

NOBIS 95-1-43
ANAËROBE AFBRAAK VAN BTEX OP LOCA-
TIES SLOCHTEREN EN SCHOONEBEEK 107

Fase 1.2: Fluidized-bed experimenten, gedetail-
leerde batchexperimenten en kolom-
experimenten

drs. A.A.M. Nipshagen (IWACO B.V.)
drs. S. Keuning (Bioclear Milieubiotechnologie B.V.)
dr. J. Griffioen (TNO-NITG)
dr.ir. H.H.M. Rijnaarts (TNO-MEP)
ing. R. Waterman (Arcadis B.V.)

april 2001

Gouda, CUR/NOBIS

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 CUR/NOBIS.

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, "©"Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107 - Fase 1.2: Fluidized-bed experimenten, gedetailleerde batchexperimenten en kolomexperimenten", april 2001, CUR/NOBIS, Gouda."

Aansprakelijkheid

CUR/NOBIS 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 CUR/NOBIS 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 CUR/NOBIS 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 CUR/NOBIS.

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, "©"Anaerobic degradation of BTEX at the sites Slochteren and Schoonebeek 107 - Phase 1.2: Fluidized-bed experiments, detailed batch experiments and column experiments", April 2001, CUR/NOBIS, Gouda, The Netherlands."

Liability

CUR/NOBIS 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 CUR/NOBIS 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 CUR/NOBIS and/or the contributors.

Titel rapport

Anaërobe afbraak van BTEX op locaties
Slochteren en Schoonebeek 107
Fase 1.2: Fluidized-bed experimenten, gedetail-
leerde batchexperimenten en kolomexperimenten

CUR/NOBIS rapportnummer

95-1-43

Project rapportnummer

95-1-43 fase 1.2

Auteur(s)

drs. A.A.M. Nipshagen
drs. S. Keuning
dr. J. Griffioen
dr.ir. H.H.M. Rijnaarts
ing. R. Waterman

Aantal bladzijden

Rapport: 16
Bijlagen: 151

Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)

NAM B.V. (ing. A.G. Veltkamp, 0592-364565)
Shell International Oil Products bv (ir. C.D. Parkinson, 070-3771793)
Shell Nederland (dr. W. Veerkamp, 010-4696594)
Gemeentelijk Havenbedrijf Rotterdam (ing. W.A. van Hattem, 010-2521447)
IWACO B.V. (drs. A.A.M. Nipshagen, 050-5214247)
Arcadis B.V. (ing. R. Waterman, 0592-392111)
Bioclear Milieubiotechnologie B.V. (drs. S. Keuning, 050-5718455)
TNO-MEP (dr.ir. H.H.M. Rijnaarts, 055-5493380)
TNO-NITG (dr. J. Griffioen, 015-2696820)

Uitgever

CUR/NOBIS, Gouda

Samenvatting

In opdracht van NOBIS is fase 1.2 van een implementatieproject uitgevoerd inzake de anaërobe afbraak van BTEX op de locaties Slochteren en Schoonebeek 107. Deze locaties staan model voor locaties waar een verontreiniging met BTEX van grote omvang wordt geconstateerd in de bodem en waar multifunctioneel saneren vaak slechts is te realiseren door middel van een zeer kostbare ontgravingsvariant in combinatie met 'pump en treat'. Mogelijk zijn hierbij kosten te besparen door (binnen een IBC-variant) gebruik te maken (de stimuleringsmogelijkheden) van het intrinsieke anaërobe biodegradatiepotentieel.

In fase 1.2 van dit project heeft kwantificering van de BTEX-afbraakprocessen plaatsgevonden in fluidized-bed experimenten, gedetailleerde batchexperimenten en kolomexperimenten. Hierbij is zowel de intrinsieke variant als de gestimuleerde variant (met sulfaat en/of nitraat in aan-/afwezigheid van kleine hoeveelheden zuurstof) meegenomen

Trefwoorden**Gecontroleerde termen:**

anaëroob, aromatische verbindingen, biologische afbraak, bodemsanering

Vrije trefwoorden:

kwantificering microaërobe benzeenafbraak

Titel project

Anaërobe afbraak van BTEX op locaties
Slochteren en Schoonebeek 107

Projectleiding

IWACO B.V.
(ing. L.J. Koster, 050-5214217)

Dit rapport is verkrijgbaar bij:

CUR/NOBIS, Postbus 420, 2800 AK Gouda

Report title

Anaerobic degradation of BTEX at the sites
Slochteren and Schoonebeek 107
Phase 1.2: Fluidized-bed experiments, detailed
batch experiments and column experiments

CUR/NOBIS report number

95-1-43

Project report number

95-1-43 phase 1.2

Author(s)

drs. A.A.M. Nipshagen
drs. S. Keuning
dr. J. Griffioen
dr.ir. H.H.M. Rijnaarts
ing. R. Waterman

Number of pages

Report: 16

Appendices: 151

Executive organisation(s) (Consortium)

NAM B.V. (ing. A.G. Veltkamp, 0592-364565)
Shell International Oil Products bv (ir. C.D. Parkinson, 070-3771793)
Shell Netherland (dr. W. Veerkamp, 010-4696594)
Port of Rotterdam (ing. W.A. van Hattem, 010-2521447)
IWACO B.V. (drs. A.A.M. Nipshagen, 050-5214247)
Arcadis B.V. (ing. R. Waterman, 0592-392111)
Bioclear Environmental Biotechnology B.V. (drs. S. Keuning, 050-5718455)
TNO-MEP (dr.ir. H.H.M. Rijnaarts, 055-5493380)
TNO-NITG (dr.ir. J. Griffioen, 015-2696820)

Publisher

CUR/NOBIS, Gouda

Abstract

Phase 1.2 of an implementation project is being carried out by order of NOBIS with respect to the anaerobic decomposition of BTEX at the NAM sites Slochteren and Schoonebeek 107. Those sites are representatives of large BTEX contaminations, where multifunctional remediation merely can be realized by a very expensive excavation variant in combination with 'pump and treat'. If possible expenses can be saved (in a management variant) by using the possibilities of stimulating the intrinsic anaerobic biodegradation potential.

In phase 1.2 of the project laboratory experiments have taken place, in order to quantify the oxygen initiated stimulation of anaerobic BTEX degradation.

Keywords**Controlled terms:**

anaerobic, aromatic compounds, biodegradation,
soil remediation

Uncontrolled terms:

quantification of microaerobic
benzene degradation

Project title

Anaerobic degradation of BTEX at the sites
Slochteren and Schoonebeek 107

Projectmanagement

IWACO B.V.
(ing. L.J. Koster, 050-5214217)

This report can be obtained by: CUR/NOBIS, PO Box 420, 2800 AK Gouda, The Netherlands
Dutch Research Programme In-Situ Bioremediation (NOBIS)

VOORWOORD

Op locaties waar tot op grote diepte een verontreiniging met BTEX van grote omvang wordt geconstateerd in de bodem is (functiegericht en kosteneffectief) saneren vaak slechts te realiseren door middel van een zeer kostbare ontgravingsvariant in combinatie met 'pump en treat', waarbij veel grondwater moet worden onttrokken en gezuiverd. Dit concept heeft vele negatieve milieueffecten en de onttrekking kan zeer langdurig zijn. Daarom wordt in dit soort gevallen steeds meer gedacht aan het stimuleren van de natuurlijke processen als onderdeel van een saneringsvariant. Daadwerkelijk aantoonbare en te sturen versnelling van de anaërobe afbraak van BTEX op grote diepte kan een positieve invloed hebben op de te onttrekken hoeveelheden grondwater en op de duur hiervan. Bovendien kan mogelijk in een relatief kort tijdsbestek een concentratiereductie worden gerealiseerd, zodanig dat na een actieve saneringsfase kan worden overgegaan op een passieve fase van natuurlijke afbraak.

Tot 1985 werd aangenomen dat anaërobe afbraak van BTEX niet plaatsvond. De laatste 15 jaar is echter uit laboratoriumonderzoek duidelijk geworden dat de afbraak van BTEX ook onder anaërobe omstandigheden wel kan plaatsvinden. Er is echter nog onvoldoende inzicht in hoeverre de anaërobe afbraak in het veld in potentie aanwezig is, met welke snelheid dit eventueel plaatsvindt en of de afbraak wellicht te stimuleren is.

Teneinde oplossingen aan te dragen omtrent deze problematiek is in 1995 een consortium gevormd, bestaande uit NAM B.V., Gemeentelijk Havenbedrijf Rotterdam, Shell International Oil Products bv, Shell Nederland, Bioclear Milieubiotechnologie B.V., Arcadis B.V., IWACO B.V., TNO-MEP en TNO-NITG. In maart 1996 is dit consortium begonnen met de uitvoering van het door de stichting NOBIS gesubsidieerde implementatieproject: "Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107".

Voor u ligt de rapportage van fase 1.2 van dit project, waarin een integrale samenvatting en conclusies van de fluidized-bed experimenten, de gedetailleerde batchexperimenten en de kolomexperimenten zijn opgenomen, waarin de gestimuleerde afbraak is gekwantificeerd. De afzonderlijke rapportages zijn als bijlagen opgenomen.

april 2001

INHOUD

Hoofdstuk	1	INLEIDING	1
		1.1 Algemeen	1
		1.2 Knelpunten	1
		1.3 Doel	1
		1.4 Leeswijzer	1
Hoofdstuk	2	FLUIDIZED-BED EXPERIMENTEN	3
		2.1 Inleiding	3
		2.2 Resultaten van de locatie Slochteren	3
		2.3 Resultaten van de locatie Schoonebeek 107	4
Hoofdstuk	3	GEDETAILLEERDE BATCHEXPERIMENTEN	7
		3.1 Inleiding	7
		3.2 Resultaten	7
		3.2.1 Intrinsieke afbraak	7
		3.2.2 Kwantificering van gestimuleerde afbraak	7
		3.2.3 Vergelijkend onderzoek naar de benzeenaafbraak in het sediment en in het grondwater	8
Hoofdstuk	4	KOLOMEXPERIMENTEN	11
		4.1 Inleiding	11
		4.2 Resultaten	11
		4.2.1 Locatie Slochteren	11
		4.2.2 Locatie Schoonebeek 107	12
		4.3 Aanvullende kolomexperimenten	12
		4.3.1 Aanpak	12
		4.3.2 Resultaten en conclusies	13
		4.4 Vervolgonderzoek	14
Hoofdstuk	5	INTEGRALE CONCLUSIES	15
		5.1 Inleiding	15
		5.2 Toetsing aan de doelstelling	16
		5.3 Consequenties voor het ontwerp en de uitvoer van pilot- proeven en full-scale implementatie	16
Bijlage	A	RAPPORTAGE VAN DE FLUIDIZED-BED EXPERIMENTEN	
Bijlage	B	RAPPORTAGE VAN DE GEDETAILLEERDE BATCHEXPERI- MENTEN	
Bijlage	C	RAPPORTAGE VAN DE KOLOMEXPERIMENTEN	
Bijlage	D	RAPPORTAGE VAN DE VOORTZETTING VAN DE KOLOM- EXPERIMENTEN (AANVULLING OP BIJLAGE C)	
		D1 Inleiding	
		D2 Aanvullende kolomtests	
		D3 Resultaten	
		D4 Recente resultaten uit de literatuur	

D5 Conclusies en aanbevelingen
D6 Literatuur

Bijlage E RAPPORTAGE VAN HET VERVOLGONDERZOEK NAAR DE
AFBRAAK VAN BENZEEN ONDER ANAËROBE SULFAAT-
REDUCERENDE OMSTANDIGHEDEN IN DE PERIODE
JANUARI 1999 TOT JUNI 2000

E1 Inleiding
E2 Theorie
E3 Werkzaamheden gedurende het onderzoek
E4 Resultaten
E5 Conclusies
E6 Literatuur
Bijlage 1

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

1.1 Algemeen

In het kader van NOBIS (Nederlands Onderzoeksprogramma Biotechnologische In-situ Sanering) is een implementatieproject uitgevoerd inzake de anaërobe afbraak van BTEX op de NAM-locaties Slochteren en Schoonebeek 107. Hierbij is getracht een concrete NOBIS-doelstelling te realiseren, namelijk het ontwikkelen van een extensieve aanpak voor in situ biorestauratie van omvangrijke BTEX-verontreinigingen in (diepe, matig heterogene) watervoerende pakketten als onderdeel van een saneringsvariant. Hierbij is gebruik gemaakt van het zonodig stimuleren van het van nature aanwezige anaërobe afbraakpotentieel voor BTEX door het toedienen van elektronenacceptoren (zuurstof en/of nitraat en/of sulfaat) aan het grondwater.

1.2 Knelpunten

In fase 1.1 is aangetoond welke biologische processen op de locaties bijdragen aan de intrinsieke verwijdering van de verontreiniging. Hierbij is ook duidelijk geworden welke processen in aanmerking komen om in het veld te worden gestimuleerd. Voordat in een pilottest de in potentie aanwezige afbraakprocessen worden gestimuleerd, zal in het laboratorium onderzoek moeten worden verricht om de potentiële stimuleringsprocessen te kwantificeren. In de hierbij toe te passen combinatie van sulfaat en/of nitraat met een 'spoor' zuurstof, wordt absoluut niet begrepen hoe de microbiologie hierop reageert. Het kwantificeren van dit concept heeft nog niet eerder plaatsgevonden.

1.3 Doel

Het algemene doel van fase 1.2 is het ontwikkelen van een onderzoeksconcept, waarmee gegevens kunnen worden gegenereerd die noodzakelijk zijn voor de uitvoer van een pilot-scale test als voorstadium van een full-scale biobeheers/saneringsvariant. In specifieke zin hebben de experimenten van fase 1.2 tot doel om de capaciteit, de kinetiek en de limitaties van biologische afbraakprocessen te kwantificeren door middel van fluidized-bed experimenten, gedetailleerde batchexperimenten en kolomexperimenten.

1.4 Leeswijzer

In dit rapport worden de resultaten samenvattend besproken van de in fase 1.2 uitgevoerde laboratoriumexperimenten. Het rapport is een vervolg op de rapportage van fase 1.1, waarin de veldkarakterisatie en de vaststelling van het afbraakpotentieel zijn opgenomen. De rapportage van fase 1.1 is verschenen in april 1997 als CUR/NOBIS-rapport 95-1-43 "Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107 - Fase 1.1: State of the art, veldkarakterisatie en batchproeven".

In de hoofdstukken 2, 3 en 4 worden de samenvattingen weergegeven van respectievelijk de fluidized-bed experimenten, de gedetailleerde batchexperimenten en de kolomexperimenten. Voor de volledige informatie over deze experimenten wordt verwezen naar de afzonderlijke rapportages van deze experimenten, die als bijlagen in dit rapport zijn opgenomen. In hoofdstuk 5 wordt besproken in hoeverre de experimenten recht doen aan het gestelde doel, welk hun relatieve belang is voor de implementatie in het veld en wat de betekenis is van de resultaten voor het ontwerp en de uitvoer van de pilotproeven.

HOOFDSTUK 2

FLUIDIZED-BED EXPERIMENTEN

2.1 Inleiding

Het principe van de fluidized-bed experimenten berust op het rondpompen van BEX-houdend grondwater door een kolom, waardoor het aanwezige sediment van de locatie Schoonebeek of Slochteren in suspensie wordt gehouden. De gemiddelde verblijftijd van BEX in de kolom is 16,4 uur. Additioneel zijn er nog micro-oxymax experimenten verricht naar de zuurstofconsumptie en kooldioxideproductie van de in het sediment van nature aanwezige elektronendonoren, zoals bulk organisch materiaal en ijzersulfiden.

Van de fluidized-bed experimenten zijn een drietal varianten uitgevoerd:

- *Natural attenuation variant*
Dit is een blanco experiment waarbij geen elektronenacceptoren aan het grondwater zijn toegevoegd.
- *Suboxische nitraatvariant*
Nitraat (150 mg/l) is als elektronenacceptor aan het grondwater toegevoegd.
- *Microaërobe variant*
Er is een spoortje oxisch water aan het grondwater toegevoegd (netto zuurstofconcentratie ~ 2 mg/l) om de benzeenafbraakreactie op gang te brengen.

Voor de integrale rapportage van de fluidized-bed experimenten wordt verwezen naar bijlage A.

2.2 Resultaten van de locatie Slochteren

Uit de micro-oxymax experimenten blijkt dat in het sediment van de locatie Slochteren (NOBIS 4) de ijzersulfiden de meest reactieve componenten zijn; gemiddeld is er 37 mg O₂ per kg sediment verbruikt. Uit de fluidized-bed experimenten blijkt dat de aanwezigheid van deze ijzersulfiden een remmende invloed heeft op de degradatiesnelheid van BEX doordat elektronenacceptoren (O₂, NO₃) worden verbruikt bij de oxidatie van deze ijzersulfiden.

Uit de natural attenuation variant met sediment afkomstig van de locatie Slochteren blijkt dat er wel natuurlijke afbraak van ethylbenzeen en de xylenen optreedt, maar hoogstwaarschijnlijk niet van benzeen. Ethylbenzeen wordt als eerste afgebroken, waarna m-xyleen en p-xyleen relatief het snelst afbreken. O-xyleen wordt verhoudingsgewijs minder snel afgebroken dan ethylbenzeen, m-xyleen en p-xyleen. Door een experimenteel artefact is het niet mogelijk uit dit experiment degradatiesnelheden van BEX af te leiden.

Bij de suboxische nitraatvariant breekt ethylbenzeen verhoudingsgewijs het snelst af (± 0,8 mg/l), gevolgd door o-xyleen (± 0,8 mg/l), p-xyleen (± 0,3 mg/l), m-xyleen (± 0,2 mg/l) en als laatste benzeen (± 0,7 mg/l). De afbraakreacties zijn slechts langzaam op gang gekomen, wat verband houdt met de aanwezigheid van pyriet en mogelijk ook met het toevoegen van vitaminen en mineralen aan het synthetische grondwater in het tweede gedeelte van het experiment. Bovengenoemde afbraakgegevens hebben betrekking op het tweede gedeelte van het experiment. De waargenomen afbraak van BEX en het daarmee samenhangende verbruik van NO₃ blijkt goed overeen te komen met de theoretische reactiostoichiometrie. De berekende (gemiddelde) afbraakconstanten van BEX, en ter vergelijking ook de literatuurwaarden, zijn weergegeven in tabel 1. De berekende afbraaksnelheden van BEX komen goed overeen met de gepubliceerde waarden voor afbraak onder laboratoriumcondities en voor benzeen ook voor de

veldcondities. De berekende afbraaksnelheden van ethylbenzeen en de xylenen zijn echter veel hoger (> factor 20) dan de gepubliceerde snelheden voor afbraak in het veld (zie tabel 1).

Bij de microaërobe variant wordt overeenkomstig de resultaten van de natural attenuation variant ethylbenzeen het snelst afgebroken ($\pm 0,6$ mg/l), gevolgd door m-xyleen en p-xyleen ($\pm 0,24$ mg/l), vervolgens door o-xyleen (0,13 mg/l) en wordt benzeen ($\pm 0,8$ mg/l) verhoudingsgewijs het minst goed afgebroken. Verder blijkt dat in aanwezigheid van een spoortje zuurstof (ca. 2 mg/l), benzeen verhoudingsgewijs sneller wordt afgebroken dan wanneer er geen zuurstof aanwezig is. De snelheden voor afbraak van BEX komen goed overeen met de gepubliceerde waarden voor afbraak onder laboratoriumcondities, maar zijn een factor 3 - 25 hoger dan de gepubliceerde snelheden voor afbraak in het veld. Uit de stoichiometrie van de afbraakreacties blijkt dat de experimenteel waargenomen afbraak ruim een factor 3 groter is dan de afbraak voorspeld op basis van volledige oxidatie door aanwezige zuurstof. Omdat een significante bijdrage van andere oxidatoren dan O_2 kan worden uitgesloten, wordt dit verschil waarschijnlijk veroorzaakt doordat of de afbraakreacties niet helemaal volledig zijn geweest of doordat er tijdens het experiment toch lekkage van O_2 heeft opgetreden.

Tabel 1. Vergelijking van de gemiddelde afbraakconstanten van BEX berekend uit de fluidized-bed experimenten met waarden gevonden in de literatuur.

afbraakconstanten	benzeen	ethylbenzeen	m-xyleen	p-xyleen	o-xyleen
Slochteren, nitraatvariant:					
- nulde-orde (mg/l/d)	1,93	0,92	0,27	0,39	0,88
- eerste-orde (1/d)	0,3	4,48	3,2	3,72	4,32
Slochteren, microaërobe variant:					
- nulde-orde (mg/l/d)	0,92	0,78	0,29	0,36	0,17
- eerste-orde (1/d)	0,19	2,07	1,57	1,84	0,62
Schoonebeek, microaërobe variant:					
- nulde-orde (mg/l/d)	1,15	0,79	0,3	0,19	0,16
- eerste-orde (1/d)	0,4	2,55	1,92	0,84	0,68
literatuurwaarden, labsituaties:					
- eerste-orde (1/d)	0,001 - 9,5	3,5			
literatuurwaarden, veldsituaties:					
- eerste-orde (1/d)	0,0001 - 0,2	0,0001 - 0,08	0,001 - 0,1	0,001 - 0,08	0,001 - 0,21

2.3 Resultaten van de locatie Schoonebeek 107

Uit de micro-oxymax experimenten met sediment van de locatie Schoonebeek is gebleken dat het organisch materiaal het meest reactief is. Voor het SCH1 monster wordt 13 mg zuurstof per kg sediment verbruikt en voor het SCH2 monster $\pm 4,4$ mg. De aanwezigheid van dit natuurlijke organische materiaal heeft geen merkbaar effect op de resultaten van de fluidized-bed experimenten. Vanwege de relatief langzame reactiekinetiek van de oxidatie van dit organisch materiaal is het waarschijnlijk dat op een wat langere termijn toch extra elektronenacceptoren zullen worden verbruikt, wat ten koste kan gaan van de oxidatie van BEX.

Uit de fluidized-bed experimenten volgens de natural attenuation variant treedt natuurlijke afbraak op van ethylbenzeen, m-xyleen, p-xyleen en o-xyleen. Verhoudingsgewijs wordt ethylbenzeen sneller afgebroken dan m-xyleen en p-xyleen, en m-xyleen en p-xyleen sneller dan o-xyleen. Waarschijnlijk treedt er geen afbraak op van benzeen. Wegens een experimenteel artefact is het niet mogelijk uit dit experiment betrouwbare degradatiesnelheden voor de individuele BEX-componenten af te leiden.

Van de suboxische nitraatvariant zijn niet voldoende resultaten beschikbaar om een uitspraak te doen over de afbraak van BEX. De kolommen zijn noodgedwongen reeds in een vroegtijdig stadium afgebroken door materiaalpech.

Bij de microaërobe variant blijkt dat ethylbenzeen het best wordt afgebroken ($\pm 0,4$ mg/l), gevolgd door m-xyleen ($\pm 0,2$ mg/l) en p-xyleen (0,1 mg/l), vervolgens door o-xyleen ($\pm 0,1$ mg/l) en wordt benzeen ($\pm 0,8$ mg/l) verhoudingsgewijs het minst goed afgebroken. De berekende afbraaksnelheden van BEX komen goed overeen met de gepubliceerde waarden voor afbraak onder laboratoriumcondities, maar zijn een factor 2 - 10 hoger dan de gepubliceerde snelheden voor afbraak in het veld (zie tabel 1). Net als bij Slochteren blijkt uit de stoichiometrie van de afbraakreacties dat de experimenteel waargenomen afbraak ruim een factor 2 groter is dan de afbraak voorspeld op basis van volledige oxidatie door aanwezige zuurstof. Redenen hiervoor zijn dat de afbraakreacties niet volledig zijn geweest of dat er tijdens het experiment lekkage van O_2 heeft opgetreden. Invloed van andere oxidatoren kan worden uitgesloten, aangezien de NO_3^- -concentratie $< 0,1$ mg/l en er geen afname van SO_4 is waargenomen.

HOOFDSTUK 3

GEDETAILLEERDE BATCHEXPERIMENTEN

3.1 Inleiding

Voor de locaties Slochteren en Schoonebeek 107 is de anaërobe en microaërobe afbraak van BTEX onderzocht met batchexperimenten met sediment en grondwatermonsters. Deze experimenten volgen op een eerdere karakteriseringsfase (fase 1.1) van het onderzoek waarin processen in het veld en de microbiële afbraakpotentie zijn vastgesteld.

De volgende onderdelen zijn uitgevoerd:

- langdurige experimenten voor de vaststelling van de natuurlijke anaërobe afbraak van benzeen;
- gedetailleerde experimenten voor de nadere vaststelling van de beste wijze waarop de biodegradatie van BTEX kan worden gestimuleerd; benzeen is op alle locaties de bepalende verontreiniging, ethylbenzeen is op één plek op de locatie Schoonebeek ook relevant;
- vergelijkend onderzoek naar de biodegradatie van benzeen in bodemmonsters versus de afbraak in grondwater van diverse locaties, met als doel de haalbaarheid van een efficiëntere, goedkopere karakteriseringsmethode voor de biologische afbraakpotentie met behulp van grondwater in plaats van bodemmonsters te onderzoeken.

Voor de integrale rapportage van de gedetailleerde batchexperimenten wordt verwezen naar bijlage B.

3.2 Resultaten

3.2.1 *Intrinsieke afbraak*

Natuurlijke anaërobe afbraak van benzeen

Gebaseerd op de resultaten van de karakteriseringsfase was de verwachting bij de aanvang van deze experimenten dat de natuurlijke afbraak van benzeen op deze anaërobe locaties niet ofwel verwaarloosbaar langzaam optreedt. Het doel was deze veronderstelling te toetsen met langdurige experimenten. Gedurende een periode van 400 dagen is geen significante afname van de benzeenconcentratie geconstateerd. Een beheersing door natuurlijke afbraak is daarom geen optie op deze locaties.

3.2.2 *Kwantificering van gestimuleerde afbraak*

Vaststelling van de mogelijkheden voor stimulering van benzeen- en ethylbenzeenafbraak

Met batchexperimenten is onderzocht of de anaërobe afbraak van benzeen en ethylbenzeen kan worden geïnitieerd door het toevoegen van sulfaat of nitraat als elektronenacceptor, of door een geringe zuurstofdoserings in combinatie met het toevoegen van nitraat en/of sulfaat.

Sulfaat- en nitraatadditie

Door het toevoegen van nitraat of sulfaat onder strikt anaërobe condities, kan in geen enkel geval benzeenafbraak worden bewerkstelligd. Stimulering van de benzeenafbraak door het toevoegen van sulfaat en nitraat is niet mogelijk. Degradatie van ethylbenzeen is voor één bodemmonster (van Schoonebeek) getest. Alleen na sulfaatadditie is gebleken dat ethylbenzeen anaëroob wordt afgebroken. Onder nitraatreducerende omstandigheden en in batches waar geen extra elektronenacceptor is toegevoegd, heeft geen afbraak van ethylbenzeen plaatsgevonden. Een natuurlijke en/of gestimuleerde anaërobe afbraak van ethylbenzeen is alleen te verwachten onder sulfaatreducerende omstandigheden.

Zuurstofadditie gecombineerd met een dosering van nitraat en sulfaat

In de batches waar zuurstofadditie is gecombineerd met een dosering van nitraat en sulfaat is afbraak van benzeen aangetoond. Om de zuurstofdoseringsgecontroleerd te kunnen uitvoeren, is van alle bodemmonsters de reductiecapaciteit (RC) bepaald. De reductiecapaciteit is de hoeveelheid zuurstof die is nodig is voor volledige chemische en biologische oxidatie van de (an)organische stof in een sediment. De zuurstof is gedoseerd in twee stappen: bij elke stap is een hoeveelheid zuurstof toegediend die overeenkomt met 25 % van de reductiecapaciteit van het bodemmonster.

De volgende conclusies zijn getrokken:

- Bij een lage reductiecapaciteit (circa 2 mg O₂/30 g sediment) wordt bij de eerste zuurstofdoserings benzeenafbraak aangetoond, bij monsters met een intermediaire reductiecapaciteit (circa 6 mg O₂/30 g sediment) treedt benzeenafbraak op na een zuurstofdoserings van 50 % RC, terwijl bij de monsters met een hoge reductiecapaciteit (circa 16 mg O₂/30 g sediment) na 50 % zuurstofdoserings nog geen benzeenafbraak wordt gevonden. De reductiecapaciteit van het sediment is dus een limiterende factor voor de toepasbaarheid in een in situ bioremediatievariant.
- De combinatie van zuurstof- en sulfaatosering levert een benzeenverwijdering op die tweemaal groter is dan die voor de combinatie van zuurstof- en nitraatosering. Stimulering van biodegradatie van benzeen in sulfaathoudende watervoerende pakketten zal daarom bij voorkeur moeten beginnen met zuurstofdoserings gecombineerd met processen met sulfaat als elektronenacceptor. Slechts in afwezigheid of na verbruik van het sulfaat is nitraatosering een optie.
- Het verbruik van nitraat of sulfaat verloopt onafhankelijk van de benzeenafbraak. De consumptie van nitraat of sulfaat lijkt voor een groot deel te worden bepaald door de anaërobe omzetting van organische bestanddelen - anders dan de BTEX-componenten - die in het grondwater en het sediment aanwezig zijn. In de meeste gevallen is de gebruikte veldconcentratie BTEX (tot enkele mg/l) ook te gering om een significante verandering van de nitraat- of sulfaatconcentratie te kunnen bewerkstelligen.
- Een stoichiometrische analyse van de hoeveelheid toegevoegde en verbruikte zuurstof ten opzichte van de hoeveelheid geconsumeerde benzeen, geeft aan dat vermoedelijk een initiële oxidatie van benzeen optreedt die wordt gevolgd door anaërobe afbraak van de gevormde producten.

Resumerend kan worden gesteld dat anaërobe bioremediatie van met benzeen verontreinigde watervoerende pakketten het best kan worden bewerkstelligd door sulfaattoevoeging met een beperkte zuurstofdoserings. In grondwater met van nature aanwezig sulfaat verloopt na de initiële fase met zuurstof de benzeenafbraak goed. Nitraatosering is minder efficiënt en kan worden overwogen als in het vooronderzoek is vastgesteld dat benzeenafbraak met nitraat als enige elektronenacceptor voor een locatie mogelijk is. Op de onderzochte NAM-locaties is dat niet het geval geweest. In grondwater van een andere locatie in Groningen is nitraatafhankelijke benzeenafbraak wel gevonden. Het toevoegen van dit grondwater (met de aanwezige microflora) aan het grondwater op de hier onderzochte NAM-locaties voor de introductie van nitraatreducerende benzeenafbraak is een interessante optie.

3.2.3 Vergelijkend onderzoek naar de benzeenafbraak in het sediment en in het grondwater

Het doel was de haalbaarheid te onderzoeken van een efficiëntere en goedkopere karakteriseringsmethode voor de biologische afbraakpotentie met grondwater in plaats van gestoken bodemmonsters met sediment en grondwater. Met beide typen monsters zijn vergelijkbare resultaten gevonden: onder strikt anaërobe omstandigheden vindt geen benzeenafbraak plaats, terwijl bij zuurstofadditie gecombineerd met een dosering van nitraat of sulfaat wel benzeenafbraak

optreedt. De conclusie is dat vaststelling van de biodegradatiepotentie met behulp van grondwatermonsters *kwalitatief* mogelijk is. In dit onderzoek is gebleken dat een extra inspanning in de methodenontwikkeling noodzakelijk is. Het aantal monsters dat is onderzocht is zo klein dat nog enig voorbehoud wordt gemaakt bij de conclusie. Voor een *kwantitatieve* bepaling is onderzoek aan gestoken bodemmonsters noodzakelijk.

HOOFDSTUK 4

KOLOMEXPERIMENTEN

4.1 Inleiding

In het kader van fase 1.2 van het NOBIS-project "Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107" zijn van 21 mei 1997 tot 19 januari 1998 (8 maanden) anaërobe kolomproeven uitgevoerd met gestoken kolommen van met BTEX verontreinigde grond van de locaties Slochteren en Schoonebeek 107. Deze kolomproeven zijn een vervolg op de in 1996 uitgevoerde veldkarakterisaties en batchincubaties onder methanogene, sulfaatreducerende, ijzerreducerende, denitrificerende en aërobe milieucondities. Tijdens deze incubaties is gebleken dat nitraat, in combinatie met een lage initiële zuurstofconcentratie, biologische afbraak van alle BTEX-componenten kan bewerkstelligen.

Op basis van deze resultaten heeft het kolomonderzoek zich geconcentreerd op de afbraak van BTEX onder denitrificerende condities in aanwezigheid van een spoor zuurstof onder met in het veld vergelijkbare condities. Daarbij zijn gegevens verzameld met betrekking tot essentiële procesparameters, zoals verwijderingsrendementen, verwijderingssnelheden, nitraat- en zuurstofbehoefte en BTEX-vracht.

Er zijn in totaal twee series van vier kolomproeven uitgevoerd, waarvan telkens twee kolommen van de locatie Slochteren en twee van de locatie Schoonebeek 107. Voor de uitvoering van de proeven is gebruik gemaakt van kolommen met elk circa 10 kg verontreinigde grond. Voor de procesparameters, de temperatuur en het debiet zijn zoveel mogelijk dezelfde condities als in de pilotproef gehandhaafd (respectievelijk 14 °C en 0,3 m/dag). De kolommen zijn gevoed met gezuiverd grondwater, waaraan mineralen en BTEX zijn toegevoegd tot concentraties zoals die zijn gemeten in het veld.

In de eerste 10 weken is in de kolommen een referentiesituatie getest, waarbij de afbraak van BTEX niet is gestimuleerd. Vanaf de tiende week zijn dezelfde bodemkolommen gebruikt voor een tweede serie kolomproeven, waarbij de afbraak van BTEX gestimuleerd is door de toevoeging van nitraat en een spoor zuurstof aan het instromende grondwater.

Voor de integrale rapportage van de kolomexperimenten wordt verwezen naar bijlage C.

4.2 Resultaten

4.2.1 *Locatie Slochteren*

In de beide kolommen van de locatie Slochteren is tijdens de referentieperiode alleen afbraak van toluen en xyleen opgetreden. Benzeen en ethylbenzeen worden tijdens de referentieperiode in kolom 1 niet afgebroken. De toevoeging van nitraat heeft een sterk stimulerend effect op de afbraak van BTEX in kolom 1: vanaf enkele weken na het begin van de toevoeging van nitraat worden toluen, ethylbenzeen en de xylenen volledig afgebroken met snelheden van enkele tientallen (ethylbenzeen en toluen) tot enkele honderden (xylenen) µg/kg grond per dag. Ook benzeen wordt met een aanzienlijke snelheid verwijderd (gemiddeld 136 µg/kg grond/dag), maar vanwege het lage verwijderingspercentage (3 %) kan niet zeker worden vastgesteld of dit biologische afbraak betreft.

In kolom 2 is gedurende de laatste 11 weken van het onderzoek hetzelfde sterk verontreinigde invoerwater (BTEX 12 mg per liter) toegevoerd als in kolom 1. Na enkele weken zijn toluen,

ethylbenzeen en de xylenen met dezelfde snelheden als in de gestimuleerde kolom afgebroken. Daarnaast is benzeen afgebroken met een hoge snelheid (800 à 1000 µg/kg grond/dag) en een beperkt afbraakrendement (15 tot 20 %).

4.2.2 *Locatie Schoonebeek 107*

Tolueen, ethylbenzeen en benzeen worden in één kolom niet en in de andere kolom waarschijnlijk wel afgebroken met lage snelheden (< 10 µg/kg grond/dag). De xylenen worden tijdens de referentieperiode in beide kolommen afgebroken.

De toevoeging van nitraat aan het invoerwater leidt in beide kolommen binnen enkele weken tot een vrijwel volledige verwijdering van alle BTEX-componenten. De aanwezigheid van een spoor zuurstof lijkt hierbij uiteindelijk geen kritische factor te zijn; de afbraak treedt ook op als er geen zuurstof meer wordt gemeten. De overall afbraaksnelheid van BTEX wordt ten opzichte van de referentieperiode ruwweg met een factor 3 verhoogd tot ruim 100 µg/kg grond/dag bij invoerconcentraties van rond de 1000 µg BTEX/liter. Omdat er veelal sprake is van een volledige afbraak van BTEX in de beide kolommen, is de werkelijke afbraaksnelheid mogelijk nog hoger.

Nitraatconsumptie en afbraak van BTEX

In alle vier de kolommen is bij de vaststelling van de te doseren nitraatconcentratie rekening gehouden met nitraatconsumptie als gevolg van de afbraak van BTEX en denitrificatie met organische stof en sulfidemineralen. In het effluent van alle vier de kolommen blijft echter veel nitraat aanwezig; slechts 10 tot 20 % van het toegevoerde nitraat wordt geconsumeerd. De werkelijke gemeten afname van BTEX tijdens de gestimuleerde periode komt in alle vier de kolommen goed overeen met de afname van BTEX, zoals die kan worden berekend op grond van de gemeten nitraatconsumptie. Hieruit kan worden geconcludeerd dat de gemeten afbraak van BTEX gepaard gaat met het gebruik van nitraat als elektronenacceptor en dat de overige denitrificatieprocessen met natuurlijke organische stof en sulfidemineralen geen rol van betekenis spelen. Waarschijnlijk kan dus met een lagere nitraatdosering dezelfde stimulering van de afbraak van BTEX worden bereikt.

4.3 **Aanvullende kolomexperimenten**

4.3.1 *Aanpak*

In aanvulling op de conform het basisprojectplan uitgevoerde kolomexperimenten zijn met de bestaande en nog operationele kolommen een aantal aanvullende acties getest om de volgende vragen te beantwoorden:

1. Kan de nitraatdosering zonder gevolgen met een factor tien worden teruggedraaid.
2. Wat is het effect van het volledig 'afknippen' van de zuurstof in de kolommen van de locatie Slochteren; met andere woorden hoe kritisch is na verloop van tijd het aanwezig zijn van een laag zuurstofgehalte.
3. Wat is in de kolommen van de locatie Slochteren het effect van een hogere zuurstofdosering. Het slechte verwijderingsrendement van benzeen kan samenhangen met de hoge benzeenbelading, waardoor de hoogte van de zuurstofdosering ontoereikend is.
4. Verloopt de benzeenverwijdering beter met sulfaat in plaats van met nitraat.
5. Idem (als 4) met langere verblijftijden.

Om bovenstaande vragen te beantwoorden zijn op de nog lopende kolommen de volgende acties uitgevoerd:

- Stap 1. De nitraatdosering in de kolominfluenten met een factor 10 verlagen.
Na drie weken een meetronde.

- Stap 2. De zuurstof in het influent van de kolommen van de locatie Slochteren afknijpen.
In de kolommen van de locatie Schoonebeek 107 de benzeenconcentratie opvoeren.
Na drie weken een meetronde.
- Stap 3. De kolommen van de locatie Slochteren van meer zuurstof voorzien in het effluent gedurende drie weken.
Na drie weken een meetronde.
- Stap 4. Overschakelen op sulfaatdosering in plaats van op nitraatdosering.
Na vier weken een meetronde.
- Stap 5. De sulfaatdosering handhaven en halvering van het waterdebiet (verdubbeling van de verblijftijd).
Na zeven, twaalf en achttien weken een meetronde.

De kolommen zijn verder onder dezelfde condities bedreven als in de voorgaande 45 weken (debiet 2,5 l/dag, temperatuur 14 °C). Aanvankelijk zouden stap 4 en stap 5 bestaan uit het voortzetten van de nitraatdosering in combinatie met verlenging van de verblijftijd in de kolom of verlaging van de BTEX-belading. In overleg met de consortiumleden is besloten deze stappen te vervangen door een stap waarbij sulfaat aan het influent is toegevoegd in plaats van nitraat als elektronenacceptor (stap 4) en verlenging van de verblijftijd (stap 5).

4.3.2 *Resultaten en conclusies*

Resumerend kan het volgende worden geconcludeerd:

1. De verlaging van de nitraatdosering met een factor 10 is goed mogelijk, zonder dat het verwijderingsrendement van TEX verandert. De benzeenafbraak blijft echter het probleem.
2. Het werken met een lage zuurstofconcentratie (0,1 - 0,5 mg/l) is in kolomexperimenten relatief eenvoudig. Het manipuleren van deze concentratie naar hogere of lagere waarden is echter lastig.
3. Het omschakelen van de afbraak van BTEX onder nitraatreducerende condities naar sulfaatreducerende condities kost zoals kan worden verwacht tijd, mede gezien de lange periode dat de kolommen nitraatreducerend zijn bedreven (70 weken). Voor de TEX-componenten treedt een relatief snelle adaptatie op tot vergelijkbare verwijderingsrendementen als onder het nitraatreducerende regime. Voor benzeen lijkt, in tegenstelling tot de voorliggende nitraatreducerende periode, een verbeterde afbraak op gang te komen. Eind 1998 is het kolomonderzoek beëindigd en afgerond. Eén van de kolommen van de locatie Slochteren is sindsdien echter operationeel gehouden en periodiek geanalyseerd om te onderzoeken of na verloop van tijd onder anaërobe - sulfaatreducerende - omstandigheden door adaptatie wellicht toch anaërobe benzeenafbraak gaat optreden. De resultaten van dat vervolgonderzoek zijn samengevat in 4.4.
4. De dosering van sulfaat in het influent (rond 50 mg/l) heeft niet geleid tot verstoppingsproblemen of stank.
5. Volgens recente literatuurgegevens is volledige benzeenafbraak onder anaërobe condities mogelijk met zowel nitraat als sulfaat als elektronenacceptor.
6. Gezien de resultaten van de verlengde kolomproeven met nitraat en sulfaat, de resultaten van eerdere batchproeven van zowel Bioclear als TNO, recente literatuurgegevens en de op de locatie al aanwezige sulfaatreducerende condities wordt voorgesteld om in de pilotproeven met sulfaatdosering te gaan werken in plaats van met nitraatdosering. Verder wordt voorgesteld om voorlopig naast sulfaatdosering geen complexe maatregelen te treffen om extra zuurstof in het grondwater te brengen, maar vooral ook geen maatregelen te treffen om de infiltratie (onnodig) anaëroob te laten plaatsvinden.

Voor de integrale rapportage van het aanvullend onderzoek wordt verwezen naar bijlage D.

4.4 Vervolgonderzoek

Na de officiële beëindiging van het kolomonderzoek is één van de aanwezige kolommen operationeel gehouden (Slochteren, NOBIS 3) en zijn periodiek analyses uitgevoerd op het influent en effluent van deze kolom. De kolom heeft vanaf eind december 1998 tot maart 2000 gedraaid met sulfaat als elektronenacceptor. Periodiek zijn analyses uitgevoerd op BTEX, sulfaat en sulfide. In de periode daarna (april 2000 tot juni 2000) zijn enkele veranderingen doorgevoerd in de procesvoering van de kolom om een beter inzicht te krijgen in de processen die optreden in de kolom. Tevens is het analysepakket op het influent en effluent met enkele parameters uitgebreid.

De resultaten van het vervolgonderzoek kunnen als volgt worden samengevat:

- De kolom van de locatie Slochteren heeft bijna twee jaar gedraaid met sulfaat als elektronenacceptor. Sinds een half jaar vindt significante anaërobe benzeenafbraak plaats (70 tot 80 %) in de grondkolom met sulfaat als elektronenacceptor. Dit wordt ondersteund door de volgende waarnemingen:
 - het optreden van sulfaatreductie in de kolom (sulfaat wordt verbruikt en sulfide wordt gevormd);
 - een toename van de alkaliniteit in het effluent (duidend op volledige afbraak tot CO₂);
 - een verlaging van de redoxpotentiaal in de kolom;
 - de aanwezigheid van fenol (afbraakproduct van benzeen onder anaërobe omstandigheden) in het effluent van de kolom.
- Op basis van de analyseresultaten en procescondities is een afbraaksnelheid voor benzeen berekend van 400 tot 600 µg/kg grond/dag.
- Na de adaptatie treedt uiteindelijk toch significante benzeenafbraak onder anaërobe (sulfaat-reducerende) omstandigheden op. Dit is een belangrijke doorbraak en biedt perspectieven voor de in situ sanering van diepe BTEX-grondwaterverontreinigingen.

Voor de integrale rapportage van het vervolgonderzoek wordt verwezen naar bijlage E.

HOOFDSTUK 5

INTEGRALE CONCLUSIES

5.1 Inleiding

Uit de in fase 1.1 uitgevoerde batchexperimenten is naar voren gekomen dat benzeenafbraak slechts optreedt na toediening van een spoor zuurstof. Onder strikt anaërobe omstandigheden is geen significante benzeenafbraak opgetreden. Afbraak van TEX is wel opgetreden onder strikt anaërobe omstandigheden.

Uit de in fase 1.2 uitgevoerde experimenten zijn de volgende integrale conclusies afgeleid:

1. Intrinsieke afbraak van EX is aangetoond (intrinsieke afbraak van toluen is aangetoond in de veldkarakterisatie). Intrinsieke afbraak van benzeen treedt niet op.
2. Voor de afbraak van benzeen op beide locaties is vooralsnog de initiële aanwezigheid van zuurstof vereist.
3. In die experimenten waar anaërobe afbraak van benzeen onder nitraat- dan wel sulfaatreducerende omstandigheden is waargenomen, kan niet worden uitgesloten dat zuurstof hier toch een rol heeft gespeeld.
4. De afbraak van benzeen is een factor 2 - 3 groter dan die voorspeld op basis van volledige oxidatie door de aanwezige hoeveelheid zuurstof. Er is derhalve geen sprake van volledige aërobe afbraak van benzeen. De initiële oxidatie van benzeen wordt mogelijk gevolgd door anaërobe afbraak van de gevormde producten. Hierbij is geen (stoichiometrische) relatie aanwezig tussen het verbruik van nitraat en sulfaat.
5. In grondwater met van nature aanwezig sulfaat verloopt de benzeenafbraak goed na de initiële fase met zuurstof. Nitraatadditie werkt ook, maar is minder efficiënt en kan worden overwogen als in het vooronderzoek is vastgesteld dat benzeenafbraak met alleen nitraat als elektronenacceptor voor een locatie mogelijk is.
6. Alvorens zuurstof ten goede kan komen aan het afbraakproces van benzeen blijkt, althans in het gemengd systeem in het laboratorium, dat een deel van de reductiecapaciteit (25 - 50 %) van het sediment moet worden opgeheven. Op de locatie Slochteren zijn de ijzersulfiden de meest reactieve componenten en op de locatie Schoonebeek is het organisch materiaal het meest reactief. De aanwezigheid van nitraat verkleint de zuurstofbehoefte voor het terugbrengen van de reductiecapaciteit, omdat het onder meer een bijdrage levert aan de oxidatie van pyriet. Sulfaat heeft een dergelijke eigenschap niet. In tabel 2 zijn de berekende reductiecapaciteiten weergegeven per kg grond en per liter grondwater.

Tabel 2. Berekende reductiecapaciteiten.

codering	reductiecapaciteit van grond (mg O ₂ /kg)	reductiecapaciteit van grondwater (mg O ₂ /l)	reductiecapaciteit van bodem (mg O ₂ /l)
Slochteren, NOBIS 3	185	23	266
Slochteren, NOBIS 4	546	9	767
Schoonebeek 507-1	215	d.l. ¹	366
Schoonebeek 507-2	61	d.l. ¹	85

¹ onder de detectielimiet van de Micro-oxymax

De reductiecapaciteit van het sediment kan een limiterende factor zijn voor het toepassen van zuurstofdosing in een in situ bioremediatievariant. Hier zijn echter de bovengrenzen aangegeven in een gemengd systeem. In de veldsituatie maakt de mobiele fractie, daar waar de feitelijke reacties met benzeen plaatsvinden, slechts een deel uit van het bodemvolume.

Derhalve zullen de benodigde hoeveelheden zuurstof veel lager zijn dan die waar in het laboratorium sprake van is.

7. Vaststelling van de biodegradatiepotentie met behulp van grondwatermonsters is *kwalitatief* mogelijk.
8. Na een adaptatieperiode van circa 1,5 jaar treedt in een kolomsysteem met grond van de locatie Slochteren significante benzeenafbraak op onder anaërobe (sulfaatreducerende) omstandigheden.

5.2 Toetsing aan de doelstelling

De experimenten hebben de toepasbare processen vastgesteld. De vertaalslag naar de veldsituatie is echter nog steeds groot. Gevonden parameterwaarden moeten veelal nog als indicatief of als bovengrens/ondergrens worden gezien. De methodieken behoeven derhalve verdere ontwikkeling ten aanzien van de kwantificering van de capaciteit, de kinetiek en de limitaties, waarbij getracht moet worden dichter bij het veld te komen. Ongestoorde kolomsystemen zouden derhalve zoveel mogelijk het uitgangspunt moeten zijn in de ontwikkeling van de methode.

In de uitgevoerde experimenten zijn een aantal aspecten nog niet duidelijk geworden. Zoals de karakterisatie/kwantificering van de onderlinge competitie tussen natuurlijke elektronendonoren (zoals pyriet en organisch stof) en benzeen om de (toegevoegde) elektronenacceptoren zuurstof, nitraat en sulfaat. Ook de kwantificering van het mogelijk voorkomen van producten, zoals nitriet en sulfide, die de afbraak kunnen remmen is een nog onbeantwoord aspect, alsmede de onderliggende mechanismen en stoichiometrie van de microaërobe afbraakprocessen van benzeen. Hier ligt een taak voor verder onderzoek. Dit geldt ook zeker voor de mechanismen die ten grondslag liggen aan het vermogen tot benzeenafbraak onder sulfaatreducerende omstandigheden na de adaptatie. Kennis omtrent deze aspecten is van belang om de mogelijkheden en beperkingen voor sanering in de praktijk vast te stellen.

5.3 Consequenties voor het ontwerp en de uitvoer van pilotproeven en full-scale implementatie

Uit de experimenten wordt duidelijk dat initiële zuurstofdoserings nodig is voor het optreden van verdere anaërobe afbraak van benzeen. Het belangrijkste punt bij de uitvoering van de pilotproeven is, dat binnen de grenzen van de ondergrondse 'reactor' een zekere hoeveelheid zuurstof wordt geconsumeerd door de van nature aanwezige elektronendonoren. Niet duidelijk is waar in de veldsituatie de waarden liggen die juist voldoende zijn om ook de afbraak van benzeen te initiëren. Uitgaande van een praktische en extensieve benadering van dit probleem, is in de pilotproeven gebruik gemaakt van belucht water als infiltraat. Als elektronenacceptor voor de stimulering van het anaërobe proces is gebruik gemaakt van sulfaat.

Uit de laboratoriumexperimenten is gebleken dat behalve nitraat ook sulfaat een geschikte elektronenacceptor is voor de afbraak van (B)TEX. Bovendien komen in het bodempakket sulfaat en sulfaatreducerende condities van nature voor. Dit blijkt mede uit de waarneming dat in de BTEX-pluim geen sulfaat meer wordt aangetroffen en in het omliggende gebied wel.

BIJLAGE A

RAPPORTAGE VAN DE FLUIDIZED-BED EXPERIMENTEN

Auteurs: dr. J. Griffioen, ing. E.A. Buijs, dr. J.A. Meima en drs. B. van der Grift (TNO-NITG)

INHOUD

		SAMENVATTING	ii
Hoofdstuk	A1	INLEIDING	1
	A1.1	Algemeen	1
	A1.2	Fluidized-bed experimenten	1
	A1.3	Micro-oxymax experimenten	2
	A1.4	Opbouw van de rapportage	3
Hoofdstuk	A2	MATERIAAL EN METHODE	5
	A2.1	Bemonsterings- en behandelingsmethoden van grond en (grond)water	5
	A2.2	Fluidized-bed experimenten	5
	A2.3	Micro-oxymax experimenten	8
	A2.4	Berekeningen van verdunning, nulde- en eerste-orde afbraakconstante	8
Hoofdstuk	A3	RESULTATEN	11
	A3.1	Locatie Slochteren	11
	A3.1.1	Fluidized-bed experimenten	11
	A3.1.2	Micro-oxymax experimenten	24
	A3.2	Locatie Schoonebeek 107	29
	A3.2.1	Fluidized-bed experimenten	29
	A3.2.2	Micro-oxymax experimenten	38
Hoofdstuk	A4	ALGEMENE DISCUSSIE EN CONCLUSIES	43
		LITERATUUR	45
Bijlage	1	SAMENSTELLING VAN HET INFLUENT VOOR VARIANT 2 VAN DE FLUIDIZED-BED EXPERIMENTEN	

SAMENVATTING

In het kader van NOBIS (Nederlands Onderzoeksprogramma Biotechnologische In-situ Sanering) is een implementatieproject uitgevoerd inzake de anaërobe afbraak van BTEX op de NAM-locaties Slochteren en Schoonebeek 107. Hierbij is getracht een concrete NOBIS-doelstelling te realiseren, namelijk het ontwikkelen van een adequate aanpak voor in situ biorestauratie van omvangrijke BTEX-verontreinigingen in (diepe, matig heterogene) watervoerende pakketten als onderdeel van een saneringsvariant. De doelstelling is om in situ bioremediatie van BTEX-componenten te stimuleren door het toedienen van elektronenacceptoren (zuurstof en/of nitraat) aan het grondwater.

Het algemene doel van fase 1.2 is het ontwikkelen van een onderzoeksconcept, waarmee gegevens kunnen worden gegenereerd die noodzakelijk zijn voor de uitvoer van een pilot-scale test als voorstadium van een full-scale biobeheers/saneringsvariant. In specifieke zin hebben de experimenten van fase 1.2 tot doel om de capaciteit, de kinetiek en de limitaties van biologische afbraakprocessen te kwantificeren door middel van fluidized-bed experimenten. Het principe van de fluidized-bed experimenten berust op het rondpompen van BEX-houdend grondwater door een kolom, waardoor het aanwezige sediment van de locatie Schoonebeek of Slochteren in suspensie wordt gehouden. De gemiddelde verblijftijd van BEX in de kolom is 16,4 uur. Additioneel zijn er nog micro-oxymax experimenten verricht naar de zuurstofconsumptie en kooldioxideproductie van de in het sediment van nature aanwezige elektronendonoren, zoals bulk organisch materiaal en ijzersulfiden.

Van de fluidized-bed experimenten zijn een drietal varianten uitgevoerd:

1. *Natural attenuation variant*

Dit is een blanco experiment waarbij geen elektronenacceptoren aan het grondwater zijn toegevoegd.

2. *Suboxische nitraatvariant*

Nitraat (150 mg/l) is als elektronenacceptor aan het grondwater toegevoegd.

3. *Microaërobe variant*

Er is een spoortje oxisch water aan het grondwater toegevoegd (netto zuurstofconcentratie ~ 2 mg/l) om de benzeenafbraakreactie op gang te brengen.

