bioremediation Journal* 2, pp. 159-173.

## BIJLAGE A

### LOCATIE-INFORMATIE

#### A1. Eleveld, Nederlandse Aardolie Maatschappij

De locatie 'Eleveld' bevindt zich ten zuiden van Assen, nabij het dorp Eleveld. De locatie is bij de Nederlandse Aardolie Maatschappij in gebruik voor de winning van aardgas. Het gewonnen gas wordt getransporteerd naar de locatie Westerveld waar het gas wordt behandeld. In figuur A1 is een overzicht gegeven van de ligging van de twee proefvelden op de locatie 'Eleveld'.

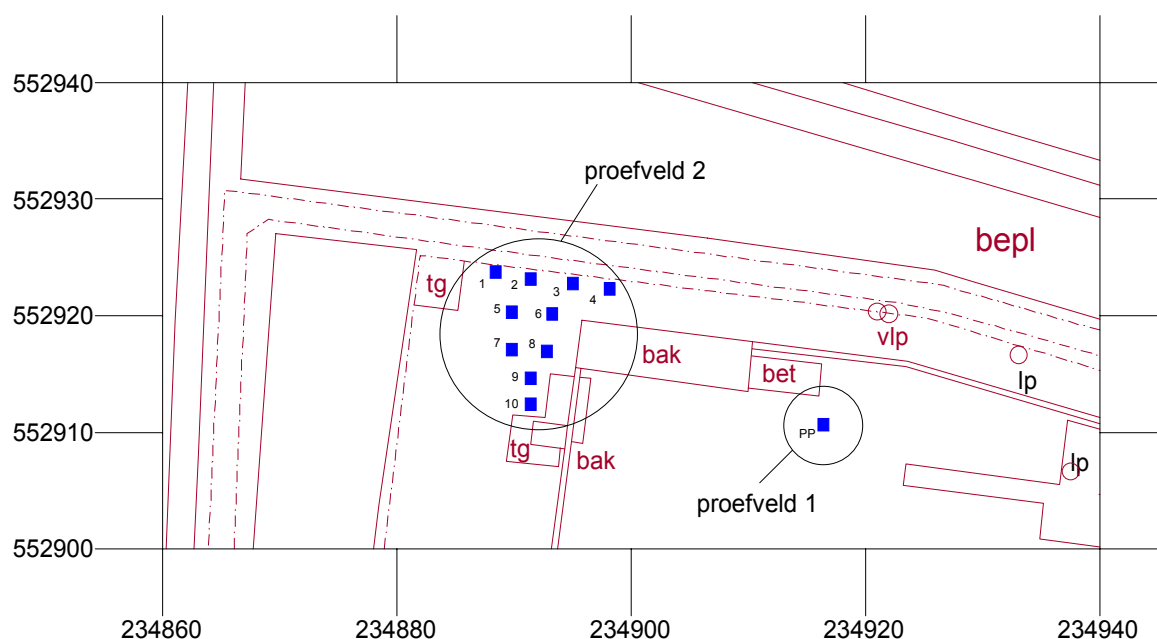


Fig. A1. Overzicht pull-push filters 'Eleveld'.

De bodemopbouw die op de locatie is aangetroffen is schematisch weergegeven in tabel A1.

Tabel A1. Lokale bodemopbouw 'Eleveld'.

diepte (m-mv)	omschrijving	schematisatie
0,0 – 0,1	op de locatie: verharding (asfalt) buiten de locatie: matig fijn zand	
0,1 – 2,0	matig fijn zand	eerste watervoerend pakket
2,0 – 4,0	zandig leem, keileem	eerste scheidende laag
4,0 – 10,5	zeer fijn zand	tweede watervoerend pakket (tot 40 m-mv)

De regionale grondwaterstromingsrichting in het eerste watervoerende pakket is westelijk tot noordwestelijk gericht. Het diepere grondwater in het tweede watervoerende pakket stroomt af in noord tot noordwestelijke richting.

Door gaswinningsactiviteiten op de locatie is plaatselijk een verontreiniging ontstaan. Deze verontreiniging bestaat uit vluchtige aromaten (B(TEX)), vluchtige en niet-vluchtige minerale olie.

