

NOBIS 95-2-09
INTRINSIEKE BIORESTAURATIE BINNEN EEN
OMVANGRIJKE CKW-VERONTREINIGING

Fase 1: Veldkarakterisatie en laboratorium-
onderzoek

ir. N. van Ras (Wageningen Universiteit)
dr.ir. J.T.C. Grotenhuis (Wageningen Universiteit)
ir. J.L.A. Slenders (TNO-MEP)
dr.ir. A.A.M. Langenhoff (TNO-MEP)
drs. J. Ter Meer (TNO-MEP)
drs. P.A.A. Verhaagen (Grontmij Advies & Techniek bv)

maart 2000

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, "©"Intrinsieke biorestauratie binnen een omvangrijke CKW-verontreiniging - Fase 1: Veldkarakterisatie en laboratoriumonderzoek", maart 2000, 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, "©"Intrinsic biorestation within a large CAH-contamination - Phase 1: Field characterization and laboratory experiments", March 2000, 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

Intrinsieke biorestauratie binnen een omvangrijke
CKW-verontreiniging
Fase 1: Veldkarakterisatie en laboratoriumonderzoek

CUR/NOBIS rapportnummer

95-2-09

Project rapportnummer

95-2-09 fase 1

Auteur(s)

ir. N. van Ras
dr.ir. J.T.C. Grotenhuis
ir. J.L.A. Slenders
dr.ir. A.A.M. Langenhoff
drs. J. Ter Meer
drs. P.A.A. Verhaagen (eindredactie)

Aantal bladzijden

Rapport: 84
Bijlagen: 38

Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)

Grontmij Advies & Techniek bv (drs. P.A.A. Verhaagen, 030-6344617)
DAF Trucks N.V. (ir. Th.H.M. Verheij, 040-2142246)
Wageningen Universiteit (dr.ir. J.T.C. Grotenhuis, 0317-482561)
NBM Milieu B.V. (ir. J. Dijkhuis, 0183-646700)
TNO-MEP (ir. J.L.A. Slenders, 055-5493698)

Uitgever

CUR/NOBIS, Gouda

Samenvatting

In fase 1 van het NOBIS-project "*Intrinsieke biorestauratie binnen een omvangrijke CKW-verontreiniging*" is een veldkarakterisatie en een laboratoriumonderzoek uitgevoerd. Tijdens de veldkarakterisatie zijn met behulp van drie methodieken, waaronder waterstofmetingen, de bestaande omstandigheden in de bodem bepaald in relatie tot de afbraak van CKW.

Bij batchproeven met grond van de locatie is vastgesteld welke omstandigheden resulteren in afbraak van de aanwezige CKW-componenten.

Bij integratie van de veld- en de laboratoriumgegevens is gebleken dat binnen de verontreiniging optimale (methanogene) omstandigheden voor afbraak aanwezig zijn, maar dat het gebied waarbinnen deze bestaan te klein is om de verdere verspreiding van de CKW tegen te gaan. De zone waar de afbraak stagneert als gevolg van het ontbreken van de juiste omstandigheden is voldoende gelokaliseerd om in fase 2 actieve maatregelen te kunnen nemen voor het realiseren van de juiste omstandigheden voor afbraak.

Trefwoorden**Gecontroleerde termen:**

biologische afbraak, bodemsanering,
chloorkoolwaterstoffen

Vrije trefwoorden:

batchexperimenten, reductieve dechlorering, redoxomstandigheden, veldkarakterisatie, waterstofmetingen

Titel project

Intrinsieke biorestauratie binnen een omvangrijke
CKW-verontreiniging

Projectleiding

Grontmij Advies & Techniek bv
(drs. J.P.J.J. Theeuwen, 030-6344817)

Dit rapport is verkrijgbaar bij:
CUR/NOBIS, Postbus 420, 2800 AK Gouda

Report title

Intrinsic bioremediation within a large
CAH-contamination
Phase 1: Field characterization and laboratory
experiments

CUR/NOBIS report number

95-2-09

Project report number

95-2-09 phase 1

Author(s)

ir. N. van Ras
dr.ir. J.T.C. Grotenhuis
ir. J.L.A. Slenders
dr.ir. A.A.M. Langenhoff
drs. J. Ter Meer
drs. P.A.A. Verhaagen (editor)

Number of pages

Report: 84
Appendices: 38

Executive organisation(s) (Consortium)

Grontmij Consulting Engineers bv (drs. P.A.A. Verhaagen, 030-6344617)
DAF Trucks N.V. (ir. Th.H.M. Verheij, 040-2142246)
Wageningen University (dr.ir. J.T.C. Grotenhuis, 0317-482561)
NBM Milieu B.V. (ir. J. Dijkhuis, 0183-646700)
TNO Institute of Environmental Sciences, Energy Research and Process Innovation (ir. J.L.A. Slenders, 055-5493698)

Publisher

CUR/NOBIS, Gouda

Abstract

Within phase 1 of the NOBIS project "*Intrinsic bioremediation within a large CAH-contamination*" a field characterization has been carried out in combination with laboratory experiments. The field characterization encompassed three different methods, including hydrogen measurements, for establishing the existing conditions in the soil in relation to the biodegradation of CAH. Batch experiments were conducted to determine favourable conditions for the complete decay of CAH at the site.

After matching the results of the field characterization and the laboratory experiments it has been determined that within the contamination favourable conditions (methanogenic) for the decay of CAH were present. However, the area in which methanogenic conditions exist is too small to have influence on the further spreading of the contamination.

The areas without a complete decay of the CAH have sufficiently been established to start a bioremediation approach in phase 2 of the project

Keywords**Controlled terms:**

biological degradation, chlorinated hydrocarbons,
soil remediation
reductive

Uncontrolled terms:

batch experiments, field characteriza-
tion, hydrogen measurements,
dechlorination, redox potential

Project title

Intrinsic bioremediation within a large
CAH-contamination

Projectmanagement

Grontmij Consulting Engineers bv
(drs. J.P.J.J. Theeuwen, 030-6344817)

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

VOORWOORD

Dit rapport beschrijft de eerste fase van het NOBIS-project 95-2-09 "Intrinsieke biorestauratie". In deze fase van het project is onderzoek verricht naar het optreden van intrinsieke biorestauratie binnen een omvangrijke CKW-verontreiniging op een bedrijfslocatie.

Op basis van de resultaten van fase 1 zal in een vervolgfase worden bepaald wat de noodzaak en mogelijkheden zijn om deze intrinsieke biorestauratie te stimuleren voor een sanering van een verontreiniging met chloorkoolwaterstoffen.

De uitvoering van het project vindt plaats door een consortium bestaande uit DAF Trucks N.V., Grontmij Advies & Techniek bv, TNO-MEP, Wageningen Universiteit en NBM Milieu B.V.

maart 2000

INHOUD

		SAMENVATTING	vii
		SUMMARY	viii
Hoofdstuk	1	INLEIDING	1
		1.1 Algemeen	1
		1.2 Voorbeeldwerking van de locatie	1
		1.3 Doelstelling en opzet van het project	2
		1.4 Relatie met andere projecten	5
		1.5 Opzet van het onderzoek binnen fase 1	5
		1.6 Bemonsteringsstrategie	7
Hoofdstuk	2	BESCHRIJVING VAN DE LOCATIE	9
		2.1 Algemeen	9
		2.2 Historie	9
		2.3 Bodemopbouw	9
		2.4 Geohydrologie	12
		2.5 Bekende verontreinigingssituatie op de onderzoekslocatie	17
		2.5.1 Vluchtige aromaten	17
		2.5.2 CKW	18
Hoofdstuk	3	ACTUELE SITUATIE	19
		3.1 Overzicht	19
		3.2 Resultaten van analyses op CKW in grondwater	19
		3.2.1 Trichlooretheen	19
		3.2.2 Cis-1,2-dichlooretheen	19
		3.2.3 Vinylchloride	19
		3.2.4 Samenvatting van de ontwikkeling van de verontreinigingssituatie met CKW	23
		3.3 Resultaten van analyses op vluchtige aromaten in grondwater	23
		3.4 Resultaten van analyses op eindproducten van de afbraak van CKW in grondwater	23
		3.4.1 Etheen	23
		3.4.2 Methaan	25
		3.5 Resultaten van analyses op overige parameters in grondwater	25
		3.5.1 DOC	25
		3.5.2 Chloride	25
		3.6 Analyseresultaten van het grondmonster	29
		3.7 Samenvatting van de actuele situatie	29
Hoofdstuk	4	LABORATORIUMEXPERIMENTEN	31
		4.1 Dechlorering van PER, TRI en CIS	31
		4.1.1 Inleiding	31
		4.1.2 Uitvoering van laboratoriumexperimenten	31
		4.1.3 Dechlorering van trichlooretheen	32
		4.1.4 Dechlorering van CIS	34

	4.2	Berekening van de afbraaksnelheidsconstanten TRI en CIS	36
	4.3	Conclusies betreffende de dechlorering	37
	4.3.1	Dechlorering van TRI	37
	4.3.2	Dechlorering van CIS	37
	4.4	Verdeling van CKW over de verschillende fases en nalevering vanuit de bronzone	38
	4.4.1	Inleiding	38
	4.4.2	Uitvoering van verdelingsexperimenten	39
	4.4.3	Resultaten van verdelingsexperimenten	39
	4.4.4	Uitvoering en resultaten van het desorptie-experiment	42
	4.4.5	Discussie over de faseverdeling en de nalevering	43
Hoofdstuk	5	WATERSTOFMETINGEN EN REDOXCONDITIES	45
	5.1	Redoxpotentiaal en macrochemie	45
	5.2	Waterstof als indicator voor redoxcondities	45
	5.2.1	Redoxcondities volgens empirische waterstofranges	46
	5.2.2	Partiële evenwichtsbenadering	47
	5.3	Waterstofmetingen in het veld	47
	5.4	Redoxkarakterisering op de DAF-locatie	47
	5.4.1	Redoxkarakterisering op basis van de redoxpotentiaal	48
	5.4.2	Redoxkarakterisering op basis van de macrochemie	51
	5.4.3	Redoxkarakterisering op basis van de empirische waterstofranges	53
	5.4.4	Redoxkarakterisering met behulp van de partiële evenwichtsbenadering	55
	5.4.5	Onderling vergelijken van de verschillende methoden	55
Hoofdstuk	6	NATUURLIJKE AFBRAAK	59
	6.1	Stroombaan en dechloreringsgraad	59
	6.2	Redoxcondities en dechlorering langs de stroombaan	65
	6.3	Antropogene en natuurlijke elektronendonoren	70
	6.4	Waterstof, redoxcondities, elektronendonoren en afbraak	70
	6.5	Veldresultaten vergeleken met batchexperimenten	73
Hoofdstuk	7	CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	75
	7.1	Conclusies	75
	7.2	Aanbevelingen	76
		LITERATUUR	79
Bijlage	A	LIGGING VAN DE LOCATIE	
Bijlage	B	VOORAF BEKENDE VERONTREINIGINGSSITUATIE	
Bijlage	C	OVERZICHT VAN DE WERKZAAMHEDEN EN HET MEET-PROGRAMMA	
Bijlage	D	ANALYSERESULTATEN	
Bijlage	E	OVERZICHT VAN DE ONTWIKKELING VAN GEHALTEN CKW	

Bijlage	F	MATERIAAL EN METHODEN VAN DECHLORERINGSEXPERIMENTEN
Bijlage	G	MATERIAAL EN METHODEN VAN HET VERDELINGS- EN DESORPTIE-EXPERIMENT
Bijlage	H	GIBBS-ENERGIEBEREKENINGEN
Bijlage	I	WERKZAAMHEDEN OP DE DAF-LOCATIE IN VERBAND MET HET WATERSTOFPROJECT
Bijlage	J	INSTRUCTIE VOOR WATERSTOFMETINGEN IN HET VELD

SAMENVATTING

Intrinsieke biorestauratie binnen een omvangrijke CKW-verontreiniging

In fase 1 van het NOBIS-project "*Intrinsieke biorestauratie binnen een omvangrijke CKW-verontreiniging*" is een veldkarakterisatie en een laboratoriumonderzoek uitgevoerd. Tijdens de veldkarakterisatie zijn met behulp van drie methodieken, waaronder waterstofmetingen, de bestaande omstandigheden in de bodem bepaald in relatie tot de afbraak van CKW.

Bij batchproeven met grond van de locatie is vastgesteld welke omstandigheden resulteren in afbraak van de aanwezige CKW-componenten.

Bij integratie van de veld- en de laboratoriumgegevens is gebleken dat binnen de verontreiniging optimale (methanogene) omstandigheden voor afbraak aanwezig zijn, maar dat het gebied waarbinnen deze bestaan te klein is om de verdere verspreiding van de CKW tegen te gaan. De zone waar de afbraak stagneert als gevolg van het ontbreken van de juiste omstandigheden is voldoende gelokaliseerd om in fase 2 actieve maatregelen te kunnen nemen voor het realiseren van de juiste omstandigheden voor afbraak.

SUMMARY

Intrinsic bioremediation within a large CAH-contamination

Within phase 1 of the NOBIS project "*Intrinsic bioremediation within a large CAH-contamination*" a field characterization has been carried out in combination with laboratory experiments. The field characterization encompassed three different methods, including hydrogen measurements, for establishing the existing conditions in the soil in relation to the biodegradation of CAH. Batch experiments were conducted to determine favourable conditions for the complete decay of CAH at the site.

After matching the results of the field characterization and the laboratory experiments it has been determined that within the contamination favourable conditions (methanogenic) for the decay of CAH were present. However, the area in which methanogenic conditions exist is too small to have influence on the further spreading of the contamination.

The areas without a complete decay of the CAH have sufficiently been established to start a bioremediation approach in phase 2 of the project

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

1.1 Algemeen

De sanering van omvangrijke CKW-verontreinigingen is complex en kostbaar. In de meeste gevallen is het bovendien twijfelachtig of de doelstellingen van de saneringsmaatregelen worden gerealiseerd.

Een mogelijkheid om de kosten van deze saneringen te beperken en daarmee de (financiële) haalbaarheid voor private partijen tot uitvoering te vergroten is het bewust gebruik maken van natuurlijke processen die resulteren in een afname van de hoeveelheid verontreiniging (intrinsieke biorestauratie). Bij onderzoeksprojecten is het vaststellen van het optreden van intrinsieke biorestauratie een belangrijk onderdeel. Deze 'diagnosestelling' is elementair voor de bepaling en onderbouwing voor een saneringsstrategie waarbij gebruik wordt gemaakt van intrinsieke biorestauratie.

In het kader van het NOBIS-programma is een project ontwikkeld waarbij het optreden van intrinsieke biorestauratie binnen een omvangrijke CKW-verontreiniging zodanig wordt onderzocht dat deze processen kunnen worden toegepast voor de sanering van de locatie.

De resultaten van onderzoeken die zijn verricht in de afgelopen jaren hebben duidelijk gemaakt dat verontreinigde locaties met koolwaterstoffen waar *geen* intrinsieke biorestauratie optreedt een uitzondering zijn. Even uitzonderlijk echter zijn de locaties waar intrinsieke biorestauratie leidt tot een volledige oplossing van de verontreinigingsproblematiek. Dit project streeft ernaar duidelijk de mogelijkheden van intrinsieke biorestauratie bij een sanering aan te geven (fase 1) en deze kennis en ervaring vervolgens te gebruiken voor de optimale saneringsstrategie voor de locatie (fase 2).

1.2 Voorbeeldwerking van de locatie

De onderzoekslocatie is gelegen aan de noordoostzijde van het bedrijfsterrein van DAF-Trucks te Eindhoven en omvat enkele deelgebieden waar in het verleden is gewerkt met gechloreerde koolwaterstoffen, met name trichlooretheen (TRI). De verontreinigingssituatie is tijdens verschillende bodemonderzoeken vastgelegd, waarbij is geconstateerd dat een omvangrijke verspreiding van verontreiniging heeft plaatsgevonden.

In de ondergrond van de locatie wordt een bodemopbouw aangetroffen die representatief is voor een groot gedeelte van het zuidoosten van Nederland. In de bovenste 30 m wordt een afwisseling van fijn zand, leem en veen aangetroffen, deel uitmakend van het Nuenen-pakket. Onder het Nuenen-pakket worden matig tot grove zanden aangetroffen van het watervoerende pakket. De verspreiding van CKW-verontreinigingen in deze bodemopbouw is uitermate complex.

Tijdens de verrichte bodemonderzoeken is geconstateerd dat aanzienlijke gehalten aan afbraakproducten van TRI aanwezig zijn, hetgeen voldoende aanleiding was om een onderzoek te starten naar het mogelijke nut van afbraak binnen een saneringsstrategie.

De aspecten die de locatie zo interessant maken voor onderzoek naar intrinsieke biorestauratie zijn:

- De bodemopbouw bemoeilijkt de succesvolle toepassing van conventionele saneringstechnieken. Door de grote omvang van de verontreiniging zullen bij een conventionele aanpak de kosten zeer hoog zijn (belang *eindgebruiker/probleembezitter*).

- De bodemopbouw en problematiek is kenmerkend voor een groot aantal verontreinigde locaties in zuidoost Nederland. Ideeën en oplossingen volgend uit het onderzoek kunnen een positieve invloed hebben op de kosteneffectiviteit en het welslagen van de saneringsoperaties in dit gebied (belang *probleembezitters*).
- De omvang van de verontreiniging en de diepte tot waar de verspreiding is opgetreden zijn van een schaal die tot op heden niet eerder binnen een vergelijkbaar onderzoek in Nederland zijn behandeld (belang *deelnemers NOBIS*).

1.3 Doelstelling en opzet van het project

Tot op heden heeft het onderzoek naar de biologische afbreekbaarheid van gechloreerde koolwaterstoffen zich hoofdzakelijk geconcentreerd op het aantonen van afbreekbaarheid en de omstandigheden waaronder deze plaatsvinden. Vervolgens is door het uitvoeren van laboratoriumonderzoek getracht te komen tot een optimalisatie van deze omstandigheden.

Bij het nu voorliggende project 95-2-09 wordt een praktische toepassing nagestreefd van de biologische afbraakprocessen, waardoor een probleembezitter gebruik kan maken van deze intrinsieke biorestauratie bij de sanering van de locatie.

In het project wordt onderscheid gemaakt tussen fase 1 en 2.

Doelstelling van fase 1

De doelstelling van fase 1 van het project is het opstellen van een veldkarakterisatie ('diagnosestelling') op basis waarvan kan worden vastgesteld of en onder welke omstandigheden de gechloreerde koolwaterstoffen worden afgebroken. Tevens zal moeten blijken of stimulatie nodig is, en zo ja, op welke plaats deze stimulatie het beste kan worden toegepast zodat uiteindelijk een bevredigende bodemkwaliteit ontstaat. Van de locatie zal in deze fase een ruimtelijke indeling worden opgesteld met de omstandigheden voor afbraak.

Doelstelling van fase 2

Het project richt zich in fase 1 op het vaststellen van de omstandigheden in de bovenste 30 m van de bodem (Nuenen-pakket). Deze zone wordt in zijn geheel beschouwd als het brongebied van de verontreiniging (zie fig. 1). In fase 2 van het project zal ook de situatie in het watervoerende pakket worden betrokken bij het onderzoek. De keuze voor deze aanpak is ingegeven door de duidelijke scheiding die bestaat tussen de bron (Nuenen-pakket) en de pluim (watervoerend pakket) binnen de verontreiniging. Binnen deze strategie ligt het zwaartepunt op het reduceren van de *verontreinigingsflux* vanuit het Nuenen-pakket naar het watervoerende pakket. Deze flux is bepalend voor de verspreiding in het watervoerende pakket en vertegenwoordigt binnen de huidige modellen voor de bepaling van de verspreiding een grote onzekerheid.

Bij de keuze voor het brongebied speelt tevens een rol dat binnen NOBIS reeds meerdere onderzoeken in uitvoering zijn of zijn uitgevoerd, waarbij de problematiek van de verspreiding in de pluim het onderwerp is.

Behalve een mogelijke uitbreiding van het onderzoeksgebied naar het watervoerende pakket zal de tweede fase van het onderzoek bestaan uit het praktisch toepassen van de resultaten van fase 1. Door het toedienen van stoffen aan de bodem en het ingrijpen in de hydrologie kan tijdens deze fase de biologie worden gestimuleerd in zones waar het afbraakproces niet efficiënt verloopt. Op basis van de resultaten van deze fase is het mogelijk te bepalen welk aandeel de (gestimuleerde) afbraak zal spelen bij de sanering.