Resultaten van de locatie Slochteren

Uit de micro-oxymax experimenten blijkt dat in het sediment van de locatie Slochteren (NOBIS 4) de ijzersulfiden de meest reactieve componenten zijn; gemiddeld is er 37 mg O₂ per kg sediment verbruikt. Uit de fluidized-bed experimenten blijkt dat de aanwezigheid van deze ijzersulfiden een remmende invloed heeft op de degradatiesnelheid van BEX doordat elektronenacceptoren (O₂, NO₃) worden verbruikt bij de oxidatie van deze ijzersulfiden.

Uit de *natural attenuation variant* met sediment afkomstig van de locatie Slochteren blijkt dat er wel natuurlijke afbraak van ethylbenzeen en de xylenen optreedt, maar hoogstwaarschijnlijk niet van benzeen. Ethylbenzeen wordt als eerste afgebroken, waarna m-xyleen en p-xyleen relatief het snelst afbreken. O-xyleen wordt verhoudingsgewijs minder snel afgebroken dan ethylbenzeen, m-xyleen en p-xyleen. Door een experimenteel artefact is het niet mogelijk uit dit experiment degradatiesnelheden van BEX af te leiden.

Bij de *suboxische nitraatvariant* breekt ethylbenzeen verhoudingsgewijs het snelst af ($\pm 0,8$ mg/l), gevolgd door o-xyleen ($\pm 0,8$ mg/l), p-xyleen ($\pm 0,3$ mg/l), m-xyleen ($\pm 0,2$ mg/l) en als laatste benzeen ($\pm 0,7$ mg/l). De afbraakreacties zijn slechts langzaam op gang gekomen,

wat verband houdt met de aanwezigheid van pyriet en mogelijk ook met het toevoegen van vitaminen en mineralen aan het synthetische grondwater in het tweede gedeelte van het experiment. Bovengenoemde afbraakgegevens hebben betrekking op het tweede gedeelte van het experiment. De waargenomen afbraak van BEX en het daarmee samenhangende verbruik van NO₃ blijkt goed overeen te komen met de theoretische reactiostoichiometrie. De berekende (gemiddelde) afbraakconstanten van BEX, en ter vergelijking ook de literatuurwaarden, zijn weergegeven in tabel AI. De berekende afbraaksnelheden van BEX komen goed overeen met de gepubliceerde waarden voor afbraak onder laboratoriumcondities en voor benzeen ook voor de veldcondities. De berekende afbraaksnelheden van ethylbenzeen en de xylenen zijn echter veel hoger (> factor 20) dan de gepubliceerde snelheden voor afbraak in het veld (zie tabel AI).

Bij de *microaërobe variant* wordt overeenkomstig de resultaten van de natural attenuation variant ethylbenzeen het snelst afgebroken ($\pm 0,6$ mg/l), gevolgd door m-xyleen en p-xyleen ($\pm 0,24$ mg/l), vervolgens door o-xyleen (0,13 mg/l) en wordt benzeen ($\pm 0,8$ mg/l) verhoudingsgewijs het minst goed afgebroken. Verder blijkt dat in aanwezigheid van een spoortje zuurstof (ca. 2 mg/l), benzeen verhoudingsgewijs sneller wordt afgebroken dan wanneer er geen zuurstof aanwezig is. De snelheden voor afbraak van BEX komen goed overeen met de gepubliceerde waarden voor afbraak onder laboratoriumcondities, maar zijn een factor 3 - 25 hoger dan de gepubliceerde snelheden voor afbraak in het veld. Uit de stoichiometrie van de afbraakreacties blijkt dat de experimenteel waargenomen afbraak ruim een factor 3 groter is dan de afbraak voorspeld op basis van volledige oxidatie door aanwezige zuurstof. Omdat een significante bijdrage van andere oxidatoren dan O₂ kan worden uitgesloten, wordt dit verschil waarschijnlijk veroorzaakt doordat of de afbraakreacties niet helemaal volledig zijn geweest of doordat er tijdens het experiment toch lekkage van O₂ heeft opgetreden.

Tabel AI. Vergelijking van de gemiddelde afbraakconstanten van BEX berekend uit de fluidized-bed experimenten met waarden gevonden in de literatuur.

afbraakconstanten	benzeen	ethylbenzeen	m-xyleen	p-xyleen	o-xyleen
Slochteren, nitraatvariant:					
- nulde-orde (mg/l/d)	1,93	0,92	0,27	0,39	0,88
- eerste-orde (1/d)	0,3	4,48	3,2	3,72	4,32
Slochteren, microaërobe variant:					
- nulde-orde (mg/l/d)	0,92	0,78	0,29	0,36	0,17
- eerste-orde (1/d)	0,19	2,07	1,57	1,84	0,62
Schoonebeek, microaërobe variant:					
- nulde-orde (mg/l/d)	1,15	0,79	0,3	0,19	0,16
- eerste-orde (1/d)	0,4	2,55	1,92	0,84	0,68
literatuurwaarden, labsituaties:					
- eerste-orde (1/d)	0,001 - 9,5	3,5			
literatuurwaarden, veldsituaties:					
- eerste-orde (1/d)	0,0001 - 0,2	0,0001 - 0,08	0,001 - 0,1	0,001 - 0,08	0,001 - 0,21

Resultaten van de locatie Schoonebeek 107

Uit de micro-oxymax experimenten met sediment van de locatie Schoonebeek is gebleken dat het organisch materiaal het meest reactief is. Voor het SCH1 monster wordt 13 mg zuurstof per kg sediment verbruikt en voor het SCH2 monster $\pm 4,4$ mg. De aanwezigheid van dit natuurlijke organische materiaal heeft geen merkbaar effect op de resultaten van de fluidized-bed experimenten. Vanwege de relatief langzame reactiekinetiek van de oxidatie van dit organisch materiaal is het waarschijnlijk dat op een wat langere termijn toch extra elektronenacceptoren zullen worden verbruikt, wat ten koste kan gaan van de oxidatie van BEX.

Uit de fluidized-bed experimenten volgens de *natural attenuation variant* treedt natuurlijke afbraak op van ethylbenzeen, m-xyleen, p-xyleen en o-xyleen. Verhoudingsgewijs wordt ethylbenzeen sneller afgebroken dan m-xyleen en p-xyleen, en m-xyleen en p-xyleen sneller dan o-xyleen. Waarschijnlijk treedt er geen afbraak op van benzeen. Wegens een experimenteel artefact is het niet mogelijk uit dit experiment betrouwbare degradatiesnelheden voor de individuele BEX-componenten af te leiden.

Van de *suboxische nitraatvariant* zijn niet voldoende resultaten beschikbaar om een uitspraak te doen over de afbraak van BEX. De kolommen zijn noodgedwongen reeds in een vroegtijdig stadium afgebroken door materiaalpech.

Bij de *microaërobe variant* blijkt dat ethylbenzeen het best wordt afgebroken ($\pm 0,4$ mg/l), gevolgd door m-xyleen ($\pm 0,2$ mg/l) en p-xyleen (0,1 mg/l), vervolgens door o-xyleen ($\pm 0,1$ mg/l) en wordt benzeen ($\pm 0,8$ mg/l) verhoudingsgewijs het minst goed afgebroken. De berekende afbraaksnelheden van BEX komen goed overeen met de gepubliceerde waarden voor afbraak onder laboratoriumcondities, maar zijn een factor 2 - 10 hoger dan de gepubliceerde snelheden voor afbraak in het veld (zie tabel AI). Net als bij Slochteren blijkt uit de stoichiometrie van de afbraakreacties dat de experimenteel waargenomen afbraak ruim een factor 2 groter is dan de afbraak voorspeld op basis van volledige oxidatie door aanwezige zuurstof. Redenen hiervoor zijn dat de afbraakreacties niet volledig zijn geweest of dat er tijdens het experiment lekkage van O_2 heeft opgetreden. Invloed van andere oxidatoren kan uitgesloten worden aangezien de NO_3^- -concentratie $< 0,01$ mg/l en er geen afname van SO_4 is waargenomen.

HOOFDSTUK A1

INLEIDING

A1.1 Algemeen

In het kader van NOBIS (Nederlands Onderzoeksprogramma Biotechnologische In-situ Sanering) is een implementatieproject uitgevoerd inzake de anaërobe afbraak van BTEX op de NAM-locaties Slochteren en Schoonebeek 107. Hierbij is getracht een concrete NOBIS-doelstelling te realiseren, namelijk het ontwikkelen van een adequate aanpak voor in situ biorestauratie van omvangrijke BTEX-verontreinigingen in (diepe, matig heterogene) watervoerende pakketten als onderdeel van een saneringsvariant.

In fase 1.1 van het onderzoek is naar voren gekomen dat de afbraak van BTEX onder alle redoxomstandigheden in principe mogelijk is. Voor de locaties in kwestie is bij de veldkarakterisatie naar voren gekomen dat toluen langs natuurlijke weg wordt afgebroken. Voor ethylbenzeen en de xylenen treedt dit mogelijk op. Voor benzeen zijn geen aanwijzingen gevonden dat natuurlijke afbraak optreedt.

In fase 1.2 is door middel van laboratoriumexperimenten onderzoek gedaan naar de natuurlijke en gestimuleerde afbraak van de BTEX-componenten. Het algemene doel van deze fase is het ontwikkelen van een onderzoeksconcept, waarmee gegevens kunnen worden gegenereerd die noodzakelijk zijn voor de uitvoer van een pilot-scale test als voorstadium van een full-scale bio-beheers/saneringsvariant. In specifieke zin hebben de experimenten van fase 1.2 tot doel om de capaciteit, de kinetiek en de limitaties (als gevolg van b.v. de toxiciteit door nitrietvorming) van de gekozen processen te kwantificeren.

Drie typen experimentele werkzaamheden zijn binnen fase 1.2 verricht:

1. fluidized-bed experimenten (gerapporteerd door TNO-NITG in juli 1999);
2. gedetailleerde batchexperimenten (gerapporteerd door TNO-MEP in juli 1999);
3. kolomexperimenten (gerapporteerd door Bioclear in mei 1998).

Naast de bovenstaande experimenten zijn additioneel nog micro-oxymax experimenten verricht naar de zuurstofconsumptie van het sediment. In deze rapportage worden de resultaten van de fluidized-bed experimenten en de micro-oxymax experimenten gerapporteerd.

A1.2 Fluidized-bed experimenten

De fluidized-bed experimenten worden met sedimentmonsters uitgevoerd en zijn bedoeld als een verdere verfijning en procesoptimalisering van de te kiezen biodegradatievariant. Het is de opzet om in een dynamisch (stromend) systeem de reactiekinetiek en procesoptimalisering te kunnen uitvoeren. De experimenten richten zich in het bijzonder op de dynamiek van de redox-processen. In het geval van een olie-achtige grondwater- of bodemverontreiniging gaat het hier om enerzijds de van nature aanwezige (natuurlijke afzwakingsvariant, ofwel natural attenuation variant) of ingebrachte elektronenacceptoren (gestimuleerde biologische in situ saneringsvariant) en anderzijds om de ongewenste, olie-achtige elektronendonoren en de van nature aanwezige elektronendonoren (bulk organisch materiaal en ijzersulfiden). Veranderingen in de heersende biogeochemische processen kunnen optreden, doordat de hoeveelheid van een reagerende stof uitgeput raakt of door de adaptatie van de bacteriële populatie.

Bij fluidized-bed experimenten wordt een duurproef gedaan, waarbij continu zowel de olieachtige verbindingen (BTEX-componenten en eventueel andere verbindingen) als de elektronenacceptoren in oplossing (zoals nitraat, sulfaat en zuurstof) kunnen worden ingebracht. In het geval van de locaties Slochteren en Schoonebeek 107 richt de aandacht zich op de BEX-componenten en niet op toluen. Bij de veldkarakterisatie is duidelijk naar voren gekomen dat toluen langs natuurlijke weg wordt afgebroken. Toluene zal dus niet de probleemstof zijn, die het succes van in situ biosanering zal bepalen. De aanwezigheid van toluen kan echter wel de experimentele duur verlengen onder anaërobe omstandigheden, omdat deze component waarschijnlijk als eerste zal worden geoxideerd, alvorens de andere BTEX-componenten worden geoxideerd.

De experimentele opzet van de experimenten bestaat uit een gesloten recirculatiesysteem waardoor het sediment, dat in een kolom is ingebracht, wordt gesuspendeerd. Hierdoor zijn de fysische limitaties geminimaliseerd. Optioneel kunnen één of twee vloeistoffen worden geïnjecteerd: een 'grondwateroplossing' met al dan niet toegevoegde elektronenacceptoren en een oplossing met BEX-componenten. De samenstelling van het effluent zal in de tijd worden gevolgd op de concentraties BEX-componenten en redoxgevoelige opgeloste stoffen. Deze gegevens geven een maat voor de snelheid van de afbraak en de efficiency van de dosering met elektronenacceptoren.

Voor de fluidized-bed experimenten zijn een drietal varianten uitgevoerd:

- *Natural attenuation variant*
Het wel of niet optreden van natuurlijke afbraak wordt bestudeerd en zo ja, wordt de degradatiesnelheid afgeleid.
- *Suboxische nitraatvariant*
Nitraat als elektronenacceptor wordt toegevoegd. Dit is technisch gezien de meest effectieve oplossing, omdat putverstopping wordt vermeden en de aanwezigheid van een elektronenacceptor voor de afbraak van BEX gegarandeerd is.
- *Microaërobe variant*
Benzeenafbraak onder zuurstofloze omstandigheden is een moeizame aangelegenheid. Er wordt een spoortje oxidisch water toegevoegd om de benzeenafbraakreactie op gang te brengen.

A1.3 Micro-oxy-max experimenten

Voor het opstellen van een saneringsplan voor de locaties Slochteren en Schoonebeek 107, waarbij elektronenacceptoren (zuurstof en/of nitraat) aan het (grond)water worden toegevoegd, om in situ bioremediatie van BTEX-componenten te stimuleren, is het noodzakelijk inzicht te verkrijgen in het verlies van deze elektronenacceptoren naar de van nature aanwezige elektronendonoren, zoals bulk organisch materiaal en ijzersulfiden. De reactiviteit van het organisch materiaal en de ijzersulfiden is bepalend voor dit verlies. Karakterisatie van de onderlinge competitie tussen de natuurlijke en antropogene elektronendonoren om de geïnjecteerde elektronenacceptoren is van belang om de slagingskans van gestimuleerde in situ bioremediatie van omvangrijke BTEX-verontreinigen in te schatten.

Om inzicht te verkrijgen in de reactiviteit van anaërobe sedimentmonsters (ofwel het zuurstofverbruik door natuurlijke reductoren in de ondergrond), zijn experimenten uitgevoerd met de oxy-max. De oxy-max is een instrument dat, volledig automatisch, de zuurstofconsumptie en kooldioxideproductie in de tijd meet van een grondmonster dat wordt belucht. Wanneer een anaëroob grondmonster wordt blootgesteld aan elektronenacceptoren, zoals zuurstof maar ook nitraat en sulfaat, zullen de van nature aanwezige reductoren oxideren. Bij de beluchting van de anaërobe sedimentmonsters in de oxy-max zal er dus zuurstof worden verbruikt en afhankelijk

van het proces kooldioxide worden geproduceerd. Inzicht in de reactiviteit van bulk organisch materiaal en ijzersulfiden in één enkel grondmonster kan met de oxymax worden verkregen. Omdat de zuurstofconsumptie in de tijd wordt gevolgd, is het mogelijk om zowel de capaciteit (hoeveelheid) als de intensiteit (kinetiek) van de oxidatieprocessen te karakteriseren.

A1.4 Opbouw van de rapportage

In hoofdstuk 2 worden de gevolgde experimentele en analyseprocedures gepresenteerd. In hoofdstuk 3 worden per locatie de resultaten van de fluidized-bed en micro-oxymax experimenten besproken. In hoofdstuk 4 worden een algemene discussie en de conclusies gepresenteerd.

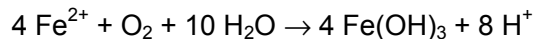
MATERIAAL EN METHODE

A2.1 Bemonsterings- en behandelingsmethoden van grond en (grond)water

Grondmonsters zijn op de locaties Slochteren en Schoonebeek 107 gestoken met PVC-kolommen. De kolommen zijn anaëroob geconserveerd door TNO-MEP. Op het laboratorium is de PVC-kolom opengesneden en de kern is bemonsterd onder stikstofcondities.

Voor de drie verschillende experimentele varianten zijn drie verschillende typen water gebruikt. De drie typen zijn: natuurlijk grondwater, ontijzerd natuurlijk grondwater en synthetisch grondwater. Hieronder worden de experimentele procedures voor de laatste twee behandeld. Grondwater van de locatie Slochteren is door IWACO bemonsterd. Grondwater van de locatie Schoonebeek 107 is door TNO-NITG bemonsterd met behulp van een kogelkleppomp. Nadat driemaal de inhoud van de stijgbuis was afgepompt, zijn vervolgens glazen flessen gevuld.

In het geval van een microaërobe variant mag er geen ijzer(II) in het water opgelost zijn, omdat anders zonder twijfel verstopping van de filters en leidingen zal optreden. Daar voor de microaërobe variant met natuurlijk grondwater is gewerkt, is het ijzerrijke grondwater eerst (tot tientallen mg/l) ontijzerd. Ontijzering van ijzer(II)-rijk grondwater leidt tot een drastische pH-verlaging, omdat zich zuur vormt bij deze reactie:



Om de oxydatiereactie voor de eerste 10 liter te versnellen is NaOH toegevoegd. Om de pH vervolgens weer neutraal te krijgen is later ter neutralisatie HCl gebruikt. Voor de volgende 10 liter zijn er voor Slochteren geen additieven gebruikt. Na een week was er veel ijzer uit het grondwater van Schoonebeek neergeslagen; de pH van het water lag nu rond de 2. Voor de neutralisatie tot pH 7 is NaOH toegevoegd. Een gedeelte van het grondwater is vervolgens weer anaëroob gemaakt met N₂/CO₂-gas (1 % CO₂).

Voor het synthetisch injectiewater is uitgegaan van het van nature voorkomende grondwater waaraan 150 mg/l nitraat is toegevoegd (voor de samenstelling zie bijlage 1, tabel 1.1). In tweede instantie (vanaf 7/1/98) zijn er ook vitamines en sporenmineralen toegevoegd (voor de samenstelling zie bijlage 1, tabel 1.2). Het injectiewater is hiervoor eerst wel steriel gemaakt om bacteriegroei en verandering in de watersamenstelling te voorkomen. Het injectiewater is hiervoor door een 0,2 µm filter geleid en zijn de toevoerleidingen uitgekookt.

A2.2 Fluidized-bed experimenten

Voordat met de experimenten is gestart is de kolom, waarin het fluidized-bed wordt gecreëerd, getest op anaërobiteit met behulp van de redoxindicator resarzine. Tijdens de test is de redoxindicator niet van kleur veranderd. Uit deze test is gebleken dat de opstelling goed anaëroob is te houden.

Het principe van de fluidized-bed experimenten berust op het rondpompen van een oplossing die het sediment in suspensie houdt (zie fig. A1). Het fluidized-bed is gecreëerd door middel van een slangenpomp (Watson & Marlow, 504S); deze pomp heeft als recirculatiepomp gediend. Daarnaast is een mengoplossing geïnjecteerd (influent). De mengoplossing bestaat uit een mengsel van 'grondwater' en een geconcentreerde BEX-oplossing. Om het grondwater anaëroob te hou-

den is het doorborreld met N_2/CO_2 -gas (1 % CO_2). Het gas is eerst gehydrateerd; dit is gebeurd door het gas door twee gaswasflessen te leiden die gevuld zijn met water. Het debiet waarmee de mengoplossing is geïnjecteerd (influent) is gelijk aan het debiet van de oplossing die de reactor heeft verlaten (effluent). Voor de toevoeging van het grondwater is in eerste instantie gebruik gemaakt van de p-50 hoload pomp, later is gedeeltelijk overgestapt op de Masterflex slangenpomp. Het debiet van de pompen was ongeveer 0,5 ml/min. Om het debiet van de pompen en de samenstelling van het injectiewater te checken, is tussen de pomp en de kolom een druppelaar en een aftapkraantje geplaatst.

Fig. A1. Opstelling van een fluidized-bed experiment.

De kolommen zijn eerst gevuld met de grondwateroplossing, waarna vervolgens ± 50 g sediment is toegevoegd. De experimenten hebben plaatsgevonden bij een temperatuur van 12 °C. Daartoe is de voorraadfles met 'grondwater' en de kolom gekoeld met behulp van koelsslangen. De koelsslangen zijn aangesloten op een koeler.

Het injectiewater is gemengd met een geconcentreerde BEX-oplossing. De BEX-oplossing is gemaakt door TNO-MEP en de gemiddelde samenstelling van de BEX-oplossing voor de drie varianten is weergegeven in tabel A1.

Tabel A1. Gemiddelde samenstelling van de geconcentreerde BEX-oplossing voor de drie varianten.

component	concentratie (mg/l) variant 1	concentratie (mg/l) variant 2	concentratie (mg/l) variant 3
benzeen	214	214	180
ethylbenzeen	43	36	30
m-xyleen	24	9,5	14
p-xyleen	28	9,0	12
o-xyleen	20	22	12
bromide	-	-	40

De BEX-oplossing is met een glazen 50 ml Hamilton spuit uit het voorraadflesje genomen. De oplossing is met een debiet van 0,7 ml/uur in de kolom geïnjecteerd met behulp van een spuitpomp. Aan de BEX-oplossing is voor de laatste serie experimenten bromide (40 mg/l) als conservatieve tracer toegevoegd. Na de verdunning met het injectiewater heeft het influent BEX-concentraties die gelijk zijn aan de bronzone van de bestudeerde locaties.

Boven de glazen kolom is een filterhouder geplaatst, waarin een glasfiberfilter van 1 µm zit. Tweemaal per week is het filter vervangen; het kan niet worden voorkomen dat een deel van de fijne fractie hierop achterblijft. Op het hoogste punt van de kolom is een ontgassingsvatje gedemonteerd; aan de onderzijde van het vatje zit een aansluiting voor de microzuurstofelektrode (YSI/instech micro O₂-elektrode). De microzuurstofelektrode is aangesloten op een YSI biologische zuurstofmonitor (5300, digit).

Het afvalwater is de zuurkast ingeleid en gaat vervolgens via een fles, die gevuld is met actief kool, het afvalvat in. Het gepercoleerde volume is genoteerd. Het influent en effluent zijn twee keer per week bemonsterd. Bij de monsternamen van de outlet is er een 50 ml Hamilton spuit op de kolom gemonteerd, opdat er anaëroob kan worden bemonsterd. De in- en outlet zijn op anionen (Cl, Br, F, PO₄, NO₃ en SO₄) en kationen (Na, K, Mg, Fe, Mn en Ca) geanalyseerd. De outlet van de kolom is ook op BEX geanalyseerd en de oplossing in de injectiespuit is eveneens op BEX geanalyseerd. De anionen zijn gemeten met de Dionex DX-120 Ion Chromatograaf (IC). De kationen zijn bepaald met behulp van massaspectrometrie met inductief gekoppeld plasma (ICP-MS) en BEX is met een gaschromatograaf (GC) gemeten. De pH is met een Ross combinatie-elektrode gemeten en de alkaliniteit (HCO₃) met behulp van een H₂SO₄-titratie.

Drie experimentele varianten zijn uitgevoerd met zowel sediment van Slochteren (NOBIS 3 en 4) als met sediment van Schoonebeek (SCH1 en SCH2). Bij de experimenten is telkens gewerkt met een oplossing die benzeen, ethylbenzeen en o-, m- en p-xyleen bevat. Tolueen is achterwege gelaten, omdat ervan wordt uitgegaan dat tolueen niet de probleemstof is voor in situ biorestauratie.

Variant 1 is de *natural attenuation variant*. Het is een blanco experiment; er is grondwater van de locatie toegevoegd zonder toevoeging van elektronenacceptoren en de BEX-oplossing is geïnjecteerd. Het experiment is uitgevoerd in twee kolommen; 1 kolom is gevuld met sediment afkomstig uit Schoonebeek (SCH2) en 1 kolom is gevuld met sediment afkomstig uit Slochteren (NOBIS 3). De doorlooptijd van deze twee experimenten is één maand geweest.

Variant 2 is de *suboxische nitraatvariant*. In totaal zijn er drie kolommen opgesteld: SCH1, SCH2 en Slochteren (NOBIS 3). De experimenten zijn uitgevoerd met synthetisch grondwater. De doorlooptijd van Slochteren is ook één maand geweest. De twee kolommen met sediment van Schoonebeek zijn noodgedwongen voortijdig afgebroken door materiaalpech.

Variante 3 is de *microaërobe variant*. Voor deze variant is gebruik gemaakt van twee kolommen: SCH1 en NOBIS 4. Er is natuurlijk grondwater gebruikt dat eerst is ontijzerd. Per kolom zijn twee grondwateren geïnjecteerd. Het ene grondwater is in evenwicht met de lucht en het andere is anoxisch gehouden door het te doorborrelen met een N₂/CO₂-gasmengsel. De verhouding belucht:ontlucht grondwater is 1:4. Dit leidt tot een injectiewater met ongeveer 2 mg/l O₂. Voor de toevoeging van het beluchte grondwater is een microslangenpomp gebruikt. De doorlooptijd voor het sediment van Slochteren heeft anderhalve maand bedragen en voor Schoonebeek twee maanden.

A2.3 Micro-oxymax experimenten

Het micro-oxymax experiment voor de locatie Slochteren is uitgevoerd met het NOBIS 4 monster. Dit is zowel onbehandeld als ontkalkt ingezet. Het ontkalkte monster is gebruikt om uitsluiting te geven of er tijdens het experiment CO₂-productie plaatsvindt door het oplossen van kalk, waardoor de resultaten van het experiment verkeerd kunnen worden geïnterpreteerd. Het monster is ontkalkt met een 1 M HCl-oplossing. Voor de locatie Schoonebeek is gebruik gemaakt van het SCH1 (503-02) en SCH2 (506-01) monster. Beide zijn alleen onbehandeld ingezet.

Van het monster is ongeveer 15 gram afgewogen in een reactievaatje. Het reactievaatje is vervolgens met kraanwater aangevuld tot ongeveer 50 ml. Dit dient ervoor om een beter contact tussen het zuurstof en de gereduceerde verbindingen in het monster te verkrijgen. Het reactievaatje is afgesloten en aangesloten op de oxymax. Na afloop van de meting met de oxymax is de indamprest bepaald. Hiervoor is de grond uit het reactievaatje bij 110 °C gedroogd tot een constant gewicht is bereikt.

Het reactievaatje is opgenomen in een gesloten circuit samen met een zuurstofmonitor, een kooldioxidemonitor en een kanaalwisselaar. Het zuurstof- en kooldioxidegehalte wordt gemeten door de lucht van de headspace van het reactievaatje door beide monitoren te pompen. Op vooraf in te stellen vaste tijden wisselt de kanaalwisselaar van reactievaatje en start een nieuwe meting. Nadat alle monsters zijn doorgemeten start de cyclus opnieuw, waarbij dus de gehele headspace van het reactievaatje is ververs. Het verschil tussen twee opeenvolgende metingen is het zuurstofverbruik en de kooldioxideproductie als gevolg van de beluchting van het monster.

De experimenten zijn in duplo uitgevoerd. Naast de reactievaten met monster en kraanwater zijn er tevens twee reactievaten op de oxymax aangesloten met alleen kraanwater. Deze dienen als blanco bepaling voor het zuurstofverbruik en de kooldioxideproductie. De sedimentmonsters zijn hiervoor na afloop van het experiment gecorrigeerd.

Na afloop van het experiment is de waterfase geanalyseerd op hoofdelementen (Na, Mg, K, Ca, Mn en Fe), anionen (Cl, F, NO₃, PO₄, en SO₄), pH en alkaliniteit (HCO₃ + CO₃-concentratie). Deze gegevens moeten extra inzicht verschaffen in de (oxidatie)processen die tijdens het experiment hebben plaatsgevonden.

A2.4 Berekeningen van verdunning, nulde- en eerste-orde afbraakconstante

Ten behoeve van de uitwerking van de gegevens moeten eerst verschillende berekeningen worden uitgevoerd. Het gaat hierbij om twee aspecten, namelijk de directe vergelijking van de effluentconcentraties met die van het influent en de verandering in concentratie als functie van de verblijftijd. De verblijftijd in de kolom is gelijk aan het volume van de kolom gedeeld door het injectiedebiet. De kolom is 100 cm lang en heeft een diameter van 2,5 cm. Hieruit kan worden berekend dat bij een debiet van 0,4 ml/min. de kolom na 20,5 uur volledig is ververs en bij een debiet van 0,5 ml/min. kost dat 16,4 uur.

Bromide is als conservatieve tracer aan de benzeenoplossing toegevoegd. Uit de bromideconcentratie van het effluent en de spuitoplossing kan de verdunning voor benzeen worden berekend. Het uitgangspunt is de verdunning die optreedt bij menging van twee watertypen:

$$F = \frac{Q_{\text{effl}}}{Q_{\text{sp}}} \quad (\text{A1})$$

met:

$$Q_{\text{gw}} + Q_{\text{sp}} = Q_{\text{effl}} \quad (\text{A2})$$

waarin:

F is de verdunningsfactor;
 Q_{gw} is het debiet van het grondwater;
 Q_{sp} is het debiet van de spuitpomp;
 Q_{effl} is het debiet van het effluent.

Bij menging van twee watertypen geldt het principe van massabehoud:

$$C_{\text{gw}} \cdot Q_{\text{gw}} + C_{\text{sp}} \cdot Q_{\text{sp}} = C_{\text{effl}} \cdot Q_{\text{effl}} \quad (\text{A3})$$

waarin:

C_{sp} is de concentratie in de oplossing in de injectiespuit;
 C_{gw} is de concentratie in de grondwateroplossing;
 C_{effl} is de concentratie in het effluent.

Eliminatie van Q_{sp} door substitutie van vergelijking (A2) geeft:

$$C_{\text{gw}} \cdot Q_{\text{gw}} + C_{\text{sp}} (Q_{\text{effl}} - Q_{\text{gw}}) = C_{\text{effl}} \cdot Q_{\text{effl}} \quad (\text{A4})$$

Scheiding van de variabelen op Q geeft:

$$C_{\text{gw}} \cdot Q_{\text{gw}} - C_{\text{sp}} \cdot Q_{\text{gw}} = C_{\text{effl}} \cdot Q_{\text{effl}} - C_{\text{sp}} \cdot Q_{\text{effl}} \quad (\text{A5})$$

Dit kan worden herschreven tot:

$$Q_{\text{gw}} = \frac{Q_{\text{effl}} (C_{\text{effl}} - C_{\text{sp}})}{C_{\text{gw}} - C_{\text{sp}}} \quad (\text{A6})$$

Evenzo kan het debiet van de spuitpomp worden afgeleid uit de concentraties en het debiet van het effluent na de eliminatie van Q_{gw} :

$$C_{\text{gw}} (Q_{\text{effl}} - Q_{\text{sp}}) + C_{\text{sp}} \cdot Q_{\text{sp}} = C_{\text{effl}} \cdot Q_{\text{effl}} \quad (\text{A7})$$

Dit kan worden omgewerkt tot:

$$Q_{\text{sp}} = \frac{Q_{\text{effl}} (C_{\text{effl}} - C_{\text{gw}})}{C_{\text{sp}} - C_{\text{gw}}} \quad (\text{A8})$$

Het verschil tussen de effluentconcentratie en de influentconcentratie, gecorrigeerd voor de verdunning, kan worden toegeschreven aan biogeochemische of andere chemische processen. In het geval van BEX is het interessant om de afbraaksnelheid te berekenen. Voor de fluidized-bed experimenten zijn slechts twee punten bekend: de influentconcentratie en de effluentconcentra-

tie. Het is dus triviaal welke mathematische vergelijking wordt gekozen om de afbraaksnelheid te bepalen. In deze studie is gekozen om zowel de eerste-orde afbraakconstante als de nulde-orde afbraakconstante te bepalen.

Voor de nulde-orde afbraak geldt de volgende differentiaalvergelijking:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\mu^0 \quad (\text{A9})$$

In het geval van twee punten kan dit worden gediscretiseerd tot:

$$C_{in} - C_{effl} = \Delta C \quad (\text{A10})$$

$$\bar{t} = \Delta t = \frac{V_{kolom}}{Q_{effl}} \quad (\text{A11})$$

waarin:

μ^0 is de nulde-orde afbraakconstante in mg//uur;
 t is de tijd in uren;
 C_{in} is de influentconcentratie in mg/l;
 C_{effl} is de effluentconcentratie in mg/l.

Substitutie van deze twee vergelijkingen in de eerste geeft:

$$\mu^0 = \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (\text{A12})$$

De differentiaalvergelijking voor de eerste-orde afbraak is:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\mu^1 \cdot C \quad \text{eerste-orde afbraak} \quad (\text{A13})$$

waarin:

μ^1 is de eerste-orde afbraakconstante in 1/uur.

Integreren van deze vergelijking met $C = C_{in}$ voor $t = 0$, geeft:

$$C_{effl} = C_{in} \cdot e^{-\mu^1 \cdot \Delta t} \quad (\text{A14})$$

Herschrijven van deze vergelijking geeft:

$$\ln\left(\frac{C_{effl}}{C_{in}}\right) = -\mu^1 \cdot \Delta t \quad (\text{A15})$$

Dit kan vervolgens weer worden herschreven tot:

$$\mu^1 = \frac{-\ln\left(\frac{C_{effl}}{C_{in}}\right)}{\Delta t} \quad (\text{A16})$$

HOOFDSTUK A3

RESULTATEN

De resultaten worden per locatie gepresenteerd. Allereerst worden de resultaten van de locatie Slochteren behandeld en vervolgens worden de resultaten van de locatie Schoonebeek 107 besproken. Alvorens de locatiespecifieke resultaten te behandelen, worden eerst enkele algemene resultaten gepresenteerd.

Voor alle experimenten geldt dat de zuurstofconcentratie van het effluent gelijk of nabij 0,0 % is. Dit bevestigt in de eerste plaats dat het experimentele systeem goed luchtdicht is. Het betekent voor de microaërobe variant in de tweede plaats dat alle opgeloste zuurstof is geconsumeerd.

De concentraties BEX uit de voorraadflesjes zijn niet geheel identiek aan de concentraties BEX die zijn gevonden in de injectiespuit. Het verlies varieert in het algemeen van 10 tot 20 %. Dit verlies moet tijdens de opslag en de verplaatsing van de geconcentreerde BEX-oplossing hebben plaatsgevonden. De influentconcentraties en de effluentconcentraties zijn namelijk bij sommige experimentele varianten in overeenstemming. Systematische fouten na de bemonstering en bij de analyse kunnen dus niet de oorzaak zijn.

A3.1 Locatie Slochteren

A3.1.1 Fluidized-bed experimenten

Er zijn drie fluidized-bed experimenten uitgevoerd met sedimentmonsters van de locatie Slochteren. De samenstelling van het injectiewater is weergegeven in tabel A2. De experimenten zijn uitgevoerd met sediment van boring NOBIS 4, waarvan de karakteristieken zijn vermeld in tabel A3. In dit monster is geen kalk aanwezig.

Tabel A2. Samenstelling (in mg/l) van het injectiewater voor de fluidized-bed experimenten met NOBIS 4.

component	variant 1 NA	variant 2 suboxisch		variant 3 microaëroob
		zonder nutriënten	met nutriënten	
pH	6,3	7,5	7,4	7,4
Na	76	150	150	100 - 600
K	5,0	0,5	0,5	3,5
Ca	41	23	40	54
Mg	5,5	0,8	2,0	14
Fe	43	< detectielimiet	< detectielimiet	1,3
Mn	1,3	0,003	0,02	2,0
Cl	140	47	56	200 - 600
HCO ₃	-	110	200	160
SO ₄	118	8,0	16	0,6
NO ₃	0,00	165	120	0,02

Tabel A3. Percentielwaarden van de korrelgrootteverdeling van het sediment van de locatie Slochteren tezamen met percentages organisch koolstof en zwavel totaal.

sediment	% < 50 µm	d50 (zand) µm	d60/d10 µm	% C organisch	% S totaal
NOBIS 4	2,52	325	2,30	0,797	0,425

Fig. A2. Concentratieverloop van BEX van het effluent en influent (gecorrigeerd voor de verdunning), uitgezet in de tijd voor variant 1 van Slochteren.

Variant 1: Natural attenuation

In figuur A2 zijn de influent- en effluentconcentraties in de tijd voor BEX weergegeven. Benzeen is meestal enkele milligrammen per liter, met uitzondering van de waarneming op dag 15. De benzeenconcentratie is dan bijna gelijk aan nul. Dit is vermoedelijk te wijten aan een storing of procedurefout. De concentraties van de andere BEX-componenten op dat moment zijn wel reëel. Bij de experimenten van variant 1 doet zich het probleem voor dat de pomp voor het injectiewater niet constant loopt. De verdunning van de BEX-oplossing met injectiewater varieert daardoor in de tijd. Het is niet mogelijk om de verdunningsfactor nauwkeurig uit te rekenen. De theoretische verdunningsfactor is 38,5 (1 gedeeld door 0,02597). De BEX-concentraties van het effluent zullen gemiddeld als volgt moeten zijn als er alleen verdunning en geen afbraak optreedt: 5,56 mg benzeen/l, 1,12 mg ethylbenzeen/l, 0,611 mg m-xyleen/l, 0,719 mg p-xyleen/l en 0,517 mg o-xyleen/l. Uit figuur A2 komt duidelijk naar voren dat de benzeenconcentratie ongeveer gelijk is aan de theoretische waarde, maar dat die van ethylbenzeen en de xylenen veelal lager is. Dit suggereert dat voor de natural attenuation variant er wel afbraak van ethylbenzeen en de xylenen optreedt, maar niet van benzeen. Dit is grotendeels in overeenstemming met de veldkarakterisatie.

Als gevolg van de preferente afbraak zal de samenstelling van het BEX-mengsel veranderen tijdens het experiment. In tabel A4 is daarom voor het influent en effluent berekend in welke verhoudingen de individuele BEX-componenten voorkomen. Het blijkt dan dat gedurende het experiment het BEX-mengsel steeds rijker wordt aan benzeen. Ethylbenzeen wordt verhoudingsgewijs het snelst afgebroken: in het influent is het percentage ethylbenzeen circa 10 %, terwijl in het effluent nog slechts 1 % van de som BEX bestaat uit ethylbenzeen. Verder blijkt uit tabel A4 dat na ethylbenzeen m-xyleen en p-xyleen verhoudingsgewijs het snelst worden afgebroken en o-xyleen verhoudingsgewijs weer sneller dan benzeen.

Tabel A4. Percentages van individuele BEX-componenten ten opzichte van totaal BEX in het influent en effluent.

duur van het experiment (d)	influent					effluent				
	benzeen	ethylbenzeen	m-xyleen	p-xyleen	o-xyleen	benzeen	ethylbenzeen	m-xyleen	p-xyleen	o-xyleen
1	72	10,6	5,8	6,8	4,9	92	0,1	2,2	2,6	3,1
9	78	10,1	4,2	4,5	3,4	96	0,9	0,7	0,8	1,1
19	74	11,1	4,9	5,3	5,1	85	0,4	3,4	5,5	5,6
30	82	8,6	2,9	3,2	3,2	97	0,0	0,0	0,0	2,7

In figuur A3 zijn de elutiecurven gepresenteerd van de pH, HCO₃ en de kationen. De meeste waarden zijn constant in de tijd. IJzer vertoont schommelingen tussen de 50 en 90 mg/l; mangaan vertoont minder schommelingen (tussen 1,05 en 1,31 mg/l). De redoxgevoelige metalen blijven dus in oplossing; dit geeft aan dat de opstelling goed anaëroob is gebleven. De pH van het effluent is in het algemeen iets lager dan die van het influent. Het verschil is maximaal één tot een halve eenheid. Bij dit experiment is het grondwater anaëroob gehouden door het grondwater te doorborrelen met N₂/CO₂. Het CO₂-gas is via een gasfles aan het grondwater toegevoegd. Fluctuaties van onder andere de pH en de alkaliniteit zijn te wijten aan onstabiele CO₂-toevoer. In de volgende varianten is overgegaan op een van te voren bereid menggas (N₂ + 1 % CO₂).

Bij volledige afbraak van ethylbenzeen of de xylenen (C₈H₁₀ als chemische samenstelling voor al deze vier verbindingen) naar carbonaat moet de opgeloste hoeveelheid carbonaat als HCO₃ met 4,6 mg/l toenemen als 1,0 mg C₈H₁₀/l wordt afgebroken. Voor de onderhavige situatie geldt dat enkele mg/l ethylbenzeen of xylenen verdwijnen.

Fig. A3. Samenstelling van het grondwater als functie van de tijd voor variant 1 van Slochteren.

Variant 2: Suboxische nitraatvariant

In figuur A4 zijn grafieken te zien waarbij de gemeten concentraties van het effluent worden vergeleken met de inlet gecorrigeerd voor de verdunning. Na 4200 ml doorloopvolume wordt bij een inletmonster een verhoogde BEX-concentratie gemeten. Deze piek is toe te schrijven aan het lage debiet waarmee op dat moment het artificiële grondwater is geïnjecteerd: het lage debiet veroorzaakt een tijdelijk geringere verdunning van BEX, wat een piek tot gevolg heeft. Wanneer er alleen verdunning optreedt zonder biogeochemische processen, moeten de lijnen synchroon lopen.

Voor benzeen wordt een geringe afbraak gevonden; tweemaal is de effluentconcentratie van benzeen kleiner dan 0,0025 mg/l. Tussen de 4,5 en 7,2 liter doorloopvolume is het effluent beduidend lager dan het influent; de afnames die in dit gebied voor benzeen worden gevonden zijn achtereenvolgend: 27 mg/l, 2,2 mg/l en 3,6 mg/l. Ethylbenzeen en de xylenen in het effluent nemen vanaf 7200 ml doorstroomvolume volledig af tot minder dan 0,0025 mg/l. Vanaf 7200 ml zijn er nutriënten in de vorm van vitaminen en sporenmineralen aan het synthetische grondwater toegevoegd om de werking van de bacteriën te stimuleren; deze nutriënten zitten ook in natuurlijk grondwater. Blijkbaar speelt de aanwezigheid van nutriënten dus ook een rol bij de snelheid van de afbraak van ethylbenzeen en de xylenen. In het traject voor het toevoegen van de nutriënten zijn ethylbenzeen en de xylenen ook lager dan de influentconcentraties, maar wel boven de detectielimiet. De analyses leiden dus tot de conclusie dat ethylbenzeen, de xylenen en in mindere mate benzeen worden afgebroken.

Op basis van het verschil tussen de voor de verdunning gecorrigeerde injectieconcentratie en de effluentconcentratie, kan een nulde- of eerste-orde degradatieconstante worden berekend (zie A2.4). Als de effluentconcentratie kleiner is dan de detectielimiet is de effluentconcentratie gelijk gesteld aan de detectielimiet en de reactietijd gelijk aan het volume van de kolom gedeeld door het debiet. De berekende waarden zijn voor ethylbenzeen en de xylenen gegeven in tabel A5. Er is gekozen voor een monsterpunt vóór de toevoeging van de sporenmineralen en vitaminen op 2600 ml en voor monsterpunten ná de toevoeging van de nutriënten (> 9000 ml). In tabel A6 zijn de degradatieconstanten weergegeven van benzeen voor meerdere doorstroomvolumina.

Tabel A5. Grootte van de degradatieconstante voor de afbraak van ethylbenzeen en de xylenen bij de suboxische nitraatvariant voor Slochteren.

stof	nulde-orde (mg/l/d)		eerste-orde (1/d)	
	2600 ml	> 9000 ml	2600 ml	> 9000 ml
gepercoleerd volume				
ethylbenzeen	0,78	1,06	1,14	7,82
m-xyleen	0,31	0,23	0,65	5,74
p-xyleen	0,33	0,45	0,67	6,67
o-xyleen	0,68	1,08	0,80	7,84

Voor laboratoriumsituaties zijn alleen literatuurwaarden van benzeen en ethylbenzeen voor de afbraak van de eerste-orde bekend, respectievelijk 0,001 - 9,5 1/d en 3,5 1/d [CUR/NOBIS, 1996]. De berekende waarde voor ethylbenzeen bij een gepercoleerd volume van 2600 ml is lager dan de waarde voor ethylbenzeen die gevonden is in de literatuur. Bij meer dan 9000 ml gepercoleerd volume wordt de literatuurwaarde ruim 2 maal overschreden. Voor m- en p-xyleen worden min of meer dezelfde degradatieconstanten gevonden, terwijl voor o-xyleen duidelijk hogere waarden worden berekend. In deze variant breekt o-xyleen sneller af dan m- en p-xyleen. Na 9000 ml worden er hogere degradatieconstanten gevonden; deze verhoging valt toe te schrijven aan de additie van de vitaminen en mineralen.

Fig. A4. Concentratieverloop van BEX van het effluent en influent (gecorrigeerd voor de verdunning), uitgezet tegen het gepercoleerde volume voor variant 2 van Slochteren.

Tabel A6. Grootte van de degradatieconstante van benzeen.

gepercoleerd volume (ml)	nulde-orde (mg/l/d)	eerste-orde (1/d)
620	5,612	9,450
2620	0,480	0,112
4080	0,632	0,139
4375	5,990	0,429
4900	2,350	0,444
7200	2,991	0,543
9770	0,475	0,116
11510	1,581	0,389
13010	0,942	0,227

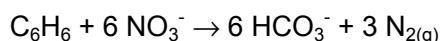
Voor benzeen worden er eerste-orde degradatieconstanten berekend die, met uitzondering van één meetpunt, binnen de range van de literatuurwaarden liggen, 0,001 - 9,5 1/d. Bij 620 ml doorloopvolume wordt er een verhoogde degradatieconstante berekend; hier is de effluentconcentratie kleiner dan de detectielimiet. De gemiddelde eerste-orde degradatieconstante voor benzeen is 0,3 1/d. Voor de nulde-orde is de gemiddelde degradatieconstante 1,93 mg/l/d. Voor de berekening van het gemiddelde is het eerste meetpunt niet meegenomen. Uit tabel A6 blijkt dat toevoegingen van vitaminen en mineralen geen invloed hebben op de benzeenafbraak.

In figuur A5 wordt aangegeven dat de influent- en effluentconcentraties van Cl, Ca, Mg, Mn en Na nagenoeg identiek zijn. In het geval van Cl betekent dit dat de verdunning van het injectiewater correct is berekend; voor de andere componenten geldt dat er geen chemische processen optreden die tot merkbare veranderingen aanleiding geven. IJzer wordt niet in figuur A5 vermeld, daar de gemeten waarden voor Fe onder de detectielimiet liggen. Voor sommige parameters is een verandering waar te nemen na 7200 ml die samenhangt met de andere, nutriëthoudende oplossing die toen is ingezet.

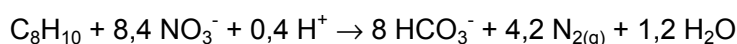
Voor SO₄ geldt dat de effluentconcentratie tot 7200 ml groter is dan die van het influent. Daarnaast geldt voor het hele experiment dat de concentratie NO₃ in het effluent overwegend lager is dan in het influent. Het is opmerkelijk dat de influentpiek van BEX op 4000 ml correspondeert met een effluentpiek van SO₄ en een effluentdal van NO₃. De pH van het effluent is in het begin lager dan die van het influent en later hoger. De alkaliniteit (ofwel bicarbonaatconcentratie) blijft ongeveer constant. Deze waarnemingen kunnen worden verklaard op basis van oxidatie van zowel pyriet (FeS₂) als BEX.

Met nitraat als oxidator kunnen drie oxidatieprocessen nader worden beschouwd:

1. *Oxidatie van benzeen*



2. *Oxidatie van xyleen of ethylbenzeen*



3. *Complete oxidatie van pyriet*



Fig. A5. Samenstelling van het grondwater als functie van het gepercoleerde volume voor variant 2 van Slochteren.

De eerste twee reacties zullen, uitgaande van een neutrale pH, de pH iets doen stijgen en de derde reactie zal de pH iets doen dalen. De waargenomen totale afbraak van ethylbenzeen en xyleen bedraagt 2 - 2,5 mg/l en voor benzeen is dat $\pm 0,7$ mg/l, oftewel respectievelijk 19 - 23 $\mu\text{mol/l}$ en 9,5 $\mu\text{mol/l}$ (zie fig. A4). Volgens de genoemde reactiostoichiometrie zou de NO_3^- -concentratie als gevolg van de afbraak voor ethylbenzeen en de xylenen met 9,6 tot 12,1 mg/l moeten dalen en voor benzeen zou een afname van 3,5 mg/l NO_3^- worden verwacht. Voor diverse waarnemingen is deze afname van NO_3^- (13,1 - 15,6 mg/l) inderdaad terug te vinden. De HCO_3^- -concentratie zou navenant met 9,0 tot 11,3 mg/l moeten stijgen. In sommige waarnemingen is deze stijging terug te vinden, maar in andere meetpunten is sprake van een daling.

Oxidatie van pyriet door nitraat (zie reactie 3) kan een verklaring zijn voor de waargenomen toename van SO_4 in het effluent ten opzichte van het influent in de eerste helft van het experiment. Wanneer wordt uitgegaan van een toename van de SO_4 -concentratie van 4 mg/l, zou de NO_3^- -concentratie met 3,9 mg/l moeten dalen. Ook deze afname valt terug te vinden in de waarnemingen. In het tweede deel van het experiment treedt deze oxidatiereactie van pyriet blijkbaar niet meer op, of omdat de hoeveelheid pyriet op is of omdat in aanwezigheid van nutriënten de afbraak van EX preferent optreedt boven de oxidatie van pyriet. Wanneer verder wordt gesteld dat over een doorstroomvolume van 7000 ml oxidatie van pyriet heeft plaatsgevonden, is de totaal geoxideerde hoeveelheid zwavel gelijk aan 9,3 mg. Gelet op het feit dat circa 50 g sediment in de kolom is gebracht, zou dit overeenstemmen met 0,019 % S in het sediment. Dit ligt binnen het bereik van de sedimentanalyse (zie tabel A3).

Ook de waargenomen pH-verschillen tussen het influent en effluent bevestigen de bovenstaande conclusies: oxidatie van zowel pyriet als BEX in het eerste deel van het experiment leidt tot een netto pH-verlaging, oxidatie van enkel EX in het tweede deel van het experiment leidt tot een lichte stijging van de pH.

Variant 3: Microaëroob

In figuur A6 worden de gemeten BEX-concentraties in het effluent vergeleken met die in het influent. Variaties in het pompdebiet van het injectiewater zijn er de oorzaak van dat het patroon van de eerste 5 monsters nogal grillig verloopt. In tegenstelling tot de vorige varianten is in de derde variant bromide als conservatieve tracer toegevoegd aan de BEX-oplossing. Het is nu wel mogelijk om variaties in de pompdebieten op correcte wijze door te berekenen in de resultaten (zie A2.4).

Uit het verschil in influent en effluent blijkt dat afbraak bij alle BEX-componenten plaatsvindt. Gemiddeld genomen bedraagt de afbraak voor benzeen $\pm 0,8$ mg/l, voor ethylbenzeen $\pm 0,6$ mg/l, voor m-xyleen en p-xyleen $\pm 0,24$ mg/l en voor o-xyleen $\pm 0,13$ mg/l. Deze gemiddelden zijn voortgekomen uit data verkregen bij doorloopvolumes van 8 t/m 14 liter. Percentueel gezien wordt ethylbenzeen het best afgebroken, gevolgd door m-xyleen en p-xyleen, vervolgens door o-xyleen en wordt benzeen verhoudingsgewijs het minst goed afgebroken. Dit blijkt ook weer uit tabel A7 waarbij voor het influent en effluent de bijdrage van de individuele BEX-componenten aan het totaal aan BEX berekend is. Zo is het percentage benzeen in het BEX-mengsel ruimschoots hoger in het effluent dan in het influent, wat aangeeft dat de afbraak van benzeen verhoudingsgewijs langzamer verloopt dan de afbraak van de overige BEX-componenten. Opgemerkt moet echter worden dat tabel A7 niets zegt over de absolute afbraaksnelheden, die voor benzeen toch relatief hoog blijken te zijn (zie voor de afbraaksnelheden tabel A8).

Fig. A6. Concentratieverloop van BEX van het effluent en influent (gecorrigeerd voor de verdunning), uitgezet tegen het gepercoleerde volume voor variant 3 van Slochteren.

Tabel A7. Percentages van individuele BEX-componenten ten opzichte van totaal BEX in het influent en effluent.

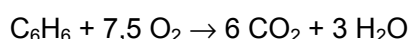
volume (L)	influent					effluent				
	benzeen	ethylbenzeen	m-xyleen	p-xyleen	o-xyleen	benzeen	ethylbenzeen	m-xyleen	p-xyleen	o-xyleen
7,9	78	9,4	4,4	4,1	3,6	84	5,5	3,7	3,3	3,2
9,3	77	8,2	4,7	6,2	4,3	93	2,5	0,8	0,3	3,6
11,1	77	8,6	4,3	5,8	4,3	94	0,7	1,0	1,0	3,7
12,2	80	8,9	3,6	3,9	3,7	88	3,5	2,5	2,8	3,1
14,1	75	11,4	4,0	4,4	4,7	87	3,7	2,1	3,7	3,6

Uit een vergelijking van deze resultaten (zie tabel A7) met die van variant 1 (zie tabel A4) blijkt dat de som BEX in het effluent van variant 3 over het algemeen minder sterk verrijkt is aan benzeen dan in variant 1. Dit betekent dat door de aanwezigheid van een spootje zuurstof benzeen verhoudingsgewijs sneller wordt afgebroken. Deze verhoudingsgewijs snellere afbraak van benzeen blijkt echter ten koste te gaan van de afbraak van ethylbenzeen.

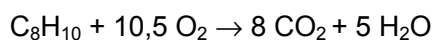
De samenstelling van het grondwater als functie van het gepercoleerde volume is weergegeven in figuur A7. Tijdens de start van het experiment worden verhoogde concentraties aan HCO_3 en Cl gemeten, respectievelijk 400 en 600 mg/l. Deze verhogingen zijn veroorzaakt door de toevoeging van NaOH aan de eerste 10 liter grondwater, wat nodig was om de oxidatiereactie van het aanwezige ijzer te versnellen. Om het grondwater vervolgens weer te neutraliseren is HCl gebruikt. Na 10 liter doorstroomvolume is de samenstelling van het effluent grotendeels gelijk aan die van het influent. Alleen zijn de ijzerconcentraties in het effluent in het algemeen lager (0,85 - 0,25 mg/l) dan die in het influent.

