

NOBIS 95-2-19
DE VOLLEDIGE ANAËROBE IN SITU SANERING
VAN BODEM VERONTREINIGD MET PER EN
TRI

Eindrapport

ir. J.F. de Kreuk (BioSoil R & D)
dr. P. Middeldorp (Wageningen Universiteit)
dr.ir. T.N.P. Bosma (TNO-MEP)

september 2001

Gouda, CUR/NOBIS

Auteursrechten

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

Het is toegestaan overeenkomstig artikel 15a Auteurswet 1912 gegevens uit deze uitgave te citeren in artikelen, scripties en boeken mits de bron op duidelijke wijze wordt vermeld, alsmede de aanduiding van de maker, indien deze in de bron voorkomt, "©"De volledige anaërobe in situ sanering van bodem verontreinigd met PER en TRI - Eindrapport", september 2001, CUR/NOBIS, Gouda."

Aansprakelijkheid

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

Copyrights

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

It is allowed, in accordance with article 15a Netherlands Copyright Act 1912, to quote data from this publication in order to be used in articles, essays and books, unless the source of the quotation, and, insofar as this has been published, the name of the author, are clearly mentioned, "©"The complete anaerobic in situ remediation of soil contaminated with PCE and TCE - Final report", September 2001, CUR/NOBIS, Gouda, The Netherlands."

Liability

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

Titel rapport

De volledige anaërobe in situ sanering van bodem verontreinigd met PER en TRI
Eindrapport

CUR/NOBIS rapportnummer

95-2-19

Project rapportnummer

95-2-19

Auteur(s)

ir. J.F de Kreuk
dr. P. Middeldorp
dr.ir. T.N.P. Bosma

Aantal bladzijden

Rapport: 34
Bijlagen: -

Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)

BioSoil R & D (ir. J.F. de Kreuk, 078-6820149)
Wageningen Universiteit (dr.ir. G. Schraa, 0317-483620)
TNO-MEP (dr. J. Gerritse, 055-5493176)
Vecom Productie B.V. (ing. G.W. Deegeling, 010-5930240)

Uitgever

CUR/NOBIS, Gouda

Samenvatting

Per- en trichloorethyleen (PER en TRI) zijn op grote schaal gebruikt bij het ontvetten van metalen en bij textielreiniging. Door hun fysische eigenschappen verspreiden PER en TRI zich gemakkelijk in de bodem, waardoor omvangrijke verontreinigingen ontstaan en in situ sanering de enige kosteneffectieve aanpak is. Er was reeds bekend dat PER en TRI onder anaërobe omstandigheden worden gedehalogeneerd tot *cis*-DCE en dat dit proces in het laboratorium met een geschikte elektronendonator ook ethaan als eindproduct kan opleveren. Met materiaal van een sterk verontreinigde proeflocatie zijn kolom- en batchproeven uitgevoerd om vast te stellen of een volledige anaërobe dehalogenering kan worden verkregen, welke omstandigheden hiervoor moeten worden aangelegd en welke elektronendonoren hiervoor geschikt zijn. Compostextract blijkt een goede werking te hebben. Met diverse enkelvoudige donoren stopt het proces bij *cis*-DCE. Met compostextract als basis is een proefsanering op de betrokken locatie uitgevoerd met een oppervlak van ruim 200 m². Hierbij is een vergaande reiniging van de bodem verkregen.

Trefwoorden**Gecontroleerde termen:**

anaëroob zuiveren, biologische afbraak, chloorethenen, in situ

Vrije trefwoorden:

elektronendonoren, PER en TRI, dehalogenering

Titel project

De volledige anaërobe in situ sanering van bodem verontreinigd met PER en TRI

Projectleiding

BioSoil R & D
(ir. J.F. de Kreuk, 078-6820149)

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

Report title

The complete anaerobic in situ remediation
of soil contaminated with PCE and TCE
Final report

CUR/NOBIS report number

95-2-19

Project report number

95-2-19

Author(s)

ir. J.F. de Kreuk
dr. P. Middeldorp
dr.ir. T.N.P. Bosma

Number of pages

Report: 34

Appendices: -

Executive organisation(s) (Consortium)

BioSoil R & D (ir. J.F. de Kreuk, 078-6820149)
Wageningen University (dr.ir. G. Schraa, 0317-483620)
TNO-MEP (dr. J. Gerritse, 055-5493176)
Vecom Productie B.V. (ing. G.W. Deegeling, 010-5930240)

Publisher

CUR/NOBIS, Gouda

Abstract

Tetra- and trichloroethylene (PCE and TCE) have been used at a large scale for degreasing of metals and in chemical cleaning of textiles. Their physical properties lead to an extensive contamination once they are spilled and in situ remediation then is the only cost effective method.

It was already known that PCE and TCE are dehalogenated under anaerobic conditions in the field and in the laboratory in the presence of an electron donor even ethane could be obtained as the end product. Column and batch tests were carried out with material from heavily contaminated site to find the proper conditions for this process and a suitable electron donor. With extract of compost complete anaerobic dehalogenation was obtained. The process, however, halted at *cis*-DCE when single substances were used as electron donors. With this extract as a basis a pilot in situ remediation was carried out with a size of about 200 m². A far going decontamination of the site was achieved in this manner.

Keywords**Controlled terms:**

anaerobic decontamination, biodegradation,
chloroethylenes, in situ

Uncontrolled terms:

electron donors, PCE and TCE,
dehalogenation

Project title

The complete anaerobic in situ remediation
of soil contaminated with PCE and TCE

Projectmanagement

BioSoil R & D
(ir. J.F. de Kreuk, 078-6820149)

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

VOORWOORD

Per- en trichloorethyleen (PER en TRI) zijn op grote schaal gebruikt voor het ontvetten van metalen en door chemische wasserijen. Aangezien deze stoffen zwaarder zijn dan water en door een milieubrilmilieu goed wateroplosbaar zijn, ontstaan er na morsingen diepe en ook vaak uitgestrekte bodemverontreinigingen. Veel van deze problemen worden niet of maar ten dele aangepakt, doordat de kosten met conventionele technieken als ontgraven en pump en treat (te) hoog zijn.

Diverse onderzoeken hebben laten zien dat PER en TRI onder anaërobe omstandigheden kunnen worden gedehalogeneerd, waarbij deze als elektronenacceptor optreden. Om het proces aan te drijven is dan een elektronendonor nodig, die van nature reeds aanwezig kan zijn of kan worden toegevoegd. Er bestond reeds ervaring met een tweetrapsproces, waarbij PER en TRI anaëroob werden omgezet in *cis*-dichlooretheen (DCE), dat op zijn beurt onder aërobe omstandigheden via cometabolisme verder werd afgebroken.

In het laboratorium was het gelukt om een volledige anaërobe dehalogenering te bewerkstelligen. Gecharmeerd door de eenvoud van een eentrapsproces heeft een consortium de handen ineengeslagen om deze techniek te ontwikkelen. Het consortium bestond uit:

- Wageningen Universiteit met fundamentele kennis op dit gebied;
- TNO-MEP met praktische kennis over de omstandigheden waaronder dit proces zou kunnen verlopen;
- BioSoil R & D met kennis over de vertaling van een concept naar praktijkomstandigheden;
- Vecom Productie B.V. met een te saneren terrein.

Gedwongen door de praktische omstandigheid dat het terrein op relatief korte termijn diende te worden ontwikkeld, is het project in een stroomversnelling geraakt, waarbij parallel aan het laboratoriumonderzoek ook het veldonderzoek is gestart. Het project is daardoor al na de eerste fase afgesloten. Dit rapport behandelt derhalve de ontwikkeling van de methode, de implementatie in het veld en een belangrijke periode van de sanering. Het is een uitgebreide samenvatting van de uitgevoerde deelprojecten. Meer gedetailleerde informatie kan desgewenst via de consortiumleden worden verkregen.

september 2001

INHOUD

		SAMENVATTING	v
		SUMMARY	vi
		BEGRIPPENLIJST	vii
Hoofdstuk	1	INLEIDING	1
Hoofdstuk	2	UITGEVOERDE ONDERZOEKEN	4
	2.1	Veldkarakterisatie	4
	2.2	Inherente afbraak	10
	2.3	Stimuleren van de anaërobe dehalogenering	11
	2.4	Toetsing van het saneringsconcept	16
	2.5	Veldonderzoek naar deelaspecten	18
	2.6	Simulatieproef	20
	2.6.1	Inrichting en opzet	20
	2.6.2	Aard en dosering van elektronendonor	22
	2.6.3	Resultaten	22
Hoofdstuk	3	SAMENHANG	32
		LITERATUUR	34

SAMENVATTING

De volledige anaërobe in situ sanering van bodem verontreinigd met PER en TRI

Per- en trichloorethyleen (PER en TRI) zijn op grote schaal gebruikt bij het ontvetten van metalen en bij textielreiniging. Door hun fysische eigenschappen verspreiden PER en TRI zich gemakkelijk in de bodem, waardoor omvangrijke verontreinigingen kunnen ontstaan en in situ sanering de enige kosteneffectieve aanpak is.

Er was reeds bekend dat PER en TRI onder anaërobe omstandigheden worden gedehalogeneerd tot *cis*-DCE en in het laboratorium blijkt dit proces met een geschikte elektronendonor ook ethaan als eindproduct te kunnen opleveren.

Aan de hand van een sterk verontreinigde proeflocatie zijn de volgende aspecten onderzocht:

- Zijn de condities op deze locatie zodanig, dat een anaërobe dehalogenering kan worden verkregen?
- Kan de van nature aanwezige organische stof reeds een voldoende dehalogenering bewerkstelligen?
- Kan het gebruik van specifieke elektronendonoren de afbraak versnellen?
- Op welke wijze kunnen de laboratoriumgegevens worden vertaald naar de praktijk?

Het onderzoek is gestart met een veldinventarisatie, waarna met materiaal van de proeflocatie kolom- en batchproeven zijn uitgevoerd. Na de eerste positieve resultaten van de kolomproeven is ook de uitvoering van een pilot in situ sanering ter hand genomen, die later is overgegaan in de sanering van het volledige terrein.

De omstandigheden op locatie lieten anaërobe dehalogenering toe. Dit was overigens niet onverwacht, omdat ook vinylchloride en etheen werden aangetroffen.

Als model voor natuurlijke organische stof is compostextract gebruikt, dat een goede werking blijkt te hebben.

Met diverse enkelvoudige donoren stopt het proces bij *cis*-DCE. Wanneer een cultuur van *cis*-DCE-afbrekende micro-organismen wordt toegevoegd, verloopt het proces tijdelijk wel volledig, waarna deze activiteit toch weer verloren gaat. Aan een anorganisch medium met enkelvoudige organische stoffen ontbreken kennelijk groeifactoren, die essentieel zijn voor het verloop van de afbraak van *cis*-DCE.

Met compostextract als basis is een proefsanering op de betrokken locatie uitgevoerd met een oppervlak van ruim 200 m². Hierbij is een vergaande reiniging van grond en grondwater verkregen, waarbij naast PER en TRI ook 1,1,1-trichloorethaan is verwijderd. Het proces is daarna op de volledige locatie toegepast.

SUMMARY

The complete anaerobic in situ remediation of soil contaminated with PCE and TCE

Tetra- and trichloroethylene (PCE and TCE) have been used extensively for degreasing of metals and in dry cleaning. Their physical properties may lead to an extensive contamination once they are spilled and in situ remediation then is the only cost effective method.

It was already known that PCE and TCE are dehalogenated under anaerobic conditions in the field and it was shown in the laboratory that in the presence of a suitable electron donor even ethane could be obtained as the end product.

On the basis of a severely contaminated test site the following aspects were investigated:

- Were conditions at this site such that anaerobic dehalogenation could take place?
- Would the organic matter naturally present be sufficient for obtaining a significant dehalogenation?
- Could the use of specific electron donors increase degradation rates?
- In which manner could laboratory findings be translated into practice?

The investigations started with an inventory of the environmental conditions in the soil of the site followed with column and batch experiments with that soil. After the first positive results with column experiments a pilot in situ remediation was carried out which, later, was extended to the whole of the site.

Extract of compost was used as a model for natural organic material. This proved successful and complete anaerobic dehalogenation of PCE was obtained.

With various single substance electron donors the process, however, halted at *cis*-DCE. When a culture of *cis*-DCE degrading micro-organisms were added, the process ran temporarily to completeness. In time this activity, however, was lost again. Apparently some growth factors are missing from an inorganic medium and a single electron donor which are essential for the dehalogenation of *cis*-DCE.

With compost extract as a basis a pilot in situ remediation was carried out with a plot size of about 200 m². A far going decontamination of soil and groundwater was achieved in this manner after which the technique was applied to the site as a whole.

BEGRIPPENLIJST

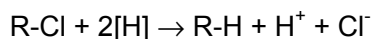
PER	tetrachlooretheen
TRI	trichlooretheen
DCE	<i>cis</i> -dichlooretheen
VC	vinylchloride

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

Het onderzoek heeft betrekking op de in situ sanering van met lagere gechloreerde koolwaterstoffen (PER en TRI) verontreinigde grond. Het onderzoek is gericht op het vaststellen van de condities voor een volledig anaërobe dehalogenering in de bodem en de toetsing van de gekozen omstandigheden onder praktijkcondities.

Voor een reductieve dechloreringsreactie is een elektronendonor nodig, die de benodigde reductie-equivalenten kan leveren om de gechloreerde verbinding te reduceren volgens:



Deze elektronendonoren kunnen worden gegenereerd door de biologische afbraak van complexe organische stoffen tot eenvoudigere verbindingen. Er bestaan anaërobe bacteriën die de dechlorering van PER of chloorfenolen met een bepaalde elektronendonor specifiek kunnen gebruiken voor hun energievoorziening [Gerritse et al., 1996; Holliger et al., 1993]. Andere bacteriën kunnen deze reactie met behulp van specifieke enzymen of metaal-cofactoren uitvoeren (zonder energiewinst), zij het veel langzamer. De tot nu toe geïsoleerde PER-dechlorerende bacteriën kunnen PER slechts tot *cis*-DCE omzetten [Garant en Lynd, 1996; Christiansen et al., 1997]. Een uitzondering hierop is stam 195, een bacteriestam die PER volledig tot etheen kan dechloreren [Maymó-Gatell et al., 1997].

Het blijkt dat alle micro-organismen, die nodig zijn voor een volledige dechlorering tot etheen, vrijwel altijd in een verontreinigde grond aanwezig zijn, maar deze zijn niet altijd actief. Een verklaring hiervoor kan zijn dat de bodem te weinig afbreekbare organische verbindingen bevat, die als elektronendonor kunnen dienen voor dechlorerende bacteriën, of dat de juiste omstandigheden voor dechlorering niet aanwezig zijn.

In dat geval kan tot stimulering van de dechlorering worden besloten. De keuze van de toe te voegen elektronendonor is hierbij belangrijk. Er wordt aangenomen dat waterstof als de uiteindelijke elektronendonor fungeert. In het laboratorium is het toevoegen van waterstof niet zinvol gebleken [Holliger et al., 1993 en dit onderzoek]. Wellicht zijn de concentraties dan te hoog, waardoor andere micro-organismen worden bevoordeeld. Indirect kan waterstof worden toegevoegd via een elektronendonor, waaruit dit bij anaërobe omzetting wordt gevormd.

Een andere strategie is het toevoegen van een complex mengsel van organische stoffen als elektronendonor, zoals bijvoorbeeld compostextract en gistextract. Het nadeel van deze strategie is dat het in feite een empirische methode is, die vanwege de complexiteit van het mengsel moeilijk te sturen is. Beide methoden zullen in dit rapport aan de orde komen.

Als modellocatie is het voormalige bedrijfsterrein van Vecom Productie B.V. gebruikt met een oppervlak van circa 2.500 m², waarop een verontreiniging van grond en grondwater met diverse oplosmiddelen en met gechloreerde aromatische en alifatische koolwaterstoffen is ontstaan.

