

NOBIS 96-2-06
REINIGING VAN BAGGERSPECIE IN EEN DOOR-
GANGSDEPOT

Onderzoek naar toepasbaarheid van schimmels en
elektrische stroom

ing. M.P. Harkes (TNO-MEP)
dr. J. Joziase (TNO-MEP)
ing. A. Brunia (TNO-MEP)

oktober 1999

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, "©"Reiniging van baggerspecie in een doorgangsdepot - Onderzoek naar toepasbaarheid van schimmels en elektrische stroom", oktober 1999, 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, "©"Decontamination of polluted sediment in a temporary storage facility - Research into applicability of fungi and electric current", October 1999, 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

Reiniging van baggerspecie in een doorgangsdepot - Onderzoek naar toepasbaarheid van schimmels en elektrische stroom

CUR/NOBIS rapportnummer

96-2-06

Project rapportnummer

96-2-06

Auteur(s)

ing. M.P. Harkes
dr. J. Joziasse
ing. A Brunia

Aantal bladzijden

Rapport: 22
Bijlagen: 11

met medewerking van:

drs. R. van Zoest (Grontmij Advies en Techniek bv)
A. Cinjee (TNO-MEP)
J. Oskam (TNO-MEP)

Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)

TNO Milieu, Energie en Procesinnovatie (dr. J. Joziasse, 055-5493957)
Grontmij Advies en Techniek bv (drs. R. van Zoest, 030-6344700)

Uitgever

CUR/NOBIS, Gouda

Samenvatting

Het doel van het beschreven onderzoek is om in een qua omvang beperkt project meer inzicht te verkrijgen in de haalbaarheid van het reinigen van met PAK verontreinigde baggerspecie in een tussendepot door middel van een elektrochemische behandeling, gecombineerd met het toepassen van schimmels (*Cunninghamella echinulata* en *Penicillium verruculosum*). Van de schimmels wordt verwacht dat deze de afbraak van met name de PAK met een relatief hoge molecuulmassa (met 4, 5 en 6 aromaringen) bevorderen, naast de afbraak van lichtere PAK's die plaatsvindt onder invloed van bacteriën. De elektrochemische behandeling heeft als doel een versnelde ontwatering te bewerkstelligen, zodat de gewenste aërobe processen in de baggerspecie eerder kunnen optreden. Daarnaast kan ook de zuurstofontwikkeling aan de anode bijdragen aan het op gang brengen van de afbraak van PAK. De elektrochemische behandeling blijkt een duidelijk positief effect te hebben op de snelheid van de ontwatering. Dit heeft echter niet geresulteerd in een versnelde afbraak van PAK.

Trefwoorden**Gecontroleerde termen:**

baggerspecie, biologische afbraak, elektriciteit, PAK, schimmels

Vrije trefwoorden:

depot, doorgangsdepot, ontwateren, rijpen, waterbodem

Titel project

Reiniging van baggerspecie in een doorgangsdepot

Projectleiding

TNO-MEP
(dr. J. Joziasse, 055-5493957)

Dit rapport is verkrijgbaar bij:

CUR/NOBIS, Postbus 420, 2800 AK Gouda

Report title

Decontamination of polluted sediment in a temporary storage facility - Research into applicability of fungi and electric current

CUR/NOBIS report number

96-2-06

Project report number

96-2-06

Author(s)

ing. M.P. Harkes
dr. J. Joziasse
ing. A Brunia

Number of pages

Report: 22

Appendices: 11

with the co-operation of:

drs. R. van Zoest (Grontmij Advies en Techniek bv)

A. Cinjee (TNO-MEP)

J. Oskam (TNO-MEP)

Executive organisation(s) (Consortium)

TNO Milieu, Energie en Procesinnovatie (dr. J. Joziasse, 055-5493957)

Grontmij Advies en Techniek bv (drs. R. van Zoest, 030-6344700)

Publisher

CUR/NOBIS, Gouda

Abstract

The investigation here reported is to gain more insight into the feasibility of treating PAH polluted sediments in a temporary storage facility. The methods involved were an electrochemical treatment combined with the application of fungi (*Cunninghamella echinulata* and *Penicillium verruculosum*). The fungi are expected to promote the degradation of PAH with a relatively high molecular mass (4, 5, or 6 aromatic rings), whereas the degradation of lighter PAH compounds is brought about by bacterial activity. The goal of the electrochemical treatment was to effectuate an enhanced dewatering rate, which is beneficial for the beginning of the PAH degradation. The electrochemical treatment turned out to have a distinct positive effect on the dewatering rate. However, this did not result into an accelerated PAH degradation.

Keywords**Controlled terms:**

biodegradation, dredged sediment, electricity, fungi, PAH

Uncontrolled terms:

aquatic soil depot, dewatering, ripening, temporary storage facility

Project title

Decontamination of polluted sediment in a temporary storage facility

Projectmanagement

TNO-MEP

(dr. J. Joziasse, 055-5493957)

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

VOORWOORD

Het project 'Reiniging van baggerspecie in een doorgangsdepot' is uitgevoerd door TNO-MEP, in samenwerking met Grontmij Advies Techniek bv. Het onderzoek is gefinancierd met bijdragen van:

- Nederlands Onderzoeksprogramma Biotechnologische In-situ Sanering (NOBIS)
Postbus 420
2800 AK Gouda
- Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (STOWA)
Postbus 8090
3503 RB Utrecht
- TNO Milieu, Energie en Procesinnovatie (TNO-MEP)
Postbus 342
7300 AH Apeldoorn
- Grontmij Advies Techniek bv
Postbus 119
3990 DC Houten

Het onderzoek is uitgevoerd op een schaal van circa $\frac{1}{4}$ m³. Het was de bedoeling om de techniek in een vervolgproject verder te onderzoeken op semi-praktijkschaal in proefveldjes. Aanbevolen wordt de uitvoering van dit vervolgproject op te schorten, totdat er duidelijkheid is over de oorzaken van de negatieve resultaten van de afbraak van PAK.

oktober 1999

INHOUD

		SAMENVATTING	v
		SUMMARY	vi
Hoofdstuk	1	INLEIDING EN DOELSTELLING	1
	1.1	Achtergrond en doelstelling van het onderzoek	1
	1.2	Historie en projectorganisatie	2
Hoofdstuk	2	MATERIAAL EN METHODE	3
	2.1	Bepaling van de invloed van toegevoegde schimmels op de afbraak van PAK in baggerspecie	3
	2.2	pH-veranderingen ten gevolge van elektrolyse	3
	2.3	Experimenten op pilotschaal	5
	2.4	Micro-organismen	8
Hoofdstuk	3	RESULTATEN	9
	3.1	Bepaling van de invloed van toegevoegde schimmels op de afbraak van PAK in baggerspecie (experimenten op laboratoriumschaal)	9
	3.2	pH-veranderingen ten gevolge van elektrolyse (experimenten op laboratoriumschaal)	9
	3.3	Experimenten op pilotschaal	10
	3.3.1	Elektrochemische behandeling	10
	3.3.2	Bodemvochtigheid en temperatuur	11
	3.3.3	Afbraak van PAK	15
Hoofdstuk	4	CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	20
		LITERATUUR	21
Bijlage	A	LIGGING VAN BAGGERLOCATIES	
Bijlage	B	THEORETISCHE ACHTERGROND	
Bijlage	C	LEGENDA VAN DE NUMMERING VAN PROEFBAKKEN VAN EXPERIMENTEN OP PILOTSCHAAL	

SAMENVATTING

Reiniging van baggerspecie in een doorgangsdepot

Verontreinigde kleiige of venige baggerspecie (klasse 3 of 4) wordt vaak in een doorgangsdepot ontwaterd om het materiaal steekvast te maken alvorens het te storten of in werken nuttig toe te passen. In het laatste geval moet worden voldaan aan de milieuhygiënische criteria van het Bouwstoffenbesluit. Vaak is dergelijke specie verontreinigd met PAK. Om de toepassingsmogelijkheden te vergroten, zou het gewenst zijn als tijdens de periode van de opslag in het doorgangsdepot een kwaliteitsverbetering zou optreden door een (gedeeltelijke) biologische afbraak van de PAK. Deze afbraak blijkt in de praktijk echter nauwelijks plaats te vinden. Door een consortium, bestaande uit TNO, Grontmij, SC-DLO, LUW en Boskalis Dolman, is eind 1996 bij NOBIS een voorstel ingediend voor een project dat als doel had om meer inzicht te krijgen in de factoren die van belang zijn bij de biologische afbraak van PAK en in de haalbaarheid van maatregelen die kunnen worden genomen om deze afbraak te stimuleren. Na het uitvoeren van een voorstudie is besloten om in eerste instantie een qua omvang beperkt project uit te voeren, dat erop is gericht om meer inzicht te verkrijgen in de haalbaarheid van het toepassen van een elektrochemische behandeling, gecombineerd met het toepassen van schimmels (*Cunninghamella echinulata* en *Penicillium verruculosum*). In een vervolgproject zou de techniek dan verder kunnen worden onderzocht op semi-praktijkschaal in proefveldjes.

Van de schimmels wordt verwacht dat deze de afbraak van met name de PAK met een relatief hoge molecuulmassa (met 4, 5 en 6 aromaatringen) bevorderen. Bij de afbraak van PAK door bacteriën worden (vrijwel) alleen de lichtere PAK afgebroken (met 2, 3 en (sommige) 4 aromaatringen). De afbraak van PAK vindt in het algemeen aëroob plaats, dat wil zeggen dat aanwezigheid van zuurstof in de specie noodzakelijk is. De elektrochemische behandeling heeft als doel een versnelde ontwatering te bewerkstelligen, zodat de aërobe processen in de baggerspecie eerder kunnen optreden. Daarnaast kan de zuurstofontwikkeling aan de anode ook bijdragen aan het op gang brengen van de afbraak van PAK. In dit rapport wordt een onderzoek beschreven aan zowel een kleiige specie (Achtersloot IJsselstein) als een venige specie (Voorwetering Nieuwkoop). De species zijn in proefbakken van circa $\frac{1}{4}$ m³ in de buitenlucht gebracht en gedurende zes maanden ontwaterd. Per specie zijn drie proefbakken gebruikt: één blanco zonder behandeling, één proef met toevoeging van schimmels en één proef met een combinatie van toevoeging van schimmels en elektrochemische behandeling.

De elektrochemische behandeling blijkt een duidelijk positief effect te hebben op de snelheid van de ontwatering. Dit heeft echter niet geresulteerd in een versnelde afbraak van PAK, mogelijk als gevolg van ongunstige weersomstandigheden, of een geringe biologische beschikbaarheid. Er is echter ook geen significante groei van schimmels opgetreden. De techniek lijkt derhalve weinig kansrijk te zijn voor toepassing in de praktijk. Daarbij moet als nuancering wel worden aangegeven, dat in het onderzoek slechts één soort schimmels en twee baggerspecies zijn meegenomen. Optimalisatie van de proefcondities heeft niet plaatsgevonden. De resultaten mogen derhalve niet zonder meer worden gegeneraliseerd en geëxtrapoleerd naar andere schimmelsoorten en/of andere baggerspecies.

SUMMARY

Decontamination of polluted sediment in a temporary storage facility

Contaminated clayey, or peaty dredged sediments (class 3 or 4) are often dewatered in a temporary depot in order to increase the manageability of the material before it is disposed of, or beneficially used in public works. In the latter case the environmental criteria of the Dutch Decree on Building Materials must be met. These sediments are often contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). The applicability of the material can be enhanced, if a quality improvement takes place during the disposal period through a (partial) biological degradation of the PAH. Thus far, this degradation hardly appears to take place in practice. A consortium of TNO, Grontmij, SC-DLO, LUW and Boskalis Dolman submitted a proposal in the NOBIS-programme that was aimed at a deeper understanding of the factors that are relevant for biodegradation of PAH and into the feasibility of measures that can be taken to stimulate this degradation. After completing a preparatory study it was decided first to carry out an investigation, limited in size, that was aimed at gaining more insight into the feasibility of an electrochemical treatment, combined with the application of fungi (*Cunninghamella echinulata* and *Penicillium verruculosum*) during the temporary storage period. In a subsequent investigation the technique could then be further examined in experimental fields at a semi-practical scale.

The fungi are expected to promote the degradation of PAH with a relatively high molecular mass (4, 5, or 6 aromatic rings), whereas the degradation of lighter PAH compounds (2, 3 and some 4 aromatic rings) is brought about mainly by bacterial activity. The PAH degradation generally takes place in an aerobic process, which means that the presence of oxygen in the sediments is required. The goal of the electrochemical treatment is to effectuate an enhanced dewatering rate, so that the aerobic processes can occur sooner. In addition to this, the development of oxygen near the anode can also contribute to the onset of the PAH degradation. In the present investigation both a clayey and a peaty type of sediment are studied (Achttersloot IJsselstein and Voorwetering Nieuwkoop, respectively). The sediment samples were transferred into bins of about $\frac{1}{4}$ m³, placed in the open air and dewatered during six months. For each sediment type three bins were used: one blank without treatment, one with fungi added and one with a combination of fungi and electrochemical treatment.