Uit de stoichiometrie van de afbraakreacties kan worden afgeleid of er naast zuurstof ook andere oxidatoren actief zijn geweest. Uit de onderstaande afbraakreacties blijkt dat voor de volledige afbraak van 1 mol benzeen 7,5 mol zuurstof nodig is en voor de volledige afbraak van 1 mol ethylbenzeen of xyleen 10,5 mol zuurstof:

Oxidatie van benzeen door O_2



Oxidatie van ethylbenzeen/xyleen door O_2



Met de 2 mg/l zuurstof, die tijdens het experiment aanwezig was, kan dus in totaal 0,65 mg benzeen of 0,63 mg ethylbenzeen of 0,63 mg xyleen volledig tot CO_2 en water worden afgebroken.

Bij vergelijking met de experimenteel waargenomen afbraak ($\pm 0,8$ mg/l benzeen en $\pm 1,2$ mg/l ethylbenzeen/xylenen) blijkt dat de waargenomen afbraak ruim een factor 3 groter is dan de afbraak die is voorspeld op basis van volledige oxidatie door de aanwezige zuurstof. Hiervoor bestaan drie mogelijke verklaringen:

1. Lekkage van zuurstof tijdens het experiment.
2. Naast zuurstof zijn er andere oxidatoren actief geweest (b.v. SO_4 of Fe(III)).
3. De afbraakreacties zijn niet volledig geweest, dat wil zeggen er kunnen zich tussenproducten hebben gevormd die niet verder zijn afgebroken tot CO_2 en water.

Fig. A7. Samenstelling van het grondwater als functie van het gepercoleerde volume voor variant 3 van Slochteren.

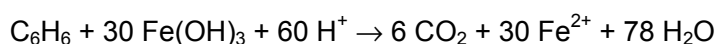
Ad 1.

Voordat met de experimenten is gestart, is de kolom waarin het fluidized-bed wordt gecreëerd, getest op anaërobiteit met behulp van de redoxindicator resarzine. Uit deze test is gebleken dat de opstelling goed anaëroob is te houden. Wel is het mogelijk dat er tijdens het experiment kortdurende lekkages van zuurstof zijn geweest, bijvoorbeeld door tijdelijk niet goed functionerende pompen. Hoewel de exacte hoeveelheid zuurstof die via lekkage het systeem is binnengedrongen onbekend is, is het niet waarschijnlijk dat dit voldoende is om de relatief hoge afbraak van BEX te verklaren.

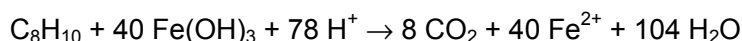
Ad 2.

Andere oxidatoren, die naast zuurstof actief kunnen zijn geweest, zijn Fe(OH)₃ en/of SO₄ (NO₃ was niet aanwezig). Uit figuur A7 blijkt dat het optreden van SO₄-reductie niet waarschijnlijk is, aangezien in het effluent over het algemeen hogere SO₄-concentraties zijn gemeten dan in het influent, wat juist duidt op oxidatie van pyriet. De reductieve oplossing van Fe(OH)₃ kan mogelijk wel een rol hebben gespeeld, omdat bij dit proces protonen worden geconsumeerd (zie de reactievergelijking hieronder) en de pH van het effluent soms inderdaad hoger blijkt te zijn dan de pH van het influent (zie fig. A7). Bij volledige afbraak van BEX kan per 1,0 mg Fe(OH)₃ 0,024 mg benzeen of 0,025 mg ethylbenzeen of 0,025 mg xyleen volledig worden afgebroken volgens:

Benzeen



Ethylbenzeen/xyleen



Op basis van selectieve extracties met hydroxylamine en oxalaat is de hoeveelheid Fe(OH)₃ in het sediment van Slochter geschat als zijnde 430 - 1600 mg/kg [CUR/NOBIS, 1997]. De fluidized-bed kolommen bevatten circa 50 gram sediment. In totaal zou door de reductieve oplossing van het aanwezige Fe(OH)₃ dus 0,5 - 1,9 mg benzeen, ethylbenzeen of xyleen kunnen worden afgebroken. Aangezien het sediment tijdens het fluidized-bed experiment doorspoeld is met ruim 18 liter BEX-houdend water, komt de gemiddelde afbraakcapaciteit neer op slechts 0,03 - 0,10 mg BEX per liter. De bijdrage van de reductieve oplossing van Fe(OH)₃ aan de afbraak van BEX is dus beperkt geweest.

Ad 3.

Aangezien de afbraak een factor 3 groter is dan voorspeld is op basis van de aanwezige zuurstof, kan worden gesuggereerd dat de afbraakreacties niet volledig zijn geweest en dat zich tussenproducten hebben gevormd die niet verder zijn afgebroken tot CO₂ en water. Waarschijnlijk is de verblijftijd van BEX in de kolom (ca. 16,4 uur) te kort geweest om tot volledige afbraak te komen. Uit de huidige gegevens/analyses is niet af te leiden welke tussenproducten dit zijn geweest.

Voor doorstroomvolumes tussen de 8,0 en 14,0 liter (ongeveer halverwege het experiment) zijn gemiddelde afbraaksnelheden berekend en deze zijn in tabel A8 vergeleken met de literatuurwaarden.

Tabel A8. Vergelijking van de gemiddelde afbraak (data na doorstroomvolumes van 8,0 - 14,0 liter) met literatuurwaarden voor afbraaksnelheden onder laboratorium- en veldsituaties [CUR/NOBIS, 1996].

component	gemiddelde afbraaksnelheid van BEX in sediment van Slochteren		literatuurwaarden voor de afbraaksnelheid van BEX	
	fluidized-bed nulde-orde (mg/l/d)	fluidized-bed eerste-orde (1/d)	laboratoriumsituaties eerste-orde (1/d)	veldsituaties eerste-orde (1/d)
benzeen	0,92	0,19	0,001 - 9,5	0,0001 - 0,2
ethylbenzeen	0,78	2,07	3,5	0,0001 - 0,08
m-xyleen	0,29	1,57		0,001 - 0,1
p-xyleen	0,36	1,84		0,001 - 0,08
o-xyleen	0,17	0,62		0,001 - 0,21

De berekende afbraaksnelheden voor benzeen en ethylbenzeen in het sediment van Slochteren komen goed overeen met de gepubliceerde afbraaksnelheden voor laboratoriumcondities. Afbraaksnelheden voor de xylenen bepaald onder laboratoriumcondities zijn ons niet bekend. De gepubliceerde afbraaksnelheden voor veldcondities (variërend van sulfaatreducerend tot zelfs aëroob) blijken voor benzeen goed overeen te komen, maar voor ethylbenzeen en de xylenen een factor 3 - 25 lager te zijn dan de gemeten afbraaksnelheden. Een verklaring voor dit verschil is dat de omstandigheden onder laboratoriumcondities veel gunstiger zijn dan die in het veld. Tijdens de fluidized-bed experimenten bijvoorbeeld, vindt continu een goede menging plaats van BEX, grondwater en sediment, terwijl dit in de praktijk vrijwel nooit zo is.

A3.1.2 Micro-oxymax experimenten

Er zijn twee micro-oxymax experimenten uitgevoerd om het reactief vermogen van de ondergrond op de locatie Slochteren te bepalen. Hiervoor is gebruik gemaakt van het NOBIS 4 monster. Dit monster is zowel onbehandeld als ontkalkt in duplo in de oxymax ingezet. Het ontkalkte monster is gebruikt om uitsluitsel te geven of er tijdens het experiment CO₂-productie plaatsvindt door het oplossen van kalk, waardoor de resultaten van het experiment verkeerd kunnen worden geïnterpreteerd. In figuur A8 is het cumulatieve zuurstofverbruik en de cumulatieve kooldioxideproductie (beide in mmol per gram monster) van de onbehandelde en ontkalkte NOBIS 4 monsters uitgezet tegen de tijd.

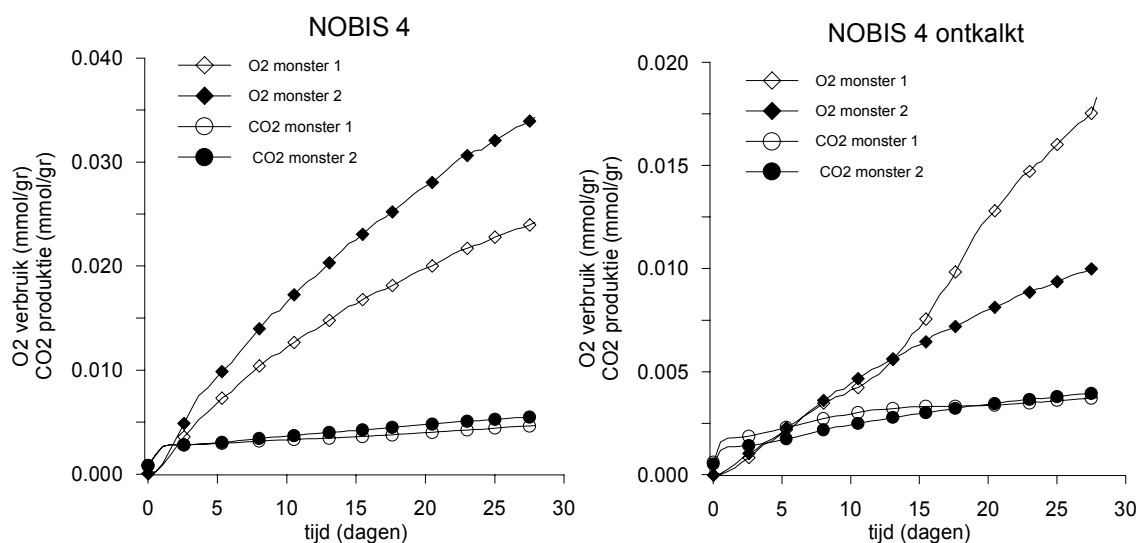


Fig. A8. Cumulatief zuurstofverbruik en kooldioxideproductie (in mmol/gram grond) van het onbehandelde en ontkalkte NOBIS 4 monster in de tijd.

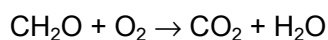
In figuur A9 is het cumulatieve zuurstofverbruik uitgezet tegen de cumulatieve kooldioxideproductie (eveneens in mmol per gram monster) en is, door middel van lineaire regressie, het verband tussen beide bepaald. In tabel A9 is een overzicht gegeven van de chemische macrosamenstelling van de oplossingen aan het eind van het experiment.

Tabel A9. Chemische macrosamenstelling (in mmol/l) van de oplossing na afloop van het experiment met de NOBIS 4 monsters.

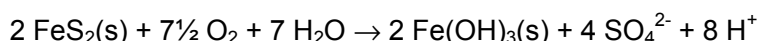
	pH	HCO ₃	Cl	NO ₃	SO ₄	Na	Mg	K	Ca	Fe totaal
NOBIS 4a	2,36	0	0,43	0,00	11,71	0,78	0,77	0,24	3,07	1,52
NOBIS 4b	2,39	0	0,47	0,00	15,53	0,84	0,85	0,18	3,23	4,62
NOBIS-kalk a	1,98	0	8,70	0,01	6,91	0,53	0,50	0,16	1,20	1,85
NOBIS-kalk b	2,06	0	0,00	0,07	6,25	0,52	0,64	0,14	1,17	2,91
kraanwater	7,95	2,6	0,36	0,06	0,09	0,42	0,20	0,06	1,36	0,01
kraanwater	8,1	2,76	0,35	0,06	0,09	0,41	0,21	0,06	1,35	0,01

Capaciteit van de oxidatieprocessen

Uit figuur A8 blijkt dat bij zowel de onbehandelde als de ontcalciteerde NOBIS 4 monsters het zuurstofverbruik duidelijk groter is dan de kooldioxideproductie. Als er alleen organisch materiaal wordt afgebroken, wordt er op molbasis evenveel zuurstof verbruikt als kooldioxide geproduceerd. Afbraak van bulk organisch materiaal door zuurstof kan als volgt worden weergegeven:



Uit de bovenstaande reactie blijkt dat de stoichiometrie tussen het organisch koolstof, zuurstof en kooldioxide op molbasis gelijk is aan één. Wanneer er alleen ijzersulfiden worden geoxideerd, wordt er wel zuurstof verbruikt maar geen kooldioxide geproduceerd. Volledige oxidatie van pyriet door zuurstof kan als volgt worden weergegeven:



Uit de bovenstaande reactievergelijkingen blijkt dat bij oxidatie van ijzersulfiden zuurstof wordt verbruikt. In tegenstelling tot de oxidatie van organisch materiaal wordt er bij oxidatie van ijzersulfiden geen kooldioxide geproduceerd. Wel gaat er sulfaat in oplossing en treedt er verzuring op door productie van ijzerhydroxiden. Hierdoor onderscheidt dit proces zich van oxidatie van organisch materiaal en is het mogelijk om deze processen met de oxymax afzonderlijk te karakteriseren.

Uit het zuurstofverbruik en de kooldioxideproductie van de NOBIS 4 monsters kan worden geconcludeerd dat tijdens het experiment ijzersulfiden worden geoxideerd. Deze conclusie wordt bevestigd door de analyseresultaten van de oplossing zoals weergegeven in tabel A9. Hierin is te zien dat de sulfaat- en ijzerconcentraties van de oplossing duidelijk verhoogd zijn ten opzichte van het kraanwaterexperiment en dat de oplossing sterk is verzuurd. Tevens blijkt uit tabel A9 dat de nitraatconcentratie van drie van de vier monsters is afgenomen ten opzichte van de kraanwaterexperimenten. Naast zuurstof wordt er dus ook nitraat verbruikt als elektronenacceptor bij oxidatie van ijzersulfiden.

In tabel A10 is een overzicht gegeven van het totale zuurstofverbruik en de kooldioxideproductie, de toename van de sulfaatconcentratie en het zwavelpercentage van het monster berekend uit het totale zuurstofverbruik en de $\Delta\text{CO}_2/\Delta\text{O}_2$ -verhouding zoals bepaald in figuur A9. Als de

CO₂/O₂-verhouding bijvoorbeeld 0,85 is, is er op molbasis 0,85 x ΔO₂ organisch materiaal afgebroken en (1 - 0,85) x ΔO₂ pyriet geoxideerd.

Tabel A10. Totale O₂-verbruik en de CO₂-productie, als gevolg van ontgassing en afbraak van organisch materiaal, de geanalyseerde toename van de SO₄-concentratie en het percentage S van het monster berekend uit ΔO₂ x (1 - CO₂/O₂).

monster	ΔO ₂	ΔCO ₂	ΔCO ₂	ΔSO ₄	S
	(mmol/kg grond)	ontgassing (HCO ₃ mmol/l)	respiratie (mmol/kg grond)	(mmol/l)	berekend (%)
NOBIS 4a	24,2	1,0	2,1	11,7	0,41
NOBIS 4b	34,3	0,7	2,5	15,4	0,57
NOBIS 4-kalk a	18,3	0,6	2,2	6,8	0,23
NOBIS 4-kalk b	10,1	0,4	2,8	6,2	0,13

Het NOBIS 4 monster bevat zowel organisch materiaal als ijzersulfiden. Het geanalyseerde organisch koolstofgehalte bedraagt 0,80 % en het totaal zwavelgehalte 0,43 % (zie tabel A3). Uit de experimenten blijkt dat onder natuurlijke omstandigheden de ijzersulfiden in de NOBIS 4 monsters reactiever zijn dan het bulk organisch materiaal. Het totaal zwavelpercentage van de monsters berekend uit het totale zuurstofverbruik en de kooldioxideproductie van de onbehandelde monsters komt goed overeen met het gemeten zwavelpercentage.

Wanneer het berekende geoxideerd totaal zwavelpercentage, zoals weergegeven in tabel A10, wordt omgerekend naar sulfaat geeft dit een concentratie van respectievelijk 5,0 en 6,3 mmol/l voor de onbehandelde monsters a en b en 2,73 en 1,56 mmol/l voor de ontkalkte monsters. Deze berekende concentraties zijn twee tot vier keer zo klein als de gemeten sulfaatconcentraties (onbehandeld 11,7 en 15,4 mmol/l, ontkalkt 6,8 en 6,2 mmol/l). Het verschil tussen de sulfaatconcentratie berekend uit het zuurstofverbruik en de gemeten sulfaatconcentratie wordt waarschijnlijk voornamelijk veroorzaakt door indamping van de oplossing tijdens het experiment.

Uit figuur A8a en b blijkt dat er voor zowel de onbehandelde als de ontkalkte monsters een verschil is tussen de duplo's. Het verschil bij de ontkalkte monsters wordt verderop in dit hoofdstuk beschreven. Het verschil tussen de onbehandelde duplo's wordt waarschijnlijk veroorzaakt doordat het monster niet volledig kwantitatief is gesplit. Hierdoor is de trefkans op een pyrietkorrel in beide monsters niet aan elkaar gelijk en is de reactiviteit dus verschillend.

In figuur A9a t/m d is het verband tussen het zuurstofverbruik en de kooldioxideproductie bepaald door middel van lineaire regressie-analyse. Met uitzondering van het eerste ontkalkte monster is er gedurende het gehele experiment een rechtlijnig verband tussen het zuurstofverbruik en de kooldioxideproductie. Dit betekent dat er gedurende het experiment geen overgang geweest is van het ene proces naar het andere. Bij het eerste ontkalkte monster is het verband op te delen in twee lineaire gedeeltes. Hierop wordt later teruggekomen.

Uit de regressie-analyse blijkt dat bij de onbehandelde monsters het zuurstofverbruik ruim tienmaal groter is dan de kooldioxideproductie. Toch wordt er gedurende het gehele experiment steeds wel een kleine hoeveelheid kooldioxide geproduceerd. De hoeveelheid geproduceerde kooldioxide is niet wezenlijk verschillend tussen de onbehandelde en ontkalkte NOBIS 4 monsters. Hierdoor kan worden aangenomen dat de kooldioxideproductie niet het gevolg is van het oplossen van kalk. Het is wel mogelijk dat naast oxidatie van ijzersulfiden een kleine hoeveelheid organisch materiaal wordt afgebroken dat verantwoordelijk is voor de kooldioxideproductie.

In dit geval is 90 % van het zuurstof verbruikt voor oxidatie van ijzersulfiden en 10 % voor afbraak van het organisch materiaal. Oxidatie van ijzersulfiden is dus het overheersende proces.

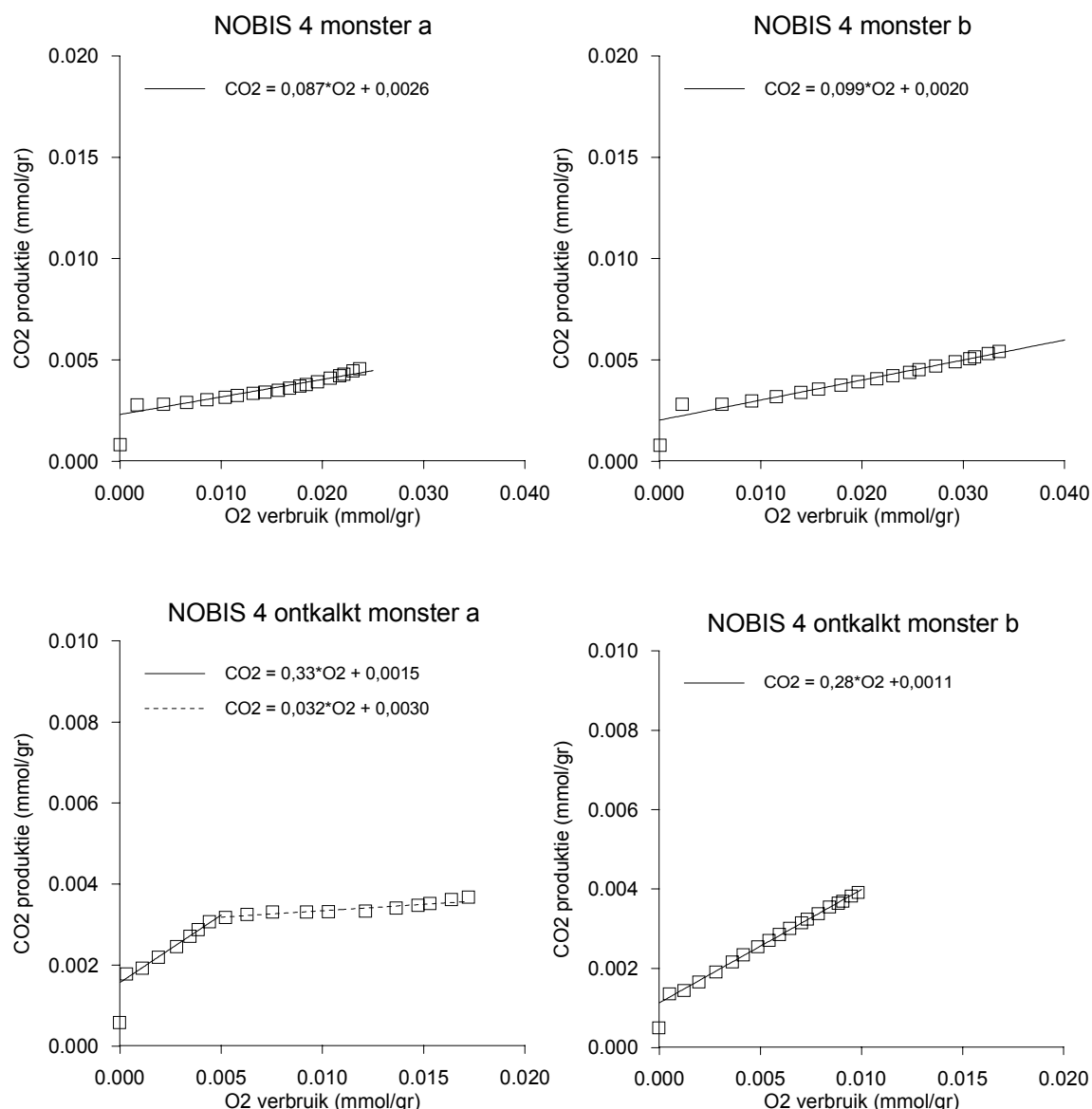


Fig. A9. Cumulatief zuurstofverbruik versus kooldioxideproductie (in mmol/gram grond) en het verband tussen beide, bepaald door middel van lineaire regressie-analyse van de onbehandelde en ontcalcde NOBIS 4 monsters.

In de regressie-analyse is waarneembaar dat bij het ontcalcde monster het zuurstofverbruik ongeveer driemaal zo groot is als de kooldioxideproductie. De verhouding tussen de kooldioxideproductie en het zuurstofverbruik is bij de ontcalcde monsters dus groter dan bij de onbehandelde monsters. Uit tabel A10 blijkt dat het zuurstofverbruik van de onbehandelde monsters ruim een factor twee hoger is dan van de ontcalcde monsters en dat de kooldioxideproductie ongeveer even groot is.

Hieruit kan worden geconcludeerd dat het lagere zuurstofverbruik bij de ontcalcde monsters veroorzaakt is door een afname van de oxidatiesnelheid van ijzersulfiden bij de ontcalcde monsters ten opzichte van de onbehandelde monsters. Blijkbaar heeft de ontcalcde monsters een reducerend effect gehad op de reactiviteit van de ijzersulfiden.

De afname van de oxidatiesnelheid van ijzersulfiden van de ontkalkte monsters ten opzichte van de onbehandelde monsters blijkt ook uit de chemische samenstelling van de oplossing, zoals is weergegeven in tabel A9. De sulfaatconcentratie van de ontkalkte monsters is ruim een factor 2 lager dan van de onbehandelde monsters. Daarnaast is de calciumconcentratie bij de onbehandelde monsters met 3,2 mmol/l hoger dan die van het kraanwater en de ontkalkte monsters. De calciumconcentratie van de laatste twee zijn bij benadering gelijk.

Bij zowel de onbehandelde als de ontkalkte NOBIS 4 monsters is direct na de start van het experiment een snelle toename van de kooldioxideproductie te zien. Dit wordt veroorzaakt door ontgassing van het kraanwater dat voor de experimenten is gebruikt. In tabel A10 is de kooldioxideproductie als gevolg van ontgassing omgerekend naar de alkaliniteit. De alkaliniteit van het gebruikte kraanwater is niet bekend en kan ook niet worden afgeleid uit de kraanwaterexperimenten, omdat de indamping van de oplossing tijdens het experiment onbekend is. Hierdoor is vergelijking van de alkaliniteit van de kraanwaterexperimenten met de berekende alkaliniteit niet zinvol.

Kinetiek

Uit figuur A8a en b blijkt dat na een maand de NOBIS 4 monsters nog steeds zuurstof verbruiken. In tabel A11 is het zuurstofverbruik (in mg per kg sediment per uur) gegeven aan het begin en aan het eind van het experiment. Het zuurstofverbruik per tijdseenheid is recht evenredig met de (ijzersulfide) oxidatiesnelheid. Bij de onbehandelde monsters is gedurende het experiment het zuurstofverbruik met meer dan 2/3 afgenomen. De oxidatiesnelheid van ijzersulfiden zal dus ook met 2/3 zijn afgenomen. Hieruit blijkt dat de oxidatie van ijzersulfiden een langzaam proces is, maar wel langdurig heerst. De reactiesnelheid neemt af gedurende de tijd dat het monster blootgesteld is aan zuurstof.

Tabel A11. Zuurstofverbruik aan het begin en het eind van het experiment (in mg O₂ per kg grond per uur) en de verhouding tussen het zuurstofverbruik aan het eind en het begin van het experiment.

monster	O ₂ -verbruik begin	O ₂ -verbruik eind	O ₂ eind/O ₂ begin
NOBIS 4 I	2,33	0,63	0,27
NOBIS 4 II	3,32	1,01	0,30
NOBIS 4-kalk I	0,46	0,95	2,06
NOBIS 4-kalk II	0,35	0,27	0,77

Bij het eerste ontkalkte monster is na 13 dagen een plotselinge toename van het zuurstofverbruik aangetroffen en tegelijkertijd een geringe afname van de kooldioxideproductie. Dit is als duidelijke knik waarneembaar in figuur A9c. Tevens blijkt uit tabel A11 dat het zuurstofverbruik per uur aan het eind van het experiment groter is dan aan het begin.

Deze plotselinge verandering geeft inzicht in de kinetiek van de oxidatie van pyriet. Het is bekend dat oxidatie van pyriet zowel chemisch als microbiologisch kan verlopen. Oxidatie van pyriet kan onder zure omstandigheden (pH < 4,5) enorm worden versneld door ijzeroxiderende bacteriën [Evangelou en Zhang, 1995]. De hoge chlorideconcentratie van de oplossing (zie tabel A9) van het eerste ontkalkte monster is waarschijnlijk veroorzaakt doordat het monster na de ontkalking met zoutzuur niet voldoende is gespoeld. Hierdoor is de oplossing waarschijnlijk direct nadat het kraanwater is toegevoegd verzuurd. De ijzeroxiderende bacteriën hebben daarom goede omstandigheden en voldoende tijd gehad om zichzelf te vermenigvuldigen. De eerste twee weken van het experiment is de oxidatie van pyriet waarschijnlijk een chemisch proces. Na 13 dagen is de activiteit van de ijzeroxiderende bacteriën in het eerste ontkalkte NOBIS 4 mon-

ster zodanig ontwikkeld dat de oxidatie van pyriet een microbiologisch proces is geworden, waardoor de snelheid is toegenomen.

Bij het tweede ontkalkte monster is geen plotselinge toename van het zuurstofverbruik per tijds-eenheid aangetroffen. Deze geeft een constante afname gedurende het gehele experiment. Het verloop van het zuurstofverbruik van het tweede ontkalkte monster is vergelijkbaar met de onbehandelde monsters. Doordat de oplossingen niet direct vanaf de start van het experiment zuur zijn geweest, is het mogelijk dat de activiteit van de ijzeroxiderende bacteriën laag is gebleven. Het is hierdoor aannemelijk dat de oxidatie van pyriet bij deze drie monsters gedurende het gehele experiment chemisch verloopt.

A3.2 Locatie Schoonebeek 107

A3.2.1 Fluidized-bed experimenten

Er zijn vier fluidized-bed experimenten uitgevoerd met sedimentmonsters van de locatie Schoonebeek 107. Variant 2 is in duplo uitgevoerd en de andere twee zijn enkelvoudig gedaan. De experimenten van variant 2 zijn noodgedwongen reeds in een vroegtijdig stadium afgebroken door materiaalpech, waardoor van variant 2 geen betrouwbare resultaten beschikbaar zijn.

De samenstelling van het injectiewater van variant 1 en 3 is gegeven in tabel A12. De fluidized-bed experimenten zijn uitgevoerd met sediment van de kern SCH 503-02. Deze kern is afkomstig van 11 m-mv vanuit het tweede watervoerende pakket. In tabel A13 zijn enige karakteristieken van dit sediment gegeven. De monsters zijn alle kalkloos.

Tabel A12. Samenstelling (in mg/l) van het injectiewater voor de fluidized-bed experimenten met sediment van Schoonebeek 107 (kern 503-02).

component	variant 1 NA	variant 3 microaëroob
pH	5,9	6,9
Na	85	306
K	12,4	2,9
Ca	28	18
Mg	16,7	2,3
Fe	9,2	0,9
Mn	0,3	0,4
Cl	206	433
HCO ₃	38	67
SO ₄	87	5,8
NO ₃	< 0,01	< 0,01

Tabel A13. Analysegegevens van het sediment van de locatie Schoonebeek 107. Alleen het monster SCH1(kern 503-02) is gebruikt voor de fluidized-bed experimenten. Beide monsters (SCH1 en SCH2) zijn gebruikt voor de micro-oxymax experimenten (zie A3.2.2).

sediment	% < 50 µm	d50 (zand) µm	d60/d10 µm	% C organisch	% S totaal
SCH1 503-02	4,37	215	2,35	0,019	0,005
SCH2 506-01				0,046	0,001

Fig. A10. Concentratieverloop van BEX van het effluent en influent (gecorrigeerd voor verdunning), uitgezet in de tijd voor variant 1 van Schoonebeek 107.

Variant 1: Natural attenuation

In figuur A10 zijn de BEX-concentraties in het influent en effluent als functie van de tijd weergegeven. Bij dit experiment moet worden opgemerkt dat de pomp voor het injectiewater niet constant heeft gelopen en dat de resultaten in figuur A10 gebaseerd zijn op een gemiddelde verdunningsfactor van 0,026 die gebaseerd is op de debieten zoals deze zijn gemeten aan het begin van het experiment.

Een eerste aanwijzing voor natuurlijke afbraak komt voort uit het verschil in BEX-concentraties tussen het influent en effluent (zie fig. A10): in het effluent worden duidelijk lagere concentraties ethylbenzeen, m-xyleen, p-xyleen en o-xyleen waargenomen dan in het influent. Ethylbenzeen lijkt sneller te worden afgebroken dan m-xyleen en p-xyleen, en m-xyleen en p-xyleen sneller dan o-xyleen. Dit blijkt ook uit tabel A14, waarbij voor het influent en effluent de bijdrage van de individuele BEX-componenten aan het totaal aan BEX berekend is. Uit tabel A14 blijkt bijvoorbeeld dat het percentage benzeen in het BEX-mengsel veel groter is in het effluent dan in het influent, wat aangeeft dat de afbraak van benzeen verhoudingsgewijs langzamer verloopt dan de afbraak van de overige BEX-componenten.

Dit laatste is een artefact, veroorzaakt door de hierboven genoemde variaties in het pompdebiet van het injectiewater. Het debiet van de grondwaterinjectiepomp is gedurende het experiment afgenomen, wat een lagere verdunning tot gevolg heeft.

Tabel A14. Percentages van individuele BEX-componenten ten opzichte van totaal BEX in het influent en effluent.

duur van het experiment (d)	influent					effluent				
	benzeen	ethylbenzeen	m-xyleen	p-xyleen	o-xyleen	benzeen	ethylbenzeen	m-xyleen	p-xyleen	o-xyleen
1	72	10,6	5,8	6,8	4,9	90	3,6	2,0	2,2	2,5
15	63	13,5	6,7	7,0	9,6	90	3,0	1,9	2,0	3,1
19	75	10,7	4,6	5,0	4,8	94	2,1	1,1	1,3	1,5
30	82	8,9	3,0	3,3	3,2	94	1,2	1,2	1,4	1,7

Een tweede aanwijzing dat mogelijk afbraak van BEX-componenten heeft plaatsgevonden is dat de pH van het effluent tijdens het gehele experiment 0,5 - 1 eenheid lager is dan de pH van het influent. Bij de afbraak van BEX-componenten komt namelijk licht zuur CO₂ vrij, waardoor de pH kan dalen. De pH en de HCO₃⁻-concentraties in het influent en effluent zijn weergegeven in figuur A11. De gemeten HCO₃⁻-concentraties worden sterk beïnvloed door het evenwicht $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Hoe lager de pH, hoe meer HCO₃⁻ wordt omgezet in CO₂. Bij een pH van 6,0, de gemiddelde pH van het gebruikte grondwater, komt maar liefst 69 % van het carboonaat voor als CO₂ en slechts 31 % als HCO₃⁻.

Samenvattend, uit de fluidized-bed experimenten (variant 1) met sediment van Schoonebeek blijkt dat er aanwijzingen zijn voor natuurlijke afbraak van ethylbenzeen, m-xyleen, p-xyleen en o-xyleen. Ethylbenzeen lijkt sneller te worden afgebroken dan m-xyleen en p-xyleen, en m-xyleen en p-xyleen sneller dan o-xyleen. Waarschijnlijk treedt er geen afbraak op van benzeen. Wegens een experimenteel artefact is het niet mogelijk uit dit experiment betrouwbare degradatiesnelheden voor de individuele BEX-componenten af te leiden.

Variant 2: Suboxische nitraatvariant

De twee kolommen met materiaal van Schoonebeek zijn noodgedwongen reeds in een vroegtijdig stadium afgebroken door materiaalpech. Hierdoor zijn geen betrouwbare resultaten met sediment van Schoonebeek van variant 2 beschikbaar.

Fig. A11. Samenstelling van het grondwater als functie van de tijd voor variant 1 van Schoonebeek 107.

Variant 3: Microaëroob

In figuur A12 worden de gemeten BEX-concentraties in het effluent vergeleken met die in het influent. Het wat grillige patroon van de eerste 9 monsters wordt veroorzaakt door variaties in het pompdebiet van het injectiewater. Net als bij de microaërobe variant voor de locatie Slochteren is er ook bij deze variant bromide als conservatieve tracer aan de BEX-oplossing toegevoegd, waarmee het nu wel mogelijk is om variaties in het pompdebiet op correcte wijze door te berekenen in de resultaten (zie A2.4).

Uit het verschil in influent en effluent blijkt dat alle BEX-componenten in meer of mindere mate worden afgebroken. Gemiddeld genomen bedraagt de afbraak voor benzeen $\pm 0,8$ mg/l, voor ethylbenzeen $\pm 0,4$ mg/l, voor m-xyleen $\pm 0,2$ mg/l en voor p-xyleen en o-xyleen $\pm 0,1$ mg/l. Deze gemiddelden zijn voortgekomen uit data van de tweede helft van het experiment (na een doorloopvolume van 11 liter). Percentueel gezien wordt ethylbenzeen het best afgebroken, gevolgd door m-xyleen en p-xyleen, vervolgens door o-xyleen en wordt benzeen verhoudingsgewijs het minst goed afgebroken. Dit blijkt ook weer uit tabel A15 waarbij voor het influent en effluent de bijdrage van de individuele BEX-componenten aan het totaal aan BEX berekend is. Zo is het percentage benzeen in het BEX-mengsel ruimschoots hoger in het effluent dan in het influent, wat aangeeft dat de afbraak van benzeen verhoudingsgewijs langzamer verloopt dan de afbraak van de overige BEX-componenten. Door de aanwezigheid van relatief hoge concentraties benzeen in het BEX-mengsel zeggen deze verhoudingen echter niets over de absolute afbraaksnelheid van benzeen, die toch relatief hoog is (zie voor de afbraaksnelheden tabel A16).

Tabel A15. Percentages van individuele BEX-componenten ten opzichte van totaal BEX in het influent en effluent.

volume (L)	influent					effluent				
	benzeen	ethylbenzeen	m-xyleen	p-xyleen	o-xyleen	benzeen	ethylbenzeen	m-xyleen	p-xyleen	o-xyleen
6,5	76	9,0	7,0	4,2	3,4	88	3,2	2,4	2,8	3,1
7,8	77	8,2	4,7	6,0	4,0	90	1,0	1,0	1,4	6,7
9,8	77	8,4	4,8	5,3	4,2	94	0,6	0,5	1,0	4,2
11,0	78	9,9	4,0	4,2	4,0	88	2,4	1,7	3,8	4,1
13,0	75	11,6	4,3	4,8	4,4	87	3,8	2,1	3,6	3,7
14,4	78	10,7	3,8	4,1	4,0	88	2,1	1,3	4,3	4,4
16,4	76	11,2	4,2	4,4	4,0					
17,8	79	9,6	3,5	3,9	3,7	86	5,8	1,7	3,3	3,5
19,8	67	11,8	7,0	7,2	6,7	82	3,8	2,8	5,4	5,8
21,8	74	11,2	5,1	5,4	4,8	83	6,5	1,8	4,1	4,2

Uit een vergelijking van deze resultaten (zie tabel A15) met die van variant 1 (zie tabel A14) blijkt dat de som BEX in het effluent van variant 3 minder sterk verrijkt is aan benzeen dan in variant 1, wat betekent dat in aanwezigheid van een spootje zuurstof benzeen verhoudingsgewijs sneller wordt afgebroken dan wanneer geen zuurstof aanwezig is.

De samenstelling van het grondwater als functie van het gepercoleerde volume is weergegeven in figuur A13. Deze figuur laat zien dat het grondwater (influent) niet constant van samenstelling is geweest tijdens de duur van het experiment. De belangrijkste veranderingen betreffen de pH, de alkaliniteit en het zoutgehalte. Deze veranderingen zijn veroorzaakt door de toevoeging van NaOH aan de eerste 10 liter grondwater, wat nodig was om de oxidatiereactie van het aanwezige ijzer te versnellen. Om het grondwater vervolgens weer te neutraliseren is HCl gebruikt. Hierdoor zijn de Na-concentratie en de Cl-concentratie tijdens de start van het experiment erg hoog, namelijk 650 mg/l en 800 mg/l tegen 200 mg/l en 300 mg/l aan het eind van het experiment.

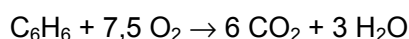
Fig. A12. Concentratieverloop van BEX van het effluent en influent (gecorrigeerd voor de verdunning), uitgezet tegen het gepercoleerde volume voor variant 3 van Schoonebeek 107.

Fig. A13. Samenstelling van het grondwater als functie van het gepercoleerde volume voor variant 3 van Schoonebeek 107.

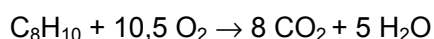
Tijdens de duur van het experiment gaat de pH geleidelijk van 7,5 naar 6,3 en daaraan gekoppeld de HCO₃-concentratie van 125 mg/l naar 25 mg/l. Voor de volgende 10 liter grondwater moest NaOH worden toegevoegd; door oxidatie van Fe²⁺ was de pH gedaald tot 2. In het algemeen is de anorganische macrosamenstelling van het effluent vrijwel gelijk aan die van het influent. Alleen zijn de ijzerconcentraties in het effluent over het algemeen lager (ca. 0,4 mg/l) dan die in het influent.

Uit de stoichiometrie van de afbraakreacties kan worden afgeleid of er naast zuurstof ook andere oxidatoren actief zijn geweest. Uit de onderstaande afbraakreacties blijkt dat voor de volledige afbraak van 1 mol benzeen 7,5 mol zuurstof nodig is en voor de volledige afbraak van 1 mol ethylbenzeen of xyleen 10,5 mol zuurstof:

Benzeen



Ethylbenzeen/xyleen



Met de 2 mg/l zuurstof, die tijdens het experiment aanwezig was, kan dus in totaal 0,65 mg benzeen of 0,63 mg ethylbenzeen of 0,63 mg xyleen volledig tot CO₂ en water worden afgebroken.

Bij vergelijking met de experimenteel waargenomen afbraak (± 0,8 mg/l benzeen en ± 0,8 mg/l ethylbenzeen/xylenen) blijkt dat de waargenomen afbraak een factor 2,5 groter is dan de afbraak die is voorspeld op basis van volledige oxidatie door de aanwezige zuurstof. Hiervoor bestaan drie mogelijke verklaringen, die reeds in A3.1.1 zijn opgesomd en uitgewerkt:

1. Lekkage van zuurstof tijdens het experiment.
2. Naast zuurstof zijn er andere oxidatoren actief geweest (b.v. SO₄, Fe(III)).
3. De afbraakreacties zijn niet volledig geweest, dat wil zeggen er kunnen zich tussenproducten hebben gevormd die niet verder zijn afgebroken tot CO₂ en water.

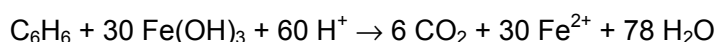
Ad 1.

Zie A3.1.1, variant 3.

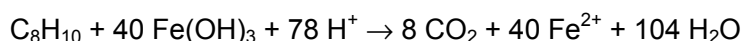
Ad 2.

Andere oxidatoren, die naast zuurstof actief kunnen zijn geweest, zijn Fe(OH)₃ en/of SO₄ (NO₃ < 0,01). Ter vergelijking zijn concentraties opgelost Fe en SO₄ in het influent en effluent weergegeven in figuur A13. Op basis van selectieve extracties met hydroxylamine en oxalaat is de hoeveelheid Fe(OH)₃ in het sediment van Schoonebeek geschat als zijnde 500 - 1300 mg/kg [CUR/NOBIS, 1997]. Bij volledige afbraak van BEX kan per 1,0 mg Fe(OH)₃ 0,024 mg benzeen of 0,025 mg ethylbenzeen of 0,025 mg xyleen worden afgebroken volgens:

Benzeen



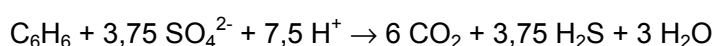
Ethylbenzeen/xyleen



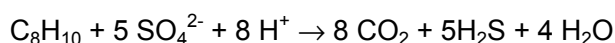
De fluidized-bed kolommen bevatten circa 50 gram sediment. In totaal zou door de reductieve oplossing van het aanwezige Fe(OH)₃ dus 0,6 - 1,6 mg benzeen, ethylbenzeen of xyleen kunnen worden afgebroken. Aangezien het sediment tijdens het fluidized-bed experiment doorspoeld is met ruim 20 liter BEX-houdend water, komt de gemiddelde afbraakcapaciteit neer op slechts 0,03 - 0,08 mg BEX per liter. De bijdrage van de reductieve oplossing van Fe(OH)₃ aan de afbraak van BEX is dus beperkt geweest. Dit blijkt ook uit het feit dat er tijdens het experiment geen significante pH-verschuiving is opgetreden (zie fig. A13), zoals wordt verwacht bij de reductieve oplossing van Fe(OH)₃ (zie de voorgaande reactie).

De sulfaatconcentraties in het effluent en influent zijn ongeveer 7 mg/l. Het verschil in de sulfaatconcentratie tussen het effluent en influent is echter maar klein (max. 1 mg/l). De afbraakreactie onder sulfaatreducerende condities ziet er als volgt uit:

Benzeen



Ethylbenzeen/xyleen



Uitgaande van een verbruik van 1 mg/l SO₄ kan maximaal 0,22 mg benzeen, ethylbenzeen of xyleen worden afgebroken tot CO₂ en water. Ook voor sulfaat moet daarom worden geconcludeerd dat de bijdrage aan de afbraak van BEX beperkt is.

Ad 3.

Aangezien de afbraak van BEX een factor 2,5 groter is dan voorspeld is op basis van de aanwezige zuurstof, kan worden gesuggereerd dat de afbraakreacties niet volledig zijn geweest en dat zich tussenproducten hebben gevormd die niet verder zijn afgebroken tot CO₂ en water. Waarschijnlijk is de verblijftijd van BEX in de kolom (ca. 16,4 uur) te kort geweest om tot volledige afbraak te komen. Uit de huidige gegevens/analyses is niet af te leiden welke tussenproducten dit zijn geweest.

Uit de data van de tweede helft van het experiment (bij doorstroomvolumes van 11,1, 13,0, 14,4 en 19,8 liter) is de gemiddelde afbraaksnelheid berekend en vergeleken met de literatuurwaarden (zie tabel A16).

Tabel A16. Vergelijking van de gemiddelde afbraak (data na doorstroomvolumes van 11,1, 13,0, 14,4 en 19,8 liter) met literatuurwaarden voor afbraaksnelheden onder laboratorium- en veldsituaties [CUR/NOBIS, 1996].

component	gemiddelde afbraaksnelheid van BEX in sediment van Schoonebeek		literatuurwaarden voor de afbraaksnelheid van BEX	
	fluidized-bed nulde-orde (mg/l/d)	fluidized-bed eerste-orde (1/d)	laboratoriumsituaties eerste-orde (1/d)	veldsituaties eerste-orde (1/d)
benzeen	1,15	0,40	0,001 - 9,5	0,0001 - 0,2
ethylbenzeen	0,79	2,55	3,5	0,0001 - 0,08
m-xyleen	0,30	1,92		0,001 - 0,1
p-xyleen	0,19	0,84		0,001 - 0,08
o-xyleen	0,16	0,68		0,001 - 0,21

De berekende afbraaksnelheden voor benzeen en ethylbenzeen in het sediment van Schoonebeek komen goed overeen met de gepubliceerde afbraaksnelheden voor laboratoriumcondities. Afbraaksnelheden voor de xylenen bepaald onder laboratoriumcondities zijn ons niet bekend. De gepubliceerde afbraaksnelheden voor veldcondities liggen echter over het algemeen een factor 2 - 10 lager dan de gevonden afbraaksnelheden voor het sediment van Schoonebeek. De veldsituaties variëren van sulfaatreducerend tot zelfs aëroob. Een verklaring voor dit verschil in afbraaksnelheden is dat de omstandigheden onder laboratoriumcondities veel gunstiger zijn dan die in het veld. Tijdens de fluidized-bed experimenten bijvoorbeeld, vindt continu een goede menging plaats van BEX, grondwater en sediment, terwijl dit in de praktijk vrijwel nooit zo is.

Samenvattend, uit de fluidized-bed experimenten (variant 3) met sediment van Schoonebeek blijkt dat alle BEX-componenten in meer of mindere mate worden afgebroken. Overeenkomstig de resultaten van variant 1 lijkt ethylbenzeen het snelst te worden afgebroken, gevolgd door m-xyleen en p-xyleen, vervolgens door o-xyleen en wordt benzeen verhoudingsgewijs het minst goed afgebroken. Verder blijkt dat in aanwezigheid van een spoortje zuurstof benzeen verhoudingsgewijs sneller wordt afgebroken wordt dan wanneer geen zuurstof aanwezig is. Uit de stoichiometrie van de afbraakreacties blijkt dat zuurstof de belangrijkste oxidator is geweest en dat de afbraakreacties waarschijnlijk niet volledig zijn geweest. De snelheden voor afbraak van BEX in deze experimenten zijn over het algemeen een factor 2 - 10 hoger dan de gepubliceerde snelheden voor afbraak in het veld, maar komen goed overeen met de gepubliceerde waarden voor afbraak onder laboratoriumcondities.

A3.2.2 Micro-oxymax experimenten

Er zijn twee micro-oxymax experimenten uitgevoerd om het reactief vermogen van de ondergrond op de locatie Schoonebeek 107 te bepalen. Hiervoor is gebruik gemaakt van het SCH1 (503-02) en het SCH2 (506-01) monster. Beide monsters zijn alleen onbehandeld in duplo ingezet. In figuur A14a en b is het cumulatieve zuurstofverbruik en de cumulatieve kooldioxideproductie (beide in mmol per gram monster) van het SCH1 en SCH2 monster uitgezet tegen de tijd. In figuur A15 is het cumulatieve zuurstofverbruik uitgezet tegen de cumulatieve kooldioxideproductie en is, door middel van lineaire regressie-analyse, het verband tussen beide bepaald. In tabel A17 is een overzicht gegeven van de chemische macrosamenstelling van de oplosingen aan het eind van het experiment.

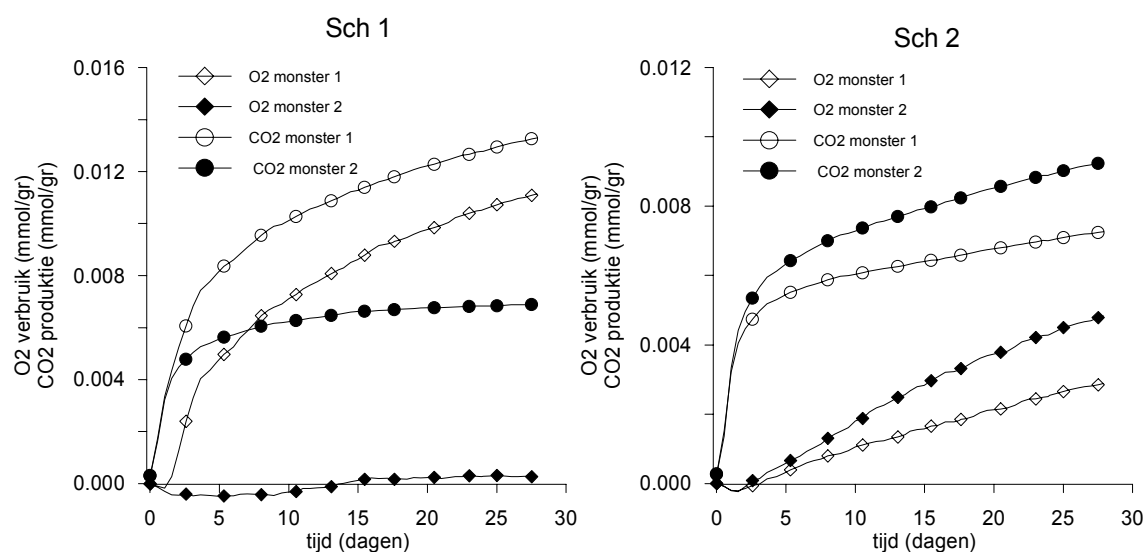


Fig. A14. Cumulatief zuurstofverbruik en kooldioxideproductie (in mmol/gram grond) van het SCH1 en SCH2 monster in de tijd.

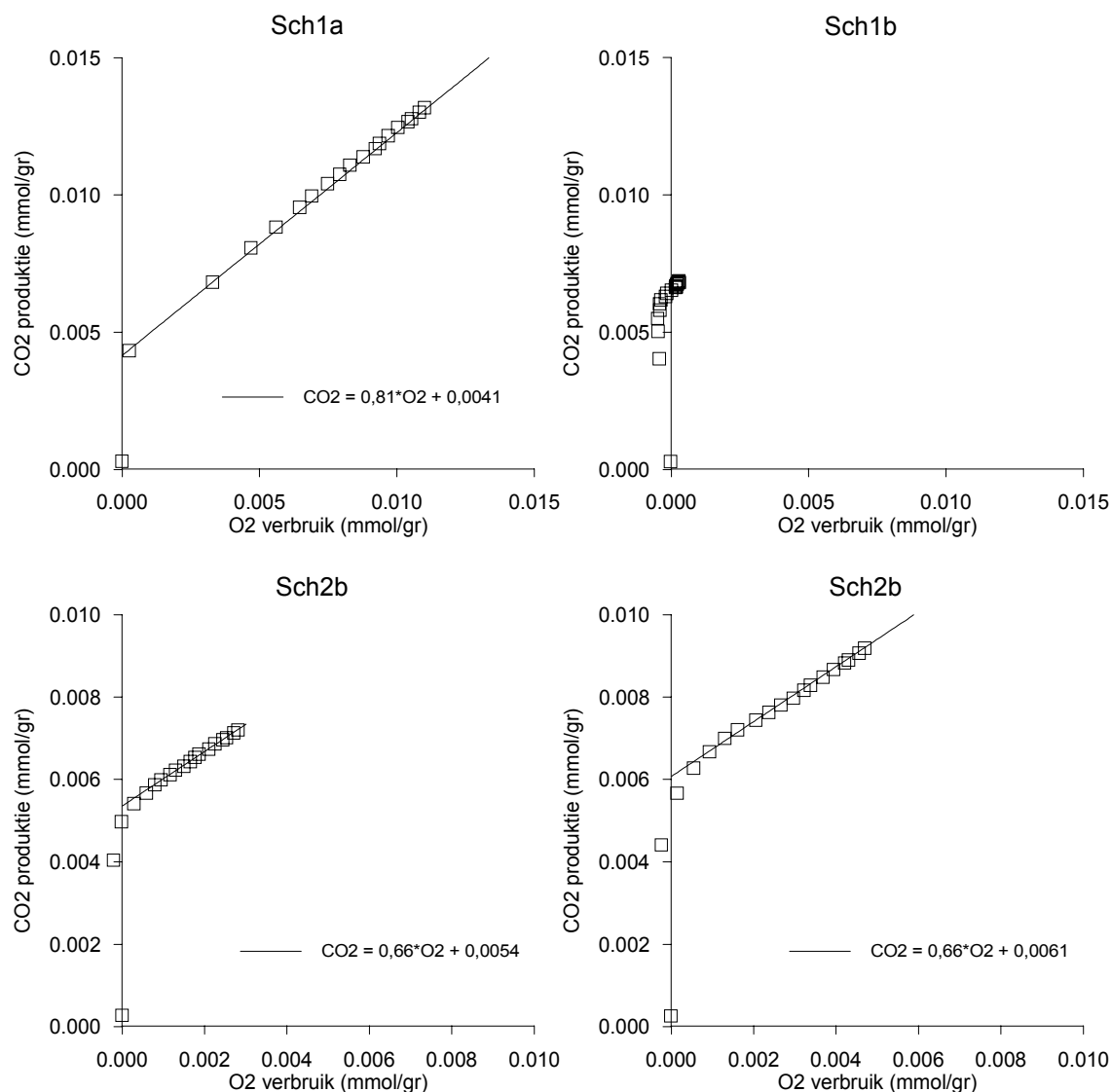


Fig. A15. Cumulatief zuurstofverbruik versus kooldioxideproductie (in mmol/gram grond) en het verband tussen beide, bepaald door middel van de lineaire regressie-analyse van het SCH1 en SCH2 monster.