Het ondiepe grondwater is sterk verontreinigd met diverse componenten, waarvan PER en TRI en de dehalogeneringsproducten *cis*-1,2-dichlooretheen (*cis*-DCE) en vinylchloride (VC) de meest relevante zijn. Vinylchloride is in het grondwater in concentraties tot 3.400 µg/l aangetroffen.

Het onderzoek is gericht op het vaststellen van de condities voor de volledige anaërobe afbraak onder in situ omstandigheden van PER en richt zich specifiek op:

- het vaststellen van de procescondities, die in het veld moeten worden aangelegd voor het verkrijgen van de gewenste afbraak;
- de keuze van geschikte elektronendonoren;
- de mogelijke verstoringen van het proces door andere typen verontreiniging;
- de mogelijke verstoring van de in situ reiniging zelf door producten van ongewenste nevenomzettingen, die worden geïnduceerd door het aanleggen van gewenste procesomstandigheden in het veld;
- een veldinventarisatie van de voor in situ sanering relevante parameters;
- verificatie in het veld van deelprocessen, zoals vastgesteld in het laboratorium.

Bij de uitvoering van het haalbaarheidsonderzoek is primair aandacht besteed aan de beschrijving van de microbiologische processen en aan de optimalisering van de omstandigheden voor het verloop ervan. De volgende vragen zijn daarbij als leidraad gebruikt:

- Hoe snel ontwikkelen zich of groeien PER-, TRI-, *cis*-DCE- en VC-afbrekende microbiële populaties?
- Welke elektronendonor is geschikt voor het verkrijgen van anaërobe dehalogenering onder veldcondities, waarbij ook aandacht moet worden besteed aan de ongewenste omzetting van de donor?
- Hoe groot is de consumptie van de benodigde elektronendonor in relatie tot omzetting van de verontreiniging en hoe kan de juiste verhouding elektronendonor/contaminant in situ worden bereikt?
- Zijn de verkregen snelheden voor de omzetting zodanig, dat in situ sanering binnen een redelijke termijn (ca. 3 jaar) ook haalbaar is?
- Worden de dehalogeneringsprocessen beïnvloed door de aanwezigheid van andersoortige verontreinigingen?
- Kunnen in de bodem van deze locatie de juiste anaërobe condities die nodig zijn voor de dehalogenering van PER, TRI, DCE en VC worden verkregen?
- Is enting met voorgekweekte mengculturen nodig? Zo ja, is zo'n enting mogelijk en controleerbaar onder veldomstandigheden en kunnen geschikte culturen op lokacie of elders worden voorgekweekt?

De uitvoering van het onderzoek is verdeeld over Wageningen Universiteit, TNO-MEP en BioSoil R & D. De verdeling van de werkzaamheden is gebaseerd op de specifieke kennis en bekwaamheden van deze instituten.

Wageningen Universiteit heeft zich op de aard van de processen en elektronendonoren gericht. Het onderzoek door TNO-MEP heeft betrekking op de omstandigheden waaronder de processen zich kunnen afspelen in het veld en de mogelijke effecten hierop ten gevolge van de aanwezigheid van andere componenten. BioSoil R & D heeft de vertaling van de laboratoriumgegevens naar de veldsituatie uitgevoerd en het definiëren van de te creëren veldomstandigheden.

De verschillende onderzoeksvragen zijn vertaald naar deelonderzoeken, waarbij is aangegeven welke partners van het consortium primair bij dat onderdeel betrokken zijn geweest.

De deelonderzoeken zijn:

1. nadere karakterisering van de bestaande veldomstandigheden (BioSoil R & D en TNO-MEP);
2. toetsing van de - aan de verontreinigingssituatie inherente - afbraak van CKW's (TNO-MEP);

3. vaststellen van de mogelijkheden voor het stimuleren van de inherente afbraak (Wageningen Universiteit en TNO-MEP);
4. toetsing van het gekozen saneringsconcept in het laboratorium (Wageningen Universiteit en TNO-MEP);
5. veldonderzoek naar de deelaspecten van het saneringssysteem (BioSoil R & D);
6. uitvoering van een simulatieproef in het veld (BioSoil R & D).

Het onderzoek in de eerste fase van dit project heeft hoofdzakelijk in het laboratorium plaatsgevonden. Er is gebruik gemaakt van grond en grondwater afkomstig van het Vecom-terrein. De simulatieproef is in de loop van het project uitgegroeid tot een volledige in situ sanering van de kern van de PER- en TRI-verontreiniging. Hierdoor heeft een geleidelijke overgang naar de tweede fase van het project plaatsgevonden, zijnde de begeleiding van de volledige sanering van het Vecom-terrein. De resultaten van dit onderzoek zijn om de leesbaarheid van het rapport te bewaren eveneens opgenomen (zie 2.6 'Simulatieproef').

In dit rapport zijn de bevindingen van de verschillende deelonderzoeken en de praktijkervaring bij elkaar gebracht en in hun onderlinge perspectief geplaatst. Elk deelonderzoek is ook apart en in meer detail gerapporteerd.

Deze deelrapporten zijn voor NOBIS-deelnemers verkrijgbaar bij de leden van het consortium, te weten:

- deelonderzoeken 1, 5 en 6 bij BioSoil R & D, Nijverheidsweg 27, 3341 LJ, Hendrik Ido Ambacht (contactpersoon: ir. J.F. de Kreuk);
- deelonderzoeken 2 en 4 bij TNO-MEP, Postbus 342, 7300 AH Apeldoorn (contactpersoon: dr. J. Gerritse);
- deelonderzoek 3 bij Wageningen Universiteit, Laboratorium voor microbiologie, Hesseling van Suchtelenweg 4, 6703 CT Wageningen (contactpersoon: dr.ir. G. Schraa).

HOOFDSTUK 2

UITGEVOERDE ONDERZOEKEN

De uitgevoerde onderzoeken betreffen:

1. een nadere karakterisatie van de veldomstandigheden;
2. het vaststellen of de afbraakprocessen in het veld al verlopen (inherente afbraak);
3. het vaststellen van de mogelijkheden om een dergelijk proces te stimuleren;
4. een toetsing van een mogelijk saneringsconcept gebaseerd op de uitkomsten van de voorgaande onderzoeken;
5. veldonderzoek naar de deelaspecten van dit saneringsconcept;
6. een simulatieproef om aan te tonen dat een dergelijk concept functioneert.

In de volgende paragrafen van dit hoofdstuk zijn de resultaten van elk van deze onderzoeken samengevat.

2.1 Veldkarakterisatie

Het reeds uitgevoerde onderzoek was conventioneel en gedateerd. Er was nauwelijks aandacht besteed aan de afbraakproducten van PER en het onderzoek naar de aanwezigheid van vinylchloride was op het allerlaatste moment toegevoegd en had slechts een oriënterend karakter.

De voorgestelde inventarisatie van bestaande veldomstandigheden had derhalve betrekking op de aanwezigheid van afbraakproducten van PER in het veld en de verhoudingen tussen deze componenten, en op die van sulfaat, nitraat en metalen.

De inventarisatie diende tevens om vast te stellen of en zo ja welke storende componenten aanwezig zouden zijn. Dit was van belang voor het inrichten van het laboratoriumonderzoek en vanzelfsprekend voor de uitvoering van de uiteindelijke sanering.

Er zijn zes peilbuizen geplaatst in en rond de kern van de verontreiniging met chloorkoolwaterstoffen (zie fig. 1). Er zijn grondwatermonsters uit deze peilbuizen en uit de onttrekkingsdrains ten behoeve van het grondwaterbeheerssysteem uitgebreid geanalyseerd met behulp van een GC-MS. Tevens is een separate analyse uitgevoerd op de gehalten etheen en ethaan en zijn een aantal anorganische parameters, zoals de gehalten nitraat en sulfaat, bepaald. Met name deze ionen kunnen de anaërobe dehalogenering verstoren door op te treden als elektronenacceptor. Ook zijn bodemonsters genomen voor het vaststellen van de gehalten aan zware metalen.

De gegevens in tabel 1 laten zien dat, hoewel het monster uit de kern van de verontreiniging is genomen, de grond op zich niet sterk is verontreinigd. Dit beeld is bij latere monsternemingen bevestigd.

Het ondiepe grondwater is wel sterk verontreinigd met diverse componenten waarvan de gehalogeneerde koolwaterstoffen, waaronder PER en TRI en het dehalogeneringsproduct vinylchloride, de meest relevante zijn. Vinylchloride is in het grondwater zelfs in concentraties tot 3.400 µg/l aangetroffen (zie tabel 1, 2 en 3).

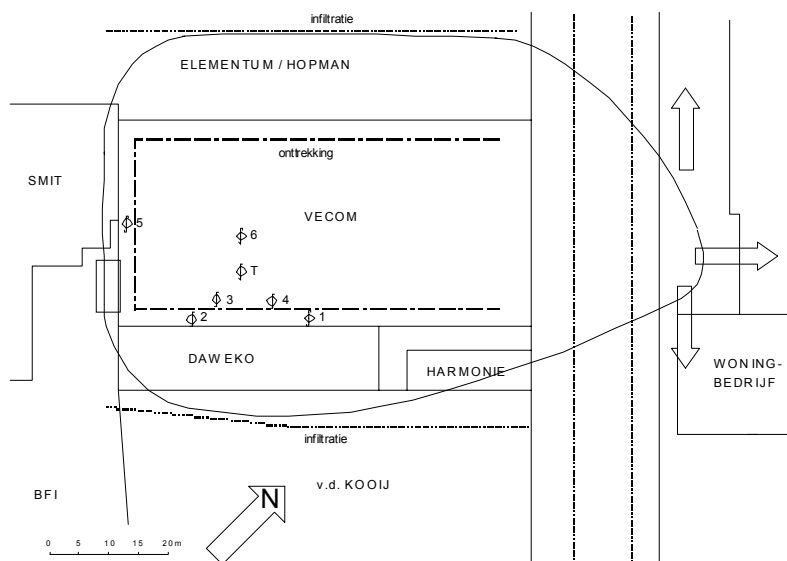


Fig 1. Verontreinigingscontour en plaatsing van peilbuizen en infiltratie- en onttrekkingsdrains (de voorzijde van het terrein is rechts op de tekening).

Tabel 1. Samenstelling van de grond - peilbuis 3 (2,0 - 2,5 m-mv).

samenstelling van de verontreiniging (mg/kg.ds)		fysisch/chemische samenstelling	
<i>minerale olie (GC)</i>		<i>overige</i>	
totaal	< 10	droge stof (% m/m)	70
<i>aromaten (GC-MS)</i>		carbonaten (CaCO ₃ % van ds)	10
benzeen	< 0,05	TOC (% van ds)	0,5
ethylbenzeen	< 0,1	CEC (meq/100g ds)	39
isopropylbenzeen	< 0,05	pH-KCl	7,1
naftaleen	1,0	<i>granulaire samenstelling</i>	
n-propylbenzeen	0,05	(% minerale delen)	
styreen	< 0,05	fractie < 2 µm	3
tolueen	0,2	fractie < 16 µm	4
1,2,4-trimethylbenzeen	0,75	fractie < 25 µm	6
1,2,5-trimethylbenzeen	0,19	fractie < 32 µm	6
m/p-xyleen	0,20	fractie < 50 µm	9
o-xyleen	0,21	fractie < 63 µm	11
som van de aromaten	5,2	fractie < 125 µm	90
<i>chloorverbindingen (GC-MS)</i>		fractie < 250 µm	100
chloroform	< 0,1	fractie < 500 µm	100
1,1-dichloorethaan	3,5	fractie < 1,00 mm	100
1,2-dichloorethaan	< 0,1	fractie < 2,00 mm	100
cis-1,2-dichlooretheen	0,9		
dichloormethaan	7,9		
tetrachlooretheen	0,7		
tetrachloormethaan	< 0,1		
1,1,1-trichloorethaan	17		
1,1,2-trichloorethaan	< 0,2		
trichlooretheen	6,7		
som van de VOCl	37		

Behalve de gechloroerde ethenen zijn ook 1,1,1-trichloorethaan, 1,1-dichloorethaan, dichloormethaan, aromatische oplosmiddelen en chloorbenzenen in significante hoeveelheden aanwezig. In tabel 2 en 3 zijn de resultaten van de uitgevoerde GC-MS-analyses samengevat. Alleen de componenten in gehalten boven de bepalingsgrenzen zijn opgenomen.

Tabel 2. Samenstelling van het grondwater (2,5 - 3,0 m-mv; bemonstering 1-11-96).

component	peilbuis ^{a)}					
	1	2	3	4	6	T ^{b)}
<i>aromaten (GC-MS)</i>						
benzeen	21	2,8	16	36	9,1	41
broombenzeen	< 1,1	4,8	34	16	13	9,9
n-butylbenzeen	3,8	< 0,18	< 0,18	< 0,18	< 1,8	< 0,18
chloorbenzeen	700	55	100	62	86	24
1,2-dichloorbenzeen	300	1.000	3.300	1.800	2.400	2.900
1,3-dichloorbenzeen	9,0	38	130	72	92	110
dichloorbenzeen	87	170	1.200	350	610	1.100
dichloorbenzenen (som)	400	1.200	4.600	2.200	3.100	4.100
ethylbenzeen	23	14	42	30	32	33
isopropylbenzeen	5,6	7,4	14	7,6	14	14
p-isopropylbenzeen	2,0	5,0	5,8	4,3	6,5	13
naftaleen	83	91	400	290	690	220
n-propylbenzeen	3,6	12	18	9,6	15	34
tolueen	1.700	62	2.000	25.000	180	520
1,2,3-trichloorbenzeen	< 0,4	< 0,4	0,7	< 0,4	< 3,5	3,3
trichloorbenzenen (som)	-	-	0,7	-	-	3,3
1,2,4-trimethylbenzeen	110	140	200	140	250	210
1,2,5-trimethylbenzeen	38	58	70	53	82	81
m/p-xyleen	86	19	140	95	120	110
o-xyleen	99	88	180	100	150	76
<i>chloorverbindingen (GC-MS)</i>						
chloroform	< 0,4	2,6	55	11	< 3,5	100
1,1-dichloorethaan	100	640	11.000	27.000	810	12.000
1,2-dichloorethaan	0,9	9,7	100	100	16	100
<i>trans</i> -1,2-dichlooretheen	1,0	14	31	78	7,6	67
dichloormethaan	14	800	31.000	39.000	1.100	9.300
1,1,1-trichloorethaan	< 0,4	3.300	74.000	24.000	2.100	71.000
1,1,2-trichloorethaan	< 0,7	4,7	100	38	< 3,5	44
chloorethaan	79	21	7,6	110	< 18	280
freon 11	< 1,8	< 1,8	2,5	4,1	< 18	2,2
1,1-dichlooretheen	1,8	290	2.000	1.100	450	720
<i>tetrachlooretheen</i> ^{c)}	<i>0,20</i>	<i>4.800</i>	<i>700</i>	<i>1.000</i>	<i>300</i>	<i>32.000</i>
<i>trichlooretheen</i>	<i>1,7</i>	<i>5.100</i>	<i>21.000</i>	<i>69.000</i>	<i>2.000</i>	<i>90.000</i>
<i>cis</i> -1,2-dichlooretheen	<i>130</i>	<i>2.300</i>	<i>2.800</i>	<i>27.000</i>	<i>1.800</i>	<i>13.000</i>
<i>vinylchloride</i>	<i>81</i>	<i>200</i>	<i>610</i>	<i>380</i>	<i>120</i>	<i>3.400</i>
<i>diverse (GC)</i>						
etheen	360	250	850	320	110	1.900
ethaan	300	10	18	210	46	250

Legenda:

- a) de positie van de peilbuizen is gegeven in figuur 1
- b) de peilbuis T is geplaatst in 1994 en is in dit onderzoek herbemonsterd
- c) tetrachlooretheen en de afbraakproducten hiervan zijn cursief weergegeven

Tabel 3. Samenstelling van het grondwater uit het onttrekkingsstelsel.

component	drains ^{a)}				
	Daweko		Smit	Elementum	
	voor	achter		voor	achter
<i>minerale olie (GC)</i> totaal	3.900	2.200	1.700	9.300	850
<i>aromaten (GC-MS)</i>					
benzeen	30	11	14	9,1	29
broombenzeen	5,5	19	15	1,8	20
sec-butylbenzeen	4,3	3,2	< 0,18	0,72	1,4
chloorbenzeen	1.500	200	400	840	550
1,2-dichloorbenzeen	3.600	4.700	3.300	2.000	14.000
1,3-dichloorbenzeen	94	110	91	38	360
dichloorbenzeen	1.700	1.800	1.100	520	2.200
dichloorbenzenen (som)	5.400	6.600	4.500	2.600	17.000
ethylbenzeen	93	58	140	6,2	71
isopropylbenzeen	14	20	7,1	1,1	6,8
naftaleen	1.500	510	120	260	8.600
n-propylbenzeen	22	27	8,4	1,0	8,0
tolueen	2.900	3.400	240	16	260
1,2,4-trichloorbenzeen	2,4	0,9	0,7	0,4	4,1
trichloorbenzenen (som)	2,4	0,9	0,7	0,4	4,1
1,2,4-trimethylbenzeen	920	910	240	34	460
1,2,5-trimethylbenzeen	140	130	53	8,5	110
m/p-xyleen	530	210	390	19	430
o-xyleen	430	430	290	23	320
<i>chloorverbindingen (GC-MS)</i>					
chloroform	1,6	13	4,1	5,2	0,9
1,1-dichloorethaan	870	5.700	870	320	570
1,2-dichloorethaan	1,7	50	14	4,7	< 0,4
<i>trans</i> -1,2-dichlooretheen	36	87	41	6,6	8,0
dichloormethaan	38	6.200	700	37	230
tetrachloormethaan	< 0,4	3.900	< 0,4	< 0,4	< 0,4
1,1,1-trichloorethaan	1.200	52.000	5.800	1.200	4.800
1,1,2-trichloorethaan	3,2	65	7,3	< 0,7	1,9
1,2,3-trichloorpropaan	9,4	< 1,8	37	< 1,8	11
chloorethaan	71	64	3,9	22	7,1
1,1-dichlooretheen	44	1.800	710	88	270
<i>tetrachlooretheen</i> ^{b)}	2,2	1.000	360	10	55
<i>trichlooretheen</i>	52	14.000	8.700	90	980
<i>cis</i> -1,2-dichlooretheen	6.700	11.000	6.300	670	2.000
<i>vinylchloride</i>	1.500	630	560	240	100

Legenda:

a) de ligging van de drains is gegeven in figuur 1

b) tetrachlooretheen en de afbraakproducten hiervan zijn cursief weergegeven

De analysesresultaten van het water uit de drains bevestigen het met de peilbuizen verkregen verontreinigingsbeeld. De drain Daweko-achter bevat hoge gehalten aan gechloreerde ethenen. Op de andere terreingedeelten is dit significant minder, waarbij opvalt dat de omzetting van PER en TRI in *cis*-DCE daar al ver is doorgezet.

Het middeldiepe grondwater is bij eerder onderzoek niet of nauwelijks verontreinigd gebleken. Hier is in dit kader verder geen aandacht aan besteed.

De analyses van een grondwatermonster uit peilbuis 3 (zie tabel 4) zijn uitgevoerd om na te gaan of er ook mogelijk storende (anorganische) componenten in het grondwater aanwezig zijn.

Van belang hierbij zijn vooral sulfaat en nitraat, omdat deze als elektronenacceptor kunnen functioneren en kunnen concurreren met de chloorethenen om de elektronendonor bij de dehalogenering.

Uit de gepresenteerde gegevens blijkt dat de gehalten nitraat en nitriet laag zijn (denitrificerende omstandigheden) en dat er nog een significant gehalte aan sulfaat aanwezig is. Dit laatste is waarschijnlijk afkomstig van morsingen van beitsvloeistoffen.

Tabel 4. Overzicht van de voor het onderzoek relevante parameters in het grondwater afkomstig van het Vecom-terrein (peilbuis 3).

parameter	waarneming
<i>metalen (mg/l)</i>	
natrium	210
calcium	26
magnesium	1,3
ijzer ^{a)}	8,0
mangaan	1,3
<i>diverse ionen (mg/l)</i>	
sulfaat	160
nitraat als N	< 0,1
nitriet als N	0,01
ammonium als N	17
fosfaat ortho als P	15
chloride	550
<i>overige</i>	
CZV (mg/l)	370
DOC (mg/l)	78
N-Kj (mg/l)	21
pH	6,5

Legenda:

^{a)} het ijzergehalte is bepaald in een monster uit de Daweko-drain (voor)

Wanneer het aanwezige sulfaat volledig zal worden gebruikt bij de omzetting van een elektronendonor zal dit tot een verlies van circa 40 mg/l grondwater kunnen leiden. Voor het hele terrein zal dit neerkomen op een hoeveelheid van ongeveer 50 kg. Een dergelijk 'verlies' aan elektronendonor zal de toepassing van de techniek niet in de weg staan. Ook de vorming van zwavelijzer zal geen problemen opleveren door het relatief geringe ijzergehalte van het grondwater (8 mg/l). Hieruit zal slechts rond 4 g FeS per m³ grond kunnen ontstaan.

Uit de analyses van water uit de Elementum-drain (achter) blijkt overigens dat in ieder geval in een deel van het terrein lagere sulfaatgehalten aanwezig zijn (3,3 mg/l), waardoor het 'verlies' waarschijnlijk ook lager uitvalt.

Gezien het calciumgehalte van het grondwater lijkt het niet aannemelijk, dat er nog sulfaat gebonden is in gips. De oplosbaarheid hiervan bedraagt ongeveer 2.000 mg/l (globaal • calcium en • sulfaat). De oplosbaarheid van calciumcarbonaat is lager dan die van gips, waardoor het oplosbaarheidsevenwicht zelfs nog in de richting van sulfaat kan zijn verschoven. Bij een sulfaatconcentratie van 160 mg/l wordt de oplosbaarheid van gips dan ook niet overschreden.

Het terrein is ontwikkeld door het begin deze eeuw op te hogen met baggerspecie uit de haven van Maassluis. Hoewel de baggerspecie toen minder verontreinigd was dan in de afgelopen decennia bevat de specie van 'nature' toch een aantal zware metalen en geringe hoeveelheden

PAK's. In tabel 5 zijn de gegevens samengevat. De hoogste, laagste, gemiddelde en mediane waarden zijn gegeven. Waar de mediaan ver onder de gemiddelde waarde ligt, is de verdeling scheef getrokken door plaatselijk hoge gehalten. Met uitzondering van zink liggen de gemiddelden onder of rond de streefwaarden bij een lutumgehalte van 3 % (zie tabel 5). De pH van de bodem is vrijwel neutraal. De grondwatergehalten zijn laag. Deze liggen onder de detectiegrens voor cadmium, koper, kwik en lood en onder circa 100 µg/l voor de overige metalen.

Van de genoemde gehalten aan zware metalen in zowel de grond als het grondwater worden geen effecten op de groei en het functioneren van micro-organismen verwacht. Dit is ook niet gebleken uit de laboratoriumproeven bij onderzoek 2 (zie 2.2), waarbij steeds gebruik is gemaakt van grondwater afkomstig van het terrein.

Tabel 5. Overzicht van de verontreiniging met metalen en streef- (S), tussen- (T) en interventiewaarden (I) bij 3 % lutum.

metaal	gehalten (mg/kg)				criteria (mg/kg)		
	hoogste	laagste	gemiddeld	mediaan	S	T	I
arseen	45	2,2	12,3	7,2	20,2	29,3	38,3
cadmium	2,9	< 0,05	< 1,0	< 0,6	0,6	5,6	9,6
chromium	53,7	6,5	28,4	16	56	135	213
koper	59,3	9,5	28,8	24	23	72	120
kwik	0,85	0,03	0,25	0,05	0,2	3,9	7,5
lood	185	14	69	40	63	228	393
nikkel	20	5,4	9,8	9,0	13	46	78
zink	790	65	344	275	74	228	381

De resultaten kunnen als volgt worden samengevat:

- De verontreiniging met gechlloreerde koolwaterstoffen is primair een grondwaterverontreiniging. De gehalten in de grond - ook bij hoge grondwatergehalten - zijn laag (minder dan 40 mg/kg). Zoals is aangegeven is hierbij geen rekening gehouden met het her en der voorkomen van kleine hoeveelheden vrij product. De werkelijke vracht kan daardoor niet worden bepaald.
- Er zijn significante gehalten etheen en ethaan aangetroffen in het grondwater, waarbij de gehalten etheen globaal gelijke tred houden met die van vinylchloride (VC). Dit laat zien, dat de volledige anaërobe dehalogenering van gechlloreerde ethenen onder de heersende condities in het veld reeds verloopt.
- Er is geen zichtbaar verband tussen de gehalten van VC, tetrachlooretheen (PER), trichlooretheen (TRI) en *cis*-1,2-dichlooretheen (DCE), zij het dat de gehalten van PER lager zijn dan die van TRI, die ook hoger zijn dan die van DCE. De gehalten VC zijn steeds het laagst. Vecom heeft niet alleen gebruik gemaakt van PER maar ook van TRI, waardoor de uitgangshehalten van deze verbindingen al sterk kunnen wisselen.
- Behalve de gechlloreerde ethenen zijn 1,1,1-trichloorethaan, 1,1-dichloorethaan, dichloormethaan, aromatische oplosmiddelen en chloorbenzenen in significante hoeveelheden aanwezig. Uit de aanwezigheid van monochloorethaan kan worden afgeleid dat ook 1,1,1-trichloorethaan wordt gedehalogeneerd.
- De nitraatgehalten zijn laag. Er is wel sulfaat in het grondwater aanwezig; indertijd zijn bij de behandeling van metalen beitszuren gebruikt. Dit is echter niet zoveel, dat er een significant verlies aan elektronendonor zal kunnen optreden, hoewel plaatselijk de gehalten hoog kunnen zijn (zie ook 2.3).
- De gehalten aan zware metalen en arseen zijn gemiddeld laag en liggen met uitzondering van zink rond de streefwaarde voor een grond met 3 % lutum. Er is één plek waar bij eerder onderzoek hogere gehalten zijn waargenomen. Deze plek ligt op de grens van de PER- en

TRI-verontreiniging. Het gehalte arseen ligt hier juist boven de interventiewaarden en dat van zink is ongeveer het dubbele. Er wordt hierdoor echter geen verstoring van het proces verwacht.

- Bij de inventarisatie zijn in de kern van de verontreiniging (de huidige proefsanering) verhoogde kopergehalten gevonden (tot 500 mg/kg). Het koper is vermoedelijk afkomstig van het beitsen van messing. Er worden bij deze gehalten echter geen verstoring van de dehalogeneringsprocessen verwacht. Koper wordt ook complex gebonden en onder de condities van de anaërobe dehalogenering (ten minste sulfaatreducerend) vastgelegd als sulfide.

2.2 Inherente afbraak

Bij TNO-MEP is nagegaan welk afbraakproces reeds onder de huidige veldcondities verloopt en wat de invloed is van het toevoegen van extra, natuurlijke elektronendonor op de aard en de snelheid van het proces. Daartoe zijn in het laboratorium kolomexperimenten uitgevoerd met grond van de vervuilde locatie. Voor de doorstroming van de kolommen is gebruik gemaakt van grondwater, waaruit vluchtige organische verbindingen zijn gestript of van synthetisch medium. De volgende omstandigheden zijn onderzocht:

- twee kolommen met grondwater van de locatie, waaraan compostextract is toegevoegd;
- twee kolommen met grondwater van de locatie zonder verdere toevoegingen om de veldsituatie te simuleren;
- ter controle twee kolommen doorstroomd met synthetisch medium zonder elektronendonor.

De gebruikte opstelling is weergegeven in figuur 2.

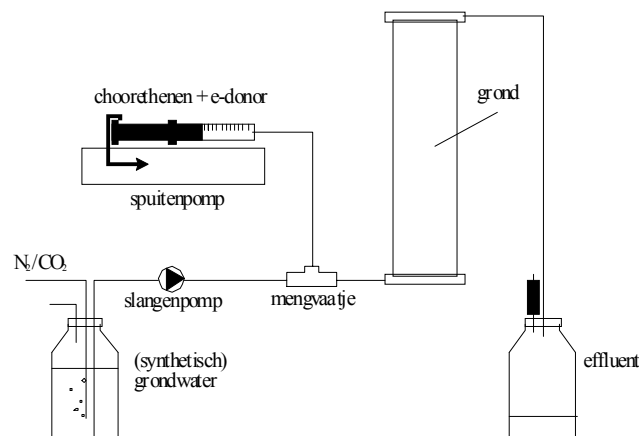


Fig. 2. Schematische weergave van de kolomopstelling (de kolom heeft een lengte van 20 cm en een diameter van 2,5 cm en is voor ongeveer 11 cm gevuld met grond; het gebruikte gasmengsel bevat 1 % CO₂).

De influentconcentraties van de vervuilde componenten zijn gebaseerd op de locatiegegevens en bedragen 2,9 mg/l PER (17,5 µmol/l) en 13,1 mg/l TRI (99,6 µmol/l). De verblijftijd in de kolommen is 6,5 uur. Daarnaast zijn er twee steriele batches ingezet met grond en grondwater van de locatie.

De resultaten van de duplo experimenten komen steeds goed met elkaar overeen. In de kolomexperimenten met toevoeging van compostextract is alle PER en TRI in het influent omgezet in etheen. Er zijn geen gechloroerde ethenen in het effluent teruggevonden.

In de kolommen doorstroomd met alleen grondwater vindt omzetting van PER en TRI naar *cis*-dichlooretheen (*cis*-DCE) plaats en er is enig vinylchloride (VC) gevormd. De vorming van etheen treedt nauwelijks op.

In de kolommen doorstroomd met synthetisch medium zonder elektrondonor vindt omzetting van PER plaats, waarbij vrijwel alleen TRI is gevormd. Daarnaast is enig *cis*-DCE gevonden en slechts een spoor VC. In feite stagneert onder deze omstandigheden de omzetting al bij TRI. Er is geen vorming van ethaan waargenomen.

De resultaten van de voorgaande proeven zijn samengevat in tabel 6.

Tabel 6. Overzicht van de resultaten van de kolomexperimenten na 60 dagen. Concentraties in het effluent zijn weergegeven als mol-percentages van de influentconcentraties.

toevoeging	PER (%)	TRI (%)	<i>cis</i> -DCE (%)	VC (%)	etheen (%)	totaal (%)
natuurlijke elektronendor grondwater	< bl	< bl	< bl	< bl	50 ± 25	50 ± 25
synthetisch medium	< bl	45 ± 20	24 ± 12	6 ± 1,5	1 ± 0,2	76 ± 35
	2 ± 1	75 ± 35	2 ± 1	0,2 ± 0,05	< bl	79 ± 40

bl = bepalingslimiet (5 µg/l)

Ter controle zijn steriele batchexperimenten uitgevoerd. Deze laten een vrijwel constante concentratie perchlooretheen en een afname van de concentratie trichlooretheen van ongeveer 25 % in 40 dagen zien. Er zijn geen afbraakproducten waargenomen. De opgetreden afbraak is derhalve van biologische oorsprong en kan worden gestimuleerd door het toevoegen van natuurlijke organische stoffen.