De definitieve invulling van fase 2 zal onder meer plaatsvinden op basis van de bespreking van fase 1 in de klankbordgroep.

Fig. 2. Taakverdeling tijdens fase 1.

1.4 Relatie met andere projecten

Binnen het NOBIS-programma zijn projecten uitgevoerd of in uitvoering die een relatie hebben met het onderhavige project. Tijdens de uitvoering van het voorliggende onderzoek zal gebruik worden gemaakt van de informatie uit deze onderzoeken. De onderzoeken met een directe relatie tot het voorliggende onderzoek zijn onder andere:

- "Intrinsieke biodegradatie en bioactieve schermen bij textielreinigingsbedrijven" (NOBIS-projectnr. 96-2-01).
- "Afbraak van per- en trichlooretheen onder sequentiële redoxomstandigheden" (NOBIS-projectnr. 95-1-41) [Doelman et al., 1997].
- "Anaërobe afbraak van BTEX op de locaties Slochteren en Schoonebeek 107 - State of the art" (NOBIS-projectnr. 95-1-43).
- "Biologische afbraak van BTEX en CKW bij in situ biorestauratie. Afbreekbaarheid, vooronderzoek, monitoring en karakterisatie" (NOBIS-projectnr. 96-608).
- "Flexibele Emissie Beheersing". Nazorgproject-CO-370130/59.

1.5 Opzet van het onderzoek binnen fase 1

Het onderzoek binnen fase 1 bestaat in hoofdlijnen uit de volgende aspecten:

- de 'diagnosestelling' aan de hand van gegevens uit het veld;
- het laboratoriumonderzoek gekoppeld aan de data die vrijkomen bij de diagnosestelling.

Ad 1.: De gegevens uit het veld die moeten leiden tot de diagnosestelling worden primair verzameld door het nemen van grond- en grondwatermonsters. Op basis van onder andere de analyse van het grondwater op chloorkoolwaterstoffen en de afbraakproducten, zoals etheen en ethaan, en de analyse van het grondwater op waterstof wordt overgegaan tot het opstellen van een redoxkarakterisatie. Tevens vindt een verificatie van de hydrologische situatie plaats. Tijdens de veldwerkzaamheden worden verschillende bemonsteringsmethoden voor het grondwater gebruikt. Door het vergelijken van de resultaten ontstaat een beeld welke methodiek de hoogste zekerheid biedt voor de nauwkeurigheid van de analyses.

Ad 2.: Tijdens de veldkarakterisatie worden verschillende grondmonsters genomen. Dit bodem-materiaal wordt gebruikt om de dechlorering van TRI en/of CIS (cis-1,2-dichlooretheen) onder anaërobe omstandigheden in het laboratorium te onderzoeken. Hierbij wordt gewerkt op basis van de situatie, zoals die tijdens de diagnosestelling is vastgesteld. Om te bepalen welke stoffen een positieve invloed hebben op de dechlorering van TRI en CIS worden batches ingezet met verschillende elektronenacceptoren en -donoren. Aan de batches wordt TRI of CIS toegevoegd, afhankelijk van de verontreinigingssituatie die is aangetroffen rondom het gebruikte bodem-materiaal. De dechlorering wordt onderzocht door de concentraties van de componenten in de batches in de tijd te volgen. Tevens worden met de beschikbare monsters adsorptie- en desorptie-experimenten uitgevoerd om een indruk te krijgen van de nalevering van gechloreerde verbindingen vanuit de bron. De adsorptie van TRI en CIS wordt onderzocht door schone monsters van de locatie te verontreinigen met TRI of CIS. Na evenwicht wordt de verdeling van TRI of CIS over de verschillende fases gemeten. De desorptie van TRI en CIS wordt onderzocht door in de tijd de fractie gedesorbeerde verontreiniging te bepalen. Hierbij wordt gebruik gemaakt van verontreinigd bodemmateriaal van de locatie, waaraan geen extra verontreiniging is toegevoegd.

De gegevens uit het laboratoriumonderzoek bepalen samen met de gegevens van de diagnosestelling of, en zo ja, hoe de biologische afbraak gestimuleerd moet worden.

In figuur 2 is schematisch de taakverdeling weergegeven tijdens fase 1.

1.6 Bemonsteringsstrategie

Voorafgaand aan de bemonsteringen is op basis van reeds aanwezige informatie omtrent hydrologie en verontreinigingssituatie een selectie gemaakt van locaties voor bemonsteringen. Bij de selectie zijn de volgende aspecten meegewogen:

- de bemonsteringen worden uitgevoerd op drie diepteniveaus:
 1. niveau *ondiep*: globaal van 3 tot 7 m-mv;
 2. niveau *middeldiep*: van 13 tot 17 m-mv;
 3. niveau *diep*: van 28 tot 30 m-mv. Dit niveau is gelegen in de overgangszone van het Nuenen-pakket en het watervoerende pakket;
- de bemonsteringen worden uitgevoerd in het verspreidingstraject binnen het brongebied; hierbij is rekening gehouden met de complexe hydrologische situatie;
- de bemonsteringen worden uitgevoerd in gebieden die niet zijn verontreinigd.

In figuur 3 is de bemonsteringsstrategie en de daarin gebruikte diepteniveaus visueel verduidelijkt.

HOOFDSTUK 2

BESCHRIJVING VAN DE LOCATIE

2.1 Algemeen

De onderzoekslocatie maakt deel uit van het bedrijfsterrein van DAF Trucks. Het bedrijfsterrein heeft een oppervlakte van circa 90 hectare; circa 1800 m lang (oost-west) en 400 à 500 m breed (noord-zuid). De Geldropseweg en het Eindhovens kanaal vormen respectievelijk de zuidelijke en noordelijke begrenzing van het terrein (zie fig. 4).

De gebouwen bij de onderzoekslocatie zijn momenteel in gebruik als gereedschapsmakerij, technische dienst en plaatcomponentenfabriek. Bij de bodemonderzoeken die zijn verricht wordt de locatie meestal omschreven als locatie B/C. Het gebouw, waar een gedeelte van de onderzoekslocatie onder is gesitueerd, heet E55. Het totale oppervlakte van de onderzoekslocatie bedraagt circa 7 hectare (zie fig. 5). De ligging van de locatie is weergegeven in bijlage A.

2.2 Historie

De geschiedenis van het bedrijfsterrein kan in het kort als volgt worden beschreven. Voor de vestiging van de steenfabriek 'De Burgh' in het begin van de 20^{ste} eeuw werd het hele terrein voor landbouwkundige doeleinden gebruikt.

In globaal zuidoostelijke-noordwestelijke richting werd het terrein doorkruist door een beek, de Rielse Loop, die zorgde voor de afwatering van het gebied.

De steenfabriek was op het middengedeelte van het terrein gevestigd. Deze steenfabriek gebruikte ter plaatse oppervlakkig afgegraven leem als grondstof. Het middengedeelte van het terrein kent de langste geschiedenis als bedrijfsterrein. Op dit gedeelte zijn de activiteiten van DAF in 1949 begonnen. In dit gedeelte hebben de productieactiviteiten zich tot op heden geconcentreerd. De aangetroffen bodemverontreinigingen bevinden zich nagenoeg allemaal op dit terreingedeelte. In de loop der tijd is het bedrijfsterrein in zowel westelijke als oostelijke richting uitgebreid.

De onderzoekslocatie ligt direct ten noorden van de productiefaciliteiten die door DAF in 1949 als eerste zijn gerealiseerd. In de vijftiger jaren zijn de meeste gebouwen, waaronder gebouw E55, opgericht. In 1975 is gebouw E55 verder naar het noorden uitgebreid.

Aan de noordwestzijde van gebouw E55 is tot 1975 een losse aanbouw aanwezig geweest, waar tot die tijd onderhoudswerkzaamheden zijn uitgevoerd en opslag van chemicaliën heeft plaatsgevonden. Een groot gedeelte van de nu aanwezige verontreinigingen op de onderzoekslocatie is te verklaren door activiteiten, zoals het ontvetten van gereedschap tijdens onderhoudswerkzaamheden.

2.3 Bodemopbouw

De in het verleden verrichte boringen hebben een goed inzicht gegeven in de bodemopbouw van de onderzoekslocatie.

De bodemopbouw is weergegeven in figuur 6 en kan als volgt worden omschreven:

- Van 0 tot 25 à 30 m-mv wordt het Nuenen-pakket aangetroffen. Dit pakket bestaat op de locatie uit een opeenvolging van (sterk) leemhoudend fijn zand en leem. Plaatselijk worden dunne veenlaagjes aangetroffen, met name in de bovenste 7 m van het profiel. In laterale richting is de verspreiding van de meeste laagjes beperkt.
- Op een diepte van 25 tot 30 m-mv ligt de overgang van het Nuenen-pakket naar het watervoerende pakket (onderdeel van formatie van Veghel en Sterksel). Het watervoerende pakket bestaat uit overwegend matig grof zand met grind (tot 20 %).

Fig. 6. Schematische weergave van de bodemopbouw.

2.4 Geohydrologie

De gemiddelde grondwaterstand op de locatie bedraagt circa 2,5 m-mv. Aan de hand van verschillende waterpassingen tijdens onderzoeken is een beeld gevormd van de stromingsrichtingen van het grondwater. In figuur 7 tot en met 9 is voor verschillende diepten het isohypsenpatroon weergegeven.

Hieruit blijkt het volgende:

- op een diepte van 3 tot 4 m-mv is de stroming van het grondwater zuid tot zuidwestelijk gericht; ten westen van de onderzoekslocatie buigt de stroming af in westelijke richting;
- op een diepte van 6 tot 8 m-mv is de stroming van het grondwater zuidwestelijk tot westelijk gericht;
- op een diepte van 14 tot 15 m-mv is de stroming van het grondwater noordwestelijk gericht; de stromingsrichting in het watervoerende pakket is eveneens noordwestelijk.

Uit de bovenstaande beschrijving blijkt dat op grotere diepte de stromingsrichting van het grondwater meer dan 90° afwijkt van de stromingsrichting in het ondiepe water. Deze verandering in stromingsrichting met toenemende diepte ('kurkentrekkerbeweging') is van groot belang geweest bij de gehanteerde bemonsteringsstrategie. In figuur 10 is de ligging van de doorsneden A-A' en B-B' aangegeven. A-A' is geplaatst in de transportbaan voor de verontreiniging rekening houdend met de kurkentrekkerbeweging. B-B' is bedoeld om de instroom op grotere diepte (watervoerend pakket) te volgen.

Het Nuenen-pakket fungeert als een relatief slecht doorlatend laag. De stroming in dit pakket zal een sterke verticale component hebben die wordt beïnvloed door de vele, horizontaal beperkte, slecht doorlatende laagjes. De verticale weerstand van het Nuenen-pakket bedraagt circa 10.000 dagen, waarbij moet worden opgemerkt dat de verticale weerstand van het Nuenen-pakket in de bovenste 15 m hoger is dan in de onderste 15 m. Ook valt op dat westelijk van gebouw E55 het voorkomen van leemlagen tussen 15 en 30 m-mv aanzienlijk afneemt. Dit betekent dat hier de verticale weerstand afneemt.

Tijdens de verrichte onderzoeken is de horizontale stroomsnelheid op verschillende diepten in het Nuenen-pakket en het watervoerende pakket bepaald:

- freatisch water (circa 4,5 tot 6 m-mv): 1,5 tot 3 m/jaar;
- ondiep water (circa 6 tot 11 m-mv): 2 tot 3 m/jaar;
- middeldiep water (circa 12 tot 20 m-mv): 7,5 m/jaar;
- watervoerend pakket: 40 m/jaar.

In het goed doorlatende watervoerende pakket zal de stroming in het grondwater sterk horizontaal gericht zijn. Het doorlaatvermogen van het watervoerende pakket bedraagt globaal 2100 - 2500 m²/dag.

2.5 Bekende verontreinigingssituatie op de onderzoekslocatie

De eerste bodemonderzoeken op de onderzoekslocatie zijn verricht in de periode 1993 tot 1996. De bodemonderzoeken zijn gestart aan de noordzijde van gebouw E55. Dit is globaal het gebied dat in het verleden gebruikt is voor onderhoudswerkzaamheden en opslag van chemicaliën. Tijdens de onderzoeken zijn verontreinigingen aangetroffen met vluchtige aromaten en chloorkoolwaterstoffen. In bijlage B is de vooraf bekende verontreinigingssituatie van de vluchtige aromaten en de chloorkoolwaterstoffen grafisch weergegeven.

2.5.1 Vluchtige aromaten

Langs de hele zone aan de noordzijde (peilbuizen C27, C4 en C32) worden in het grondwater vluchtige aromaten aangetroffen. De gehalten liggen in het algemeen rond de I-waarde. De verontreinigingen in het grondwater worden aangetroffen tot een diepte van circa 30 m-mv (peilbuizen C47 en C48). Op deze diepte liggen de gehalten rond de streefwaarde. Het is zeer waarschijnlijk dat de aanwezigheid van aromaten tot op deze diepte een gevolg is van een transport dat samenhangt met de verticale verspreiding van de chloorkoolwaterstoffen.

2.5.2 CKW

Het brongebied van de verontreiniging met CKW is gelegen in de omgeving van de peilbuizen C4 en C40. Bij de eerste onderzoeken werd in het grondwater voornamelijk TRI aangetroffen in gehalten die de I-waarde met een factor tien tot honderd overschreden. Bij herbemonsteringen van de genoemde peilbuizen in 1995 bleek het zwaartepunt van de grondwaterverontreiniging te liggen bij CIS. Deze component werd aangetroffen in gehalten die de I-waarde met een factor 100 tot 1000 overschreden.

Op grotere diepte buigt de verontreiniging af in westelijke tot noordwestelijke richting. Bij peilbuis C47 wordt op een diepte van 16 m-mv TRI aangetroffen in gehalten die de I-waarde niet overschrijden. Het gehalte CIS ligt een factor 100 boven de I-waarde. Bovendien wordt op deze diepte VC (vinylchloride) aangetroffen in gehalten die de I-waarde met een factor 1000 overschrijden.

Bij de overgang naar het watervoerende pakket ligt het zwaartepunt van de verontreiniging verder naar het noordwesten, tussen de peilbuizen C47 en C48. Bij peilbuis C48 (30 m-mv) liggen de gehalten CIS en VC een factor 100 tot 1000 boven de I-waarde.

Tijdens de verschillende onderzoeken zijn in de grond eveneens verontreinigingen vastgesteld met TRI. De gehalten liggen in het algemeen net boven de S-waarde. Overige CKW zijn slechts zeer beperkt aangetroffen. De verspreiding van de verontreiniging in de grond vertoont geen relatie meer met de oorspronkelijke grondverontreiniging in het brongebied. De verontreinigingen in de grond zijn waarschijnlijk ontstaan door transport van verontreinigd grondwater.

HOOFDSTUK 3

ACTUELE SITUATIE

3.1 Overzicht

In dit hoofdstuk wordt op basis van de resultaten van de verschillende bemonsteringen ingegaan op de actuele situatie ten aanzien van verontreinigingen (microchemie), macrochemie en hydrologie.

Achtereenvolgens worden de volgende parameters besproken:

- analyses op CKW;
- analyses op vluchtige aromaten;
- analyses op producten van de afbraak van CKW;
- analyses op macrochemische parameters.

In figuur 5 en bijlage D is een overzicht gegeven van de peilbuizen die zijn bemonsterd en de analyseresultaten.

3.2 Resultaten van analyses op CKW in grondwater

In figuur 11 tot en met 13 zijn de resultaten van de analyses op TRI, CIS en VC grafisch weergegeven. In de volgende paragrafen wordt kort ingegaan op de resultaten.

3.2.1 *Trichlooretheen*

Het zwaartepunt van de ondiepe TRI-verontreiniging (7 tot 9 m-mv) ligt in de omgeving van de peilbuizen C33 en C40 (respectievelijk 5.700 en 2.900 µg/l).

Op een diepte van 13 tot 17 m-mv liggen de gehalten TRI in de bemonsterde peilbuizen onder de I-waarde. De hoogste gehalten (maximaal 110 µg/l) op deze diepte worden aangetroffen bij de peilbuizen C45 en C47.

De daling in concentratie lijkt zich naar de diepte toe voort te zetten. Bij de overgang naar het watervoerende pakket worden de hoogste gehalten (maximaal 81 µg/l) gemeten bij de peilbuizen NOB 2 en C27.

3.2.2 *Cis-1,2-dichlooretheen*

In de zone van 7 tot 9 m-mv worden zeer hoge gehalten CIS aangetroffen bij peilbuis C40 (340.000 µg/l). Op een diepte van 13 tot 17 m-mv ligt het zwaartepunt van de CIS-verontreiniging bij peilbuis C47 (43.000 µg/l).

Op een diepte van 29 tot 30 m-mv worden voor CIS de hoogste gehalten (8.800 µg/l) aangetroffen bij de peilbuizen NOB 2 en C48 (NOB 6).

3.2.3 *Vinylchloride*

Ook voor VC wordt het hoogste gehalte in de ondiepe zone (7 tot 9 m -mv) aangetroffen bij de peilbuis C40 (1.200 µg/l). Identiek aan de situatie bij CIS wordt het hoogste gehalte VC op een diepte van 13 tot 17 m-mv aangetroffen bij peilbuis C47. Het aangetroffen gehalte is echter aanzienlijk hoger (5.200 µg/l) dan in de ondiepe zone. Op een diepte van 29 tot 30 m-mv worden voor VC de hoogste gehalten (tot circa 1.700 µg/l) eveneens aangetroffen bij de peilbuizen NOB 2 en C48 (NOB 6).

Fig. 11. Resultaten van de analyses op trichlooretheen.

Fig. 12. Resultaten van de analyses op cis-1,2-dichlooretheen.

Fig. 13. Resultaten van de analyses op vinylchloride.

3.2.4 *Samenvatting van de ontwikkeling van de verontreinigingssituatie met CKW*

Ten opzichte van eerder uitgevoerde analyses (bemonsteringen in 1995) blijkt dat er in het algemeen sprake is van een afname van de gehalten TRI en een toename van de gehalten CIS en VC in de kernen van de verontreiniging. Voor elk van de drie zones kan dit nader worden toegelicht:

- *Ondiepe zone*: in het kerngebied van de verontreiniging (peilbuizen C40-1 en C40-2) daalt het gehalte TRI licht en neemt het gehalte CIS sterk toe. Aan de rand van de verontreiniging (peilbuizen C33-1 en C47-2) is het beeld minder duidelijk.
- *Middeldiepe zone*: in het gebied waar op dit diepteniveau de hoogste gehalten worden gemeten (peilbuis C47-3) is sprake van een toename van de gehalten CIS en VC, terwijl het gehalte TRI laag, maar stabiel is. Aan de randen van de verontreiniging op dit niveau (peilbuizen C33-2, C45-3, C39-2, C46-2 en C50-3) is het beeld niet eenduidig.
- *Diepe zone*: in de kern van de verontreiniging op deze diepte (C48-4) worden bij de meest recente bemonstering lagere gehalten CIS en VC aangetroffen, terwijl het gehalte TRI stabiel is. Een vergelijkbaar beeld bestaat bij peilbuis C47-4 aan de rand van de verontreinigingskern. Aan de rand van de verontreiniging (C27-3) lopen de gehalten van zowel TRI, CIS en VC op. In het algemeen is het beeld omtrent de ontwikkelingen van de gehalten chloorkoolwaterstoffen op deze diepte niet eenduidig. Dit hangt samen met de onduidelijkheid die bestaat ten opzichte van de hoeveelheden verontreiniging die zich nog verplaatsen naar deze diepte en de geringere hoeveelheid bemonsteringen die zijn verricht op deze diepte.

De ontwikkeling van de verontreiniging met CKW in de tijd is voor verschillende peilbuizen weergegeven in bijlage E. Voor zover beschikbaar, zijn de analyses van 1995 uitgezet ten opzichte van de tijdens het onderzoek verrichte analyses.

3.3 **Resultaten van analyses op vluchtige aromaten in grondwater**

Uit de analyses blijkt (zie bijlage D) dat de verontreiniging van vluchtige aromaten niet wezenlijk is veranderd ten opzichte van de situatie in 1995. Het zwaartepunt van de aromatenverontreiniging in het grondwater bevindt zich in de omgeving van peilbuis C40 (ondiep) en C47 (middeldiep) en bestaat overwegend uit de componenten benzeen en toluen. De gehalten liggen in het algemeen rond of iets boven de I-waarde. Op een diepte van circa 30 m-mv worden dezelfde componenten aangetroffen in gehalten die de S-waarde overschrijden.