Tabel A17. Chemisch macrosamenstelling (in mmol/l) van de oplossing na afloop van het experiment.

	pH	HCO ₃	Cl	NO ₃	SO ₄	Na	Mg	K	Ca	Fe totaal
SCH1a	6,11	0,24	0,57	0,00	0,11	0,49	0,08	0,11	0,19	0,12
SCH1b	5,89	0,2	0,57	0,12	0,11	0,48	0,05	0,09	0,19	0,04
SCH2a	5,23	0,28	0,61	0,07	0,11	0,52	0,03	0,08	0,12	0,00
SCH2b	5,41	0,2	0,58	0,06	0,12	0,52	0,03	0,07	0,11	0,00
kraanwater	7,95	2,6	0,36	0,06	0,09	0,42	0,20	0,06	1,36	0,01
kraanwater	8,1	2,76	0,35	0,06	0,09	0,41	0,21	0,06	1,35	0,01

Capaciteit

Uit figuur A14a blijkt dat er een groot verschil is tussen het zuurstofverbruik en de kooldioxideproductie van de SCH1 duplo's. De eerst 2 dagen is de kooldioxideproductie van beide duplo's aan elkaar gelijk en wordt er geen zuurstof verbruikt. De kooldioxideproductie in dit tijdstraject is het gevolg van ontgassen van het kraanwater. Na 2 dagen geeft monster a een snelle toename

van het zuurstofverbruik en zijn de kooldioxideproductie en het zuurstofverbruik voor de verdere duur van het experiment ongeveer aan elkaar gelijk. Monster SCH1a is reactief, er wordt organisch materiaal afgebroken. Door monster SCH1b wordt er voor de gehele duur van het experiment geen zuurstof verbruikt. Na ongeveer vijf dagen wordt er door dit monster ook vrijwel geen kooldioxide meer geproduceerd. Monster SCH1b is, in tegenstelling tot monster SCH1a, niet reactief.

Een mogelijke verklaring voor het verschil in reactiviteit tussen beide duplo's is dat het monster niet volledig kwalitatief is gesplit, waardoor de trefkans op een reactief deeltje voor beide monsters niet aan elkaar gelijk is. Het SCH1 monster heeft zowel een laag organisch koolstofgehalte als totaal zwavelgehalte (respectievelijk 0,019 en 0,005 %). Uit de experimenten blijkt dat het organisch koolstof de meest reactieve component is.

In de chemische samenstelling van de oplossingen van de SCH1 duplo's is geen verschil aangetroffen (zie tabel A17). De oplossing van de SCH1a en SCH1b monsters hebben ten opzichte van het kraanwater alleen een lagere pH, alkaliniteit en calciumconcentratie. De lagere pH en alkaliniteit zijn het gevolg van ontgassing en het calcium is tijdens het experiment mogelijk geadsorbeerd aan de vaste fase door uitwisseling met ijzer. Het ijzer is dan na desorptie neergeslagen als ijzerhydroxide. Uit de analysesresultaten blijkt dat er geen processen zoals de oxidatie van ijzersulfiden en het oplossen van kalk hebben plaatsgevonden.

Bij de SCH2 monsters is, net zoals bij de SCH1 monsters, de eerste 2 dagen een grote kooldioxideproductie gemeten als gevolg van ontgassing van het kraanwater (zie fig. A14b). Na ongeveer 3 dagen neemt de kooldioxideproductie af en start het zuurstofverbruik. Het zuurstofverbruik en de kooldioxideproductie van monster SCH2b is hoger dan van monster SCH2a. Uit de regressie-analyse (zie fig. A15c en d) blijkt echter dat de verhouding tussen de kooldioxideproductie en het zuurstofverbruik voor beide duplo's gedurende het gehele experiment 0,66 is. Vanaf de 3^e dag tot het eind van het experiment wordt dus meer zuurstof verbruikt dan kooldioxide geproduceerd.

Op basis van de aangetroffen verhouding tussen het zuurstofverbruik en de kooldioxideproductie van 0,66 is het mogelijk dat naast de afbraak van organisch materiaal nog een ander proces plaatsvindt dat zuurstof verbruikt. Oxidatie van ijzersulfiden kan worden uitgesloten, omdat de sulfaat- en ijzerconcentraties van de oplossing niet zijn verhoogd ten opzichte het kraanwater (zie tabel A17).

In tabel A18 is een overzicht gegeven van het totale zuurstofverbruik en de kooldioxideproductie, de geanalyseerde toename van de sulfaatconcentratie en het organisch koolstofpercentage van de SCH1 en SCH2 monsters berekend uit het totale zuurstofverbruik en de CO₂/O₂-verhouding. Uit tabel A18 blijkt dat de berekende ontgassing van alle experimenten bij benadering aan elkaar gelijk zijn.

Wanneer het totale zuurstofverbruik van het SCH1a monster wordt omgerekend naar het organisch koolstofgehalte komt dit uit op ongeveer 0,11 %. Met de CS-analyser is een gehalte van 0,02 % gemeten. Het berekende organisch koolstofgehalte is dus ruim vijf keer hoger dan het geanalyseerde gehalte. Voor het verschil tussen beide percentages organisch koolstof zijn twee verklaringen: het zuurstof wordt door een ander proces dan afbraak van organisch materiaal verbruikt of de CS-analyse heeft geen betrouwbare organische koolstofwaarde opgeleverd. De laatste verklaring is het meest aannemelijk, want het geanalyseerde gehalte zit nabij de detectielimiet. Het geanalyseerde organisch koolstofgehalte van het SCH2 monster is 0,046 %. De berekende gehalten, zoals weergegeven in tabel A18, zijn vergelijkbaar met deze waarde.

Tabel A18. Totale O₂-verbruik en de CO₂-productie, de toename van de SO₄-concentratie en het percentage organisch koolstof van het monster berekend uit het O₂-verbruik en de CO₂-productie.

monster	ΔO_2	ΔCO_2	ΔCO_2	ΔSO_4	C organisch
	(mmol/kg grond)	ontgassing (HCO ₃ mmol/l)	respiratie (mmol/kg grond)	(mmol/l)	(%)
SCH1a	0,3	1,9	1,6	0,02	0,11
SCH1b	11,1	1,8	9,0	0,02	0,00
SCH2a	2,9	1,9	3,8	0,02	0,02
SCH2b	4,8	2,0	2,3	0,03	0,04

Kinetiek

In tabel A19 is het zuurstofverbruik (in mg per kg sediment per uur) gegeven aan het begin en het eind van het experiment en de verhouding hiertussen. Het zuurstofverbruik per tijdseenheid van het SCH1a monster is gedurende het experiment met meer dan 90 % afgenomen. Dit betekent dat de afbraak van het labiel organisch materiaal een snel proces is en dat de reactiviteit gedurende 27 dagen sterk is afgenomen.

Het zuurstofverbruik van beide SCH2 duplo's is in 27 dagen met meer dan 50 % afgenomen. Het organisch materiaal van het SCH2 monster reageert dus minder snel dan van het SCH1 monster, maar de reactie zal waarschijnlijk langdurig plaatsvinden.

Tabel A19. Zuurstofverbruik aan het begin en het eind van het experiment (in mg O₂ per kg grond per uur) en de verhouding tussen het zuurstofverbruik aan het eind en het begin van het experiment.

monster	O ₂ -verbruik begin	O ₂ -verbruik eind	O ₂ eind/O ₂ begin
SCH1a	2,75	0,19	0,07
SCH1b	-0,22	-0,01	-
SCH2a	0,23	0,10	0,43
SCH2b	0,34	0,15	0,44

ALGEMENE DISCUSSIE EN CONCLUSIES

Natuurlijke en gestimuleerde afbraak van BEX (benzeen, ethylbenzeen en de xylenen) kan met behulp van fluidized-bed experimenten worden aangetoond. De fluidized-bed experimenten zijn bedoeld als een verdere verfijning en procesoptimalisering van de te kiezen biodegradatie-variant. De experimentele opzet van de experimenten bestaat uit een gesloten recirculatiesysteem waardoor het sediment, dat in een kolom is ingebracht, wordt gesuspendeerd. Hierdoor zijn de fysische limitaties geminimaliseerd. Bij fluidized-bed experimenten wordt een duurproef gedaan, waarbij continu zowel de olie-achtige verbindingen (BEX) als de elektronenacceptoren in oplossing kunnen worden ingebracht. De experimenten richten zich in het bijzonder op de dynamiek van de redoxprocessen. Het principe van het fluidized-bed is getest met sediment afkomstig van de locaties Slochteren en Schoonebeek 107 en is in principe werkzaam. Het systeem werkt onder anaërobe condities. Gedurende het verloop van de experimenten is de uitvoering van de fluidized-bed experimenten verbeterd. De experimentele uitvoering vergt ervaring.

Naast de fluidized-bed experimenten zijn er ook micro-oxymax experimenten uitgevoerd. De oxymax is een geschikte methode om inzicht te verkrijgen in de reactiviteit van anaërobe sedimentmonsters. Het grote voordeel van deze methode is dat zowel het verbruik van de reactant als de vorming van het reactieproduct wordt gemeten: tijdens het experiment wordt constant het zuurstofverbruik en de kooldioxideproductie gemeten en na afloop wordt de chemische samenstelling van de oplossing bepaald. Uit de micro-oxymax experimenten blijkt dat in het sediment afkomstig van de locatie Slochteren (NOBIS 4) de ijzersulfiden de meest reactieve componenten zijn; gemiddeld is er 37 mg O₂ per kg sediment verbruikt. Uit de fluidized-bed experimenten blijkt dat de aanwezigheid van deze ijzersulfiden een remmende invloed heeft op de degradatiesnelheid van BEX doordat elektronenacceptoren (O₂, NO₃) worden verbruikt bij de oxidatie van deze ijzersulfiden. Daarentegen blijkt in het sediment afkomstig van de locatie Schoonebeek (SCH1 en SCH2) het organisch materiaal juist het meest reactief te zijn. Door het SCH1 monster wordt 13 mg O₂ per kg sediment verbruikt en door het SCH2 monster ± 4,4 mg/kg. De aanwezigheid van organisch materiaal heeft geen merkbaar effect op de resultaten van de fluidized-bed experimenten. Vanwege de relatief langzame reactiekinetiek van de oxidatie van dit organisch materiaal is het waarschijnlijk dat op een wat langere termijn toch extra elektronenacceptoren zullen worden verbruikt, wat ten koste kan gaan van de oxidatie van BEX.

Voor de natural attenuation variant met sediment afkomstig van zowel Slochteren als Schoonebeek, waarbij geen extra elektronenacceptoren aan het grondwater zijn toegevoegd, kan worden geconcludeerd dat er wel natuurlijke afbraak van ethylbenzeen en de xylenen optreedt maar hoogstwaarschijnlijk niet van benzeen. Ethylbenzeen wordt sneller afgebroken dan m-xyleen en p-xyleen, en m-xyleen en p-xyleen sneller dan o-xyleen. Door een experimenteel artefact is het niet mogelijk de degradatiesnelheden van BEX af te leiden.

Voor de suboxische nitraatvariant voor de locatie Slochteren geldt dat ethylbenzeen en de xylenen worden afgebroken tot < detectielimiet (0,0025 mg/l) en dat benzeen in mindere mate wordt afgebroken. De waargenomen afbraak van BEX en het daarmee samenhangende verbruik van NO₃ blijkt goed overeen te komen met de theoretische reactiestoichiometrie. In het eerste deel van het experiment treedt er naast oxidatie van BEX tevens oxidatie van pyriet (FeS₂) door NO₃ op. In het tweede deel van het experiment was de hoeveelheid pyriet uitgeput en treedt er alleen oxidatie van ethylbenzeen en de xylenen op. Aangezien in het sediment van Slochteren de van nature aanwezige elektronendonoren (ijzersulfiden) de meest reactieve componenten zijn (blijkt

uit de micro-oxymax experimenten), zullen de ijzersulfiden bij voorkeur als eerste door nitraat worden geoxideerd gevolgd door de BEX. Veranderingen in de heersende biogeochemische processen kunnen optreden doordat de hoeveelheid ijzersulfiden uitgeput raakt of door de adaptatie van de bacteriële populatie. De totale waargenomen afname van nitraat is echter niet voldoende om al deze reacties volledig te laten plaatsvinden. Voor het eerste deel van het experiment kan BEX mede verdwijnen doordat de afbraakreacties niet volledig zijn geweest of dat er lekkage van zuurstof is opgetreden. IJzeroxiden spelen een ondergeschikte rol bij de afbraak van BEX.

De berekende gemiddelde afbraaksnelheden van BEX komen goed overeen met de gepubliceerde waarden voor afbraak onder laboratoriumcondities en voor benzeen ook voor de veldcondities. De berekende afbraaksnelheden van ethylbenzeen en de xylenen zijn echter veel hoger (> factor 20) dan de gepubliceerde snelheden voor afbraak in het veld. Voor de locatie Schoonebeek zijn voor de tweede suboxische nitraatvariant geen betrouwbare resultaten beschikbaar. De kolommen zijn noodgedwongen reeds in een vroegtijdig stadium afgebroken door materiaalpech.

Uit de fluidized-bed experimenten volgens de microaërobe variant met sediment van zowel Slochteren als Schoonebeek blijkt dat alle BEX-componenten in meer of mindere mate worden afgebroken. Overeenkomstig de resultaten van variant 1 wordt ethylbenzeen het snelst afgebroken, gevolgd door m-xyleen en p-xyleen, vervolgens door o-xyleen en wordt benzeen verhoudingsgewijs het minst goed afgebroken. Verder blijkt dat in aanwezigheid van een spoortje zuurstof benzeen verhoudingsgewijs sneller wordt afgebroken dan wanneer geen zuurstof aanwezig is. Hieruit kan worden geconcludeerd dat microaërobe omstandigheden zorgdragen voor een eerste stap in de oxidatie van de benzeenring.

De snelheden voor afbraak van BEX in deze experimenten zijn over het algemeen een factor 2 tot 10 (Schoonebeek) respectievelijk 3 tot 25 (Slochteren) hoger dan de gepubliceerde snelheden voor afbraak in het veld, maar komen goed overeen met de gepubliceerde waarden voor afbraak onder laboratoriumcondities. Uit de stoichiometrie van de afbraakreacties blijkt echter dat de experimenteel waargenomen afbraak ruim een factor 3 (Slochteren) respectievelijk een factor 2 (Schoonebeek) groter is dan de afbraak die voorspeld is op basis van volledige oxidatie door de aanwezige zuurstof. Omdat een significante bijdrage van andere oxidatoren kan worden uitgesloten, is de verklaring voor dit verschil waarschijnlijk dat de afbraakreacties niet helemaal volledig zijn geweest of dat er tijdens het experiment lekkage van O_2 heeft opgetreden.

Wanneer nitraat (ca. 150 mg/l) of een spoortje zuurstof (ca. 2 mg/l) aan het grondwater zijn toegevoegd, is er een duidelijke afbraak van benzeen waarneembaar. Verhoudingsgewijs breekt ethylbenzeen het snelst af, gevolgd door de xylenen en breekt benzeen het langzaamst af. Verder blijkt dat m-xyleen en p-xyleen over het algemeen sneller afbreken dan o-xyleen, behalve onder nitraatreducerende condities want dan breekt o-xyleen verhoudingsgewijs het snelst af.

Een belangrijk resultaat, dat uit de experimenten naar voren komt, is dat er naast de redoxprocessen met de BEX-componenten bij in situ bioremediatie ook andere redoxprocessen een rol spelen. De additionale redoxprocessen, zoals oxidatie van ijzersulfiden en organisch materiaal, compliceren het toepassen van in situ bioremediatie doordat geïnjecteerde elektronenacceptoren (NO_3 , O_2) worden verbruikt. Deze redoxprocessen stellen hierdoor limitaties aan de toepasbaarheid van in situ bioremediatie.

Uit de resultaten van de fluidized-bed experimenten blijkt dat minimaal twee methoden mogelijk tot een succesvolle toepassing kunnen leiden: de stimulering door nitraatadditie en de stimulering door minimale zuurstofdosing.

LITERATUUR

CUR/NOBIS, 1996.

Implementatieproject anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107
- Deelresultaat 1: State of the art en toetsing projectplan.

CUR/NOBIS-rapport 95-1-43, CUR/NOBIS, Gouda.

CUR/NOBIS, 1997.

Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107 - Fase 1.1: State of the art, veldkarakterisatie en batchproeven.

CUR/NOBIS-rapport 95-1-43, CUR/NOBIS, Gouda.

Evangelou, V.P. en Y.L. Zhang, 1995.

Pyriet oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention.

Critical reviews in Environmental Science and Technology, 25 (2): 141-199.

Bijlage 1 Samenstelling van het influent voor variant 2 van de fluidized-bed experimenten

Tabel 1.1. Samenstelling van het synthetische grondwater voor de suboxische nitraatvariant.

elementen	Slochteren (mg/l)	Schoonebeek (mg/l)
NO ₃	150	150
Cl	25	100
SO ₄	1	10
HCO ₃	250	200
PO ₄ als T-P	1	1
NH ₄ als N	3	3

Tabel 1.2. Samenstelling van de nutriëntenoplossing toegevoegd aan het synthetische grondwater voor de suboxische nitraatvariant (variant 2).

sporenelementen (in mg/l)	
FeSO ₄ ·7H ₂ O	2,00
MnCl ₂ ·4H ₂ O	0,05
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,09
H ₃ BO ₃	0,05
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0,11
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·16H ₂ O	0,12
CoCl ₂	0,03
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂ ·7H ₂ O	0,50
EDTA	0,50
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0,092
vitaminen (in mg/l)	
nicotinezuur	0,10
Ca-pantotheenzuur	0,20
cyanocoalbumine	0,03
inositol	0,10
p-aminobenzoëzuur	0,02
thiamine/HCL	0,05
pyridoxine/HCL	0,03
biotine	0,01
riboflavine	0,01
folinezuur	0,01
thioctinezuur	0,01

BIJLAGE B

RAPPORTAGE VAN DE GEDETAILLEERDE BATCHEXPERIMENTEN

Auteurs: W.N.M. van Heiningen, ir. M.A. van Aalst-van Leeuwen, dr.ir. A.A.M. Langenhoff en
dr.ir. H.H.M. Rijnaarts (TNO-MEP)

INHOUD

		SAMENVATTING	iii
Hoofdstuk	B1	INLEIDING	1
	B1.1	Kader waarbinnen het onderzoek is uitgevoerd	1
	B1.2	Theoretische achtergrond van de experimenten	1
	B1.3	Doel van het onderzoek	2
	B1.4	Plan van aanpak	2
Hoofdstuk	B2	MATERIALEN EN METHODEN	3
	B2.1	Beschrijving van de monsterlocaties en monster-eigenschappen	3
	B2.1.1	Locatiebeschrijving en monsters van Schoonebeek 107	3
	B2.1.2	Locatiebeschrijving en monsters van Slochteren	4
	B2.2	Opzet van de experimenten	5
	B2.2.1	Bepalen van de reductiecapaciteit	6
	B2.2.2	Bepalen van de intrinsieke afbraak van BTEX	6
	B2.2.3	Bepalen van de afbraak van BTEX met toegevoegde elektronenacceptoren	6
	B2.2.4	Vergelijkend onderzoek met grondwater en gestoken grondmonsters	6
	B2.3	Analysemethoden	7
	B2.3.1	Bepalen van de reductiecapaciteit van grond en grondwater	7
	B2.3.2	Batchexperimenten voor het vaststellen van de afbraak van BTEX	7
	B2.3.3	Batchexperimenten voor het bepalen van de intrinsieke afbraak van BTEX	7
	B2.3.4	Batchexperimenten met grondwater	7
	B2.3.5	Batchexperimenten voor het bepalen van de afbraak van BTEX bij hogere concentraties	7
	B2.3.6	Bemonstering bij batchexperimenten	8
	B2.3.7	Analytisch-chemische methoden	8
Hoofdstuk	B3	RESULTATEN	11
	B3.1	Bepalen van de reductiecapaciteit van grond en grondwater	11
	B3.2	Aanpassen van de werkwijze voor de uitvoering van de batchexperimenten	11
	B3.3	Intrinsieke afbraak van BTEX op de locaties NOBIS 3 en Schoonebeek 1	12
	B3.4	Gestimuleerde afbraak van BTEX op de locaties NOBIS 3 en Schoonebeek 1	13
	B3.5	Abiotische afbraak van BTEX met monsters van de locaties Schoonebeek 2, NOBIS 3 en NOBIS 4	15
	B3.6	Intrinsieke benzeenafbraak met monsters van de locaties NOBIS 3 en NOBIS 4	15

	B3.7	Gestimuleerde afbraak van BTEX door het toevoegen van nitraat en/of sulfaat (Schoonebeek 2, NOBIS 3 en NOBIS 4)	16
	B3.8	Stimuleren van de (ethyl)benzeenafbraak door het toevoegen van een kleine hoeveelheid zuurstof naast nitraat of sulfaat	18
	B3.8.1	Stimuleren van de (ethyl)benzeenafbraak op de locaties Schoonebeek 1 en NOBIS 3	18
	B3.8.2	Stimuleren van de afbraak van BTEX met zuurstof en nitraat of sulfaat op de locaties Schoonebeek 2, NOBIS 3 en NOBIS 4	20
	B3.8.3	Relatie tussen reductiecapaciteit en afbraak van BTEX	24
	B3.8.4	Stoichiometrie van de reductie- en oxidatieprocessen	25
	B3.9	Gebruik van grondwater als model in plaats van gestoken grondmonsters	27
	B3.10	Vergelijking van de resultaten van experimenten met grondwater en experimenten met grond plus grondwater	30
	B3.10.1	Vergelijking van de resultaten voor de locatie Schoonebeek 2	30
	B3.10.2	Vergelijking van de resultaten voor de locatie NOBIS 3	30
	B3.10.3	Interpretatie van de vergelijkende resultaten	31
Hoofdstuk	B4	AANBEVELINGEN VOOR TE KIEZEN SANERINGSVARIANTEN EN VERVOLGONDERZOEK	33
	B4.1	Saneringsvarianten	33
	B4.2	Conclusies	34
	B4.3	Aanbevelingen voor vervolgonderzoek	34
		LITERATUUR	35
Bijlage	1	PROCESCONDITIES GETOETST IN LANGDURIGE BATCH-EXPERIMENTEN, GEDETAILLEERDE BATCHEXPERIMENTEN EN BATCHES MET ALLEEN GRONDWATER	
Bijlage	2	PROCESCONDITIES GETOETST IN DE TWEEDE SERIE GEDETAILLEERDE BATCHEXPERIMENTEN EN BATCHES MET ALLEEN GRONDWATER	

SAMENVATTING

Deze rapportage beschrijft de resultaten van het optimalisatieonderzoek naar een bioremediatie-variant voor anaërobe watervoerende pakketten die met BTEX zijn verontreinigd. Het onderzoek is uitgevoerd in het kader van het implementatieproject "Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107". Voor deze twee locaties is de anaërobe en microaërobe afbraak van BTEX onderzocht met batchexperimenten met sediment en grondwatermonsters. Deze experimenten volgen op een eerdere karakteriseringsfase van het onderzoek, waarin processen in het veld en de microbiële afbraakpotentie zijn vastgesteld. Nu zijn de volgende onderdelen uitgevoerd:

1. langdurige experimenten voor de vaststelling van de natuurlijke anaërobe afbraak van benzeen;
2. gedetailleerde experimenten voor de nadere vaststelling van de beste wijze waarop de biodegradatie van BTEX kan worden gestimuleerd; benzeen is op alle locaties de bepalende verontreiniging, ethylbenzeen is op één plek op de locatie Schoonebeek 107 ook relevant;
3. vergelijkend onderzoek naar de biodegradatie van benzeen in bodemmonsters versus de afbraak in grondwater van diverse locaties, met als doel de haalbaarheid van een efficiëntere, goedkopere karakteriseringsmethode voor de biologische afbraakpotentie met behulp van grondwater in plaats van bodemmonsters te onderzoeken.

Ad 1. Natuurlijke anaërobe afbraak van benzeen

Gebaseerd op de resultaten van de karakteriseringsfase was de verwachting bij de aanvang van deze experimenten dat de natuurlijke afbraak van benzeen op deze anaërobe locaties niet ofwel verwaarloosbaar langzaam optreedt. Het doel was deze veronderstelling te toetsen met langdurige experimenten. Gedurende een periode van 400 dagen is geen significante afname van de benzeenconcentratie geconstateerd. Een beheersing door natuurlijke afbraak is daarom geen optie op deze locaties.

Ad 2. Vaststelling van de mogelijkheden voor stimulering van de benzeen- en ethylbenzeen-afbraak

Met batchexperimenten is onderzocht of de anaërobe afbraak van benzeen en ethylbenzeen kan worden geïnitieerd door het toevoegen van sulfaat of nitraat als elektronenacceptor, of door een geringe zuurstofdoserings in combinatie met het toevoegen van nitraat en/of sulfaat.

Sulfaat- en nitraatadditie

Door het toevoegen van nitraat of sulfaat onder strikt anaërobe condities, kan in geen enkel geval benzeenafbraak worden bewerkstelligd. Stimulering van de benzeenafbraak door het toevoegen van sulfaat en nitraat is niet mogelijk. Degradatie van ethylbenzeen is voor één bodemonster (van Schoonebeek 107) getest. Alleen na sulfaatadditie is gebleken dat ethylbenzeen anaëroob wordt afgebroken. Onder nitraatreducerende omstandigheden en in batches waar geen extra elektronenacceptor is toegevoegd, heeft geen afbraak van ethylbenzeen plaatsgevonden. Een natuurlijke en/of gestimuleerde anaërobe afbraak van ethylbenzeen is alleen te verwachten onder sulfaatreducerende omstandigheden.

Zuurstofadditie gecombineerd met een dosering van nitraat en sulfaat

In de batches waar zuurstofadditie is gecombineerd met een dosering van nitraat en sulfaat is afbraak van benzeen aangetoond. Om de zuurstofdoserings gecontroleerd te kunnen uitvoeren, is van alle bodemonsters de reductiecapaciteit (RC) bepaald. De reductiecapaciteit is de hoeveelheid zuurstof die is nodig is voor volledige chemische en biologische oxidatie van de (an)organische stof in een sediment. Bij de afbraakexperimenten is de zuurstof gedoseerd in twee

stappen: bij elke stap is een hoeveelheid zuurstof toegediend die overeenkomt met 25 % van de reductiecapaciteit van het bodemmonster. De volgende conclusies zijn getrokken:

- Bij een lage reductiecapaciteit (circa 2 mg O₂/30 g sediment) wordt bij de eerste zuurstofdosering benzeenafbraak aangetoond, bij monsters met een intermediaire reductiecapaciteit (circa 6 mg O₂/30 g sediment) treedt benzeenafbraak op na een zuurstofdosering van 50 % RC, terwijl bij de monsters met een hoge reductiecapaciteit (circa 16 mg O₂/30 g sediment) na 50 % zuurstofdosering nog geen benzeenafbraak wordt gevonden. De reductiecapaciteit van het sediment is dus een belangrijke parameter in het dimensioneren van de zuurstofdosering in een in situ bioremediatievariant.
- De combinatie van zuurstof- en sulfaatdosering levert een benzeenverwijdering op die tweemaal groter is dan die voor de combinatie van zuurstof- en nitraatdosering. Stimulering van biodegradatie van benzeen in sulfaathoudende watervoerende pakketten zal daarom bij voorkeur moeten beginnen met zuurstofdosering gecombineerd met processen met sulfaat als elektronenacceptor. Slechts in afwezigheid of na verbruik van het sulfaat is nitraatadditie een optie.
- Het verbruik van nitraat of sulfaat verloopt onafhankelijk van de benzeenafbraak. De consumptie van nitraat of sulfaat lijkt voor een groot deel te worden bepaald door de anaërobe omzetting van organische bestanddelen - anders dan de BTEX-componenten - die in het grondwater en het sediment aanwezig zijn. In de meeste gevallen is de gebruikte veldconcentratie BTEX (tot enkele mg/l) ook te gering om een significante verandering van de nitraat- of sulfaatconcentratie te kunnen bewerkstelligen.
- Een stoichiometrische analyse van de hoeveelheid toegevoegde en verbruikte zuurstof ten opzichte van de hoeveelheid geconsumeerde benzeen, geeft aan dat vermoedelijk een initiële oxidatie van benzeen optreedt die wordt gevolgd door anaërobe afbraak van de gevormde producten. Nader onderzoek naar deze degradatieprocessen van BTEX is noodzakelijk om de onderliggende mechanismen op te helderen en de mogelijkheden en beperkingen voor sanering in de praktijk vast te stellen.

Resumerend kan worden gesteld dat anaërobe bioremediatie van met benzeen verontreinigde watervoerende pakketten het best kan worden bewerkstelligd door initialisatie van de anaërobe processen met een beperkte zuurstofdosering. In grondwater met van nature aanwezig sulfaat verloopt na de initiële fase de benzeenafbraak goed. Nitraatadditie is minder efficiënt en kan worden overwogen als in het vooronderzoek is vastgesteld dat benzeenafbraak met nitraat als elektronenacceptor voor een locatie mogelijk is. Op de onderzochte NAM-locaties is dat niet het geval geweest. In grondwater van een andere locatie in Groningen is nitraatafhankelijke benzeenafbraak wel gevonden. Het toevoegen van dit grondwater (met de aanwezige microflora) aan het grondwater op de hier onderzochte NAM-locaties voor de introductie van nitraatreducerende benzeenafbraak is een interessante optie.

Ad 3. Vergelijkend onderzoek naar de benzeenafbraak in het sediment en in het grondwater

Het doel was de haalbaarheid te onderzoeken van een efficiëntere en goedkopere karakteriseringsmethode voor de biologische afbraakpotentie met grondwater in plaats van gestoken bodemmonsters met sediment en grondwater. Met beide typen monsters zijn vergelijkbare resultaten gevonden: onder strikt anaërobe omstandigheden vindt geen benzeenafbraak plaats, terwijl bij zuurstofadditie gecombineerd met een dosering van nitraat of sulfaat wel benzeenafbraak optreedt. De conclusie is dat vaststelling van de biodegradatiepotentie met behulp van grondwatermonsters *kwalitatief* mogelijk is. In dit onderzoek is gebleken dat een extra inspanning in de methodenontwikkeling noodzakelijk is. Het aantal monsters dat is onderzocht is zo klein dat nog enig voorbehoud wordt gemaakt bij de conclusie. Voor een *kwantitatieve* bepaling is onderzoek aan gestoken bodemmonsters noodzakelijk.

HOOFDSTUK B1

INLEIDING

B1.1 Kader waarbinnen het onderzoek is uitgevoerd

De beschreven experimenten zijn uitgevoerd in het NOBIS-implementatieproject "Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107". Het implementatieproject richt zich op een verdere ontwikkeling van kansrijke saneringsconcepten voor het extensief saneren en beheersen van de BTEX-pluimen door stimulering van natuurlijke afbraakprocessen. In dit project wordt op twee NAM-locaties (Slochteren en Schoonebeek 107) onderzoek gedaan naar de anaërobe afbraak van benzeen, toluen, ethylbenzeen en xylenen (BTEX). Uiteindelijk zal dit leiden tot een implementeerbare biotechnologische sanerings- en beheersaanpak van BTEX-locaties in het algemeen en voor de locaties Slochteren en Schoonebeek 107 (S-107) in het bijzonder.

De deelresultaten 1 en 4 van fase 1.2 van het project worden in deze rapportage beschreven. Fase 1.2 betreft het haalbaarheidsonderzoek naar een kwantitatieve beschrijving van processen die tot een gestimuleerde afbraak van BTEX leiden. De deelresultaten 1 en 4 uit fase 1.2 zijn voortgekomen uit twee onderzoekslijnen:

- Deelresultaat 1: Gedetailleerde experimenten en langlopende niet-steriele controle-experimenten.
- Deelresultaat 4: Biologische karakterisering van grondwater.

B1.2 Theoretische achtergrond van de experimenten

In situ bioremediatie van de benzeenverontreiniging zonder beluchting (anaëroob) of bij minimale zuurstofdosing (microaëroob) is aantrekkelijk, omdat het volledig aëroob saneren van benzeenlocaties door beluchten vaak leidt tot ijzeroxidevorming en daardoor tot verstoppingen. Bovendien is het (kosten) effectiever om zoveel mogelijk gebruik te maken van de natuurlijke omstandigheden.

Thermodynamisch gezien is benzeen onder alle redoxomstandigheden biologisch afbreekbaar [CUR/NOBIS, 1996]. Onder anaërobe condities is biodegradatie van benzeen slechts enkele malen aangetoond voor ijzerreducerende, sulfaatreducerende en methanogene omstandigheden [Edwards en Grbić-Galić, 1992; Anderson et al., 1998; Weiner en Lovley, 1998]. Het mechanisme van deze afbraak wordt nog niet begrepen [Harwood en Gibson, 1988].

Benzeenafbraak onder nitraatreducerende omstandigheden is perspectiefvol [Lovley, 1997; Wilson en Bouwer, 1997]. Nitraat is makkelijk te doseren. Het is bekend dat de energieopbrengst voor micro-organismen bij reductie van nitraat groter is dan bij reductie van sulfaat en dat het inbrengen van nitraat daarom gunstig zou moeten zijn voor biodegradatie. Benzeenafbraak onder nitraatreducerende omstandigheden is slechts door één onderzoeksgroep overtuigend aangetoond [Nales et al., 1998]. NOBIS-onderzoek op een andere locatie in Groningen heeft sterke aanwijzingen opgeleverd dat op die locatie stimulering van de anaërobe benzeenafbraak mogelijk is door nitraatadditie [CUR/NOBIS, 1999]. Op de locaties Slochteren en Schoonebeek 107 is onbekend of nitraatdosing een geschikte methode is.

Biodegradatie onder lage zuurstofspanning of initialisatie van anaërobe benzeenafbraak na oxidatie met zuurstof is aantrekkelijk als de nitraatafhankelijke afbraak van BTEX niet of te langzaam verloopt [Wilson en Bouwer, 1997]. De ondergrond op de onderzochte locaties is an-

aëroob en waarschijnlijk zullen de toegevoegde nitraat of zuurstof ook worden gebruikt voor de oxidatie van natuurlijk aanwezige reductoren, zoals bulk organisch materiaal (veenlaagjes) en ijzersulfide. Daarom is in dit onderzoek de natuurlijke reductiecapaciteit (nitraat- of zuurstof-behoefte) vastgesteld als hulpmiddel bij de interpretatie van de resultaten van het onderzoek en voor de dimensionering van de dosering van nitraat en/of zuurstof bij de uitvoering van de sanering.

B1.3 Doel van het onderzoek

Het doel van het onderzoek is:

1. Definitieve vaststelling van de mate van intrinsieke afbraak.
2. Het aantonen van gestimuleerde biologische benzeenafbraak onder anaërobe en/of micro-aërobe condities met nitraat en sulfaat als elektronenacceptoren en een gelimiteerde zuurstofdoserings.
3. Het bereiken van kostenbesparing op het laboratoriumonderzoek door gebruik van grondwater in plaats van met gestoken sedimentmonsters (het steken van sedimentmonsters is kostbaar, zeker op grotere diepte, in vergelijking met het nemen van grondwatermonsters uit reeds aanwezige peilbuizen).

B1.4 Plan van aanpak

Om bovenstaande doelen te bereiken zijn de volgende onderzoekslijnen gevolgd:

1. *Langdurige experimenten gericht op het vaststellen van de intrinsieke benzeenafbraak*
Om de intrinsieke anaërobe afbraak van benzeen te bestuderen zijn langdurige anaërobe batchexperimenten ingezet zonder toevoeging van elektronenacceptoren, met grond en grondwater van de locaties. In deze serie experimenten zijn dus alleen de van nature in de grond of in het grondwater aanwezige elektronenacceptoren aanwezig.
2. *Gedetailleerde experimenten gericht op het kwantitatief kunnen beschrijven van de gestimuleerde afbraak van BTEX*
De haalbaarheid om de benzeenafbraak te stimuleren door het inbrengen van (extra) opgeloste elektronenacceptoren is in laboratoriumexperimenten getoetst. In aanvulling daarop zijn experimenten uitgevoerd om nauwkeuriger de procesparameters vast te kunnen stellen. Voor het stimuleren van anaërobe benzeenafbraak komen twee elektronenacceptoren in aanmerking: sulfaat en nitraat. Afbraak van benzeen onder strikt anaërobe condities is een proces dat in het veld en het laboratorium vaak niet verloopt. Het blijkt soms nodig om een minimale hoeveelheid zuurstof in te brengen om de benzeenafbraak op gang te brengen. Deze micro-aërobe procesconditie is in combinatie met de beide elektronenacceptoren getest. Hierbij zijn beperkte hoeveelheden zuurstof toegevoegd, die vooraf zijn berekend op grond van de reductiecapaciteit. Het vaststellen van de reductiecapaciteit (de zuurstofconsumptie door) van de grond en het grondwater van de vier bemonsterde plaatsen is uitgevoerd met de Microoxymax, waarbij naast de zuurstofconsumptie ook de koolstofdioxideproductie kan worden gevolgd. Daarna zijn de experimenten uitgevoerd met verschillende concentraties aan toegevoegde elektronenacceptoren met en zonder een afgestemde zuurstofdoserings.
3. *Biodegradatie van BTEX in het sediment en in het grondwater*
Om na te gaan of laboratoriumexperimenten met alléén grondwater tot betrouwbare uitspraken kunnen leiden over de intrinsieke of gestimuleerde afbraak van BTEX op een locatie tegen lagere kosten dan mogelijk is bij gebruik van gestoken monsters van de locaties is een vergelijkend onderzoek uitgevoerd.

HOOFDSTUK B2

MATERIALEN EN METHODEN

B2.1 Beschrijving van de monsterlocaties en monstereigenschappen

De batchexperimenten zijn uitgevoerd met grond van de locaties Slochteren en Schoonebeek 107. Van beide locaties zijn twee (bron en pluim) grondmonsters genomen. De codering van de grondmonsters en de bijbehorende BTEX -concentraties in het grondwater zijn weergegeven in tabel B1.

Tabel B1. Codering van en grondwaterconcentraties in de grondmonsters.

codering	locatie	diepte (m-mv)	benzeen ($\mu\text{g/l}$)	tolueen ($\mu\text{g/l}$)	ethylbenzeen ($\mu\text{g/l}$)	som xylenen ($\mu\text{g/l}$)
NOBIS 3	Slochteren	18 - 19	11000	200	180	600
NOBIS 4	Slochteren	20 - 21	60	2	< 0,2	4
503-02 (507-02)	Schoonebeek (1)	12,2 - 13	700	5	110	40
506-01 (507-01)	Schoonebeek (2)	3,5 - 4,5	120	100	390	480

B2.1.1 Locatiebeschrijving en monsters van Schoonebeek 107

In het oostelijk gedeelte van het olieveld te Schoonebeek (zie fig. B1) liggen vijf buiten gebruik zijnde NAM-oliewinlocaties die worden gekenmerkt door een relatief ver verspreide grondwaterverontreiniging met vluchtige alifatische en aromatische koolwaterstoffen, afkomstig van aardgascondensaat [Heidemij Advies, 1995 en 1996]. De oliewinlocaties zijn omstreeks 1950 in gebruik gesteld.

De geohydrologische opbouw van de locatie Schoonebeek 107 is als volgt: tot circa 5 m beneden het maaiveld (m-mv) bevindt zich een dun freatisch watervoerend pakket, bestaande uit matig doorlatende fijne zanden (k-waarde 0,5 - 2 m/dag). Aan de bovenzijde is dit pakket van nature afgedekt door een holocene veenlaag. Deze is in het gebied grotendeels ontgraven. Aan de onderzijde wordt het eerste watervoerende pakket afgesloten met een keileemlaag van circa 2 m dikte. Daaronder bevindt zich een tweede watervoerend pakket van afwisselende samenstelling en doorlatendheid (k-waarde 0,5 - 5 m/dag) afgesloten op circa 23 m-mv door een keileemlaag. Hieronder bevindt zich een derde watervoerend pakket, waarin geen verontreiniging is aangetoond.

Vanaf de voormalige oliewinput bevindt zich in het eerste en tweede watervoerende pakket tot circa 150 m respectievelijk 190 m stroomafwaarts een verontreinigingspluim in het grondwater. De verontreiniging strekt zich uit tot een diepte van 23 m-mv. De gehalten totaal vluchtige alifatische en aromatische koolwaterstoffen dalen in stroomafwaartse richting van circa 2000 à 3000 mg/l in de kern tot de streefwaarde in de periferie. Benzeen is overheersend aanwezig. De locatie en de verontreinigingspluim bevinden zich in agrarisch gebied, nabij en deels onder het erf van een boerderij.

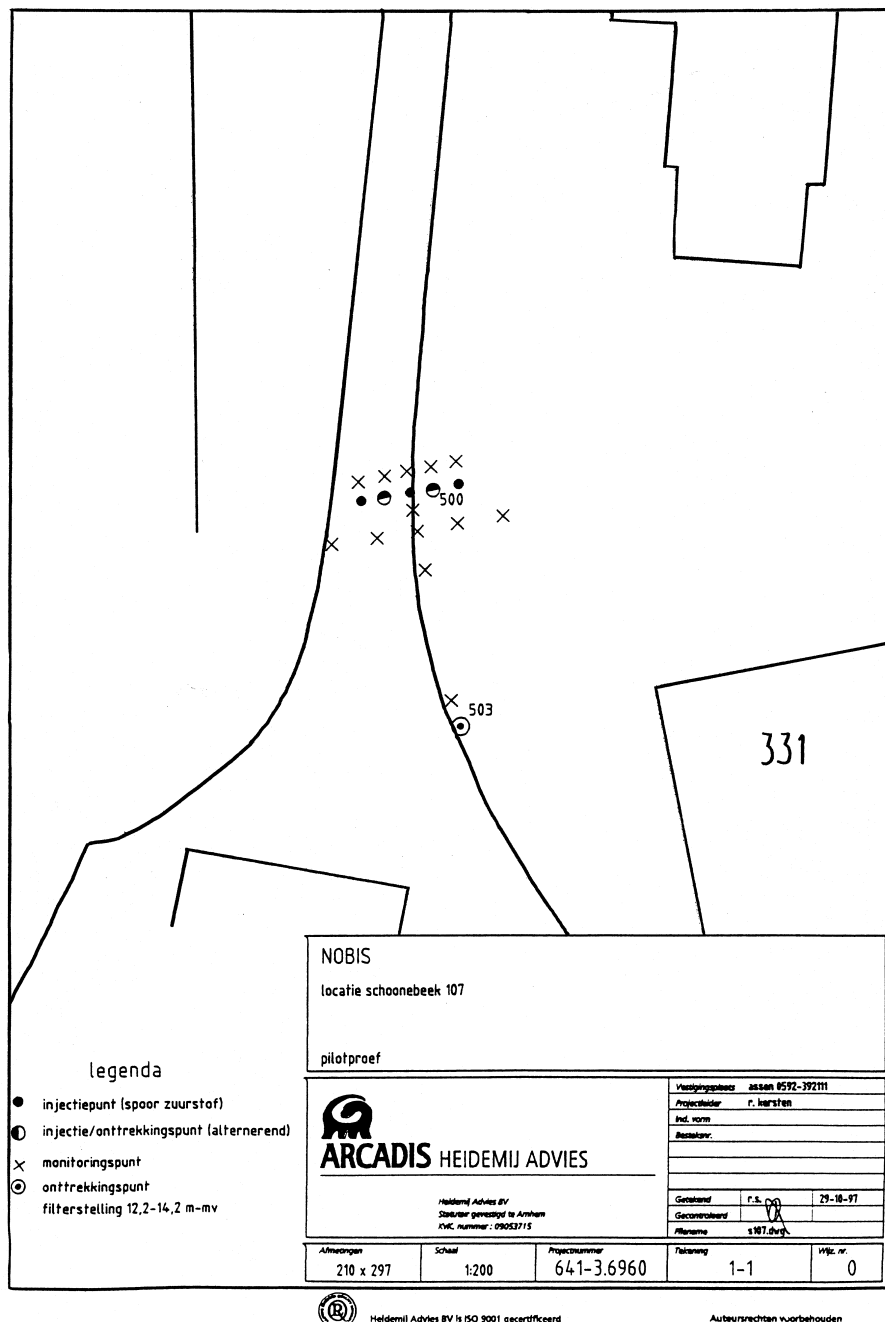


Fig. B1. Plattegrond van de locatie Schoonebeek 107 met bemonsteringspunten van grond en grondwater.

B2.1.2 Locatiebeschrijving en monsters van Slochteren

Op de NAM-locatie Slochteren (zie fig. B2), een gaswinnings- en behandelingslocatie die in 1964 is gestart, is sprake van een verontreiniging met aromatische koolwaterstoffen, waarbij benzeen het merendeel vormt (circa 75 % van BTEX totaal) [IWACO, 1993 en 1994]. Daarnaast worden ook vluchtige alifatische koolwaterstoffen (C₆ - C₁₂) aangetroffen. De organische verontreiniging strekt zich uit tot een diepte van circa 130 m-mv. De grond op het installatieterrein is plaatselijk verontreinigd met BTEX en minerale olie (waaronder waarschijnlijk ook minerale olie vluchtig). De mobiele vluchtige fractie in de grond zal met bodemluchtextractie worden verwijderd over een (niet-faseringsafhankelijke) periode van 3 jaar.

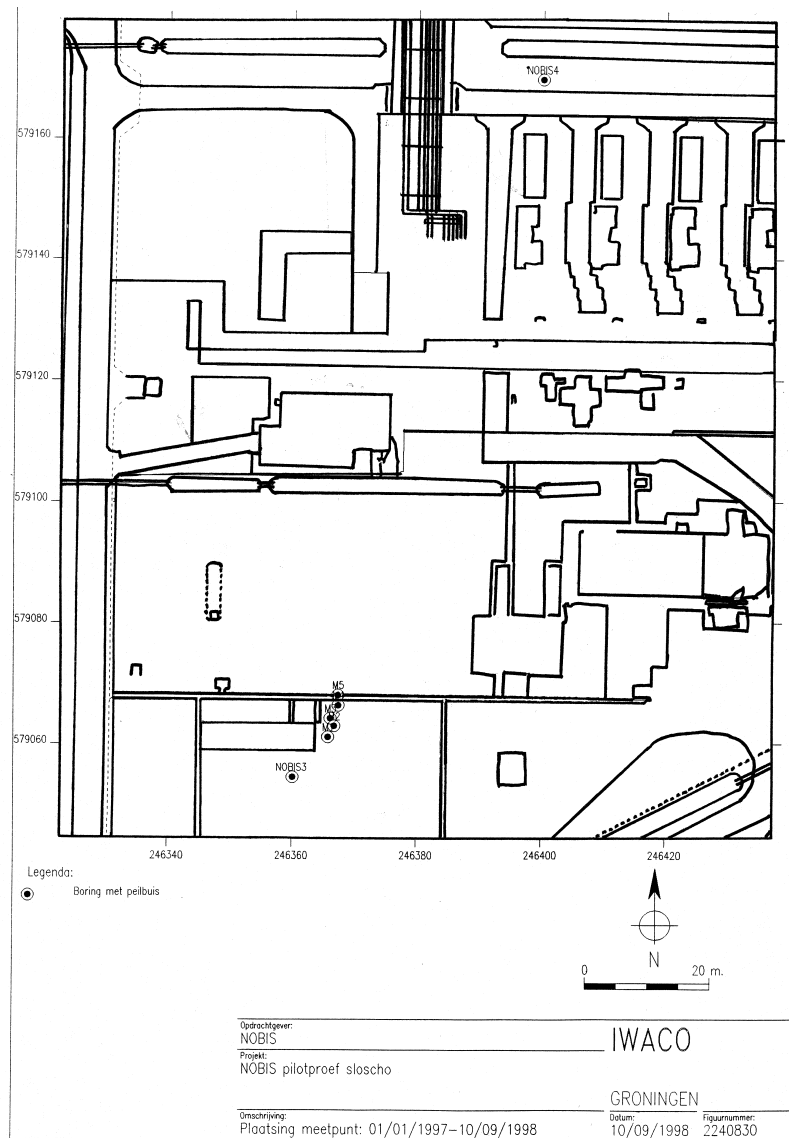


Fig. B2. Plattegrond van de locatie Slochteren met bemonsteringspunten van grond en grondwater.

De geohydrologische opbouw van de locatie is als volgt: er is sprake van een pakket waar, afgezien van de Eem-formatie tussen 15 en 25m diep (die kleiig en weinig is ontwikkeld), de ondergrond tot 130 m-mv uit matig fijn tot grindhoudend grof zand bestaat.

Tussen 40 en 57 m-mv bevinden zich twee zeer goed doorlatende lagen (k-waarden rond 70 m/dag). De bovenste laag (van 40 tot circa 48 m-mv) bestaat uit grof zand en grind, die slecht is gesorteerd, waardoor de doorlatendheid in zowel horizontale als verticale richting sterk kan variëren. De laag tussen 49 en 57 m-mv is homogener en bestaat uit grof zand met grind. De overige lagen zijn fijner van textuur, maar met een goede doorlatendheid (15 tot 40 m/dag).

B2.2 Opzet van de experimenten

In tabel B2 is een overzicht gegeven van de experimenten die zijn uitgevoerd met de vier grondmonsters (zie tabel B1). De procescondities, waaronder de afbraak van BTEX is getest, zijn uitgebreid beschreven in bijlage 1.

Tabel B2. Overzicht van de experimenten met doel, geteste condities en looptijd.

nr.	experiment/methode	doel	getoetste procescondities	looptijd (d)
1	zuurstofconsumptie Micro-oxymax (zie B2.2.1)	kwantitatieve onderbouwing van zuurstofdoserings microaërobe experimenten	reductiecapaciteit van grondwater en grond	20
2	langdurige batchexperimenten (zie B2.2.2)	vaststelling van intrinsieke biodegradatie van benzeen	natuurlijke anaërobe condities	400
3a	gedetailleerde batchexperimenten (zie B2.2.3)	vaststelling van gestimuleerde biodegradatie van benzeen (zo mogelijk T, X en E)	natuurlijke anaërobe condities nitraatreducerend (3 niveaus) nitraatreducerend/microaëroob sulfaatreducerend (3 niveaus) sulfaatreducerend/microaëroob	250
3b	gedetailleerde batchexperimenten	nadere vaststelling van gestimuleerde afbraak van benzeen	nitraatreducerend/microaëroob sulfaatreducerend/microaëroob	80
4a	vergelijkend onderzoek in batchproeven met grondwater en grondwater plus grond	onderzoek of resultaten met grondwater in plaats van grondwater/grond bruikbaar zijn bij de vaststelling van het biodegradatiepotentieel; kostenbesparing van toekomstige karakterisatie	natuurlijke anaërobe condities nitraatreducerend (1 niveau) nitraatreducerend/microaëroob sulfaatreducerend (1 niveau) sulfaatreducerend/microaëroob	250
4b	vergelijkend batchonderzoek	zie 4a	nitraatreducerend/microaëroob sulfaatreducerend/microaëroob	110

B2.2.1 *Bepalen van de reductiecapaciteit*

In de grond en het grondwater van de locaties Schoonebeek en Slochteren bevinden zich naast BTEX andere gereduceerde organische en anorganische verbindingen, die bij toevoeging van zuurstof kunnen worden geoxideerd. Voor de bepaling van de toe te voegen hoeveelheid zuurstof in de proeven waarin de microaërobe afbraak van benzeen is bestudeerd (zie tabel B2), is het van belang de reductiecapaciteit (totale zuurstofconsumptiecapaciteit) van de grond en het grondwater uit de batches te weten. De reductiecapaciteit is een belangrijke parameter bij het dimensioneren van een eventuele in situ sanering.

B2.2.2 *Bepalen van de intrinsieke afbraak van BTEX*

Langdurige batchexperimenten zonder toevoegingen van elektronenacceptoren voor de stimulering van de afbraak zijn ingezet met grondwater van de locatie. Deze experimenten hebben tot doel de intrinsieke omzettingssnelheid te bepalen.

B2.2.3 *Bepalen van de afbraak van BTEX met toegevoegde elektronenacceptoren*

Er zijn gedetailleerde batchexperimenten uitgevoerd waarin de stimulering van de afbraak van BTEX-componenten is bestudeerd onder toevoeging van sulfaat of nitraat. Bij de BTEX-concentratie van het grondwater zijn drie sulfaatconcentraties en drie nitraatconcentraties onderzocht. Daarnaast is voor één sulfaatconcentratie en voor één nitraatconcentratie de invloed van een kleine hoeveelheid zuurstof op de afbraak van de BTEX-componenten bestudeerd. Ter controle is de abiotische afbraak van BTEX en de afbraak zonder toevoeging van elektronenacceptor (in duplo) gemeten. Deze serie proeven is in twee fasen uitgevoerd.

B2.2.4 *Vergelijkend onderzoek met grondwater en gestoken grondmonsters*

Met deze experimenten is onderzocht of batchexperimenten uitgevoerd met alleen grondwater vergelijkbare resultaten geven met experimenten uitgevoerd met gestoken grondmonsters (met grond en grondwater van de locatie).

B2.3 Analysemethoden

B2.3.1 *Bepalen van de reductiecapaciteit van grond en grondwater*

De reductiecapaciteit is bepaald met een Micro-oxymax (Columbus Instruments). Voor de meting zijn Schott-flessen (160 ml) anaëroob gevuld met 30 gram (nat gewicht) grond en 90 ml grondwater. Deze Schott-flessen zijn in een schudkast bij 25 °C aangesloten op het gesloten gascircuit van de Micro-oxymax. De headspace van elke Schott-fles is 10 maal ververst met lucht. Direct daarna is de meting gestart ($t = 0$). Regelmatig is de afname van de zuurstofconcentratie in de gasfase van de fles gemeten door deze via het gesloten circuit door de zuurstofmeter te pompen. Integratie van de zuurstofconsumptiesnelheid over de tijd geeft het totale zuurstofverbruik van de grond en het grondwater, waarbij is gecorrigeerd voor de opgeloste zuurstof. Als de zuurstofconsumptie is gestopt, kan de reductiecapaciteit worden berekend.

B2.3.2 *Batchexperimenten voor het vaststellen van de afbraak van BTEX*

De bemonsterde grond of het grondwater is voor gebruik anaëroob (onder N_2 doorborrelen) opgeslagen. Bij het voorbereiden van de proeven zijn de grond en het grondwater in een anaërobe kast overgebracht in glazen penicillineflesjes met een volume van 120 ml. De anaërobe kast wordt continu gespoeld met stikstof, waaraan ongeveer 1 % koolstofdioxide is toegevoegd om de pH in de waterfase op ongeveer 7 te houden. Aan de penicillineflesjes wordt 30,0 gram grond (nat gewicht) toegevoegd en vervolgens 90 ml grondwater. De batchflesjes zijn vervolgens afgesloten met een 1 cm dikke viton-stop. Door de viton-stop is een geconcentreerde BTEX-oplossing aan de batches toegevoegd tot de in tabel B1 weergegeven BTEX-concentratie. Alle proeven zijn in drievoud uitgevoerd. De geteste concentraties elektronenacceptoren zijn weergegeven in bijlage 1 en zijn voor alle vier de grondtypes (zie tabel B1) getest.