The electrochemical treatment turned out to have a distinct positive effect on the dewatering rate. This did not result into an enhanced PAH degradation, however, possibly as a consequence of unfavourable weather conditions, or a small biological availability of the contaminants. A significant growth of fungi equally could not be observed. The treatment option under investigation therefore does not seem to be a very likely candidate for application in practice. It should be noted, however, that only one type of fungi and two types of sediments were investigated here and that optimization of the experimental conditions has not taken place. The results can therefore not be generalized and extrapolated towards different types of fungi, or other types of sediment.

INLEIDING EN DOELSTELLING

1.1 Achtergrond en doelstelling van het onderzoek

Verontreinigde baggerspecie (klasse 3 of 4) mag onder het vigerende beleid niet op de oever worden gebracht om vervolgens te worden vermengd met de ontvangende landbodem. Voor kleiige of venige specie zijn er geen geschikte bewerkings- of verwerkingsmethoden beschikbaar. Momenteel wordt deze specie vaak in een (doorgangs)depot gebracht en na ontwatering afgevoerd naar een stortplaats. Een aanzienlijk deel van de baggerspecie is verontreinigd met (aëroob) afbreekbare verbindingen, zoals PAK en minerale olie. Onder meer in opdracht van NOBIS en PBTS wordt er onderzoek uitgevoerd naar de extensieve landfarming van baggerspecie in combinatie met wilgenteelt [Vermeulen et al., 1998].

Uit praktijkervaringen bij het ontwateren van baggerspecies in doorgangsdepots blijkt, dat tijdens deze behandeling de gehalten aan PAK en minerale olie nagenoeg niet afnemen. Een kwaliteitsverbetering, die zou kunnen leiden tot vergroting van de toepassingsmogelijkheden van de specie in werken (volgens de criteria van het Bouwstoffenbesluit), blijft dus ook uit. De oorzaken van de geringe biologische afbraak van PAK en olie in depots moeten in het algemeen worden gezocht in een geringe biologische beschikbaarheid en/of in een lage zuurstofconcentratie. Een goede karakterisering van de baggerspecie kan meer inzicht geven in het daadwerkelijke belang van deze parameters.

In de huidige praktijk vergt de ontwatering en rijping van de specie bij een storthoogte van één meter een verblijftijd van ongeveer anderhalf jaar. Pas na deze periode zal aërobe afbraak van verontreinigende stoffen, zoals PAK, optreden. Het is uit capaciteits- en kostenooipunt aantrekkelijk indien de verblijftijd die nodig is voor het ontwaterings-, c.q. reinigingsproces, kan worden verkort. De oorspronkelijke (ruime) doelstelling van het in eerste instantie beoogde onderzoek (zie 1.2) was het nagaan van de mogelijkheden voor optimalisatie van de afbraakcondities tijdens de opslag van baggerspecie in depot, waarbij ernaar wordt gestreefd de behandelde specie als secundaire bouwstof toe te passen, bijvoorbeeld in aanvullingen, ophogingen, of als grondstof voor de keramische industrie. De eisen, die aan de producten worden gesteld, zijn onder te verdelen in (civiel)technische eisen (draagvermogen, drainerend vermogen, bakeigenschappen, enz.) en milieuhygiënische eisen. Deze laatste eisen betreffen de samenstelling en uitloging voor toepassing als categorie 1 materiaal volgens het Bouwstoffenbesluit.

Het (meer beperkte) doel van het in dit rapport beschreven onderzoek is het verkrijgen van informatie over de haalbaarheid van de opties van een elektrochemische behandeling en toepassing van schimmels ter bevordering van de biologische afbraak van PAK. Het onderzoek is uitgevoerd aan een tweetal baggerspecies: de eerste (kleiig) uit de omgeving van IJsselstein en de tweede (venig) uit de omgeving van Nieuwkoop.

Bij het onderzoek komen de volgende vragen aan de orde:

- is de elektrochemische behandeling effectief met betrekking tot het versnellen van de ontwatering en het versnellen van de biologische afbraak van PAK?
- hoeveel elektrische energie is hiervoor nodig?

- zijn de toegepaste schimmels effectief met betrekking tot het bevorderen van de biologische afbraak van PAK?¹
- vertonen de schimmels voldoende groei door het volume van de baggerspecie (diepte)?

De volgende paragraaf van deze inleiding gaat nader in op de historie van het project en geeft de projectorganisatie en de financiering aan. In hoofdstuk 2 worden de gebruikte materialen en methoden beschreven en in hoofdstuk 3 de verkregen resultaten. Conclusies en aanbevelingen staan in hoofdstuk 4. In bijlage A zijn kaarten opgenomen met daarop aangegeven de plaats van herkomst van de geselecteerde baggerspeciemonsters. Bijlage B bevat een korte beschouwing van de theoretische achtergrond van de ontwatering en rijping van baggerspecie, de bij de behandeling optredende elektrochemische processen en de biologische afbraak van PAK. Bijlage C geeft op een uitklapvel een overzicht van de nummering van de experimenten op pilotschaal.

1.2 Historie en projectorganisatie

Door een consortium, bestaande uit TNO, Grontmij, SC-DLO, LUW en Boskalis Dolman, is eind 1996 bij NOBIS een voorstel ingediend voor een project dat als doel had om meer inzicht te krijgen in de factoren die van belang zijn bij de biologische afbraak van PAK en in de haalbaarheid van maatregelen die kunnen worden genomen om deze afbraak te stimuleren.

Een mogelijke toepassing die in dit voorstel is genoemd, is het combineren van een elektrochemische ontwatering met het toevoegen van houtsnippers. Deze houtsnippers kunnen dienen als voedingsbodem voor witrotschimmels, waarmee het mogelijk is een relatief snelle afbraak van zware PAK-verbindingen te bewerkstelligen. Na het uitvoeren van een voorstudie [Grontmij, 1996] is er besloten het project vooralsnog niet in de oorspronkelijk beoogde vorm en omvang uit te voeren. In plaats daarvan is er vervolgens door TNO en Grontmij een beperkt onderzoeksvoorstel geformuleerd, waarin gericht enkele experimenten worden uitgevoerd met de in de vorige paragraaf geformuleerde doelstellingen (toepassing van elektrochemische behandeling en schimmels). Omdat er twijfel bestond over de haalbaarheid van het toepassen van witrotschimmels, is er gekozen voor een niet-ligninolytische schimmelsoort.

Door de onderzoeksinstellingen (TNO en Grontmij) is bij de aanvang van het project de intentie uitgesproken om bij een gunstig resultaat de mogelijkheden van de techniek in een vervolgonderzoek op semi-praktijkschaal verder te onderzoeken in proefveldjes.

Financiële bijdragen aan het hier beschreven eerste deel van het onderzoek zijn geleverd door NOBIS, STOWA, TNO en Grontmij.

¹ Uit een NOBIS-onderzoek (uitgevoerd door een consortium met DHV als penvoerder) met een andere soorten schimmels is gebleken dat deze nauwelijks invloed hebben op de afbraak van PAK (zie [CUR/NOBIS, 1998])

HOOFDSTUK 2

MATERIAAL EN METHODE

In dit onderzoek zijn drie experimenten uitgevoerd, waarvan twee voorbereidende experimenten op laboratoriumschaal en één pilotschaalexperiment op 300 liter schaal.

2.1 Bepaling van de invloed van toegevoegde schimmels op de afbraak van PAK in baggerspecie

In dit experiment wordt onderzocht of de schimmels *Cunninghamella echinulata var. elegans* en *Penicillium verruculosum* in staat zijn om PAK af te breken in de baggerspecie afkomstig uit de Voorwetering bij Nieuwkoop.

De aan de lucht gedroogde baggerspecie is in twee porties verdeeld. Een overzicht van de experimentele opzet is gegeven in tabel 1. De ene helft is direct gebruikt, de andere helft is met behulp van H₂SO₄ op pH 5,8 gebracht. Aan zestien 1 liter Duranflessen is per fles 100 gram baggerspecie met pH 7 toegevoegd. Aan zestien andere Duranflessen is per fles 100 gram baggerspecie met pH 5,8 toegevoegd. Per serie (pH 7 en pH 5,8) is aan vier flessen 50 gram nat gewicht *C. echinulata var. elegans* toegevoegd en gemengd. Aan vier andere flessen is per serie 20 gram nat gewicht *P. verruculosum* toegevoegd en gemengd. Aan de overige zestien flessen van pH 7 en pH 5,8 is niets toegevoegd. Vier flessen van pH 7 en vier flessen van pH 5,8 zijn voor de beginwaardebepaling gebruikt. De overige flessen zijn gedurende acht weken bij 30 °C statisch geïncubeerd.

De experimenten zijn opgezet als opofferingsexperimenten, dat wil zeggen voor elk monster is de gehele inhoud van een incubatiefles opgeofferd. Elk meetpunt is in viervoud uitgevoerd.

Tabel 1. Experimentele opzet.

experiment	pH 7	pH 5,8
beginwaarde	4 flessen	4 flessen
<i>Cunninghamella echinulata var. elegans</i>	4 flessen	4 flessen
<i>Penicillium verruculosum</i>	4 flessen	4 flessen
geen toevoeging	4 flessen	4 flessen

PAK-analyse

De bepaling van het droge stofgehalte is uitgevoerd conform NEN 6620. De bepaling van de gehalten aan PAK in baggerspecie is uitgevoerd conform NEN 5731, waarbij gebruik is gemaakt van HPLC met fluorescentiedetectie. Als standaardmengsel voor de 16 EPA-PAK is NIST-SRM 1647c gebruikt (Bester, Amstelveen). In verband met de vluchtigheid van de lagere PAK, naftaleen, acenafteen en acenaftyleen zijn de analyseresultaten hiervan niet betrouwbaar en dus niet meegerekend.

2.2 pH-veranderingen ten gevolge van elektrolyse

Zoals in bijlage B wordt vermeld, moet een te sterke pH-verandering bij de elektroden ten gevolge van waterelektrolyse worden tegengegaan. Om een indruk te krijgen van deze pH-veranderingen is een laboratoriumexperiment op liter schaal uitgevoerd.

Beschrijving van het experiment van pH-veranderingen:

Materialen

Bagger:	Voorwetering Nieuwkoop (10 % droge stof en 40 % organische stof)
Anode:	Ti-rooster met RuOx-coating (oppervlak = 410 cm ²)
Kathode:	idem
Voeding:	Delta gelijkstroomvoeding, 0 - 3 A, 0 - 30 V
Stroommeter:	Multimeter ABB
Spanningsmeter:	idem

Omstandigheden

pH bagger:	6,60
Massa bagger:	3 kg
Stroomsterkte:	30 mA (stroomdichtheid $i = 0,073 \text{ mA/cm}^2$)

Uitvoering

In een kunststofbak van circa 20 bij 25 cm is op de bodem een laagje zand aangebracht. Op het zand is de anode gelegd, waarboven de venige baggerspecie is gestort. Aan de bovenzijde van de baggerspecie is de kathode aangebracht, waarbij de elektrode zich onder het vloeistofniveau bevindt. Vervolgens is de stroom ingeschakeld en is de pH direct boven de anode (pH onder) en direct onder de kathode (pH boven) in de baggerspecie dagelijks gemeten.

Elektrodeselectie

Een aantal verschillende elektrodematerialen is uit de voorbereidende literatuurstudie [Grontmij, 1996] naar voren gekomen als mogelijk geschikt. Als kathodemateriaal is aan roestvast staal (RVS) gedacht en als anodemateriaal aan grafiet, Ebonex™ of met edelmetaal gecoat titaan. Hierbij is er nog niet van uitgegaan dat er ompoling zou plaatsvinden. Doordat tijdens de experimenten ompoling wel noodzakelijk is gebleken (zie hieronder), moet voor het kathodemateriaal hetzelfde worden gekozen als voor het anodemateriaal.