Ten aanzien van de verspreiding van de vluchtige aromaten in het Nuenen-pakket kan worden opgemerkt dat deze in grote lijnen gelijk is aan de verspreiding van de chloorkoolwaterstoffen, echter in aanzienlijk lagere gehalten.

3.4 **Resultaten van analyses op eindproducten van de afbraak van CKW in grondwater**

De geanalyseerde eindproducten van de afbraak van CKW in het bijzonder en organische bestanddelen in het algemeen zijn etheen en methaan. De resultaten van de analyses zijn vermeld in bijlage D. In de volgende paragrafen wordt ingegaan op de uitkomsten van de analyses.

3.4.1 *Etheen*

Etheen wordt aangemerkt als het eerste eindproduct van de afbraak van CKW. Het gehalte aangetroffen etheen op de locatie varieert tussen de detectielimiet (0,25 µg/l) en 1.100 µg/l (peilbuis NOB 1-2). In figuur 14 zijn de resultaten van de analyses grafisch weergegeven.

Fig. 14. Resultaten van de analyses op etheen.

Bij het vergelijken van figuur 14 met de figuren van de verontreinigingssituatie blijkt duidelijk een overeenkomst tussen de aanwezigheid van verontreiniging en etheen. De gehalten etheen en vinylchloride bij de bemonsterde peilbuizen op de verschillende diepteniveaus zijn in figuur 15 ten opzichte van elkaar uitgezet. Hieruit blijkt dat een duidelijke correlatietrend bestaat tussen het voorkomen van deze twee stoffen.

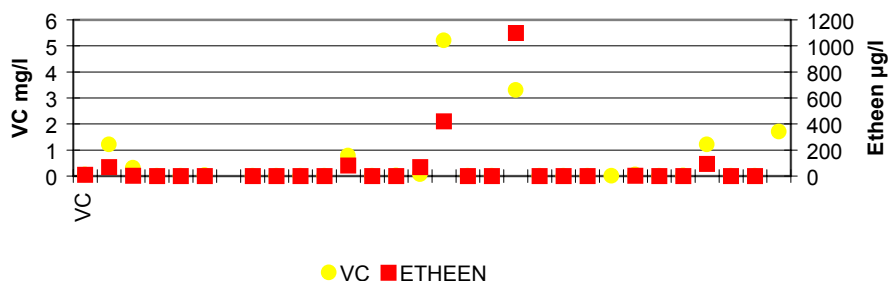


Fig. 16. Resultaten van de analyses op methaan.

Fig. 17. Resultaten van de analyses op DOC (dissolved organic carbon).

Fig. 18. Resultaten van de analyses op chloride.

3.6 Analyseresultaten van het grondmonster

Bij de analyse van de grond is in geen van de monsters calciëet aangetroffen. Het percentage TOC (total organic carbon) ligt bij de meeste monsters beneden de detectielimiet van 0,25 % ds. Alleen bij de monsters van peilbuis NOB 1 (14,2 - 14,7 m-mv) en peilbuis NOB 6 (6,6 - 7,0 m-mv, 12,5 - 13,5 m-mv) worden gehalten aangetroffen boven de detectielimiet (van 0,3 tot 2,3 % ds).

Bij geen van de grondmonsters is een gehalte BZV aangetroffen boven de detectielimiet (150 mg/kg ds). Het gehalte CZV varieert van ruim 41.100 mg/kg ds bij peilbuis NOB 2 (14,2 - 14,7 m-mv) tot slechts 633 mg/kg ds bij peilbuis NOB 3 (29,5 - 30 m mv). In het algemeen liggen de gehalten voor deze parameter op het middeldiepe niveau duidelijk hoger dan op het ondiepe en diepe niveau.

3.7 Samenvatting van de actuele situatie

De tijdens het onderzoek vastgestelde verontreinigingssituatie met CKW in het grondwater is licht veranderd ten opzichte van de eerder vastgestelde situatie. Hoewel dit niet is vastgesteld bij alle peilbuizen is het meest opvallende aspect de toename van de gehalten CIS en de afname van de gehalten TRI. Bij de verontreiniging met vluchtige aromaten in het grondwater hebben zich geen significante wijzigingen voorgedaan in de verontreinigingssituatie.

De eindproducten van de afbraak van CKW zijn in significante hoeveelheden aangetroffen in het grondwater. Vooral bij etheen is er een duidelijke relatie tussen de aanwezigheid van deze stof en die van de CKW, met name VC.

In het grondwater zijn opvallend hoge gehalten methaan aangetroffen die niet te verklaren zijn door de verontreinigingssituatie op de onderzoekslocatie. Het methaan lijkt vanaf het zuidoosten de locatie in te stromen. In de gebieden waar tevens sprake is van een verontreiniging met CKW zijn de gehalten methaan duidelijk lager. Waarschijnlijk vindt wel methaanproductie plaats, maar komt dit door de hoge achtergrondconcentratie niet tot uiting.

Bij de overige parameters is geconstateerd dat de gehalten DOC in het grondwater over het algemeen redelijk hoog zijn, met name in de bovenste 15 m. De hoogte van de aangetroffen gehalten chloride vertoont duidelijk een relatie met de gehalten CKW.

De grondanalyses hebben geen opvallende resultaten aangetoond. Alleen het gehalte CZV kent een sterke variatie over de locatie.

LABORATORIUMEXPERIMENTEN

4.1 Dechlorering van PER, TRI en CIS

4.1.1 Inleiding

De natuurlijke afbraak van TRI onder anaërobe condities verloopt volgens een afbraakroute die uitmondt bij ethaan. Deze afbraakroute verloopt volgens het mechanisme van de reductieve dechlorering, via de stapsgewijze vervanging van de chloride-atomen door waterstof. De reeks loopt via cis-1,2-dichlooretheen (CIS), vinylchloride (VC) en etheen naar ethaan [De Bruin et al., 1992; DiStefano et al., 1991; Rijnaarts et al., 1998; Vogel en McCarty, 1985]. De reductieve dechlorering van TRI verloopt bij relatief hoge snelheden en is waargenomen onder reducerende condities. De hoogste afbraaksnelheid wordt onder methanogene omstandigheden gevonden. Over het algemeen vindt er een ophoping van CIS en VC plaats tijdens de anaërobe afbraak van TRI, hetgeen betekent dat de dechlorering van CIS en VC onder striktere voorwaarden verloopt.

Voor de reductieve dechlorering van gechlororeerde verbindingen, zoals TRI (of CIS of VC), is een geschikte elektronendonor nodig, bijvoorbeeld organisch materiaal, aromaten, vluchtige vetzuren of waterstof. Het dechloreringsproces in aanwezigheid van een geschikte elektronendonor verloopt zoals in figuur 19 is aangegeven.

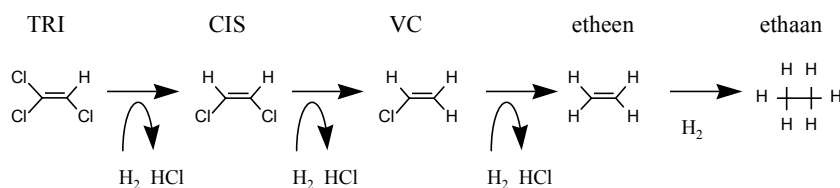


Fig. 19. Afbraakroute van TRI met H₂ als elektronendonor.

4.1.2 Uitvoering van laboratoriumexperimenten

Als onderdeel van de veldkarakterisatie voor het bepalen van het biodegradatiepotentieel van de locatie zijn op de sectie Milieutechnologie van Wageningen Universiteit laboratoriumexperimenten uitgevoerd. Door middel van deze experimenten is de afbreekbaarheid van verschillende gechlororeerde ethenen onder verschillende omstandigheden met bodemmateriaal van de locatie vastgesteld. Het doel van deze batchproeven is te bepalen welke stoffen een positieve invloed hebben op het stimuleren van de biologische afbraak van CKW. Hierbij is gewerkt op basis van de situatie zoals die tijdens de veldkarakterisatie is vastgesteld. Het uitvoeren van het laboratoriumonderzoek in de eerste fase heeft als voordeel dat tijdens de proefsaneringsfase 2 direct gebruik kan worden gemaakt van de resultaten uit het laboratoriumonderzoek.

In het laboratoriumonderzoek zijn met behulp van batchproeven de volgende aspecten onderzocht:

- welke redoxcondities zijn gunstig voor de dechlorering;
- welke tussen- en eindproducten worden onder de verschillende omstandigheden gevormd;
- welke elektronendonoren hebben een positieve invloed op de afbraak;
- hoe snel verloopt de dechlorering van de verschillende gechlororeerde ethenen.

Hiervoor zijn batches met bodemmateriaal en grondwater van de locatie ingezet onder verschillende redoxcondities, waarna in de tijd de concentratie van TRI, CIS en afbraakproducten in de headspace is gemeten. Het experiment is schematisch weergegeven in tabel 1. Het experiment is in triplo ingezet. Voor de exacte beschrijving van de experimenten wordt verwezen naar bijlage F.

Tabel 1. Inzetschema van de afbraak van gechloreerde ethenen onder verschillende omstandigheden.

elektronendonor	elektronenacceptor	NO ₃ ⁻	Fe(III)	SO ₄ ²⁻	CO ₂
lactaat		ooo	ooo	ooo	ooo
compostpercolaat		ooo	ooo	ooo	ooo
geen C-bron		ooo	ooo	ooo	ooo
steriel		ooo	ooo	ooo	ooo

4.1.3 Dechlorering van trichlooretheen

In het afbraakexperiment is de dechlorering van TRI met bodemmateriaal rondom peilbuis C4 (plaats waar de verontreiniging van de locatie heeft plaatsgevonden) onderzocht. Daarnaast is de dechlorering van CIS met bodemmateriaal uit peilbuis NOB 1, stroomafwaarts van de oorspronkelijke verontreiniging, onderzocht. Hiervoor is in batches de concentratie van de gechloreerde ethenen en hun afbraakproducten in de tijd gevolgd. De resultaten van deze batchexperimenten worden in deze paragraaf beschreven. In de figuren is de concentratie van de verschillende componenten uitgezet tegen de tijd. De weergegeven resultaten zijn de gemiddelde waarden van de in triplo uitgevoerde experimenten. De standaarddeviatie wordt weergegeven door de verticale streepjes. Deze is in de meeste gevallen kleiner dan 10 %. De verschillende omstandigheden, waarbij de dechlorering van TRI is onderzocht, zijn schematisch weergegeven in tabel 1.

Uit figuur 20 en 21 blijkt dat TRI onder methanogene omstandigheden reductief gedechloriseerd kan worden tot CIS. Hiervoor is een elektronendonor noodzakelijk, afbraak treedt niet op zonder elektronendonor. Lactaat en compostpercolaat zijn beide geschikt als elektronendonor. In de batches wordt geen methaan gevormd. De dechlorering treedt op na een lagfase van ongeveer 20 dagen (lactaat) tot 30 dagen (compostpercolaat).

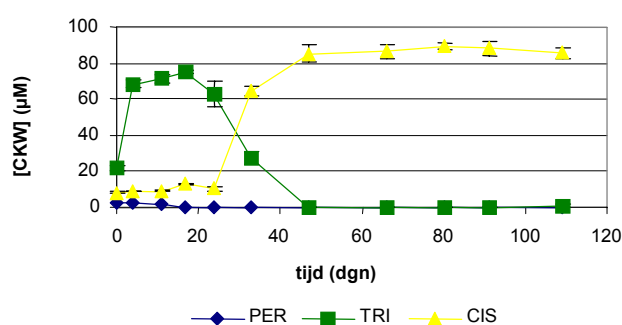


Fig. 20. Dechlorering van TRI onder methanogene omstandigheden, lactaat als elektronendonor.

Ook de geringe hoeveelheid PER, die oorspronkelijk in het bodemmateriaal aanwezig was, wordt omgezet tot CIS. De toename van de concentratie TRI na 4 dagen wordt veroorzaakt door het toevoegen van 1 ml TRI-oplossing in water. Aan de batches is extra TRI toegevoegd om de

dechlorering beter aan te kunnen tonen (in verband met significante afname van TRI en toename van producten). In de steriele controle vindt geen dechlorering plaats, de concentraties PER, TRI en CIS blijven gedurende de tijd constant. In de steriele controle wordt geen CIS gevormd.

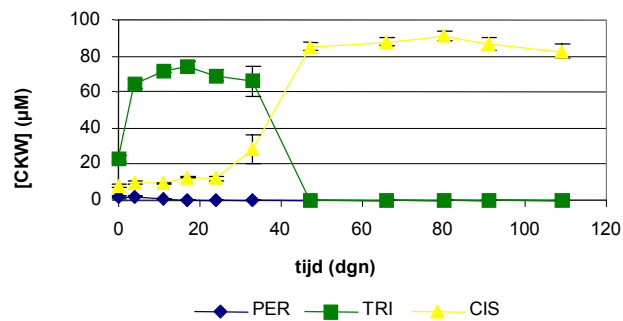


Fig. 21. Dechlorering van TRI onder methanogene omstandigheden, compostpercolaat als elektronendonor.

Dechlorering onder sulfaatreducerende omstandigheden treedt op met lactaat of compostpercolaat als elektronendonor (zie fig. 22 en 23).

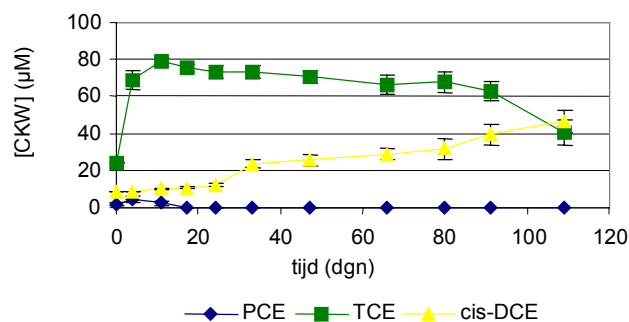


Fig. 22. Dechlorering van TRI onder sulfaatreducerende omstandigheden, lactaat als elektronendonor.

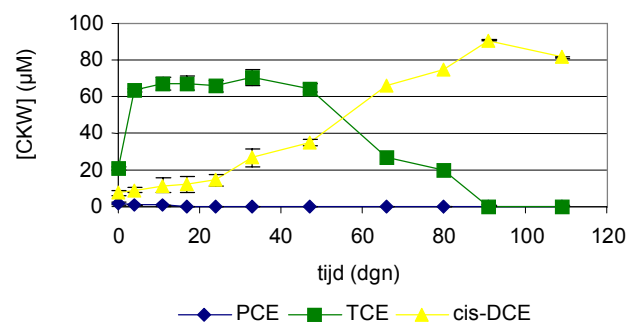


Fig. 23. Dechlorering van TRI onder sulfaatreducerende omstandigheden, compostpercolaat als elektronendonor.

PER en TRI worden gedechloriseerd tot CIS. Dechlorering treedt niet op in de batches zonder elektronendonor of in de steriele batches. De dechlorering verloopt beter met compostpercolaat dan met lactaat. Tussen de batches met compostpercolaat onderling bestaan echter ook verschillen. Zo treedt in één batch van het in triplo ingezette experiment geen dechlorering op, ter-

wijl in een andere batch na 66 dagen TRI volledig is omgezet tot CIS. In de derde batch treedt ook dechlorering op, maar pas na 91 dagen is TRI omgezet tot CIS. In figuur 23 zijn daarom de gemiddelde waarden van de eerste en de derde batch weergegeven, de tweede batch is buiten beschouwing gelaten.

Tijdens de dechlorering wordt in de batches met lactaat of compostpercolaat sulfaat gereduceerd. Om de sulfaatreducerende omstandigheden in deze batches gedurende het experiment in stand te houden is aan deze batches sulfaat toegevoegd wanneer uit analyse bleek dat er geen sulfaat meer in de batches aanwezig was. In de batches zonder elektronendonor en in de steriele controle blijft de concentratie sulfaat constant, er treedt geen sulfaatreductie op.

Onder ijzerreducerende of denitrificerende omstandigheden wordt in geen enkele batch dechlorering van TRI (of PER) aangetoond. De concentraties blijven gedurende de tijd constant. In figuur 24 is het verloop van de concentraties gechloroerde ethenen onder ijzerreducerende omstandigheden met lactaat als elektronendonor weergegeven.

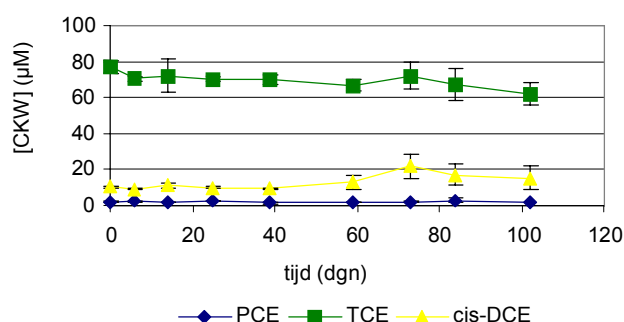


Fig. 24. Dechlorering van TRI onder ijzerreducerende omstandigheden, lactaat als elektronendonor.

Figuur 25 beschrijft het verloop onder denitrificerende omstandigheden met compostpercolaat als elektronendonor.

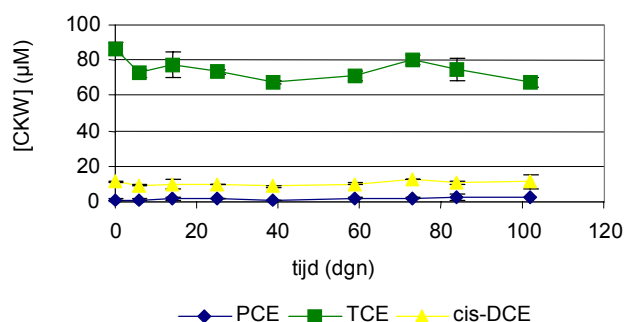


Fig. 25. Dechlorering van TRI onder denitrificerende omstandigheden, compostpercolaat als elektronendonor.

4.1.4 Dechlorering van CIS

De dechlorering van CIS is onderzocht in batches met bodemmateriaal uit peilbuis NOB 1. Dit bodemmateriaal is onder dezelfde omstandigheden ingezet als het bodemmateriaal wat rondom peilbuis C4 naar boven is gehaald. De verschillende omstandigheden, waarbij de dechlorering van CIS is onderzocht, zijn schematisch weergegeven in tabel 1.

CIS wordt onder methanogene omstandigheden alleen gedechloriseerd met compostpercolaat als elektronendonor. In de batches met lactaat als elektronendonor, zonder elektronendonor en in de steriele batches treedt binnen 92 dagen geen dechlorering op. CIS wordt in de batches met compostpercolaat gedechloriseerd tot VC en etheen. Hierbij wordt geen methaan gevormd. In alle batches treedt dechlorering op, de lagfases zijn echter in de drie batches verschillend. Deze varieert van 30 dagen (batch 1 en 3) tot 63 dagen (batch 2). De dechloreringsnelheden van CIS, die in de batches met compostpercolaat als elektronendonor worden gemeten zijn wel ongeveer gelijk. In figuur 26 en 27 is de dechlorering in respectievelijk batch 1 en 3 weergegeven. De kleine hoeveelheid VC op tijdstip $t = 0$ dagen is afkomstig uit het bodemmateriaal en het grondwater afkomstig van de locatie, dat als medium is gebruikt.

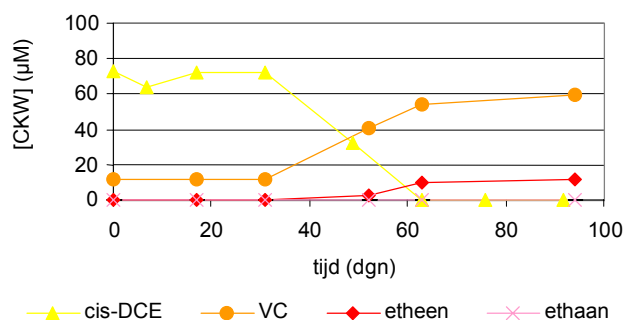


Fig. 26. Dechlorering van CIS onder methanogene omstandigheden, compostpercolaat als elektronendonor (batch 1).