De verontreiniging in het grondwater boven de keileemlaag bevindt zich met name ter plaatse van de condensaat/servo pompen. De concentratie benzeen bedraagt ter plaatse van peilbuis

HE3502 (1,4-2,4 m-mv) 380 ug/l. Tevens is hier 590 ug/l aan xylenen en 2.500 ug/l aan niet-vluchtige minerale olie (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) aanwezig. Daarnaast zijn licht verhoogde concentraties minerale olie en/of vluchtige aromaten aangetroffen ter plaatse van de waterbak en drainput en in twee peilbuizen op de noordelijke locatierand. De tussenwaarde wordt hier echter niet overschreden.

Het grondwater in de keileemlaag is ter plaatse van de condensaat/servo pompen sterk verontreinigd met benzeen, xylenen, vluchtige en niet-vluchtige minerale olie (respectievelijk 750, 540, 2.400 en 3.200 ug/l). Tevens zijn verhoogde concentraties aangetroffen ter plaatse van de waterbak, de drainput en de drainvessel. Deze overschrijden de tussenwaarde echter niet.

Onder de keileemlaag, in het tweede watervoerende pakket, is het grondwater ter plaatse van de condensaat/servo pompen en ter plaatse van de waterbak, de drainput en de drainvessel eveneens sterk verontreinigd met vluchtige aromaten en minerale olie. In het grondwater uit peilbuis HE3502 bedraagt de concentratie benzeen, xylenen en niet-vluchtige minerale olie respectievelijk 580, 160 en 1.300 ug/l. In peilbuis HE9906 bedraagt de concentratie benzeen 550 ug/l, de concentratie xylenen bedraagt 320 ug/l en vluchtige minerale olie is aanwezig in een concentratie van 2.100 ug/l.

Om te bevestigen dat op de locatie sterk gereduceerde omstandigheden aanwezig zijn is middels een beperkte monitoring op vier peilbuizen vastgesteld of sulfaat inderdaad (grotendeels) verbruikt is in de kern. Doel van deze monitoring was het verifiëren van de geschiktheid van de locatie 'Eleveld' als proeflocatie. De resultaten van deze monitoring zijn weergegeven in tabel A2.

Tabel A2. Resultaten grondwaterkarakterisatie 'Eleveld'.

Bemonsteringspunt	310002-1	023506-1	HE3502	HE9916	HE9906
	referentie boven kei- leem	bronzone boven kei- leem	bronzone boven kei- leem	referentie onder kei- leem	bronzone onder kei- leem
Diepte filterstelling (m-mv)	2,0 – 3,0	2,0 – 3,0	1,4 – 2,4	6,0 – 7,0	6,0 – 7,0
pH (-)	5,7	-	6,4	5,9	6,1
Temperatuur (°C)	13,7	-	19,0	11,4	12,7
Geleidbaarheid (µS/cm)	255	-	360	525	516
Redox (mV t.o.v H2 elektrode)	226	-	155	237	206
Zuurstof (mg/l)	3,3	-	0,7	0,3	0,0
Sulfaat (mg/l)	56	< 8,0	< 8,0	38	< 8,0
Sulfide (mg/l)	0,25	-	0,41	0,13	0,18
Methaan (µg/l)	31	7.500	5.100	930	11.000

In het ondiepe en diepe grondwater heersen van nature sulfaatreducerende omstandigheden. De concentratie sulfaat in het grondwater uit de referentiepeilbuizen 310002-1 en HE9916 is voldoende hoog voor actieve sulfaatreductie, wat wordt bevestigd door de aanwezigheid van sulfide (product van sulfaatreductie) en de lage concentratie methaan.