De in bijlage 1 en 2 gegeven concentraties zijn de toegevoegde hoeveelheden elektronenacceptoren. Aangezien het grondwater 0 - 30 mg/l sulfaat en soms enkele mg/l nitraat bevat, zijn de werkelijke concentraties, daar waar geen getal gegeven is in de tabellen, niet altijd nul. In de tabellen van bijlage 1 zijn de toegevoegde hoeveelheden sulfaat en nitraat weergegeven. Dit geldt ook voor de in tabel 2.1 (zie bijlage 2) gegeven concentraties benzeen. Dit geldt niet voor de abiotische controle, aangezien benzeen bij het steriliseren uit het water verdreven zal zijn. Op $t = 0$ is aan de penicillineflesjes met een gasdichte spuit (Hamilton, Bonaduz, Zwitserland) lucht (circa 0,2 mg zuurstof) toegevoegd. Dit komt overeen met een zuurstofconcentratie van circa 2 mg/l in de vloeistoffase. De penicillineflesjes zijn gedurende het hele experiment (> 400 dagen) statisch bij 12 °C geïncubeerd.

B2.3.3 *Batchexperimenten voor het bepalen van de intrinsieke afbraak van BTEX*

Langdurige batchexperimenten zijn ingezet, zoals in B2.3.2 beschreven is, zonder de toevoeging van nitraat, sulfaat of zuurstof. Aan deze batches is wel benzeen toegevoegd.

B2.3.4 *Batchexperimenten met grondwater*

Hiertoe zijn batchexperimenten ingezet, zoals hierboven beschreven, met alleen grondwater in plaats van grond en grondwater. Het volume is gelijk gesteld aan de batches met grond en grondwater.

B2.3.5 *Batchexperimenten voor het bepalen van de afbraak van BTEX bij hogere concentraties*

Er zijn batchexperimenten ingezet met de grond en het grondwater van NOBIS 3, NOBIS 4 en Schoonebeek 2, op dezelfde wijze zoals beschreven is in B2.3.2 tot en met B2.3.4. Wegens eerdere analyseproblemen is besloten voor de batches NOBIS 4 en Schoonebeek 2 hogere concentraties BTEX te gebruiken dan in eerdere proeven. Er is gekozen voor een concentratie

van 1 mg/l voor beide grondsoorten. De serie voor NOBIS 3 is met de oorspronkelijke concentratie van ongeveer 10 mg/l uitgevoerd.

Deze proeven zijn uitgevoerd met één concentratie nitraat en één concentratie sulfaat. Voor de batches van Schoonebeek 2 is de aanwezige sulfaatconcentratie gebruikt (ongeveer 24 mg/l), met een toegevoegde concentratie van 20 mg/l nitraat. Voor de andere twee grondsoorten is gekozen voor een concentratie van 20 mg/l nitraat en 25 mg/l sulfaat. Deze batches zijn gedurende het hele experiment met behulp van stikstofgas op overdruk gehouden om te voorkomen dat door monsternamen zuurstof de flesjes kan binnendringen.

Van deze serie zijn ook een aantal flesjes ingezet waar alleen grondwater is toegevoegd, ter vergelijking met batches met grond en grondwater. De in deze serie batches getoetste condities zijn beschreven in bijlage 2. De toegevoegde hoeveelheden zuurstof bedragen per dosering een vierde deel van de reductiecapaciteit van het grond- of grondwatermonster.

B2.3.6 Bemonstering bij batchexperimenten

Na de toevoeging van benzeen en/of zuurstof zijn de penicillineflesjes bemonsterd (monster-grootte 0,1 - 0,5 ml) met een glazen 1 ml spuit (SGE, Bester, Amstelveen). Dit monster is aangevuld tot 1,0 ml met water. Na de bepaling van de benzeenconcentratie is hetzelfde monster gebruikt voor de analyse van nitraat en sulfaat, eventueel na verdere verdunning. De penicillineflesjes zijn gedurende het hele experiment met stikstof op overdruk gehouden door na de monsternamen stikstofdruk aan te brengen. In de eerste maand zijn alle batchflesjes wekelijks bemonsterd. Na de eerste maand zijn alleen de batchflesjes waaraan zuurstof is toegevoegd en de steriele abiotische controle wekelijks bemonsterd. De rest van de batchflesjes is verder maandelijks bemonsterd.

B2.3.7 Analytisch-chemische methoden

BTEX -analyse

BTEX is geanalyseerd op een Varian star 3600 CX gaschromatograaf (Varian chromatography systems, Walnut Creek, USA), met hieraan gekoppeld een Varian 8200 CX autosampler, aangepast voor solid phase micro extraction (SPME), aangestuurd met behulp van de software Varian star 8200 control voor SPME. Een voorbeeldchromatogram is weergegeven in figuur B3.

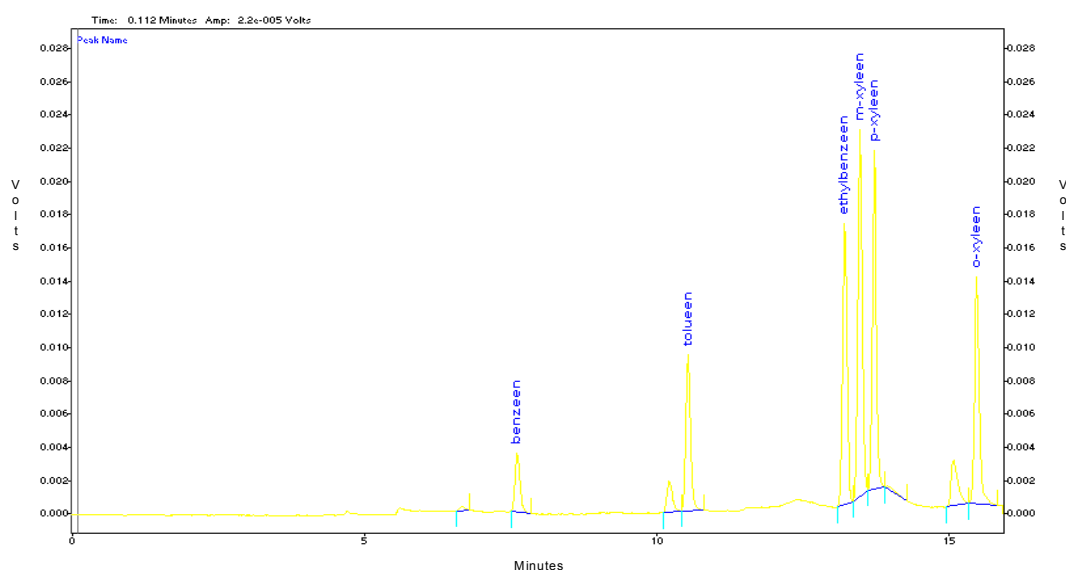


Fig. B3. Chromatogram van BTEX-componenten met de GC-SPME.

De fiber, die voor deze experimenten is gebruikt, is een 85 µm polyacrylate coating (Supelco, Bellefonte, USA). De gebruikte scheidingskolom is een Stabilwax DB (Restek, USA) van 30 meter met een interne diameter van 0,32 mm en een filmdikte van 1,0 µm. De flow van het dragergas (Helium) bedraagt 6,0 ml/min. Het gebruikte temperatuurprogramma is als volgt: 3 minuten 50 °C, met een snelheid van 5 °C per minuut op naar 100 °C, 100 °C gedurende 3 minuten. Als detector is een foto-ionisatiedetector (FID) gebruikt, waarvan de intensiteit ingesteld is op stand 5. De temperatuur van de FID bedraagt 200 °C. De met een referentiemonster vastgestelde retentietijden zijn: benzeen 7,5 minuten en voor toluen, ethylbenzeen, *meta*-xyleen, *para*-xyleen en *ortho*-xyleen respectievelijk 10,8, 13,2, 13,7, 14,0 en 15,9 minuten. De data-acquisitie en verwerking is uitgevoerd met het computerprogramma Maestro, versie 2.4 (Chrompack, BV Middelburg, Nederland).

Anionenanalyse

Anionen zijn geanalyseerd met een Dionex DX-100 ionchromatograaf (leverancier) Dionex AS9-SC 4 mm kolom (leverancier) met hieraan gekoppeld een Marathon-autosampler (leverancier, Emmen, Nederland), 100 µl injectievolume. Als eluens is een carbonaatbuffer (1,8 mM Na₂CO₃/1,7 mM NaHCO₃) gebruikt, de flow rate is 2 ml per minuut. Voor de detectie is gebruik gemaakt van een geleidbaarheidsmeting. De gevoeligheid is 0 - 10 µS. Het meetbereik voor nitraat is 0 tot 15 mg/l en voor sulfaat 0 tot 25 mg/l. De retentietijd is 1,8 minuten voor nitraat en 3,0 minuten voor sulfaat. De data-acquisitie en verwerking is gedaan met het computerprogramma Maestro, versie 2.4 (Chrompack BV, Middelburg, Nederland).

Zuurstofanalyse

Voor de zuurstofanalyse is met een glazen 25 µl spuit (Hamilton, Bonaduz, Zwitserland) 10 µl bemonsterd uit de headspace van de batchflesjes en geïnjecteerd op een Varian 3700 gaschromatograaf. Zuurstof en stikstof zijn gescheiden met een Carboplot P7 kolom (leverancier) van 25 meter met een interne diameter van 0,53 mm en een filmdikte van 25 µm. De flow rate van het draaggas (Helium) bedraagt 10 ml per minuut. De temperatuur van de injector en de kolom is 40 °C. Er is geen temperatuurprogramma gebruikt. Als detector is een temperatuurgeleidbaarheidsdetector (TCD) gebruikt met een temperatuur van 80 °C en een filamenttemperatuur van 170 °C. De retentietijd van zuurstof is bij deze instellingen 1,9 minuten en van stikstof 2,1 minuten. De data-acquisitie en verwerking is uitgevoerd met het computerprogramma Mosaic (Chrompack BV, Middelburg, Nederland).

Methaananalyse

Om vast te stellen of er bij verschillende incubatieomstandigheden methanogene omstandigheden zijn opgetreden, is eenmalig kwalitatief methaan geanalyseerd. Met een 100 µl spuit (Hamilton, Bonaduz, Zwitserland) is 100 µl uit de headspace bemonsterd en direct geïnjecteerd op een Chrompack CP 9001 gaschromatograaf met een Poraplot Q kolom (Chrompack, Middelburg, Nederland) van 25 meter met een interne diameter van 0,32 mm en een filmdikte van 5 µm. De flow rate van het dragergas (Helium) bedraagt 2,4 ml per minuut. De temperatuur van de injector is 250 °C, de temperatuur van de vlam-ionisatiedetector (FID) 275 °C. De retentietijd van methaan is 2,6 minuten. Voor de data-acquisitie en verwerking is gebruik gemaakt van het computerprogramma Maestro, versie 2.4 (Chrompack BV, Middelburg, Nederland).

Alle gebruikte chemicaliën zijn van de hoogste zuiverheid, gassen zijn geleverd door Hoek Loos, Nederland.

HOOFDSTUK B3

RESULTATEN

B3.1 Bepalen van de reductiecapaciteit van grond en grondwater

Met de micro-oxymax experimenten is het zuurstofverbruik van de grond en het grondwater van NOBIS 3 en 4 en Schoonebeek 1 en 2 bepaald. In figuur B4 zijn de resultaten weergegeven.

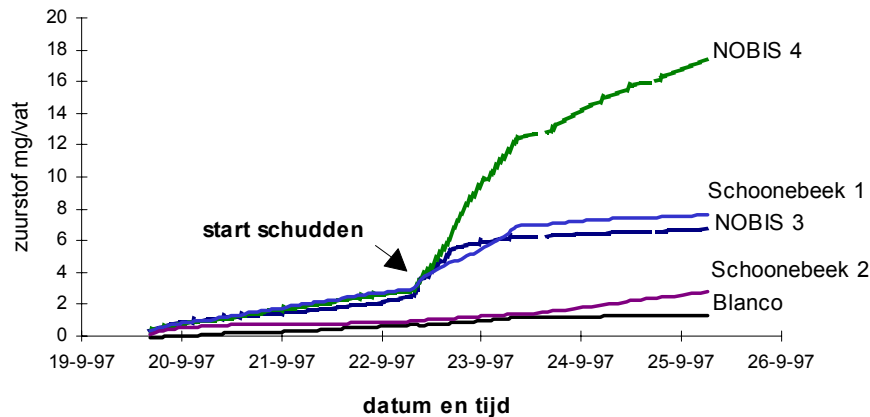


Fig. B4. Zuurstofverbruik van de grond en het grondwater van de locaties NOBIS 3 en 4 en Schoonebeek 1 en 2.

Op grond van deze gegevens zijn de reductiecapaciteiten berekend, gecorrigeerd voor opgeloste zuurstof (zie tabel B3).

Tabel B3. Berekende reductiecapaciteiten.

codering	reductiecapaciteit van grond en grondwater (mg O ₂)	reductiecapaciteit van grondwater (mg O ₂)
Slochteren, NOBIS 3	5,56	2,07
Slochteren, NOBIS 4	16,38	0,77
Schoonebeek 1	6,46	d.l. ¹
Schoonebeek 2	1,84	d.l. ¹

¹ onder de detectielimiet van de Micro-oxymax

B3.2 Aanpassen van de werkwijze voor de uitvoering van de batchexperimenten

Vooraf aan het hier gerapporteerde onderzoek is door TNO met eigen middelen een methode voor het bepalen van de anaërobe biodegradatie van BTEX ontwikkeld. Op basis van deze methode is een serie batchexperimenten ingezet om de intrinsieke afbraak te bepalen, de invloed van het toevoegen van elektronenacceptoren en het gebruik van grondwater als model in plaats van grondmonsters. Na verloop van tijd blijkt uit de resultaten dat de toegepaste methode ongeschikt is voor het bepalen van de anaërobe afbraak van BTEX met het grondwater en de grondmonsters van de NAM-locaties.

- De oorspronkelijke methode is ontwikkeld voor hogere BTEX-concentraties en blijkt niet geschikt voor lage concentratieranges (< 100 µg/l). Omdat er te grote hoeveelheden vloeistofmonster nodig zijn, ontstaat er onderdruk en daardoor aantoonbare zuurstoflekkage. Proeven

moeten worden uitgevoerd bij hogere benzeenconcentraties en overdruk. Na elke monstername moet zuurstofvrij gas worden toegevoegd om de overdruk te handhaven.

- De sterilisatiemethode moet worden aangepast, flesjes met grond, grondwater en medium moeten worden gesteriliseerd gedurende een uur bij 121 °C en na het afkoelen opnieuw gedurende een uur bij 121 °C. Er wordt een extra batchflesje met alleen grondwater gesteriliseerd. Na het afkoelen wordt steriel grondwater toegevoegd aan alle flesjes tot hun oorspronkelijk niveau, waarna de steriele viton-stoppen worden geplaatst. Vervolgens worden de flesjes anaëroob gemaakt door via steriele naalden en steriele 0,22 µm filters te spoelen met stikstof en kooldioxide (99/1 v/v%). Hierna wordt met een steriele injectienaald een hoeveelheid van een gesteriliseerde benzeenoplossing toegevoegd.
- Het is noodzakelijk om steriele batches ook steriel te bemonsteren, omdat anders micro-organismen worden geïntroduceerd. Hiertoe is de volgende procedure gevolgd: glazen spuiten zijn met 70 % ethanol gespoeld waarna met steriel water is gespoeld om alle ethanol te verwijderen. Er is gewerkt met steriele naalden en de viton-stoppen zijn met een bunsenbrander gesteriliseerd voor de monstername.

Met deze aangepaste werkwijzen is een deel van de experimenten herhaald, te weten:

- Stap 1: Experimenten met de monsters (Slochteren) NOBIS 3 en Schoonebeek 1 voor de bepaling van de intrinsieke en de gestimuleerde afbraak van BTEX.
- Stap 2: Experimenten met de monsters (Slochteren) NOBIS 3 en 4, en Schoonebeek 2 voor de bepaling van de intrinsieke en de gestimuleerde afbraak van BTEX.
- Stap 3: Een vergelijkend onderzoek met sediment en grondwater en met alleen grondwater.

B3.3 Intrinsieke afbraak van BTEX op de locaties NOBIS 3 en Schoonebeek 1

Deze experimenten zijn uitgevoerd met toegevoegd benzeen en zonder toevoegingen van elektronenacceptoren en gedurende langere tijd. De resultaten van de experimenten zijn weergegeven in figuur B5 en B6 (Schoonebeek 1) en in figuur B7 (NOBIS 3).

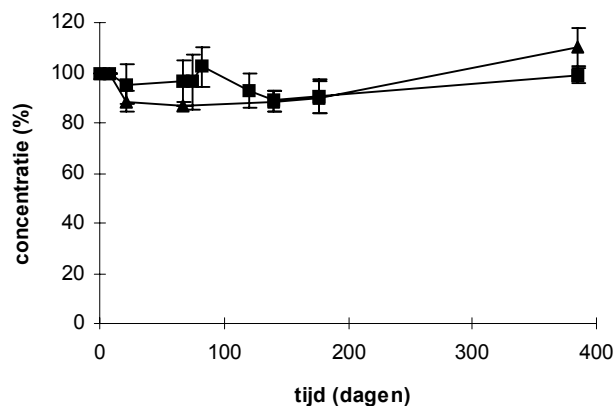


Fig. B5. Intrinsieke afbraak van benzeen met monsters van de locatie Schoonebeek 1, ■ steriel, ▲ zonder toevoegingen.

Op de locatie Schoonebeek 1 wordt benzeen niet binnen 400 dagen significant afgebroken onder de van nature heersende condities zonder toevoeging van een elektronenacceptor. Natuurlijke afbraak van benzeen lijkt in deze gereduceerde milieus niet op te treden. Mogelijk wordt de anaërobe afbraak van benzeen geremd door de aanwezigheid van andere substraten, zoals toluen, xylenen en ethylbenzeen, zoals dit gevonden is in microcosms waar sulfaat of mogelijk nitraat de elektronenacceptor is [Nales et al., 1998].

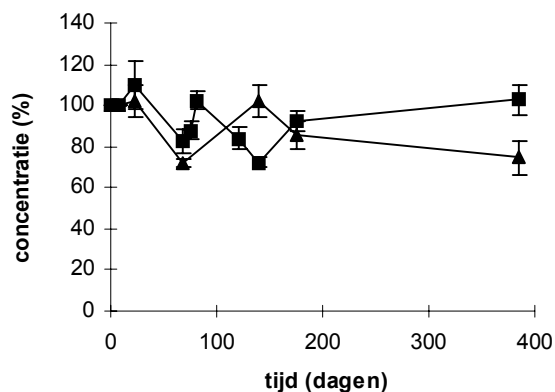


Fig. B6. Intrinsieke afbraak van ethylbenzeen met monsters van de locatie Schoonebeek 1, ■ steriel, ▲ zonder toevoegingen.

Uit de resultaten in figuur B6 wordt geconcludeerd dat een zeer trage natuurlijke afbraak van ethylbenzeen onder de van nature heersende condities optreedt op de locatie Schoonebeek 1. Na 400 dagen is in vergelijking met de steriele batches een kwart van de toegevoegde ethylbenzeen anaëroob omgezet. Er is geen significante afname van nitraat of sulfaat waarneembaar.

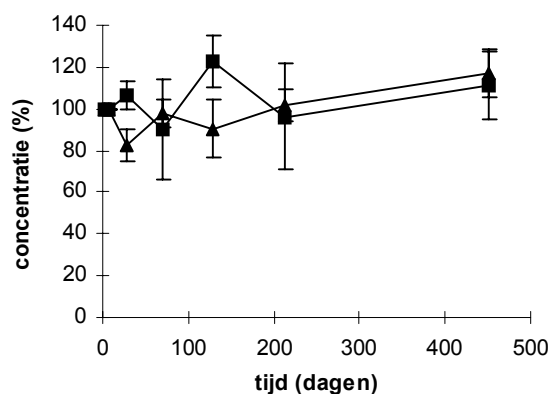


Fig. B7. Intrinsieke afbraak van benzeen met monsters van de locatie NOBIS 3, ■ steriel, ▲ zonder toevoegingen.

De resultaten (zie fig. B7) laten zien dat benzeen in de grond en het grondwater van de locatie NOBIS 3 niet significant wordt afgebroken binnen 450 dagen.

Mogelijk treedt ook hier inhibitie van anaëroobe benzeenafbraak op door de aanwezigheid van andere substraten [Nales et al., 1998]. Ook de aanwezigheid van een grote hoeveelheid organisch koolstof kan de anaëroobe benzeenafbraak remmen [Nales et al., 1998].

B3.4 Gestimuleerde afbraak van BTEX op de locaties NOBIS 3 en Schoonebeek 1

Deze experimenten hebben als doel te bepalen of anaëroobe afbraak van benzeen of eventuele andere BTEX-componenten te stimuleren is door toevoeging van één of meer elektronenacceptoren. De resultaten worden weergegeven in tabel B4. Voor de locatie NOBIS 3 is alleen benzeen bepaald, aangezien dit de component is die voornamelijk voorkomt op deze locatie. Voor de locatie Schoonebeek 1 is ook ethylbenzeen gemeten. Een '-' betekent geen significante anaëroobe afbraak voor deze component, een '+' betekent significante afbraak van deze component onder deze condities.

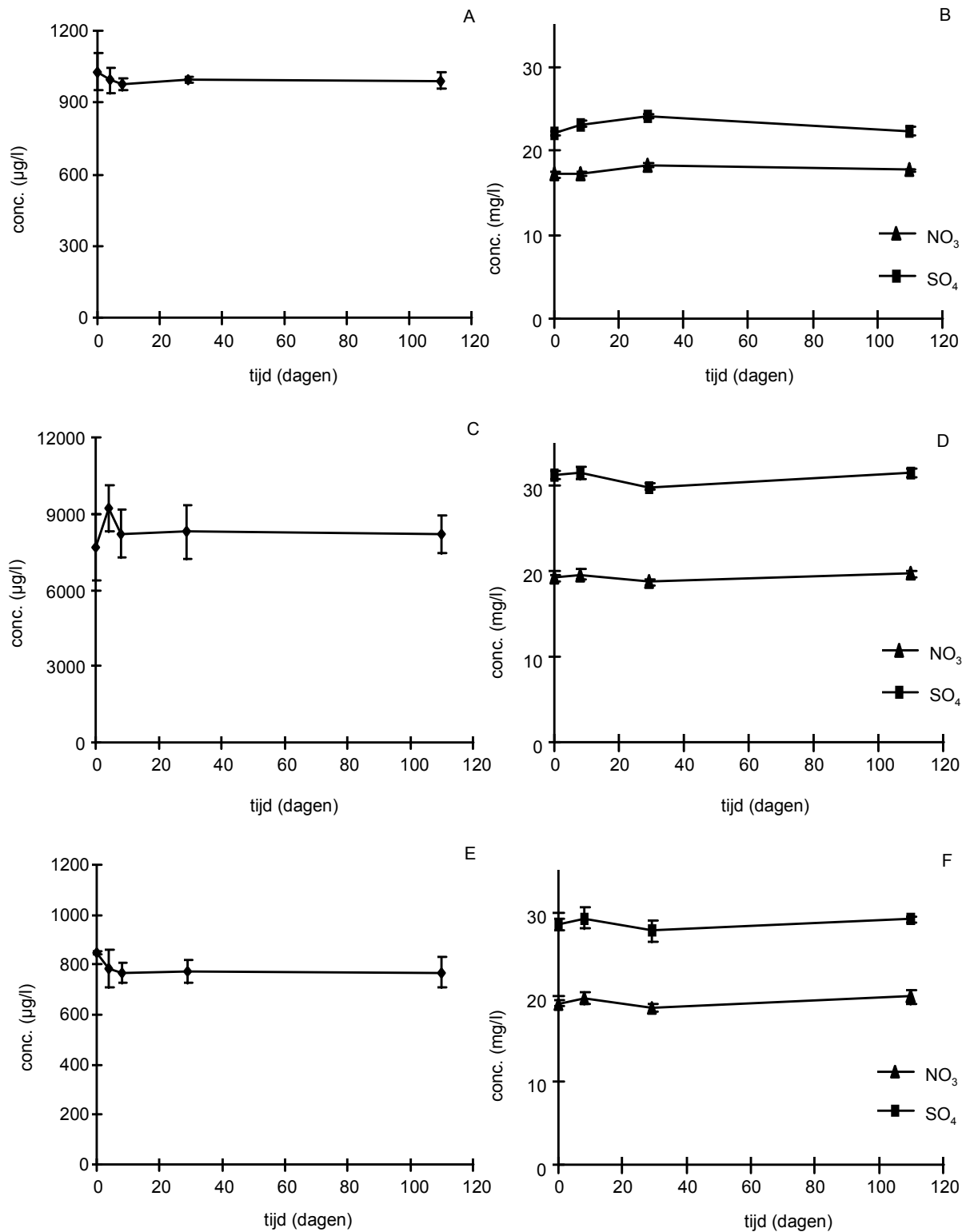


Fig. B8. Abiotische afbraak van benzeen in monsters van de locaties Schoonebeek 2 (A en B), NOBIS 3 (C en D) en NOBIS 4 (E en F).

Tabel B4. Gestimuleerde afbraak van BTEX in de monsters van de locaties NOBIS 3 en Schoonebeek 1.

batchconditie	NOBIS 3	Schoonebeek 1	
	benzeen	benzeen	ethylbenzeen
nitraat laag	-	-	-
nitraat midden	-	-	-
nitraat hoog	-	-	-
sulfaat laag	-	-	+
sulfaat midden	-	-	+
sulfaat hoog	-	-	+

In monsters van het grondwater van de locaties NOBIS 3 en Schoonebeek 1 treedt ook bij het toevoegen van nitraat of sulfaat geen gestimuleerde afbraak van benzeen op. Afbraak van ethylbenzeen wordt gestimuleerd door het toevoegen van sulfaat als elektronendonor en niet bij gebruik van nitraat.

De resultaten verkregen met de monsters van de locaties Schoonebeek 2, NOBIS 3 en NOBIS 4 zijn weergegeven in de hiernavolgende paragrafen.

B3.5 Abiotische afbraak van BTEX met monsters van de locaties Schoonebeek 2, NOBIS 3 en NOBIS 4

In een controle-experiment is voor de locaties Schoonebeek 2, NOBIS 3 en NOBIS 4 (zie fig. B8) nagegaan of er abiotische afbraak optreedt (in de steriele controles).

Gedurende een periode van 110 dagen blijven de concentraties benzeen, nitraat en sulfaat ongewijzigd. Dit geeft aan dat abiotische processen geen rol spelen bij de afbraak van benzeen en dat met de aangepaste werkwijze geen introductie van micro-organismen en/of zuurstof is opgetreden tijdens het experiment. De reproduceerbaarheid van de meetgegevens geeft aan dat de ontwikkelde monster- en analysemethoden betrouwbaar en effectief zijn.

B3.6 Intrinsieke benzeenafbraak met monsters van de locaties NOBIS 3 en NOBIS 4

De resultaten van de experimenten met grond en grondwater van de locaties NOBIS 3 en NOBIS 4 zonder toevoeging van nitraat of sulfaat zijn weergegeven in figuur B9. Voor de locatie Schoonebeek 1 is deze proef achterwege gelaten gezien de hoge concentraties sulfaat die van nature in het grondwater van deze locatie aanwezig zijn.

In de proeven, waaraan geen nitraat of sulfaat is toegevoegd, treedt geen aantoonbare afname van de benzeenconcentratie op in de monsters van de locaties NOBIS 3 en NOBIS 4. Hieruit blijkt aldus dat geen significante natuurlijke afbraak (dus zonder enige extra dosering van nitraat of sulfaat) van benzeen optreedt binnen de periode van 110 dagen. Dit is overeenkomstig met de eerder beschreven langdurige batchexperimenten (zie B3.3). In een aantal batches blijkt dat een kleine hoeveelheid nitraat wordt geconsumeerd zonder dat benzeenafbraak optreedt. Nitraatreducerende micro-organismen consumeren een niet bepaalde organische stof met nitraat als elektronenacceptor.

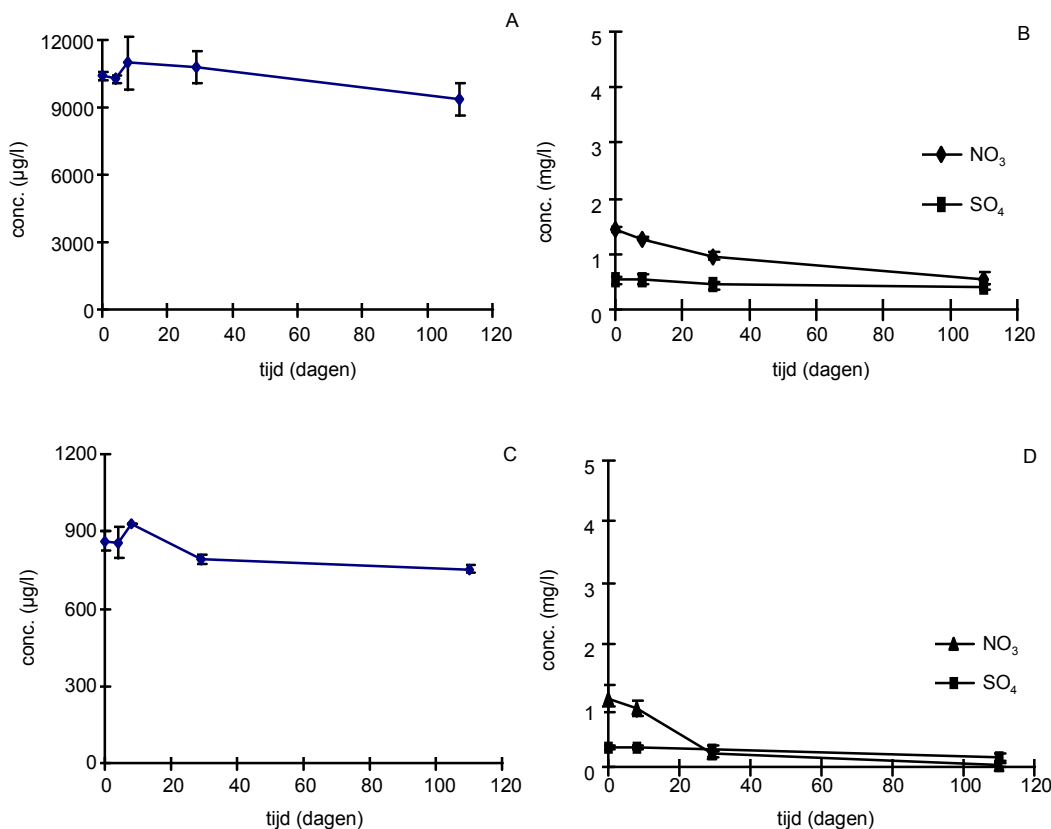


Fig. B9. Intrinsieke afbraak van benzeen in monsters van de locaties NOBIS 3 (A en B) en NOBIS 4 (C en D), ▲ , ◆ nitraat, ■ sulfaat.

B3.7 Gestimuleerde afbraak van BTEX door het toevoegen van nitraat en/of sulfaat (Schoonebeek 2, NOBIS 3 en NOBIS 4)

In de figuren B10, B11 en B12 worden de resultaten van proeven naar de gestimuleerde afbraak van BTEX met monsters van de locaties Schoonebeek 2, NOBIS 3 en NOBIS 4 weergegeven. Bij proeven met monsters van de locatie Schoonebeek 2 is geen sulfaat toegevoegd, omdat dit van nature al in concentraties rond de 25 mg/l voorkomt. Om deze reden is hier de combinatie nitraat/sulfaat getest.

Zowel onder nitraatreducerende condities als onder sulfaatreducerende condities wordt binnen 110 dagen geen afname van de benzeenconcentratie waargenomen in monsters van de locatie Schoonebeek 2. Ook nitraat en sulfaat nemen binnen 110 dagen niet 'significant' af in concentratie. De benzeenafbraak kan op de geteste wijze niet worden gestimuleerd. Wel wordt afname van de nitraatconcentratie waargenomen in de proeven.

Ook voor de anaërobe batches met toegevoegd nitraat en sulfaat van de locatie NOBIS 3 wordt geen afname van de benzeenconcentratie waargenomen. Wel wordt onder nitraatreducerende condities een significante nitraatreductie waargenomen. De concentratie nitraat neemt af met ongeveer 5 à 6 g/l. Er vindt geen significante sulfaatreductie plaats. Ook voor deze locatie lijkt het niet mogelijk de benzeenafbraak te stimuleren met de geteste methoden.

Ook voor monsters van de locatie Schoonebeek 2 geldt dat geen anaërobe afbraak van benzeen plaatsvindt onder nitraat- of sulfaatreducerende condities. Wel wordt een afname van de nitraatconcentratie waargenomen in de batches.

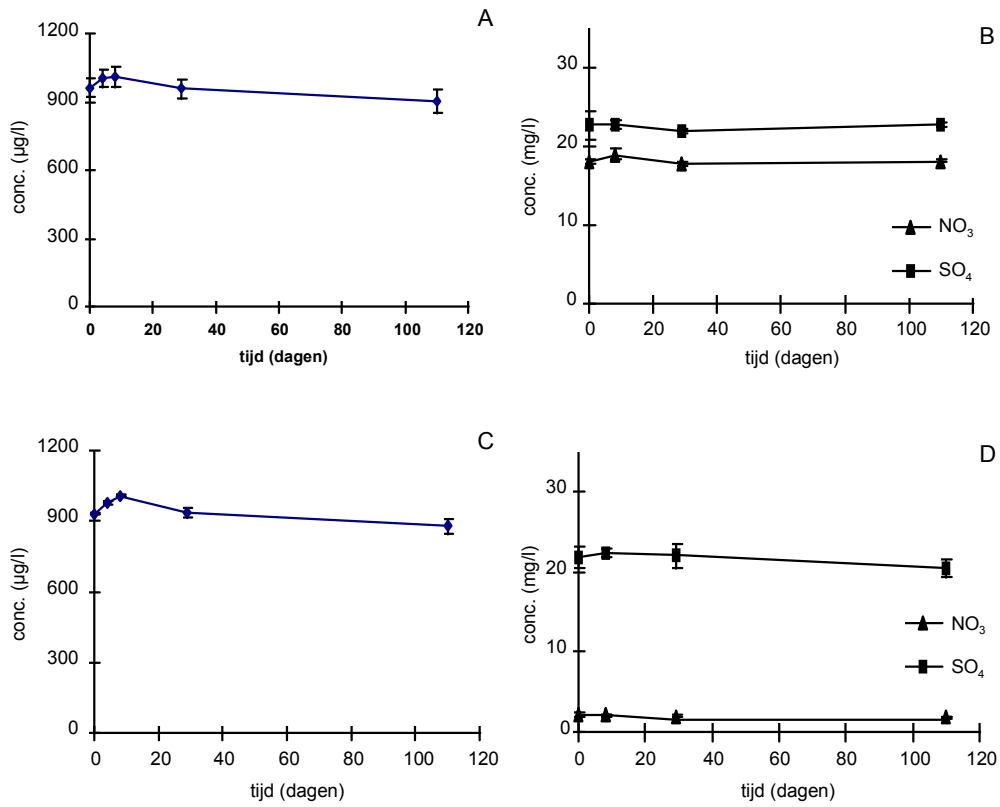


Fig. B10. Gestimuleerde afbraak van benzeen met toegevoegd nitraat (A en B) en sulfaat (C en D) met monsters van de locatie Schoonebeek 2, ▲ nitraat, ■ sulfaat.

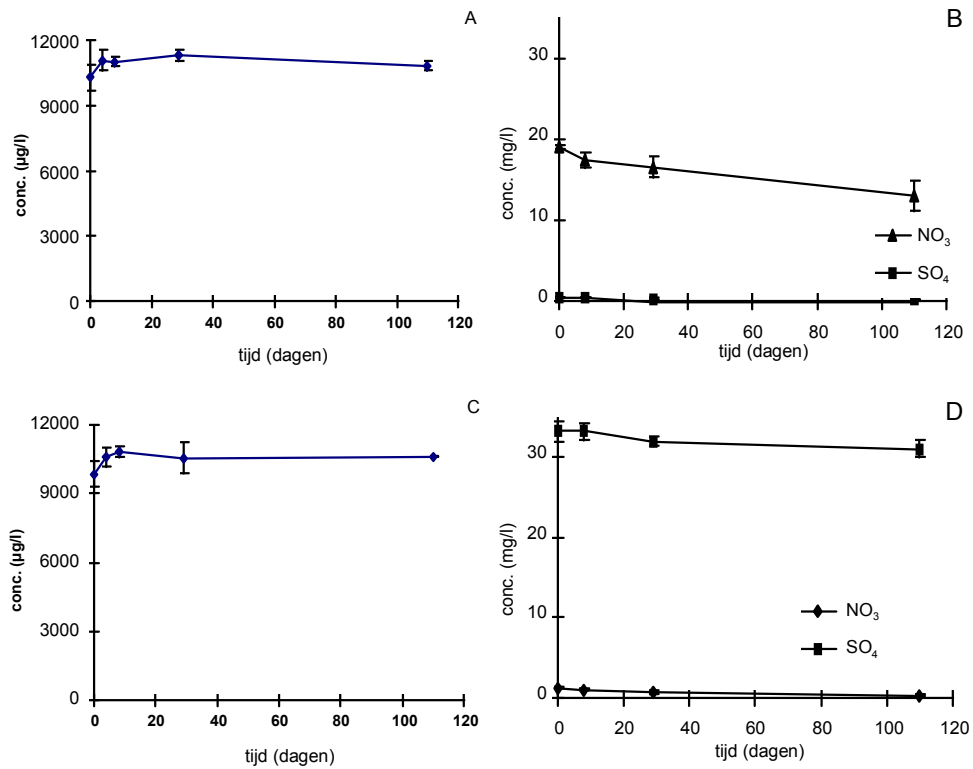


Fig. B11. Gestimuleerde afbraak van benzeen met toegevoegd nitraat (A en B) en sulfaat (C en D) met monsters van de locatie NOBIS 3, ▲, ◆ nitraat, ■ sulfaat.

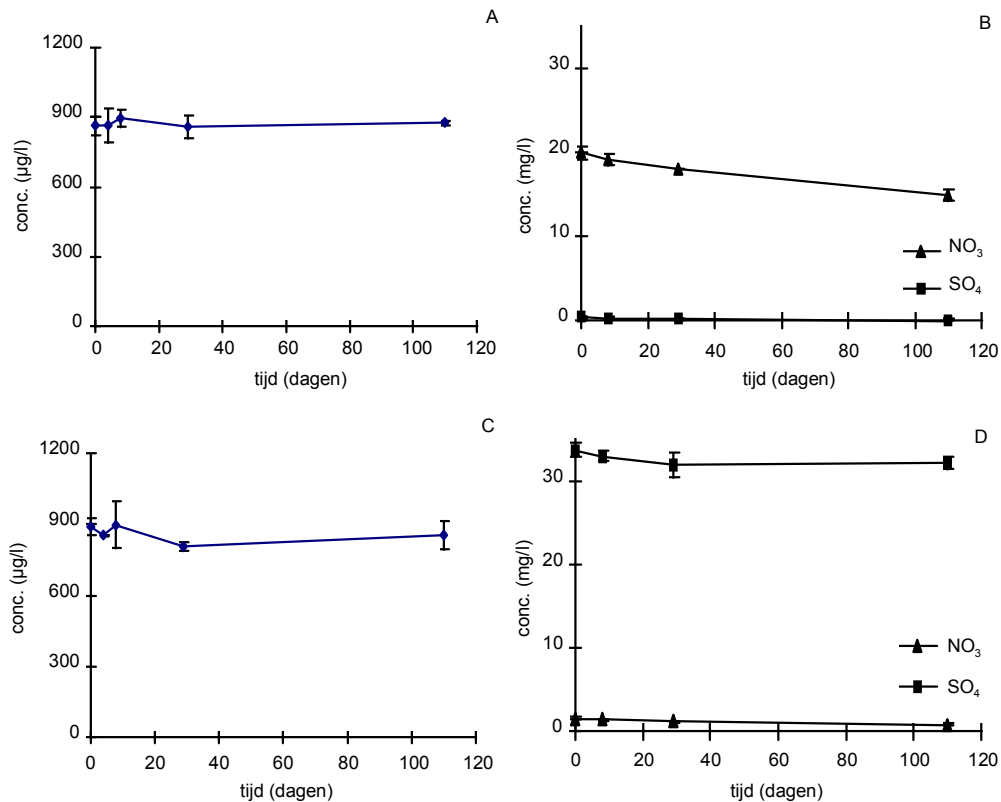


Fig. B12. Gestimuleerde afbraak van benzeen met toegevoegd nitraat (A en B) en sulfaat (C en D) met monsters van de locatie NOBIS 4, ▲ nitraat, ■ sulfaat.

Onder geen van de geteste condities vindt significante afbraak van benzeen plaats. Voor de batches van de locatie Schoonebeek 2 met sulfaat (in feite zonder enige toevoeging, sulfaat is in het grondwater van deze locatie al in concentraties van 25 mg/l aanwezig) is dit resultaat vergelijkbaar met de langdurige experimenten, die zijn beschreven in B3.3. Ook sulfaat neemt in geen van de geteste omstandigheden af. In de batches met toegevoegd nitraat voor de locaties NOBIS 3 en 4 wordt nitraat in significante mate afgebroken (circa 5 - 6 mg/l) over een periode van 110 dagen. Nitrietvorming is niet waargenomen, dus remming van benzeenafbrekende micro-organismen door nitriet lijkt uitgesloten.

Enkele mogelijke verklaringen voor het uitblijven van de anaërobe afbraak van benzeen zijn:

1. de juiste micro-organismen zijn niet aanwezig;
2. de lagfase voor de anaërobe afbraak van benzeen is langer dan de duur van de experimenten;
3. in het milieu ontbreken essentiële factoren (bijvoorbeeld sporenelementen, vitaminen);
4. mogelijk veroorzaken andere intermediairen van de nitraatreductie (N₂O of NO) remming.

B3.8 Stimuleren van de (ethyl)benzeenafbraak door het toevoegen van een kleine hoeveelheid zuurstof naast nitraat of sulfaat

B3.8.1 Stimuleren van de (ethyl)benzeenafbraak op de locaties Schoonebeek 1 en NOBIS 3

Uit de eerste serie experimenten met toevoeging van zuurstof is voor monsters uit de locaties Schoonebeek 1 en NOBIS 3 reproduceerbaar aangetoond dat benzeen kan worden afgebroken onder anaërobe omstandigheden. In de beginfase van deze experimenten is mogelijk door de nog niet aangepaste werkwijze (zie B3.2) een kleine hoeveelheid zuurstof in de reactievaatjes binnengedrongen.

Vanaf het moment dat met de aangepaste methode is gewerkt (70 dagen na $t = 0$), is geen ongecontroleerde lek van zuurstof geconstateerd. In de figuren B13 (benzeen) en B14 (ethylbenzeen) worden de resultaten van de locatie Schoonebeek 1 weergegeven en in figuur B15 de resultaten van de locatie NOBIS 3.

Na de toevoeging van zuurstof is bij de locatie Schoonebeek 1 een lichte afname in de benzeen-concentratie waar te nemen, zowel voor de batches met nitraat als de batches met sulfaat. Ook bij de tweede zuurstoftoediening treedt dit op. Voor ethylbenzeen is deze afname vergelijkbaar.

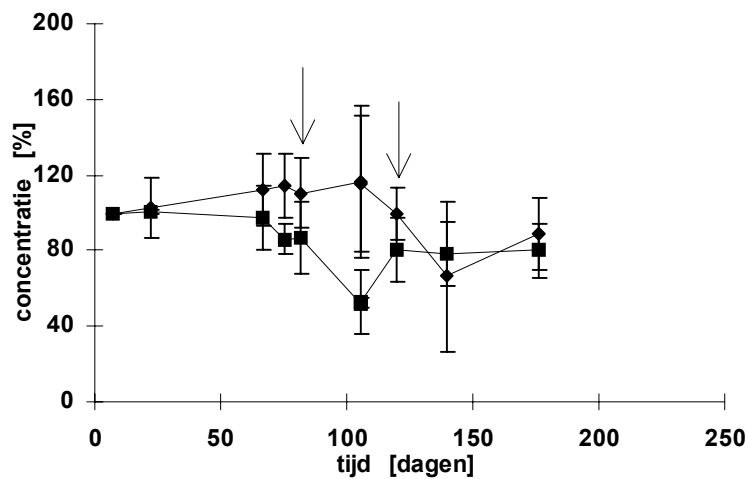


Fig. B13. Gestimuleerde afbraak van benzeen met monsters van de locatie Schoonebeek 1 met toevoeging van nitraat/sulfaat en zuurstof. De pijlen geven het moment van zuurstoftoediening weer, ♦ nitraat en zuurstof, ■ sulfaat en zuurstof.

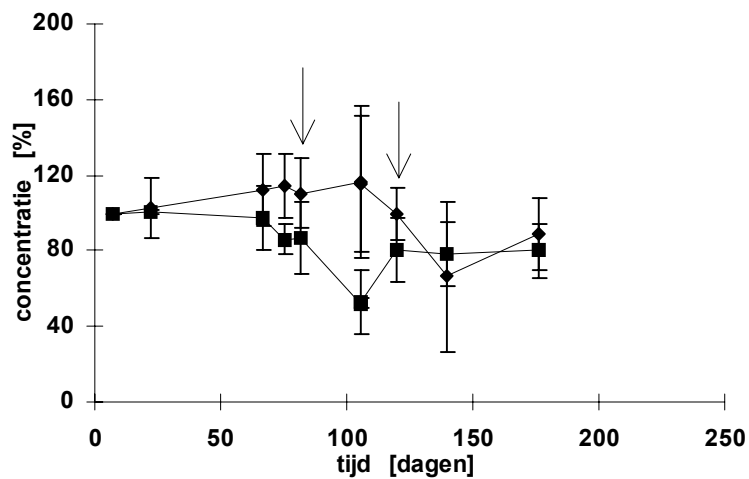


Fig. B14. Gestimuleerde afbraak van ethylbenzeen met monsters van de locatie Schoonebeek 1 met toevoeging van nitraat/sulfaat en zuurstof. De pijlen geven het moment van zuurstoftoediening weer, ♦ nitraat en zuurstof, ■ sulfaat en zuurstof.

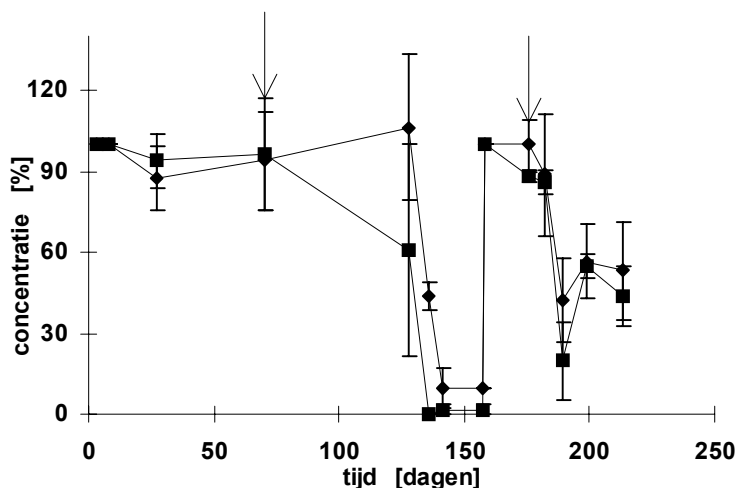


Fig. B15. Benzeenconcentratie uitgezet tegen de tijd voor de eerste serie batchexperimenten van de locatie NOBIS 3 met toevoeging van nitraat/sulfaat en zuurstof. De pijlen geven het moment van zuurstoftoediening weer, ♦ nitraat en zuurstof, ■ sulfaat en zuurstof.

Bij de locatie NOBIS 3 is de afname van de benzeenconcentratie duidelijk zichtbaar. Na de toediening van zuurstof neemt de benzeenconcentratie af tot bijna nul in zowel de proeven met nitraat als de proeven met sulfaat, waarna opnieuw benzeen is toegediend. Na ongeveer 10 dagen is opnieuw zuurstof toegevoegd, waarna de benzeenconcentratie afneemt tot ongeveer 50 % van de beginwaarde.

Dat de afname van benzeen na de toevoeging van zuurstof zo snel en volledig verloopt wordt mogelijk veroorzaakt door eerdere toegang van zuurstof tot het systeem. Wanneer zuurstof in de batches lekt wordt de reductiecapaciteit van de grond en het grondwater volledig verbruikt, waardoor alle zuurstof die wordt ingebracht verder volledig beschikbaar is voor benzeenafbraak. Aan de hand van de bovenstaande experimenten (zie fig. B13 tot en met B15) is het slechts mogelijk aan te geven dat benzeenafbraak mogelijk is onder microaërobe condities.

B3.8.2 Stimuleren van de afbraak van BTEX met zuurstof en nitraat of sulfaat op de locaties Schoonebeek 2, NOBIS 3 en NOBIS 4

In de figuren B16 tot en met B21 zijn de resultaten weergegeven van de experimenten, waarbij naast nitraat of sulfaat ook een - op grond van de bepaalde reductiecapaciteit berekende - hoeveelheid zuurstof is toegediend met monsters van de locaties Schoonebeek 2 (zie fig. B16 en B17), NOBIS 3 (zie fig. B18 en B19) en NOBIS 4 (zie fig. B20 en B21).

Het effect van de zuurstoftoediening in de proeven met monsters van de locatie Schoonebeek 2 (zie fig. B16) is duidelijk waarneembaar. Direct na de eerste toediening wordt met nitraat plus zuurstof een derde van de benzeen afgebroken, waarna de zuurstof limiterend is geworden (gemeten, zie fig. B17). Indien sulfaat aanwezig is met zuurstof wordt na de eerste toediening van zuurstof 90 % van de benzeen afgebroken voordat de zuurstof limiterend wordt. Zowel nitraat als sulfaat wordt niet meetbaar omgezet in deze proeven. Aangezien voor de stoichiometrische omzetting van benzeen met sulfaat per milligram benzeen vier milligram sulfaat nodig is en een afname van 4 mg/l sulfaat niet significant waarneembaar is, kan geen kwantitatieve uitspraak worden gedaan over de omzetting van benzeen met sulfaat als elektronenacceptor.

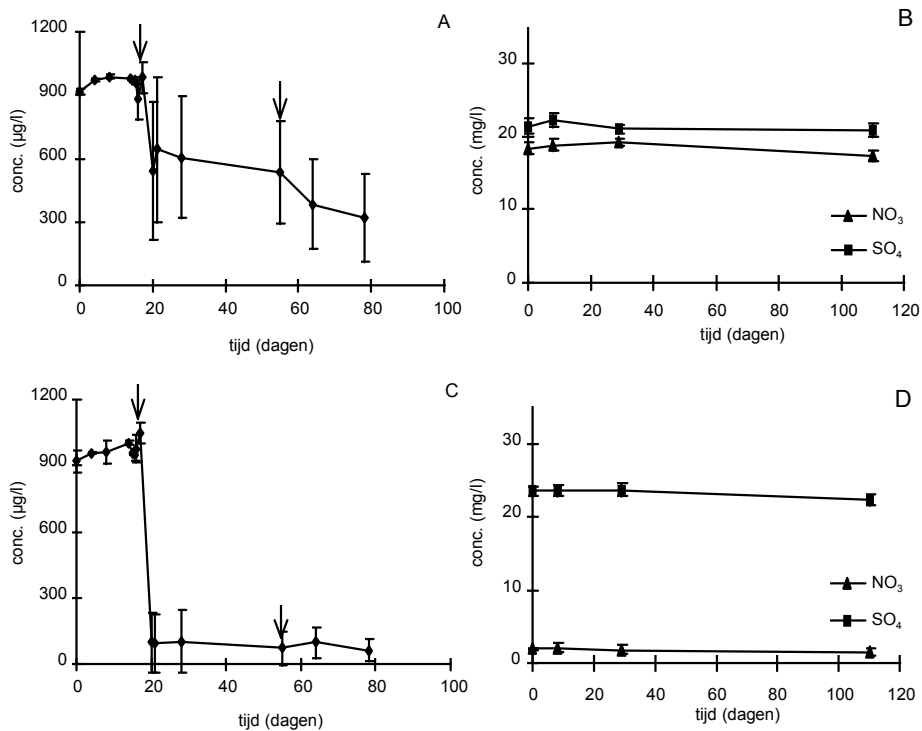


Fig. B16. Gestimuleerde afbraak van benzeen met toegevoegd nitraat en zuurstof (A en B) en sulfaat en zuurstof (C en D) voor monsters van de locatie Schoonebeek 2. De zuurstoftoediening wordt weergegeven door een pijl.

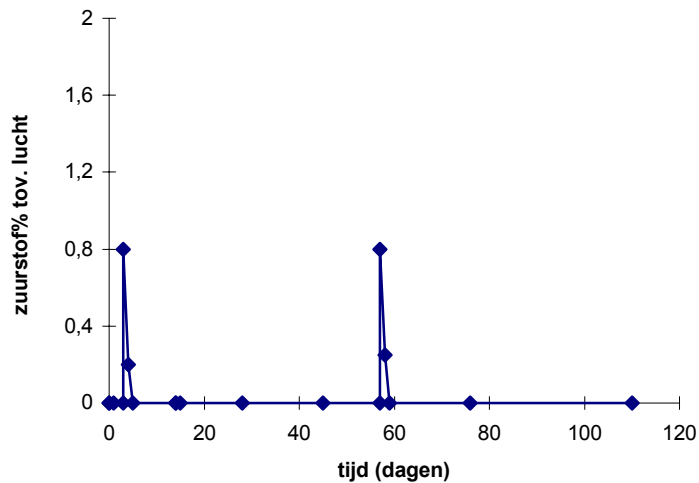


Fig. B17. Verloop van de zuurstofconcentratie in de proeven met grond en grondwater met toevoeging van nitraat en zuurstof van de locatie Schoonebeek 2.

Bij de proeven met monsters van de locatie NOBIS 3 met zuurstoftoevoeging (zie fig. B18) is het effect van de zuurstoftoediening minder goed zichtbaar. Vooral na de eerste toevoeging is het effect minimaal. Dit is in tegenstelling met de eerste serie experimenten (zie B3.8.1), waar benzeen na de eerste zuurstoftoevoeging sterk is afgenomen. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat de reductiecapaciteit van de grond en het grondwater in deze eerste serie al verdergaand was geoxideerd dan na de eerste toevoeging in deze serie experimenten. Dit zou ook verklaren waarom de tweede toediening van zuurstof meer effect heeft op de benzeenafbraak.

Uit figuur B19, waarin de zuurstofmetingen in de gasfase is weergegeven, blijkt dat de zuurstof na de tweede toevoeging langer beschikbaar is.