De volgende materialen zijn daarbij beschouwd:

1. grafietvilt;
2. Ebonex™;
3. titaan gecoat met edelmetaal;
4. RVS 316.

ad 1. Grafietvilt

Dit materiaal is met een laboratoriumexperiment getest. Hierbij is het grafietvilt ingeklemd in een RVS 316 frame, waaraan de stroomgeleiders zijn bevestigd. Tijdens een elektrolyse-experiment met deze elektroden blijkt, dat gasontwikkeling (zowel zuurstof als waterstof) alleen optreedt aan het RVS-frame en niet aan het grafietvilt. Coaten van het RVS-frame blijkt eveneens niet eenvoudig. Bovendien blijkt het onder het vilt ontwikkelde gas zich op te hopen, zodat uiteindelijk elektrische isolatie van het vilt resulteert. Uitvoering van frame en stroomgeleiders in grafiet is niet eenvoudig te realiseren en resulteert in een fragiele constructie. Derhalve is besloten om de optie van grafiet als elektrodemateriaal te laten vallen

ad 2. Ebonex

Over dit elektrodemateriaal is informatie opgevraagd. Hieruit blijkt dat Ebonex een zeer duur materiaal is (duurder dan met edelmetaal gecoate titaanelektroden). Het wordt in de Verenigde Staten op klantspecificatie gemaakt en heeft een zeer lange levensduur (maanden). De toepassing beperkt zich momenteel tot zeer agressieve media (hoge concentraties chloride en/of fluoride in grammen per liter) vanwege de hoge chemische bestendigheid. Voor biologische toepassingen kan derhalve in plaats van Ebonex beter geactiveerd titaan worden gebruikt. Ebonex is om deze reden afgevalen als mogelijk elektrodemateriaal.

ad 3. Titaan gecoat met edelmetaal

Navraag over deze elektrodematerialen bij Magnetochemie leert, dat voor langdurige ompoling met platina gecoat titaan de meest geschikte keus is. Dit materiaal heeft een langere levensduur dan met iridiumoxide (IrO_x) en rutheniumoxide (RuO_x) gecoat titaan en de zuurstofontwikkeling aan platina verloopt gemakkelijk. Er is een prijsopgaaf gedaan door Magnetochemie voor vier platen van 850 bij 550 mm afmeting. De elektrode is als strekmetaal uitgevoerd en gecoat met $1,5 \mu\text{m}$ platina. De prijs van deze elektrode komt hiermee op f 1795,- per stuk bij een afname van vier stuks.

ad 4. RVS 316

In een laboratoriumexperiment is RVS 316 als elektrodemateriaal getest om na te gaan hoe snel corrosie van dit materiaal optreedt bij een anodische belasting. Daartoe zijn RVS roosterplaatjes van 3 mm dikte bij een relatief hoge stroomdichtheid van 2 mA/cm^2 bij hogere temperatuur ($60 \text{ }^\circ\text{C}$) getest. De hogere temperatuur is gebruikt om het effect van corrosie te versnellen. Na één week is geen noemenswaardige corrosie op de anode waargenomen. Wel is de anode enigszins dof en donkerder van kleur geworden. Corrosie treedt dus wel op, maar waarschijnlijk is de levensduur van de RVS 316 roosterplaten voldoende lang om bij $20 \text{ }^\circ\text{C}$ en een lagere stroomdichtheid de experimenten in de bakken te kunnen uitvoeren. Mede gezien de hoge prijs van gecoate titaanelektroden is gekozen voor RVS 316 als elektrodemateriaal voor zowel kathode als anode.

2.3 Experimenten op pilotschaal

Voor het onderzoek zijn twee baggerspecies geselecteerd, te weten een kleiige specie afkomstig uit de Achtersloot bij IJsselstein en een venige specie afkomstig uit de Voorwetering bij Nieuwkoop, in de buurt van de locatie Het Noorden. De baggerlocaties van beide species zijn aangegeven in bijlage A. Beide speciemonsters zijn opgebaggerd in mei 1998.

De specie uit IJsselstein wordt op basis van in het verleden gemeten PAK-gehalten ingedeeld in klasse 4 (gehalte 10 VROM PAK ca. 60 mg/kg d.s.). De metaalgehalten vallen in klasse 2 (kwik en koper) of lager. Daarnaast is er ook DDT aanwezig (ca. 60 mg/kg d.s., klasse 3 niveau). Het minerale oliegehalte ligt op klasse 1 niveau (ca. 700 mg/kg). Het organische stofgehalte is circa $8,5 \%$ en het lutumgehalte circa 35% . De verontreiniging is afkomstig van diverse bronnen, zoals het wegverkeer (de watergang is gelegen langs een asfaltweg) en een overstort. Daarnaast kunnen als bronnen voor pesticiden (DDT) nabij gelegen boomgaarden of andere agrarische activiteiten worden genoemd.

Ook in de specie uit de Voorwetering bij Nieuwkoop is PAK de voornaamste verontreiniging. Deze specie wordt ingedeeld in klasse 3 (gehalte 10 VROM PAK ca. 80 mg/kg d.s.). De metaalgehalten liggen op het niveau van klasse 2 (koper) of lager. Het minerale oliegehalte is circa 1400 mg/kg d.s. (klasse 1). Het organische stofgehalte bedraagt circa 35% en het lutumgehalte circa 8% . Diverse bronnen kunnen worden aangewezen, zoals instromend water uit de Nieuwkoopse plassen (recreatievaart), gecreosoteerde walbeschoeiing, roeiboten van verhuurbedrijven, wegverkeer op de langs de vaart gelegen weg, atmosferische depositie, riolering, geteerde bruggetjes, enzovoorts.

Voor de specie uit de Voorwetering bij Nieuwkoop is de biologische afbraak van PAK al in eerdere onderzoeksprojecten bestudeerd [Doddema et al., 1998; Anonymus., 1994]. Van deze baggerspecie is bekend, dat ongeveer 35 à 40% van de aanwezig PAK relatief makkelijk biologisch afbreekbaar is.

De baggerspecies zijn in zes kunststofbakken gebracht (drie bakken voor elke specie). Ontwatering treedt in de praktijk op door verdamping, begreppeling en drainage. Deze drie processen worden in het onderzoek in proefbakken gesimuleerd. Gekozen is voor een behandeling in de open lucht, zodat het weer (zon, regen, wind en temperatuurschommelingen) de omstandigheden kan beïnvloeden en in die zin een realistische benadering van de praktijkcondities bevordert. De bakken zijn gemaakt van polyethyleen. In de onderkant van de bak is een dertigtal gaten geboord van ongeveer 1 cm diameter. Deze zijn aangebracht om het drainagewater af te voeren. Aan één zijkant van elke bak zijn over een lengte van ongeveer 30 cm om de twee centimeter gaten aangebracht (zie fig. 1). Deze gaten zijn voorzien van verwijderbare stoppen en hebben als functie het bovenstaande water te kunnen afvoeren. Na verloop van tijd zal de baggerspecie inklinken en het niveau in de bakken dus steeds lager komen. Zie voor de proefopzet tabel 2 (ook opgenomen als uitklapvel in bijlage C).

Tabel 2. Experimentele opzet van pilotexperimenten.

specie	baknummer	elektrochemische behandeling	schimmels
kleilig (IJsselstein)	1	+	+
	2	-	+
	3	-	-
venig (Voorwetering Nieuwkoop)	4	+	+
	5	-	+
	6	-	-



Fig. 1. Foto van proefbakken.

De bakken hebben een inhoud van 320 liter. In de bakken wordt op de onderzijde drainagegaaas gelegd. Daarover wordt een laag van 2 cm drainagezand gelegd. Op het zand wordt de baggerspecie gebracht. In tabel 3 zijn de hoeveelheden baggerspecie en de beginhoogten van de baggerspecie na het storten weergegeven.

Tabel 3. Uitgangssituatie van de bakken na het vullen

baknummer	hoeveelheid specie		vulhoogte (cm)
	(kg)	(kg droge stof)	
IJsselstein			
1	348,8	112,0	41
2	353,2	113,4	44
3	356,6	114,5	42
Voorwetering Nieuwkoop			
4	327,8	62,0	41
5	330,7	62,5	44
6	328,4	62,1	41

Het droge stofgehalte van de specie uit IJsselstein (bak 1, 2 en 3) is 32,1 % m/m; voor de specie uit de Voorwetering bij Nieuwkoop (bak 4, 5 en 6) is dit 18,9 %. In de bakken 1, 2, 4 en 5 is per bak ongeveer 500 g nat gewicht aan schimmels ingebracht. De schimmels zijn op de bagger gebracht en door de bovenste 10 - 15 cm van de bagger geroerd.

In de bakken 1 en 4 is boven op de zandlaag een RVS 316 elektrode aangebracht (afmeting 840 x 550 x 3 mm, uitgevoerd als roosterplaat). Hierop is een laag van 30 cm baggerspecie gestort, waar bovenop de tweede elektrode is aangebracht. Redoxpotentialen en temperatuur van de baggerspecie en stroom en spanning over de elektroden zijn geregistreerd via een data-acquisitiesysteem bestaande uit een HP-IB kaart, U-recorder en HP-computer.

De elektrochemische apparatuur is galvanostatisch bedreven (d.w.z. met constante stroomsterkte), waarbij de spanning over de elektroden vrij is gelaten. Er is een stroom van 2 A via de elektroden door de bakken gestuurd (stroomdichtheid $i = 0,43 \text{ mA/cm}^2$). Als voedingsbron is een Delta gelijkstroomvoeding gebruikt van 3 A, 30 V. De elektroden zijn iedere 12 uur omgepoold via een schakelklok en een relais. De elektroden fungeren dus afwisselend als anode en kathode.

Aan de positieve elektrode (anode) wordt het aanwezige water geoxideerd onder vorming van zuurstofbelletjes, verdeeld over het gehele oppervlak. Doordat de gevormde belletjes zeer klein kunnen zijn, is een goede verdeling van zuurstof over het gehele oppervlak te bewerkstelligen en worden condities gegenereerd, die geschikt zijn voor de groei van micro-organismen en daarmee voor de afbraak van PAK en minerale olie.

Analyses

Alle chemische analyses zijn uitgevoerd door TAUW Milieulab (Deventer). De bepaling van de gehalten aan 16 EPA-PAK in baggerspecie is uitgevoerd conform NEN 5731, waarbij gebruik is gemaakt van HPLC met fluorescentiedetectie. De PAK-analyses van de uitgangsmaterialen zijn in achtvoud uitgevoerd; de PAK-analyses van de behandelde baggerspeciemonsters in duplo. De concentratie van cadmium, koper, lood en zink in het drainagewater is bepaald met behulp van ICP-AAS. De sulfaatconcentratie in het drainagewater is gemeten met behulp van ion-chromatografie. De analyses van het drainagewater zijn in enkelvoud uitgevoerd.

Bodemvochtigheid, redoxpotentiaal en temperatuur

De vochtigheid in de baggerspecie is gemeten met behulp van tijdsdomein reflectometrie (Trime FM bodemvochtigheidsmeter; Eijkelkamp, Giesbeek). Aan het begin van het experiment zijn in de baggerspecie per bak twee polycarbonaatbuizen geplaatst, waarin de meetsonde kon worden neergelaten. Eenmaal per week zijn bodemvochtigheidsmetingen uitgevoerd. Gemeten is boven in de polycarbonaatbuis (net onder het oppervlak van de baggerspecie) en onderin de buis (vlak boven de zandlaag).

De redoxpotentiaal is gemeten met een 'double-junction' elektrode (Cole-Parmer, Applikon, Schiedam). Aan het begin van het experiment is op ongeveer 25 cm van het oppervlak in elke bak een elektrode geplaatst. On-line zijn de redoxwaarden gemeten gedurende de totale looptijd van het experiment.

De temperatuur is on-line gemeten met behulp van Chromel-alumel thermokoppels. Aangezien in bak 1 en bak 4 de thermokoppels niet bruikbaar waren, is de temperatuur in deze bakken gemeten met behulp van een kwikthermometer.

Bacterie- en schimmeltellingen

Voor het bepalen van het aantal bacteriën is gebruik gemaakt van Nutriënt Agar met daaraan toegevoegd de schimmelremmer cycloheximide. Voor het bepalen van het aantal schimmels is gebruik gemaakt van Dichloran-Glycerol Agar Base van Oxoid (CM 729) met chloramphenicol als bacterieremmer.

Het aantal bacteriën en schimmels is aan het begin en aan het eind van het experiment bepaald. Aan het begin zijn uit elke bak monsters genomen, gemengd en vervolgens verder verwerkt. Aan het eind van de pilotproef zijn uit elke bak monsters genomen van de bovenlaag en van de onderlaag. Deze monsters zijn vervolgens apart verder verwerkt.

Van alle baggerspeciemonsters is een bepaalde hoeveelheid materiaal met ongeveer 1 ml aan water overgebracht in een buisje met 9 ml fysiologische zoutoplossing (FZ). Het buisje is stevig geschud op een Vortex gedurende 1 minuut, hierna is het buisje 1 uur weggezet. Vervolgens is het nogmaals 1 minuut op een Vortex geschud. Van de bovenstaande vloeistof is 1 ml overgebracht in 9 ml FZ (de 10^{-2} -verdunding). Hierna is op dezelfde wijze verder verdund tot een 10^{-6} -verdunding. Van diverse verdunningen zijn bacterie- en schimmelbepalingen ingezet.

Vanuit de buisjes is 0,5 ml vloeistof gepipetteerd op de agarplaat. Dit is uitgespateld met behulp van een Drigalskispatel. De schimmelplaten zijn geïncubeerd bij 25 °C; de bacterieplaten bij 30 °C. De agarplaten zijn elke dag gecontroleerd op groei van de micro-organismen.

2.4 Micro-organismen

Bij dit onderzoek is gebruik gemaakt van de schimmel *Cunninghamella echinulata var. elegans* ATTC 26269.

Als voorkweekmedium, om grote hoeveelheden *Cunninghamella echinulata var. elegans* te verkrijgen, is een medium gebruikt, bestaande uit KH_2PO_4 (5,44 g/l), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1,02 g/l), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,13 g/l), glucose (30 g/l), pepton (5 g/l) en sporenelementenoplossing (10 ml). Het medium is op pH 7 gesteld en verdeeld in porties van 200 ml over flessen van 2 liter. De flessen zijn na sterilisatie beënt met de schimmel en gedurende 10 dagen onder schudden (175 rpm) geïncubeerd bij 25 °C. Na de incubatie is de biomassa van het medium gescheiden en gewassen met fosfaatbuffer van pH 7. Vervolgens is de biomassa opgeslagen bij 4 °C.