In het verontreinigde grondwater boven de keileemlaag (peilbuizen 023506-1 en HE3502) is de concentratie sulfaat kleiner dan de detectielimiet van 8 mg/l. Ook in peilbuis HE9906, die zich in de kern van de verontreiniging onder de keileemlaag bevindt, is de concentratie sulfaat lager dan de detectielimiet van 8,0 mg/l. Dit duidt op verbruik van sulfaat door afbraak van de verontreinigingen met sulfaat als elektronenacceptor. Op dit moment is de hoeveelheid sulfaat in het verontreinigde grondwater boven en onder de keileemlaag limiterend voor actieve sulfaatreducerende processen. Hierdoor overheersen ter plekke van de bronzones methanogene omstandigheden. Dit wordt bevestigd door de hoge concentraties methaan in deze peilbuizen.



## A2. Vries-4, Nederlandse Aardolie Maatschappij

De locatie 'Vries-4' is een gaswinningslocatie die sinds 1991 in gebruik is. De locatie bevindt zich in de gemeente Noordenveld. De bodemopbouw op de locatie kan als volgt worden samengevat (tabel A3):

Tabel A3. Lokale bodemopbouw 'Vries-4'.

diepte (m-mv)	omschrijving	schematisatie
0,0 – 1,0	sterk humeus zwak lemig matig fijn zand	freatisch pakket
1,0 – 2,0	humeus, matig fijn zand	freatisch pakket
2,0 – 2,5	sterk lemig, matig fijn zand met weinig materiaal	freatisch pakket
2,5 – 8,0	zwak lemig matig fijn zand	freatisch pakket
> 8,0	uiterst zwak lemig matig fijn zand	eerste watervoerende pakket

De grondwaterstand bedroeg ten tijde van de laatste monitoring gemiddeld 0,4 m-mv. Het grondwater stroomt vanaf peilbuizen 029502 en IW9504 radiaal af naar de omliggende omgeving. De grootste afstroming treedt op richting de zuidelijk gelegen perceelssloot. Op de locatie treedt infiltratie op, ondanks de relatief geringe stijghoogteverschillen tussen het ondiepe en diepe grondwater.

Op de locatie 'Vries-4' is ter plaatse van de Knock-Out-drum aan de zuidzijde van het terrein een sterke grondwaterverontreiniging met B(TEX) aanwezig. Met name de gehalten aan benzeen en xylenen overschrijden de interventiewaarden voor deze componenten. In het grondwater uit peilbuis 029502, die zich in de vermoedelijke bronzone bevindt, is tijdens de laatste monitoringsronde in 2001 een concentratie van 11.000 ug/l aan benzeen aangetroffen. De concentratie xylenen bedraagt in deze peilbuis 1.500 ug/l. De overige B(TEX)-componenten (tolueen en ethylbenzeen) zijn niet of nauwelijks aanwezig; de hoogst gemeten concentratie voor deze componenten bedraagt respectievelijk 11 en 59 ug/l.

Ook op de locatie 'Vries-4' is middels een beperkte monitoring op drie peilbuizen vastgesteld of sulfaat inderdaad (grotendeels) verbruikt is in de kern. Uit de gegevens is afgeleid welke redoxomstandigheden overheersen en of sulfaat de limiterende factor is voor verdere biologische afbraak van de verontreiniging. De resultaten van deze monitoring zijn opgenomen in tabel A4.

Tabel A4. Resultaten grondwaterkarakterisatie 'Vries-4'.

Bemonsteringspunt	IW9508	029502	IW9507
Diepte filterstelling (m-mv)	referentie 1,7 – 2,7	bronzone 2,0 – 3,0	pluimzone 2,0 – 3,0
pH (-)	7,0	6,4	6,4
Temperatuur (°C)	15,3	14,4	13,7
Geleidbaarheid (µS/cm)	288	797	250
Redox (mV t.o.v H2 elektrode)	117	88	99
Zuurstof (mg/l)	1,1	0,2	0,2
Sulfaat (mg/l)	< 8,0	12	< 8,0
Sulfide (mg/l)	< 0,1	0,28	0,14
Methaan (µg/l)	1.500	15.000	10.000

Het grondwater op de locatie 'Vries-4' is anaëroob. De aanwezigheid van zuurstof (1,1 mg/l) in het grondwater uit peilbuis IW9508 is onwaarschijnlijk, gezien de aanwezigheid van methaan.