De proeven met alleen grondwater van de locatie resulteren niet in een significante (volledige) anaërobe dehalogenering. De intrinsieke afbraak op deze locatie zal dus onvoldoende zijn om het probleem in een redelijke termijn op te lossen, omdat er ook nog in de kolommen een veel intensiever contact tussen elektronendor en verontreiniging wordt gerealiseerd dan in de praktijk door diffusie mogelijk is.

Op basis van de resultaten van dit onderzoek zijn de in 2.6 beschreven veldexperimenten gestart.

2.3 Stimuleren van de anaërobe dehalogenering

Zoals is aangegeven in 2.2 speelt de aanwezigheid van een elektronendor een doorslaggevende rol bij het verkrijgen van de gewenste afbraak. Waterstof zal hierbij de werkelijke donor zijn. Ook bij gebruik van een organische koolstofbron als elektronendor zal het dan waarschijnlijk toch de waterstof zijn, die bij de microbiële omzetting ervan vrijkomt, die het proces doet verlopen. Om ongewenste processen, zoals sulfaatreductie en methaanvorming, te onderdrukken, is het van belang om juist een stof te kiezen waaruit slechts langzaam waterstof wordt vrijgemaakt. Bij een langzamere omzetting zal immers ook de indringing in de bodem beter kunnen verlopen en wordt de kans op het optreden van verstoppingen rond de infiltratiepunten kleiner. Met deze hypothese als leidraad zijn de in tabel 7 genoemde elektronendonoren geselecteerd. Lactaat is gekozen, omdat hiermee reeds veel ervaring is opgedaan. Methanol, glucose, acetaat en vooral propionaat zullen langzamer worden omgezet en dus voor de praktijk de betere elektronendonoren kunnen zijn. In batchexperimenten zijn ook nog ethanol, butyraat en waterstof als elektronendonoren gebruikt. Op basis van onder andere de in de inleiding aan-

gehaalde literatuur en ervaringen bij Wageningen Universiteit is aangenomen dat ook met enkelvoudige elektronendonoren zal kunnen worden gewerkt.

Dit deel van het onderzoek is uitgevoerd bij het laboratorium voor microbiologie van Wageningen Universiteit met behulp van kolom- en batchexperimenten.

Tabel 7. Resultaten van de kolomexperimenten na 35 dagen.

elektronendonor	sulfaat	PER-verwijdering	producten	eerste afbraak
acetaat (6 mM)	+	> 99 %	TRI	6 dagen
acetaat (6 mM)	-	5 %	TRI	21 dagen
methanol (4 mM)	+	< 5 %	-	
methanol (4 mM)	-	> 99 %	TRI	12 dagen
propionaat (2 mM)	+	> 99 %	TRI	
propionaat (2 mM)	-	50 %	TRI, <i>cis</i> -DCE	6 dagen
lactaat (2 mM)	+	> 99 %	<i>cis</i> -DCE	14 dagen*
lactaat (2 mM)	-	> 99 %	<i>cis</i> -DCE	14 dagen*
glucose (2 mM)	-	> 99 %	<i>cis</i> -DCE	6 dagen

* in het mengvatje voor de kolom treedt reeds dehalogenering op

Kolomexperimenten

Kolommen gevuld met grond van de verontreinigde locatie (Vecom) zijn doorspoeld met kunstmatig, anaëroob grondwater (debiet ca. 4 ml/uur). Aan het medium is PER toegevoegd in een concentratie van circa 30 - 50 µM. Aan elke kolom is een andere elektronendonor toegevoegd, en wel: acetaat (6 mM), methanol (4 mM), propionaat (2 mM) en lactaat (2 mM). De gebruikte opstelling is identiek aan de opstelling die is gegeven in figuur 2.

Het medium bevat tijdens de eerste 35 dagen van het experiment 2 mM sulfaat. Daarna is de sulfaatconcentratie verlaagd tot 0,06 mM en is 1 mM natriumsulfide toegevoegd. Er zijn ook kolommen met voornoemde elektronendonoren gestart, waarvan het influent vanaf het begin een lage (0,06 mM) sulfaatconcentratie en natriumsulfide heeft bevat. De concentraties gechlorideerde ethenen zijn gevolgd in het in- en effluent van de kolommen (zie tabel 7).

In geen van de uitgevoerde proeven is een volledige dehalogenering opgetreden. Het verlagen van de sulfaatconcentratie later gedurende de proeven heeft daar geen verandering in gebracht. De aanwezigheid van sulfaat lijkt in aanwezigheid van lagere vetzuren eerder stimulerend dan remmend te werken. Wellicht speelt hier extra vorming van waterstof nog een rol.

Gezien de negatieve resultaten zijn ook bij Wageningen Universiteit kolommen met compostextract opgestart met medium met verlaagde sulfaatconcentratie en 1 mM sulfide. Ook in deze kolommen is een volledige dechlorering niet overtuigend waargenomen (zie '*Aanvullende experimenten*'). Wanneer compostersingspercolaat wordt gebruikt, treedt dehalogenering tot etheen echter weer wel op.

Batchexperimenten

Zowel de grond als het grondwater zijn geïncubeerd met verschillende elektronendonoren onder methanogene condities. De verschillende elektronendonoren zijn apart toegevoegd en de concentratie chloorethenen in de headspace is gevolgd.

In alle grondbatches, waaraan een elektronendonor is toegevoegd, heeft na 42 dagen dechlorering plaatsgevonden. Echter, alleen met lactaat, glucose, waterstof en compostextract is *cis*-DCE gevonden. Met glucose is *cis*-DCE het enige product. In geen van de batches is methaanvorming gevonden (zie tabel 8).

Tabel 8. PER-dechlorering in grond na 42 dagen in batchculturen.

elektronendonor	PER-verwijdering*	product(en)
geen (controle)	-	geen
acetaat	+	TRI
methanol	+	TRI
propionaat	+++	TRI
lactaat	+++	TRI, <i>cis</i> -DCE
glucose	+++	<i>cis</i> -DCE
waterstof	+++	TRI, <i>cis</i> -DCE
butyraat	+++	TRI
ethanol	+++	TRI
compostextract	+++	TRI, <i>cis</i> -DCE

- * + 10 - 30 % verwijdering
 ++ 30 - 70 % verwijdering
 +++ 70 - 100% verwijdering

Met grondwater uit het behandelde terreingedeelte (zie 2.6) is alleen in de batches met lactaat, waterstof of ethanol als elektronendonor dechlorering gevonden. In deze gevallen is de vorming van *cis*-DCE uit PER waargenomen. Hoewel er aan het begin van het experiment methaan aanwezig is in het grondwater, is tijdens het experiment in geen enkele batch methaan gevormd (zie tabel 9).

Tabel 9. Dechlorering van chloorethenen in grondwater na 37 dagen in batchculturen.

elektronendonor	PER-verwijdering*	reacties
geen (controle)	-	
acetaat	-	
methanol	-	
lactaat	+	PER → <i>cis</i> -DCE
glucose	-	
waterstof	+	PER → <i>cis</i> -DCE
butyraat	-	
ethanol	+	PER → <i>cis</i> -DCE
compostextract	-	
gefermenteerd gistextract	-	

- * - geen dehalogenering
 + meer dan 50 % dehalogenering

Aanvullende experimenten

De resultaten zijn enigszins teleurstellend vergeleken met de experimenten die bij TNO zijn uitgevoerd en waar wel volledige dechlorering van PER naar etheen is gevonden met compostgrondwaterextract als elektronendonor.

Om die reden zijn opnieuw kolommen gestart met compostextract met grondwater van de locatie als medium. Het gehalte PER is gelijk aan dat in de overige proeven. Later is daar nog een kolom aan toegevoegd met compostingspercolaat en medium. In deze kolommen is in een periode van 3 maanden in verschillende stappen de volledige omzetting tot etheen waargenomen. In de eerder genoemde kolommen is dit hoofdzakelijk beperkt tot de vorming van TRI. Ook is de bruikbaarheid van percolaat van een GFT-compostering getest. De resultaten zijn weer gegeven in tabel 10.

Tabel 10. Resultaten van de aanvullende kolomexperimenten.

elektronendonor	looptijd	dechlorering	product(en)
compostextract + synthetisch medium	27 dagen	-	-
compostgrondwaterextract	62 dagen	50 %	TRI
composteringspercolaat	95 dagen	80 %	<i>cis</i> -DCE, VC, etheen

In de kolom met compostmediumextract is na 1 maand nog geen dechlorering gevonden. In de kolom met compostgrondwaterextract is direct 50 % dechlorering tot TRI gevonden. Er treedt echter geen verdere dechlorering op in het vervolg van het experiment (tot 62 dagen). Beide kolommen zijn derhalve niet langer aangehouden. In de kolom met percolaat treedt reeds na enkele weken dechlorering tot *cis*-DCE op. Na circa drie maanden zijn ook VC en etheen in het effluent gevonden.

Om te bepalen of specifieke organismen de volledige dechlorering en dan vooral de tweede stap tot stand brengen, is besloten om de *cis*-DCE-dechlorerende bacteriën uit de percolaatkolom in een ophopingscultuur te brengen. Daartoe zijn porties van circa 1 gram grond uit de kolom in serumflesjes van 120 ml overgebracht, waaraan anaëroob medium en 0,1 ml percolaat zijn toegevoegd. De flesjes zijn afgesloten, de head space is vervangen door N₂/CO₂ (80 %/20 %) en er is 50 µM PER toegevoegd. Reeds na 2 dagen incubatie is bij 20 °C etheen in de headspace gevonden. Herhaald toegevoegde PER is ook binnen enkele dagen volledig gedehalogeneerd (zie fig. 3).

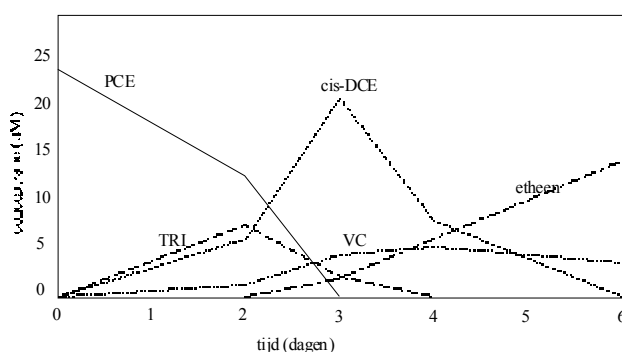


Fig. 3. Volledige dehalogenering van PER tot etheen in een ophopingscultuur van grond uit de percolaatkolom.

Twee ml van deze ophopingscultuur is vervolgens overgeënt in 20 ml vers medium met percolaat en PER of *cis*-DCE. Aan enkele van deze culturen is de methanogeneseremmer BES toegevoegd. In alle batches van deze generatie is de dechlorering langzamer dan in het uitgangsmateriaal. In batches, waaraan tevens BES is toegevoegd, vindt slechts dechlorering tot *cis*-DCE plaats. Deze resultaten geven aan dat de dechlorering van PER tot *cis*-DCE in de percolaatkolom door andere micro-organismen wordt uitgevoerd dan de dechlorering van *cis*-DCE tot etheen.

Bij gebruik van percolaat uit een andere bron blijkt de activiteit van de dehalogeneerders in korte tijd volledig te verdwijnen en weer terug te keren bij gebruik van het eerdere percolaat. De relevante verbindingen zijn dus niet algemeen aanwezig.

De ophopingscultuur is ook gebruikt om na te gaan of composteringspercolaat als bron dient van vitaminen, co-factoren en dergelijke of primair als elektronendonor voor de dehalogenering van *cis*-DCE. Daartoe zijn batches voorzien van percolaat alleen of aangevuld met lactaat, ethanol,

acetaat, propionaat of waterstof. Hierbij blijkt alleen lactaat de dehalogenering te versnellen en er is enig effect van acetaat. Zonder toevoeging van elektronendonor treedt geen dehalogenering op. Het verlies van activiteit van deze cultuur bij overenten is ook voorkomen door de combinatie composteringsspercolaat en lactaat. Composteringsspercolaat heeft dan kennelijk de functie van leverancier van groeifactoren en sporenelementen, zoals gefermenteerd gistextract (FYE), dat door diverse onderzoekers steeds aan hun culturen wordt toegevoegd.

Verkennd onderzoek ten behoeve van het enten van de grond met een dechlorerende cultuur
Omdat de dehalogenering van PER bij gebruik van een enkelvoudige elektronendonor stagneert bij DCE is de mogelijkheid van het enten van bacteriën onderzocht. Hiervoor is een bij Wageningen Universiteit verkregen ophopingscultuur gebruikt (DCE-2), die in staat is om *cis*-DCE volledig tot etheen te reduceren. Als elektronendonor voor de dechlorering kan deze cultuur zowel acetaat als lactaat en waterstof gebruiken. De toevoeging van FYE (0,02 % w/v) is echter noodzakelijk gebleken voor de groei van deze cultuur.

In de mengvaatjes van de lactaatkolommen is al een PER-dechlorerende mengcultuur (LPCE-1) gevonden. Van deze cultuur is 1 ml gecombineerd met 1 ml van cultuur DCE-2 geënt op 20 ml methanogeen medium, waaraan ook lactaat, gefermenteerd gistextract (FYE) en PER (ca. 100 μ M) zijn toegevoegd.

Er vindt een snelle dechlorering van PER naar TRI en *cis*-DCE plaats, waarna een verdere volledige dechlorering binnen 16 dagen tot etheen als enige eindproduct leidt (zie fig. 4). Dit experiment toont de biocompatibiliteit van beide bacterieculturen aan wat betreft de volledige dechlorering van PER tot etheen.

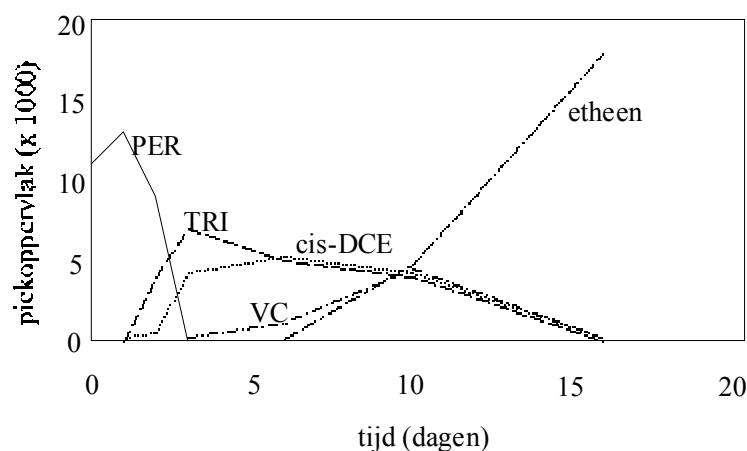


Fig. 4. Dechlorering van PER in een vloeistofbatchcultuur door een mengsel van de culturen LPCE-1 en DCE-2.

Bij verder onderzoek is gedurende een week 40 ml van een mengsel van beide culturen rondgepompt over een grondkolom met Vecom-grond. Daarna is deze kolom gekoppeld achter een actief dechlorerende kolom, waarin 20 μ M PER kwantitatief is omgezet in *cis*-DCE met lactaat als elektronendonor. Het influent van de geënte kolom bevat dus *cis*-DCE en de afbraakproducten van lactaat (acetaat, propionaat en H₂) als elektronendonor. Ten behoeve van de geënte bacteriën is aan het gesimuleerde grondwater 0,02 % FYE toegevoegd. Na circa twee weken is in het effluent van de geënte kolom zowel etheen als vinylchloride gevonden.

In een andere lactaatkolom met Vecom-grond (waarin 20 μ M PER is gedehalogeneerd tot *cis*-DCE) is aan het mengvaatje voor het influent 2 ml van de cultuur DCE-2 toegevoegd. In deze

kolom is (ca. 60 dagen na het enten) volledige dehalogenering tot etheen opgetreden. In een identieke, niet-geënte kolom is alleen *cis*-DCE gevonden. Voor de volledige dehalogenering is derhalve de geënte cultuur noodzakelijk.