HOOFDSTUK 3

RESULTATEN

3.1 Bepaling van de invloed van toegevoegde schimmels op de afbraak van PAK in baggerspecie (experimenten op laboratoriumschaal)

De afbraak van PAK is na acht weken incubatie in de baggerspecie bepaald. De resultaten zijn vermeld in tabel 4 en tabel 5 en zijn per pH-serie weergegeven.

Tabel 4. Afbraak van PAK (16 EPA minus naftaleen, acenafteen en acenaftyleen) bij pH 7 in de specie uit de Voorwetering bij Nieuwkoop.

	2 en 3 ring (mg/kg d.s.)	4 ring (mg/kg d.s.)	5 en 6 ring (mg/kg d.s.)	totaal (mg/kg d.s.)	verwijdering (%)
beginconcentratie	34,3	58,1	28,8	121,1	0
<i>C. echinulata var. elegans</i>	25,3	44,4	21,6	91,3	25
<i>P. verruculosum</i>	34,0	55,9	27,2	117,0	3
geen toevoeging	31,6	55,6	26,9	114,1	6

Tabel 5. Afbraak van PAK (16 EPA minus naftaleen, acenafteen en acenaftyleen) bij pH 5,8 in specie uit de Voorwetering bij Nieuwkoop.

	2 en 3 ring (mg/kg d.s.)	4 ring (mg/kg d.s.)	5 en 6 ring (mg/kg d.s.)	totaal (mg/kg d.s.)	verwijdering (%)
beginconcentratie	41,2	64,6	30,7	136,5	0
<i>C. echinulata var. elegans</i>	28,1	47,9	24,2	100,3	27
<i>P. verruculosum</i>	34,6	54,1	22,5	111,2	19
geen toevoeging	35,8	57,6	26,9	120,3	12

Afbraak van PAK wordt waargenomen in de specie waaraan *Cunninghamella echinulata var. elegans* is toegevoegd, zowel bij pH 7 als bij pH 5,8. Deze afbraak wordt met een t-toets als significant beoordeeld. Zowel afbraak van de 2- en 3-rings PAK als de 4-rings PAK als de 5- en 6-rings PAK treedt op. In slurrie-experimenten bij pH 7, waarbij bacteriën voornamelijk een rol spelen, wordt over het algemeen alleen afbraak van de lagere PAK waargenomen. Dat schimmels in staat zijn ook hogere PAK af te breken, wordt met deze experimenten bevestigd. Bij pH 5,8 vindt ook enige afbraak van PAK plaats bij de baggerspecie waaraan *P. verruculosum* is toegevoegd en bij de baggerspecie waaraan geen schimmels zijn toegevoegd.

De gevonden PAK-verwijdering is niet significant voor wat betreft de resultaten voor *P. verruculosum* en voor de blanco (geen toevoeging) bij pH 7. De overige verwijderingsgegevens worden met een t-toets wel als significant beoordeeld.

3.2 pH-veranderingen ten gevolge van elektrolyse (experimenten op laboratoriumschaal)

De resultaten van de pH-metingen (bij de experimenten zonder ompolen) zijn weergegeven in tabel 6.

Tabel 6. pH-veranderingen tijdens elektrolyse (zonder ompolen).

dag	pH boven	pH onder
0	6,6	6,6
1	6,5	-
2	7,0	6,5
3	9,0	5,5
4	9,5 - 10,6	6,0 - 6,6*

* Na beëindiging van het experiment is ook de pH in de zandlaag gemeten. Deze bedroeg 3,4 - 3,8.

Uit dit experiment blijkt, dat er een onacceptabele pH-stijging, c.q. -daling optreedt in de nabijheid van de elektroden. De biologische activiteit bij deze pH-waarden is nagenoeg nul. Daarom is een nieuw experiment uitgevoerd, waarbij de spanning iedere 30 seconde is omgepoold, zodat anode en kathode periodiek van functie wisselen om de pH neutraal te houden. Dit experiment resulteert in een constante pH van circa 7,2, zowel aan de boven- als aan de onderzijde. Daarop is een derde laboratoriumexperiment uitgevoerd om de gewenste ompoolfrequentie te bepalen, zodanig dat de pH-waarden binnen een bepaalde bandbreedte blijven. Uit dit experiment blijkt, dat ompolen om de dag de pH binnen 1 unit constant houdt.

Op basis van deze experimenten is besloten om anode en kathode iedere 12 uur om te polen in de bakken (1 en 4) met elektrochemische behandeling.

3.3 Experimenten op pilotschaal

In de nu volgende tekst worden achtereenvolgens de resultaten van de elektrochemische waarnemingen en van de vocht- en temperatuurmetingen beschreven. De nummering van de bakken is (als uitklapvel) weergegeven in bijlage C.

3.3.1 Elektrochemische behandeling

In de bakken 1 en 4 zijn elektroden geplaatst. Gedurende de eerste 45 dagen van het experiment is de elektrochemische behandeling aangehouden. De stroom is gedurende de experimenten constant gehouden, waarbij om de 12 uur is omgepoold (zie 2.3). In figuur 2 is de stroomsterkte als functie van de tijd weergegeven.

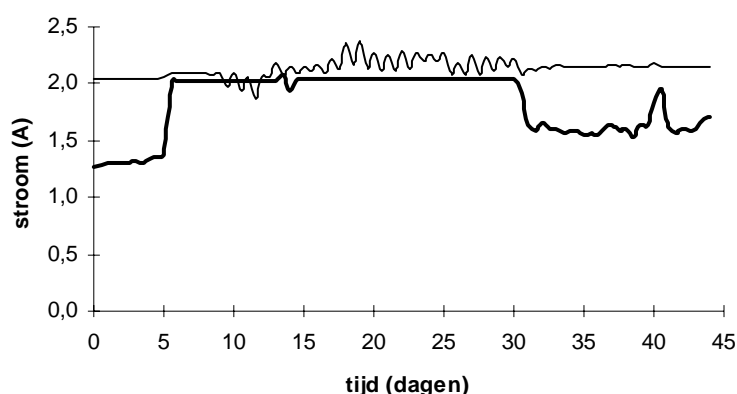


Fig. 2. Stroomcurve in bak 1 en bak 4 gedurende het experiment.

— bak 1; — bak 4

Uit de curves (zie fig. 2) blijkt, dat de stroomsterkte in bak 4 gedurende de gehele periode constant is gebleven. De eerste vijf dagen stond de stroomsterkte in bak 1 te laag ingesteld. Deze is daarna gecorrigeerd op 2,0 A. Tussen 5 en 30 dagen is de stroomsterkte constant

gebleven. Daarna is deze ingezakt tot ongeveer 1,6 A. Een mogelijke verklaring kan een slecht elektrisch contact zijn, veroorzaakt door corrosie.

Er is een duidelijke toename van de spanning waar te nemen (zie fig. 3). Doordat de baggerspecie gedurende het experiment uitdroogt, zal de weerstand in de baggerspecie toenemen. Aangezien de stroom constant wordt gehouden, neemt de spanning toe volgens de formule $U = I \cdot R$ (spanning = stroom \cdot weerstand). In figuur 3 is te zien, dat in bak 1 na 30 dagen de spanning inzakt. Dit hangt samen met het inzakken van de stroom in dezelfde periode.

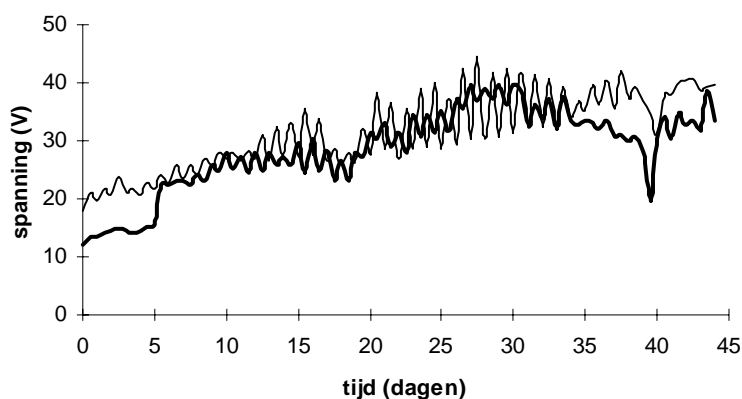


Fig. 3. Spanningscurve in bak 1 en bak 4 gedurende het experiment.

— bak 1; — bak 4

De gemiddelde spanning gedurende de 45 dagen heeft in beide bakken circa 30 V bij 2 A bedragen. Dit resulteert in een totaal elektrisch energieverbruik van 65 kWh. Dit levert dit voor bak 1 een energieverbruik van 580 kWh/ton d.s. baggerspecie en voor bak 4 een energieverbruik van 1050 kWh/ton d.s. Bij een energieprijis van 15 cent per kWh komen de energiekosten daarmee op f 87,--/ton d.s. (f 43,--/ m^3) voor IJsselstein (bak 1) en f 157,--/ton d.s. (f 40,--/ m^3) voor Voorwatering Nieuwkoop (bak 4). Hierbij moet worden aangetekend dat de tijdsduur van de elektrochemische behandeling waarschijnlijk wel met minstens een factor 2 kan worden bekort, als het alleen gaat om het effect van versnelde ontwatering. De energiekosten zouden dan uiteraard met dezelfde factor worden verlaagd.

3.3.2 Bodemvochtigheid en temperatuur

Het vochtgehalte en de temperatuur van de baggerspecie in de bakken wordt uiteraard sterk beïnvloed door de weersomstandigheden. In figuur 4 is het verloop gegeven van de buitentemperatuur (in $^{\circ}C$) en de cumulatieve hoeveelheid neerslag (in mm).

In figuur 5 zijn de resultaten weergegeven van de bodemvochtigheidsmetingen. Deze metingen zijn onder andere uitgevoerd om het effect van de elektrochemische behandeling (in bak 1 en 4) te kunnen vaststellen. De 100 % waarde komt overeen met een meting in water en de 0 % meting komt overeen met een meting aan lucht. De waarden kunnen niet direct worden gekoppeld aan de gemeten droge stofgehalten van de baggerspecies. Wat duidelijk uit de resultaten naar voren komt, is de positieve invloed van de elektrochemische behandeling op de ontwatering van de baggerspecie. In bak 1 is na 60 dagen de bodemvochtigheid gedaald van ongeveer 85 % naar ongeveer 15 %. Dit in tegenstelling tot bak 2 en 3, waar de bodemvochtigheid na 60 dagen is gedaald naar gemiddeld 60 %. Het gemiddelde vochtgehalte dat in bak 2 en 3 na ongeveer 100 dagen wordt bereikt, is 25 %. Dezelfde trend wordt in de bakken 4, 5 en 6 waargenomen. Door de hevige regenval in het najaar van 1998 (zie fig. 4) loopt de bodemvochtigheid weer enigszins op aan het eind van het experiment.

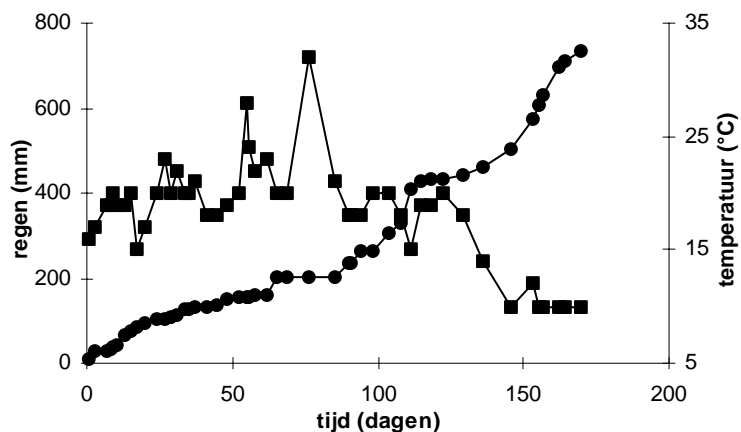


Fig. 4. Buitentemperatuur en hoeveelheid neerslag (cumulatief) gedurende de pilotproef.
 ■ temperatuur; ● hoeveelheid neerslag (cumulatief)