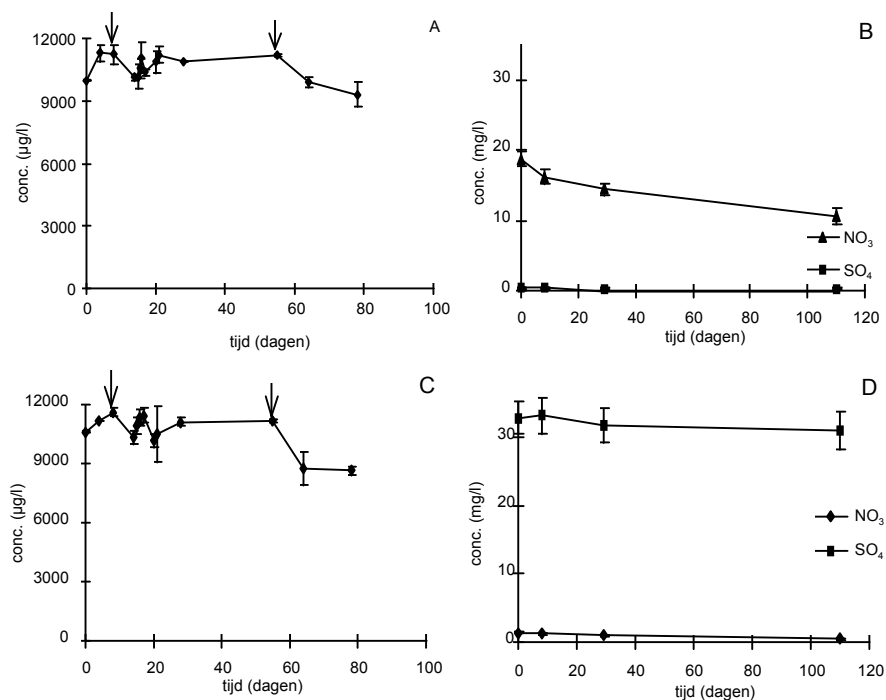


Fig. B18. Gestimuleerde afbraak van benzeen met toegevoegd nitraat en zuurstof (A en B) en sulfaat en zuurstof (C en D) voor monsters van de locatie NOBIS 3. De zuurstoftoevoeding wordt weergegeven door een pijl.

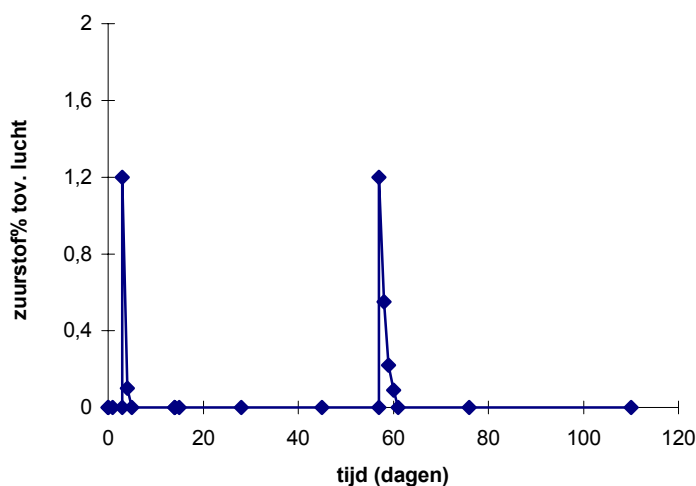


Fig. B19. Verloop van de zuurstofconcentratie tijdens de gestimuleerde afbraak in monsters met grond en grondwater met toevoeging van nitraat en zuurstof van de locatie NOBIS 3.

In de proeven met grond en grondwater van de locatie NOBIS 4 waaraan zuurstof is toegevoegd (zie fig. B20) is geen afname meetbaar van benzeen, ook niet na de tweede toevoeging van zuurstof. Grond van de locatie NOBIS 4 heeft de hoogste reductiecapaciteit. De totale hoeveelheid zuurstof die toegevoegd is bedraagt de helft van deze reductiecapaciteit. Er is een kwart van de reductiecapaciteit toegediend per toevoeging. De consumptiesnelheid van zuurstof in deze batches (zie fig. B4) is dermate hoog dat mogelijk geen zuurstof beschikbaar is voor ben-

zeenaafbraak. Aangezien deze grond en het grondwater anaëroob zijn in het veld, en de grondmonsters en het grondwater anaëroob bemonsterd en verwerkt zijn, is het aannemelijk dat geen grote populatie micro-organismen aanwezig is die geadapteerd is aan aërobe condities. Dit kan verklaren waarom (door het korte tijdsbestek waarin zuurstof beschikbaar was) geen aërobe omzetting (ofwel initiële oxidatie ofwel mineralisatie) van benzeen heeft plaatsgevonden. In figuur B21 is de zuurstofconcentratie in de gasfase weergegeven. Dit laat zien dat zuurstof slechts korte tijd beschikbaar is. Binnen 24 uur na het toevoegen van zuurstof is deze niet meer aantoonbaar.

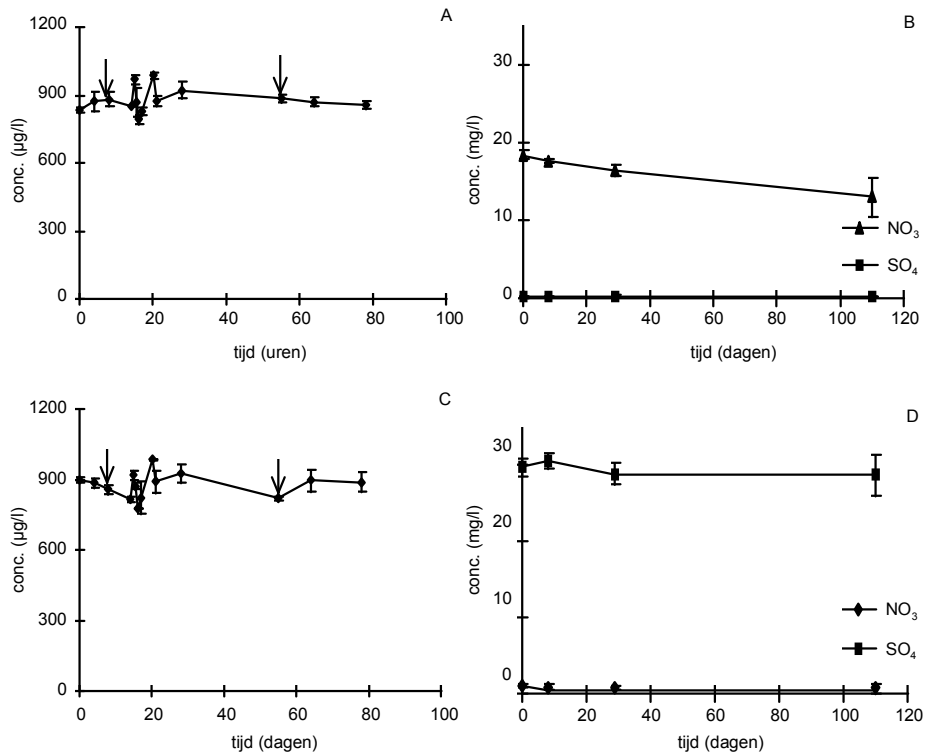


Fig. B20. Gestimuleerde afbraak van benzeen met toegevoegd nitraat en zuurstof (A en B) en sulfaat en zuurstof (C en D) voor monsters van de locatie NOBIS 4. De zuurstoftoevoering wordt weergegeven door een pijl.

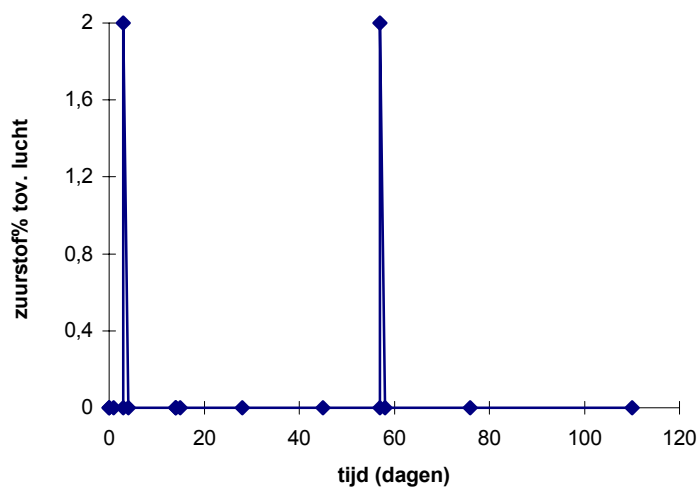


Fig. B21. Verloop van de zuurstofconcentratie in de gedetailleerde batches met grond en grondwater met toevoeging van nitraat en zuurstof van de locatie NOBIS 4.

Het verloop van de zuurstofconcentratie direct na de eerste toediening wordt voor alle drie de grondsoorten gedetailleerd weergegeven in figuur B22. Ook hier is te zien dat in de proeven met monsters van de locatie NOBIS 4 na minder dan 24 uur geen zuurstof meer meetbaar is.

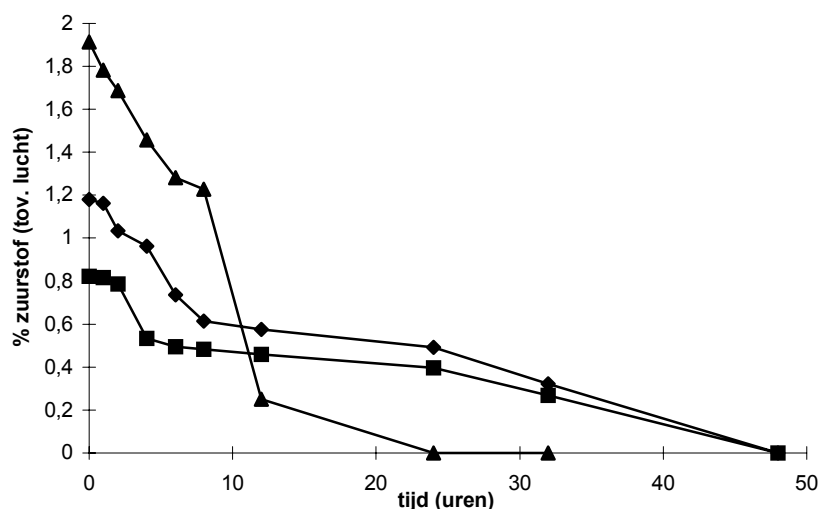


Fig. B22. Gemiddelde zuurstofconcentratie uitgezet tegen de tijd van de batches met toevoeging van zuurstof van de locaties ■ Schoonebeek 2, ◆ NOBIS 3 en ▲ NOBIS 4.

In de proeven waar nitraat is toegevoegd wordt een significante nitraatreductie waargenomen (circa 6 mg/l over een periode van 110 dagen). Aangezien geen afname van benzeen wordt gevonden, moet deze afname van nitraat het gevolg zijn van de nitraatreductie door omzetting van organische stoffen anders dan benzeen. Deze nitraatreductie lijkt op het laatste meetpunt (t = 110 dagen) nog niet geëindigd. Mogelijk wordt de bulk van de organische stof in de grond en het grondwater door nitraatreductie gemineraliseerd en worden de organische stoffen preferent biologisch afgebroken voordat benzeen kan worden omgezet.

Waarschijnlijk is extra zuurstofdoserings voor de sedimentmonsters van de locatie NOBIS 4 noodzakelijk om voldoende vermindering van de reductiecapaciteit te bewerkstelligen om vervolgens voldoende zuurstof beschikbaar te stellen voor de afbraak van benzeen. Deze hypothese zou met aanvullende metingen moeten worden onderbouwd.

B3.8.3 Relatie tussen reductiecapaciteit en afbraak van BTEX

De kwantitatieve relatie tussen de afbraak van benzeen na de toevoeging van zuurstof en de reductiecapaciteit is weergegeven in de figuren B23 en B24.

Zoals in de figuren B23 en B24 te zien is, lijkt de mate van de afbraak van benzeen bepaald door de reductiecapaciteit van het bodemonmonster: bij een relatief lage reductiecapaciteit (RC) (circa 2 mg O₂/30 g sediment) wordt bij de eerste zuurstofdoserings (25 % RC) reeds afbraak van benzeen aangetoond, bij monsters met een intermediaire reductiecapaciteit (circa 6 mg O₂/30 g sediment) pas na een zuurstofdoserings van 50 % RC, terwijl bij de monsters met een hoge reductiecapaciteit (circa 16 mg O₂/30 g sediment) er na 50 % zuurstofdoserings nog geen afbraak van benzeen is gevonden. De zuurstofbehoefte van het monster (grond of grondwater) is dus een belangrijke parameter in het dimensioneren van een *in situ* bioremediatievariant waarbij de zuurstofdoserings een onderdeel is.

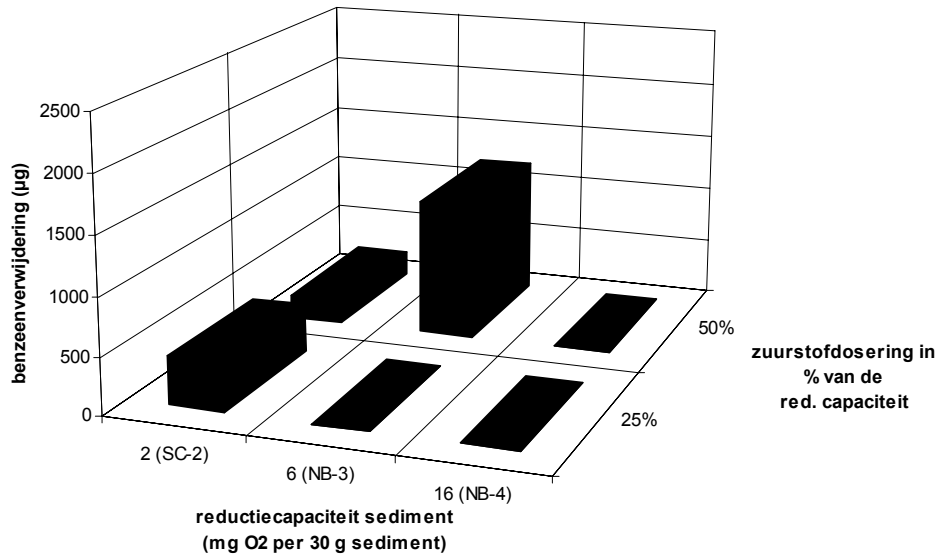


Fig. B23. Relatie tussen de reductiecapaciteit en de benzeenverwijdering voor de batches met toegevoegd nitraat en zuurstof.

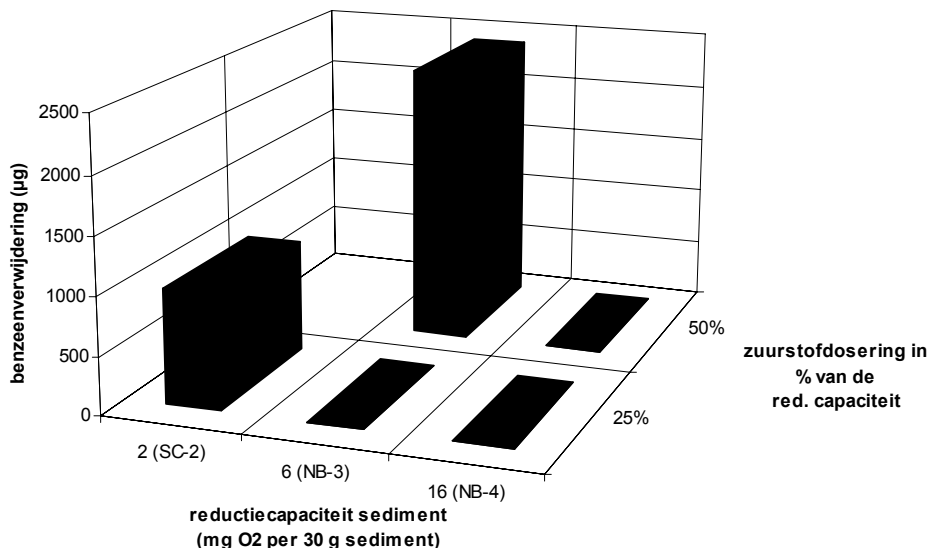


Fig. B24. Relatie tussen de reductiecapaciteit en de benzeenverwijdering voor de batches met toegevoegd sulfaat en zuurstof.

De combinatie zuurstof- plus sulfaatdosing levert een benzeenverwijdering op die over het algemeen tweemaal groter is dan voor de combinatie zuurstof- plus nitraatdosing. Stimulering van de biodegradatie van benzeen in sulfaathoudende watervoerende pakketten zal beginnen met een zuurstofdosing gecombineerd met sulfaatreductie. Na verbruik van het sulfaat is nitraatadditie soms een optie.

B3.8.4 Stoichiometrie van de reductie- en oxidatieprocessen

Het verbruik van nitraat en/of sulfaat kan worden aangetoond, maar het verbruik is onafhankelijk van de afbraak van benzeen. In de abiotische controles is geen nitraat- of sulfaatconsumptie waarneembaar. De consumptie van de elektronenacceptoren lijkt voor het grootste deel te worden bepaald door de anaërobie microbiële omzetting van organische bestanddelen - anders dan

de BTEX-componenten - die in het grondwater en het sediment aanwezig zijn. In de meeste gevallen is de hoeveelheid BTEX (tot enkele mg/l) ook te gering om een significante respons in de concentraties anorganische elektronenacceptoren (in de tientallen mg/l range) te kunnen waarnemen.

De verhouding tussen de hoeveelheid benzeen die afgebroken is en de hoeveelheid zuurstof die daarvoor gebruikt is geeft een indruk van welke processen zich afspelen. Wanneer benzeen volledig aëroob wordt gemineraliseerd tot CO_2 en H_2O , is deze verhouding (benzeen in μg /zuurstof in μg) 0,26. Wanneer deze verhouding hoger wordt, is er mogelijk sprake van initiële oxidatie van benzeen gevolgd door verdere anaërobe omzetting. In tabel B5 worden de grenzen van de mogelijke processen gegeven en in figuur B25 worden deze processen schematisch weergegeven.

Tabel B5. Processen voor de omzetting van benzeen en de verhoudingen benzeen/zuurstof.

proces	verhouding benzeen/zuurstof
1 volledige oxidatie (mineralisatie)	0,26
2 mono-oxygenase initiatie	4,6
3 dioxygenase initiatie	2,3
4 initialisatie van anaërobe processen	» 4,6

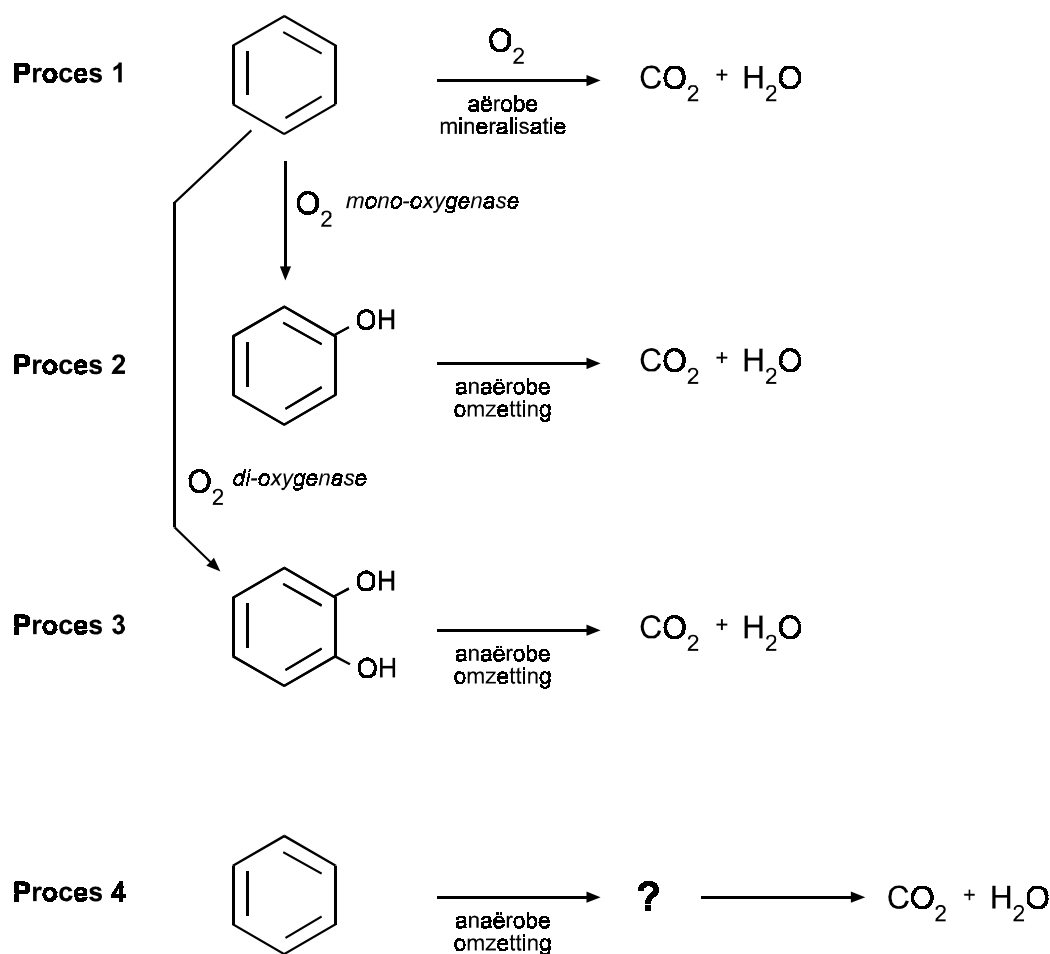


Fig. B25. Schematische weergave van de mogelijke processen voor degradatie van benzeen.

Een stoichiometrische analyse van de hoeveelheid toegevoegde en verbruikte zuurstof ten opzichte van de hoeveelheid geconsumeerde benzeen, geeft aan dat er waarschijnlijk sprake is van een initiële oxidatie gevolgd door anaërobe afbraak van de gevormde producten. Er is meer benzeen omgezet dan mogelijk is door mineralisatie (zie tabel B6). Hierbij is nog geen rekening gehouden met de zuurstofconsumptie door het sediment. Nader onderzoek naar deze biodegradatieprocessen van BTEX is noodzakelijk omdat de onderliggende mechanismen, en dus de mogelijkheden en beperkingen, nog volstrekt onhelder zijn, terwijl zij belangrijk zijn voor de dimensionering van de sanering of het beheer in de praktijk.

Tabel B6. Berekende waarden voor de verhoudingen benzeen/zuurstof voor de sedimenten.

conditie	gevonden verhouding benzeen/zuurstof	
	eerste toevoeging	tweede toevoeging
nitraat + zuurstof Schoonebeek 2	1,20	0,6
nitraat + zuurstof NOBIS 3	0	0,86
nitraat + zuurstof NOBIS 4	0	0
sulfaat + zuurstof Schoonebeek 2	2,83	-
sulfaat + zuurstof NOBIS 3	0	1,71
sulfaat + zuurstof NOBIS 4	0	0

B3.9 Gebruik van grondwater als model in plaats van gestoken grondmonsters

Experimenten om na te gaan of betrouwbare uitspraken over de intrinsieke of gestimuleerde afbraak van BTEX voor locaties kunnen worden gedaan met monsters grondwater van zo'n locatie, in plaats van met gestoken monsters grond (plus grondwater), zijn uitgevoerd met grondwater van de locaties Schoonebeek 2 en NOBIS 3. Van de locatie NOBIS 4 was te weinig grondwater aanwezig. In de figuren B26 en B27 worden de resultaten van de experimenten met grondwater van de locatie Schoonebeek 2 weergegeven.

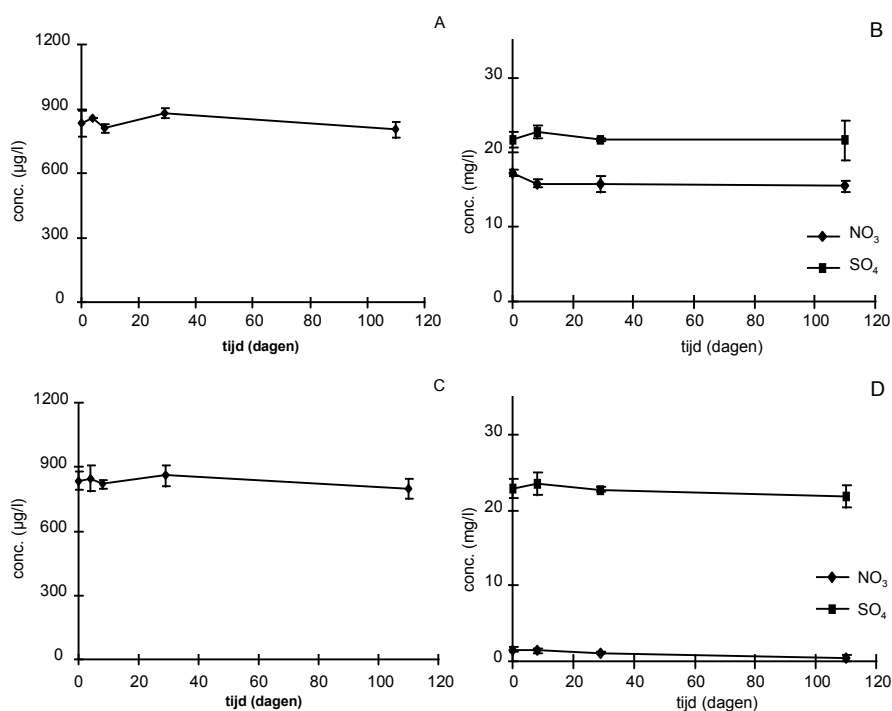


Fig. B26. Afbraak van benzeen in grondwater met toegevoegd nitraat (A en B) en sulfaat (C en D) voor monsters van de locatie Schoonebeek 2.

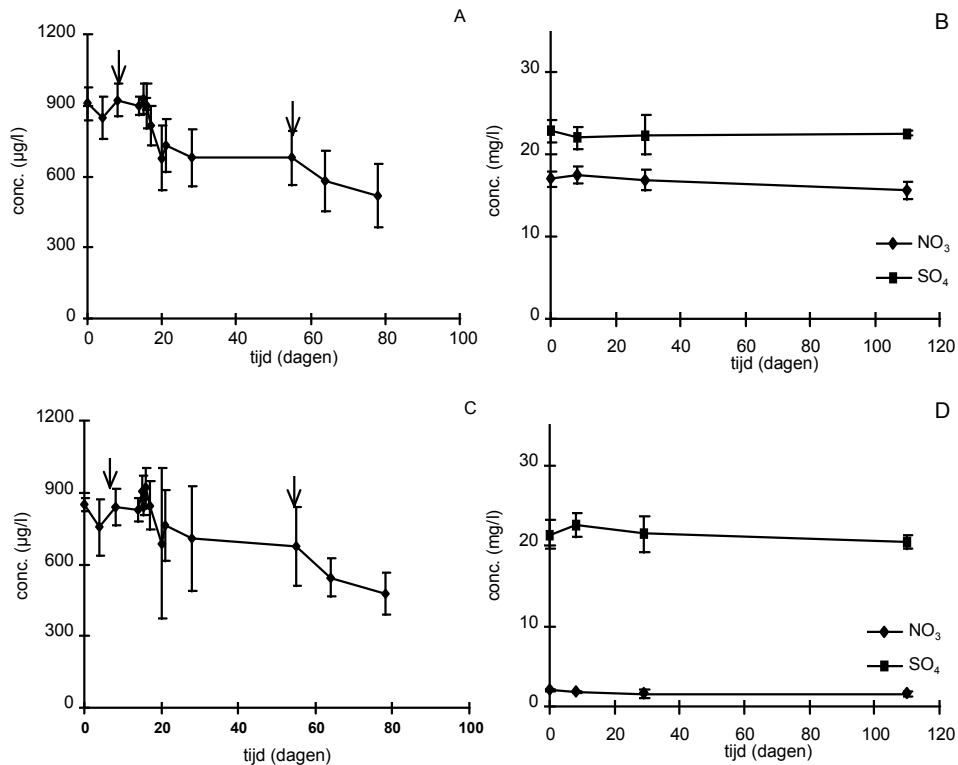


Fig. B27. Afbraak van benzeen in grondwater met toegevoegd nitraat en zuurstof (A en B) en sulfaat en zuurstof (C en D) voor monsters van de locatie Schoonebeek 2. De zuurstoftoediening wordt aangegeven door pijlen.

Zowel voor de anaërobe experimenten als voor de experimenten met grondwater van de locatie Schoonebeek 2 met zuurstoftoevoeging geldt dat de resultaten goed vergelijkbaar zijn met de resultaten van de experimenten met grond plus grondwater van de locatie Schoonebeek 2 (zie B3.8.2). Bij de anaërobe experimenten is na 110 dagen geen significante afname van de benzeenconcentratie zichtbaar, zoals ook bij de anaërobe experimenten met grond en grondwater het geval was. Voor de experimenten met toevoeging van zuurstof geldt dat kwalitatief gezien de resultaten vergelijkbaar zijn (zie B3.7).

De resultaten van de anaërobe experimenten met het grondwater van de locatie NOBIS 3 zijn weergegeven in de figuren B28 en B29. Noch in de proeven met alleen grondwater, noch in de proeven met grond plus grondwater is een afname van benzeen waarneembaar binnen 110 dagen. Wel wordt reductie van nitraat waargenomen in de batches waaraan nitraat is toegevoegd. Sulfaatreductie lijkt niet plaats te vinden.

De experimenten, waarbij de afbraak van BTEX onder microaërobe condities is getest met grondwater van de locatie NOBIS 3, vertonen na de eerste zuurstoftoediening geen significante afname in de benzeenconcentratie. Pas na de tweede toevoeging is een afname van benzeen waarneembaar, zowel in de batches met nitraat als in de batches met sulfaat. In de batches met nitraat vindt nitraatreductie plaats. Ook hier wordt bij de batches met sulfaat geen sulfaatreductie gevonden.

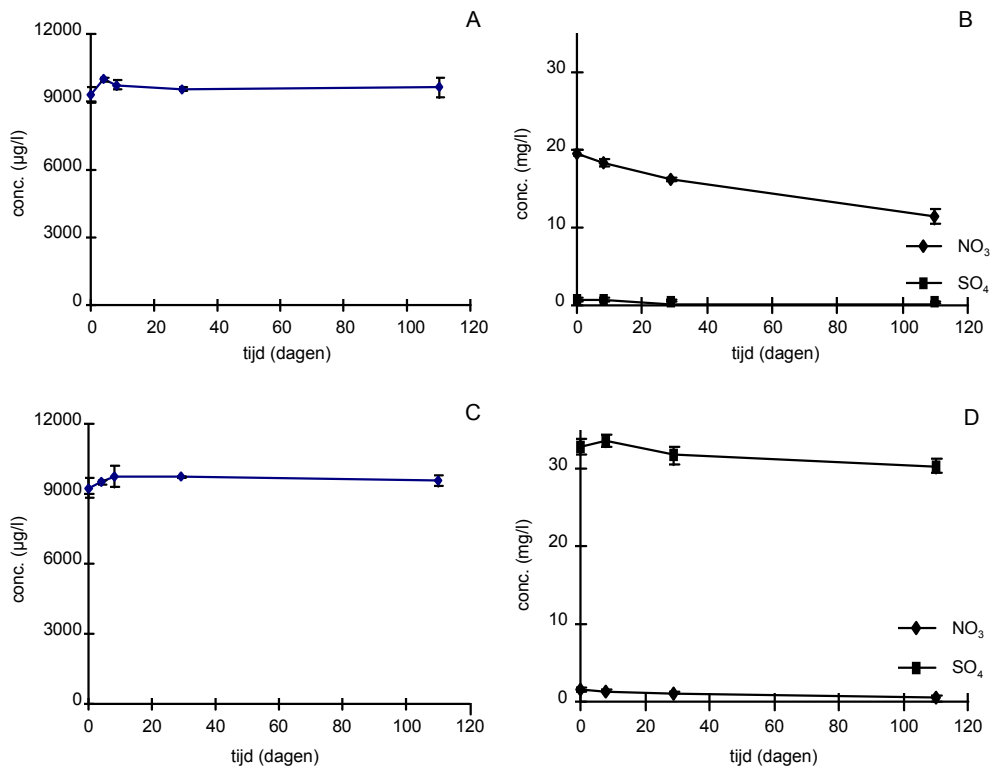


Fig. B28. Afbraak van benzeen in grondwaterbatches met toegevoegd nitraat (A en B) en sulfaat (C en D) voor monsters van de locatie NOBIS 3.

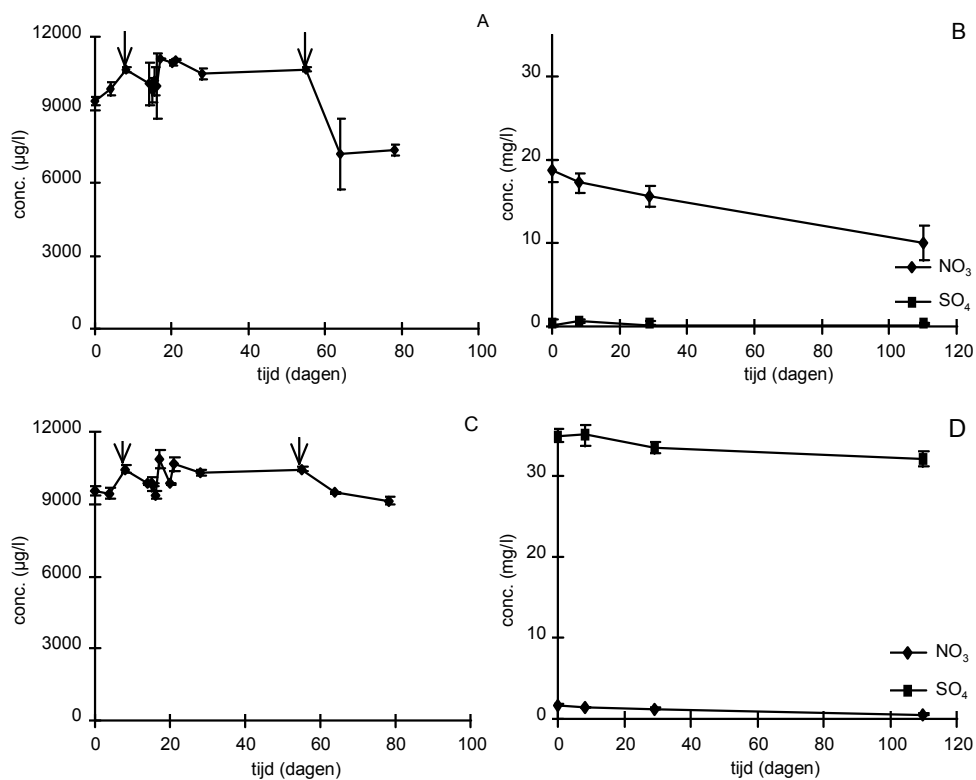


Fig. B29. Afbraak van benzeen in grondwater met toegevoegd nitraat en zuurstof (A en B) en sulfaat en zuurstof (C en D) voor monsters van de locatie NOBIS 3. De zuurstoftoediening wordt aangegeven door pijlen.

B3.10 Vergelijking van de resultaten van experimenten met grondwater en experimenten met grond plus grondwater

De resultaten van deze twee typen experimenten zijn hieronder met elkaar vergeleken. Het gaat om de experimenten met monsters van de locaties Schoonebeek 2 en NOBIS 3.

B3.10.1 Vergelijking van de resultaten voor de locatie Schoonebeek 2

Zowel voor de experimenten onder strikt anaërobe omstandigheden als voor de proeven met zuurstoftoevoeging worden vergelijkbare resultaten gevonden. Bij de anaërobe experimenten is na 110 dagen in beide gevallen geen significante afname van de benzeenconcentratie zichtbaar. Voor de experimenten met toevoeging van zuurstof geldt dat kwalitatief gezien de resultaten vergelijkbaar zijn, maar kwantitatief zijn er duidelijke verschillen. In de batches met grond en grondwater wordt in hetzelfde tijdsbestek een veel grotere afname in de benzeenconcentratie waargenomen dan in die met alleen grondwater. In figuur B30 zijn de resultaten van de experimenten weergegeven.

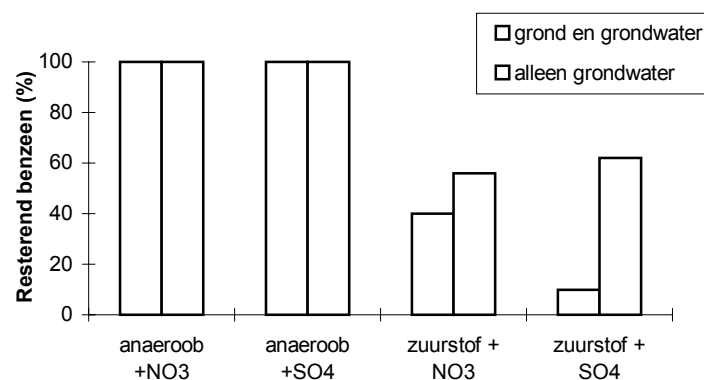


Fig. B30. Vergelijking van de resultaten van de experimenten met grond plus grondwater versus alleen grondwater voor de locatie Schoonebeek 2. In deze figuur is het resterende percentage benzeen in de batches op het tijdstip $t = 110$ dagen uitgezet.

B3.10.2 Vergelijking van de resultaten voor de locatie NOBIS 3

In figuur B31 worden de resultaten van de experimenten met het sediment en grondwater van de locatie NOBIS 3 vergeleken met de experimenten met alleen grondwater.

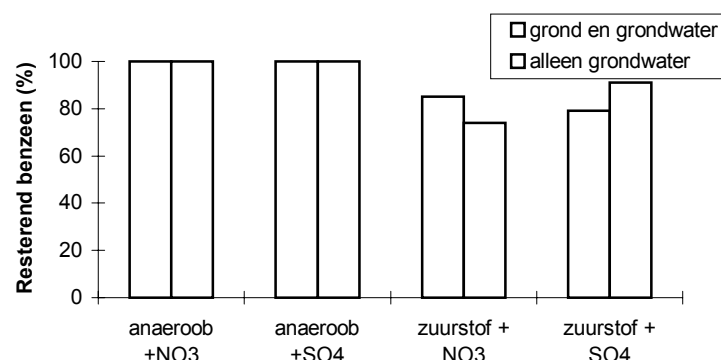


Fig. B31. Vergelijking van de resultaten van de experimenten met grond plus grondwater versus alleen grondwater voor de locatie NOBIS 3. In deze figuur is het resterende percentage benzeen in de batches op het tijdstip $t = 110$ dagen uitgezet.

Voor de anaërobe batches is in beide systemen geen afname van de benzeenconcentraties te zien na 110 dagen. De proeven met zuurstoftoediening geven in beide systemen (grondwater plus grond en grondwater alleen) een overeenkomstige respons: pas na de tweede zuurstofdosering vindt afbraak van benzeen plaats. De mate van afbraak van benzeen is echter verschillend. Nitraat neemt significant af (van ongeveer 20 mg/l naar ongeveer 10 mg/l), terwijl sulfaat niet of nauwelijks afneemt. Ook hier wordt het resterend percentage benzeen voor iedere conditie uitgezet. Voor deze serie batchexperimenten geldt dus dat de experimenten met alleen grondwater een vergelijkbare afbraakpotentie geven als de experimenten met zowel grond als grondwater.

B3.10.3 Interpretatie van de vergelijkende resultaten

Voor de experimenten met alleen grondwater of met grond plus grondwater van de locaties Schoonebeek 2 en NOBIS 3 zijn de resultaten kwalitatief overeenkomstig. Kwantitatief gezien zijn er wel verschillen. Experimenten met grond en grondwater geven een hogere benzeenverwijdering dan experimenten met alleen grondwater. De toegediende hoeveelheden zuurstof zijn aangepast aan de reductiecapaciteit (er is aan alle batches waaraan zuurstof is toegevoegd in eerste instantie een kwart van de reductiecapaciteit toegediend), maar de snelheid van de zuurstofconsumptie speelt ook een rol. Wanneer in batches met grond en grondwater door een hoge snelheid van de zuurstofconsumptie (door bijvoorbeeld ijzer in de grond) de zuurstof slechts korte tijd beschikbaar is, krijgen de micro-organismen geen gelegenheid om ofwel initiële oxidatie ofwel mineralisatie van benzeen te bewerkstelligen.

In batches met alleen grondwater met een lagere capaciteit van de zuurstofconsumptie en wellicht ook een lagere snelheid van de zuurstofconsumptie is het mogelijk dat de zuurstof langer beschikbaar is voor de aërobe of microaërobe afbraak.

In figuur B32 wordt voor alle experimenten, die uitgevoerd zijn met alleen grondwater voor de locaties Schoonebeek 2 en NOBIS 3, een vergelijk gemaakt met de corresponderende experimenten met grond plus grondwater.

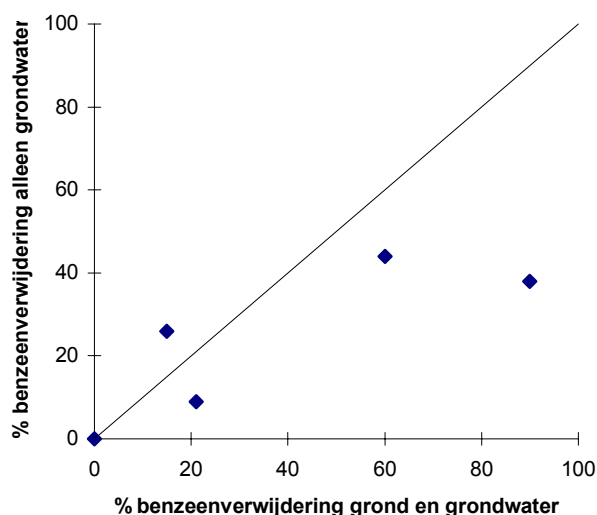


Fig. B32. Verwijdering van benzeen uit grond plus grondwater versus de verwijdering van benzeen uit alleen grondwater.

De resultaten van de experimenten met alleen grondwater lijken zeer bruikbaar als *kwalitatief* instrument voor het vaststellen van de afbraakpotentie onder verschillende natuurlijke of geïnduceerde condities (zie fig. B32). Alle punten van de anaërobe experimenten liggen op het nulpunt,

aangezien geen verwijdering van benzeen geconstateerd is. Indien wel afbraak wordt aangetoond, wordt dat in beide systemen gevonden. De punten liggen echter niet op één lijn: meestal wordt meer afbraak gevonden in de proeven met grond plus grondwater dan in de proeven met alleen grondwater. Dit betekent dat voor een meer *kwantitatief* inzicht in de mate waarin en de snelheid waarmee een omzetting plaatsvindt onderzoek met gedetailleerde experimenten met gestoken grondmonsters noodzakelijk is.

Kwalitatief onderzoek met grondwatermonsters zou voor bepaalde doeleinden een kostenbesparing kunnen opleveren, omdat het nemen van grondwatermonsters in het algemeen veel minder kosten met zich meebrengt dan het nemen van sedimentmonsters. De peilbuizen waaruit grondwater kan worden bemonsterd zijn vaak al voorhanden, terwijl voor sedimentmonsters (zeker op grotere diepte) kosten moeten worden gemaakt (steken of boren).

Een voorwaarde voor het uitvoeren van anaërobe of microaërobe batchexperimenten met alleen grondwater is dat met uiterste precisie wordt gewerkt om inlek van zuurstof te voorkomen. Aangezien grondwater in het algemeen een vrij lage reductiecapaciteit heeft, is vrijwel alle zuurstof die het systeem in lekt (bij inzetten en/of monsternamen) beschikbaar voor omzetting van de verontreiniging, in dit geval benzeen. Dit kunnen hoeveelheden zuurstof zijn die niet of nauwelijks waarneembaar zijn, maar wel een aanzienlijke omzetting kunnen bewerkstelligen waardoor de (onterechte) conclusie wordt getrokken dat anaërobe afbraak heeft plaatsgevonden. Deze voorwaarde geldt uiteraard ook voor de experimenten met sediment, maar door de aanwezigheid van sediment is er meestal een veel grotere capaciteit van de zuurstofconsumptie, waardoor dergelijke zuurstoflekken in mindere mate consequenties kunnen hebben voor de resultaten van het onderzoek.

AANBEVELINGEN VOOR TE KIEZEN SANERINGSVARIANTEN EN VERVOLGONDERZOEK

B4.1 Saneringsvarianten

De resultaten van de uitgevoerde experimenten laten zien dat een natuurlijke afbraak van benzeen in deze sterk gereduceerde grondwaterpakketten niet zonder initialisatie optreedt. Een natural attenuation variant op deze NAM-locaties is op basis van deze resultaten als niet haalbaar aan te merken. Initiatie van de afbraak van benzeen door activering van het in de locatie aanwezige biodegradatiepotentie biedt goede mogelijkheden.

Daarbij bestaan de volgende mogelijkheden:

- I Stimulering van de afbraak van benzeen door minimale zuurstofdosering (eventueel gecombineerd met sulfaatdosering).
- II Stimulering van de afbraak van benzeen door minimale zuurstofdosering gecombineerd met nitraatdosering.

Variant I

Met name de gestimuleerde biodegradatie van benzeen door dosering met zuurstof en gebruik maken van het van nature aanwezige sulfaat lijkt op de NAM-locaties goede perspectieven te hebben. Met behulp van zuurstofadditie is effectieve *in situ* bioremediatie van benzeen mogelijk: simpelweg periodiek een beperkte hoeveelheid zuurstof doseren in het sulfaathoudende watervoerende pakket. Het achterliggende proces wordt echter niet begrepen en bij de keuze voor deze techniek is nader onderzoek voor een voldoende verantwoorde full-scale saneringsaanpak noodzakelijk.

Variant II

De combinatie zuurstofdosering met nitraatdosering is ook een optie, maar lijkt minder effectief dan de combinatie met sulfaat.

De technisch/economische voorkeur ligt gezien de resultaten en de eenvoud van toepassing bij variant I. In het geval dat geen of onvoldoende sulfaat in het pakket voorhanden is, is variant II een optie. Beide varianten maken gebruik van zuurstofadditie. Daarbij zijn enkele overwegingen bij het dimensioneren van pilot en full-scale toepassingen relevant. Ontwikkeling van een manier van zuurstofdosering om problemen met putverstopping, door bijvoorbeeld ijzer(III)-neerslagen, te voorkomen is gewenst. Bij zuurstofdosering zal het aëratiefrent, door de reactie van zuurstof met het sediment, naar verwachting langzamer bewegen dan het benzeenfront. Het is daarom verstandig bij een pilottest de zone van de zuurstofdosering niet op de plek van infiltratie maar juist stroomafwaarts daarvan in te richten. Zo kunnen de verontreinigingen door een geoxideerde zone bewegen en wordt bovendien putverstopping voorkomen.

Optioneel

Mogelijk kan een volledig anaërobe nitraatreducerende afbraak van BTEX worden geïnduceerd door introductie van grondwater met natuurlijke geadapteerde micro-organismen die benzeen onder nitraatreducerende omstandigheden kunnen afbreken. Deze micro-organismen zijn op een andere locatie in Groningen (Flebo) aangetoond. Wellicht levert dit een mogelijkheid om een *zuurstofloze* afbraak in de locatie te introduceren. Dit behoeft nader onderzoek, bijvoorbeeld door inoculatieproeven met de nog beschikbare batches van deze NAM-locaties, kolomstudies

en een modelleringsstudie door TNO-MEP/TNO-NITG (een model voor penetratie van micro-organismen in een watervoerend pakket is reeds door TNO-MEP en TNO-NITG ontwikkeld in een Europees project en is beschikbaar).

B4.2 Conclusies

Het onderzoek met de laboratoriumexperimenten heeft nieuwe mogelijkheden voor de *in situ* sanering van de NAM-locaties zichtbaar gemaakt. Er zijn minstens twee methoden die mogelijk tot een succesvolle toepassing kunnen leiden: de stimulering door minimale zuurstofdoserings in combinatie met sulfaat, of de stimulering door minimale zuurstofdoserings in combinatie met nitraat. Een optie is de initiatie van nitraatreducerende afbraak van benzeen door introductie van grondwater waarin deze activiteit is gevonden. Dit behoeft nader onderzoek.

B4.3 Aanbevelingen voor vervolgonderzoek

Ondanks methodenontwikkeling voorafgaand aan dit project, is een groot deel van de in een eerste serie experimenten verkregen resultaten beïnvloed door onvoorziene mankementen in die methode. De kans op voorkomen van artefacten is in de tweede serie experimenten geminimaliseerd. Vast blijft staan dat experimenten aangaande de anaërobe afbraak van BTEX zorgvuldig en deskundig moeten worden uitgevoerd om artefacten te voorkomen en verkeerde conclusies over natuurlijke of gestimuleerde afbraak te vermijden. Methodenontwikkeling is bij elke nieuwe opzet een essentieel onderdeel, juist ook in toepassingsgerichte programma's zoals NOBIS, en dient daarom als een waardevol en noodzakelijk element in projectvoorstellen te worden aangemerkt.

LITERATUUR

- Anderson, R.T., J.N. Rooney-Varga, C.V. Gaw en D.R. Lovley, 1998.
Anaerobic benzene oxidation in the Fe(III) reduction zone of petroleum-contaminated aquifers.
Environmental Science & Technology 32 (9): 1222-1229.
- CUR/NOBIS, 1996.
Implementatieproject anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107
- Deelresultaat 1: State of the art en toetsing projectplan.
CUR/NOBIS-rapport 95-1-43, CUR/NOBIS, Gouda.
- CUR/NOBIS, 1999.
Benzeenaafbraak in een sterk reducerende bodem - Fase 1: Eindrapportage.
CUR/NOBIS-rapport 96-3-05, CUR/NOBIS, Gouda.
- Edwards, E.A. en D. Grbíc-Galíc, 1992.
Complete mineralization of benzene by aquifer microorganisms under strictly anaerobic conditions.
Applied and Environmental Microbiology 58 (8): 2663-2666.
- Harwood, C.S. en J. Gibson, 1988.
Anaerobic and aerobic metabolism of diverse aromatic compounds by the photosynthetic bacteria *Rhodospseudomonas palustris*.
Applied and Environmental Microbiology 54 (3): 712-717.
- Heidemij Advies, 1995.
Intern rapport.
- Heidemij Advies, 1996.
Intern rapport.
- IWACO, 1993.
Intern rapport.
- IWACO, 1994.
Intern rapport.
- Lovley, D.R., 1997.
Potential for anaerobic bioremediation of BTEX in petroleum-contaminated aquifers.
Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology 18 (2-3): 75-81.
- Nales, M., B.J. Butler en E. Edwards, 1998.
Anaerobic benzene biodegradation: A microcosm survey.
Bioremediation Journal 2 (2): 125-144.
- Weiner, J.M. en D.R. Lovley, 1998.
Anaerobic benzene degradation in petroleum-contaminated aquifer sediments after inoculation with a benzene-oxidizing enrichment.
Applied and Environmental Microbiology 64 (2): 775-778.

Wilson, L.P. en E.J. Bouwer, 1997.
Biodegradation of aromatic compounds under mixed oxygen/denitrifying conditions.
Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology 18 (2-3): 116-130.

Bijlage 1 Procescondities getoetst in langdurige batchexperimenten, gedetailleerde batchexperimenten en batches met alleen grondwater

Tabel 1.1. Indeling van de batchexperimenten van de locatie NOBIS 3.

code	omschrijving	nitraat (mg/l)	sulfaat (mg/l)	zuurstof (mg/l)	aard *
NB3-1	steriele controle	150	-	-	L
NB3-2	blanco nitraat	150	-	-	D
NB3-3	blanco sulfaat	-	150	-	D
NB3-4	blanco zuurstof	-	-	2	D
NB3-5	alleen BTEX	-	-	-	L
NB3-6	nitraat laag	50	-	-	D
NB3-7	nitraat midden	150	-	-	D
NB3-8	nitraat hoog	300	-	-	D
NB3-9	sulfaat laag	-	50	-	D
NB3-10	sulfaat midden	-	150	-	D
NB3-11	sulfaat hoog	-	300	-	D
NB3-12	nitraat + zuurstof	150	-	2	D
NB3-13	sulfaat + zuurstof	-	150	2	D
NB3-14	nitraat + sulfaat	150	150	-	D

* In de kolom 'aard' staat aangegeven voor welke toepassing de batches gebruikt zijn. Een L staat voor langdurige batchexperimenten en een D staat voor gedetailleerde batchexperimenten.

Tabel 1.2. Indeling van de batchexperimenten van de locatie NOBIS 4.

code	omschrijving	nitraat (mg/l)	sulfaat (mg/l)	zuurstof (mg/l)	aard *
NB4-1	steriele controle	50	-	-	L
NB4-2	blanco nitraat	50	-	-	D
NB4-3	blanco sulfaat	-	50	-	D
NB4-4	blanco zuurstof	-	-	0,01	D
NB4-5	alleen BTEX	-	-	-	L
NB4-6	nitraat	50	-	-	D
NB4-7	sulfaat	-	50	-	D
NB4-8	nitraat + zuurstof	50	-	0,01	D
NB4-9	sulfaat + zuurstof	-	50	0,01	D
NB4-10	nitraat + sulfaat	50	50	-	D

* In de kolom 'aard' staat aangegeven voor welke toepassing de batches gebruikt zijn. Een L staat voor langdurige batchexperimenten en een D staat voor gedetailleerde batchexperimenten.

Tabel 1.3. Indeling van de batchexperimenten van de locatie Schoonebeek 1.

code	omschrijving	nitraat (mg/l)	sulfaat (mg/l)	zuurstof (mg/l)	aard *
SCH1-1	steriele controle	150	-	-	L
SCH1-2	blanco nitraat	150	-	-	D
SCH1-3	blanco sulfaat	-	150	-	D
SCH1-4	blanco zuurstof	-	-	2	D
SCH1-5	alleen BTEX	-	-	-	L
SCH1-6	nitraat laag	50	-	-	D
SCH1-7	nitraat midden	150	-	-	D
SCH1-8	nitraat hoog	300	-	-	D
SCH1-9	sulfaat laag	-	-	-	D
SCH1-10	sulfaat midden	-	150	-	D
SCH1-11	nitraat + zuurstof	150	-	2	D
SCH1-12	sulfaat + zuurstof	-	150	2	D
SCH1-13	nitraat + sulfaat	150	150	-	D

* In de kolom 'aard' staat aangegeven voor welke toepassing de batches gebruikt zijn. Een L staat voor langdurige batchexperimenten en een D staat voor gedetailleerde batchexperimenten.