Er is eveneens een ophoping van PER- en *cis*-DCE-afbrekende organismen gemaakt vanuit de percolaatkolom. Deze cultuur kan PER volledig dechloreren tot etheen. De dechloreringsnelheid blijkt echter af te nemen bij achtereenvolgende overentingen.

Bij enting van grond met een *cis*-DCE-afbrekende cultuur is gebleken, dat hiermee de snelheid en volledigheid van de afbraak sterk kan worden vergroot. Tevens blijkt dat een cultuur, die in vloeistofcultuur alleen in aanwezigheid van FYE kan groeien, dit in grond van het Vecom-terrein niet nodig heeft. Kennelijk bevat de bodem op FYE-gelijkende componenten of organismen die deze kunnen produceren.

Uit het onderzoek kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

- Met enkelvoudige elektronendonoren kan geen volledige dehalogenering worden verkregen.
- Lactaat, glucose en propionaat blijken als elektronendonor te kunnen dienen voor de omzetting van PER in *cis*-DCE.
- Volledige dehalogenering wordt alleen waargenomen met een complexe elektronendonor.
- De dehalogenering wordt uitgevoerd door een tweetal consortia van micro-organismen met verschillende eisen ten aanzien van het groeimedium.
- Een combinatie van een complexe elektronendonor en lactaat versnelt het proces ten opzichte van de gescheiden toepassing van de componenten.
- Enting met een *cis*-DCE-afbrekende cultuur en lactaat als elektronendonor completeert het proces. De activiteit blijft in de bodem behouden. Deze bevat de voor de groei van deze organismen noodzakelijke componenten.
- Verandering van de herkomst en dus kennelijk ook van de samenstelling van de complexe elektronendonor kan tot volledig wegvallen van de dehalogenering leiden.
- Weliswaar zijn in de praktijk goede resultaten verkregen bij het gebruik van composteringspercolaat, maar het is noodzakelijk om de rol van de complexe elektronendonor in beeld te brengen voordat van een voldoende beheersbaar proces kan worden gesproken. Meer inzicht in de voor de groei van de bewuste micro-organismen noodzakelijke componenten is derhalve nodig voor het verkrijgen van een betrouwbare techniek.

2.4 Toetsing van het saneringsconcept

In onderzoek 4 is nagegaan of de afbraak van PER en TRI inderdaad effectief wordt bevorderd door gebruik te maken van compostextract. Verder is van enkele additieven - waterstof, methanol, sulfaat en nitraat - onderzocht of zij de aard en volledigheid van de dechlorering kunnen beïnvloeden. Daartoe zijn twee nieuwe en grotere kolommen gestart met vers materiaal van de Vecom-locatie. Tevens zijn batchproeven in flessen met verse grond (1 g) en grondwater (100 ml) uitgevoerd. Aan alle flessen is compostextract toegevoegd. Verder zijn waterstof of methanol als extra elektronendonor toegevoegd. Als controle zijn de flessen met alleen compostextract beschouwd.

Als gevolg van het hoge kleigehalte van de nieuwe grond, blijkt de interne weerstand in de kolommen te hoog te zijn met als resultaat dat het niet mogelijk blijkt de kolommen meer dan enkele dagen met grondwater te doorstromen. Als gevolg hiervan kan geen betrouwbare steady-state worden bereikt en zijn de kolomproeven beëindigd.

In de flessen met alleen compostextract is een volledige verwijdering van PER (1,3 mg/l) waargenomen (head space analyse). In 60 dagen is PER volledig omgezet in *cis*-DCE. In de daar-

opvolgende 30 dagen is *cis*-DCE verder omgezet in VC en een kleine hoeveelheid etheen. Na afloop van het experiment zijn de flessen gecontroleerd op de aanwezigheid van VC en etheen. Uiteindelijk blijkt PER voor circa 60 % te zijn omgezet in VC. De overige 40 % is teruggevonden als etheen.

In aanwezigheid van compostextract en methanol (6 mg/l) is PER binnen twee weken volledig omgezet in *cis*-DCE. Het duurt daarna ongeveer een maand voordat de gehalten *cis*-DCE beginnen af te nemen. In de daaropvolgende 25 dagen is *cis*-DCE weer volledig omgezet in VC (60 %) en etheen (40 %). In aanwezigheid van methanol is dus eenzelfde omzetting in 60 dagen gevonden als optreedt in 90 dagen met alleen compostextract. De versnelling betreft echter vooral de omzetting van PER in *cis*-DCE. De verdere dehalogenering is niet sterk beïnvloed.

Waterstof (1,5 mg/l) blijkt juist een averechts effect op de omzetting van PER te hebben. In drie maanden is slechts 70 % omgezet, waarbij TRI en *cis*-DCE zijn gevormd. De balans sluit niet. Wellicht is PER ook 'verdwenen' door een langzame adsorptie aan de bodem. De afbraakproducten zijn niet verder gedehalogeneerd; er is geen VC of etheen aangetroffen. Het aangeboden gehalte is in de orde van een factor 10^5 hoger dan de gehalten die in het veld worden aangetroffen. De remming van de dehalogenering wordt dan waarschijnlijk veroorzaakt door concurrentie van organismen die bij deze niveaus een kans krijgen.

In een volgende reeks proeven met hetzelfde materiaal is de invloed van de aanwezigheid van sulfaat en nitraat op de dechlorering van PER verder onderzocht. Het toevoegen van sulfaat aan de oorspronkelijke flessen blijkt geen invloed op de dechlorering te hebben; in flessen met en zonder sulfaat wordt PER even snel afgebroken.

Het toevoegen van nitraat heeft echter een sterk remmende werking op de waargenomen omzettingen. In deze flessen kan gedurende de proefperiode geen dehalogenering van PER worden waargenomen.

Uit de resultaten van dit onderzoek, in samenhang met die van onderzoek 2, kan worden geconcludeerd dat de micro-organismen op de locatie in staat zijn tot een snelle dehalogenering van PER tot *cis*-DCE. De omzetting van *cis*-DCE in etheen lijkt echter gevoeliger voor verstoringen dan de omzetting van PER in *cis*-DCE.

Het feit dat het zeer weinig tijd kost (enkele dagen tot hooguit enkele weken) om volledige omzetting van PER in etheen waar te nemen in het laboratorium is de belangrijkste basis voor de conclusie dat de vereiste micro-organismen reeds aanwezig zijn.

Compostextract lijkt vereist voor een volledige, voldoende snelle omzetting tot aan etheen in het laboratorium. In de veldsituatie is reeds, voorafgaand aan de toevoeging van het percolaat van compost, etheen aangetoond. Over de snelheid van dit proces is echter niets bekend, omdat het slechts een momentopname betreft.

Op grond van de huidige resultaten kunnen geen eenduidige conclusies over de oorzaken van het uitblijven van een volledige dehalogenering in afwezigheid van compostextract worden getrokken. Mogelijkerwijs is de omzetting van *cis*-DCE in etheen te traag om in de kolomproeven te detecteren (dit is het geval wanneer de halfwaardetijd van deze reactie langer is dan 1 dag). In dat geval is de voornaamste rol van het compostextract het versnellen van deze reactie.

Over het werkingsmechanisme van het compostextract is nog weinig bekend. In principe kunnen twee factoren, eventueel in combinatie, bijdragen aan de versnelling van de omzetting:

- De organische zuren in het compostextract zijn optimale elektronendonoren voor de reductieve dechlorering van *cis*-DCE.
- Compostextract bevat één of meer co-factoren die essentieel zijn voor de micro-organismen die *cis*-DCE in VC en etheen kunnen omzetten. Hierbij kan worden gedacht aan vitamines (bijvoorbeeld B12) of belangrijke sporenelementen.

Methanol leidt kwantitatief tot een versnelling van de omzetting van PER ten opzichte van de proeven waarin alleen compostextract is gebruikt. Op de verwijdering van *cis*-DCE heeft de aanwezigheid van methanol geen invloed. In de hier beschreven proeven is niet duidelijk of methanol al volledig is verbruikt voordat de dechlorering van *cis*-DCE begint. In parallel onderzoek wordt hetzelfde gevonden. In deze proeven is de omzetting van *cis*-DCE eveneens ongevoelig voor de aanwezigheid van methanol. Dit ondersteunt de waarneming bij het onderzoek van Wageningen Universiteit, waarbij is aangetoond dat de omzettingen van PER tot *cis*-DCE en van *cis*-DCE tot etheen door verschillende consortia worden uitgevoerd.

Het effect van waterstof is omgekeerd. De omzetting van PER is sterk vertraagd ten opzichte van de proeven met compostextract zonder extra elektronendonor. Omzetting van *cis*-DCE is met waterstof niet gevonden.

Deze resultaten bevestigen dat de rol van waterstof bij de dechlorering van chloorkoolwaterstoffen vooralsnog onduidelijk is. Aangenomen wordt dat waterstof de elektronendonor voor dechlorering is, ook wanneer andere elektronendonoren, zoals methanol of compostextract, zijn toegevoegd in plaats van waterstof zelf. Verder wordt verondersteld dat de concentratie waterstof zeer kritisch is, omdat de meeste tot heden bekende dechlorerende organismen in gemengde systemen optimaal dechloreren bij een lage waterstofspanning. Andere micro-organismen (zoals azijnzuurvormers) verbruiken de waterstof bij een hoge waterstofspanning, waardoor de dechlorerders verdwijnen. De verkregen resultaten bij een beginconcentratie van 1,5 mg/l zouden door dit mechanisme verklaard kunnen worden.

2.5 Veldonderzoek naar deelaspecten

Het doel van het onderzoek naar deelaspecten van het saneringssysteem (onderzoek 5) is primair het nagaan van de effectiviteit van de infiltratie van elektronendonor en de mogelijkheid dit te verbeteren door aanpassing van de injectiesystemen. Hierbij is gebruik gemaakt van het aanwezige saneringssysteem bestaande uit drains en van voor het onderzoek aangebrachte infiltratiefilters.

Het uitgangspunt bij het opstellen van het onderzoeksplan is het scheiden van de injectie van elektronendonor en de recirculatie van grondwater geweest. In verband met de problemen rond de doorlatendheid van de bodem is gekozen voor een infiltratie- en onttrekkingsstelsel gebaseerd op drains. Er ontstaat daardoor een ander stromingspatroon en om die reden is de elektronendonor aan het geherinfiltrateerde grondwater toegevoegd, waarbij ook al het onttrokken grondwater weer in de bodem is teruggebracht. In feite is de grond als een in situ bioreactor gebruikt. De praktijksituatie is daardoor identiek aan de in het laboratorium uitgevoerde kolomexperimenten.

Het is voor toekomstige ontwerpen van in situ systemen van belang de omvang van deze in situ reactor te kennen.

In het anaëroob behandelde gedeelte van het Vecom-terrein zijn daartoe een drietal opstellingen voor het uitvoeren van het infiltratie-onderzoek geplaatst:

- een infiltratiedrain uit het in situ systeem (lengte 30 m), waarbij nabijgelegen monitoringsfilters zijn gebruikt voor het vaststellen van de indringing;
- een peilbuis - nr. 1 - (32 mm) op 0,9 tot 1,9 m-mv met een verlijmd grindomstorting van circa 15 mm (\emptyset filter + omstorting ca. 60 mm);
- een peilbuis - nr. 2 - (32 mm) op 0,9 tot 1,9 m-mv met een grindomstorting van circa 45 mm (\emptyset filter + omstorting ca. 120 mm).

Rond de peilbuizen zijn multifilters met een filterlengte van 30 cm op verschillende diepten en afstanden geplaatst om de indringing van het infiltratiewater te volgen. Hierbij is er rekening mee gehouden, dat de dichtstbijzijnde onttrekkingsdrain zich op 2,5 m-mv bevindt en er dus een zijwaarts en neerwaarts transport zal optreden. De afstanden van de monitoringsfilters tot het infiltratiepunt bedragen 0,3, 0,6, 0,9 en 1,2 m bij diepten van respectievelijk 1,6, 1,8, 2,0 en 2,2 m-mv (zie fig. 5). De filterstelling van de monitoringsfilters bij de drain bedraagt 1 tot 2 m-mv. De horizontale afstanden bedragen ongeveer 1 m en ruim 2 m.

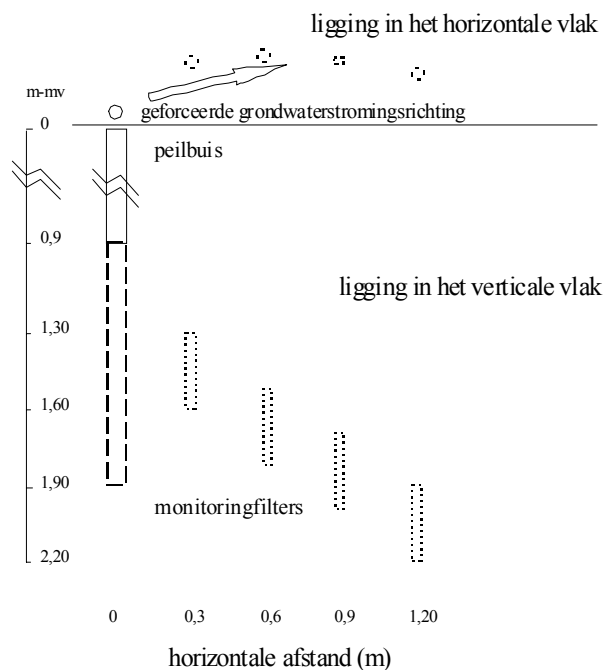


Fig. 5. Opzet voor de infiltratieproef met filters. De monitoringsfilters liggen enigszins in een boog om kortsluiting over de filterdiameter te voorkomen.

Er is voor de experimenten grondwater gebruikt, waaruit de vluchtige koolwaterstoffen zijn verwijderd om het eigen verbruik van elektronendonor tegen te gaan. Aan dit grondwater is voor infiltratie in de filters percolaat als elektronendonor en kaliumbromide als inerte tracer toegevoegd. Voor infiltratie in de drain is een 'concentraat' gemaakt en toegevoegd aan het recirculerend grondwater met daarin nog wel chloorethenen.

De infiltratiedebieten bedragen voor de drain, filter 1 en filter 2 respectievelijk 175, 0,5 en 1 liter per uur.

De waargenomen indringing (op basis van bromidegehalten) komt redelijk overeen met wat mag worden verwacht. Over een periode van 400 uur is deze voor het filter met een infiltratiedebiet

van 0,5 l/uur ruim 0,6 m en voor die met 1 l/uur meer dan 0,9 m. Met de genoemde volumina kan respectievelijk ongeveer 0,6 en 1,2 m³ grond worden doorstroomd. Bij een infiltratiefilterlengte van 1 m en een zekere uitwaaiing geven de waargenomen indringingsafstanden geen aanleiding tot het veronderstellen van voorkeursstromen.

Componenten uit het percolaat zijn na die periode nog niet waargenomen in de monitoringsopstelling (indringing minder dan 0,3 m). Deze componenten worden dus in de bodem vastgelegd en/of verbruikt.

Op 1 m van de drain is de indringing in die periode niet waargenomen. Kort na de start van het veldonderzoek is het grondwater geanalyseerd op de aanwezigheid van lagere vetzuren. Er is daarbij alleen azijnzuur in gehalten boven 1 mg/l aangetroffen. In een weinig verontreinigd terreingedeelte (het blanco proefgebied) is het gehalte 32 mg/l en in het sterk verontreinigd gedeelte is dit 6,8 mg/l. Na 4 maanden zijn de gehalten in het gebied van de proefsanering ondanks de dosering van composterspercolaat gedaald tot 3 mg/l. Op het punt met de hoogste gehalten verontreiniging is ook enig valeriazuur (1,5 mg/l) en capronzuur (2,6 mg/l) aangetroffen. Gezien de lage gehalten (bepalingsgrens 1 mg/l) kan dit ook toeval zijn.