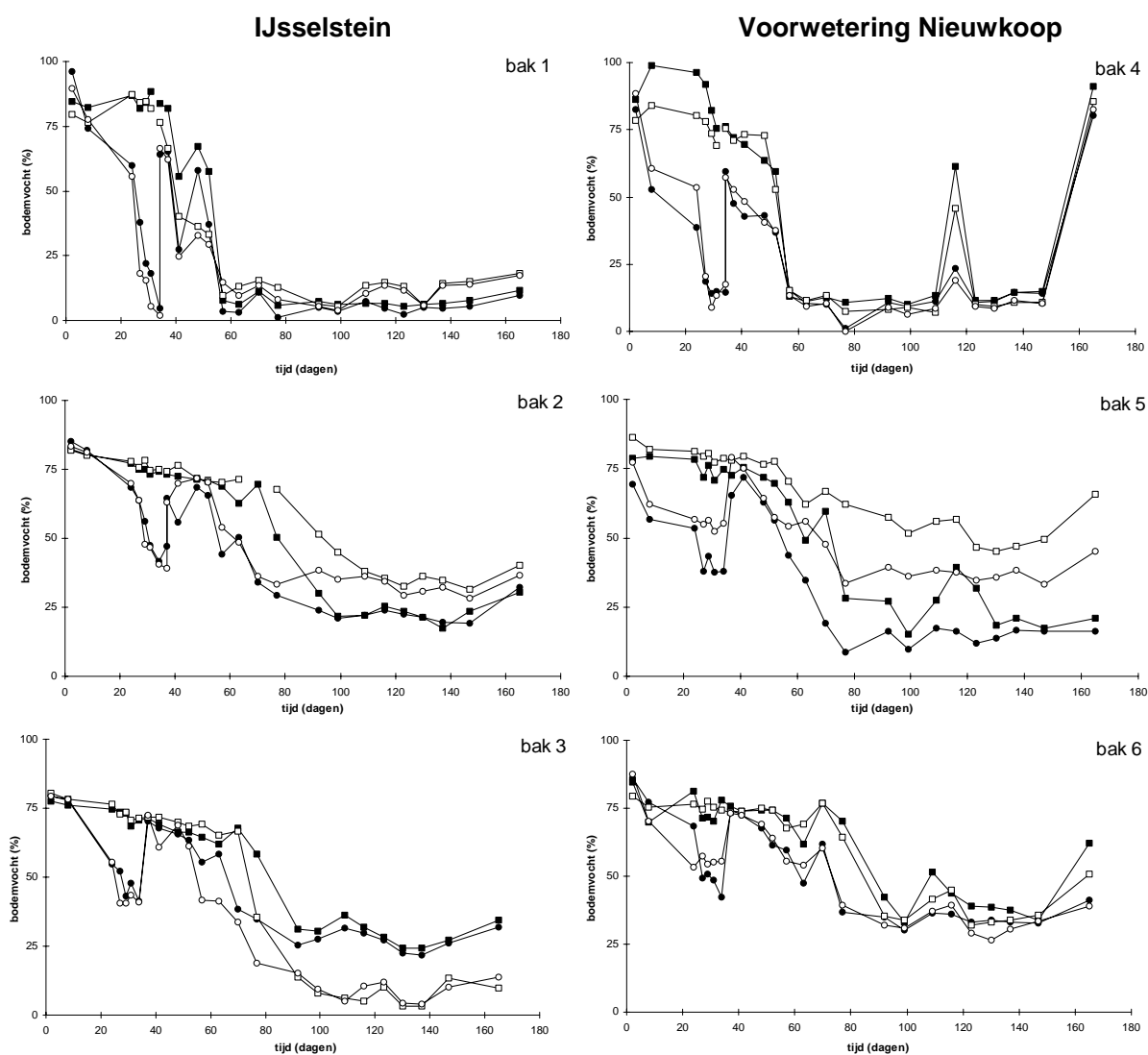


Fig. 5. Verloop van het vochtgehalte in de baggerspecie gedurende het experiment.
 ● en ○ bovenin de baggerspecie in gemeten; □ en ■ onderin de baggerspecie gemeten

In figuur 6 is het temperatuurverloop (gemiddelde etmaaltemperatuur) in de baggerspecie te zien. De temperatuur in de bakken 2, 3, 5 en 6 zijn met behulp van thermokoppels gemeten. In de bakken 1 en 4 was dit niet mogelijk vanwege de elektrische stroom. Daarom is de temperatuur in deze bakken gedurende de eerste acht weken handmatig gemeten.

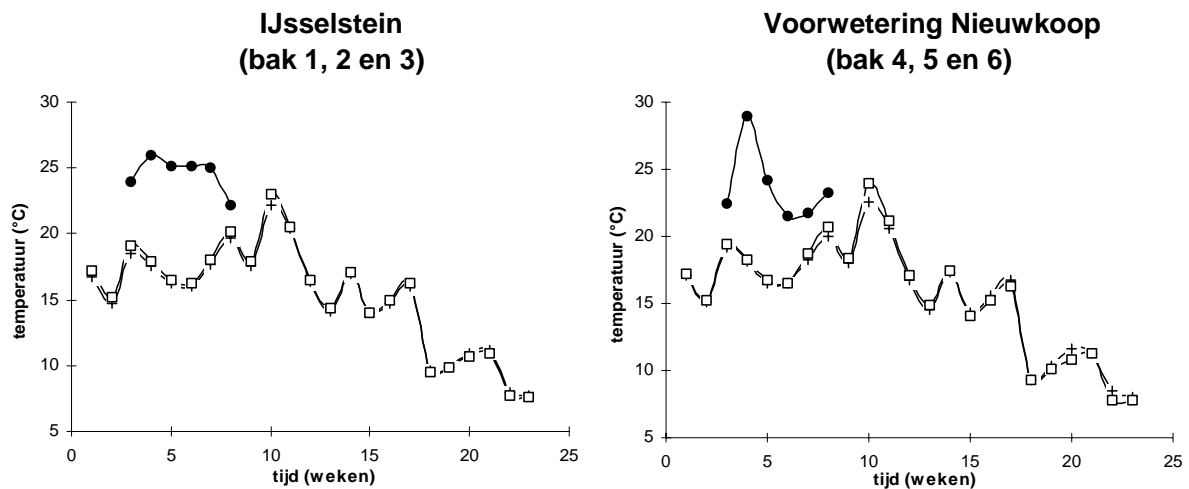


Fig. 6. Temperatuur van de baggerspecie gedurende het experiment.

● bak 1 en bak 4; + bak 2 en bak 5; □ bak 3 en bak 6

De temperatuur in bak 1 en bak 4 (met elektrochemische behandeling) is steeds circa 7 graden hoger dan in de andere bakken. Deze hogere temperatuur leidt tot een hogere verdampingssnelheid van het water, waardoor het vochtgehalte in de baggerspecie sneller kan afnemen. Een belangrijker effect, dat wordt veroorzaakt door de elektrochemische behandeling, is echter een versnelde ontwatering via de drains ten gevolge van elektro-osmose. In figuur 7 is de hoeveelheid drainagewater weergegeven als functie van de tijd.

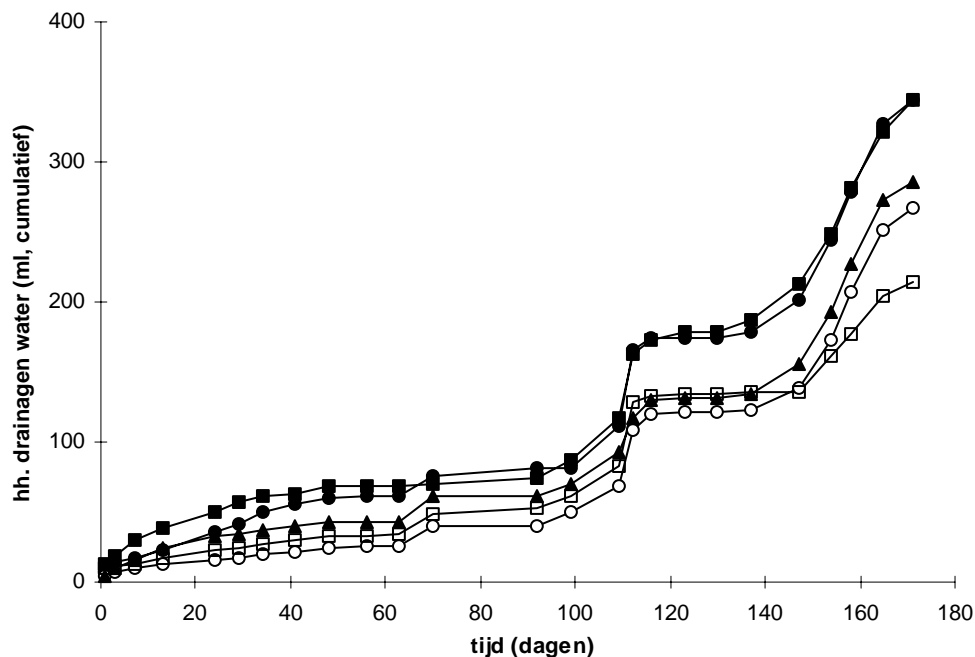


Fig. 7. Hoeveelheid drainagewater.

● bak 1; ○ bak 2; ■ bak 4; □ bak 5; ▲ bak 6

De meting van de hoeveelheid drainagewater voor bak 3 is niet betrouwbaar ten gevolge van een lek in de opvangbak. Daarom zijn deze resultaten weggelaten uit figuur 7. Aangenomen mag worden dat deze hoeveelheid niet veel verschilt met die voor bak 2. Uit de gemeten hoeveelheden drainagewater blijkt dat in de bakken 1 en 4 een grotere hoeveelheid water wordt onttrokken in vergelijking met de overige bakken.

In tabel 7 is een vergelijking gemaakt tussen de hoeveelheid water die is verwijderd via drainage en de hoeveelheid water die is verwijderd door verdamping en/of elektrolyse (ontleding van water aan de elektroden). Deze laatste term is bepaald uit het verschil tussen de totale hoeveelheid verwijderd water en de hoeveelheid die via de drains is afgevoerd. In de bakken 1 en 4 blijkt de via de drains afgevoerde hoeveelheid aanmerkelijk groter te zijn dan voor de andere bakken (voor dezelfde specie).

Verder blijkt dat de hoeveelheid water die via andere wegen is verwijderd voor de bakken met elektrochemische behandeling ongeveer even groot is als voor de overige bakken. De extra verdamping ten gevolge van de hogere temperatuur of elektrolyse is derhalve nauwelijks van invloed geweest.

Tabel 7. Verwijderde hoeveelheid water na de periode van 45 dagen met elektrochemische behandeling.

baknummer	droge stofgehalte (% m/m)	hh. specie droog (kg)	H ₂ O totaal aanwezig (kg)	H ₂ O totaal verwijderd (kg)	H ₂ O via drainage verwijderd (kg)	H ₂ O via verdamping en elektrolyse verwijderd (kg)
1	59	112	78	159	57,8	101
2	52	113	104	136	24,7	111
3	49	115	120	122	n.b.	n.b.
4	50	62	62	204	66,2	138
5	40	63	95	173	31,5	142
6	45	62	76	190	41	149

n.b. = niet bepaald

Het droge stofgehalte bij de aanvang van de experimenten was in de bakken 1 t/m 3 (IJsselstein) 32,1 % m/m en in de bakken 4 t/m 6 (Voorwetering Nieuwkoop) 18,9 % m/m.

De elektrochemische behandeling heeft dus tot een versnelde ontwatering van de baggerspecie via de drains geleid, zodat de bodemvochtigheid in deze bakken sneller is gedaald. Een snellere ontwatering en lagere bodemvochtigheid leiden tot een snellere zuurstoftoevoer. De redoxpotentiaal geeft inzicht in de oxidatietoestand van de baggerspecie.

In figuur 8 is het verloop van de redoxpotentiaal in de zes bakken weergegeven. De resultaten van de redoxpotentiaalmetingen komen overeen met het beeld dat te zien is bij de metingen van de bodemvochtigheid en de hoeveelheid drainagewater. Zowel in bak 1 als in bak 4 neemt de redoxpotentiaal sneller toe dan in de andere bakken.

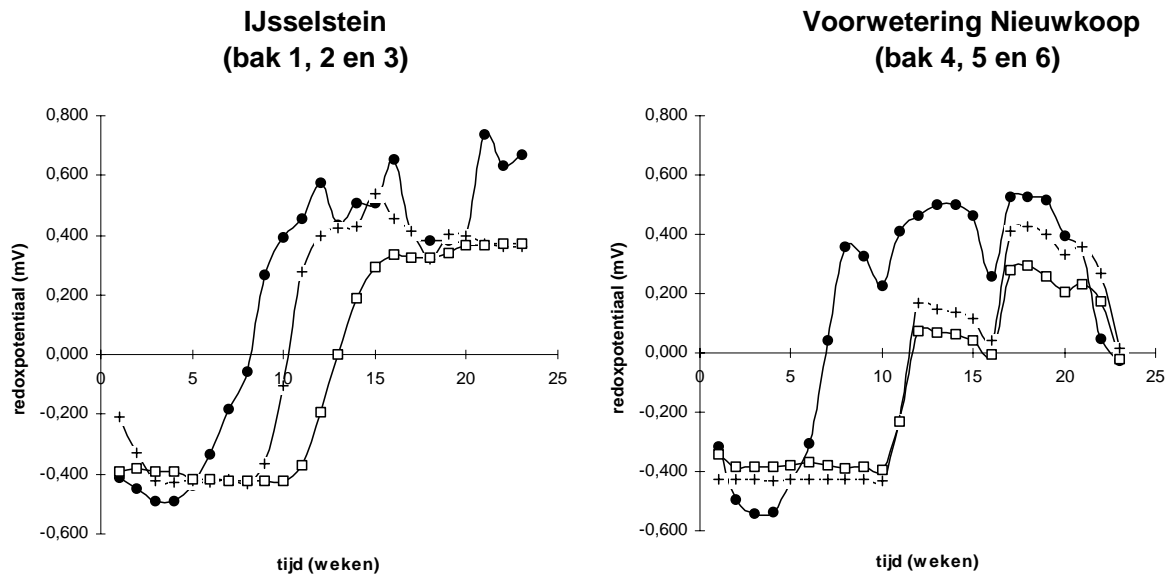


Fig. 8. Verloop van de redoxpotentiaal in de baggerspecie gedurende het experiment.