Tabel 1.4. Indeling van de batchexperimenten van de locatie Schoonebeek 2 (506-01).

code	omschrijving	nitraat (mg/l)	sulfaat (mg/l)	zuurstof (mg/l)	aard *
SCH2-1	steriele controle	150	-	-	L
SCH2-2	blanco nitraat	150	-	-	D
SCH2-3	blanco sulfaat	-	150	-	D
SCH2-4	blanco zuurstof	-	-	0,19	D
SCH2-5	alleen BTEX	-	-	-	L
SCH2-6	nitraat laag	50	-	-	D
SCH2-7	nitraat midden	150	-	-	D
SCH2-8	nitraat hoog	300	-	-	D
SCH2-9	sulfaat laag	-	31 (grondwater)	-	D
SCH2-10	sulfaat midden	-	150	-	D
SCH2-11	nitraat + zuurstof	150	-	0,19	D
SCH2-12	sulfaat + zuurstof	-	150	0,19	D
SCH2-13	nitraat + sulfaat	150	150	-	D

* In de kolom 'aard' staat aangegeven voor welke toepassing de batches gebruikt zijn. Een L staat voor langdurige batchexperimenten en een D staat voor gedetailleerde batchexperimenten.

Bijlage 2 Procescondities getoetst in de tweede serie gedetailleerde batchexperimenten en batches met alleen grondwater

Tabel 2.1. Procescondities getoetst in de tweede serie gedetailleerde batchexperimenten en batches met alleen grondwater.

nr.	omschrijving van de batch	benzeen (µg/l)	nitraat (mg/l)	sulfaat (mg/l)	zuurstof (mg/l)
1	SCH-2 grond steriele controle	1000	20	24,6	0
2	SCH-2 grond NO ₃	1000	20	24,6	0
3	SCH-2 grond SO ₄	1000	1,5	24,6	0
4	SCH-2 grond NO ₃ + O ₂	1000	20	24,6	0,035
5	SCH-2 grond SO ₄ + O ₂	1000	1,5	24,6	0,035
6	SCH-2 grondwater NO ₃	1000	20	24,6	0
7	SCH-2 grondwater SO ₄	1000	1,5	24,6	0
8	SCH-2 grondwater NO ₃ + O ₂	1000	20	24,6	0,02
9	SCH-2 grondwater SO ₄ + O ₂	1000	1,5	24,6	0,02
10	NB-3 grond steriele controle	11000	20	25	0
11	NB-3 grond controle (geen SO ₄ /NO ₃)	11000	1,43	0,55	0
12	NB-3 grond NO ₃	11000	20	0,55	0
13	NB-3 grond SO ₄	11000	1,43	25	0
14	NB-3 grond NO ₃ + O ₂	11000	20	0,55	0,14
15	NB-3 grond SO ₄ + O ₂	11000	1,43	25	0,14
16	NB-3 grondwater NO ₃	11000	20	0,55	0
17	NB-3 grondwater SO ₄	11000	1,43	25	0
18	NB-3 grondwater NO ₃ + O ₂	11000	20	0,55	0,07
19	NB-3 grondwater SO ₄ + O ₂	11000	1,43	25	0,07
20	NB-4 grond steriele controle	1000	20	25	0
21	NB-4 grond controle	1000	1,43	0,55	0
22	NB-4 grond NO ₃	1000	20	0,55	0
23	NB-4 grond SO ₄	1000	1,43	25	0
24	NB-4 grond NO ₃ + O ₂	1000	20	0,55	0,4
25	NB-4 grond SO ₄ + O ₂	1000	1,43	25	0,4

BIJLAGE C

RAPPORTAGE VAN DE KOLOMEXPERIMENTEN

Auteurs: drs. J. Brinkman en ing. J.E. Dijkhuis (Bioclear Milieubiotechnologie B.V.)

INHOUD

		SAMENVATTING	iii
Hoofdstuk	C1	INLEIDING	1
Hoofdstuk	C2	UITVOERING	3
Hoofdstuk	C3	RESULTATEN	7
	C3.1	Opstartperiode	7
	C3.2	Kolommen van de locatie Slochteren	7
	C3.2.1	BTEX-verwijdering uit het influentwater	7
	C3.2.2	Adsorptie van BTEX aan de grond	10
	C3.2.3	Aanwezigheid van zuurstof	11
	C3.2.4	Aanwezigheid van overige elektronenacceptoren	12
	C3.3	Kolommen van de locatie Schoonebeek 107	13
	C3.3.1	BTEX-verwijdering uit het effluentwater	13
	C3.3.2	Adsorptie van BTEX aan de grond	15
	C3.3.3	Aanwezigheid van zuurstof	16
	C3.3.4	Aanwezigheid van overige elektronenacceptoren	16
	C3.4	Overige milieufacties in de kolommen van de locaties Slochteren en Schoonebeek 107	17
	C3.4.1	Ammonium en orthofosfaat	17
	C3.4.2	Redoxpotentiaal en pH	18
Hoofdstuk	C4	DISCUSSIE EN CONCLUSIES	21
	C4.1	Locatie Slochteren	21
	C4.2	Locatie Schoonebeek 107	22
	C4.3	Nitratconsumptie en afbraak van BTEX	22
Hoofdstuk	C5	SLOTCONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	25
Bijlage	1	BTEX-CONCENTRATIES IN HET INFLUENT EN EFFLUENT VAN DE KOLOMMEN	
Bijlage	2	BTEX-CONCENTRATIES IN DE GROND VAN DE KOLOMMEN	
Bijlage	3	ZUURSTOFCONCENTRATIES IN DE IN- EN UITVOER VAN DE KOLOMMEN	
Bijlage	4	NITRAAT- EN NITRIETGEHALTEN IN DE IN- EN UITVOER VAN DE KOLOMMEN	
Bijlage	5	IJZER(II)- EN IJZER(III)-GEHALTEN IN DE IN- EN UITVOER VAN DE KOLOMMEN	
Bijlage	6	SULFAAT- EN SULFIDEGEHALTEN IN DE IN- EN UITVOER VAN DE KOLOMMEN	

Bijlage	7	AMMONIUM- EN ORTHOFOSFAATGEHALTEN IN DE IN- EN UITVOER VAN DE KOLOMMEN
Bijlage	8	VERLOOP VAN DE REDOXPOTENTIAAL
Bijlage	9	VERLOOP VAN DE pH
Bijlage	10	BEREKENINGEN VAN DE AAN TE LEGGEN NITRAATGEHALTEN IN HET INFLUENT VAN DE VIER KOLOMMEN

SAMENVATTING

Inleiding en doelstelling

In het kader van fase 1.2 van het NOBIS-project "Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107" zijn van 21 mei 1997 tot 19 januari 1998 (8 maanden) anaërobe kolomproeven uitgevoerd met gestoken kolommen van met BTEX verontreinigde grond van de locaties Slochteren en Schoonebeek 107. Deze kolomproeven zijn een vervolg op de in 1996 uitgevoerde veldkarakterisaties en batchincubaties onder methanogene, sulfaatreducerende, ijzerreducerende, denitrificerende en aërobe milieucondities. Tijdens deze incubaties is gebleken dat nitraat, in combinatie met een lage initiële zuurstofconcentratie, biologische afbraak van alle BTEX-componenten kan bewerkstelligen.

Op basis van deze resultaten heeft het kolomonderzoek zich geconcentreerd op de afbraak van BTEX onder denitrificerende condities in aanwezigheid van een spoor zuurstof onder met in het veld vergelijkbare condities. Daarbij zijn gegevens verzameld met betrekking tot essentiële procesparameters, zoals verwijderingsrendementen, verwijderingssnelheden, nitraat- en zuurstofbehoefte en BTEX-vracht.

De resultaten van de proeven worden gebruikt bij een op de locatie Slochteren en de locatie Schoonebeek uit te voeren pilottest.

Uitvoering

Er zijn in totaal twee series van vier kolomproeven uitgevoerd, waarvan telkens twee kolommen van de locatie Slochteren en twee van de locatie Schoonebeek 107. Voor de uitvoering van de proeven is gebruik gemaakt van kolommen met elk circa 10 kg verontreinigde grond. Voor de procesparameters, de temperatuur en het debiet zijn zoveel mogelijk dezelfde condities als in de pilotproef gehandhaafd (respectievelijk 14 °C en 0,3 m/dag). De kolommen zijn gevoed met gezuiverd grondwater, waaraan mineralen en BTEX zijn toegevoegd tot concentraties zoals die zijn gemeten in het veld.

In de eerste 10 weken is in de kolommen een referentiesituatie getest, waarbij de afbraak van BTEX niet is gestimuleerd. Vanaf de tiende week zijn dezelfde bodemkolommen gebruikt voor een tweede serie kolomproeven, waarbij de afbraak van BTEX gestimuleerd is door de toevoeging van nitraat en een spoor zuurstof aan het instromende grondwater.

Resultaten

Locatie Slochteren

In de beide kolommen van de locatie Slochteren is tijdens de referentieperiode alleen afbraak van toluen en xyleen opgetreden. Benzeen en ethylbenzeen worden tijdens de referentieperiode in kolom 1 niet afgebroken. De toevoeging van nitraat heeft een sterk stimulerend effect op de afbraak van BTEX in kolom 1: vanaf enkele weken na het begin van de toevoeging van nitraat worden toluen, ethylbenzeen en de xylenen volledig afgebroken met snelheden van enkele tientallen (ethylbenzeen en toluen) tot enkele honderden (xylenen) µg/kg grond per dag. Ook benzeen wordt met een aanzienlijke snelheid verwijderd (gemiddeld 136 µg/kg grond/dag), maar vanwege het lage verwijderingspercentage (3 %) kan niet zeker worden vastgesteld of dit biologische afbraak betreft.

In kolom 2 is gedurende de laatste 11 weken van het onderzoek hetzelfde sterk verontreinigde invoerwater (BTEX 12 mg per liter) toegevoerd als in kolom 1. Na enkele weken zijn toluen, ethylbenzeen en de xylenen met dezelfde snelheden als in de gestimuleerde kolom afgebroken.

Daarnaast is benzeen afgebroken met een hoge snelheid (800 à 1000 µg/kg grond/dag) en een beperkt afbraakrendement (15 tot 20 %).

Locatie Schoonebeek 107

Tolueen, ethylbenzeen en benzeen worden in één kolom niet en in de andere kolom waarschijnlijk wel afgebroken met lage snelheden (< 10 µg/kg grond/dag). De xylenen worden tijdens de referentieperiode in beide kolommen afgebroken.

De toevoeging van nitraat aan het invoerwater leidt in beide kolommen binnen enkele weken tot een vrijwel volledige verwijdering van alle BTEX-componenten. De aanwezigheid van een spoor zuurstof lijkt hierbij uiteindelijk geen kritische factor te zijn; de afbraak treedt ook op als er geen zuurstof meer wordt gemeten. De overall afbraaksnelheid van BTEX wordt ten opzichte van de referentieperiode ruwweg met een factor 3 verhoogd tot ruim 100 µg/kg grond/dag bij invoerconcentraties van rond de 1000 µg BTEX/liter. Omdat er veelal sprake is van een volledige afbraak van BTEX in de beide kolommen, is de werkelijke afbraaksnelheid mogelijk nog hoger.

Nitraatconsumptie en afbraak van BTEX

In alle vier de kolommen is bij de vaststelling van de te doseren nitraatconcentratie rekening gehouden met nitraatconsumptie als gevolg van de afbraak van BTEX en denitrificatie met organische stof en sulfidemineralen. In het effluent van alle vier de kolommen blijft echter veel nitraat aanwezig; slechts 10 tot 20 % van het toegevoerde nitraat wordt geconsumeerd. De werkelijke gemeten afname van BTEX tijdens de gestimuleerde periode komt in alle vier de kolommen goed overeen met de afname van BTEX, zoals die kan worden berekend op grond van de gemeten nitraatconsumptie.

Hieruit kan worden geconcludeerd dat de gemeten afbraak van BTEX gepaard gaat met het gebruik van nitraat als elektronenacceptor en dat de overige denitrificatieprocessen met natuurlijke organische stof en sulfidemineralen geen rol van betekenis spelen. Waarschijnlijk kan dus met een lagere nitraatdosering dezelfde stimulering van de afbraak van BTEX worden bereikt.

Aanbevelingen

Op basis van de resultaten van het kolomonderzoek wordt met het oog op de pilottest aanbevolen de volgende aspecten nader te testen:

- Het effect van een veel lagere nitraatdosering (20 tot 40 mg/l) op de afbraak van BTEX.
- Het effect van een tijdelijke zuurstofdosing (bijvoorbeeld door middel van ORC) op de benzeenafbraak in de kolommen van de locatie Slochteren.
- Het effect van de afwezigheid van zuurstof op de benzeenafbraak in de kolommen van de locatie Slochteren.
- Het effect van een lagere benzeenconcentratie in de kolommen van de locatie Slochteren op de benzeenafbraak.
- Het effect van een hogere benzeenconcentratie in de kolommen van de locatie Schoonebeek 107 op de benzeenafbraak.

HOOFDSTUK C1

INLEIDING

In het kader van fase 1.2 van het NOBIS-project "Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107" zijn gedurende 8 maanden van 21 mei 1997 tot 19 januari 1998 in het laboratorium van Bioclear anaërobe kolomproeven uitgevoerd met vier verschillende gestoken kolommen van met BTEX verontreinigde bodem van de locaties Slochteren en Schoonebeek 107. Deze kolomproeven zijn een vervolg op de in 1996 uitgevoerde veldkarakterisaties en batchincubaties onder verschillende milieucondities [CUR/NOBIS-rapport 95-1-43 "Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107 - Fase 1.1: State of the art, veldkarakterisatie en batchproeven" verschenen in april 1997 bij CUR/NOBIS te Gouda] en dienen als laatste laboratoriumtest en optimalisatie van het biologische afbraakproces. De resultaten van de kolomproeven worden gebruikt bij de inrichting van een pilottest in het veld.

In de eerste 10 weken is in de kolommen een referentiesituatie getest, waarbij de afbraak van BTEX niet is gestimuleerd. Vanaf de tiende week zijn dezelfde bodemkolommen gebruikt voor een tweede serie kolomproeven, waarbij de afbraak van BTEX gestimuleerd is door de toevoeging van nitraat en een spoor zuurstof met het instromende grondwater.

Van nitraat is bekend dat het als elektronenacceptor kan dienen bij de afbraak van BTEX. Tijdens het veldonderzoek is naar voren gekomen dat nitraat 'van nature' in lage concentraties in het eerste watervoerende pakket van de locatie Schoonebeek 107 voorkomt en aan de rand van de verontreinigde pluim snel wordt geconsumeerd. Tijdens de batchproeven is gebleken dat nitraat, in combinatie met een lage initiële zuurstofdosing, biologische afbraak van alle BTEX-componenten kan bewerkstelligen. Met andere elektronenacceptoren (ijzer(III), sulfaat en CO₂) zijn minder goede resultaten bereikt.

Op grond van het genoemde veld- en batchonderzoek (fase 1.1) is geconcludeerd dat afbraak van BTEX onder denitrificerende omstandigheden in aanwezigheid van lage concentraties zuurstof het meest in aanmerking komt voor in situ stimulatie op de locaties en dat dit voorafgaand aan een pilotproef in kolomproeven moest worden getest.

Het doel van het kolomonderzoek is om de beoogde afbraak in een continuproces aan te tonen onder realistische condities en gegevens te verzamelen over essentiële procesparameters, zoals verwijderingsrendementen en verwijderingssnelheden, nitraat- en zuurstofbehoefte en BTEX-vrachten.

HOOFDSTUK C2

UITVOERING

Kolomopstelling

De kolommen bestaan uit PVC-cilinders met een volume van circa 12 liter (hoogte circa 100 cm, diameter 12,5 cm), die met behulp van een koelwaterbad op 14 ± 2 °C worden gehouden. Ter registratie van de temperatuur bevindt zich een PT100 elektrode in elke kolom. De kolommen worden van beneden naar boven (upflow) gepercoleerd met kunstmatig samengesteld grondwater uit een voorraadvat. De BTEX-componenten worden aan de aanvoerleiding toegevoegd vanuit een separaat BTEX-vat, dat anoxisch wordt gehouden met een waterslot. Het percolatiewater uit de kolom wordt niet gerecirculeerd, maar via een actief koolfilter afgevoerd (zie fig. C1). De aan- en afvoerleidingen van het water en naar en van de kolom zijn voorzien van monsternamepunten ten behoeve van analyses op het in- en uitgaande water.

Fig. C1. Schematisch overzicht van de kolomopstelling.

Debiet

Het debiet in de vier kolommen is tijdens het onderzoek ingesteld op 2,5 liter per dag, hetgeen overeenkomt met de op beide locaties voorkomende stromingssnelheid van het grondwater van circa 0,3 m per dag. Gedurende de eerste week na de opstart bleek het debiet iets lager te zijn, namelijk 1,5 tot 1,7 liter per dag. Hierop is de pompsnelheid gecorrigeerd.

Herkomst van de grond en het grondwater

De kolommen 1 en 2 zijn gestoken op de locatie Slochteren en de kolommen 3 en 4 op de locatie Schoonebeek 107. Het ingaande water in de 4 kolommen is samengesteld op basis van analyses van de macroparameters en BTEX, die door IWACO zijn uitgevoerd in het kader van de veldkarakterisatie van de beide locaties (zie tabel C1).

Tabel C1. Herkomst van de bodemonsters.

kolom	locatie van het bodemonster	monstercode	diepte (m-mv)
1	Slochteren	NOBIS 3	20 - 21
2	Slochteren	NOBIS 4	23,5 - 24,5
3	Schoonebeek 107	507-1	3,5 - 4,5
4	Schoonebeek 107	507-2	11 - 12

Richtconcentraties voor BTEX

Op basis van de bekende samenstellingsgegevens van de referentiemonsters zijn de in het ingaande water van de kolommen aan te leggen concentraties BTEX vastgesteld (zie tabel C2). Tussen de twee deelgebieden van de locatie Slochteren (NOBIS 3 en NOBIS 4) blijkt een zeer groot verschil te bestaan. Bij monsterpunt NOBIS 3 (kolom 1) bedraagt de totale BTEX-concentratie circa 12.000 µg/l en bij monsterpunt NOBIS 4 (kolom 2) 66 µg/l. Omdat tijdens de gestimuleerde biorestauratie de BTEX-gehalten in de aanvoer van kolom 2 hiermee slechts vlak boven de detectiegrens lagen en er in het effluent geen BTEX meer werd gedetecteerd, is besloten om deze kolom vanaf week 23 van dezelfde BTEX-concentraties als kolom 1 te voorzien.

Het totale BTEX-gehalte in het influent van beide bodemkolommen met grond uit de locatie Schoonebeek 107 is ongeveer 1000 µg/l; bij punt 507-2 (kolom 4) is benzeen de voornaamste component en bij punt 507-1 (kolom 3) ethylbenzeen en xyleen.

Tabel C2. Richtconcentraties voor BTEX in het instromende water van de kolommen (µg/l).

BTEX	kolom 1 (NOBIS 3)	kolom 2		kolom 3 (507-1)	kolom 4 (507-2)
		(NOBIS 4) tot week 23	(NOBIS 4) na week 23		
BTEX-totaal	11.980	66	11.980	1.100 ¹⁾	850 ²⁾
benzeen	11.000	60	11.000	120	700
tolueen	200	2	200	100	5
ethylbenzeen	180	0	180	390	110
xyleen	600	4	600	480	40

¹⁾ concentraties gemeten in filter 500-1 nabij 507-1

²⁾ concentraties gemeten in filter 500-2 (met uitzondering van toluveen) nabij 507-2

Nitraat en zuurstof

Gedurende de referentieperiode (week 1 tot en met 10) is aan geen van de vier kolommen nitraat toegevoegd, aangezien dit ook niet in de corresponderende veldmonsters is aangetroffen (zie tabel C3). Het zuurstofgehalte is geminimaliseerd door het voorraadvat van het instromende water continu te flushen met stikstof. Het BTEX-vat is anoxisch gehouden door aansluiting

op een waterslot. Als aanvullende maatregel voor zuurstofverwijdering is tijdens de referentieperiode (tussen week 6 en 10) dithioniet aan het waterslot toegevoegd. Hiermee is gestopt vanaf het begin van de gestimuleerde biorestauratie (week 11).

Vanaf week 11 is nitraat toegevoegd aan het ingaande water om de afbraak van BTEX in de kolommen te stimuleren (zie tabel C3). Bij de vaststelling van de aan te leggen nitraatconcentratie is rekening gehouden met een maximale consumptie van nitraat als gevolg van de volgende biologische processen:

- nitraatconsumptie als gevolg van de afbraak van BTEX;
- denitrificatie met in de grondkolom aanwezige organische stof als koolstofbron;
- autotrofe denitrificatie met in de kolom aanwezige sulfidehoudende mineralen en kooldioxide.

De aannamen en de daarbij horende formules voor de toe te voegen nitraathoeveelheden zijn weergegeven in bijlage 10.

Tabel C3. Nitraatdosering in de kolommen.

nitraatdosering (mg/l)	kolom 1	kolom 2	kolom 3	kolom 4
week 1 - 10	-	-	-	-
week 11 - 23	212	104	65	51
week 23	212	212	65	51

In de kolommen 3 en 4 (locatie Schoonebeek 107) is op basis van de hoge BTEX-verwijdering besloten om te onderzoeken of de BTEX-verwijdering ook kan worden gehandhaafd in afwezigheid van het spoor zuurstof. Daarom is vanaf week 23 de BTEX-oplossing weer aangemaakt in met stikstof gefluisht demi water.

Overige kationen en anionen

Het influentwater is samengesteld op basis van de analysegegevens uit het veldonderzoek van IWACO (zie tabel C4).

Tabel C4. Aangelegde concentraties kationen en anionen (m.u.v. nitraat) in het invoerwater

macroparameter (mg/l)	Slochteren		Schoonebeek 107	
	kolom 1 069038	kolom 2 069038	kolom 3 502-1	kolom 4 420-1
sulfaat	30 ¹⁾	30 ¹⁾	37	31
sulfide ²⁾	0	0	0 ¹⁾	0 ¹⁾
Fe(III) ³⁾	0	0	6,4	0
Fe(II) ³⁾	26	26	8,6	87
NH ₄ -N	3,8	3,8	3,0	2,5
chloride	36	36	53	160
calcium	110	110	5,7	24
bicarbonaat	340	340	22	280
P-totaal als P	0,58	0,58	0,06	1,0
mangaan	0,45	0,45	0,23	0,94
pH ⁴⁾	7,0	7,0	7,0	7,0

¹⁾ het sulfaatgehalte op de locatie bedraagt over het algemeen 20 tot 40 mg/l

²⁾ sulfide kan niet worden toegevoegd in verband met de vorming van neerslagen

³⁾ ijzer is aan de kolommen toegevoegd tot week 5, daarna niet meer

⁴⁾ de bij Schoonebeek 107 (502-1 en 420-1) gemeten pH's bedragen respectievelijk 5,1 en 5,9, terwijl de pH bij de meeste grondwatermonsters neutraal (6,5 - 7,2) is; bij Slochteren is geen pH-meting van de referentiemonsters vermeld, maar omdat de pH in het grondwater over het algemeen neutraal is, is derhalve bij de samenstelling van het grondwater uitgegaan van een neutrale pH van circa 7,0

Na 5 weken is in overleg met IWACO en Arcadis Heidemij de dosering van ijzer(II) en ijzer(III) met het invoerwater in alle kolommen gestopt om de volgende redenen:

- in de invoer hebben zich ijzerneerslagen gevormd, die verstoppingen kunnen veroorzaken die een goede voortgang van de proeven onmogelijk maken;
- de toevoeging van ijzer met het anoxische water heeft op een termijn van enkele weken of maanden relatief weinig invloed op de chemische processen in de kolom, omdat, zoals blijkt uit metingen tijdens de veldkarakterisatie van IWACO, de hoeveelheid in de kolom aanwezige extraheerbare ijzeroxiden aanzienlijk hoger is dan de toevoer van ijzer(II) en ijzer(III) in de kolommen met het influentwater.

Meetprogramma

De volgende parameters zijn wekelijks geregistreerd:

- debiet (uitstroom van de kolom);
- temperatuur op de PT100;
- pH;
- redoxpotentiaal;
- zuurstofgehalte.

Op het instromende en uitstromende percolatiewater is het in tabel C5 gepresenteerde analyseprogramma uitgevoerd.

Tabel C5. Analyseprogramma van in- en uitstromend water van de kolommen.

weeknummer	referentie					gestimuleerd						
	2	5	8	9	10	14	17	20	23	26	29	33
BTEX	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
nitraat	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+
nitriet	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+
Fe(III)	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+
Fe(II)	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+
sulfaat	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+
sulfide	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+
ammonium		+				+	+		+		+	+
orthofosfaat		+					+		+		+	+

Voor en na de eerste serie kolomproeven (0 en 10 weken vanaf de opstart) en aan het eind van de kolomexperimenten (week 33) is aan de boven- en onderkant van de kolommen het droge en organische stofgehalte en het BTEX-gehalte bepaald om vast te stellen in hoeverre tijdens de referentie- en de gestimuleerde periode adsorptie van BTEX aan het bodemmateriaal in de kolommen heeft plaatsgevonden.

HOOFDSTUK C3

RESULTATEN

C3.1 Opstartperiode

Retardatie van BTEX

Gedurende de eerste 5 weken zijn de verwijderingsrendementen van BTEX in alle kolommen hoog. Hierna vindt een daling plaats in de periode tot week 8 (zie fig. C2a, C3a, C4a en C5a). Dit verschijnsel hangt waarschijnlijk samen met de retardatie van de verontreinigingen door adsorptie aan de bodem.

Bij de aangelegde opstroomsnelheid van het water in de kolom van circa 0,3 m/dag bedraagt de verblijftijd in de kolom ongeveer vier dagen. Bij het toegepaste debiet en de op basis van het organische stofgehalte berekende retardatiefactoren van de afzonderlijke BTEX (zie tabel C6) kan worden verwacht dat er een vertraging van 4 tot 7 weken optreedt voordat er doorslag van de resterende niet afgebroken BTEX-verontreiniging naar het effluent van de kolom plaatsvindt.

Tabel C6. Retardatiefactoren van BTEX in de bodemkolommen.

	retardatiefactor
benzeen	3
tolueen	8
ethylbenzeen	13 - 20
xyleen	14 - 22

Zuurstof

In week 1, enkele dagen na de opstart, is gebleken dat in het in- en effluent van de vier kolommen nog zuurstofgehalten tussen de 0,5 en de 2,3 mg per liter voorkomen. Deze zijn binnen een week gedaald tot 0,2 mg/l of lager.

IJzer

Gedurende de eerste 5 weken is aan het influent van alle grondkolommen ijzer toegevoegd in concentraties zoals weergegeven in hoofdstuk C2 (zie tabel C4). Vanaf week 5 is de toevoeging van ijzer aan het influent gestaakt om verstoppingen te voorkomen. De ijzer(II)- en ijzer(III)-gehalten in het influent zijn daarom vanaf dit moment minimaal, namelijk lager dan 0,05 mg/l.

Om de gemiddelde verwijderingsrendementen en verwijdingssnelheden van BTEX te berekenen zijn vanwege de hierboven genoemde retardatie-effecten in zowel de kolommen van de locatie Slochteren als Schoonebeek 107 voor de referentieperiode alleen de gegevens van de laatste drie meetronden (week 8, 9 en 10) gebruikt.

C3.2 Kolommen van de locatie Slochteren

C3.2.1 *BTEX-verwijdering uit het influentwater*

In tabel C7 zijn de gemiddelde verwijderingsrendementen en verwijderingssnelheden van BTEX in de kolommen van de locatie Slochteren weergegeven. In bijlage 1 zijn de resultaten van de BTEX-concentraties in het influent en effluent van de kolommen weergegeven.

Tabel C7. Gemiddeld verwijderingsrendement (%) en verwijderingssnelheid ($\mu\text{g}/\text{kg}$ grond/dag) van BTEX in de kolommen van de locatie Slochteren.

	kolom 1					kolom 2				
	B	T	E	X	totaal	B	T	E	X	totaal
<i>verwijderingsrendementen (%)</i> :										
- referentieperiode	6	78	15	28		83	64	n.a.	93	
- gestimuleerd	3	> 99	74	90		> 95	> 95	n.a.	> 95	
- gestimuleerd met verhoogde concentratie BTEX						20	88	76	83	
<i>verwijderingssnelheden ($\mu\text{g}/\text{kg}$ grond/dag)</i> :										
- referentieperiode	250	91	5,0	57	403	6,3	< 0,2	n.a.	0,2	6,7
- gestimuleerd	136	62	18	206	322	0,2	< 0,2	n.a.	0,2	1,0
- gestimuleerd met verhoogde concentratie BTEX						1000	69	38	169	1277

n.a. niet aanwezig in het influent

Kolom 1 van de locatie Slochteren

Het verwijderingsrendement van *benzeen* is zowel onder niet- als wel gestimuleerde condities zeer laag. Vanwege de hoge ingangconcentraties benzeen (15 tot 20 mg/l) is de verwijderingssnelheid echter relatief hoog (zie tabel C7 en fig. C2a en C2b).

Het verwijderingsrendement en de verwijderingssnelheid van *tolueen* nemen tijdens de referentieperiode aanvankelijk af. In de laatste weken van de referentieperiode vindt een toename plaats. Tijdens de gehele gestimuleerde periode is het verwijderingsrendement van toluen maximaal. De gemiddelde verwijderingssnelheid neemt echter af van 91 naar 63 $\mu\text{g}/\text{kg}$ grond/dag, omdat de gemeten influentconcentratie van toluen lager is, mogelijk als gevolg van een lichte aangroei van bacteriën in de aanvoer. Om deze aangroei tegen te gaan is vanaf week 12 met kleinere monsternamevatjes (100 ml) gewerkt.

Fig. C2a. Verloop van het percentage verwijderde BTEX in kolom 1 (locatie Slochteren).

Fig. C2b. Verloop van de verwijderingssnelheid van BTEX in kolom 1 (locatie Slochteren).

Ethylbenzeen en *xyleen* worden tijdens de referentieperiode met een matige snelheid en een matig rendement verwijderd. Binnen 7 weken na het toevoegen van nitraat vindt een vrijwel volledige verwijdering van xylenen plaats. Het verwijderingsrendement van ethylbenzeen neemt over een periode van 13 weken toe van 15 tot meer dan 95 % (zie fig. C2a). Ook de absolute verwijderingssnelheden zijn tijdens de gestimuleerde periode hoger dan tijdens de referentieperiode (zie fig. C2b en tabel C7).

Kolom 2 van de locatie Slochteren

De verwijderingsrendementen van BTEX zijn tijdens de referentieperiode hoog ten opzichte van de voor de in kolom 1 gevonden waarden. Tijdens de gestimuleerde biorestauratie van water in de eerste samenstelling met lage, zoals in het veld ter plekke aangetroffen, BTEX-concentraties is echter gebleken dat de aanvoerconcentraties over het algemeen reeds in de buurt van de detectiegrens (0,2 µg/l) liggen, zodat het moeilijk is om een exact verwijderingsrendement vast te stellen. Omdat in het effluent nooit gehalten BTEX boven de detectiegrens zijn aangetroffen, wordt aangenomen dat er een (vrijwel) volledige verwijdering van BTEX heeft plaatsgevonden (zie fig. C3a en tabel C7).

Na week 23 is overgegaan op hogere BTEX-concentraties, zoals die ook voor kolom 1 zijn gebruikt. De verwijderingsrendementen van toluen, ethylbenzeen en xyleen stijgen na een aanvankelijke daling (week 26) in week 29 weer tot boven de 90 %. De verwijderingssnelheden voor deze componenten nemen toe naar waarden vergelijkbaar met die in kolom 1 (NOBIS 3). Voor benzeen zijn het verwijderingsrendement en de verwijderingssnelheid aanzienlijk hoger dan in de NOBIS 3 kolom (zie fig. C3a, C3b en tabel C7).

Fig. C3a. Verloop van het percentage verwijderde BTEX in kolom 2 (locaties Slochteren).

Fig. C3b. Verloop van de verwijderingssnelheid van BTEX in kolom 2 (locatie Slochteren).

C3.2.2 *Adsorptie van BTEX aan de grond*

In bijlage 2 zijn de resultaten weergegeven van de BTEX-concentraties in de grond van de kolommen.

Start

De grond van de locatie Slochteren, die is gebruikt voor de kolomexperimenten, is niet significant verontreinigd met BTEX. Het BTEX-gehalte is in alle monsters onder de detectiegrens, met

uitzondering van de onderzijde van kolom 1 waar de benzeen-, toluen- en xyleengehalten net boven de detectiegrens (0,05 mg per kg ds) voorkomen.

Referentieperiode

Na afloop van de referentieperiode (tot week 10) blijft in kolom 2 het BTEX-gehalte in de grond ook in week 10 onder de detectiegrens (totaal BTEX < 0,20 mg per kg ds). De verwijdering van BTEX uit het water door adsorptie aan de grond in de kolom speelt dus geen rol van betekenis bij de verwijdering van BTEX.

In kolom 1 treedt een toename van benzeen, en in mindere mate de overige BTEX-componenten, op tot een totaal BTEX-gehalte van 12 mg per kg droge stof onder in de kolom en 1,9 mg per kg droge stof boven in de kolom. Deze toename hangt samen met de hoge benzeenconcentratie in het ingaande water en het hoge organische stofpercentage in het monster.

Op basis van een massabalans over kolom 1 is een inschatting gemaakt in hoeverre gedurende de referentieperiode adsorptie van BTEX aan de grond van belang is als verwijderingsmechanisme. Uitgaande van de gevonden concentraties onder en boven in de kolom en een totale bodemmassa per kolom van 10 kg droge stof, wordt de overall ophoping van BTEX gedurende de 10 weken geschat op 50 tot 90 mg. Dit komt overeen met 2 à 5 % van de tijdens de referentieperiode toegevoerde benzeen, toluen en ethylbenzeen en 5 tot 10 % van de toegevoerde xylenen.

Gestimuleerde periode

Het benzeengehalte onder in kolom 1 is ten opzichte van week 10 enigszins gedaald (van 12 naar 6,3 mg totaal BTEX per kg ds) en boven in de kolom enigszins gestegen (van 1,9 naar 2,5 mg per kg ds). In deze kolom heeft tijdens de gestimuleerde periode adsorptie van de BTEX aan de grond geen rol gespeeld als verwijderingsmechanisme.

Onder en boven in kolom 2 zijn de concentraties BTEX tussen week 10 en 33 gestegen van < 0,20 mg per kg droge stof tot respectievelijk 9,3 en 7,4 mg totaal BTEX per kg droge stof. Dit hangt samen met de sterk verhoogde toevoer van BTEX vanaf week 23. Ten opzichte van de totale invoer van BTEX vanaf week 23 bedraagt de verwijdering door adsorptie aan de grond in de kolom echter slechts 2 tot 4 % van de ingevoerde benzeen, xyleen en ethylbenzeen. Toluene wordt niet meetbaar geadsorbeerd.

C3.2.3 Aanwezigheid van zuurstof

In bijlage 3 zijn de zuurstofconcentraties in de in- en uitvoer van de kolommen weergegeven.

Referentieperiode

In het effluent van beide kolommen bedraagt het zuurstofgehalte gedurende de referentieperiode (week 2 tot en met 10) over het algemeen minder dan 0,2 mg/l (anoxisch).

In het influent van kolom 1 bedraagt het zuurstofgehalte gedurende de gehele referentieperiode eveneens 0,2 mg/l of lager, met uitzondering van enkele metingen (week 10, 0,4 mg/l). In deze kolom is gedurende de referentieperiode geen significante hoeveelheid opgelost zuurstof aanwezig geweest.

In het influent van kolom 2 daarentegen komen wat hogere concentraties zuurstof voor, namelijk 0,1 tot 0,8 mg/l in de weken 2 tot en met 9 en 4,5 mg/l in week 10. Aanwezigheid van opgelost zuurstof in deze kolom tijdens de referentieperiode kan daarom niet worden uitgesloten.

Gestimuleerde periode

Tijdens de gestimuleerde periode blijven de zuurstofgehalten in kolom 1 laag. In het influent schommelt het zuurstofgehalte tussen de 0 en 0,4 mg/l, met een uitschieter (0,6 mg/l) in week 16. In het effluent van kolom 1 is het zuurstofgehalte voortdurend lager dan 0,2 mg/l.

In kolom 2 fluctueert het zuurstofgehalte in het influent sterk, namelijk tussen de 0,3 en 1,2 mg/l, met twee uitschieters boven 2 mg/l in week 16 en 22. In het effluent is het gehalte lager dan 0,2 mg/l, met uitzondering van week 22 (0,4 mg/l).

Over het algemeen kan worden geconcludeerd dat in kolom 1 tijdens de gestimuleerde bio-restauratie opgelost zuurstof niet of slechts in zeer geringe hoeveelheden aanwezig is geweest en dat derhalve sprake is van anoxische condities ($< 0,5 \text{ mg/l O}_2$). In kolom 2 kan daarentegen wel opgelost zuurstof aanwezig zijn geweest.

C3.2.4 Aanwezigheid van overige elektronenacceptoren

Nitraat en nitriet

In bijlage 4 zijn de nitraat- en nitrietgehalten in de in- en uitvoer van de kolommen weergegeven. Tijdens de referentieperiode is het nitraatgehalte in het influent doorgaans lager dan de detectiegrens ($< 1 \text{ mg/l}$). In het effluent van de beide kolommen bedragen de gemeten nitraatgehalten 1,1 tot 2,8 mg/l. Nitriet is in deze periode in het influent en effluent nooit aangetroffen ($< 0,1 \text{ mg/l}$).

Vanaf week 11 tot aan het eind van de proeven is aan beide kolommen nitraat toegevoegd via het influent om de afbraak van BTEX te stimuleren.

In kolom 1 varieert de nitraatconcentratie in het influent tussen de 192 en de 230 mg nitraat per liter (richtconcentratie 212 mg/l). In het effluent varieert het nitraatgehalte tussen de 176 en de 230 mg/l. Over de gehele periode genomen is slechts een deel van de toegevoerde nitraat omgezet. Op basis van het gemiddelde verschil tussen het influent en effluent is voor de gehele gestimuleerde periode een gemiddelde nitraatconsumptiesnelheid over de kolom berekend van circa 2,6 mg nitraat per kg droge stof per dag. Nitriet komt in het effluent van kolom 1 niet voor ($< 0,1 \text{ mg/l}$) en bedraagt in het influent 0,18 tot 0,45 mg/l.

In kolom 2 varieert de nitraatconcentratie in het influent tot week 23 tussen de 92 en de 115 mg/l (richtconcentratie 104 mg/l). In de eerste 7 weken vanaf de start van de toevoeging van nitraat treedt een hoge consumptie van nitraat op: in week 14 en 17 bedragen de concentraties in het effluent respectievelijk 40,1 en 51,9 mg/l. In week 20 en 23 is de nitraatconsumptie sterk afgenomen en zijn de gehalten in het effluent 89 en 99,4 mg/l. Na week 23 is in verband met de hogere BTEX-gehalten in het influent de nitraatconcentratie opgevoerd tot de richtconcentratie van 212 mg/l (variatie tussen 196 en 208 mg/l). De concentraties in het effluent variëren tussen de 163 en de 191 mg/l. Over de gehele periode genomen bedraagt de consumptie van nitraat in de kolom circa 7,1 mg nitraat per kg droge stof per dag. Nitriet komt in het influent en effluent voor in gehalten tot maximaal 0,21 mg/l.

IJzer(II) en ijzer(III)

In bijlage 5 zijn de ijzer(II)- en ijzer(III)-gehalten in de in- en uitvoer van de kolommen weergegeven. In beide kolommen spoelen tijdens de referentieperiode nog aanzienlijke hoeveelheden ijzer(II) en ijzer(III) met het effluent uit. In kolom 1 neemt de concentratie ijzer(II) in het effluent af van 1,7 (week 5) naar 0,8 tot 1 mg/l (week 8 en 9). De concentratie ijzer(III) in het effluent loopt daarentegen op van 0,4 tot 1 mg/l in week 9. In kolom 2 neemt de concentratie ijzer(II) in het effluent af van 1,7 (week 5) naar 0,5 mg/l (week 9), de concentratie ijzer(III) in het effluent draagt de gehele referentieperiode circa 0,3 mg/l.

Vanaf de eerste toevoeging van nitraat in week 11 zijn de ijzer(II)- en ijzer(III)-gehalten in het effluent van kolom 1 zeer laag (< 0,15 mg/l). Alleen in het effluent van kolom 2 blijft het ijzer(II)-gehalte in het effluent ook vanaf de toevoeging van nitraat variëren tussen de 0,2 en 0,3 mg/l. IJzer(III) komt ook in het effluent van deze kolom alleen in gehalten tot 0,11 mg/l voor.

Sulfaat en sulfide

In bijlage 6 zijn de sulfaat- en sulfidegehalten in de in- en uitvoer van de kolommen weergegeven. Sulfide is in het influent en effluent nooit aangetroffen (concentraties < 0,1 mg/l). De concentratie sulfaat varieert in het influent en effluent van beide kolommen tussen de 20 en de 38 mg sulfaat per liter, hetgeen redelijk goed overeenkomt met de richtconcentraties voor het influent (zie hoofdstuk C2). Er is geen sprake van een afname of toename van de sulfaatconcentratie in het effluent ten opzichte van het influent.

De bodem in de kolommen lijkt geen duidelijk sulfaatreducerend of sulfideoxiderend karakter te hebben.

C3.3 Kolommen van de locatie Schoonebeek 107

C3.3.1 BTEX-verwijdering uit het influentwater

In tabel C8 zijn de gemiddelde verwijderingsrendementen en verwijderingssnelheden van BTEX in de kolommen van de locatie Schoonebeek 107 weergegeven. In bijlage 1 zijn de resultaten van de BTEX-concentraties in het influent en effluent van de kolommen weergegeven.

Tabel C8. Gemiddeld verwijderingsrendement (%) en verwijderingssnelheid (µg/kg grond/dag) van BTEX in de kolommen van de locatie Schoonebeek 107.

	kolom 3 (507-1)					kolom 4 (507-2)				
	B	T	E	X	totaal	B	T	E	X	totaal
<i>verwijderingsrendementen (%)</i> :										
- referentieperiode	35	33	34	30		42	< 0,2	< 0,2	36	
- gestimuleerd	99	99	> 99	99		96	81	91	90	
<i>verwijderingssnelheden (µg/kg grond/dag)</i> :										
- referentieperiode	6	4	9	34	52	41	< 0,2	< 0,2	2	43
- gestimuleerd	10	6	35	104	155	106	0,3	13	10	129

Kolom 3 van de locatie Schoonebeek 107

De verwijderingspercentages van benzeen, toluen ethylbenzeen en de xylenen dalen in de referentieperiode tot zeer lage waarden. In de laatste week van de referentieperiode (week 10) neemt de BTEX-verwijdering weer toe tot rond de 50 % bij concentraties van enkele honderden µg/l. De gemiddelde verwijderingsrendementen over week 8, 9 en 10 liggen voor alle BTEX-componenten tussen de 30 en de 40 %. De verwijderingssnelheden van benzeen, toluen en ethylbenzeen zijn laag. Xyleen, de belangrijkste component in de invoer, wordt het snelst verwijderd in kolom 3 (zie fig. C4a, C4b en tabel C8).

Tijdens de gestimuleerde periode worden alle BTEX-componenten reeds binnen 6 weken na de eerste toevoeging van nitraat volledig verwijderd en lopen de gemiddelde verwijderingssnelheden met een factor 2 tot 4 op. Omdat er sprake is van een volledige verwijdering zijn de werkelijke verwijderingssnelheden mogelijk hoger; het is in principe mogelijk dat alle BTEX reeds in het eerste deel van de kolom is verwijderd. Het weer strikt anaëroob maken van de kolom door het waterslot op het BTEX-vat weer aan te sluiten (week 23), blijkt geen negatief effect op de verwijdering van BTEX te hebben (zie fig. C4a en C4b).

Fig. C4a. Verloop van het percentage verwijderde BTEX in kolom 3 (locatie Schoonebeek 107).

Fig. C4b. Verloop van de verwijderingssnelheid van BTEX in kolom 3 (locatie Schoonebeek 107).

Kolom 4 van de locatie Schoonebeek 107

In kolom 4 worden toluen (2 tot 58 µg/l in het influent) en ethylbenzeen (12 tot 34 µg/l in het influent) niet verwijderd gedurende de referentieperiode. Benzeen (enkele honderden µg/l in het influent) en de xylenen (circa 40 µg/l in het influent) worden beide voor circa 40 % verwijderd (zie fig. C5a, C5b en tabel C8). Net als in kolom 3 is de verwijdering van alle BTEX binnen 6 weken na de eerste toevoeging van nitraat volledig. De totale verwijderingssnelheid voor BTEX is met ruwweg een factor 3 toegenomen. Het weer strikt anaëroob maken van de kolommen in week

23 heeft net als in kolom 3 ook in kolom 4 geen negatieve invloed op de verwijdering van BTEX (zie fig. C5a en C5b).

Fig. C5a. Verloop van het percentage verwijderde BTEX in kolom 4 (locatie Schoonebeek 107).

Fig. C5b. Verloop van de verwijderingssnelheid van BTEX in kolom 4 (locatie Schoonebeek 107).

C3.3.2 *Adsorptie van BTEX aan de grond*

In bijlage 2 zijn de resultaten weergegeven van de BTEX-concentraties in de grond van de kolommen.

Start

Het BTEX-gehalte in het gebruikte bodemmateriaal van de locatie Schoonebeek 107 is lager dan de detectiegrens (< 0,2 mg totaal BTEX per kg ds).

Referentieperiode

In kolom 3 wordt onder in de kolom alleen een lichte accumulatie van xyleen waargenomen. Boven in kolom 3 neemt het totaal BTEX-gehalte toe tot 1,4 mg per kg droge stof (hoofdzakelijk benzeen). In kolom 4 wordt ook na de referentieperiode geen BTEX in het bodemmateriaal aangetroffen.

Op basis van massabalansen over kolom 3 is een inschatting gemaakt in hoeverre gedurende de referentieperiode adsorptie van BTEX aan de grond een rol speelt als verwijderingsmechanisme. Uitgaande van de gevonden concentraties onder en boven in de kolom en een totale bodemmassa per kolom van 10 kg droge stof, wordt de overall ophoping van BTEX gedurende de 10 weken geschat op 5 tot 10 mg in kolom 3. Dit is circa 40 % van de toegevoerde benzeen en 2 tot 5 % van de toegevoerde xylenen. De andere componenten worden in deze kolom niet meetbaar geadsorbeerd.

Gestimuleerde periode

In week 33 blijkt in kolom 3 en 4 het BTEX-gehalte in het bodemmateriaal zowel onder als boven in de kolom lager dan de detectiegrens. Adsorptie aan de bodem kan tijdens deze periode geen rol hebben gespeeld als verwijderingsmechanisme.

C3.3.3 Aanwezigheid van zuurstof

In bijlage 3 zijn de zuurstofconcentraties in de in- en uitvoer van de kolommen weergegeven.

Referentieperiode

In het effluent van beide kolommen bedraagt het zuurstofgehalte gedurende de referentieperiode (week 2 tot en met 10) minder dan 0,2 mg/l. De enige uitschieter is in week 9 het effluent van kolom 4 (1,0 mg/l) geweest.

In het influent bedraagt het zuurstofgehalte gedurende de gehele referentieperiode < 0,2 mg/l, met uitzondering van 2 uitschieters van 0,3 mg/l (kolom 3, week 10) en 0,5 mg/l (kolom 4, week 4). In beide kolommen zijn gedurende de referentieperiode overall genomen geen significante hoeveelheden opgelost zuurstof aanwezig geweest.

Gestimuleerde periode

In het influent en effluent van kolom 3 en het influent van kolom 4 bedraagt het zuurstofgehalte over het algemeen < 0,2 mg/l. Enkele weken worden hogere waarden, met een maximum tot 0,6 mg/l, gemeten. In het effluent van kolom 4 worden tussen week 21 en 27 hoge zuurstofgehalten gemeten (1,1 tot 3,0 mg/l). In deze periode is lucht in het effluentmonsternamevatje gelekt, hetgeen geen meetbare invloed heeft gehad op de redoxcondities in de kolom zelf. Nadat dit verholpen is, hebben de zuurstofgehalten < 0,1 mg/l bedragen.

Over het algemeen kan worden geconcludeerd dat in beide kolommen van de locatie Schoonebeek 107 tijdens de gestimuleerde biorestauratie opgelost zuurstof niet of nauwelijks aanwezig is geweest en dat dus sprake is van anoxische condities.

C3.3.4 Aanwezigheid van overige elektronenacceptoren

Nitraat en nitriet

In bijlage 4 zijn de nitraat- en nitrietgehalten in de in- en uitvoer van de kolommen weergegeven. Tijdens de referentieperiode is het nitraatgehalte in het influent in beide kolommen lager dan de

detectiegrens (< 1 mg/l). In het effluent van kolom 3 bedragen de gemeten nitraatgehaltes 1,8 tot 2,8 mg/l. In het effluent van kolom 4 is het nitraatgehalte bij alle metingen in de referentieperiode lager dan 1 mg/l. Nitriet is in deze periode nooit aangetroffen in het influent of effluent ($< 0,1$ mg/l).

Vanaf week 11 tot aan het eind van de proeven is aan beide kolommen nitraat toegevoegd via het influent om de afbraak van BTEX te stimuleren.

In kolom 3 varieert de nitraatconcentratie in het influent tussen de 60,2 en de 69,2 mg/l (richtconcentratie 65 mg/l) en in het effluent tussen de 52,9 en de 66,6 mg/l. De gemiddelde nitraatconsumptie in de kolom over de gehele periode van de gestimuleerde afbraak van BTEX bedraagt 0,9 mg nitraat per kg droge stof per dag. Nitriet komt in het influent en effluent voor in gehalten tot 0,53 mg/l.

In kolom 4 varieert de nitraatconcentratie in het influent tussen de 48,4 en de 55,5 mg/l (richtconcentratie 51 mg/l). In het effluent varieert de nitraatconcentratie tussen de 45,8 en de 59,4 mg/l. De gemiddelde nitraatconsumptie bedraagt 0,5 mg nitraat per kg droge stof per dag. Nitriet komt in het influent voor in concentraties tot 0,2 mg/l. In het effluent is het nitrietgehalte aanvankelijk laag (tot en met week 20 maximaal 0,18 mg/l). In de laatste 10 weken van het onderzoek schommelt het nitrietgehalte tussen de 1,4 en de 6,4 mg per liter.

IJzer(II) en ijzer(III)

In bijlage 5 zijn de ijzer(II)- en ijzer(III)-gehalten in de in- en uitvoer van de kolommen weergegeven. In beide kolommen spoelen aanvankelijk nog aanzienlijke hoeveelheden ijzer(II) en ijzer(III) met het effluent uit. In kolom 3 bedraagt de concentratie ijzer(II) in het effluent tijdens de referentieperiode 0,6 à 0,7 mg/l en de concentratie ijzer(III) circa 0,1 mg/l. In kolom 4 neemt het ijzer(II)-gehalte in het effluent af van 6,6 naar 1,7 mg/l en de concentratie ijzer(III) varieert tussen de 1,6 en de 3,0 mg/l.

Vanaf de eerste toevoeging van nitraat in week 11 zijn de ijzer(II)- en ijzer(III)-gehalten in het effluent van beide kolommen zeer laag ($< 0,15$ mg/l).

Sulfaat en sulfide

In bijlage 6 zijn de sulfaat- en sulfidegehalten in de in- en uitvoer van de kolommen weergegeven. Sulfide is in het influent en effluent nooit aangetroffen (concentraties $< 0,1$ mg/l). De concentratie sulfaat varieert in het influent en effluent van beide kolommen rond de 30 mg sulfaat per liter, hetgeen redelijk goed overeenkomt met de richtconcentraties voor het influent (zie hoofdstuk C2). In de beide kolommen is geen sprake van een afname of toename van de sulfaatconcentratie in het effluent ten opzichte van het influent.

De bodem in de kolommen lijkt geen duidelijk sulfaatreducerend of sulfideoxiderend karakter te hebben.

C3.4 Overige milieucondities in de kolommen van de locaties Slochteren en Schoonebeek 107

C3.4.1 Ammonium en orthofosfaat

In bijlage 7 zijn de ammonium- en orthofosfaatgehalten in de in- en uitvoer van de kolommen weergegeven. Aan het influent van de kolommen zijn, in overeenstemming met de in het veld gevonden waarden, lage concentraties anorganische voedingsstoffen toegevoegd in de vorm van ammonium en orthofosfaat.

Ammonium

Het ammoniumgehalte in het influent komt gedurende de onderzoeksperiode in alle vier de kolommen goed overeen met de richtwaarden (3,1 tot 5,4 mg ammonium per liter). In het effluent zijn de gehalten doorgaans iets lager, namelijk 1,7 tot 5,0 mg/l. Hoewel tijdens de referentieperiode en de gestimuleerde periode enige consumptie van ammonium optreedt, is nooit een volledig verbruik van het toegevoerde ammonium waargenomen. Duidelijke verschillen tussen de beide onderzoeksperiodes zijn wat betreft de ammoniumconsumptie evenmin waargenomen.

Orthofosfaat

Het influent in de kolommen van Slochteren bevat bij de meetronden in week 5 en 17 1,7 tot 2,0 mg/l fosfaat (richtconcentratie 0,6 mg/l), het influent in de kolommen van Schoonebeek bevat 0,17 tot 0,22 mg/l (kolom 3, richtconcentratie 0,06 mg/l) en 3,1 mg/l (kolom 4, richtconcentratie 1,0 mg/l). Het fosfaatgehalte in het effluent in de kolommen van Slochteren en in kolom 3 van Schoonebeek blijkt te zijn gedaald tot rond de detectiegrens (0,22 mg/l of lager). In kolom 4 van Schoonebeek is daarentegen nog wel enige fosfaatdoorslag opgetreden (0,38 mg/l in week 5 en 1,7 mg/l in week 17).

Hoewel de aangelegde fosfaatconcentraties een factor 3 hoger zijn geweest dan de gemeten concentraties in het veld, is mogelijk toch fosfaatuitputting in de kolom opgetreden. Daarom is in week 19 het fosfaatgehalte in het invoerwater van alle kolommen verdubbeld.

Na week 19 variëren de fosfaatgehalten in het influent van de kolommen van Slochteren tussen de 3,4 en de 3,8 mg/l, in kolom 3 van Schoonebeek tussen de 0,37 en de 0,49 mg/l en in kolom 4 van Schoonebeek tussen de 5,6 en de 12,6 mg/l. In het effluent van kolom 1 van Slochteren is de fosfaatconcentratie opgelopen van 1,4 naar 3,7 mg/l. In kolom 2 van Slochteren en in kolom 3 van Schoonebeek zijn de uitgaande concentraties fosfaat laag gebleven (0,15 tot 0,36 mg/l), met uitzondering van de slotmeting in kolom 2 van Slochteren (2,0 mg/l). In kolom 4 van Schoonebeek is de fosfaatconcentratie in het effluent opgelopen van 0,38 mg/l in week 5 tot 5,8 mg/l aan het eind van het onderzoek.