Bij vergelijkbare proeven op een andere locatie zijn aanwijzingen verkregen, dat de samenstelling van het composterspercolaat in de bodem in korte tijd sterk verandert als gevolg van microbiële omzettingen. De gehalten van acetaat en propionaat nemen daarbij af en dat van capronzuur neemt juist toe. Dit zou dan de bovengenoemde waarneming weer bevestigen.

Bij de gebruikte techniek, waarbij het percolaat aan het geherinfiltrateerde grondwater wordt toegevoegd en de bodem dus als in situ bioreactor wordt gebruikt, is de werkelijk indringing van de organische stof uit het percolaat van minder belang. Wanneer de elektronendonor los van dit systeem wordt ingebracht ligt dit natuurlijk anders.

Om verstoring van de proef te voorkomen is gedurende de uitvoering ervan de dosering van elektronendonor in het verdere terrein gestaakt. Omdat de sanering daardoor in feite is onderbroken, zijn de proeven na 400 uur niet voortgezet. In een vervolgonderzoek moet hier meer aandacht aan worden besteed.

2.6 Simulatieproef

Bij de beschrijving van de simulatieproef (pilot) wordt achtereenvolgens aandacht besteed aan de omstandigheden in het terrein en de opzet van de proef, de gebruikte elektronendonoren en aan de resultaten van de pilot. Begin 2001 is overgegaan op een extensieve behandeling, die gedurende de bouwactiviteiten (start medio 2001) zo lang als nodig zullen worden voortgezet.

2.6.1 Inrichting en opzet

De bodemopbouw van het betrokken terrein is als volgt:

- 0 - 2,5 m-mv **ophoogzand**; zeer fijn, matig klei-arm zand met plaatselijk slibhoudende of zavelige laagjes;
- 2,5 - 5,0 m-mv **(humusrijke) lichte klei**;
- 5,0 - 6,0 m-mv **zand**; zeer fijn, matig klei-arm zand;
- 6,0 - 18 m-mv gelaagde bodem met afwisselend kleiige, zandige en venige lagen van 1 - 3 m dikte.

Het pakket van 0 - 2,5 m-mv is sterk verontreinigd, waarbij de grondwaterverontreiniging ook onder de omringende terreinen en gebouwen is doorgedrongen (zie ook 2.1).

Voorafgaand aan de eigenlijke sanering is gedurende enkele jaren een beheersmaatregel uitgevoerd om de verdere verspreiding van verontreiniging naar de omliggende percelen te voorkomen. Hierbij is gebleken dat in verband met de geringe doorlatendheid van de (opgespoten) bodem een systeem gebaseerd op onttrekkings- en infiltratiefilters niet geschikt is voor de uitvoering van in situ sanering, omdat de filters voortdurend worden drooggetrokken en er dan onvoldoende grondwater zal kunnen worden onttrokken. Voor het uitvoeren van de sanering zijn daarom in de lengterichting van het veld op twee diepten drains in het verontreinigde (opgespoten) pakket gelegd. De drains zijn in stukken van circa 30 m aangebracht, waardoor sturing van het systeem mogelijk blijft.

Zoals is aangegeven in figuur 6 zijn de infiltratie- en onttrekkingsdrains om en om met een onderlinge afstand van ongeveer 2 m gelegd. De onttrekkingsdrains zijn net boven de kleilaag gelegd en de infiltratiedrains op circa 1,5 m-mv. De sleuven zijn tot circa 1 m-mv opgevuld met grof (drainage) zand voor het verbeteren van de toe- en afstroom van grondwater. In de kern van de PER- en TRI-verontreiniging (ca. 350 m²) is een volledig anaërobe dehalogenering van PER en TRI bewerkstelligd, waarbij composteringsspercolaat als elektronendonor is gebruikt.

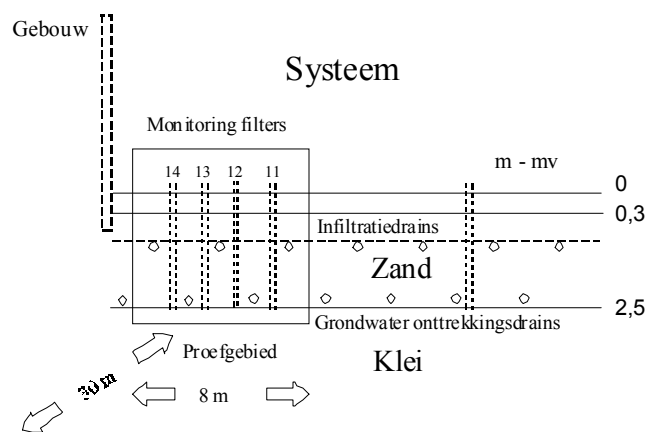


Fig. 6. Horizontale doorsnede door het proefgebied. Het anaëroob behandelde gebied heeft vanaf de muur van het gebouw een breedte van ongeveer 12 m.

In het proefgebied binnen het anaëroob behandelde gedeelte van het terrein zijn vier peilbuizen geplaatst (nr. 11 t/m 14) voor het monitoren van de voortgang van de reiniging. De filterstelling hiervan bedraagt 1 tot 2 m-mv. De filters zijn tussen de onttrekkings- en infiltratiedrains geplaatst (zie fig. 6).

Bij het begin van de veldproef is gedurende 39 dagen een even groot, weinig verontreinigd terreingedeelte op eenzelfde wijze behandeld en gecontroleerd als het proefgebied, zij het zonder de dosering van elektronendonor. Het is echter slechts mogelijk gebleken om uit één van de peilbuizen (nr. 15) - op dezelfde positie als peilbuis 11 in het proefgebied - voldoende grondwater te onttrekken voor analyse.

Op deze wijze is enig inzicht verkregen in het effect van het mobiliseren van de 'van nature' aanwezige elektronendonoren op de omzetting van chloorkoolwaterstoffen. Dit terreingedeelte was overigens wel veel minder verontreinigd met PER en TRI dan het behandelde gedeelte.

De blanco proef is gestaakt toen er op dat terreingedeelte andere werkzaamheden moesten worden uitgevoerd, waarbij het monitoringssysteem verloren is gegaan. Op dat moment leek er ook weinig informatie meer beschikbaar te komen.

2.6.2 Aard en dosering van elektronendonoren

Bij de uitvoering van het laboratoriumonderzoek in het kader van onderzoek 2 en 3 is gebleken, dat met een gemengd natuurlijk substraat een volledige dehalogenering kan worden verkregen. In die gevallen waar een enkelvoudige stof als elektronendonoren is toegepast, treedt over het algemeen slechts afbraak op tot *cis*-DCE (zie 2.3).

De eerste laboratoriumexperimenten zijn uitgevoerd met compostextract. Een proef om op een praktische manier in het veld compostextract te maken en te doseren is mislukt. Om die reden is overgegaan op het gebruik van percolaat afkomstig van een GFT-compostering. Het percolaat is als zodanig gebruikt en vermengd met het opgepompte en vervuilde grondwater weer geherinfiltrerd.

Aangezien het bekend is dat vetzuren als elektronendonoren kunnen optreden, zijn de gehalten van deze verbindingen in het percolaat bepaald. Deze zijn als volgt:

- azijnzuur 6.500 mg/l;
- boterzuur 2.000 mg/l;
- capronzuur 560 mg/l;
- propionzuur 1.200 mg/l;
- valeriaanzuur 480 mg/l.

Het CZV is 62.200 mg/l en het TOC-gehalte is 19.000 mg/l.

Het percolaat bevat ook zware metalen. Na verdunning zijn de metaalgehalten echter alle onder de streefwaarde.

In de blanco proef is ongeveer 1.000 m³ grondwater onttrokken en geherinfiltrerd. Aan dit water is niets toegevoegd.

De proefsanering heeft volgens planning een jaar geduurd. In deze periode is een hoeveelheid grondwater van 9.920 m³ onttrokken en weer geherinfiltrerd. Hieraan is 20 m³ composteringspercolaat toegevoegd. De proef is in de loop van dit jaar omgezet in een volledige in situ sanering en het monitoringsprogramma is met globaal eenzelfde intensiteit als gedurende de proef voortgezet. Hierdoor heeft een geleidelijke overgang plaatsgevonden van fase 1 naar fase 2 van het project.

2.6.3 Resultaten

De resultaten voor het blanco gebied en het proefgebied worden hierna per gebied besproken.

Blanco gebied

In het onttrokken grondwater uit het gehele gebied (zie fig. 7) is een daling van de gehalten PER en TRI waarneembaar. Deze is relatief gering en bedraagt voor beide verbindingen tezamen circa 2 µmol. De toename van *cis*-DCE is veel groter (ca. 20 µmol). Het gehalte VC schommelt enigszins, maar blijft globaal gelijk.

Eenzelfde beeld is verkregen in monitoringsfilter 15 (zie fig. 8).

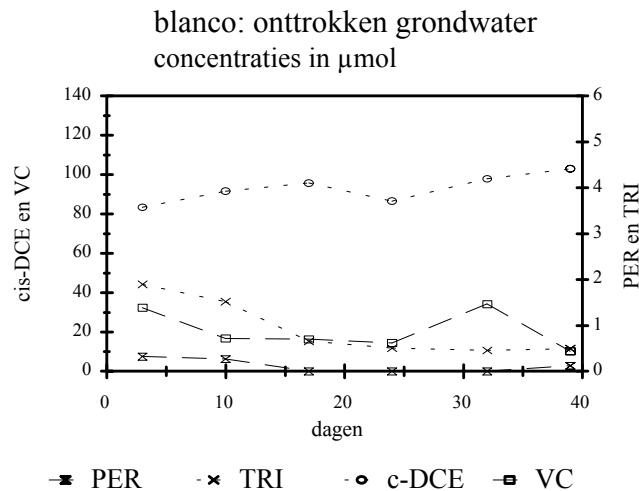


Fig. 7. Verloop van de gehalten in μmol van PER, TRI en de afbraakproducten daarvan in het onttrokken grondwater van de blanco veldproef.

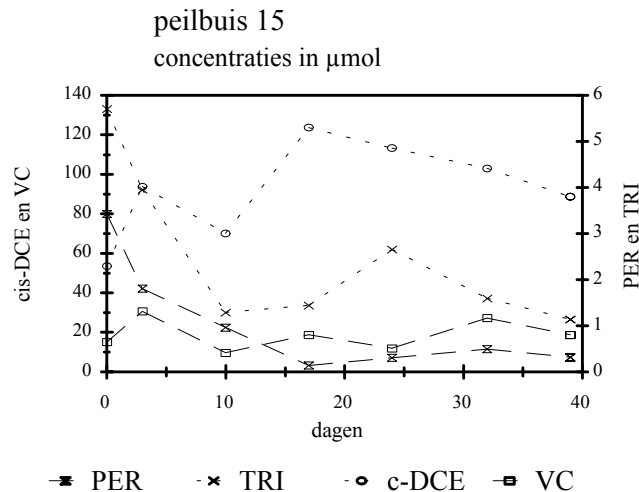


Fig. 8. Verloop van de gehalten in μmol van PER, TRI en de afbraakproducten daarvan in het grondwater van de blanco veldproef (monitoringsfilter 15).

De chloorethenenbalans klopt niet. Er is meer *cis*-DCE gevormd dan er PER en TRI is verwijderd. Dit is in nog veel sterkere mate in het proefgebied gevonden waar wel elektronendonor is gedoseerd. Bij de bespreking van de proefsanering zal op dit aspect verder worden ingegaan.

In feite heeft dit deel van het experiment te kort geduurd om er conclusies aan te kunnen verbinden. Wel valt op dat:

- ten opzichte van het proefgebied de veranderingen relatief klein zijn, maar dat de gehalten chloorethenen over de hele linie lager zijn in dit gebied;
- door grondwater in beweging te brengen er kennelijk al zoveel natuurlijke organische stof wordt gemobiliseerd, dat de (natuurlijke) anaërobe dehalogenering daardoor wordt geactiveerd.

Het blanco gebied is overigens niet vrij van andere verontreiniging als aromaten en koolwaterstoffen en het is nog niet geheel duidelijk in hoeverre deze ook als elektronendonor dienst kunnen doen. Voor aromaten wordt aangenomen dat dit bijvoorbeeld wel het geval zal zijn.

Proefgebied

In de figuren 9 t/m 14 is het verloop van de gehalten chloorethenen in het grondwater gedurende de sanering samengevat. Voor de onderlinge vergelijkbaarheid van de grafieken is de schaal van de verticale assen gelijk gehouden. Enkele punten zijn daardoor buiten de grafiek komen te liggen. De ontbrekende waarden zijn wel aangegeven in de figuurtitels. Het totale beeld blijft echter duidelijk.

In figuur 9 zijn de gehalten in het gemiddelde onttrokken grondwater van de proeflocatie gegeven. Met de bij het grond- en grondwateronderzoek gevonden gehalten PER en TRI kan de hoeveelheid gevormde *cis*-DCE niet worden verklaard. Er kan immers maximaal slechts eenzelfde hoeveelheid *cis*-DCE ontstaan als er eerst van PER en TRI samen aanwezig zijn. De werkelijke hoeveelheden in het terrein zijn echter hoger geweest dan uit het bodemonderzoek kan worden afgeleid. De verontreiniging is vlekkelig en vermoedelijke ontstaan uit diverse kleinere morsingen, waardoor plaatselijk hoge gehalten kunnen voorkomen. Ook bij andere PER- en TRI-verontreinigingen is dit beeld verkregen. In het algemeen zal ervan moeten worden uitgegaan dat kleinere zogenaamde DNAPL's bij de uitvoering van verkennend bodemonderzoek worden gemist, waardoor de vracht aan chloorkoolwaterstoffen aanmerkelijk hoger kan uitvallen dan verwacht en er een saneringsverloop met behoorlijke uitschieters kan optreden.

Bij de aanleg van het in situ systeem zijn inderdaad aanwijzingen verkregen dat vrij product aanwezig is. Bij een gelijktijdige mobilisering en dehalogenering zal dit ook tot een sterke toename van de gehalten van juist *cis*-DCE leiden.

De afname van de gehalten in de peilbuizen en het onttrokken grondwater is consistent. Ook die van de som van de chloorethenen (zie fig.14) volgt deze trend. Doordat bijvoorbeeld de hoeveelheid uitgangsmateriaal niet bekend is, is het niet mogelijk een schatting te maken van de nog aanwezige hoeveelheid verontreiniging. Het is wel duidelijk, dat een groot deel moet zijn verwijderd. Bij een doorgaand verloop zal de sanering ongeveer 2 jaar duren.

Op dag 170 zijn onderstaande gehalten etheen en ethaan in de monitoringsfilters gevonden, hetgeen aangeeft dat het dehalogeneringsproces volledig is.

monitoringsfilter	etheen ($\mu\text{mol.l}^{-1}$)	ethaan ($\mu\text{mol.l}^{-1}$)
11	1,6	0,4
12	0,2	0,1
13	6,8	1,1
14	5,7	0,6

De gehalten etheen zijn toegenomen tijdens de sanering. Vooral de gehalten etheen in de filters 13 en 14 zijn aanzienlijk. Dit lijkt in tegenspraak met de verminderde afname van de gehalten *cis*-DCE en VC. Door een veranderd onttrekkingsregime wordt echter meer verontreiniging van dichtbij en onder de aangrenzende bebouwing aangetrokken. De hogere etheengehalten suggereren een toenemende activiteit juist in dit gebied.

De ethaangehalten zijn niet toegenomen ten opzichte van het begin van de proef.