● bak 1 en bak 4; + bak 2 en bak 5; □ bak 3 en bak 6

3.3.3 Afbraak van PAK

Een hogere redoxpotentiaal wijst op oxidische omstandigheden, waardoor aanwezige micro-organismen via een aëroob proces in principe in staat zijn PAK te oxideren. De belangrijkste resultaten van de PAK-bepalingen zijn weergegeven in tabel 8.

Slechts in twee bakken wordt (ten opzichte van de beginsituatie) enige PAK-verwijdering waargenomen, beide met specie afkomstig uit de Voorwetering bij Nieuwkoop: in bak 4 onderin en in bak 6 onderin. Om een indruk te krijgen of er ook werkelijk biologische afbraak van PAK heeft plaatsgevonden, zijn de gegevens voor de PAK-verwijdering in deze twee bakken uitgesplitst naar het aantal ringen in de PAK-moleculen (zie tabel 9).

Wanneer PAK-verwijdering ten gevolge van biologische afbraak plaatsvindt, zullen eerst de makkelijk afbreekbare, c.q. meest beschikbare PAK worden afgebroken. Dit zijn over het algemeen de 2- en 3-rings PAK. Wanneer tegelijkertijd met de 2- en 3-rings PAK ook de zwaardere PAK worden verwijderd, wijst dit eerder in de richting van een andere oorzaak, zoals bijvoorbeeld een fout in de meting of monsternamen. Gelijktijdige afbraak van lichte en zware PAK kan ook worden verklaard doordat schimmels in staat zijn deze beide af te breken. In bak 6 zijn geen extra schimmels toegevoegd. In bak 6 heeft derhalve hoogstwaarschijnlijk geen afbraak van PAK plaatsgevonden. De PAK-verwijdering, die in bak 4 onderin na zes maanden incubatie wordt gevonden, lijkt wel te wijzen op biologische verwijdering. Het is mogelijk dat er bij een langere duur van het experiment in grotere mate afbraak van PAK zou zijn gemeten. Bij de laboratoriumexperimenten (zie 3.1) is een afbraakpercentage (na acht weken) van circa 27 % gemeten voor specie uit de Voorwetering bij Nieuwkoop. Bij de laboratoriumexperimenten kunnen de omstandigheden gunstiger zijn geweest (betere menging, lager initieel vochtgehalte, hogere temperatuur). De overvloedige regenval tijdens de pilotschaalexperimenten is zeker niet gunstig geweest voor de groei van schimmels.

Bij eerdere onderzoeken aan de (niet gescheiden) specie uit de Voorwetering bij Nieuwkoop zijn afbraakpercentages (ten gevolge van bacteriële activiteit) van 30 tot 40 % gemeten. De afbraakpercentages van de afzonderlijke deeltjesgroottefracties zijn echter lager dan 20 % gebleven [Doddema et al., 1998]. De lage afbraak bij de huidige experimenten, ook in de bakken zonder schimmels, is waarschijnlijk het gevolg van de relatief ongunstige condities (veel regenval, daar-

door vertraagde rijping en weinig zuurstof). In het geval van de specie uit IJsselstein zou wellicht ook het hoge DDT-gehalte (zie 2.3) door een toxische werking een rol kunnen hebben gespeeld. Van deze specie zijn geen resultaten van eerdere onderzoeken bekend.

Tabel 8. Resultaten van de PAK-bepalingen.

bak	tijd (maanden)	plaats	6 Borneff (mg/kg d.s.)	10 VROM (mg/kg d.s.)	16 EPA (mg/kg d.s.)
IJsselstein 1, 2, 3	0		27	34	46
1	2	boven	32	40	53
	6	boven	26	33	43
	2	onder	31	38	51
	6	onder	31	38	49
2	2	boven	31	39	52
	6	boven	29	37	48
	2	onder	28	36	48
	6	onder	26	32	41
3	2	boven	31	39	52
	6	boven	25	31	40
	2	onder	34	43	58
	6	onder	30	37	48
Voorwetering Nieuwkoop 4, 5, 6	0		78	102	138
4	2	boven	79	102	140
	6	boven	73	96	130
	2	onder	54	79	105
	6	onder	59	73	97
5	2	boven	74	98	130
	6	boven	83	112	145
	2	onder	78	115	150
	6	onder	77	107	140
6	2	boven	68	89	120
	6	boven	70	90	120
	2	onder	54	76	104
	6	onder	56	74	98

Tabel 9. PAK-verwijdering in bak 4 en 6.

bak	tijd (maanden)	2 en 3 ring (mg/kg d.s.)	verwij- dering (%)	4 ring (mg/kg d.s.)	verwij- dering (%)	5 en 6 ring (mg/kg d.s.)	verwij- dering (%)	totaal (mg/kg d.s.)	verwij- dering (%)
4 onder	0	17,4	0	69,9	0	51,1	0	138,4	0
	2	15,2	13	51,5	26	42,0	18	108,5	22
	6	7,9	55	49,0	30	42,5	17	99,4	28
6 onder	0	17,4	0	69,9	0	51,1	0	138,4	0
	2	17,5	0	49,0	30	37,5	27	104,0	25
	6	11,7	33	51,8	26	35,8	30	99,3	28

Schimmel- en bacterietellingen zijn uitgevoerd om te bepalen of de toegevoegde schimmels kunnen overleven en welk micro-organisme (bacterie of schimmel) de overhand zou krijgen in de ontwaterde baggerspecie. De resultaten zijn samengevat in tabel 10.

Tabel 10. Resultaten van de schimmel- en bacterietellingen.

baknummer	aantal bacteriën ($\cdot 10^6$ per gram grond)			aantal schimmels ($\cdot 10^4$ per gram grond)		
	t = 0 maanden	t = 6 maanden		t = 0 maanden	t = 6 maanden	
IJsselstein						
1	7,7	boven	51,9	6,6	boven	1,4
		onder	44,2		onder	1,6
2	1,0	boven	53,8	0,3	boven	2,0
		onder	53,4		onder	1,5
3	0,6	boven	29,2	< 0,1	boven	0,8
		onder	21,3		onder	0,3
Voorwetering Nieuwkoop						
4	9,0	boven	22,2	0,7	boven	2,9
		onder	59,0		onder	0,2
5	7,0	boven	66,7	3,0	boven	0,9
		onder	84,2		onder	< 0,1
6	1,2	boven	10,1	0,1	boven	0,1
		onder	5,6		onder	< 0,1

Ondanks het feit, dat er geen afbraak van PAK heeft plaatsgevonden gedurende de eerste zes maanden, is er een forse toename van de hoeveelheid bacteriën waar te nemen, zowel bovenin als onderin de bakken. Normale hoeveelheden bacteriën, die in de eerste meter van landbodems worden gevonden, liggen in de orde van grootte van 10^6 - 10^8 bacteriën per gram grond [Atlas en Bartha, 1981].

De hoeveelheid schimmels neemt niet sterk toe. In een aantal bakken is een hoeveelheid schimmels gemeten. Visueel is er weinig tot geen schimmelgroei waargenomen op het oppervlak van de baggerspecie. In landbodems wordt een gemiddeld aantal schimmels gemeten van $2 \cdot 10^4$ per gram grond [Atlas en Bartha, 1981]. De hoeveelheid schimmels in waterbodems zal veel lager liggen, aangezien het milieu (anoxisch, hoge vochtigheid) in waterbodems niet geschikt is voor schimmels. Wanneer de waterbodems ontwaterd, zal het milieu steeds beter geschikt worden voor de ontwikkeling van schimmels.

Uit de resultaten van de schimmeltellingen volgt (in lijn met het achterblijven van de afbraak van PAK), dat het toevoegen van de schimmel *Cunninghamella echinulata* var. *elegans* geen effect heeft gehad.

Tijdens het experiment is er een aanzienlijke plantengroei in de bakken opgetreden, waarbij de vegetatie in de specie uit IJsselstein duidelijk verschilt van die in de specie uit de Voorwetering bij Nieuwkoop. Waarschijnlijk zijn de kiemen voor deze vegetatie reeds in de gebaggerde specie aanwezig. Ter illustratie zijn in figuur 9 enkele foto's bijgevoegd. In het algemeen wordt aan de aanwezigheid van plantenwortels een versnellend effect op de afbraak van PAK toegeschreven, omdat in de omgeving van de wortels betere fysische en chemische condities heersen, of door een vergroting van de biobeschikbaarheid van de PAK. In een enkel geval kan de biodegradatie afnemen ten gevolge van de aanwezigheid van wortels [Anderson en Coats, 1994].



Fig. 9. Foto's van proefbakken met plantengroei.

In tabel 11 zijn de resultaten weergegeven van de analyses die zijn uitgevoerd op het drainage-water.

De concentratie van sulfaat is hoog, met name in de monsters na zes maanden. Dit heeft waarschijnlijk te maken met de toename van de redoxpotentiaal. Een sulfaatconcentratie van honderden mg per liter kan problemen opleveren bij het lozen in het riool of op het oppervlaktewater. De maximaal toelaatbare sulfaatconcentratie die mag worden geloosd in het riool is 300 mg/l. Lozingsvergunningen op het oppervlaktewater verschillen per waterkwaliteitsbeheerder en zijn afhankelijk van de omgeving (achtergrondwaarde) waarin de lozing plaatsvindt.

Tabel 11. Analyseresultaten van het drainagewater.

baknummer	tijd (maanden)	sulfaat (mg/l)	zware metalen				PAK-vloeistof	
			Cu (µg/l)	Pb (µg/l)	Zn (µg/l)	Cd (µg/l)	10 VROM (µg/l)	16 EPA (µg/l)
IJsselstein 1	0	20	36	< 5	13	1	n.a.	n.a.
	2	200	36	< 5	43	0,8	0,03	0,05
	6	950	9	< 10	55	< 0,2	0,03	0,03
2	0	12	4,5	< 5	5	0,1	0,02	0,05
	2	170	6	< 5	50	0,2	n.a.	n.a.
	6	860	10	< 10	48	< 0,2	0,09	0,1
Voorwetering Nieuwekoop 4	0	7,3	22	< 5	26	0,3	0,01	0,03
	2	38	270	20	42	2,6	0,45	0,7
	6	790	4	< 10	55	< 0,2	0,05	0,07
5	0	3,6	7	< 5	12	< 0,1	0,25	0,35
	2	110	7	< 5	7	< 0,1	0,1	0,15
	6	650	5	< 10	55	0,4	0,05	0,08
6	0	3,1	8	< 5	2,5	< 0,1	n.a.	n.a.
	2	94	5	< 5	23	0,1	n.a.	n.a.
	6	610	5	< 10	21	< 0,2	0,03	0,06

n.a. = niet aantoonbaar

Het is opvallend dat de toename van de sulfaatconcentratie in het drainagewater niet gepaard gaat met een toename in de metaalconcentraties. De metaalconcentraties zijn in het algemeen erg laag (veelal onder de streefwaarden voor grondwater). Alleen in het monster van bak 4 na twee maanden komen hoge concentraties voor. Een mogelijke verklaring hiervoor is, dat er een versneld transport van verontreinigende stoffen uit de baggerspecie heeft plaatsgevonden ten gevolge van de elektrokinetische processen (elektro-osmose). Hoewel bij de demontage van de bakken is gebleken dat met name de onderste RVS-elektroden sterk door corrosie zijn aange-tast, kan de verklaring niet worden gezocht in het in oplossing gaan van metalen uit deze elektroden, aangezien de betreffende metalen niet in RVS aanwezig zijn. De metaalconcentraties in het drainagewater van bak 1 na twee maanden zijn eveneens verhoogd, maar in mindere mate dan bij bak 4.

De gehalten aan PAK zijn in het algemeen dermate laag dat dit geen probleem veroorzaakt om het te lozen. Hier moet overigens weer een uitzondering worden gemaakt voor het monster uit bak 4 na twee maanden. Dit kan wijzen op een effect ten gevolge van de elektro-osmose (zie ook het hierboven vermelde voor de metaalconcentraties). De PAK-concentraties in het drainagewater van bak 1 na twee maanden zijn overigens niet verhoogd. Dit wijst op een lagere beschikbaarheid van de PAK van de specie in bak 1 (IJsselstein) dan die in bak 4 (Voorwetering Nieuwekoop). De uitgangconcentratie van PAK in de specie uit IJsselstein is een factor 2 à 3 lager dan die in de specie uit de Voorwetering bij Nieuwekoop.