In batch 1 en 2 wordt CIS gedechloriseerd tot voornamelijk VC. Daarnaast wordt ook etheen als product gevonden. De dechlorering treedt op na ongeveer 30 dagen (batch 1) en CIS is volledig omgezet na 63 dagen. In batch 3 is CIS na 63 dagen omgezet tot voornamelijk VC en een kleine hoeveelheid etheen. Na 63 dagen wordt VC verder gedechloriseerd tot etheen.

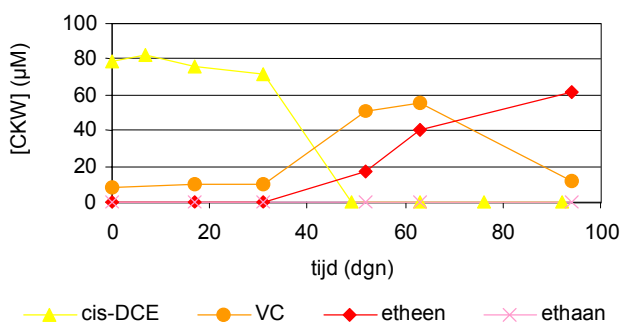


Fig. 27. Dechlorering van CIS onder methanogene omstandigheden, compostpercolaat als elektronendonor (batch 3).

Dechlorering van CIS treedt niet op in batches met of zonder elektronendonor onder sulfaatreducerende, ijzerreducerende of denitrificerende omstandigheden. In de batches treedt, wanneer er een elektronendonor aanwezig is, wel respectievelijk sulfaatreductie, ijzerreductie en nitraatreductie op. Op basis van de analyseresultaten en aan de hand van visuele waarneming (ijzerreducerende batches) is extra elektronenacceptor toegevoegd om de opgelegde redoxcondities gedurende het experiment in stand te houden. Ook de concentraties CIS en VC in de steriele batches onder genoemde redoxomstandigheden blijven in de tijd constant. In figuur 28 is het verloop van de concentraties gechlorideerde ethenen onder sulfaatreducerende omstandigheden met lactaat als elektronendonor weergegeven.

Figuur 29 geeft het verloop van de concentraties weer onder ijzerreducerende omstandigheden met compostpercolaat als elektronendonor.

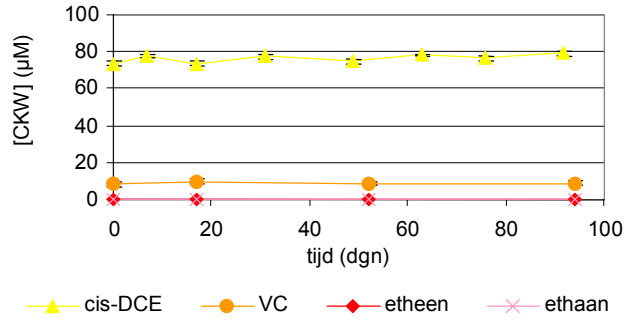


Fig. 28. Dechlorering van CIS onder sulfaatreducerende omstandigheden, lactaat als elektronendonor.

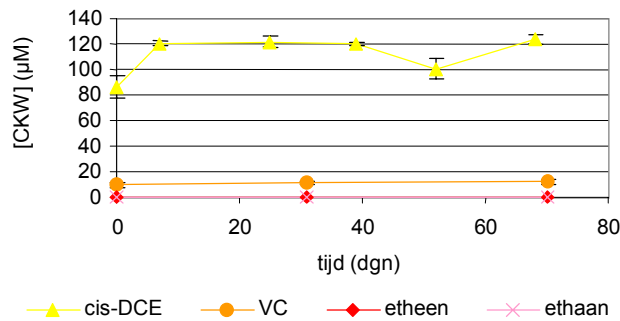


Fig. 29. Dechlorering van CIS onder ijzerreducerende omstandigheden, compostpercolaat als elektronendonor.

4.2 Berekening van de afbraaksnelheidsconstanten TRI en CIS

Met de eerste-orde afbraakkinetiek kan de omzetting van gechloreerde ethenen op bodemmateriaal worden beschreven. De eerste-orde kinetiek wordt beschreven door de volgende vergelijking:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C_t}$$

waarin:

- C_0 is de beginconcentratie (μM);
- C_t is de concentratie op tijdstip t (μM);
- k is de afbraaksnelheidsconstante (d^{-1});
- t is de tijd.

Bij gebruik van deze vergelijking worden er een aantal aannamen gemaakt. Zo wordt verondersteld dat er geen toe- of afname van de biomassaconcentratie plaatsvindt en dat andere omstandigheden gelijk blijven.

De resultaten van deze berekening voor de verschillende omstandigheden, zoals die in het afbraakexperiment zijn onderzocht, zijn weergegeven in tabel 2 en 3.

Tabel 2. Dechloreringssnelheidsconstanten (in d^{-1}) van TRI onder verschillende omstandigheden, bodemmateriaal uit C4.

elektronendonor	elektronenacceptor	NO_3^-	Fe(III)	SO_4^{2-}	CO_2
lactaat		-	-	$0,008 \pm 0,002$	$0,064 \pm 0,008$
compostpercolaat		-	-	$0,037 \pm 0,007$	$0,099 \pm 0,011$
geen C-bron		-	-	-	-
steriel		-	-	-	-

Tabel 3. Dechloreringssnelheidsconstanten (in d^{-1}) van CIS onder verschillende omstandigheden, bodemmateriaal uit NOB 1.

elektronendonor	elektronenacceptor	NO_3^-	Fe(III)	SO_4^{2-}	CO_2
lactaat		-	-	-	-
compostpercolaat		-	-	-	$0,042 \pm 0,003$
geen C-bron		-	-	-	-
steriel		-	-	-	-

4.3 Conclusies betreffende de dechlorering

4.3.1 Dechlorering van TRI

Uit de resultaten blijkt dat:

- dechlorering kan plaatsvinden onder methanogene en sulfaatreducerende omstandigheden; de dechloreringssnelheid is het hoogst onder methanogene omstandigheden;
- geen dechlorering plaatsvindt onder ijzerreducerende en denitrificerende omstandigheden;
- lactaat en compostpercolaat beide geschikt zijn als elektronendonor; bij het gebruik van compostpercolaat wordt echter een hogere dechloreringssnelheid bereikt.

4.3.2 Dechlorering van CIS

Uit de resultaten blijkt dat:

- dechlorering plaatsvindt onder methanogene omstandigheden en niet onder sulfaatreducerende, ijzerreducerende en denitrificerende omstandigheden;
- alleen compostpercolaat geschikt is als elektronendonor;
- met name productie van VC plaatsvindt en in mindere mate van etheen; ethaan wordt niet aangetroffen;
- etheenproductie na een langere periode mogelijk wel zal plaatsvinden (in één van de 3 batches vindt na 63 dagen dechlorering van VC tot etheen plaats);
- de dechloreringssnelheidsconstanten van de triplo's ongeveer gelijk zijn, terwijl de tijdstippen van aanvang vanaf $t = 0$ (de lagfase) uiteenlopen.

Uit de resultaten van het laboratoriumonderzoek blijkt dat voor de dechlorering van TRI en CIS voldoende gereduceerde omstandigheden nodig zijn. Daarnaast moet er voldoende geschikte elektronendonor aanwezig zijn. Deze resultaten komen goed overeen met de gegevens uit de veldkarakterisatie. De integratie van de gegevens met de gegevens van de veldkarakterisatie vindt plaats in hoofdstuk 6.

4.4 Verdeling van CKW over de verschillende fases en nalevering vanuit de bronzone

4.4.1 Inleiding

Een belangrijk deel van organische verbindingen die in een bodem voorkomen adsorbeert aan bodemdeeltjes. Adsorptie is gedefinieerd als de condensatie van gassen op het oppervlak van bodemdeeltjes of de hechting van opgeloste verbindingen aan bodemdeeltjes. Bij desorptie, het omgekeerde proces van adsorptie, komt de verbinding van het bodemdeeltje in oplossing [Biswas et al., 1992].

Een voorwaarde voor de afbraak van verontreinigingen in een bodempakket is dat deze verontreinigingen zich in de waterfase bevinden. Alleen dan zijn de verontreinigingen beschikbaar voor micro-organismen. Als er afbraak optreedt, wordt de concentratie in de waterfase verlaagd. Er ontstaat dan een concentratiegradiënt tussen de waterfase en de vaste fase, zodat verontreinigingen vervolgens desorberen van de vaste fase en in oplossing komen. Een lage desorptiesnelheid kan dus beperkend zijn voor de afbraaksnelheid van verontreinigingen in het bodempakket [Kelsey et al., 1997; Pavlostathis en Jaglal, 1991].

Het transport van gechloroerde ethenen, zoals PER en TRI, door een bodempakket wordt beïnvloed door de eigenschappen van deze verbindingen. Fotolyse, vervluchtiging, adsorptie, desorptie, chemische en biologische reacties en diffusie bepalen het gedrag in het bodempakket [Palmer en Johnson, 1987; Short, 1986]. Van deze factoren is adsorptie één van de meest bepalende voor het gedrag van PER en TRI.

Uit resultaten van onderzoeken naar adsorptie en desorptie van verontreinigingen blijkt dat de ouderdom van de verontreiniging van groot belang is voor het desorptiegedrag. Oudere verontreinigingen desorberen langzamer van bodemdeeltjes dan recentere verontreinigingen [Pavlostathis en Jaglal, 1991]. Dit effect wordt 'aging' genoemd en is een belangrijke oorzaak van de lage afbraaksnelheid van verontreinigingen in een bodempakket.

Uit experimenten met verouderd verontreinigd bodemmateriaal is gebleken dat de desorptie van organische verbindingen in twee fases plaatsvindt. In deze experimenten vindt een eerste, snelle desorptie van de verontreiniging plaats, gevolgd door een tweede fase met een lage desorptiesnelheid. De langzame desorptie wordt waarschijnlijk veroorzaakt door langzame diffusie van de verontreiniging uit de microporiën in de bodemdeeltjes [Wu en Gschwend, 1986]. Het onderscheid tussen de twee fases is duidelijker naarmate de ouderdom van de verontreiniging toeneemt [Alexander, 1995; Hatzinger en Alexander, 1995; McCall en Agin, 1985].

Ook de desorptie van TRI uit verontreinigde bodemdeeltjes laat een dergelijk patroon zien. Door Pavlostathis en Jaglal is in grondmonsters met een achttien jaar oude TRI-verontreiniging een relatief hoge initiële desorptiesnelheid aangetoond, met daaropvolgend langzamere desorptiesnelheden. Een significant deel van de TRI-verontreiniging desorbeert zeer langzaam, zodat gedurende lange tijd lage concentraties TRI in het grondwater kunnen worden aangetoond [Pavlostathis en Jaglal, 1991].

In dit deel van het laboratoriumonderzoek is de verdeling van de CKW-verontreiniging over de verschillende fases in de bodem onderzocht. Verwacht wordt dat vanuit de verontreinigde zone een lange nalevering van de verontreiniging kan optreden. Door adsorptie kan de concentratie CKW in een bodem met 5 % organische stof ongeveer twintig keer hoger zijn dan in het grondwater.

In het desorptie-experiment is gebruik gemaakt van verontreinigde grond van de locatie. Het desorptiegedrag van CKW uit deze grond is onderzocht door in de tijd de fractie gedesorbeerde

verontreiniging te bepalen. Met dit experiment kan de snel vrijkomende en de langzaam vrijkomende fractie van de verontreiniging worden bepaald. Samen met de resultaten van het verdelingsexperiment kan een eerste indruk worden verkregen van de nalevering van CKW uit de bronzone.

4.4.2 *Uitvoering van verdelingsexperimenten*

Om de verdeling van gechloreerde ethenen over de verschillende fases in de bodem te bepalen zijn batchexperimenten uitgevoerd. In deze experimenten is de verdeling van TRI en CIS over de bodemdeeltjes en de waterfase bepaald door een oplossing van TRI of CIS in water gedurende een bepaalde tijd te schudden met een hoeveelheid bodemmateriaal. De concentratie in de waterfase en in de vaste fase is daarna gemeten. Door dit voor een aantal verschillende initiële concentraties TRI en CIS in de waterfase uit te voeren, kan de verdelingscoëfficiënt worden berekend. Hiermee kan een eerste indruk worden verkregen van de nalevering van gechloreerde ethenen vanuit de bronzone. Het experiment is uitgevoerd met drie soorten bodemmateriaal, te weten zand, klei en veen. Hiervoor is grondmateriaal gebruikt uit de boorgaten van de NOB-peilbuizen. Het experiment is schematisch weergegeven in tabel 4.

De nalevering van gechloreerde ethenen uit verontreinigde grond van de locatie is onderzocht in schudexperimenten. In deze experimenten is aan een slurry van verontreinigde grond en water Tenax (een adsorptiemedium) toegevoegd, waarna het mengsel gedurende een bepaalde tijd is geschud. Hiervoor zijn 50 ml scheitrechters gebruikt. Tijdens het schudden wordt de verontreiniging die desorbeert opgenomen door de Tenax. Na een bepaalde tijd is de Tenax met behulp van de scheitrichter afgescheiden en geëxtraheerd met methanol. De hoeveelheid verontreiniging die is opgenomen door de Tenax is een maat voor de gedesorbeerde hoeveelheid verontreiniging. Ter controle wordt daarna de grond die overblijft geëxtraheerd. De hoeveelheid verontreiniging die is gedesorbeerd en die is achtergebleven in de grond is vergeleken met de concentraties volgens een standaardextractie van de verontreinigde grond. Voor de exacte beschrijving van de uitvoering van de experimenten wordt verwezen naar bijlage G.

Tabel 4. Schema van het adsorptie-experiment (oo = duplo).

oplossing	concentratie (mg/l)	grondsoort			
		zand	klei	veen	geen
TRI	0,00	oo	oo	oo	oo
	12,50	oo	oo	oo	oo
	24,99	oo	oo	oo	oo
	37,49	oo	oo	oo	oo
CIS	0,00	oo	oo	oo	oo
	21,62	oo	oo	oo	oo
	43,25	oo	oo	oo	oo
	64,87	oo	oo	oo	oo

4.4.3 *Resultaten van verdelingsexperimenten*

In het verdelingsexperiment is de verdeling van TRI en CIS over de vaste fase en de vloeistoffase onderzocht. Hiervoor zijn drie soorten bodemmateriaal (zand, klei en veen) van de locatie onderzocht. Het asgehalte (maat voor hoeveelheid organische stof) van de verschillende grondsoorten is weergegeven in tabel 5.

Tabel 5. Asgehalte van het gebruikte bodemmateriaal.

grondsoort ^a	asgehalte (%)	standaarddeviatie
zand	99,4951	0,0323
klei	98,9845	0,0533
veen	93,8706	0,0488

^a: omschrijving volgens de gegevens van de boorstaten

De controles, die tijdens dit experiment zijn gebruikt, hebben aangetoond dat verlies van TRI en CIS tijdens de monsterbehandeling kleiner is dan 10 %. In het supernatant van de controles met grond en schoon water (zonder TRI of CIS) is geen TRI of CIS aangetroffen. Met behulp van een extractie van het grondmonster met methanol na afcentrifugeren is ongeveer 87 % van de hoeveelheid TRI of CIS teruggevonden op basis van het gemeten verschil in concentraties van de vloeistoffase op $t = 0$ dagen en $t = 4$ dagen.

TRI

De verdeling van TRI over de vaste fase en de vloeistoffase is weergegeven in figuur 30 (zand), 31 (klei) en 32 (veen). In de figuren is de concentratie TRI in de vaste fase uitgezet tegen de concentratie TRI in de vloeistoffase. De waarden in de figuren zijn de gemiddelden van de in duplo uitgevoerde metingen.

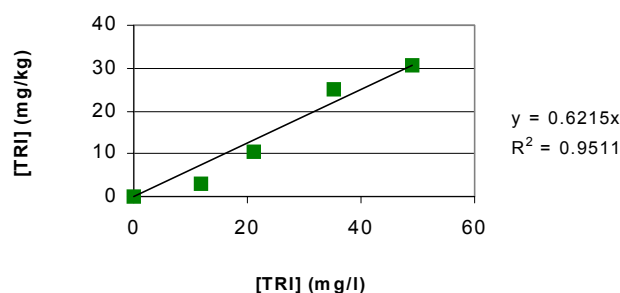


Fig. 30. Bepaling van de verdelingscoëfficiënt van TRI voor zand.

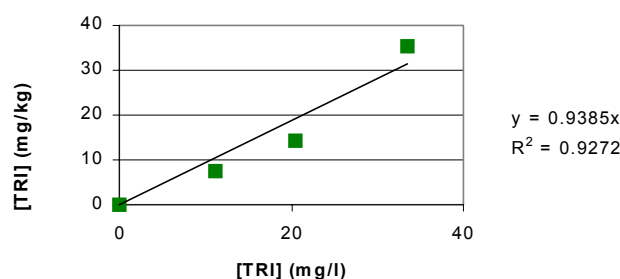


Fig. 31. Bepaling van de verdelingscoëfficiënt van TRI voor klei.

Met de gemeten waarden is met behulp van lineaire regressie de verdelingscoëfficiënt van TRI voor zand, klei en veen bepaald. Deze is voor zand gelijk aan 0,62 ml/g ($R^2 = 0,951$; $n = 5$), voor klei gelijk aan 0,94 ml/g ($R^2 = 0,927$; $n = 4$) en voor veen gelijk aan 4,1 ml/g ($R^2 = 0,980$; $n = 5$).

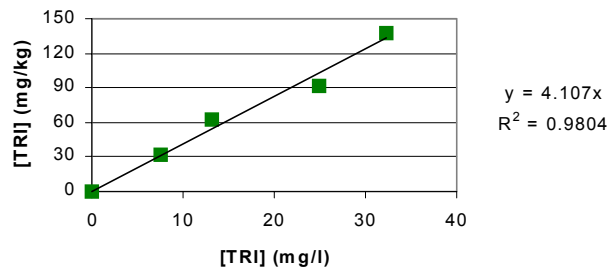


Fig. 32. Bepaling van de verdelingscoëfficiënt van TRI voor veen.

Uit de resultaten blijkt dat de adsorptie van TRI aan de vaste fase afhankelijk is van de fractie organische stof in het gebruikte bodemmateriaal. Veen heeft een relatief hoog gehalte aan organische stof en daarom is de verdelingscoëfficiënt van TRI voor veen hoger dan voor zand en klei. Als het organische stofgehalte echter laag is, zijn ook andere factoren van belang voor de adsorptie van TRI aan de vaste fase, zoals specifiek oppervlak en de minerale samenstelling van het bodemmateriaal.

CIS

De verdeling van CIS over de vaste fase en de vloeistoffase is weergegeven in figuur 33 (zand), 34 (klei) en 35 (veen). In de figuren is de concentratie CIS in de vaste fase uitgezet tegen de concentratie in de vloeistoffase. De waarden in de figuren zijn de gemiddelden van de in duplo uitgevoerde metingen.

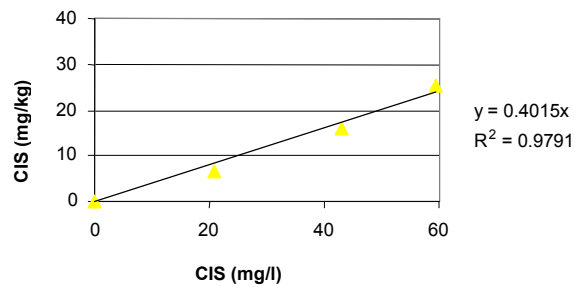


Fig. 33. Bepaling van de verdelingscoëfficiënt van CIS voor zand.

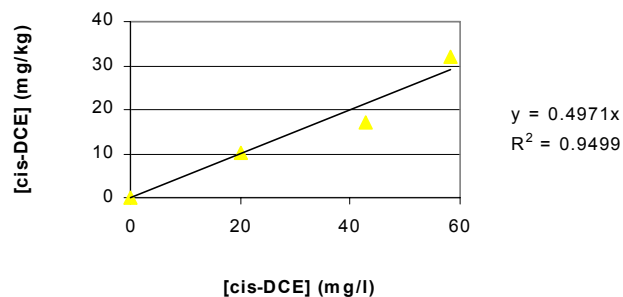


Fig. 34. Bepaling van de verdelingscoëfficiënt van CIS voor klei.

Met behulp van lineaire regressie is de verdelingscoëfficiënt van CIS voor zand, klei en veen bepaald. Deze is voor zand gelijk aan 0,40 ml/g ($R^2 = 0,979$; $n = 4$), voor klei gelijk aan 0,50 ml/g ($R^2 = 0,950$; $n = 4$) en voor veen gelijk aan 1,06 ml/g ($R^2 = 0,984$; $n = 4$).