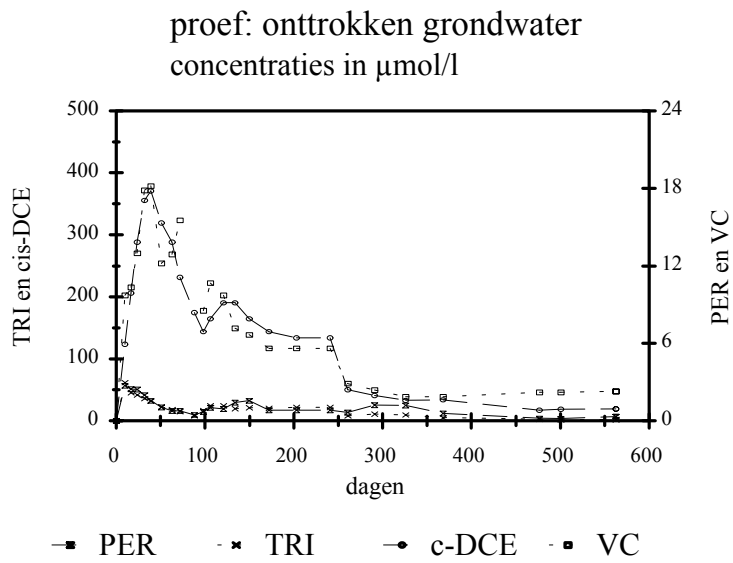


Fig. 9. Verloop van de gehalten in μmol van PER, TRI en de afbraakproducten daarvan in het onttrokken grondwater van de veldproef met percolaatdosering.

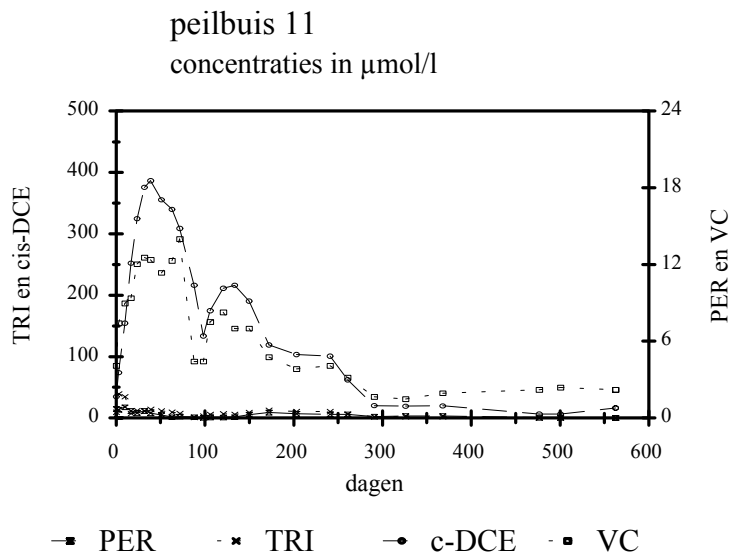


Fig. 10. Verloop van de gehalten in μmol van PER, TRI en de afbraakproducten daarvan in het grondwater van de veldproef met percolaatdosering (monitoringsfilter 11).

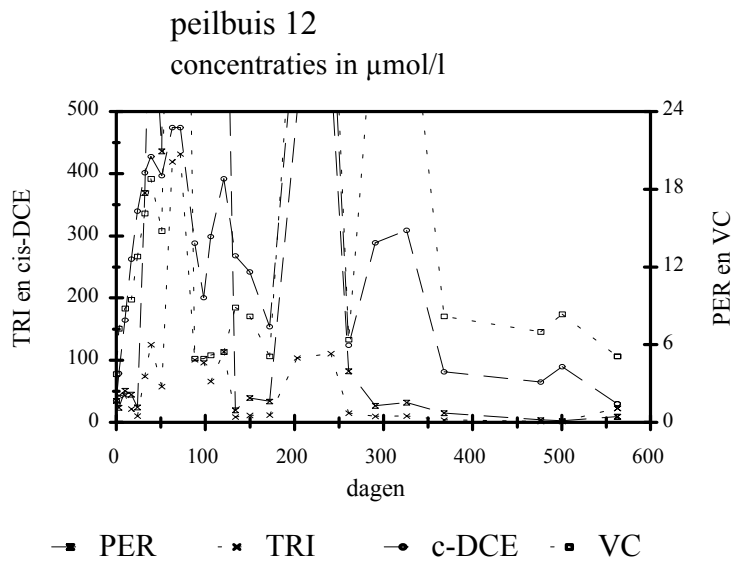


Fig. 11. Verloop van de gehalten in μmol van PER, TRI en de afbraakproducten daarvan in het grondwater van de veldproef met percolatdosering (monitoringsfilter 12). Het gehalte PER is op de dagen 32, 39, 63, 88, 106 en 172 respectievelijk 33, 42, 187, 175, 49 en 48 μmol , dat van *cis*-DCE op dag 63, 172 en 368 respectievelijk 567, 1237 en 230 μmol en dat van VC op dag 63, 172 en 291 respectievelijk 94, 72 en 62 μmol .

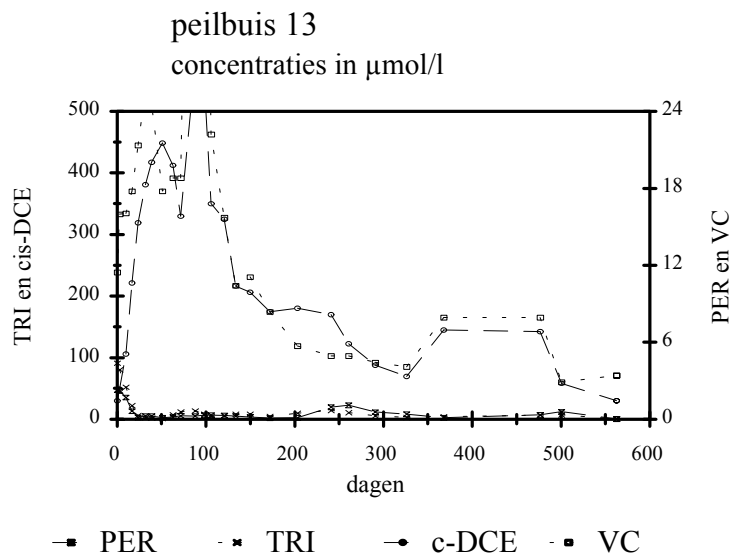


Fig. 12. Verloop van de gehalten in μmol van PER, TRI en de afbraakproducten daarvan in het grondwater van de veldproef met percolatdosering (monitoringsfilter 13). De gehalten VC fluctueren. Op de dagen 32 en 83 bedragen deze respectievelijk 33 en 75 μmol . Het gehalte *cis*-DCE op dag 83 is 845 μmol .

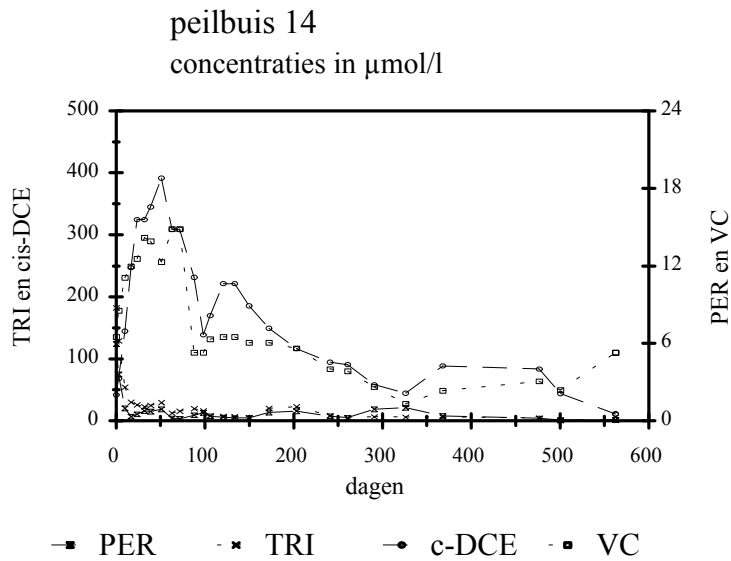


Fig. 13. Verloop van de gehalten in μmol van PER, TRI en de afbraakproducten daarvan in het grondwater van de veldproef met percolaatdosering (monitoringsfilter 14).

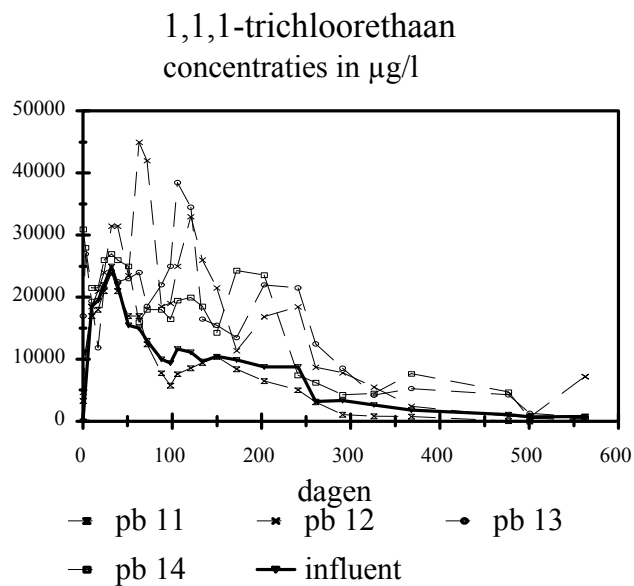


Fig. 14. Verloop van de gehalten in μmol van de som van alle chloorethenen en etheen en ethaan in het grondwater van de veldproef met percolaatdosering in de monitoringsfilters en in het onttrokken grondwater.

De dehalogenering verloopt in twee stappen. Zoals het zich nu laat aanzien, zijn in de praktijk voor ieder van deze stappen ook andere 'samenwerkingsverbanden' van meerdere micro-organismen nodig. PER en TRI worden in de eerste stap snel omgezet in *cis*-DCE, waardoor het gehalte van juist deze verbinding sterk toeneemt. Deze stof wordt dan via vinylchloride langzamer afgebroken naar etheen. Het onderzoek van Wageningen Universiteit (zie 2.3) ondersteunt deze hypothese.

Vinylchloride blijkt niet op te hopen, zodat er geen situatie ontstaat waarbij het middel nadeliger is dan de kwaal. Het verloop van de gehalten *cis*-DCE en VC is redelijk identiek, waarbij de gehalten van VC steeds ongeveer een factor 20 lager blijven dan die van *cis*-DCE.

Er is ook een toename van vooral de gehalten van het eindproduct etheen van de omzetting waargenomen, hetgeen aangeeft dat het dehalogeneringsproces volledig is. Er verdwijnen in principe geen chloorethenen uit het systeem, omdat al het onttrokken grondwater zonder verdere behandeling weer wordt geïnfiltrerd. Alle afbraak dient dus in de bodem plaats te vinden.

Naar aanleiding van het uiterst onregelmatige verloop van de gehalten in peilbuis 12 is gezocht naar een mogelijke bron van vrij product (zie fig. 11). Hierbij is een voormalige, holle tankfundering gevonden met daarin zand met PER en TRI, die langzaam heeft gelekt. Met het verwijderen van de fundering en de omringende grond is vermoedelijk ook circa 30 kg product verwijderd. Dit heeft rond dag 220 plaatsgevonden. De gehalten in peilbuis 12 zijn daarna afgenomen. De latere piek van de afbraakproducten *cis*-DCE en VC heeft wellicht te maken met de veranderde omstandigheden rond de ontgravingsput. Om dit na te gaan is in het hart van de put een extra peilbuis geplaatst. De gehalten aan chloorethenen en 1,1,1-trichloorethaan direct onder de ontgraving en in de directe omgeving ervan zijn in tabel 11 gegeven. De peilbuizen 12, 13 en 14 staan op ongeveer 2 m van de peilbuis in de put in een halve cirkel hieromheen.

Tabel 11. Ruimtelijke verdeling van de gehalten verontreiniging (in µg/l) rond de ontgraving.

component	put	peilbuis 12	peilbuis 13	peilbuis 14
PER	2.700	22	97	11
TRI	37.000	210	970	90
<i>cis</i> -DCE	15.000	8.700	5.700	4.300
VC	340	490	170	140
1,1,1-trichloorethaan	25.000	670	1.300	460

De in de put gevonden gehalten in het grondwater duiden nog op de aanwezigheid van vrij product. Opvallend is de uiterst steile gradiënt, die in het veld is ontstaan doordat de directe omgeving wordt behandeld. Er lijken twee verschijnselen tegelijkertijd op te treden en wel:

- een algemene verlaging van de gehalten chloorethenen;
- een verkleining van het verontreinigde gebied.

Er zijn daarom twee multifilters geplaatst in een richting loodrecht op die van de reeks 11, 12, 13 en 14 (zie fig. 15). Deze blijken niet meer te zijn verontreinigd. Dit betekent dat de verontreiniging in het proefgebied na een saneringsduur van ongeveer 1½ jaar beperkt is tot een gebied van ongeveer 30 m² rond de kern van de verontreiniging (de voormalige tankfundering).

De randen van het proefgebied langs Daweko en Fa. Smit (respectievelijk drain 8 en 9) zijn minder intensief behandeld dan het proefgebied. Er is wel enig grondwater onttrokken en er zal een uitstraling van het naastgelegen behandelde gebied hebben opgetreden.

Onder het gebouw van Daweko is voor de start van de sanering nog 25 µg/l aan vinylchloride aanwezig. Ongeveer twee maanden na de start van de sanering is dit gehalte gedaald tot onder de detectiegrens (0,5 µg/l). Waarschijnlijk heeft deze peilbuis in het verste gebied van de chloorethenencontour gelegen (PER en TRI zijn voor de sanering al afwezig). Dit komt overeen met de verwachte zonering van PER/TRI in de kern van de verontreiniging via *cis*-DCE naar VC. In de peilbuizen 103 en 107 is VC niet aangetroffen, dus deze liggen in ieder geval al buiten de contour.

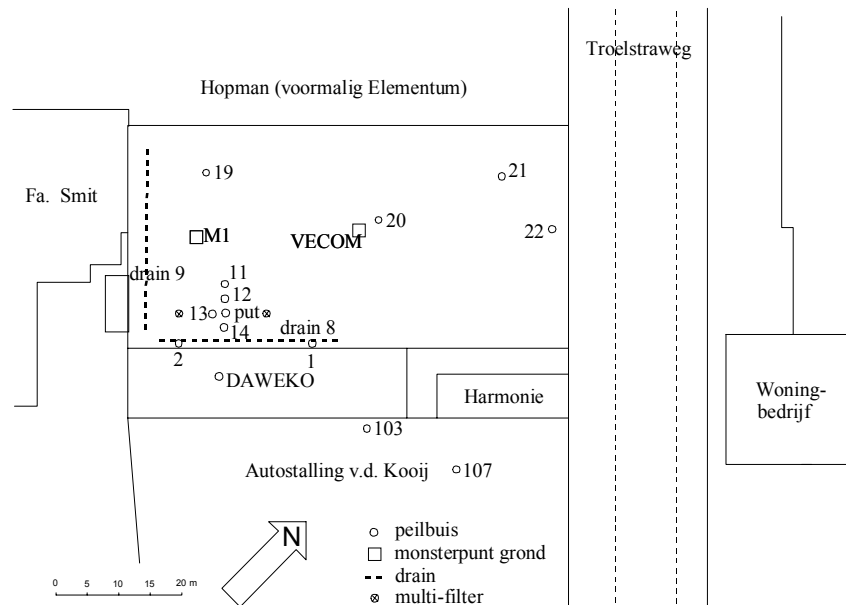


Fig. 15. Overzicht van de ligging van peilbuizen, multifilters en monsterpunten voor de bodemkwaliteit op het voormalig bedrijfsterrein van Vecom Productie B.V.