HOOFDSTUK 4

CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Er is een duidelijke invloed gevonden van de elektrochemische behandeling op de ontwateringsnelheid. De kosten van de benodigde elektrische energie zijn echter hoog. In het Fase 0 rapport [Grontmij, 1997] zijn deze kosten geschat op circa $f 45,-/m^3$. Dit komt goed overeen met de in dit onderzoek gemeten waarden ($f 40,-/m^3$, resp. $f 43,-/m^3$). Het is mogelijk de tijdsduur van de elektrochemische behandeling te bekorten (bijvoorbeeld met een factor 2), maar waarschijnlijk blijven de kosten een te hoog aandeel van de totale kosten uitmaken. Ter vergelijking: in voornoemd rapport zijn de kosten voor de behandeling van baggerspecie in een doorgangsdepot bij een verblijftijd van 1 jaar (zonder elektrochemische behandeling) ingeschat op $f 11,-/m^3$. Bij de kosten van de elektrochemische behandeling moeten de investeringskosten nog worden opgeteld. Deze zijn in het Fase 0 rapport geschat op $f 5,-/m^3$.

Er is tijdens de looptijd van het pilotschaalexperiment (behandeling met schimmels) niet of nauwelijks afbraak van PAK geconstateerd. Aangezien er ook geen bacteriële afbraak heeft plaatsgevonden, is dit negatieve resultaat waarschijnlijk veroorzaakt door de relatief ongunstige condities (vertraagde rijping door grote hoeveelheid neerslag, daardoor weinig zuurstof). Op basis van eerdere onderzoeken aan de specie uit de Voorwetering bij Nieuwkoop zou een afbraakpercentage van circa 30 % worden verwacht, zodat het aanwijzen van een lage biologische beschikbaarheid als de voornaamste oorzaak van de geringe afbraak voor deze specie niet voor de hand ligt. Voor de specie uit IJsselstein zou een lage biologische beschikbaarheid wel een (bijkomende) factor kunnen zijn.

Naast het feit dat er nauwelijks sprake is geweest van biologische afbraak, is er geconstateerd dat er ook geen significante groei van de schimmel door het baggerspecievolume is opgetreden. Dit zou betekenen dat de behandelingsmethode niet geschikt is voor de onderzochte combinatie van schimmel en baggerspecies, indien kwaliteitsverbetering de belangrijkste doelstelling is. Daarmee is nog niet definitief aangetoond dat de onderzochte methodiek nooit een haalbare kaart kan zijn. Daarvoor is het onderzoek te beperkt van opzet geweest. Optimalisatie kan worden gezocht in het type schimmel, het tijdstip van toevoegen (onder natte of droge condities), het type in aanmerking komende baggerspecie, milieucondities, enzovoorts. De conclusie moet echter toch zijn, dat er op dit moment moeilijk argumenten aan te voeren zijn voor een voortzetting van het onderzoek in de voorgestelde vorm (onderzoek in proefveldjes op semi-praktijkschaal). Er zal eerst meer kennis moeten worden verworven over de omstandigheden waaronder een behandeling met schimmels haalbaar kan zijn.

LITERATUUR

Anderson, T.A. en J.R. Coats, 1994.

Bioremediation through rhizosphere technology.

Am. Chem. Soc., Washington D.C.

Anonymus, 1994.

Vergelijkend onderzoek naar de biologische reiniging van baggerspecie.

Hoogheemraadschap van Rijnland, HAM-VOW, RA94.003/lvm.

Atlas, R.M. en R. Bartha, 1981.

Microbial ecology, fundamentals and applications.

Addison-Wesley publishing company, Reading, Massachusetts, USA, ISBN 0-201-00051-2.

Boels, D. et al., 1999.

Kwaliteitsverbetering van baggerspecie op basis van extensieve biorestauratie in combinatie met energieteelt.

CUR/NOBIS-rapport 96-1-02 (in voorbereiding), CUR/NOBIS, Gouda.

Cerniglia, C.E., 1984.

Microbial metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons.

National Centre for Toxicological Research, Food and Drug Administration, Jefferson, Arkansas, USA.

Cerniglia, C.E., 1992.

Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons.

Biodegradation 3: 351-368.

CUR/NOBIS, 1998,

Biodegradatie van microverontreinigingen met schimmeltechnologie.

CUR/NOBIS-rapport 96-1-08, CUR/NOBIS, Gouda.

Cutright, T.J., 1995.

Polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation and kinetics using *Cunninghamella echinulata* var. *elegans*.

International Biodeterioration and Biodegradation, p. 397-408.

Dekker, J., 1981.

Pt/bouwkunde, wegen- en waterbouw, nr. 11.

Doddema, H.J., M.P. Cuypers, G.B. Derksen, J.T.C. Grotenhuis, M.P. Harkes, J. Harmsen, W.H.

Rulkens en A.J. Zweers, 1998.

Karakterisering van baggerspecie voor biologische reiniging.

STOWA, Utrecht 442.556.

Field, J.A. et al., 1992.

Appl. Environ. Microbiol. 58: 2219-2226.

Grontmij, 1996.
Reinigen in depot van baggerspecie, basisprojectplan.
Grontmij rapport, Grontmij Advies Techniek bv, Houten, december 1996.

Grontmij, 1997.
Reinigen in depot van baggerspecie, rapportage Fase 0.
Grontmij rapport, Grontmij Advies Techniek bv, Houten, november 1997.

Haan, W. de, 1995.
Land + Water 10: 18-19.

Harmsen, J. et al., 1995.
In: W.J. van den Brink, R. Bosman, F. Arendt (eds.), Contaminated Soil, Kluwer Academic Publishers, p. 1241-1242.

Kotterman, M., 1998.
Polycyclic aromatic hydrocarbon degradation by the white rot fungus *Bjerkandera* sp. strain BOS55.
Thesis Wageningen.

Vermeulen, B., R. Duijn en J. Harmsen, 1998.
Eurojoule: Onderzoek naar extensieve landfarming van baggerspecie in combinatie met nuttig landbouwkundig gebruik.
Bodembreed '98, PGBO, Wageningen.

Geraadpleegde literatuur

Eggen, T. en A. Majcherczyk, 1998.
Removal of polycyclic hydrocarbons (PAH) in contaminated soil by white rot fungus *Pleurotus ostreatus*.
International Biodeterioration and Biodegradation 41: 111-117.

Vermeulen, J., 1998.
Literatuurstudie Reiniging van baggerspecie in depot.
Landbouwuniversiteit Wageningen.

BIJLAGE A

LIGGING VAN BAGGERLOCATIES

BIJLAGE B

THEORETISCHE ACHTERGROND

1 Ontwatering en rijping

Na het vullen van een depot (aanvoer via vrachtwagens of pijpleiding) zullen de in de baggerspecie aanwezige deeltjes gaan sedimenteren (bezinken). Sedimentatie van zandrijke baggerspecie gaat sneller dan die van kleiige of venige specie. Na de sedimentatiefase zullen consolidatie- en rijpingsprocessen de overhand krijgen. Onder consolidatie wordt verstaan het uitdrijven van water onder invloed van het gewicht van de bovenstaande laag baggerspecie. Het grootste deel van het uitgedreven water wordt via de bovenzijde verwijderd. Een klein deel kan via de onderzijde worden afgevoerd. De onderlinge verhouding van deze waterstromen hangt onder meer af van de weerstand (samenstelling, dikte) van de laag specie en van de doorlatendheid van de ondergrond (al dan niet gedraineerd). Rijpen is een natuurlijk proces, waarbij de baggerspecie door uitdroging, veroudering en structuurvorming overgaat in grond. De condities veranderen daarbij van anoxisch naar oxisch. Er kan onderscheid worden gemaakt tussen chemische rijping (ten gevolge van diverse oxidatiereacties en omzetting van organische stof), biologische rijping (ten gevolge van activiteiten van diverse levende organismen) en fysische rijping (ten gevolge van ontwatering). In het kader van een NOBIS-project is onlangs onderzoek uitgevoerd naar de invloed van plantenteelt op het rijpingsgedrag van baggerspecie [Boels et al., 1999]. De fysische rijpingsgraad kan worden beschreven met een rijpingsgetal n , dat is gedefinieerd als de hoeveelheid water (in grammen) die per gram lutumfractie wordt gebonden. In formulevorm:

$$n = \frac{W - p \cdot (100 - L - H)}{L + b \cdot H}$$

waarin:

- W is het watergehalte (in gram per 100 gram droge stof) bij volledige verzadiging;
- L is het lutumgehalte (in % m/m);
- H is het organische stofgehalte (in % m/m);
- p is de vochtmassa (g) gebonden per gram niet-colloïdaal materiaal ($p = \text{ca. } 0,3$);
- b is de verhouding van waterbindend vermogen van organische stof ten opzichte van lutum ($b = \text{ca. } 3,0$).

Er zijn meerdere definities van het rijpingsgetal gepubliceerd met wisselende waarden voor p en b en met wisselende formules. Volgens de hier gegeven formule geldt de volgende indeling [Dekker, 1981]:

rijpingsstadium	rijpingsgetal n
ongerijpt	> 2
vrijwel ongerijpt	1,4 - 2,0
half gerijpt	0,9 - 1,4
vrijwel gerijpt	0,5 - 0,9
gerijpt	< 0,5

Voor de toepassing van baggerspecie in werken (bijvoorbeeld dijklichamen) is een aantal eigenschappen van belang, afhankelijk van de opbouw van het werk. Eén van de belangrijkste eigenschappen daarbij is de verwerkbaarheid van het materiaal. Criteria voor de verwerkbaarheid zijn onder andere de consistentie-index, de proctordichtheid en het hierboven gedefinieerde rijpingsgetal.

Uit de genoemde formule volgt, dat de rijpingsduur toeneemt naarmate de specie meer organische stof en meer lutum bevat. De rijpingsduur neemt eveneens toe naarmate een dikkere laag baggerspecie wordt opgebracht. Het proces kan worden versneld door de specie te begreppelen, om te zetten en/of in te zaaien met diep wortelende gewassen [Haan, 1995]. De (wisseling van) weersomstandigheden (droge/natte, c.q. warme/koude perioden) kunnen een grote invloed hebben op de snelheid van het rijpingsproces.

2 Elektrochemische behandeling

Wanneer een spanning of stroom wordt opgelegd aan elektroden, die in grond of baggerspecie zijn geplaatst, kunnen er verschillende elektrochemische processen optreden. Deze processen zijn onder te verdelen in vier groepen:

- a. elektrolysereacties aan het elektrodenoppervlak (oxidatie aan de positieve elektrode, reductie aan de negatieve elektrode);
- b. beweging van ionen naar de elektroden (elektromigratie);
- c. beweging van water, meestal in de richting van de kathode (elektro-osmose);
- d. beweging van (colloïdale) geladen deeltjes naar de elektroden (elektroforese).

ad a.

Welke reacties er aan de elektroden optreden, hangt af van de soort en de concentratie van de aanwezige ionen. Een belangrijke mogelijke reactie aan de negatieve elektrode (kathode) is vaak de vorming van waterstofgas en OH^- -ionen uit de splitsing van water. Aan de positieve elektrode (anode) vindt vaak vorming van zuurstofgas en H^+ -ionen plaats. Door deze elektrolysereacties ontstaat in de buurt van de kathode een basisch milieu en bij de anode een zuur milieu. Om de energiekosten van het proces te beperken, is het gewenst elektrodematerialen te gebruiken die een lage overspanning hebben voor de vorming van zuurstof. De geleidbaarheid van baggerspecie is echter zo laag (1 tot 10 mS per cm, afhankelijk van onder meer het zoutgehalte), dat de energiekosten voornamelijk zullen worden bepaald door de elektrische weerstand in de baggerspecie. De afstand tussen de elektroden is hierdoor veel belangrijker voor de energiekosten dan het type elektrodemateriaal. Dit betekent, dat elektroden kunnen worden geselecteerd op andere criteria dan de overspanning voor zuurstof, bijvoorbeeld op corrosiebestendigheid of op kosten.

ad b.

De beweging van ionen (elektromigratie) wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van het elektrisch veld. De positieve ionen (kationen) bewegen in de richting van de kathode en de negatieve ionen (anionen) in de richting van de anode. De gemiddelde ionmobiliteiten liggen rond de $5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$. De snelst bewegende ionen zijn het H^+ -ion ($35 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$) en het OH^- -ion ($18 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$). Het grootste deel van het ladingtransport vindt via deze elektromigratie plaats. Ook ionen van zware metalen (indien aanwezig) worden door migratie in de richting van de kathode getransporteerd en kunnen aan de kathode worden ontladen, of in de nabijheid daarvan op andere wijze uit de vloeistoffase worden verwijderd.

ad c.

Vooraf in grond met lage permeabiliteit, zoals kleigrond, treedt er naast de elektromigratie van ionen ook een flow van water op (elektro-osmose), meestal in de richting van de kathode. Deze flow wordt veroorzaakt, doordat de ionen als gevolg van hydratatie ook een watermantel met zich meeslepen. De elektro-osmoseflow kan worden berekend uit $Q = k \cdot U \cdot A$, ($\text{m}^2/\text{Vs} \cdot \text{V/m} \cdot \text{m}^2$). De mobiliteitscoëfficiënt k is afhankelijk van het type medium waarin de osmose plaatsvindt. Voor klei is k ongeveer $5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{Vs}$. De transportsnelheid in klei als gevolg van elektro-osmose bedraagt enkele cm per dag. Een hoge kationenuitwisselingscapaciteit (CEC) van de grond en een laag watergehalte geeft een lage elektro-osmoseflow.

ad d

Naast migratie en osmose treedt in slurries nog transport van geladen deeltjes in de slurrie op (elektroforese). In een slurry van baggerspecie kunnen bijvoorbeeld de aanwezige negatieve kleideeltjes migreren naar de anode. Aan deze deeltjes kunnen verontreinigende stoffen geadsorbeerd zijn, zoals zware metalen. Ook deze negatieve kleideeltjes zijn omgeven door watermoleculen. Geconcludeerd kan dus worden, dat elektro-osmose en elektroforese beide een waterflow genereren, die in richting tegengesteld aan elkaar zijn: elektro-osmose veroorzaakt een flow in de richting van de kathode en elektroforese in de richting van de anode.