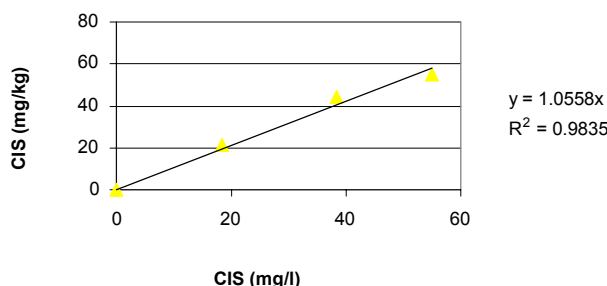


Fig. 35. Bepaling van de verdelingscoëfficiënt van CIS voor veen.

De adsorptie van CIS aan de vaste fase is, evenals de adsorptie van TRI aan de vaste fase, afhankelijk van het organische stofgehalte in het bodemmateriaal. De verdelingscoëfficiënt voor veen is hoger dan voor zand en klei. Tevens blijkt uit de berekende verdelingscoëfficiënten dat TRI over het algemeen sterker adsorbeert aan de vaste fase dan CIS. Dit kan worden verklaard door de eigenschappen van de componenten. TRI heeft een hogere $\log K_{ow}$ (dit is een maat voor de hydrofobiciteit van een verbinding) dan CIS (respectievelijk 2,88 en 1,48). Ofwel TRI is minder oplosbaar in water dan CIS.

Het verschil tussen de verdelingscoëfficiënten voor zand en klei is voor zowel TRI als CIS kleiner dan verwacht. Mogelijk wordt dit veroorzaakt doordat in dit experiment de fractie kleiner dan 125 μm is gebruikt. Het gebruikte zand is afkomstig uit NOB 2, 14,0 - 14,4 m-mv dat in de boorstaten wordt omschreven als zand, matig fijn, matig siltig. Door zeven over een 125 μm zeef kan uit dit grondmonster juist de siltige fractie zijn verkregen. Deze fractie vertoont ongeveer hetzelfde adsorptiegedrag als klei.

4.4.4 Uitvoering en resultaten van het desorptie-experiment

In dit experiment is de desorptie van gechloroerde ethenen uit verontreinigde grond, die afkomstig is van de locatie, onderzocht. Hiervoor is bodemmateriaal afkomstig van rondom peilbuis C4 gebruikt, 2,9 - 3,1 m-mv. Dit bodemmateriaal is in scheitrechters met water en Tenax geschud, waarna op gezette tijden de Tenax en het bodemmateriaal zijn geëxtraheerd met methanol. De extracten zijn geanalyseerd op CIS, TRI en PER. De desorptie van TRI en PER wordt besproken, de resultaten van de desorptie van CIS zijn niet eenduidig. Oorzaken hiervoor zijn de lage concentratie CIS in het bodemmateriaal en de eigenschappen van CIS. Door de relatief lage K_{ow} van CIS ten opzichte van TRI en PER desorbeert CIS sneller. Al na één uur is geen CIS meer aan te tonen in het grondmonster, terwijl de concentratie CIS in de Tenax sterk varieert.

Volgens de standaardextractie (met methanol) van bodemmateriaal afkomstig van rondom peilbuis C4 is de concentratie PER in het grondmonster $189,6 \pm 10 \mu\text{g/kg}$ droge stof en de concentratie TRI $817 \pm 43 \mu\text{g/kg}$ droge stof. De concentratie CIS is gelijk aan $149,0 \pm 36 \mu\text{g/kg}$ droge stof. De totale hoeveelheid PER na de analyse (som van de hoeveelheid PER in de Tenax- en de grondextracten) per tijdstip tijdens het desorptie-experiment was $163,4 \pm 6 \mu\text{g/kg}$ droge stof. De totale hoeveelheid TRI was $726,8 \pm 25 \mu\text{g/kg}$ droge stof. Van de totale hoeveelheid PER en TRI is tijdens het desorptie-experiment respectievelijk 14 en 11 % verloren gegaan (door vervluchtiging, extractie e.d.).

De desorptie van PER is in figuur 36 uitgezet als fractie gedesorbeerde verontreiniging (ten opzichte van de totale hoeveelheid in het bodemmateriaal) tegen de tijd.

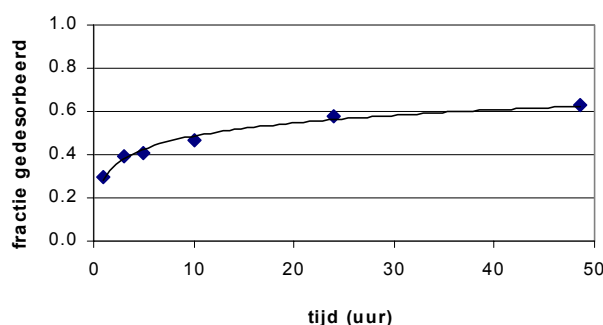


Fig. 36. Desorptie van PER uit verontreinigde grond.

Uit figuur 36 blijkt dat een deel van de PER aanwezig in het grondmonster in de eerste uren relatief snel desorbeert. Na verloop van tijd wordt de desorptiesnelheid steeds lager; de curve vertoont een (schijnbaar) maximum. Na 48,5 uur is ongeveer 60 % van de PER-verontreiniging uit het bodemmateriaal gedesorbeerd. Een significant deel van de PER-verontreiniging (40 %) desorbeert veel langzamer en kan mogelijk voor nalevering zorgen aan het grondwater.

De desorptie van TRI vertoont een vergelijkbaar verloop (zie fig. 37). Een deel desorbeert relatief snel, terwijl ook deze curve naar een (schijnbaar) maximum loopt. Door de lagere log K_{ow} (hydrofobiciteit) van TRI ten opzichte van PER is het deel dat binnen 48,5 uur desorbeert groter; ongeveer 80 % ten opzichte van 60 % voor PER. De resterende 20 % van de hoeveelheid TRI in de bodem desorbeert veel langzamer en zorgt dus mogelijk voor nalevering aan het grondwater.

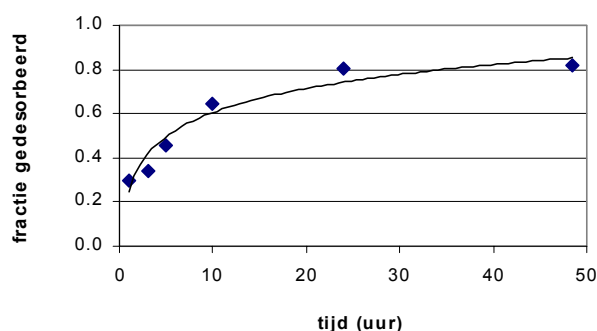


Fig. 37. Desorptie van TRI uit verontreinigde grond.

Omdat CIS na 3 uur niet meer in de extracten van de grondmonsters is aan te tonen, treedt er waarschijnlijk geen nalevering van CIS op aan het grondwater.

4.4.5 Discussie over de faseverdeling en de nalevering

De verdeling van TRI en CIS over bodemmateriaal en water is afhankelijk van het organische stofgehalte van het gebruikte bodemmateriaal. Meer organische stof leidt tot hogere concentraties TRI of CIS in de grond. Voor TRI zijn verdelingscoëfficiënten bepaald voor zand (0,62 ml/g), klei (0,94 ml/g) en veen (4,1 ml/g). De bepaalde verdelingscoëfficiënten zijn vergelijkbaar met de verdelingscoëfficiënten zoals die gevonden zijn in andere onderzoeken. In deze onderzoeken variëren de gevonden verdelingscoëfficiënten voor TRI van 0,10 ml/g voor bodemmateriaal met 96 % zand en 0,025 % organische stof [Lee et al., 1988] tot 7,95 ml/g voor bodemmateriaal (sur-

face soil) met 7,51 % organische stof [Garbarini en Lion, 1986] en 11,7 ml/g voor bodemmateriaal (klei met silt) met 0,13 % organische stof [Pavlostathis en Jaglal, 1991].

De voor CIS bepaalde waarden zijn 0,4 ml/g voor zand, 0,5 ml/g voor klei en 1,06 ml/g voor veen. Voor CIS zijn in de literatuur geen verdelingscoëfficiënten gevonden. De verdelingscoëfficiënten zijn voor TRI hoger dan voor CIS, omdat TRI een hogere $\log K_{ow}$ (maat voor de hydrofobiciteit) heeft dan CIS. TRI adsorbeert daarom beter aan bodemmateriaal (organische stof) dan CIS.

De in deze experimenten bepaalde verdelingscoëfficiënten zijn waarschijnlijk lager dan de verdelingscoëfficiënten zoals die op de verontreinigde locatie voorkomen. Vanwege tijdsbesparing is gekozen voor een tijdsperiode van 4 dagen om evenwicht in te laten stellen tussen de vaste fase en de vloeistoffase. In werkelijkheid heeft de adsorptie van TRI en CIS jaren geduurd, waardoor de verdelingscoëfficiënten in een verontreinigde locatie hoger zullen zijn. Dit wordt bevestigd door onderzoek door Pavlostathis en Jaglal, die voor een verontreinigde locatie een adsorptieverdelingscoëfficiënt voor TRI van 11,7 ml/g hebben gevonden. De desorptieverdelingscoëfficiënt, die is bepaald met verontreinigde grond, heeft voor deze locatie 19,7 ml/g bedragen [Pavlostathis en Jaglal, 1991]. Het waargenomen verschil wijst erop dat in het adsorptie-experiment nog geen evenwicht bereikt was. In onderzoek van Estes et al. is aangetoond dat adsorptie van TRI aan montmorilloniet (een bepaalde kleisoort) na een snelle adsorptie binnen een paar dagen nog maanden doorging zonder evenwicht te bereiken [Estes et al., 1988].

Van de in het bodemmateriaal rond peilbuis C4 aanwezige hoeveelheid PER desorbeert ongeveer 60 % binnen 50 uur. De desorptiecurve loopt naar een (schijnbaar) maximum, waarbij de desorptie van de resterende 40 % van de totale hoeveelheid PER veel langzamer zal verlopen. Voor TRI wordt een vergelijkbaar verloop gevonden. Ongeveer 80 % van de totale hoeveelheid TRI desorbeert binnen 50 uur en de resterende 20 % zal veel langzamer desorberen, omdat de desorptiesnelheid in de tijd sterk afneemt. Ook in het onderzoek van Pavlostathis is een restfractie gevonden van ongeveer 25 % na een desorptietijd van 7 dagen. Dit experiment is uitgevoerd in batches, waarin de vloeistoffase iedere 24 uur is vervangen door schoon water [Pavlostathis en Jaglal, 1991].

Het verschil in de fractie van de hoeveelheid PER en TRI (respectievelijk 60 en 80 %), die binnen 50 uur desorbeert, kan worden verklaard door de hogere $\log K_{ow}$ van PER ten opzichte van TRI. Hieruit volgt dat PER meer en sterker geneigd is te adsorberen aan het bodemmateriaal.

Ook de desorptiesnelheid van PER en TRI, zoals deze is bepaald in het desorptie-experiment, is hoger dan op locatie zal plaatsvinden, door intensieve menging van het grondmonster en een lage concentratie in de waterfase door toevoeging van Tenax. Uit de experimenten blijkt wel dat TRI en, in mindere mate, CIS een voorkeur hebben voor adsorptie aan de vaste fase. Ook blijkt uit het desorptie-experiment dat een significant deel van de hoeveelheid PER en TRI niet snel zal desorberen. Het is daarom te verwachten dat er een nalevering van verontreinigende stoffen optreedt vanuit de vaste fase naar het grondwater.

WATERSTOFMETINGEN EN REDOXCONDITIES

5.1 Redoxpotentiaal en macrochemie

De meest gebruikte methode voor het identificeren van redoxcondities in het veld is de redoxpotentiaalmeting (Eh). Helaas is deze methode in veel gevallen onbetrouwbaar [Appelo en Postma, 1993; Berner, 1981; Doyle, 1986; Lindberg en Runnells, 1984; Stumm en Morgan, 1996]. Meerdere oorzaken kunnen hieraan ten grondslag liggen. Redoxkoppels in natuurlijke systemen zijn niet in evenwicht, elektroden reageren niet op bepaalde redoxkoppels en de vorming van oxiden op de elektrode kan de meting beïnvloeden. Het wisselende resultaat van deze methode wordt duidelijk als de resultaten van verschillende studies worden vergeleken [Lovley en Goodwin, 1988]. De opgestelde ranges van redoxpotentialen, die corresponderen met de verschillende redoxreacties, variëren sterk per studie.

Naast de redoxpotentiaal wordt vaak de macrochemie gebruikt voor het identificeren van de redoxcondities. Onder macrochemie wordt verstaan de aanwezigheid van en veranderingen in de concentraties van redoxspecies. Redoxspecies zijn componenten die deelnemen in redoxreacties. Het gaat daarbij om zowel elektronenacceptoren (O_2 , NO_3 , $Mn(IV)$, $Fe(III)$, SO_4 en HCO_3) als om de eindproducten die ontstaan bij de omzetting van deze elektronenacceptoren (NO_2 , N_2 , NH_4 , $Mn(II)$, $Fe(II)$, HS , H_2S en CH_4). In feite kan iedere elektronenacceptor en ieder eindproduct dat voorkomt in redoxvergelijkingen worden gebruikt. De geschiktheid van deze redoxspecies als indicator zijn echter sterk wisselend. Sommige redoxspecies voldoen onder bepaalde omstandigheden beter dan anderen, maar in feite heeft iedere specie zijn specifieke problemen waarmee rekening moet worden gehouden bij de interpretatie. Zo kunnen componenten van elders worden getransporteerd, worden geproduceerd door andere processen (bijvoorbeeld methaan), verdwijnen door de vorming van neerslagen (bijvoorbeeld tweewaardig ijzer en sulfide) en species kunnen analytische problemen geven (bijvoorbeeld zuurstof en ijzer- en mangaan(hydr)oxiden). Door deze complicaties geven de gemeten concentraties van species geen direct en soms ook een onvolledig beeld van de redoxprocessen die optreden.

5.2 Waterstof als indicator voor redoxcondities

Bij het afbraakproces van natuurlijk organisch materiaal in de bodem wordt waterstof door fermentatieve micro-organismen geproduceerd. Het is een kortlevend tussenproduct, dat op het moment van ontstaan wordt gebruikt als elektronendonor in redox- en dechloreringsreacties [Gottschalk, 1986; Iannotti et al., 1973]. In tabel 5 is te zien dat in verschillende redox- en dechloreringsreacties waterstof elektronen levert aan de elektronenacceptor, die vervolgens wordt gereduceerd tot het eindproduct.

Omdat waterstof een product is bij de afbraak van natuurlijk organisch materiaal, zal waterstof in een bepaalde concentratie aanwezig zijn. Er zijn twee verschillende benaderingen waarmee uit de gemeten waterstofconcentratie een redoxtoestand kan worden afgeleid: de empirische methode en de partiële evenwichtsbenadering. Nadere theoretische beschouwingen over achterliggende mechanismen worden beschreven in het CUR/NOBIS-rapport 96.024 [Ter Meer et al., 1999]. Een compleet overzicht van de werkzaamheden en het meetprogramma in relatie tot de binnen dit project uitgevoerde waterstofmetingen is weergegeven in bijlage C.

Tabel 5. Natuurlijke redoxreacties en dechloreringsreacties waarbij waterstof als elektronen-donor wordt gebruikt.

reactie		
$2\text{FeOOH} + \text{H}_2 + 4\text{H}^+$	=	$2\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 + \text{H}^+$	=	$\text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+$	=	$\text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{PER} + \text{H}_2$	=	$\text{TRI} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$
$\text{TRI} + \text{H}_2$	=	$\text{CIS} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$
$\text{CIS} + \text{H}_2$	=	$\text{VC} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$
$\text{VC} + \text{H}_2$	=	etheen + $\text{Cl}^- + \text{H}^+$
etheen + H_2	=	ethaan

5.2.1 Redoxcondities volgens empirische waterstofranges

Door middel van experimenten met natuurlijke sedimentmaterialen onder verschillende redoxcondities zijn de empirische ranges van waterstofconcentraties gecorreleerd aan het optreden van de individuele redoxreacties. De resultaten van deze studies zijn samengevat in figuur 38. Hierin is te zien dat de waterstofconcentratie varieert tussen 0,1 en 1,0 nanoMolair (nM) (1 Molair = 2 g/l H_2) voor ijzerreducerende omstandigheden, tussen 1,0 en 5,0 nM voor sulfaatreducerende omstandigheden en concentraties boven 5,0 nM komen voor onder methanogene omstandigheden. Door waterstof te meten is het op deze manier mogelijk om redoxcondities te karakteriseren.

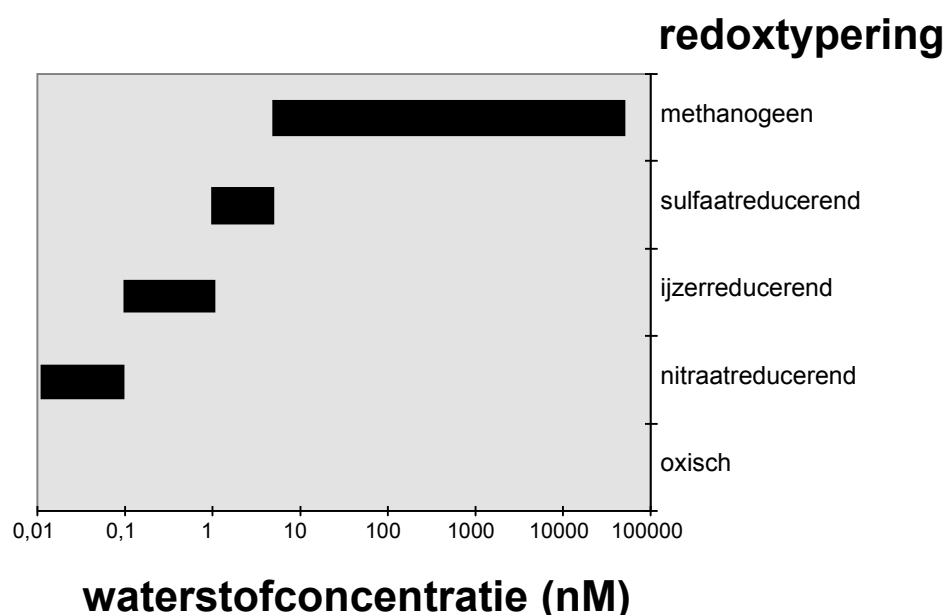


Fig. 38. De steady-state waterstofconcentratie per redoxproces. De figuur is samengesteld uit de resultaten die verkregen zijn uit verschillende experimenten, uitgevoerd bij 25 °C.

Deze empirisch tot stand gekomen ranges zijn echter gebaseerd op experimenten die zijn uitgevoerd bij een standaardtemperatuur van 25 °C. Bij nader onderzoek is gebleken dat de steady-state waterstofconcentratie sterk temperatuurafhankelijk is [Hoehler et al., 1994; Hoehler et al., 1998; Jakobsen et al., 1998; Schulz en Conrad, 1996; Westerman, 1994]. Op locaties waar de temperatuur afwijkt van de standaardtemperatuur zal daarom de redoxconditie niet kunnen worden bepaald aan de hand van de waterstofranges van figuur 38 en is gebruik van gecorrigeerde waarden noodzakelijk. Deze correcties worden ook in deze studie doorgevoerd.

5.2.2 Partiële evenwichtsbenadering

In de praktijk is gebleken dat op locaties niet altijd een duidelijke redoxzonering aanwezig is en dat vaak meerdere redoxreacties tegelijkertijd kunnen plaatsvinden. De empirische methode kan per meetplek slechts één redoxproces identificeren, terwijl er in werkelijkheid wellicht meerdere tegelijkertijd plaatsvinden. De partiële evenwichtsbenadering is wel in staat om uitsluitel te geven over het optreden van meerdere redox- en dechloreringsreacties op een waarnemingspunt. De theoretische basis en randvoorwaarden, waaronder deze benadering kan worden toegepast, is in detail beschreven in het CUR/NOBIS-rapport 96.024 [Ter Meer et al., 1999].