Het terugtrekken van de VC-contour is een gevolg van natuurlijke afbraak. Aangezien de aangrenzende gebouwen niet zijn onderheid, is er niet hard aan het grondwater getrokken om zetting van de bodem te voorkomen. Ook dit bevestigt de 'aanwezigheid' van een dehalogeneringspotentieel op basis van natuurlijke organische stof en wellicht de verontreiniging met aromaten (BTEX) en koolwaterstoffen.

Onder de autostalling v.d. Kooij is bij de aanleg van het in situ saneringssysteem een drain gelegd om de verontreiniging actief te kunnen terugsturen naar het Vecom-terrein. Deze drain is echter sporadisch gebruikt, omdat er onvoldoende schoon grondwater voorhanden is.

De gehalten aan de grens van het terrein en grenzend aan het gebied van de proefsanering (drain 8 en 9 en peilbuis 1 en 2) laten eveneens een duidelijk afname van de verontreiniging zien (zie tabel 12), die niet kan worden verklaard met een spoeeffect.

De gehalten PER en TRI zijn sterker teruggelopen dan die van *cis*-DCE en VC. Bij Daweko is aangetoond dat hier vooral de VC buiten de terreingrens is gekomen. Overigens is in de periode voor de start van de sanering nog niet standaard geanalyseerd op *cis*-DCE, waardoor inzicht in de verspreiding van die component ontbreekt.

De resultaten van de analyses van grondwater uit peilbuis 1 en 2, die tussen de buitenste drain en de grens met Daweko zijn geplaatst (zie fig. 15), bevestigen dit beeld (zie tabel 13). Peilbuis 1 ligt duidelijk aan de rand van de vlek en de verkregen resultaten zijn daarmee in overeenstemming. Bij peilbuis 2 zijn de gehalten van alle belangrijke componenten echter sterk afgenomen. Er is hier geen tetrachloormethaan aangetroffen.

Aan de kant van Fa. Smit lopen na de start van de sanering de gehalten aan tetrachloormethaan en 1,1,1-trichloorethaan sterk op. Dit heeft te maken met de vroegere inrichting van het terrein. Oorspronkelijk was daar een betonvloer, die slecht aansloot op de gevel, waardoor er net langs

de terreingrens producten konden wegllopen. Bij de sanering is begonnen met het grondwater langs de grens aan te trekken, waardoor ook verontreiniging is meegekomen. Er treedt echter een duidelijke vermindering van de gehalten op. De saneringsvoortgang lijkt hier enigszins te stagneren. Het streven is echter om de verontreiniging onder het terrein van Fa. Smit terug te trekken. Door de bebouwing en het terreingebruik kunnen op dat terrein geen voorzieningen worden getroffen. Door de sterke concentratiedaling gaat nalevering een belangrijke rol spelen en ontstaat een dergelijk wat schommelend concentratieverloop.

Opvallend is ook de eerder genoemde afname van de gehalten 1,1,1-trichloorethaan en die van tetrachloormethaan. Kennelijk worden deze componenten onder vergelijkbare omstandigheden afgebroken.

Tabel 12. Verloop van de gehalten aan chloorkoolwaterstoffen aan de grenzen van de proef-sanering en het terrein (in de tabel zijn eveneens de waarden gegeven die met de sanering moeten worden bereikt).

component/terugsaneerwaarde ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	drain 8 - zijde Daweko			
	eind 1996	17-02-98	17-06-98	30-01-99
tetrachloormethaan/5	3.900	< 8	210	< 0,2
chloroform/50	13	< 8	0,7	< 0,2
1,2-dichloorethaan/50	50	< 40	5,1	1,3
1,2-dichloorpropaan/-	< 0,7	< 40	< 100	< 1
1,1,1-trichloorethaan/50	52.000	5.000	1.200	440
1,1,2-trichloorethaan/50	65	< 40	1,4	< 1
tetrachlooretheen/5	1.000	920	28	77
trichlooretheen/50	14.000	1.200	280	130
cis-1,2-dichlooretheen/50	11.000	6.600	3.300	1.200
vinylchloride/0,35	630	220	210	250
minerale olie/200	2.200	-	1.800	1.900
benzeen/1	11	-	2,3	2,1
tolueen/15	3.400	-	96	67
ethylbenzenen/20	58	-	7,8	3,8
xylenen/15	640	-	62	31
component/terugsaneerwaarde ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	drain 9 - zijde Fa. Smit			
	eind 1996	17-02-98	17-06-98	30-01-99
tetrachloormethaan/5	< 0,4	1.400	80	< 0,2
chloroform/50	4,1	< 8	< 0,2	< 0,2
1,2-dichloorethaan/50	14	< 40	1,6	1,2
1,2-dichloorpropaan/-	< 0,7	< 40	< 1	< 1
1,1,1-trichloorethaan/50	5.800	9.400	680	1.600
1,1,2-trichloorethaan/50	7,3	< 40	< 1	< 1
tetrachlooretheen/5	360	< 8	10	17
trichlooretheen/50	8.700	960	160	130
cis-1,2-dichlooretheen/50	6.300	4.100	510	980
vinylchloride/0,35	560	220	78	220
minerale olie/200	1.700	-	210	390
benzeen/1	14	-	1,0	2,3
tolueen/15	2.900	-	3,4	4,4
ethylbenzenen/20	140	-	2,5	3,3
xylenen/15	680	-	9,7	15

Tabel 13. Waarnemingen aan peilbuizen op de terreingrens met Daweko.

component/terugsaneerwaarde $\mu\text{g.l}^{-1}$)	peilbuis 1		peilbuis 2	
	eind 1996	04-02-99	17-02-98	04-02-99
chloroform/50	< 0,4	< 0,2	2,6	< 0,2
1,2-dichloorethaan/50	0,9	< 0,2	9,7	1,2
1,1,1-trichloorethaan/50	< 0,4	4,3	3.300	150
1,1,2-trichloorethaan/50	< 0,7	< 0,2	4,7	< 0,2
tetrachlooretheen/5	0,2	< 0,2	4.800	11
trichlooretheen/50	1,7	1,1	5.100	51
cis-1,2-dichlooretheen/50	130	35	2.300	460
vinylchloride/0,35	81	14	200	19

Het Vecom-terrein buiten het proefsaneringsgebied is in eerste instantie behandeld met een conventionele pump en treat methode, waarbij het onttrokken grondwater over een striptoren is geleid en vervolgens ia geherinfiltrerd. Op deze manier is globaal 160 kg chloorkoolwaterstoffen verwijderd. Wanneer de gehalten in het onttrokken grondwater echter afnemen, loopt de effectiviteit van een dergelijke techniek sterk terug. Om die reden is ervoor gekozen de nog aanwezige chloorethenen af te breken onder anaërobe condities (op dezelfde wijze als in de proefsanering). Een reden om deze route te volgen is ook het 'blijven hangen' van de gehalten van *cis*-DCE en VC in de peilbuizen 20, 21 en 22. Voor VC zijn dit gehalten van 5 - 15 $\mu\text{g/l}$. Gezien de lage interventiewaarde voor VC zal dit de afronding van de sanering kunnen hinderen. In peilbuis 19 blijft de daling van de gehalten van *cis*-DCE en VC zelfs steken op respectievelijk circa 100 en 30 $\mu\text{g/l}$. Gegevens over de effectiviteit van deze maatregel waren bij het opstellen van dit rapport nog niet beschikbaar.

De gehalten aan chloorkoolwaterstoffen in de bodem buiten het proefgebied zijn laag. Alleen bij monsterpunt M1 is wat PER, TRI en *cis*-DCE gevonden (respectievelijk 0,09, 0,12 en 0,11 mg/kg). De totale vracht aan chloorethenen in de bodem bedraagt dan ten hoogste 0,075 kg bij een ruime schatting van de contour. Dit valt in het niet bij de vracht in het grondwater. Ook hier gelden echter dezelfde onzekerheden als is aangegeven voor het proefgebied over de werkelijke vracht in de bodem door de mogelijke aanwezigheid van DNAPL's met een beperkte omvang.

HOOFDSTUK 3

SAMENHANG

Uit de combinatie van de verschillende deelonderzoek komt een redelijk consistent beeld naar voren ten aanzien van de volledige anaërobe dehalogenering van chloorethenen.

Het veldonderzoek laat zien dat de intrinsieke anaërobe dehalogenering van PER en TRI in principe zonder maatregelen verloopt. Duidelijk is dat er geen uitspraken over de snelheid kunnen worden gedaan, doordat monitoringsgegevens over een voldoende lange duur ontbreken. In feite blijkt uit het verdere onderzoek dat deze snelheid niet hoog zal zijn. Dit wordt ondersteund door de verspreiding van bijvoorbeeld vinylchloride tot buiten de terreingrens. De andere verontreinigende componenten van het grondwater storen de omzetting niet. Sulfaat wordt aangemerkt als een mogelijk storende factor, maar bij het laboratoriumonderzoek blijkt de aanwezigheid van sulfaat bij gebruik van lager vetzuren eerder stimulerend. De aanwezigheid van nitraat blijkt de omzetting in het laboratorium wel te storen, maar de nitraatgehalten in het terrein zijn laag.

Het gebruik van enkelvoudige stoffen als elektronendonor is weinig succesvol. Een gemengd substraat als compostextract, dat in eerste instantie is gebruikt als model voor een natuurlijke elektronendonor in relatie tot inherente afbraak, blijkt goede resultaten mogelijk te maken (TNO-MEP). Dit is onafhankelijk bevestigd door Wageningen Universiteit. Een goed resultaat blijkt ook mogelijk door te enten met een DCE-afbrekende cultuur (in vrijwel alle gevallen is omzetting van PER naar *cis*-DCE wel mogelijk). Opvallend daarbij is dat culturen, die *cis*-DCE in het laboratorium afbreken, steeds gefermenteerd gistextract (FYE) of een ander organisch substraat, zoals korrelslib, nodig hebben voor groei. Compostextract kan deze functie kennelijk ook vervullen.

In aanvullende experimenten is aangetoond, dat door de methanogenese te remmen ook de omzetting van *cis*-DCE naar VC en etheen wordt geremd. Dit ondersteunt de eerder uitgesproken hypothese, dat het hier om een tweetal consortia gaat, die ieder een deel van het proces uitvoeren. De omzetting van PER naar *cis*-DCE is relatief snel, waardoor laatsgenoemde verbinding ook kan ophopen (veldproef). Wanneer *cis*-DCE wordt omgezet, hoopt VC echter niet op. De snelheidsbepalende stap voor het tweede consortium van micro-organismen is dus kennelijk de omzetting van *cis*-DCE en niet die van VC.

In het veld is duidelijk geworden dat compostextract de anaërobe dehalogenering stimuleert. Dit is ook in het laboratorium onder gelijksoortige condities bevestigd. Enting is daarbij niet nodig. Dit is wel een optie voor locaties, waar de dehalogenering stopt bij *cis*-DCE. Hoewel de resultaten van het veldwerk schommelingen laten zien, is de afbraak wel eenduidig aangetoond. De mate van omzetting is bij het opstellen van het rapport zodanig geweest, dat mag worden aangenomen dat in korte tijd (ca. 2 jaar) de chloorethenen kunnen worden verwijderd. De veldresultaten stemmen daarmee redelijke overeen met die van het laboratoriumonderzoek. Aan de doelstelling 'saneren binnen drie jaar' wordt dan ook zeker voldaan.

In het geval van het Vecom-terrein bestaat de indruk dat door het recirculeren van het grondwater verontreiniging in contact wordt gebracht met de aanwezige organische stof, hetgeen op zich al een sanerende werking heeft. Het verdere verloop van de proefsanering laat echter zien dat dit onvoldoende is voor het verkrijgen van een volledige verwijdering van de chloorethenen. Ook bij andere locaties en flankerend laboratoriumonderzoek is die indruk verkregen.

Hoewel percolaat als elektronendonor kan optreden, leidt het toevoegen van lactaat tot een significante versnelling van vooral de eerste stap van het dehalogeneringsproces. Hoewel waterstof in enkele van de aangehaalde publicaties wordt genoemd als de werkelijke elektronendonor, leidt toevoeging ervan tot stagnatie van de dehalogenering. De toegepaste concentratie is hierbij echter van groot belang. Vermoedelijk is die dermate hoog geweest, dat andere organismen de kans hebben gekregen om dit weer te verbruiken. Wanneer in situ waterstofgehalten worden gebruikt om in het veld te kunnen beoordelen of de dehalogenering verloopt, zal meer inzicht worden verkregen in de hiervoor relevante niveaus.

De werking van het percolaat is nog niet volledig begrepen en nader onderzoek hiernaar is nodig om nog verbetering van de techniek te kunnen bewerkstelligen en om de betrouwbaarheid ervan te waarborgen.

Ten aanzien van de in de inleiding genoemde punten heeft het onderzoek het volgende opgeleverd:

- In de bodem kunnen de condities, die nodig zijn voor het volledig dehalogeneren van PER en TRI, worden verkregen.
- Het is nodig om een complexe elektronendonor toe te voegen voor het met enige snelheid doen verlopen van het proces en voor de volledigheid van de dehalogenering.
- De elektronendonorconsumptie is niet bepaald. Bij het gebruik van enkelvoudige donoren blijkt er weinig verlies op te treden door andere afbraakprocessen, zodat de consumptie uit de stoichiometrie kan worden geschat. Voor percolaat is dit vanzelfsprekend veel minder duidelijk.
- De benodigde microbiële populaties ontwikkelen zich in het veld, waarbij die voor de omzetting van PER en TRI in *cis*-DCE zich kennelijk het snelst ontwikkelen of algemener zijn en die voor de omzetting van *cis*-DCE langzamer volgen.
- Het is niet nodig te enten, hoewel in situaties waarin de tweede stap van het proces niet wil starten, enten wel een oplossing kan zijn.
- De verdere verontreinigingen, waaronder sulfaat, storen de anaërobe dehalogenering niet. De aanwezigheid van nitraat is wel een storende factor.
- Met de juiste maatregelen kan ook in een relatief slecht doorlatende bodem als die van het Vecom-terrein een in situ sanering worden uitgevoerd. Het gebruik van filters voor het onttrekken en infiltreren van grondwater is dan niet mogelijk. Om die reden is uitgeweken naar het gebruik van drains.
- De dehalogenering verloopt relatief snel. Reiniging van grond en grondwater binnen een periode van drie jaar is zonder meer haalbaar.
- In een beter doorlatende grond dan die op het Vecom-terrein kan het bodempakket beter worden bereikt en zijn nog hogere reinigingssnelheden mogelijk.

LITERATUUR

Christiansen, N., S.R. Christensen, E. Arvin en B.K. Ahring, 1997.

Transformation of tetrachloroethene in an upflow anaerobic sludge blanket reactor.

Appl. Microbiol. Biotechnol. 47: 91-94.

Garant, H. en L.R. Lynd, 1996.

Perchloroethylene utilization by methanogenic fed-batch cultures: Acclimation and degradation.

Appl. Biochem. Biotechnol. 58: 895-904.

Gerritse, J., V. Renard, T.M. Pedro Gomes, P.A. Lawson, M.D. Collins en J.C. Gottschal, 1996.

Desulfitobacterium sp. strain PCE1, an anaerobic bacterium that can grow by reductive dechlorination of tetrachloroethene or ortho-chlorinated phenols.

Arch. Microbiol. 165: 132-140.

Holliger, C., G. Schraa, A.J.M. Stams en A.J.B. Zehnder, 1993.

A highly purified enrichment culture couples the reductive dechlorination of tetrachloroethene to growth.

Appl. Environ. Microbiol. 59: 2991-2997.

Maymó-Gatell, X., Y. Chien, J.M. Gossett en S.H. Zinder, 1997.

Isolation of a bacterium that reductively dechlorinates tetrachloroethene to ethene.

Science 276: 1568-1571.