In het grondwater uit de als referentie bemonsterde peilbuis IW9508 heersen methanogene afbraakprocessen; er is geen sulfaat aanwezig. Op basis van de beschikbare gegevens uit het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit en de gegevens van een andere, nabij gelegen NAM-locatie overheersen in het diepere grondwater van nature echter minder gereduceerde omstandigheden en is wel sulfaat aanwezig. Gezien de vergelijkbare bodemopbouw wordt aangenomen dat deze matig gereduceerde condities ook heersen in het ondiepe grondwater op de locatie 'Vries-4'. Mogelijk is het grondwater uit peilbuis IW9508 beïnvloed door de aanwezigheid van de B(TEXT)-verontreiniging, aangezien peilbuis IW9508 zich relatief dicht bij de vastgestelde streefwaardecontour bevindt.

In het verontreinigde grondwater (peilbuizen 029502 en IW9507) is de concentratie sulfaat laag (respectievelijk 12 en < 8,0 mg/l). Er vindt enige mate van sulfaatreductie plaats waardoor sulfide in het grondwater aanwezig is. Op dit moment is de hoeveelheid sulfaat in het verontreinigde grondwater echter limiterend voor actieve sulfaatreducerende processen. Hierdoor overheersen ter plekke van de bron- en pluimzone methanogene omstandigheden. Dit wordt bevestigd door de hoge concentraties methaan in de verontreinigde peilbuizen.

In figuur A2 is een overzicht weergegeven van het proefveld op de locatie 'Vries-4'.