C3.4.2 Redoxpotentiaal en pH

Redoxpotentiaal

In bijlage 8 is het verloop van de redoxpotentiaal weergegeven. Op basis van de redoxpotentiaal kunnen de condities in zowel de kolommen van de locatie Slochteren als Schoonebeek 107 worden gekenschetst als anoxisch. De redoxpotentiaal schommelt zowel tijdens de referentieperiode als de gestimuleerde periode rond de 300 mV (± 100). Sulfaatreductie lijkt, zoals eerder is genoemd niet op te treden. Deze redoxpotentiaal kan goed overeenkomen met nitraatreducerende omstandigheden. Over het algemeen is de redoxpotentiaal van het effluent van de kolommen iets lager dan van het influent, dus tijdens het verblijf in de kolommen daalt de redoxpotentiaal van het water licht. De toevoeging van nitraat in de gestimuleerde periode leidt niet tot een verhoging van de gemeten redoxpotentiaal. In tabel C9 is de gemiddelde redoxpotentiaal in het influent en effluent van de kolommen weergegeven.

Tabel C9. Gemiddelde redoxpotentiaal (E_h^0 in mV) in het influent en effluent van de kolommen.

kolom	locatie van het bodemonmonster	referentieperiode		gestimuleerde periode	
		influent	effluent	influent	effluent
1	Slochteren	327 \pm 108	326 \pm 102	280 \pm 57	320 \pm 65
2	Slochteren	354 \pm 95	313 \pm 67	345 \pm 58	333 \pm 67
3	Schoonebeek 107	351 \pm 70	326 \pm 48	389 \pm 60	369 \pm 59
4	Schoonebeek 107	350 \pm 74	281 \pm 122	364 \pm 77	352 \pm 58

pH

In bijlage 9 is het verloop van de pH weergegeven. De pH van het grondwater daalt tijdens de passage door de kolom. Dit kan het gevolg zijn van het oplossen van CO₂ door biologische afbraakreacties of door chemische reacties. De pH is in vrijwel alle monsters gemiddeld circa een eenheid lager in het effluent dan in het influent (zie tabel C10). De gemiddelde pH tijdens de referentieperiode is 0,3 tot 0,5 lager dan tijdens de gestimuleerde periode, omdat de eerste 5 weken nog ijzer is gedoseerd.

Tabel C10. Gemiddelde pH in het influent en effluent van de kolommen.

kolom	locatie van het bodemmonster	referentieperiode		gestimuleerde periode	
		influent	effluent	influent	effluent
1	Slochteren	7,7 ± 0,5	6,8 ± 0,3	8,0 ± 0,2	7,4 ± 0,2
2	Slochteren	7,7 ± 0,5	6,6 ± 0,4	8,1 ± 0,3	6,9 ± 0,3
3	Schoonebeek 107	7,2 ± 0,5	6,4 ± 0,1	7,6 ± 0,3	6,9 ± 0,2
4	Schoonebeek 107	7,4 ± 0,6	6,7 ± 0,6	7,9 ± 0,1	7,5 ± 0,3

DISCUSSIE EN CONCLUSIES

Verwijdering van BTEX in de onderzochte bodemkolommen van de locaties Slochteren en Schoonebeek 107 kan optreden door biologische afbraak en/of door adsorptie aan het bodemmateriaal in de kolom. Na correctie voor de in enkele kolommen gevonden ophoping van BTEX-componenten door adsorptie kan worden geconcludeerd dat al tijdens de referentieperiode in alle vier de onderzochte kolommen biologische afbraak van één of meer BTEX-componenten is opgetreden (zie tabel C11).

Tabel C11. Biologische afbraak van BTEX in de kolommen van de locaties Slochteren en Schoonebeek 107.

kolomnummer	kolom 1		kolom 2			kolom 3		kolom 4	
locatie	Slochteren		Slochteren			Schoonebeek 107		Schoonebeek 107	
monstercode	NOBIS 3		NOBIS 4			507-1		507-2	
conditie	ref.	gest.	ref.	gest.	gest.	ref.	gest.	ref.	gest.
totaal BTEX-gehalte (mg/l)	12	12	0,07	0,07	12	1,1	1,1	0,85	0,85
benzeen	±	±	+	+	±	-	+	±	++
tolueen	++	++	+	+	++	±	+	-	+
ethylbenzeen	-	+	n.v.t.	n.v.t.	+	±	++	-	+
xyleen	+	++	+	+	++	+	++	+	+

- afbraak is onwaarschijnlijk, gemiddeld afbraakrendement < 25 % en afbraaksnelheid < 10 µg/kg grond/dag
- ± waarschijnlijk vindt afbraak plaats, afbraakrendement 25 à 50 % en/of afbraaksnelheid > 10 µg/kg grond/dag
- + biologische afbraak met een afbraakrendement > 50 % en/of afbraaksnelheid > 25 µg/kg grond/dag
- ++ biologische afbraak met een afbraakrendement > 75 % en afbraaksnelheid > 25 µg/kg grond/dag
- n.v.t. ethylbenzeen is in kolom 2 tot de overgang naar NOBIS 3 water niet toegevoegd en ook nooit aangetroffen

C4.1 Locatie Slochteren

Referentieperiode

In de beide kolommen van de locatie Slochteren treedt tijdens de referentieperiode afbraak van *tolueen* en *xyleen* op met afbraaksnelheden in de orde van grootte van 50 tot 100 µg/kg grond per dag bij ingangconcentraties van enkele honderden µg/liter (kolom 1) en minder dan 0,5 µg/kg grond per dag bij ingangconcentraties van enkele µg/liter (kolom 2).

Benzeen en *ethylbenzeen* worden in kolom 1 niet afgebroken. In kolom 2 wordt bij een ingangconcentratie van 50 tot 100 µg/liter wel afbraak van benzeen gevonden. Bij de resultaten van kolom 2 moet worden opgemerkt dat aërobe afbraak waarschijnlijk een rol heeft gespeeld. De invoergehalten BTEX zijn zo laag dat een zuurstofgehalte rond de detectiegrens (0,1 mg/l) theoretisch zouden kunnen bijdragen aan een aërobe verwijdering van BTEX en in het invoerwater van deze kolom zijn enkele malen relatief hoge zuurstofconcentraties aangetroffen.

Gestimuleerde periode

De toevoeging van nitraat heeft een sterk stimulerend effect op de afbraak van BTEX in kolom 1. Vanaf enkele weken na het begin van de toevoeging van nitraat worden *tolueen*, *xyleen* en *ethylbenzeen* volledig afgebroken met snelheden van enkele tientallen (*ethylbenzeen* en

tolueen) tot enkele honderden (xyleen) $\mu\text{g}/\text{kg}$ grond per dag. Ook benzeen wordt met een aanzienlijke snelheid verwijderd (gemiddeld $36 \mu\text{g}/\text{kg}$ grond/dag), maar vanwege het lage verwijderingspercentage (3 %) kan niet met zekerheid worden vastgesteld of dit biologische afbraak betreft.

In kolom 2 is gedurende de laatste 11 weken van het onderzoek hetzelfde invoerwater (BTEX 12 mg per liter) toegevoerd als in kolom 1. Na enkele weken zijn toluen, ethylbenzeen en xyleen met dezelfde snelheden als in de gestimuleerde kolom 1 afgebroken. Daarnaast is benzeen afgebroken met een hoge snelheid (800 à $1000 \mu\text{g}/\text{kg}$ grond/dag) en een beperkt afbraakrendement (15 tot 20 %). De eerder in deze kolom opgetreden invloed van zuurstof speelt hierbij geen rol meer, omdat de gemeten zuurstofgehalten in het influent vergelijkbaar zijn met die van de drie andere kolommen, namelijk circa $0,1 \text{ mg}/\text{l}$.

C4.2 Locatie Schoonebeek 107

Referentieperiode

In de beide kolommen van de locatie Schoonebeek 107 wordt xyleen tijdens de referentieperiode afgebroken. In kolom 3 bedraagt de afbraaksnelheid bij een invoerconcentratie van circa $500 \mu\text{g}/\text{l}$ circa $30 \mu\text{g}/\text{kg}$ grond/dag. In kolom 4 is zowel de invoerconcentratie als de afbraaksnelheid van xyleen een factor 10 lager. Toluene en ethylbenzeen worden in kolom 4 niet en in kolom 3 waarschijnlijk wel afgebroken met lage snelheden ($< 10 \mu\text{g}/\text{kg}$ grond/dag). Benzeen wordt daarentegen in kolom 3 niet en in kolom 4 waarschijnlijk wel afgebroken. De afbraaksnelheid bedraagt in orde van grootte enkele tientallen $\mu\text{g}/\text{kg}$ grond/dag bij een invoerconcentratie van circa $700 \mu\text{g}/\text{l}$.

Gestimuleerde periode

De toevoeging van nitraat aan het invoerwater leidt in beide kolommen binnen enkele weken tot een vrijwel volledige verwijdering van alle BTEX. De aanwezigheid van een spoor zuurstof lijkt hierbij geen kritische factor te zijn. De afbraak treedt ook op als het invoerwater strikt anoxisch wordt gehouden en er geen zuurstof wordt gemeten. De overall afbraaksnelheid van BTEX wordt ten opzichte van de referentieperiode ruwweg met een factor 3 verhoogd tot ruim $100 \mu\text{g}/\text{kg}$ grond/dag bij invoerconcentraties van rond de $1000 \mu\text{g}$ BTEX/liter. Aangezien in de beide kolommen sprake is van volledige afbraak van BTEX, is de werkelijke afbraaksnelheid mogelijk nog hoger.

C4.3 Nitraatconsumptie en afbraak van BTEX

In de kolommen van de locaties Slochteren en Schoonebeek 107 is bij de vaststelling van de te doseren nitraatconcentratie rekening gehouden met nitraatconsumptie als gevolg van de afbraak van BTEX en denitrificatie met organische stof en sulfidemineralen. Dit blijkt echter nauwelijks van belang te zijn, want slechts 10 tot 20 % van de toegevoerde nitraat wordt geconsumeerd. De werkelijk gemeten afname van BTEX over de gehele gestimuleerde periode komt in alle vier de kolommen in orde van grootte overeen met de afname van BTEX, die kan worden verwacht op grond van de gemeten nitraatconsumptie (zie tabel C12).

In beide gevallen kan ervan worden uitgegaan dat tijdens de kolomproeven een overdosering heeft plaatsgevonden en dat met minder nitraat dezelfde stimulering van de afbraak van BTEX kan worden bereikt.

Tabel C12. Werkelijk opgetreden afbraaksnelheid van BTEX ($\mu\text{g}/\text{kg}$ grond/dag) in vergelijking met de verwachte afbraaksnelheid van BTEX op basis van de nitraatconsumptie.

	berekende afname van BTEX op basis van nitraatconsumptie	werkelijk gemeten afname van BTEX
Slochteren: kolom 1	523	322
kolom 2 (vanaf week 23)	1440	1277
Schoonebeek 107: kolom 3	183	155
kolom 4	91	129

SLOTCONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Op basis van het voorgaande kunnen de volgende slotconclusies worden getrokken ten aanzien van de mogelijkheden van stimulering van in situ BTEX-verwijdering door nitraatdosering als elektronenacceptor:

- Zowel in de kolommen van de locatie Slochteren als in die van de locatie Schoonebeek 107 stimuleert nitraatdosering de BTEX-verwijdering.
- In de kolommen van de locatie Schoonebeek 107 is vanaf enkele weken na het begin van de nitraatdosering de BTEX-verwijdering volledig.
- In de kolommen van de locatie Slochteren worden toluen, ethylbenzeen en xyleen binnen 5 tot 10 weken na de aanvang van de nitraatdosering volledig verwijderd.
- De afbraaksnelheden voor toluen, ethylbenzeen en xyleen hangen met name af van de invoerconcentratie; hoe hoger de invoerconcentratie, hoe hoger de afbraaksnelheid.
- In de kolommen van de locatie Slochteren is het verwijderingspercentage van benzeen ook bij stimulering met nitraat laag. De verwijderingssnelheid van benzeen is daarentegen zeer hoog. Dit hangt samen met de hoge concentratie benzeen in het influent (11 mg/l in de kolommen van Slochteren, tegen 1 mg/l of lager in de kolommen van Schoonebeek 107).
- De aanwezigheid van een spoor zuurstof bij gestimuleerde in situ biorestauratie met nitraat lijkt in elk geval in de kolommen van de locatie Schoonebeek 107 na verloop van tijd niet noodzakelijk om tot een goede afbraak van BTEX te komen.
- In alle kolommen is de nitraatconsumptie veel lager dan verwacht, omdat bij de nitraatdosering rekening gehouden is met meerdere nitraatconsumerende processen in de bodem. De werkelijke nitraatconsumptie stemt daarentegen in orde van grootte goed overeen met de theoretische nitraatconsumptie die nodig is als elektronenacceptor voor de afbraak van BTEX.

Het verdient aanbeveling om in de kolomproeven ter voorbereiding op de pilotproeven de volgende effecten nog nader te onderzoeken:

- Het effect van een veel lagere nitraatdosering (20 tot 40 mg/l) op de afbraak van BTEX.
- Het effect van de afwezigheid van zuurstof in de kolommen van de locatie Slochteren op de verwijderingssnelheden van BTEX.
- Het effect van een tijdelijke zuurstofdosering (bijvoorbeeld door middel van ORC) op de benzeenafbraak in de kolommen van de locatie Slochteren.
- Het effect van een lagere benzeenconcentratie in de kolommen van de locatie Slochteren op de benzeenafbraak.
- Het effect van een hogere benzeenconcentratie in de kolommen van de locatie Schoonebeek 107 op de benzeenafbraak.

Bijlage 1 BTEX-concentraties in het influent en effluent van de kolommen

Bijlage 2 BTEX-concentraties in de grond van de kolommen

Bijlage 3 Zuurstofconcentraties in de in- en uitvoer van de kolommen

Bijlage 4 Nitraat- en nitrietgehalten in de in- en uitvoer van de kolommen

Bijlage 5 IJzer(II)- en ijzer(III)-gehalten in de in- en uitvoer van de kolommen

Bijlage 6 Sulfaat- en sulfidegehalten in de in- en uitvoer van de kolommen

Bijlage 7 Ammonium- en orthofosfaatgehalten in de in- en uitvoer van de kolommen

Bijlage 8 Verloop van de redoxpotentiaal

Bijlage 9 Verloop van de pH

Bijlage 10 Berekeningen van de aan te leggen nitraatgehalten in het influent van de vier kolommen

BIJLAGE D

RAPPORTAGE VAN DE VOORTZETTING VAN DE KOLOMEXPERIMENTEN (AANVULLING OP BIJLAGE C)

D1 Inleiding

In het kader van fase 1.2 van het NOBIS-implementatieproject "Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107" zijn kolomproeven uitgevoerd met vier verschillende gestoken bodemkolommen, twee van de locatie Slochteren (20 - 21 m-mv en 23,5 - 24,5 m-mv) en twee van de locatie Schoonebeek 107 (3,5 - 4,5 m-mv en 11 - 12 m-mv).

De resultaten van de kolomproeven, die in januari 1998 zijn afgerond, zijn beschreven in bijlage C. De resultaten kunnen als volgt worden samengevat:

Locatie Schoonebeek 107

- nitraatdosering stimuleert de BTEX-verwijdering;
- alle BTEX-componenten worden met nitraat effectief verwijderd;
- de nitraatconsumptie is veel lager dan verwacht;
- zuurstof lijkt in tweede instantie niet erg kritisch (< 0,1 mg/l).

Locatie Slochteren

- nitraatdosering stimuleert de BTEX-verwijdering;
- TEX wordt na de nitraatdosering volledig verwijderd;
- het verwijderingspercentage voor benzeen is laag (5 - 10 %);
- de benzeenverwijdering in absolute zin is in de kolommen van de locatie Slochteren het hoogst (500 - 1400 µg/kg grond/dag).

In aanvulling op de conform het basisprojectplan uitgevoerde kolomexperimenten (zie bijlage C) zijn met de bestaande en nog operationele kolommen een aantal aanvullende acties getest om de volgende vragen te beantwoorden:

1. Kan de nitraatdosering zonder gevolgen met een factor tien worden teruggedraaid.
2. Wat is het effect van het volledig 'afknijpen' van de zuurstof in de kolommen van de locatie Slochteren; met andere woorden hoe kritisch is na verloop van tijd het aanwezig zijn van een laag zuurstofgehalte.
3. Wat is in de kolommen van de locatie Slochteren het effect van een hogere zuurstofdosering. Het slechte verwijderingsrendement van benzeen kan samenhangen met de hoge benzeenbelading, waardoor de hoogte van de zuurstofdosering ontoereikend is.
4. Verloopt de benzeenverwijdering beter met sulfaat in plaats van met nitraat.
5. Idem (als 4) met langere verblijftijden.

D2 Aanvullende kolomtests

Om bovenstaande vragen te beantwoorden zijn op de nog lopende kolommen de volgende acties uitgevoerd:

- Stap 1. De nitraatdosering in de kolominfluenten met een factor 10 verlagen.
Na drie weken een meetronde.
- Stap 2. Zuurstof in het influent van de kolommen van de locatie Slochteren afknijpen.
In de kolommen van de locatie Schoonebeek de benzeenconcentratie opvoeren.
Na drie weken een meetronde.

- Stap 3 De kolommen van de locatie Slochteren van meer zuurstof voorzien in het effluent gedurende drie weken.
Na drie weken een meetronde.
- Stap 4. Overschakelen op sulfaatdosering in plaats van op nitraatdosering.
Na vier weken een meetronde.
- Stap 5. De sulfaatdosering handhaven en halvering van het waterdebiet (verdubbeling van de verblijftijd).
Na zeven, twaalf en achttien weken een meetronde.

De kolommen zijn verder onder dezelfde condities bedreven als in de voorgaande 45 weken (debiet 2,5 l/dag, temperatuur 14 °C). Aanvankelijk zouden stap 4 en stap 5 bestaan uit het voortzetten van de nitraatdosering in combinatie met verlenging van de verblijftijd in de kolom of verlaging van de BTEX-belading. Tijdens het project is in overleg met de consortiumleden besloten deze stappen te vervangen door een stap waarbij sulfaat aan het influent is toegevoegd in plaats van nitraat als elektronenacceptor (stap 4) en verlenging van de verblijftijd (stap 5).

Uit de eerdere batchproeven van zowel Bioclear als TNO is gebleken dat behalve nitraat ook sulfaat een geschikte elektronenacceptor is voor de afbraak van (B)TEX. Bovendien komen in het bodempakket sulfaat en sulfaatreducerende condities van nature voor. Waarschijnlijk is het verontreinigde pakket dus al geadapteerd aan de afbraak van BTEX onder sulfaatreducerende condities. Dit blijkt ook uit de waarneming dat in de BTEX-pluim geen sulfaat meer wordt aangetroffen en in het omliggende gebied wel.

D3 Resultaten

De vier kolommen hebben na de 35 weken looptijd, zoals is beschreven in bijlage C, nog tien weken gedraaid met nitraat als elektronenacceptor voordat het aanvullende onderzoek, zoals hier wordt beschreven, is opgestart. In elke stap is een meetronde uitgevoerd, waarbij het influent en het effluent van de kolommen zijn geanalyseerd op de BTEX-componenten. Daarnaast zijn het influent en het effluent wekelijks geanalyseerd op nitraat- of sulfaatgehalte, zuurstofgehalte en pH. In stap 5 zijn drie meetronden uitgevoerd.

De analyseresultaten van de aanvullende kolomtests zijn aan het eind van deze bijlage weergegeven in tabel D1 t/m D4. Het weeknummer geeft de week in 1998 aan. De laatste meetronde heeft dus plaatsgevonden in december 1998. De kolommen zijn sindsdien onder dezelfde condities (met sulfaatdosering in het influent) blijven doordraaien.

Stap 1: Verlaging van de nitraatdosering

Het verlagen van de nitraatdosering met een factor tien van circa 200 mg/l naar circa 20 mg/l, zoals in stap 1 is toegepast, is goed mogelijk zoals blijkt uit tabel D1, zonder dat het rendement van de afbraak van BTEX verandert. Toluëen, ethylbenzeen en xyleen worden nog steeds vergaand afgebroken. Benzeen is evenals in de voorgaande periode met een hogere nitraatdosering in de kolommen van de locatie Slochteren niet aantoonbaar verwijderd. In de kolommen van de locatie Schoonebeek heeft net als in de voorgaande periode wel benzeenafbraak plaatsgevonden. In alle kolommen vindt afname van nitraat plaats.

Stap 2: Zuurstofverlaging (Slochteren) en benzeenverhoging (Schoonebeek)

De kolommen zijn niet strikt anaëroob bedreven door het voorraadvat met de BTEX-oplossing niet te voorzien van stikstofgas, maar een luchtfase toe te staan boven de vloeistof. Deze BTEX-oplossing is, voordat het de kolom inging, vermengd met het wel met stikstofgas doorblazen influent. Getracht is het zuurstofniveau in het influent nog verder terug te brengen door het BTEX-voorraadvat ook onder stikstofgas te zetten. Uiteindelijk bleef in het influent nog steeds een lage

zuurstofconcentratie aanwezig van circa 0,2 mg/l. De TEX-verwijdering is ongewijzigd goed gebleven, de benzeenverwijdering ongewijzigd slecht.

De kolommen van de locatie Schoonebeek zijn in stap 2 belast met een hogere BTEX-concentratie in het influent. Het verwijderingsrendement (verwijdering als percentage van de belading) voor benzeen is hierdoor sterk teruggelopen van 30 % tot meer dan 90 % tot minder dan 10 %. De verwijderingsrendementen voor TEX blijven hoog, ondanks de verhoging van TEX in het influent. Er is nitraatconsumptie.

Stap 3: Verhoging van het zuurstofgehalte in de kolommen van de locatie Slochteren

Het verhogen van het zuurstofgehalte in het influent door middel van beluchting van het voorraadvat heeft niet geleid tot een significante verandering van de zuurstofconcentratie in het kolominfluent. Waarschijnlijk wordt de zuurstof al geconsumeerd voordat het de kolom bereikt. Benzeenverwijdering in de kolommen is niet aantoonbaar.

Stap 4 en 5: Sulfaatdosering en verlenging van de verblijftijd

Na de overschakeling van nitraat op sulfaat als elektronenacceptor is duidelijk een gewenningsperiode nodig. Er vindt nog steeds verwijdering van toluen, ethylbenzeen en xyleen plaats, maar het verwijderingsrendement loopt in eerste instantie sterk terug van > 95 % naar gemiddeld 30 %. In geen van de kolommen vindt aantoonbare benzeenverwijdering plaats. Met het verstrijken van de weken in combinatie met een verlenging van de verblijftijd (stap 5) neemt het verwijderingsrendement voor toluen, ethylbenzeen en xyleen weer toe.

Aangezien de procescondities in de kolommen verder hetzelfde zijn gebleven, afgezien dat nitraat is vervangen door sulfaat, is de tijdelijke rendementsdaling voor TEX een extra bevestiging dat in de voorgaande periode sprake was van afbraak van TEX onder denitrificerende condities en niet slechts aërobe afbraak.

In één van de kolommen van de locatie Slochteren (kolom 1, NOBIS 3) wordt in het effluent (na 16 weken) ongeveer 20 % minder benzeen aangetroffen dan in het influent. In de kolommen van de locatie Schoonebeek is de afname procentueel nog wat sterker. Dit suggereert het op gang komen van benzeenafbraak onder sulfaatreducerende condities. Het is een trend die echter met de beschikbare data en de eerdere opgetreden spreiding nog niet 100 % hard te maken is. De sulfaatconcentraties in het influent en het effluent laten zich door de spreiding niet interpreteren.

De dosering van sulfaat heeft tot op heden niet tot verstoppingsproblemen (ijzersulfiden) of stank (H_2S) geleid.

D4 Recente resultaten uit de literatuur

In de recente literatuur zijn enkele interessante artikelen verschenen.

In een artikel van Burland en Edwards [1999] wordt beschreven dat benzeen onder volledig anaërobe condities wordt afgebroken in de aanwezigheid van nitraat als elektronenacceptor. In cultures afkomstig uit grond- en grondwatermonsters heeft nagenoeg volledige afbraak van benzeen plaatsgevonden tot kooldioxide. Per mol benzeen is 10 mol nitraat verbruikt. Nitraat is omgezet in nitriet. Nitriet is langzaam verder gereduceerd tot N_2 . De afbraak van benzeen is gekoppeld aan de omzetting van nitraat naar nitriet.

In een tweede artikel beschrijven Weiner et al. [1998] de omzetting van benzeen tot kooldioxide in anaëroob sediment met sulfaat als de primaire elektronenacceptor. Gedurende korte incubatieperiodes heeft gedeeltelijke benzeenomzetting plaatsgevonden, maar na langere periodes

(> 100 dagen) heeft volledige omzetting naar kooldioxide plaatsgevonden. In anaërobe kolomstudies heeft sulfaat de benzeenverwijdering gestimuleerd in verhoudingen die consistent zijn met de stoichiometrie voor volledige benzeenafbraak met sulfaat als elektronenacceptor.

D5 **Conclusies en aanbevelingen**

Resumerend kan het volgende worden geconcludeerd:

- De verlaging van de nitraatdosering met een factor 10 is goed mogelijk, zonder dat het verwijderingsrendement van TEX verandert. De benzeenafbraak blijft echter het probleem.
- Het werken met een lage zuurstofconcentratie (0,1 - 0,5 mg/l) is in kolomexperimenten relatief eenvoudig. Het manipuleren van deze concentratie naar hogere of lagere waarden is echter lastig.
- Het omschakelen van de afbraak van BTEX onder nitraatreducerende condities naar sulfaatreducerende condities kost zoals kan worden verwacht tijd, mede gezien de lange periode dat de kolommen nitraatreducerend zijn bedreven (70 weken). Voor de TEX-componenten treedt een relatief snelle adaptatie op tot vergelijkbare verwijderingsrendementen als onder het nitraatreducerende regime. Voor benzeen lijkt, in tegenstelling tot de voorliggende nitraatreducerende periode, een verbeterde afbraak op gang te komen.
- De dosering van sulfaat in het influent (rond 50 mg/l) heeft niet geleid tot verstoppingsproblemen of stank.
- Volgens recente literatuurgegevens is volledige benzeenafbraak onder anaërobe condities mogelijk met zowel nitraat als sulfaat als elektronenacceptor.
- Gezien de resultaten van de verlengde kolomproeven met nitraat en sulfaat, de resultaten van eerdere batchproeven van zowel Bioclear als TNO, recente literatuurgegevens en de op de locatie al aanwezige sulfaatreducerende condities wordt voorgesteld om in de pilotproeven met sulfaatdosering te gaan werken in plaats van met nitraatdosering.
- Verder wordt voorgesteld om voorlopig naast sulfaatdosering geen complexe maatregelen te treffen om extra zuurstof in het grondwater te brengen, maar vooral ook geen maatregelen te treffen om de infiltratie (onnodig) anaëroob te laten plaatsvinden.

D6 **Literatuur**

Burland, S.M. en E.A. Edwards, 1999.

Anaerobic benzene biodegradation linked to nitrate reduction.

Applied and Environmental Microbiology 65: 529-533.

Weiner, J.M., T.S. Lauck en D.R. Loveley, 1998.

Enhanced anaerobic benzene degradation with the addition of sulfate.

Bioremediation Journal 2: 159-173.

Tabel D1. Kolom 1 Slochteren, NOBIS 3.

stap	week	B in (µg/l)	B uit (µg/l)	T in (µg/l)	T uit (µg/l)	E in (µg/l)	E uit (µg/l)	X in (µg/l)	X uit (µg/l)	NO ₃ in (mg/l)	NO ₃ uit (mg/l)	O ₂ in (mg/l)	O ₂ uit (mg/l)	pH in	pH uit	SO ₄ in (mg/l)	SO ₄ uit (mg/l)
1	14	17000	18000	180	0,4	160	0,5	810	1,6	22,7	16,7	0,4	< 0,1	8,3	7,9	-	-
2	17	16000	18000	230	0,4	150	0,6	910	1,7	24,4	18,3	0,2	< 0,1	8,2	7,8	-	-
3	28	18000	21000	160	-	140	-	820	-	19,5 ¹⁾	13,6	0,4	< 0,1	8,0	7,9	-	-
4	32	24000	26000	310	80	110	86	100	460	-	-	0,6	0,1	7,9	7,8	33,9 ²⁾	30,3
5	39	13000	14000	65	0,5	26	17	600	150	-	-	0,4	0,1	7,9	7,8	50,2 ³⁾	41,2
5	44	15000	12000	120	0,6	36	19	240	84	-	-	0,2	< 0,1	7,8	7,7	34,8 ⁴⁾	17,4
5	50	18000	14000	190	< 20	860	< 20	-	-	-	-	-	-	7,6	8,0	38,7 ⁵⁾	34,7

1) = week 26

2) = week 31

3) = week 34

4) = week 36

5) = week 38

Tabel D2. Kolom 2 Slochteren, NOBIS 4.

stap	week	B in (µg/l)	B uit (µg/l)	T in (µg/l)	T uit (µg/l)	E in (µg/l)	E uit (µg/l)	X in (µg/l)	X uit (µg/l)	NO ₃ in (mg/l)	NO ₃ uit (mg/l)	O ₂ in (mg/l)	O ₂ uit (mg/l)	pH in	pH uit	SO ₄ in (mg/l)	SO ₄ uit (mg/l)
1	14	17000	18000	220	0,6	200	0,4	810	2,6	22,7	18,3	0,5	< 0,1	8,1	7,7	-	-
2	17	20000	18000	240	0,5	190	0,7	880	1,3	24,3	18,3	0,2	< 0,1	8,1	7,7	-	-
3	28	19000	21000	190	4,0	210	5,0	780	9,0	20,2 ¹⁾	15,4	0,2	< 0,1	7,9	7,8	-	-
4	32	29000	28000	320	80	360	240	1300	550	-	-	0,4	< 0,1	7,7	7,7	33,3 ²⁾	35,2
5	39	19000	16000	100	1,1	250	100	920	310	-	-	0,3	< 0,1	7,8	7,7	48,2 ³⁾	54,9
5	44	21000	21000	140	2,3	140	110	280	140	-	-	0,4	0,1	7,8	7,6	14,4 ⁴⁾	70,2
5	50	21000	25000	170	< 20	220	110	1000	230	-	-	-	-	7,5	7,8	29,7 ⁵⁾	35,1

1) = week 26

2) = week 31

3) = week 34

4) = week 36

5) = week 38

Tabel D3. Kolom 3 Schoonebeek 507-1.

stap	week	B in (µg/l)	B uit (µg/l)	T in (µg/l)	T uit (µg/l)	E in (µg/l)	E uit (µg/l)	X in (µg/l)	X uit (µg/l)	NO ₃ in (mg/l)	NO ₃ uit (mg/l)	O ₂ in (mg/l)	O ₂ uit (mg/l)	pH in	pH uit	SO ₄ in (mg/l)	SO ₄ uit (mg/l)
1	14	37	1,8	29	0	250	0	530	0	34,5	22,6	0,6	0,2	7,8	7,2	-	-
2	17	910	800	640	0,3	2100	0,3	2600	1	35,2	14,4	0,2	< 0,1	7,8	7,3	-	-
3	28	1000	1100	630	2,0	2800	170	4400	980	-	-	0,2	< 0,1	7,4	7,3	-	-
4	32	1300	1200	910	790	2600	2200	4300	3600	-	-	0,3	0,1	7,3	7,1	36,8 ²⁾	38,0
5	39	1600	1200	940	580	3200	1400	5200	2600	-	-	0,4	0,1	7,2	7,3	56,7 ³⁾	51,3
5	44	0	280	0	69	0	75	0,3	90	-	-	0,1	0,1	7,1	7,3	43,7 ⁴⁾	43,5
5	50	1100	900	780	45	1800	840	3800	1500	-	-	-	-	6,8	7,3	27,1 ⁵⁾	62,9

2) = week 31

3) = week 34

4) = week 36

5) = week 38

Tabel D4. Kolom 4 Schoonebeek 507-2.

stap	week	B in (µg/l)	B uit (µg/l)	T in (µg/l)	T uit (µg/l)	E in (µg/l)	E uit (µg/l)	X in (µg/l)	X uit (µg/l)	NO ₃ in (mg/l)	NO ₃ uit (mg/l)	O ₂ in (mg/l)	O ₂ uit (mg/l)	pH in	pH uit	SO ₄ in (mg/l)	SO ₄ uit (mg/l)
1	14	360	230	1,1	2,3	52	0	41	5	28,0	22,5	0,5	0,1	7,6	7,9	-	-
2	17	5400	6100	29	5,6	600	0,7	280	25	31,5	26,2	0,1	< 0,1	7,8	7,7	-	-
3	28	5100	6200	29	3,2	200	0	210	0,4	24,8 ¹⁾	21,3	0,2	< 0,1	7,7	7,6	-	-
4	32	7200	7300	40	20	290	220	320	200	-	-	0,4	< 0,1	7,5	7,5	37,5 ²⁾	32,7
5	39	5900	4500	22	4,7	270	110	210	75	-	-	0,3	< 0,1	7,6	7,6	63,1 ³⁾	55,8
5	44	11000	5400	84	8,9	170	96	230	100	-	-	0,1	0,1	7,5	7,5	26,7 ⁴⁾	41,8
5	50	8500	6400	34	< 20	240	100	190	84	-	-	-	-	7,5	7,7	40,8 ⁵⁾	39,7

1) = week 26

2) = week 31

3) = week 34

4) = week 36

5) = week 38

BIJLAGE E

RAPPORTAGE VAN HET VERVOLGONDERZOEK NAAR DE AFBRAAK VAN BENZEEN ONDER ANAËROBE SULFAATREDUCERENDE OMSTANDIGHEDEN IN DE PERIODE JANUARI 1999 TOT JUNI 2000

E1 Inleiding

In het kader van fase 1.2 van het NOBIS-implementatieproject "Anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107" zijn kolomproeven uitgevoerd met vier verschillende gestoken bodemkolommen. Uit de resultaten van dit onderzoek (beschreven in bijlage C van dit rapport) blijkt dat in de kolommen afkomstig van de locatie Slochteren BTEX onder nitraatreducerende omstandigheden kan worden afgebroken. Toluëen, ethylbenzeen en de xylenen worden onder deze omstandigheden volledig afgebroken. Het verwijderingspercentage voor benzeen is echter laag (5 tot 10 %), waardoor niet kan worden geconcludeerd dat benzeen in deze kolommen onder nitraatreducerende condities significant wordt afgebroken.

Op basis van de resultaten en in aanvulling op de conform het basisprojectplan uitgevoerde kolomexperimenten is in 1998 nitraat als elektronenacceptor in de kolom vervangen door sulfaat om de afbraak van BTEX onder sulfaatreducerende omstandigheden te onderzoeken. Hiertoe is de nitraatdosering geleidelijk afgebouwd en is gestart met sulfaatdosering aan het influent. Inmiddels heeft de kolom dus bijna twee jaar gedraaid met sulfaat als elektronenacceptor.

Na de overschakeling van nitraat op sulfaat als elektronenacceptor treedt eerst een tijdelijke daling op in het verwijderingsrendement voor toluëen, ethylbenzeen en de xylenen. Benzeenafbraak wordt in deze periode niet aangetoond. Na verloop van tijd neemt het verwijderingsrendement voor toluëen, ethylbenzeen en de xylenen, mede door een verlenging van de verblijftijd, weer toe.

Na 16 weken (eind 1998) wordt in één van de kolommen uit Slochteren (kolom 1 Slochteren, NOBIS 3) ongeveer 20 % minder benzeen aangetroffen in het effluent dan in het influent. Deze resultaten duiden op het optreden van benzeenafbraak onder sulfaatreducerende omstandigheden. Het is onduidelijk in hoeverre sporen zuurstof bij de (initiële) afbraak van benzeen een rol hebben gespeeld. Eind 1998 is het kolomonderzoek officieel beëindigd en afgerond.

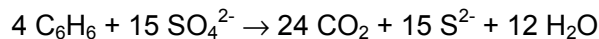
Eén van de kolommen van de locatie Slochteren is sindsdien echter operationeel gehouden en periodiek geanalyseerd om te onderzoeken of na verloop van tijd onder de anaërobe sulfaatreducerende condities door de adaptatie wellicht toch anaërobe benzeenafbraak gaat optreden.

In 1999 en begin 2000 (eerste fase) zijn analyseronden op het influent en effluent van de kolom verricht waaruit blijkt dat een sterke verbetering is opgetreden in de benzeenverwijdering (rendement 80 tot 90 %). Om deze resultaten te verifiëren en vast te stellen dat het daadwerkelijk om anaërobe benzeenafbraak gaat, zijn in de periode april tot juni 2000 (tweede fase) onder gecontroleerde condities enkele aanvullende analyseronden verricht.

E2 Theorie

In diverse recente studies is benzeenafbraak onder sulfaatreducerende condities aangetoond [Weiner et al., 1998; Weiner en Lovley, 1998].

De volledige afbraak van benzeen met sulfaat als elektronenacceptor verloopt theoretisch als volgt:



Hieruit blijkt dat de theoretische ratio tussen benzeenaafbraak en sulfaatverbruik 1:3,75 is (op mol-basis). Voor de afbraak van 1 mol benzeen is dus 3,75 mol sulfaat nodig. Het belangrijkste eindproduct van de afbraak van benzeen onder sulfaatreducerende omstandigheden is CO₂. Sulfaat wordt hierbij omgezet in sulfide.

E3 **Werkzaamheden gedurende het onderzoek**

Eerste fase (januari 1999 tot maart 2000)

Na de officiële beëindiging van het kolomonderzoek is één van de aanwezige kolommen operationeel gehouden (Slochteren, NOBIS 3) en zijn periodiek analyses uitgevoerd op het influent en effluent van deze kolom. De kolom heeft gedurende deze periode (week 50 1998 tot week 14 2000) gedraaid met sulfaat als elektronenacceptor. Periodiek zijn analyses uitgevoerd op BTEX, sulfaat en sulfide.

Tweede fase (april 2000 tot juni 2000)

Op basis van de resultaten van de eerste fase zijn enkele veranderingen doorgevoerd in de procesvoering van de kolom om een beter inzicht te verkrijgen in de processen die optreden in de kolom. Tevens is het analysepakket op het influent en effluent met enkele parameters uitgebreid.

De influentconcentratie van sulfaat is vanaf week 14 2000 verhoogd, zodat een kleine overmaat aan sulfaat beschikbaar is voor de afbraak van benzeen (stap 6; zie toelichting tabel E1). De doseervaten zijn anaëroob gehouden door de bovenstaande gasfase te flushen met stikstof. Ter afsluiting van de periode waarin de kolom is onderzocht onder 'sulfaatgelimiteerde' omstandigheden is voorafgaand aan een verhoging van de sulfaatconcentratie in het influent een analyse-ronde uitgevoerd op de redoxparameters en BTEX.

Om te bepalen wanneer de kolom (na verhoging van de sulfaatconcentratie) weer in evenwicht was, zijn gedurende een aantal weken analyses uitgevoerd op sulfaat en sulfide. Om de afbraak van benzeen onder sulfaatreducerende omstandigheden te verifiëren zijn daarna gedurende een aantal weken het influent en effluent geanalyseerd op:

- zuurstof;
- nitraat;
- sulfaat en sulfide;
- methaan;
- alkaliniteit;
- BTEX-componenten;
- afbraakproducten van BTEX (fenolen en benzoaten);
- redoxpotentiaal en de pH.

In bijlage 1 zijn de procescondities (samenstelling van ingaand medium (zie tabel 1.1 in bijlage 1), debiet en verblijftijd) en een schematische voorstelling van de proefopzet opgenomen.

E4 Resultaten

De resultaten van het onderzoek met de kolom van de locatie Slochteren zijn weergegeven in tabel E1 en E2.

Uit de resultaten van de eerste fase van dit onderzoek blijkt dat het rendement van benzeenafbraak zonder toediening van nitraat oploopt van 41 % (week 13 1999) naar ongeveer 90 % (week 48 1999 en week 6 2000). De toegevoegde hoeveelheid toluen (ongeveer 150 µg/l) wordt volledig afgebroken. Het verwijderingsrendement voor ethylbenzeen en de xylenen (toegevoegd in een concentratie van respectievelijk ongeveer 50 µg/l en 600 µg/l) bedraagt respectievelijk gemiddeld 50 % en 90 %.

De toegevoegde hoeveelheid sulfaat (0,60 mmol/l in het influent) wordt volledig verbruikt. Met de toegevoegde hoeveelheid sulfaat kan theoretisch 0,16 mmol benzeen worden omgezet. In de kolom wordt een grotere hoeveelheid benzeen omgezet. Mogelijk dat na het verbruik van het sulfaat verdere afbraak optreedt onder methanogene omstandigheden (CO₂ als elektronenacceptor).

Op basis van deze resultaten zijn vanaf week 14 2000 veranderingen doorgevoerd in de procesvoering van de kolom om het optreden van benzeenafbraak onder sulfaatreducerende condities daadwerkelijk aan te tonen (tweede fase).

Na de verhoging van de sulfaatconcentratie in het influent (week 14 2000) neemt ook de concentratie sulfaat in het effluent toe. De omzetting van sulfaat neemt af van minimaal 85 % in week 6 tot ongeveer 30 % in week 15. Na verloop van tijd neemt de omzetting van sulfaat tot sulfide toe tot bijna 50 % in week 20. Aanvullende analyses op zuurstof, nitraat en methaan wijzen op het optreden van sulfaatreducerende omstandigheden in de gehele kolom. Zuurstof en nitraat zijn niet of nauwelijks aanwezig in het influent en de effluentconcentratie van methaan is laag. Ook de redoxpotentiaal van het effluent is significant lager dan de redoxpotentiaal van het influent. Dit wijst op gereduceerde (anaërobe) condities in de kolom.

Na het verhogen van de sulfaatconcentratie zijn in week 17 2000 de eerste BTEX-analyses uitgevoerd op het influent en effluent. In week 17 is een verwijderingsrendement (verwijdering als percentage van de belading) van 44 % voor benzeen gemeten. Toluene en xyleen worden grotendeels verwijderd. Het verwijderingsrendement voor ethylbenzeen is laag.

In week 18, 20 en 21 is voor benzeen een verwijderingsrendement van 70 tot 80 % gemeten. Dit komt overeen met een afbraaksnelheid van 400 tot 600 µg benzeen/kg grond/dag. In combinatie met de vastgestelde redoxomstandigheden in de kolom wijst dit op het optreden van benzeenafbraak onder volledig sulfaatreducerende omstandigheden. De ratio tussen benzeenafbraak en sulfaatverbruik in week 20 is 1 staat tot 1,4 en in week 21 1 staat tot 1,1 (theoretisch 1 staat tot 3,75). De alkaliniteit van het effluent is hoger dan van het influent. Dit wijst op de productie van CO₂ (eindproduct van de biologische afbraak van BTEX). Tevens zijn intermediären van anaërobe afbraak van benzeen en xyleen aangetoond in het effluent, namelijk fenol en dimethylfenolen.

De pH van het influent en effluent in week 21 is met respectievelijk 7,8 en 7,5 vrij stabiel gebleven.

Tabel E1. Kolom 1 Slochteren, NOBIS 3.

stap	jaar	week	B in (µg/l)	B uit (µg/l)	T in (µg/l)	T uit (µg/l)	E in (µg/l)	E uit (µg/l)	X in (µg/l)	X uit (µg/l)	O ₂ in (mg/l)	O ₂ uit (mg/l)	NO ₃ in (mg/l)	NO ₃ uit (mg/l)	SO ₄ in (mg/l)	SO ₄ uit (mg/l)	S ²⁻ in (mg/l)	S ²⁻ uit (mg/l)	CH ₄ in (µg/l)	CH ₄ uit (µg/l)	alk. in (mg/l)	alk. uit (mg/l)	Eh in (mV)	Eh uit (mV)
1	98	14	17000	18000	180	0,4	160	0,5	810	1,6	0,4	< 0,1	22,7	16,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	98	17	16000	18000	230	0,4	150	0,6	910	1,7	0,2	< 0,1	24,4	18,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	98	26	-	-	-	-	-	-	-	-	0,4	< 0,1	19,5	13,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	98	28	18000	21000	160	-	140	-	820	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	98	31	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6	0,1	-	-	33,9	30,3	-	-	-	-	-	-	-	-
4	98	32	24000	26000	310	80	110	86	100	460	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	98	34	-	-	-	-	-	-	-	-	0,4	0,1	-	-	50,2	41,2	-	-	-	-	-	-	-	-
5	98	36	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	< 0,1	-	-	34,8	17,4	-	-	-	-	-	-	-	-
5	98	38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	38,7	34,7	-	-	-	-	-	-	-	-
5	98	39	13000	14000	65	0,5	26	17	600	150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	98	44	15000	12000	130	0,6	36	19	240	84	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	98	50	18000	14000	190	< 20	860	< 20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	99	13	15000	8900	130	2,0	61	28	550	62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	99	48	29000	3300	140	< 10	< 87	23	670	42	0,1	0,1	-	-	58,9	< 8	0,02	11,6	-	-	-	-	-	-
5	00	6	19000	2400	150	< 20	49	24	600	41	-	-	-	-	56,9	< 8	0,02	12,3	-	-	-	-	304	3
5	00	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	52,6	< 8	< 0,1	11,5	-	-	-	-	-	-
6	00	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70,0	< 8	< 0,1	10,7	-	62,2	152	196	-	-
6	00	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	69,8	48,9	< 0,1	8,6	-	-	-	-	-	-
6	00	16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80,0	49,7	< 0,1	9,5	-	-	-	-	-	-
6	00	17	15000	8400	35	0,8	31	29	440	48	-	-	-	-	63,7	45,2	< 0,1	10,2	-	240	156	176	-	-
6	00	18	23000	4700	140	< 20	< 87	24	510	47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	00	20	23000	4900	130	< 87	110	< 87	880	< 87	< 0,1	< 0,1	1,7	< 1,0	70,0	37,7	< 0,1	11,3	-	210	160	174	-	-
6	00	21	17000	5200	39	< 5	50	29	450	42	< 0,1	< 0,1	5,1	< 1,0	69,0	52,6	< 0,1	10,1	-	100	155	195	232	16

De kolom is vanaf 6 juli 1998 anaëroob bedreven met sulfaat als elektronenacceptor. Het cijfer voor iedere rij met resultaten geeft weer welke omstandigheden zijn veranderd:

- 1 Verlaging van de nitraatconcentratie.
- 2 Verlaging van de ingaande zuurstofconcentratie door het BTEX-voorraadvat onder stikstof te zetten.
- 3 Verhoging van de ingaande zuurstofconcentratie door middel van beluchting van het voorraadvat.
- 4 Verlaging van de zuurstofconcentratie (beide voorraadvaten onder stikstof) en de sulfaatdosering.
- 5 Verlenging van de verblijftijd.
- 6 Verhoging van de sulfaatconcentratie.

De dubbele lijn in de tabel geeft de datum weer waarop het NOBIS-onderzoek officieel is afgerond.

De resultaten van de uitgevoerde analyses op fenolen en benzoaten zijn weergegeven in tabel E2. Hieruit blijkt dat fenol en dimethylfenolen worden gevormd in de kolom. De aanwezigheid van fenol en dimethylfenolen wijst op de afbraak van respectievelijk benzeen en xylenen.

Tabel E2. Analyseresultaten van fenolen en benzoaten in week 21.

	influent	effluent
fenol ($\mu\text{g/l}$)	< 0,5	1,7
2-methylfenol ($\mu\text{g/l}$)	< 0,1	< 0,3
3/4-methylfenol ($\mu\text{g/l}$)	< 0,1	< 0,1
2,3-dimethylfenol ($\mu\text{g/l}$)	< 0,1	< 0,1
2,4/2,5-dimethylfenol ($\mu\text{g/l}$)	< 0,1	0,19
2,6-dimethylfenol ($\mu\text{g/l}$)	< 0,1	< 0,1
3,4-dimethylfenol ($\mu\text{g/l}$)	< 0,1	< 0,1
3,5-dimethylfenol ($\mu\text{g/l}$)	< 0,1	0,11
2-ethylfenol ($\mu\text{g/l}$)	< 0,1	< 0,1
3/4-ethylfenol ($\mu\text{g/l}$)	< 0,1	< 0,1
alkylfenolen (som) ($\mu\text{g/l}$)	< 1,4	2,0
benzoëzuurderivaten ($\mu\text{g/l}$)	< 1,0	< 1,0

E5 Conclusies

De kolom van de locatie Slochteren heeft bijna twee jaar gedraaid met sulfaat als elektronen-acceptor. Sinds een half jaar vindt significante anaërobe benzeenafbraak plaats (70 tot 80 %) in de grondkolom met sulfaat als elektronenacceptor. Dit wordt ondersteund door de volgende waarnemingen:

- het optreden van sulfaatreductie in de kolom (sulfaat wordt verbruikt en sulfide wordt gevormd);
- een toename van de alkaliniteit in het effluent (duidend op volledige afbraak tot CO_2);
- een verlaging van de redoxpotential in de kolom;
- de aanwezigheid van fenol (afbraakproduct van benzeen onder anaërobe omstandigheden) in het effluent van de kolom.

Op basis van de analyseresultaten en procescondities is een afbraaksnelheid voor benzeen berekend van 400 tot 600 $\mu\text{g/kg}$ grond/dag.

Na de adaptatie treedt uiteindelijk toch significante benzeenafbraak onder anaërobe (sulfaat-reducerende) omstandigheden op. Dit is een belangrijke doorbraak en biedt perspectieven voor de in situ sanering van diepe BTEX-grondwaterverontreinigingen.

E6 Literatuur

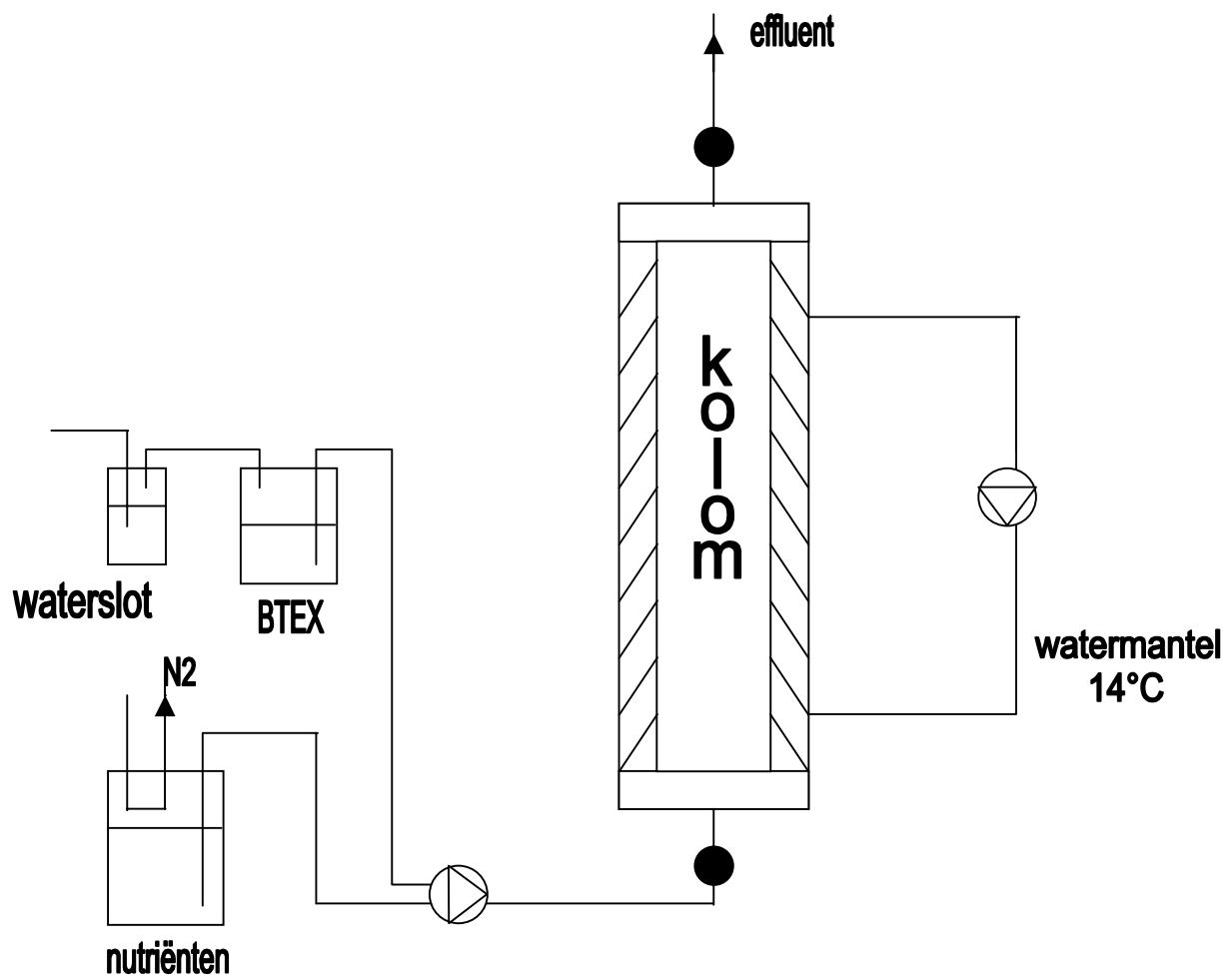
Weiner, J.M., T.S. Lauck en D.R. Lovley, 1998.
Enhanced anaerobic benzene degradation with the addition of sulfate.
Bioremediation Journal 2, pp. 159-173.

Weiner, J.M. en D.R. Lovley, 1998.
Anaerobic benzene degradation in hydrocarbon-contaminated aquifer sediments after inoculation with a benzene-oxidizing enrichment.
Applied and Environmental Microbiology 64, pp. 775-778.

Bijlage 1 Schematische weergave van de kolomopstelling en de procescondities

Lengte van de kolom:	100 cm
Diameter van de kolom:	12,5 cm
Inhoud:	12,3 liter
Volume van de waterfase:	3,7 liter
Debiet:	1,3 liter/dag
Verblijftijd:	2,8 dagen

Aan het waterslot is dithioniet toegevoegd om zuurstof te verwijderen. In de opstelling wordt gebruik gemaakt van een slangenpomp met viton-slangen. Het influent bestaat voor 15/16 deel uit nutriëntenoplossing en voor 1/16 deel uit BTEX-stockoplossing. De monsterpunten bevinden zich vlak voor en na de kolom (aangegeven met ●). Het effluent wordt voor lozing gezuiverd met actief kool.



Tabel 1.1. Samenstelling van het influent, kolom 1 Slochteren, NOBIS 3.

verbinding	concentratie (mg/l)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	19,1
$\text{Mn}(\text{II})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,5
CaCO_3	293,0
NaHCO_3	253,0
KH_2PO_4	5,4
NaCl	64,0
K_2SO_4	128,0