De partiële evenwichtsbenadering is gebaseerd op thermodynamische berekeningen waarin waterstofconcentraties gerelateerd zijn aan concentraties van redoxcomponenten en dechloreringsproducten. De energie die micro-organismen winnen in redoxreacties (of dechloreringsreacties) kan thermodynamisch worden berekend als Gibbs-(vrije)energie. Gibbs-(vrije)energie is de energie die vrijkomt bij een chemische reactie bij een constante druk en een constante temperatuur. Op basis van de berekende Gibbs-energie kunnen individuele reacties worden beschouwd als energetisch gunstig of ongunstig en kan worden bepaald of ze wel of niet zullen plaatsvinden. Uitleg over de berekening van de Gibbs-energie is te vinden in bijlage H.

Op basis van de berekende Gibbs-energie kunnen redox- en dechloreringsreacties worden ingedeeld als energetisch gunstig in geval de berekende Gibbs-energie lager is dan de kritische Gibbs-energie, of als energetisch ongunstig in geval deze boven de kritische Gibbs-energie ligt. Deze kritische Gibbs-energie is gerelateerd aan de minimale energie die nodig is voor de micro-organismen om de reactie te kunnen katalyseren [Schulz en Conrad, 1996]. Over de waarde van de kritische Gibbs-energie is onduidelijkheid. De meeste studies refereren naar een waarde die ligt tussen -15 en -5 kJ/mol H₂ [Hoehler et al., 1994; Jakobsen et al., 1998; Schulz en Conrad, 1996; Yang en McCarty, 1998]. In dit project wordt een waarde van -5 kJ/mol aangehouden.

5.3 Waterstofmetingen in het veld

In het najaar van 1998 zijn op de DAF-locatie waterstofmetingen uitgevoerd. In tabel 6 zijn de gemeten waterstofconcentraties opgenomen.

In figuur 39 is de waterstofconcentratie weergegeven per bodemlaag. De DAF-locatie is tevens één van de locaties die wordt beschouwd in het al eerder genoemde waterstofonderzoek [Ter Meer et al., 1999]. In het waterstofproject wordt onderzoek verricht naar de meetprocedure, de betrouwbaarheid, de te gebruiken materialen en naar de waarde en betekenis van waterstofconcentraties. Behalve een concrete bepaling van de waterstofconcentratie zijn in dit verband op de DAF-locatie uiteenlopende proeven uitgevoerd. In bijlage I is een samenvatting opgenomen van deze werkzaamheden. Deze werkzaamheden hebben onder meer geleid tot een verfijning van de 'Instructie voor waterstofmetingen in het veld', zoals deze ook is gebruikt voor de waterstofmetingen op de DAF-locatie (zie bijlage J).

5.4 Redoxkarakterisering op de DAF-locatie

Op de DAF-locatie is sprake van een verontreiniging met chloorkoolwaterstoffen. Om een beeld te krijgen van de biologische afbreekbaarheid van deze stoffen is het van belang te bepalen welke redoxcondities heersen. Als eerste is op basis van de redoxpotentiaal en de macrochemie geprobeerd de redoxcondities te bepalen. Vervolgens is de redoxtoestand op basis van de gemeten waterstofconcentraties op twee manieren bepaald, namelijk door middel van de empirische methode en door middel van de partiële evenwichtsbenadering. De redoxcondities zijn bepaald voor de al eerder genoemde bodemlagen op respectievelijk 6 - 8 m-mv, 15 - 18 m-mv en 29 - 30 m-mv.

Tabel 6. Waterstofconcentraties, bemonsteringsdiepte en datum.

peilbuis	nummer	diepte (m)	bemonsteringsdatum 1998	[H ₂] (nM)
ondiep:				
C4	2	6,2 - 7,2	30 sept.	0,23
C32	1	6,0 - 7,0	30 sept.	0,18
C33	1	6,0 - 7,0	30 sept.	0,20
C40	1	5,8 - 6,8	01 okt.	4,77
C40	2	9,0 - 10,0	01 okt.	1,09
C47	2	7,0 - 8,0	24 sept.	0,30
B12	1	6,4 - 7,4	30 sept.	0,40
NOB 1	1	6,0 - 7,0	24 sept.	0,80
NOB 2	1	6,0 - 7,0	23 sept.	3,07
NOB 3	1	6,0 - 7,0	29 sept.	0,30
NOB 5	1	6,0 - 7,0	01 okt.	0,46
middeldiep:				
C4	3	14,2 - 15,2	30 sept.	0,63
C27	2	15,0 - 16,0	30 sept.	0,13
C32	2	14,0 - 15,0	30 sept.	0,25
C33	2	14,0 - 15,0	30 sept.	0,10
C39	2	15,0 - 16,0	29 sept.	0,23
C41	1	14,0 - 15,0	29 sept.	0,11
C45	3	14,0 - 15,0	01 okt.	0,46
C46	2	13,0 - 14,0	01 okt.	0,29
C47	3	16,0 - 17,0	24 sept.	0,50
C48	3	14,0 - 15,0	23 sept.	0,44
C51	3	14,0 - 15,0	22 sept.	1,01
B12	2	14,0 - 15,0	30 sept.	0,13
NOB 1	2	14,0 - 15,0	24 sept.	0,37
NOB 2	2	14,0 - 15,0	23 sept.	4,92
NOB 3	2	14,0 - 15,0	29 sept.	0,29
NOB 4	2	14,0 - 15,0	22 sept.	0,53
diep:				
C27	3	28,0 - 30,0	30 sept.	0,27
C41	2	29,0 - 30,0	29 sept.	0,25
C47	4	29,0 - 30,0	24 sept.	0,54
C48	4	29,0 - 30,0	24 sept.	1,20
C61		44,0 - 45,0	23 sept.	1,30
C61		63,5 - 64,5	23 sept.	0,58
NOB 1	3	29,0 - 30,0	24 sept.	0,40
NOB 2	3	29,0 - 30,0	23 sept.	1,15
NOB 3	3	29,0 - 30,0	29 sept.	2,49
NOB 4	3	29,0 - 30,0	22 sept.	0,66

5.4.1 Redoxkarakterisering op basis van de redoxpotential

Op basis van metingen van de redoxpotential is een indeling van redoxcondities niet zonder meer betrouwbaar. Wel is het mogelijk de redoxpotentialen als indicatieve meetwaarden te gebruiken en onderling te vergelijken, zonder een uitspraak te doen over de precieze redoxconditie die heerst. Op basis van trends in de redoxpotential kunnen condities als meer of minder reducerend worden beschouwd.

In figuur 40 is een patroon van redoxpotentialen weergegeven per bodemlaag op de DAF-locatie. Duidelijk is te zien dat de redoxpotential hoger is in de bovenste laag en lager in de onderste twee lagen. Dit zou erop duiden dat er sterker gereduceerde omstandigheden heersen op grotere diepte. Verder is te zien dat sterker gereduceerde gebieden, die aanwezig zijn in het midden van het kaartbeeld op iedere dieptelaag, globaal overeenkomen met de ligging van de verontreinigingscontouren.

Fig. 39. Waterstofconcentratie per bodemlaag.

Fig. 40. Redoxpotentiaal per bodemlaag.

5.4.2 Redoxkarakterisering op basis van de macrochemie

Op basis van de aanwezigheid van zuurstof kan worden bepaald of anaërobe redoxcondities aanwezig zijn. De aanwezigheid van nitraat is bepalend of nitraatreductie kan optreden. Op de DAF-locatie zijn zowel zuurstof als nitraat niet aangetroffen in het grondwater. De redoxcondities zijn dan ook gereduceerd: ijzer(III)-reducerende, sulfaatreducerende en methanogene omstandigheden lijken daarom een grote rol te spelen. Mangaan(IV)-reducerende omstandigheden worden buiten beschouwing gelaten, omdat in Nederlandse watervoerende pakketten mangaan-(hydr)oxiden van minder belang zijn (bron: databank NITG).

Voor het aantonen van ijzer(III)-reducerende reacties kan worden gekeken naar het verdwijnen van driewaardig ijzer of het ontstaan van ijzer(II) als eindproduct. Driewaardig ijzer bevindt zich in mineralen en is niet meegenomen in de analyse. Het ijzer(II) bevindt zich in opgeloste vorm in het grondwater en is wel geanalyseerd. Verhoogde concentraties ijzer(II) kunnen erop duiden dat ijzerreductie heeft plaatsgevonden, maar transport van ijzer(II) van en naar elders is ook mogelijk. De afwezigheid van ijzer kan een indicatie zijn dat ijzerreductie niet is opgetreden. Het is in dit geval echter ook mogelijk dat ijzerreductie wel plaatsvindt, maar dat het gevormde ijzer(II) direct neerslaat als ijzercarbonaat of als ijzersulfide. Dit kan de reden zijn dat op de DAF-locatie een aantal monsters waren die geen ijzer(II) bevatten. Als criterium voor een karakterisering als ijzerreducerend zal daarom niet de aanwezigheid van ijzer maar de afwezigheid van zuurstof en nitraat worden genomen (zie tabel 7).

Tabel 7. Overzicht van de criteria op basis waarvan de redoxcondities macrochemisch worden gekarakteriseerd.

redoxkarakterisering	criteria		
ijzerreducerend	O ₂ + NO ₃ afwezig	SO ₄ ²⁻ > 20 mg/l	
ijzer/sulfaatreducerend	O ₂ + NO ₃ afwezig	10 < SO ₄ ²⁻ < 20 mg/l	
sulfaatreducerend	O ₂ + NO ₃ afwezig	SO ₄ ²⁻ < 10 mg/l	
methanogeen	O ₂ + NO ₃ afwezig	SO ₄ ²⁻ < 10 mg/l	CH ₄ > 5 mg/l

Sulfaatreductie kan worden aangetoond door het verdwijnen van sulfaat en/of door het ontstaan van sulfiden. In dit project is alleen de sulfaatconcentratie als parameter gebruikt. Sulfide slaat samen met ijzer(II) neer tot ijzersulfide, waardoor sulfideconcentraties in grondwater onbetrouwbaar zijn als redoxparameter.

Verlaagde concentraties sulfaat kunnen erop duiden dat sulfaatreductie plaatsvindt, maar ook sulfaatconcentraties zijn niet altijd betrouwbaar als redoxparameter, omdat het van elders kan worden aangevoerd. Verder is het moeilijk om de grens te bepalen waaronder de gemeten sulfaatconcentratie als verlaagd kan worden beschouwd. Hier wordt een (arbitraire) grens getrokken bij 10 mg/l sulfaat, omdat rond deze waarde de verdeling kan worden gemaakt in een groep met lage waarden en in een groep met hoge waarden. Onder deze grens en in afwezigheid van zuurstof en nitraat wordt aangenomen dat de redoxomstandigheden sulfaatreducerend zijn. Sulfaatconcentraties tussen 10 mg/l en 20 mg/l kunnen mogelijkwijs duiden op sulfaatreductie, maar kunnen ook ijzerreducerend zijn. Bij concentraties boven 20 mg/l is sprake van ijzerreductie, mits geen nitraat en zuurstof aanwezig zijn.

Bij methanogenese wordt bicarbonaat omgezet naar methaan. Vooral methaan kan een goede indicator zijn voor het optreden van methanogenese. Het probleem is echter dat het methaan ook van elders kan zijn getransporteerd of dat het een andere herkomst heeft dan methanogenese (zoals dechlorering van chloormethanen). Ook voor methaan is het moeilijk om te bepalen bij welke concentratie het als verhoogd kan worden beschouwd.

Fig. 41. Redoxcondities op basis van de macrochemie.

Voor deze locatie wordt de grens bij 5 mg/l gelegd. Onder deze waarde wordt aangenomen dat er geen sprake is van methanogenese. Daarboven is wel sprake van methanogenese mits sulfaat lager is dan 10 mg/l en zuurstof en nitraat afwezig zijn. Sulfaatreductie treedt op in een eerder stadium dan methanogenese, waardoor onder methanogene omstandigheden sulfaat reeds is gereduceerd.

In figuur 41 is per laag te zien hoe op basis van de macrochemie de redoxcondities zijn ingedeeld. In de bovenste laag zijn op de meeste plaatsen de redoxcondities als ijzerreducerend gekarakteriseerd. Op twee andere plaatsen zijn de redoxcondities bepaald als ijzer/sulfaatreducerend. Deze punten zijn te vinden aan de oostkant van het terrein. Dit patroon is ook gedeeltelijk terug te vinden in laag 2. Het sterker gereduceerde gebied heeft zich hier echter verplaatst in noordelijke en westelijke richting. Laag 3 laat een meer heterogeen beeld zien. Sulfaatreductie en ijzerreductie worden afwisselend op kleine schaal aangetoond.

5.4.3 Redoxkarakterisering op basis van de empirische waterstofranges

Bij lagere temperaturen, zoals op de DAF-locatie, verschuiven de ranges van de waterstofconcentraties die corresponderen met de redoxreacties naar lagere waarden dan die gegeven in figuur 38. Zonder rekening te houden met dit temperatuureffect is de kans groot dat de redoxcondities verkeerd worden gekarakteriseerd. Aan de hand van de resultaten die verkregen zijn uit verschillende experimenten konden de bij de heersende temperatuur geschikte ranges worden opgesteld. Deze zijn weergegeven in tabel 8.

Tabel 8. Waterstofranges op basis waarvan redoxcondities worden gekarakteriseerd bij 15 °C. De ranges zijn bepaald aan de hand van resultaten van experimenten en/of berekeningen.

redoxconditie	waterstofrange (nM)	criteria (bij 15 °C)
ijzerreducerend	$[H_2] = 0,3$	$[H_2] = 0,2$ nM (berekend) [Jakobsen et al., 1998]
sulfaatreducerend	$0,3 < [H_2] < 1,5$	$[H_2] = 0,6$ nM (experimenten + berekeningen) [Hoehler et al., 1998] $[H_2] = 0,4$ nM (berekend) [Jakobsen et al., 1998]
methanogeen	$[H_2] = 1,5$	$[H_2] = 2$ nM (experimenten + berekeningen) [Hoehler et al., 1998] $[H_2] = 2,55$ nM (experimenten) [Westerman, 1994] $[H_2] = 10,5$ nM (berekend) [Jakobsen et al., 1998]

Op de DAF-locatie is waterstof op verschillende plaatsen gemeten. Per dieptelaag is de redoxconditie bepaald aan de hand van de gemeten waterstofconcentraties (zie fig. 42).

Volgens deze methode komen op de DAF-locatie op alle diepten ijzerreducerende, sulfaatreducerende en methanogene omstandigheden naast elkaar voor. Daarbij valt op dat op vrij kleine schaal relatief veel variatie is te vinden, zonder dat er een geleidelijke overgang plaatsvindt.

In laag 1 zijn twee plekken als methanogeen gekarakteriseerd, vier als sulfaatreducerend en drie als ijzerreducerend. De ligging van deze plekken lijkt willekeurig, maar in laag 2 lijkt dit patroon zich gedeeltelijk te herhalen. Op deze diepte komt duidelijker naar voren dat er sprake is van een sulfaatreducerende zone richting het zuiden van de locatie. Ten noorden van deze zone is er een ijzerreducerende zone en een zone waar de redoxcondities sterker variëren. In de derde laag lijkt het sterker gereduceerde gebied zich in noordwestelijke richting te hebben uitgebreid.

Fig. 42. Redoxcondities op basis van de empirische waterstofranges.

5.4.4 Redoxkarakterisering met behulp van de partiële evenwichtsbenadering

Met de partiële evenwichtsbenadering is het mogelijk om per monsterpunt voor verschillende redoxreacties de Gibbs-energie te berekenen en te bepalen welke reacties kunnen plaatsvinden. Het grondwater op de DAF-locatie is uitgebreid geanalyseerd op redoxparameters. Daardoor zijn er genoeg gegevens om de partiële evenwichtsbenadering toe te passen. Uit de afwezigheid van zuurstof en nitraat in het grondwater is gebleken dat de redoxcondities op de DAF-locatie in sterke mate anaëroob zijn. Bij de uitvoering van de partiële evenwichtsbenadering worden daarom alleen ijzerreductie, sulfaatreductie en methanogenese meegenomen (mangaanreductie wordt niet in de berekening opgenomen, omdat mangaanreductie in Nederlandse watervoerende pakketten onbelangrijk wordt geacht, zie 5.4.2).

Het identificeren van redoxprocessen vindt plaats aan de hand van de berekende Gibbs-energie voor de individuele redoxreacties. Als criterium wordt de kritische Gibbs-energie genomen (zie 5.2.2). Er is voor alle tot nu bestudeerde locaties, dus ook de DAF-locatie, een waarde van -5 kJ/mol H_2 als criterium gekozen, omdat bij deze waarde op ieder monsterpunt de redoxprocessen geïdentificeerd konden worden met de partiële evenwichtsbenadering. Voor iedere reactie gold dat een Gibbs-energie beneden deze waarde gezien kon worden als thermodynamisch gunstig en kan plaatsvinden. Een Gibbs-energie boven deze grens is thermodynamisch ongunstig, waardoor de reactie niet kan plaatsvinden.

De toepassing van de partiële evenwichtsbenadering heeft geleid tot een redoxkarakterisering zoals die te zien is in figuur 43. Per dieptelaag is aangegeven welke redoxreacties kunnen plaatsvinden. Uit figuur 43 blijkt dat er op sommige plaatsen meerdere redoxreacties tegelijkertijd kunnen optreden.

Op de diepte van laag 1 lijkt er in het midden van de locatie een zone te zijn waarin de redoxcondities ten opzichte van de omgeving sterker gereduceerd zijn. In deze zone kunnen methanogenese en sulfaatreductie naast ijzerreductie plaatsvinden. Buiten dit gebied lijken ijzerreducerende omstandigheden te heersen. In laag 2 is gedeeltelijk hetzelfde patroon terug te vinden. Twee plekken, corresponderend met de plekken in laag 1 waar methanogenese mogelijk is, zijn sterker gereduceerd dan de omgeving. Op het westelijk gelegen punt zijn methanogene omstandigheden mogelijk naast sulfaatreducerende en ijzerreducerende omstandigheden. Op het oostelijke punt is alleen sulfaatreductie mogelijk. Ten zuiden van deze punten heersen redoxcondities, waarbij een combinatie van ijzer- en sulfaatreducerende omstandigheden waarschijnlijk is. Ten noorden zijn alleen ijzerreducerende omstandigheden mogelijk. Op grotere diepte (laag 3) lijkt het gereduceerde gebied zich te hebben uitgebreid in de noordwestelijke richting van het grondwater. Sulfaatreductie is op deze diepte de enige redoxreactie die mogelijk is. Gezien het geringe aantal meetpunten op deze diepte ontbreekt informatie over de redoxcondities in oostelijke en zuidelijke delen van het terrein.

5.4.5 Onderling vergelijken van de verschillende methoden

De betrouwbaarheid van de indeling op basis van de macrochemie is beperkt. De redoxcondities, zoals die op deze wijze zijn bepaald, vertonen geen overeenkomst met het patroon wat te verwachten zou zijn op basis van de ligging van de verontreiniging. In de bron van de verontreiniging is te verwachten dat de redoxcondities sterker gereduceerd zijn dan de omgeving, omdat op deze plaats ook andere verontreinigingen worden aangetroffen die als elektronendonor fungeren. Dit beeld wordt niet door de macrochemie bevestigd. Verder komt de redoxkarakterisering op sommige punten niet overeen met wat is waargenomen in het veld. Op punten waar de redoxcondities als ijzerreducerend waren gekarakteriseerd, was wel een sterke sulfidelucht waargenomen die indicatief is voor sulfaatreductie. Ook was er geen overeenstemming tussen de macrochemie en de redoxpotentiaal.

Fig. 43. Redoxcondities op basis van de partiële evenwichtsbenadering.

De aanpak waarbij empirische opgestelde waterstofranges worden gebruikt om de redoxconditie te bepalen, levert een consistentere beeld dan de interpretatie op basis van de macrochemie en de redoxpotentiaal. Ten eerste volgt het afgeleide redoxpatroon de contouren van de verontreiniging. Ten tweede komen de spots, die gekarakteriseerd zijn als sulfaatreducerend, ook overeen met de punten waar een sulfidegeur is waargenomen in het veld.

De redoxkarakterisering met behulp van de partiële evenwichtsbenadering lijkt voor deze locatie het meest volledige en consistente beeld op te leveren.