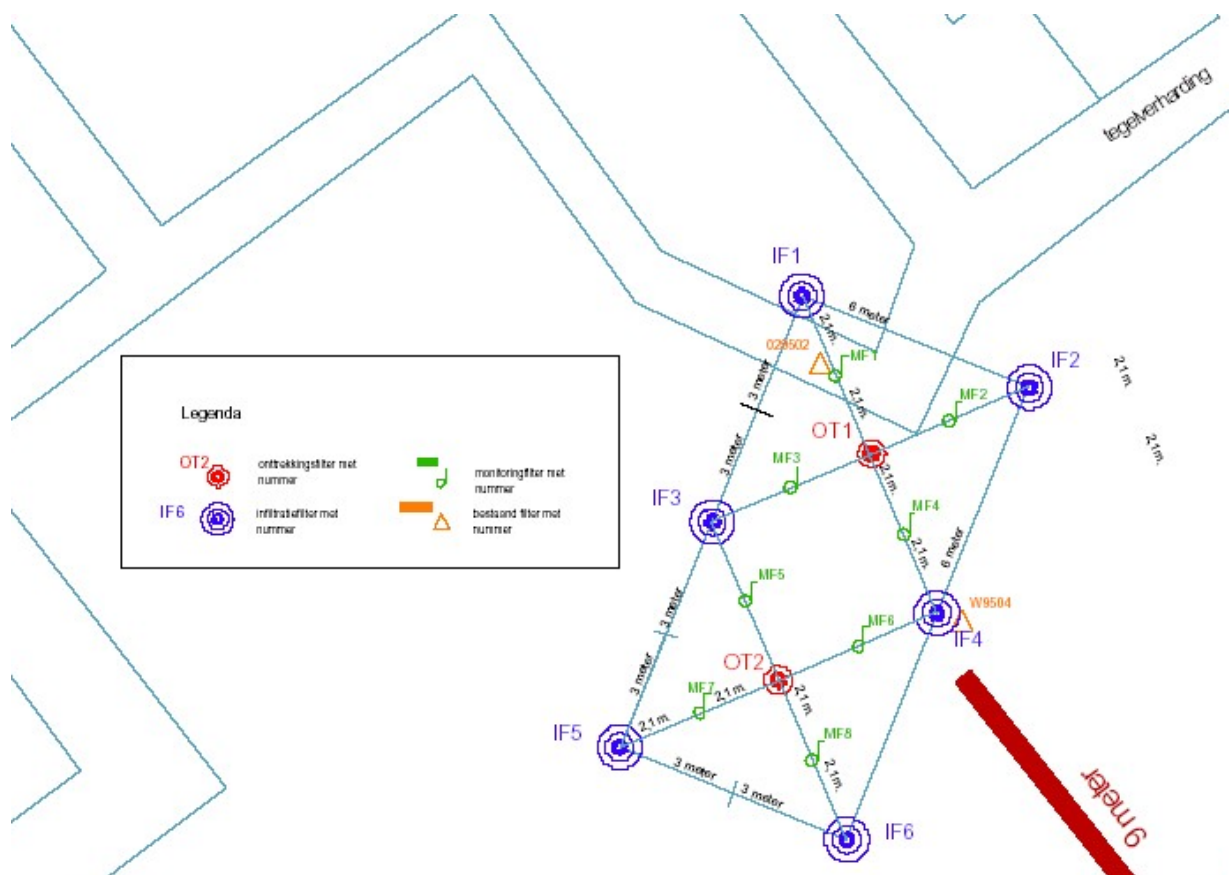


Fig. A2. Overzicht proefveld 'Vries-4'.

### A3. 'Johannes Postkazerne' te Havelte, Koninklijke Landmacht

De 'Johannes Postkazerne' van de Koninklijke Landmacht bevindt zich nabij Havelte in de provincie Drenthe. Een gedeelte van het oefenterrein ligt in de provincie Overijssel. De bodemopbouw ter plaatse is hoofdzakelijk opgebouwd uit zandige afzettingen. Op basis van de boorbeschrijvingen kan de bodem als volgt worden weergegeven (tabel A5):

Tabel A5. Lokale bodemopbouw 'Johannes Postkazerne'.

diepte (m-mv)	omschrijving	schematisatie
0,1 – 1,0	matig fijn zand, zwak siltig	freatisch grondwater
1,0 – 7,0	matig fijn zand, zwak siltig met plaatselijk leemlagen	freatisch grondwater
7,0 – 15,0	fijn tot matig fijn zand	freatisch grondwater
15,0 – 45,0	matig fijn tot grof zand, grindhoudend	eerste watervoerend pakket

Het grondwaterpeil bevindt zich op een diepte van ongeveer 4 m-mv. De grondwaterstromingsrichting van het freatisch grondwater (tot ongeveer 15 m-mv) is ter plaatse zuidwestelijk gericht, met een horizontale grondwaterstromings-snelheid van ongeveer 6 meter per jaar. De grondwaterstromingsrichting van het diepere grondwater is eveneens zuidwestelijk gericht met een horizontale stromingssnelheid van ongeveer 30 meter per jaar. Op de locatie heerst een inzijsituatie met een maximale inzijsnelheid van ongeveer één meter per jaar.

De grond en het grondwater zijn op de locatie 'Johannes Postkazerne' op diverse plaatsen van het terrein verontreinigd met minerale olie, vluchtige aromatische koolwaterstoffen (B(TEXT)), vluchtige gechloroerde koolwaterstoffen (VOCI) en zware metalen. Deze verontreinigingsgevallen zijn in voorgaande onderzoeken ingedeeld in clusters op basis van verontreinigingssituatie, toxicologische en verspreidingsrisico's en hierop gebaseerde urgentie tot sanering.

Op basis van reeds bekende informatie is cluster 1 aangemerkt als zijnde een cluster waar een concept gebaseerd op sulfaatdosering een goede kans van slagen heeft. In dit cluster zijn diverse pluimen te onderscheiden die zijn verontreinigd met B(TEXT). De verontreiniging bestaat met name uit xylenen en toluen. Plaatselijk worden concentraties B(TEXT) aangetroffen tot 74.000 ug/l, met 4.900 ug/l benzeen (peilbuis 316-1).

Uit een in 2000 uitgevoerde grondwaterkarakterisatie blijkt dat in het instromende grondwater anaëroobe omstandigheden heersen. De concentratie zuurstof is laag (kleiner dan 0,5 mg/l, dus anaëroob). Nitraat is afwezig; actieve nitraatreducerende processen treden niet op. De hoge concentraties opgelost ijzer (bestaande uit ijzer (II) en/of oplosbare ijzer(II)complexen) en de vergelijkbare concentraties van gereduceerd ijzer in de stroombaan duiden erop dat actieve ijzerreductie niet meer plaatsvindt. In het instromende grondwater heersen sulfaatreducerende condities. De sulfaatreducerende omstandigheden worden bevestigd door de lage concentratie methaan en de aanwezigheid van sulfide.

In peilbuis 603, die is geplaatst in een zone met hoge concentraties B(TEXT) (11.000 ug/l), is de concentratie sulfaat kleiner dan de detectielimiet van 8 mg/l. Sulfide is verhoogd ten opzichte van de referentie, duidend op biologische afbraak van de verontreiniging onder sulfaatreducerende omstandigheden. De aanvoer van sulfaat met het instromende grondwater is echter niet voldoende om de sulfaatreducerende processen ter plekke van de verontreiniging in stand te houden. Geconcludeerd werd dat ter plaatse van de verontreiniging de afbraak van B(TEXT) gelimiteerd wordt door gebrek aan geschikte elektronenacceptoren.

Een dwarsdoorsnede van het proefveld is weergegeven in figuur A3.

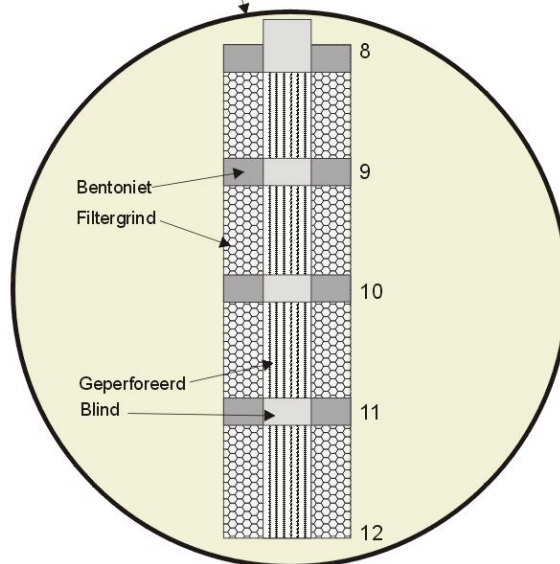
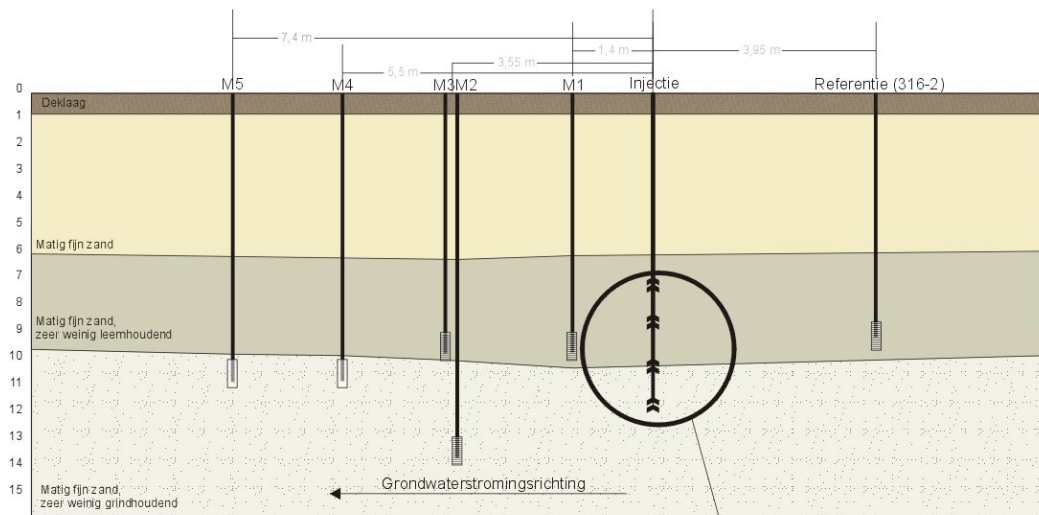


Fig. A3. Dwarsdoorsnede proefveld 'Johannes Postkazerne', Havelte.