De resultaten van de partiële evenwichtsbenadering komen overeen met veldwaarnemingen, waarbij sulfide is geroken op plaatsen die als sulfaatreducerend gekarakteriseerd waren. Tevens stemmen de redoxcondities redelijk overeen met de positie en verplaatsing van de verontreiniging. De partiële evenwichtsbenadering is bovendien specifiek: op verschillende waarnemingspunten kon worden aangetoond dat meerdere redoxreacties gelijktijdig kunnen plaatsvinden. Behalve de grotere specificiteit komt de redoxkarakterisering, die op deze manier is gemaakt, goed overeen met de resultaten van de methode die gebruik maakt van empirische waterstofranges. Op plaatsen waar volgens de partiële evenwichtsbenadering meerdere redoxreacties mogelijk waren, was één van deze reacties de heersende redoxreactie volgens de methode waarbij waterstof empirisch werd gebruikt. In de gevallen waarbij er volgens de partiële evenwichtsbenadering slechts één redoxreactie mogelijk was, was dat voor de meeste punten ook de redoxreactie die werd geïdentificeerd door middel van de empirische methode.

Er is geen goede overeenstemming tussen de karakterisering zoals die is bepaald met enerzijds de partiële evenwichtsbenadering en de empirische waterstofranges en anderzijds de macrochemie en de redoxpotentiaal. De methoden, waarbij waterstof wordt gebruikt, lijken het meest consistente beeld te geven van de heersende redoxconditie op de DAF-locatie.

HOOFDSTUK 6

NATUURLIJKE AFBRAAK

6.1 Stroombaan en dechloreringsgraad

Stroombaan

De dechlorering van PER en TRI verloopt in achtereenvolgende stappen. De sequentiële dechlorering moet daarom worden beschouwd langs een stroombaan. Zoals al is aangegeven in hoofdstuk 2 beweegt de stroombaan zich vanaf het brongebied bij de peilbuizen C4, C33 en C40 in een kurkentrekkerbeweging naar beneden.

In figuur 44 is de dwarsdoorsnede van de bodem over de stroombaan opgenomen (voor de ligging van de stroombaan zie fig. 10) met daarin taartdiagrammen met de onderlinge verdeling van het oorspronkelijke product TRI en de daaruit gevormde afbraakproducten of intermediären. Het daarmee gecreëerde beeld van de stroombaan is vervolgens vereenvoudigd weergegeven in figuur 45. Door de schematisatie wordt de vertekening door heterogeniteit en puntmetingen verminderd.

In het geschematiseerde beeld van de stroombaan is inzichtelijk gemaakt dat:

- er sprake is van een brongebied met TRI en een relatief snelle omzetting naar CIS, waarbij vervolgens gedeeltelijk sprake is van volledige dechlorering tot het eindproduct etheen;
- er sprake is van andere bronnen van verontreiniging;
- de bodemopbouw een belangrijke rol speelt bij de verspreiding en afbraak.

Daarnaast levert een beschouwing van concentraties in de tijd over de stroombaan op dat sprake is van sterke nalevering (zie verder in deze paragraaf, onder het kopje 'Concentraties in de tijd').

Dechlorering van TRI en dechloreringsgraad

Om een indicatie van de mate van natuurlijke afbraak op de locatie te krijgen, is de graad van dechlorering bepaald. De dechloreringsgraad is gebaseerd op de verhouding tussen de gevormde intermediären en het oorspronkelijk product. In formule vorm is dit als volgt vertaald:

$$\frac{([\Sigma \text{DCEs}] + 2[\text{VC}] + 3[\text{etheen}] + 3[\text{ethaan}])}{3 \cdot ([\text{TRI}] + [\Sigma \text{DCEs}] + [\text{VC}] + [\text{etheen}] + [\text{ethaan}])} \cdot 100 \%$$

Wordt alleen TRI op een locatie aangetroffen, dan is de dechloreringsgraad 0, wordt 30 % TRI en 70 % CIS aangetroffen, dan resulteert een dechloreringsgraad van $1/3 \cdot 70 \%$ (ca. 23 %). De dechloreringsgraad van de meetpunten langs de stroombaan is weergegeven in tabel 9. De gemeten concentraties, die als basis voor de berekeningen zijn gebruikt, zijn weergegeven in bijlage D.

In figuur 46 zijn de waarden voor de dechloreringsgraad (ook wel NA-potentialen genoemd) weergegeven langs de stroombaan.

Fig. 44. Dwarsdoorsnede A'-A met bodemopbouw en verontreinigingpluim, DAF-locatie Eindhoven.

In tabel 9 valt op dat de dechlorering vanaf de bron toeneemt, tot aan NOB 1-2, waar de dechlorering maximaal is. Vervolgens neemt de dechloreringsgraad weer af. Het verloop van de dechlorering over de stroombaan kan als volgt worden beschreven.

De dechloreringsgraad bij de bron is relatief laag. Van het aanwezige TRI is 16,1 % omgezet tot lager gechlorideerde verbindingen. Op een diepte van 6 tot 10 m-mv bij peilbuis NOB 5 en C40 is TRI vrijwel geheel omgezet in CIS en is de dechloreringsgraad 30 %. Op deze plaats wordt de eerste aanzet voor de vorming van VC en etheen waargenomen.

De verontreinigingspluim stroomt vervolgens naar een diepere laag van 10 tot 20 m-mv (peilbuis NOB 1 en C47), waar de hoogste dechloreringsgraad wordt gevonden (NOB 1-2, 68 %). Relatief hoge concentraties CIS, VC en etheen zijn hier de oorzaak van. De aanwezige condities voor en rondom deze peilbuizen zijn kennelijk zodanig gunstig dat de aanwezige micro-organismen het aanwezige CIS gedeeltelijk kunnen dechloreren tot VC en etheen.

Verder stroomafwaarts, op een diepte van 25 tot 30 m-mv, neemt de dechloreringsgraad weer af tot 40 %. Opvallend is daarbij dat de CIS-concentratie niet meer sterk daalt, terwijl het aandeel VC en etheen is afgenomen ten opzichte van CIS. Dit kan worden veroorzaakt door een verschil in transport- en vormingssnelheden van CIS, VC en etheen, maar ook door een stagnerende dechlorering van CIS, terwijl de afbraak van VC en etheen verder gaat, al dan niet reductief (VC = elektronenacceptor) of oxidatief (VC = elektronendonor).

Tabel 9. De Natuurlijke Afbraak (NA) potentiaal (dechloreringsgraad) voor de meetpunten langs de stroombaan.

peilbuis	diepte (m)	dechloreringsgraad (%)
C33-1	6,5	16,1
NOB 5-1	6,5	28,1
C40-1	6,3	33,4
C40-2	9,5	33,4
NOB 1-2	14,5	68,0
C47-3	16,5	40,1
NOB 2-3	29,5	43,6
NOB 6-3	29,5	41,0
NOB 3-3	29,5	*

* TRI, CIS, VC, etheen en ethaan beneden de detectielimiet

Andere bronnen van verontreiniging in het onderzoeksgebied

In de doorsneden (zie fig. 44 en 46) wordt duidelijk dat meerdere bronnen aanwezig zijn. In de ondiepere filters van NOB 2 buiten de geïdentificeerde stroombaan zijn hoge concentraties aan ethaan ($23,5 \mu\text{M} = 800 \mu\text{g/l}$) gemeten. De gevormde hoeveelheid ethaan in peilbuis NOB 2 is niet afkomstig van de reductieve dechlorering van TRI, de hoofdverontreiniging in het brongebied bij C33. Elders op de onderzoekslocatie is een verontreiniging met trichloorethaan (TCA) aanwezig. Waarschijnlijk zijn de concentraties ethaan in NOB 2 ontstaan door de volledige reductieve dechlorering van TCA tot ethaan.

Een derde verontreiniging op de onderzoekslocatie is PER (tetrachlooretheen). PER is in peilbuis C27 aangetroffen op een diepte van 30 m in een concentratie van $0,84 \mu\text{M}$ ($140 \mu\text{g/l}$). In 1995 was daar nog een hogere PER-concentratie aanwezig, namelijk $1,75 \mu\text{M}$. PER is afkomstig van een stroomopwaarts gelegen verontreiniging (C45). Daar is in 1995 een

concentratie van 1,87 µM op 15 m-mv gemeten. In 1998 zijn daar helaas geen metingen uitgevoerd. Het feit dat PER in 1998 in een lagere concentratie in C27 wordt aangetroffen dan in 1995, is een eerste indicatie voor een mogelijke natuurlijke afbraakcapaciteit voor PER in de bodem.

Concentraties in de tijd

De drie beschreven verontreinigingen (TRI, TCA en PER) zijn met pijlen weergegeven in figuur 45. Deze verbindingen zijn zowel in een eerdere meetronde in 1995 als in de recente meetronde in 1998 aangetroffen. In tabel 10 is een vergelijking gemaakt tussen de gemeten concentraties in 1995 en in 1998. Dit is gedaan om een indruk te krijgen van de totale hoeveelheid aan verontreiniging op de locatie en het naleverende vermogen van de bron van de grondwaterverontreiniging in de grond.

Tabel 10. Som van de verontreinigingen in de tijd in peilbuizen langs de stroombaan.

peilbuis	diepte (m)	som van TRI, CIS, VC, etheen en ethaan in µM	
		1993 - 1995	1998
C33-1	6,5	38,3	80,7
NOB 5-1	6,5		0,1
C40-1	6,3	2091,2	3550,6
C40-2	9,5	276,8	700,3
NOB 1-2	14,5		117,5
C47-3	16,5	358,9	541,3
NOB 2-3	29,5		79,5
NOB 6-3	29,5	207,2	118,0
NOB 3-3	29,5		0,0

Uit tabel 10 valt af te lezen dat de som van verontreinigingen in het grondwater toeneemt. Dit komt door een nalevering van TRI vanuit de bron, die groter is dan de natuurlijke afbraak van TRI en gechloreerde intermediairen in de bron en pluim. Ter plaatse van C48 of NOB 6 neemt de concentratie VC en etheen af. De concentratie CIS blijft relatief stabiel (stijgt licht), hetgeen een aanwijzing is dat de afbraak van CIS stagneert.

De stabiele CIS-concentratie in het deel van de pluim op 20 - 30 m diep en de mogelijk nog toenemende concentraties in het grondwater leiden tot de conclusie dat de natuurlijke afbraak niet in die mate optreedt dat het een verdergaande verspreiding kan voorkomen. Maatregelen in aanvulling op de natuurlijke afbraak zijn nodig om een verdere verspreiding een halt toe te roepen. Eén van de opties is om door middel van een bronsanering de influx vanuit de bronzone naar de meest reactieve natuurlijke afbraakzone (tussen C40 en NOB 1-2) dusdanig te reduceren dat de natuurlijke afbraak het verspreidingsrisico voldoende indamt.

De berekening is ook gemaakt voor enkele punten buiten de stroombaan die in beide meetronden zijn gemeten (zie tabel 11). De som van de verontreinigingen neemt niet of nauwelijks toe. Hieruit volgt dat buiten de stroombaan veel minder nalevering van TRI heeft plaatsgevonden. De concentraties buiten de stroombaan zijn sowieso aanzienlijk lager dan de concentraties in de stroombaan.

Tabel 11. Som van de verontreinigingen in de tijd in peilbuizen buiten de stroombaan.

peilbuis	diepte (m)	som van TCE, CIS, VC, etheen en ethaan in μM	
		1993 - 1995	1998
C33-2	14,5	0,1	0,0
C27-3	29	0,8	2,5
C47-2	7,5	9,3	0,2
C47-4	29,5	55,3	0,3

6.2 Redoxcondities en dechlorering langs de stroombaan

Partiële evenwichtsbenadering

De redoxcondities, die in hoofdstuk 5 met behulp van de partiële evenwichtsbenadering zijn bepaald, zijn weergegeven in figuur 47. In de stroombaan komen verschillende redoxcondities naast elkaar voor. In het algemeen is overal sprake van sulfaatreductie. In de ondiepe bronzone bij C40 is sprake van methanogene condities. In de overige ondiepe lagen worden behalve sulfaatreductie ook ijzerreducerende zones aangetroffen en geen methanogenese. In de diepere, stroomafwaarts gelegen lagen komen in het pluimgebied alleen sulfaatreducerende condities voor.

Uit de partiële evenwichtsbenadering blijkt tevens dat de dechloreringsreacties (zie bijlage F) langs de stroombaan altijd energetisch gunstig zijn. Dit betekent echter niet dat de reacties ook daadwerkelijk zullen verlopen, maar geeft alleen aan dat de dechloreringsreacties energie kunnen opleveren voor de micro-organismen. Andere reacties kunnen preferent zijn, of andere factoren, zoals de beschikbaarheid van substraat, kunnen limiterend werken.

Macrochemie

De macrochemische metingen van de locatie zijn uitgezet in figuur 48. De meetgegevens zijn weergegeven in bijlage D. Zowel ijzer, sulfaat als methaan worden tegelijkertijd op de verschillende punten gevonden, wat (conform de partiële evenwichtstheorie) duidt op het voorkomen van verschillende redoxcondities naast elkaar. Een gering onderscheid tussen de diepe en ondiepere lagen kan worden gemaakt, doordat in de ondiepere lagen vooral ijzer in combinatie met sulfaat wordt aangetroffen, terwijl in de middeldiepe en diepere lagen voornamelijk sulfaat aanwezig is.

Redoxpotentialen

Op de locatie zijn tijdens de monsternamen van het grondwater ook redoxpotentialen gemeten. De gemeten potentialen van één van de meetronden staan weergegeven in figuur 49. De waarde van de redoxpotentiaal geeft een grove indicatie van de redoxcondities van de locatie. Op de hele locatie zijn negatieve redoxpotentialen gemeten, wat erop duidt dat gereduceerde condities aanwezig zijn. Met behulp van de waarden van de redoxpotentiaal zijn in de stroombaan drie verschillende zones te onderscheiden (zie fig. 50). Alhoewel de redoxpotentiaalmetingen altijd met de nodige terughoudendheid moeten worden beschouwd (zie hoofdstuk 5), en ook op de DAF-locatie in verschillende meetronden verschillende resultaten zijn verkregen, is het opvallend dat ze toch een redelijk duidelijke zonering opleveren. In de bronzone wordt een potentiaal van -100 tot -200 mV gemeten, in de middeldiepe laag wordt een lage redoxpotentiaal gemeten van -200 tot -250 mV, terwijl in de diepe laag een redoxpotentiaal van -50 tot -100 mV aanwezig is.

Dechlorering en redoxcondities

Eerder is vastgesteld dat in het gebied tussen C40 en NOB 1-2 de dechlorering het snelst verloopt. In deze zone is sprake van methanogene tot sulfaatreducerende condities en een relatief lage redoxpotentiaal. De pijl met de redoxpotentiaalzonering (zie fig. 50) maakt een grafische vergelijking met de dechloreringsgraad mogelijk (zie fig. 44 en 46). De zones met een lage redoxpotentiaal en een hoge dechloreringsgraad vallen samen. Uit de concentratiemetingen van CIS blijkt dat de omgevingscondities in de diepere lagen niet optimaal genoeg zijn om de reductieve dechlorering voldoende te stimuleren. Dit duidt erop dat de dechlorering van CIS een sterk reducerende omgeving nodig heeft met een lage redoxpotentiaal en wellicht methanogene condities.

6.3 Antropogene en natuurlijke elektronendonoren

De verhoogde concentratie aan waterstof bij C40 en NOB 2 suggereert de aanwezigheid van meerdere elektronendonoren in de vorm van beschikbaar organisch materiaal en/of de afwezigheid van voldoende elektronenacceptoren (nitraat, ijzer en sulfaat). In figuur 17 zijn de DOC-concentraties per laag aangegeven. Ter plaatse van het brongebied (C4, C40) zijn daadwerkelijk hogere DOC-concentraties aanwezig dan elders.

Uit de dwarsdoorsnede van de bodem, waarin de concentraties aan BTEX zijn weergegeven (zie fig. 51), ontstaat tevens de hypothese over de rol van de BTEX-verontreiniging als elektronendonor. C40 geeft naast een verhoogde waterstofconcentratie ook een verhoogde BTEX-concentratie te zien. De verhoogde concentratie aan waterstof bij NOB 2 kan niet worden verklaard door de aanwezigheid van een BTEX-verontreiniging. Het is mogelijk dat de eerder genoemde verontreiniging met TCA hiervoor verantwoordelijk is. TCA kan behalve reductief (tot ethaan) ook oxidisch worden omgezet (tot CO₂), waarbij H₂ kan vrijkomen.

6.4 Waterstof, redoxcondities, elektronendonoren en afbraak

In hoofdstuk 5 is geconcludeerd dat de waterstofconcentratie een goed beeld oplevert van de redoxcondities, hetzij met het partiële evenwichtsmodel, hetzij met empirische waterstofranges. Ook langs de stroombaan kunnen de empirische ranges worden vergeleken met de hierboven genoemde redoxbepalingen.

De resultaten van de waterstofmetingen die zijn uitgevoerd op de locatie zijn weergegeven in figuur 52 met verschillende kleuren voor de afzonderlijke redoxcondities (lichtblauw = ijzerreducerend, blauwgroen = sulfaatreducerend, donkerblauw = methanogeen). Op de hele locatie zijn lage waarden gemeten, behalve in de bovenlagen op ondiepe plaatsen nabij de bron van de verontreiniging. De lage concentratie geeft aan dat methanogene processen geen dominante rol spelen op deze locatie. In een laboratoriumstudie [Yang en McCarty, 1998] is een minimale drempelwaarde voor waterstof voor dechlorerders gemeten die rond de 2 nM ligt.

Het vertalen van een eenmalig, elders verkregen laboratoriumresultaat naar de veldsituatie bij DAF moet met de nodige reserve worden bekeken. Onderstaande resultaten moeten dan ook als een eerste indicatie worden beschouwd. De drempelwaarde van 2 nM komt geometrisch vrij goed overeen met het gebied waar volledige dechlorering optreedt. Het gebied met een lagere waterstofconcentratie dan 2 nM is de zone vanaf NOB 1-2 waar stagnatie van CIS-dechlorering is geconstateerd. De eerder genoemde waarneming dat de afbraak van CIS vaak de snelheidsbepalende stap in de volledige dechlorering van TRI is, zou te verklaren kunnen zijn met een verschil in de waterstofdrempelwaarde (de minimaal benodigde concentratie) voor de verschillende redoxprocessen en dechloreringsstappen. Deze drempelwaarde wordt niet thermodynamisch maar op een ander (mogelijk enzym-kinetisch) niveau bepaald. Nader onderzoek is noodzakelijk om dit te verhelderen.

Fig. 51. Dwarsdoorsnede A'-A met bodemopbouw en BTEX-contouren (μM), DAF-locatie Eindhoven.

6.5 Veldresultaten vergeleken met batchexperimenten

De resultaten van de batchexperimenten, die bij Wageningen Universiteit zijn uitgevoerd, stemmen in hoge mate overeen met de hierboven gepresenteerde resultaten. Uit deze batchexperimenten is gebleken dat TRI wordt gedechloreerd (vooralnog tot CIS) als aan twee condities is voldaan:

- voldoende gereduceerde omstandigheden (sulfaatreducerende en methanogene condities);
- aanwezigheid van voldoende en geschikte elektronendonor.

Vlakbij de TRI-bron op deze locatie wordt aan de eerste voorwaarde voldaan. Er is sprake van sterk gereduceerde condities en een lage redoxpotentiaal. De tweede voorwaarde voor de afbraak van TRI, die tijdens het onderzoek bij Wageningen Universiteit is gevonden, is de toevoeging van een geschikte elektronendonor in de vorm van lactaat of compostpercolaat. Op de locatie vormen andere verontreinigingen, zoals BTEX (zie fig. 51), of organisch materiaal, de 'natuurlijke' elektronendonor.

CIS bleek tijdens de batchexperimenten alleen onder methanogene condities afbreekbaar onder toevoeging van compostextract als elektronendonor. Ook de veldgegevens duiden erop dat de afbraak van CIS alleen onder sterk reducerende condities plaatsvindt. De eerste voorwaarde, sterk gereduceerde condities, sluiten aan bij de waarneming dat alleen bij peilbuis NOB 1 en C47 afbraakproducten van CIS (VC en etheen) in een hoge concentratie worden aangetroffen. De redoxpotentiaal ligt daar tussen de -200 en -250 mV en direct stroomopwaarts zijn methanogene condities gemeten. Verder is in deze zone een hoog gehalte aan DOC gemeten (zie hoofdstuk 3) wat kan zorgen voor een lage redoxpotentiaal en bovendien kan het gemeten DOC (voornamelijk organisch materiaal) dienst doen als elektronendonor.

Het stagneren van de afbraak van CIS in de diepe laag (20 - 30 m-mv) lijkt te worden veroorzaakt door het ontbreken van de condities die in de middeldiepe laag als stimulerend voor de afbraak van CIS zijn omschreven: er heerst een hogere redoxpotentiaal en organisch materiaal wat dienst kan doen als elektronendonor is in mindere mate aanwezig.

CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

7.1 Conclusies

Analyses

- Bij het vergelijken van de grondwateranalyses van dit onderzoek met eerdere onderzoeken blijkt dat er in het algemeen een toename is van de gehalten CIS en een afname van de gehalten TRI.
- In het grondwater zijn significante gehalten aangetroffen van dechloreringsproducten.
- Er is een duidelijke relatie tussen de gehalten VC en etheen die in het water worden aangetroffen. Dit duidt op een volledige afbraak van CKW.
- Het water, dat de onderzoekslocatie instroomt, bevat ongewoon hoge gehalten methaan. Hierdoor is het niet mogelijk gebleken om de vorming van methaan binnen de het onderzoeksgebied te bepalen.
- In het ondiepe en middeldiepe niveau zijn de gehalten DOC zodanig hoog dat deze faciliterend kunnen zijn voor de afbraak van CKW.

Laboratoriumexperimenten betreffende de dechlorering van PER, TRI en CIS

- Dechlorering van TRI (en PER) verloopt alleen onder sulfaatreducerende en methanogene omstandigheden met lactaat of compostpercolaat als elektronendonor. Hierbij wordt CIS gevormd.
- Dechlorering van CIS verloopt alleen onder methanogene omstandigheden met compostpercolaat als elektronendonor. Hierbij wordt VC en het onschadelijke eindproduct etheen gevormd.
- De dechloreringssnelheidsconstanten van TRI zijn onder methanogene en sulfaatreducerende omstandigheden hoger met compostpercolaat dan met lactaat als elektronendonor.
- De dechloreringssnelheidsconstanten zijn onder methanogene omstandigheden hoger dan onder sulfaatreducerende omstandigheden.

Laboratoriumexperimenten betreffende de verdeling over fases en de nalevering uit de bronzone

- TRI en CIS vertonen een voorkeur voor adsorptie aan de vaste fase. De hoeveelheid TRI en CIS in de vaste fase is na 4 dagen schudden hoger dan in de vloeistoffase.
- De verdeling van TRI en CIS over de vaste fase en de vloeistoffase is afhankelijk van het organische stofgehalte van het bodemmateriaal. De verdelingscoëfficiënt voor veen is hoger dan voor klei en zand.
- TRI adsorbeert sterker aan de vaste fase dan CIS, de verdelingscoëfficiënten voor TRI zijn hoger dan voor CIS.
- Desorptie van PER uit verontreinigd bodemmateriaal vindt plaats in twee fases, waarbij ongeveer 60 % van de aanwezige hoeveelheid PER binnen 2 dagen desorbeert. De desorptie van de overige 40 % verloopt traag.
- Ook de desorptie van TRI uit verontreinigd bodemmateriaal vindt plaats in twee fases. De fractie TRI die langzaam desorbeert is ongeveer 20 % van de totale hoeveelheid TRI.
- Uit de experimenten blijkt dat TRI en CIS een voorkeur hebben voor adsorptie aan de vaste fase en dat een aanzienlijk deel van PER en TRI langzaam vrijkomt. Het is daarom te verwachten dat er een nalevering van CKW optreedt vanuit de vaste fase naar het grondwater.

Waterstofmetingen en redoxcondities

- De waterstofmetingen, die op de DAF-locatie zijn uitgevoerd, hebben een grote toegevoegde waarde voor de karakterisering van de heersende redoxcondities. Op basis van de macrochemie alleen was het niet mogelijk geweest om tot een vergelijkbaar resultaat te komen.
- Plaatselijk blijken meerdere redoxreacties mogelijk, zoals ijzerreductie, sulfaatreductie en methanogenese. Om in staat te zijn meerdere redoxreacties tegelijkertijd aan te tonen, is het nodig de partiële evenwichtsbenadering toe te passen.
- Om de partiële evenwichtsbenadering te kunnen gebruiken is een zeer uitgebreid analysepakket noodzakelijk. Indien minder kan worden gemeten, blijkt het op deze locatie mogelijk om op basis van waterstofmetingen alleen een uitspraak te doen over de overwegend heersende redoxcondities.

Natuurlijke afbraak

- De selectie van de stroombaan en de uitgevoerde metingen laten een goed en eenduidig beeld zien van de afbraakroute van TRI en de condities die daar invloed op hebben. Waterstofmetingen, redoxpotentialen en de partiële evenwichtsbenadering leveren een schets op van de redoxcondities, die in samenhang met de gemeten hoeveelheid organische stof goed aanzuigt bij de gemeten concentraties verontreiniging en de achtereenvolgende afbraak- of dechloreringsproducten.
- Uit het beeld van de stroombaan kan tevens worden afgeleid dat de bron van de verontreiniging in de grond nog sterk nalevert en dat op de locatie nog twee andere verontreinigingen aanwezig zijn (PER en 1,1,1-trichloorethaan), die invloed hebben op de samenstelling van de verontreinigingspluim.
- Van nature treedt volledige dechlorering op van een gedeelte van de oorspronkelijke TRI-verontreiniging tot etheen/ethaan. Halverwege het Nuenen-pakket wijzigen de condities en stagneert de afbraak bij CIS, terwijl nog wel afname van VC en etheen wordt waargenomen.
- De stagnerende afbraak van CIS lijkt te worden veroorzaakt door de afname van bruikbare elektronendonoren en minder sterk gereduceerde condities. De afbraak van CIS lijkt alleen onder methanogene condities te verlopen, hetgeen in overeenstemming is met de batchexperimenten. Natuurlijk organisch materiaal (o.a. veen) en andere verontreinigingen vormen elektronendonoren die langs de stroombaan geleidelijk afnemen.
- Natuurlijke afbraak kan dan ook alleen voldoende succesvol zijn als de redoxcondities halverwege het Nuenen-pakket verder worden gereduceerd, zodat de dechlorering niet langer stagneert bij CIS, maar minimaal doorloopt tot etheen en de afbraak in zijn geheel wordt versneld.
- Een sanering van de verontreinigingskern in de grond kan ook leiden tot een voldoende reductie van de toestroom van verontreiniging (flux) naar het watervoerende pakket. Gezien de hoeveelheid die echter al onderweg is in het Nuenen-pakket zal een merkbaar effect lang op zich laten wachten.

7.2 Aanbevelingen

1. Het uiteindelijke doel van een toekomstige saneringsmaatregel is het bereiken van een stabiele of krimpende pluim in het watervoerende pakket. Daartoe moet de invloed van de flux uit het Nuenen-pakket op de pluim in het watervoerende pakket worden bepaald.
2. Een modellering van de pluim van de verontreiniging in het watervoerende pakket met transport- en afbraaksnelheden zijn nodig om aan te tonen dat het reduceren van de flux voldoende is voor het bereiken van een stabiele pluim. Een dergelijk model kan ook meer inzicht verschaffen in de uiteindelijke noodzaak van een bronsanering.
3. Een directe beïnvloeding van deze flux is alleen mogelijk bij actieve maatregelen (onder) in het Nuenen-pakket. Aanbevolen wordt een pilotproef uit te voeren naar het effect van het stimuleren van de biologische afbraak en het opheffen van de stagnatie van de afbraak van CIS.

4. Een ingreep in de stroombaan van de verontreiniging heeft directer invloed op de flux en kan beter worden gepositioneerd dan een bronsanering. Voor een bronsanering is de grondverontreiniging onvoldoende afgebakend. Daarnaast zijn de consequenties van een bronsanering op de bedrijfsvoering (onacceptabel) groot.
5. Behalve de intensief bestudeerde TRI-verontreiniging, afkomstig van gebouw E55, zijn op de locatie nog meer (CKW-) verontreinigingen aanwezig, die in meer of mindere mate invloed op elkaar hebben, en tezamen zullen moeten worden beschouwd. Bij de vervolgstappen moeten ook deze overige verontreinigingen worden betrokken.
6. Uiteindelijk zal een combinatie van een aantal metingen in de tijd en een grondwatermodellering aan kunnen geven of maatregelen in de pluim of de bron nodig zijn voor het bereiken van een stabiele situatie.

LITERATUUR

Alexander, M., 1995.

How toxic are toxic chemicals in soil?

Environmental Science and Technology, vol. 29, p. 2713-2717.

Appelo, C.A.J. en D. Postma, 1993.

Geochemistry, groundwater and pollution.

A.A. Balkema, Rotterdam.

Berner, R.A., 1981.

A new geochemical classification of sedimentary environments.

Journal of Sedimentary Petrology, 51: 359-365.

Biswas, N., R.G. Zytner en J.K. Bewtra, 1992.

Model for predicting PCE desorption from contaminated soils.

Water Environment Research, vol. 64, p. 170-178.

Bruin, W.P. de, M.J.J. Kotterman, M.A. Posthumus, G. Schraa en A.J.B. Zehnder, 1992.

Complete biological reductive transformation of tetrachloroethene to ethane.

Applied and Environmental Microbiology, vol. 58, p. 1996-2000.

Distefano, T.D., J.M. Gossett en S.H. Zinder, 1991.

Reductive dechlorination of high concentrations of tetrachloroethene to ethene by an anaerobic enrichment culture in the absence of methanogenesis.

Applied and Environmental Microbiology, vol 57, p. 2287-2292

Doelman, P., S. Keuning, A.A.M. Nipshagen, T. Praamstra en H.H.M. Rijnaarts, 1997.

Afbraak van per- en trichlooretheen onder sequentiële redoxomstandigheden - Fase 1: Deelresultaat 1: State of the art en toetsing projectplan.

CUR/NOBIS-rapport 95-1-41, CUR/NOBIS, Gouda.

Doyle, R.W., 1986.

The origin of the ferrous ion-oxide Nernst potential in environments containing ferrous iron.

American Journal of Science, 266: 840-859.

Estes, T.J., R.V. Shah en V.L. Vilker, 1988.

Adsorption of low molecular weight halocarbons by montmorillonite.

Environmental Science and Technology, vol. 22, p. 377-387.

Garbarini, D.R. en L.W. Lion, 1986.

Influence of the nature of soil organics on the sorption of toluene and trichloroethylene.

Environmental Science and Technology, vol. 20, p. 1263-1269.

Gottschalk, G., 1986.

Bacterial metabolism (second edition).

Springer-Verlag.

- Hatzinger, P. en M. Alexander, 1995.
Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability.
Environmental Science and Technology, vol. 29, p. 537-545.
- Hoehler, T.M., M.J Alperin, D.B. Albert en C.S. Martens, 1994.
Field and laboratory studies of methane oxidation in an anoxic marine sediment: evidence for methanogen-sulfate reducer consortium.
Global Biogeochemical Cycles, 8 (4): 451-463.
- Hoehler, T.M., M.J Alperin, D.B. Albert en C.S. Martens, 1998.
Thermodynamic control on hydrogen concentrations in anoxic sediments.
Geochimica et Cosmochimica Acta, 62 (10): 1745-1756.
- Iannotti, E.L., D. Katkewite, M.L. Wolin en M.P. Bryant, 1973.
Glucose fermentation products of *Ruminococcus albus* grown in continuous culture with *Vibrio succinogenes*: changes caused by interspecies transfer of H₂.
Journal of Bacteriology, 114: 1231-1240.
- Jakobsen, R., H.-J. Albrechtsen, M. Rasmussen, H. Bay, P.L. Berg en T.H. Christensen, 1998.
H₂ concentrations in a landfill leachate plume (Grindsted, Denmark): in situ energetics of terminal electron acceptor processes.
Environmental Science and Technology, 32 (14): 2142-2148.
- Kelsey, J.W., B.D. Kottler en M. Alexander, 1997.
Selective chemical extractants to predict bio-availability of soil-aged organic chemicals.
Environmental Science and Technology, vol. 31, p. 214-217.
- Lee, L.S., P.S.C. Rao, M.L. Brusseau en R.A. Ogwada, 1988.
Non-equilibrium sorption of organic contaminants during flow through columns of aquifer materials.
Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 7, p. 779-793.
- Lindberg, R.D. en D.D. Runnells, 1984.
Groundwater redox reactions: an analysis of equilibrium state applied to Eh measurements and geochemical modelling.
Science, 225: 925-927.
- Lovley, D.R. en S. Goodwin, 1988.
Hydrogen concentrations as an indicator of the predominant terminal electron-accepting reactions in aquatic sediments.
Geochimica et Cosmochimica Acta, 52: 2993-3003.
- McCall, P.J. en G.L. Agin, 1985.
Desorption of picloram as affected by residence time in the soil.
Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 4, p. 37-44.
- Meer, J. Ter, J. Gerritse, C. di Mauro, M.P. Harkes en H.H.M. Rijnaarts, 1999.
Hydrogen as indicator for in situ redox condition and dechlorination - Phase 1.
CUR/NOBIS-rapport 96.024, CUR/NOBIS, Gouda.

Palmer, C.D. en R.L. Johnson, 1987.

Physical processes. Transport and fate of contaminants in the subsurface.
EPA 625/4-89/019, Chicago, USA.

Pavlostathis, S.G. en K. Jaglal, 1991.

Desorptive behavior of trichloroethylene in contaminated soil.
Environmental Science and Technology, vol. 25, p. 274-279.

Rijnaarts, H.H.M, J.H. de Best, H.C. van Liere en T.N.P. Bosma.,1998.

Intrinsic biodegradation of chlorinated solvents: from thermodynamics to field.
CUR/NOBIS-rapport 96004, CUR/NOBIS, Gouda.

Schulz, S. and R. Conrad, 1996.

Influence of temperature on pathways to methane production in the permanently cold profundal sediment of lake Constance.

FEMS Microbiology Ecology, 20: 1-14.

Short, T.E., 1986.

Modeling of processes in the unsaturated zone.

In: Land Treatment: a hazardous waste management alternative. R.C. Laehr en J.F. Malina (eds.), U.S. EPA, USA, pp. 369-386.

Stumm, W. en J.J. Morgan, 1996.

Aquatic Chemistry.

John Wiley & Sons, Inc.

Vogel, T.M. en P.L. McCarty, 1985.

Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene vinyl chloride and carbondioxide under methanogenic conditions.

Applied and Environmental Microbiology, vol. 49, p. 1080-1083.

Westerman, P., 1994.

The effect of incubation temperature on steady-state concentrations of hydrogen and volatile fatty acids during anaerobic degradation in slurries from wetland sediments.

FEMS Microbiology Ecology, 13: 295-302.

Wu, S. en P.M. Gschwend, 1986.

Sorption kinetics of hydrofobic organic compounds to natural sediments and soils.

Environmental Science and Technology, vol. 20, p. 717-725.

Yang, Y.R. and P.L. McCarty, 1998.

Competition for hydrogen within a chlorinated solvent dehalogenating anaerobic mixed culture.

Environmental Science and Technology, 32 (22): 3591-3597.

Overige literatuur

Agteren, M.H., D.B. Janssen en S. Keuning, 1998.

Handbook on biodegradation and biological treatment of hazardous organic compounds.

Environment and Chemistry, vol. 2, p. 93-109, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

- Bagley, D.M. en J.M. Gossett, 1990.
Tetrachloroethene transformation to trichloroethene and cis-1,2-dichloroethene by sulfate-reducing enrichment cultures.
Applied and Environmental Microbiology, vol. 56, p. 2511-2516.
- Beelen, P. van en W.J.G.M. Peijnenburg, 1989.
De afbraak van organische stoffen in het grondwater.
RIVM-rapport nr. 718604002.
- Bouwer, E.J., 1994.
Bioremediation of chlorinated solvents using alternate electron acceptors.
Handbook of bioremediation, Boca Raton, Lewis Publishers, Florida, USA.
- Bouwer, E.J. en P.L. McCarty, 1983.
Transformations of 1- and 2-carbon halogenated aliphatic organic compounds under methanogenic conditions.
Applied and Environmental Microbiology, vol. 45, p. 1286-1294.
- Corapchioglu, M.Y. en M.A. Hossain, 1991.
Estimating biodegradation rate constants for sequential reductive dehalogenation reactions.
Journal of Environmental Engineering, vol. 117, p. 631-639.
- DiStefano, T.D., J.M. Gossett en S.H. Zinder, 1992.
Hydrogen as an electron donor for dechlorination of tetrachloroethene by an anaerobic mixed culture.
Applied and Environmental Microbiology, vol. 58, p. 3622-3629.
- Freedman, D.L. en J.M. Gossett, 1989.
Biological reductive dechlorination of tetrachloroethylene and trichloroethylene to ethylene under methanogenic conditions.
Applied and Environmental Microbiology, vol. 55, p. 2144-2151.
- Gerritse, J., V. Renard, J. Visser en J.C. Gottschal, 1995.
Complete degradation of tetrachloroethene by combining anaerobic dechlorinating and aerobic methanotrophic enrichment cultures.
Applied Microbiology and Biotechnology, vol. 43, p. 920-928.
- Green, T., 1990.
Chloroethylenes: a mechanistic approach to human risk evaluation.
Annual Reviews in Pharmacol. Toxicology, vol. 30, p. 73-89.
- Hartmans, S. en J.A.M. de Bont, 1992.
Aerobic vinyl chloride metabolism in *Mycobacterium aurum* Li.
Applied and Environmental Microbiology, vol. 58, p. 1220-1226.
- Haston, Z.H. en P.L. McCarty, 1999.
Chlorinated ethene half-velocity coefficients (K_s) for reductive dehalogenation.
Environmental Science and Technology, vol. 33, p. 223-226.

- Kästner, M., 1991.
Reductive dechlorination of tri- and tetrachloroethylenes depends on transition from aerobic to anaerobic conditions.
Applied and Environmental Microbiology, vol. 57, p. 2039-2046.
- Keizer, M.G., 1992.
Vluchtige organische chemicaliën. Handboek voor Milieubeheer, bodembescherming D4910, p. 1-33.
Samsom H.D. Tjeenk Willink BV, Alphen aan de Rijn.
- Moore, A.T., A. Vera en S. Fogel, 1989.
Biodegradation of *trans*-1,2-dichloroethylene by methane-utilizing bacteria in an aquifer simulator.
Environmental Science and Technology, vol. 23, p. 403-406.
- Pavlostathis, S.G. en P. Zhuang, 1993.
Reductive dechlorination of chloroalkenes in microcosms developed with a field contaminated soil.
Chemosphere, vol. 27, p. 585-595.
- Semprini, L., P.V. Roberts, G.D. Hopkins en P.L. McCarty, 1990.
A field evaluation of in-situ biodegradation of chlorinated ethenes: part 2, results of biostimulation and biotransformation experiments.
Ground Water, vol. 28, p. 715-727.
- Vogel, T.M., C.S. Criddle en P.L. McCarty, 1987.
Transformations of halogenated aliphatic compounds.
Environmental Science and Technology, vol. 21, p. 722-736.
- Wilson, B.H., G.B. Smith en J.F. Rees, 1986.
Biotransformation of selected alkylbenzenes and halogenated aliphatic hydrocarbons in methanogenic aquifer material: a microcosm study.
Environmental Science and Technology, vol. 20, p. 997-1002.
- Zytner, R.G., 1992.
Adsorption-desorption of trichloroethylene in granular media.
Water, air and soil pollution, vol. 65, p. 245-255.

BIJLAGE A

LIGGING VAN DE LOCATIE

BIJLAGE B

VOORAF BEKENDE VERONTREINIGINGSSITUATIE

BIJLAGE C

OVERZICHT VAN DE WERKZAAMHEDEN EN HET MEETPROGRAMMA

BIJLAGE D

ANALYSERESULTATEN

BIJLAGE E

OVERZICHT VAN DE ONTWIKKELING VAN GEHALTEN CKW

BIJLAGE F

MATERIAAL EN METHODEN VAN DECHLORERINGSEXPERIMENTEN

BIJLAGE G

**MATERIAAL EN METHODEN VAN HET VERDELINGS- EN
DESORPTIE-EXPERIMENT**

BIJLAGE H

GIBBS-ENERGIEBEREKENINGEN

BIJLAGE I

**WERKZAAMHEDEN OP DE DAF-LOCATIE IN VERBAND MET
HET WATERSTOFPROJECT**

BIJLAGE J

INSTRUCTIE VOOR WATERSTOFMETINGEN IN HET VELD