In het hier beschreven onderzoek is het beoogde doel van de elektrochemische behandeling tweeledig:

- a. De aan de anode gegenereerde zuurstof kan in principe de biologische afbraak van PAK (en olie) in de waterfase versnellen. Een belangrijke factor daarbij is de zuurstofbehoefte van de baggerspecie zelf. Een mogelijke beperkende factor die is voorzien, is de pH-verandering in de buurt van de elektroden en de mogelijke gevolgen voor de biologische activiteit ter plaatse. Hoe hiermee kan worden omgegaan is één van de te beantwoorden onderzoeksvragen.
- b. Een versnelde ontwatering van de baggerspecie ten gevolge van het elektro-osmoseproces. Op voorhand is de snelheid van dit proces nauwelijks te voorspellen, zeker niet als de polariteit van de elektroden periodiek moet worden omgewisseld om te extreme pH-waarden te vermijden (zie ook 2.2).

3 Biologische afbraak van PAK

Biologische afbraak van PAK is gebaseerd op het vermogen van micro-organismen (bacteriën en schimmels) om de PAK-moleculen af te breken tot kleinere, onschadelijke moleculen. De PAK vormen het 'voedsel' voor deze organismen. Voor een biologische afbraak moeten de juiste micro-organismen in voldoende aantallen aanwezig zijn (geschikte milieucondities) en moeten de betreffende PAK in beginsel biologisch afbreekbaar zijn. Daarnaast moeten deze PAK beschikbaar zijn voor de micro-organismen.

Over de afbraak van PAK is reeds veel gepubliceerd. Met name de lichte PAK-verbindingen (met twee, of drie aromatische ringen en sommige met vier aromatische ringen) zijn goed afbreekbaar. De zwaardere PAK (met name de verbindingen met vijf en zes ringen) zijn in het algemeen slecht afbreekbaar. Deze slechte afbreekbaarheid gaat gepaard met een slechte biologische beschikbaarheid van deze verbindingen. Ze zijn zeer hydrofoob en adsorberen sterk aan organisch materiaal en aan kleideeltjes.

De biologische activiteit gaat gepaard met een (gedeeltelijke) afbraak van organische stof. Vaak neemt de pH af als gevolg van koolzuurproductie bij deze afbraak. Ook door de productie van organische zuren en ammoniak bij de afbraak neemt de pH af (in het laatstgenoemde geval na omzetting van ammoniak tot nitraat). Door de pH-verlaging neemt de concentratie aan zware metalen in oplossing toe. Verder heeft het verlaagde organische stofgehalte tot gevolg, dat de toelaatbare concentraties aan verontreinigende stoffen volgens de vigerende normen lager worden. De afbraakprocessen kunnen derhalve bij sedimenten, die oorspronkelijk rijk waren aan organische stof, resulteren in een overschrijding van de norm.

Voor het optreden van (oxidatieve) afbraak van verontreinigende koolwaterstoffen is het nodig, dat zowel micro-organismen, elektronenacceptoren (bijvoorbeeld zuurstof), als de verontreinigende stof tegelijkertijd op dezelfde plaats aanwezig zijn [Harmsen et al., 1995]. De verontreinigende stof dient daarbij als koolstof- en energiebron voor de micro-organismen, of kan via een cometabolisch mechanisme worden afgebroken. De uiteindelijk gewenste producten zijn koolzuur en water.

Belangrijk voor de snelheid van biologische afbraakprocessen zijn de volgende factoren:

- de aanwezigheid van geschikte micro-organismen (meestal bacteriën);
- de beschikbaarheid van elektronenacceptoren (b.v. zuurstof);
- de beschikbaarheid van cometabolimse inducerende substraten;
- de beschikbaarheid van nutriënten;
- een niet extreme zuurgraad (pH rond neutraal; voor schimmels eventueel lager);
- een milde temperatuur (30 à 35 °C is vaak het optimum);
- de afwezigheid van componenten in toxische concentraties (b.v. zware metalen);
- de biologische beschikbaarheid van de betreffende verontreinigende stoffen, die met name wordt bepaald door:
 - de samenstelling van de bodem (met name type en gehalte aan klei en organische stof);
 - de milieucondities (zuurgraad, redoxtoestand, zoutgehalte, temperatuur);
 - de aard en verschijningsvorm van de verontreinigende stoffen.

Voor het stimuleren van de biologische afbraak (vergroten van de afbraaksnelheid) kunnen bovengenoemde factoren als uitgangspunt dienen. Daarbij kan in theorie worden gekozen tussen:

- het toevoegen van entmateriaal met micro-organismen die aan de af te breken stof zijn geadapteerd (overbruggen/verkorten van de beginfase);
- het toevoegen van meer competitief gemaakte specifieke micro-organismen,
- het aanpassen van de veldomstandigheden om voor de geschikte bacteriën een gunstiger omgeving te creëren, of om de beschikbaarheid van de verontreinigende stoffen te vergroten.

Op deze keuzemogelijkheden wordt hieronder nader ingegaan.

Vrijwel altijd zijn er in de (water)bodem voldoende micro-organismen aanwezig om de biodegradatie te laten plaatsvinden. De samenstelling van de aanwezige populatie wordt in feite bepaald door de overige factoren, zoals de milieucondities en de aard van de aanwezige stoffen. Alleen bij 'verse' verontreinigingen of bij snelle wijzigingen van de milieucondities kan het voorkomen, dat de populatie zich nog niet heeft aangepast aan de nieuwe omstandigheden. Door het toevoegen van entmateriaal met reeds aan de af te breken stof(fen) geadapteerde micro-organismen kan in dit geval de beginfase van deze groei worden versneld.

In de meeste gevallen van waterboderverontreiniging zijn de verontreinigende stoffen echter al lange tijd in het bodemmateriaal aanwezig, zodat de aanwezige microflora in evenwicht is met de heersende milieucondities. Toegevoegde micro-organismen, die afwijken van de in de waterbodembestaaende populatie, hebben daardoor geen of een verwaarloosbare overlevingskans. Deze toevoeging heeft daardoor weinig zin: de toegevoegde organismen zullen snel door de natuurlijk gevormde populatie worden weggeconcurrerd. In theorie is het mogelijk om bijvoorbeeld door genetische manipulatie organismen meer competitief te maken. Vooralsnog kan deze aanpak echter nog niet als een reële optie worden beschouwd.

De redoxpotentiaal in de bodem bepaalt in zeer belangrijke mate de aard van de optredende biologische afbraakprocessen. Er wordt onderscheid gemaakt in de volgende typen processen:

- Aërobe ademhaling (met zuurstof).
- Anaërobe ademhaling, in volgorde van afnemende redoxpotentiaal onder te verdelen in:
 - nitraatreductie (tot stikstof of ammoniumzouten);
 - mangaan(IV)-reductie (tot mangaan(II));
 - ijzer(III)-reductie (tot ijzer(II));

- sulfaatreductie (tot sulfide);
 - methaanvorming en acetogenese (door reductie van CO₂); methaanvorming kan ook optreden door reductie van onder andere acetaat, formiaat of methanol.
- Fermentatie (van toenemend belang bij lagere redoxpotentiaal; brokstukken van grote moleculen worden door fermentatie omgezet in waterstof en organische zuren of alcoholen, die vervolgens met behulp van elektronenacceptoren verder worden afgebroken)

Bij aërobe processen is de toelevering van de elektronenacceptor (zuurstof) vaak de snelheidsbepalende stap. Bij een goede toelevering van zuurstof kunnen veel verontreinigende stoffen snel aëroob door micro-organismen worden afgebroken. Daaronder vallen ook minerale olie en PAK. Van deze laatste kunnen met name de lichte verbindingen (2- en 3-rings PAK) in principe goed worden afgebroken. De afbraak van 4-, 5- en 6-rings PAK gaat langzamer. Ook voor minerale oliecomponenten geldt dat de afbraak van zwaardere verbindingen (met hogere molecuulmassa) langzamer gaat dan die van lichte verbindingen. Dit effect wordt nog versterkt door de lagere beschikbaarheid van de verbindingen met hogere molecuulmassa's (zie het kader). In de waterbodem is slechts in een dunne toplaag zuurstof aanwezig. Onder deze toplaag heersen anoxische condities, waarin zich anaërobe processen afspelen. De aërobe afbraak van PAK (en andere koolwaterstoffen, zoals minerale olie) vindt onder natuurlijke omstandigheden dus slechts in zeer beperkte mate plaats.

Zeer wezenlijk voor de vraag in welke mate en met welke snelheid de afbraak daadwerkelijk optreedt, is de biologische beschikbaarheid van de betreffende verontreiniging. Deze beschikbaarheid wordt bepaald door:

- de oplosbaarheid van de betreffende verbindingen, mede afhankelijk van de milieucondities (pH, Eh, temperatuur, concentratie van zouten en complexerende stoffen, e.a.);
- de samenstelling van de waterbodem;
- de wijze waarop de verontreiniging in het bodemmateriaal voorkomt (in de vorm van deeltjes, geabsorbeerd in de organische stof, geabsorbeerd aan bodemdeeltjes, enz.). Belangrijk in dit verband is ook het verouderingseffect, bijvoorbeeld ten gevolge van diffusie van de verontreiniging naar de binnenzijde van de bodemdeeltjes.

Schimmels zijn vaak beter dan bacteriën in staat de zwaardere PAK-verbindingen af te breken. Er is veel gepubliceerd over de werkzaamheid van extracellulaire enzymen die door diverse witrotschimmels of andere schimmels met ligninolytische enzymen (zoals champignons, of oesterzwammen) worden uitgescheiden [Field et al., 1992; Kotterman, 1998; Cerniglia, 1984; Cerniglia, 1992; CUR/NOBIS, 1998]. Een nadeel van witrotschimmels is dat deze een houtsubstraat nodig hebben om op te groeien.

In de literatuur zijn ook schimmels beschreven die PAK kunnen afbreken met het P450 enzymstelsel [Cutright, 1995]. Deze schimmels hebben geen houtsubstraat nodig. Een voorbeeld van deze schimmels is *Cunninghamella echinulata* var. *elegans*, die in staat is PAK af te breken in met PAK vervuilde grond. Een andere schimmelsoort die is onderzocht, is de *Penicillium verruculosum*.

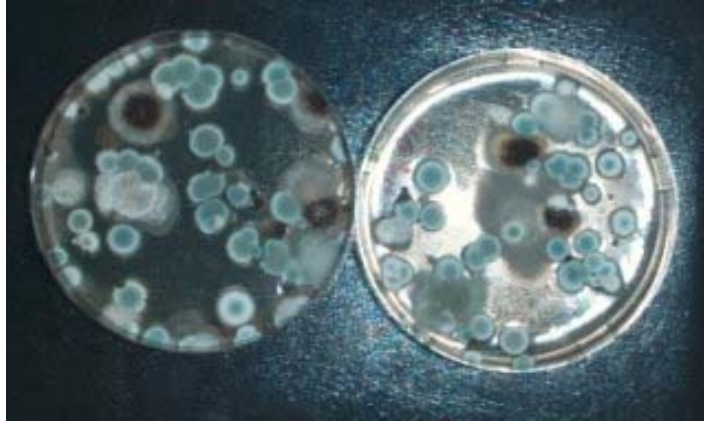


Fig. B1. Foto van schimmelcultuur op laboratoriumschaal.

Een gebrek aan nutriënten (N, P) is zelden beperkend voor de snelheid van het afbraakproces. Het toevoegen van deze stoffen is meestal dus niet nodig. Het tegendeel is vaak wel het geval: door de introductie van nutriënten kan de waterkwaliteit negatief worden beïnvloed. Hetzelfde geldt voor het toevoegen van cometabolisme inducerend substraat of middelen om de biologische beschikbaarheid van contaminanten te vergroten.

Wat betreft de aard en de verschijningsvorm van de verontreinigende stoffen kunnen enkele belangrijke verschillen tussen enerzijds gevallen van terrestrische bodemverontreiniging en anderzijds van waterbodemverontreiniging worden geconstateerd. Een aantal relatief goed afbreekbare verontreinigende stoffen (bijvoorbeeld BTEX, vluchtige gechloreerde koolwaterstoffen, zoals per- en trichloorethyleen) komt - in tegenstelling tot de situatie bij terrestrische bodemverontreiniging - in waterbodems niet of nauwelijks voor. Daarnaast is het referentietijdstip, ten opzichte waarvan de afbraak wordt afgemeten, van belang. Vaak zijn de verontreinigende stoffen al lange tijd in de waterbodem aanwezig. De biologische beschikbaarheid wordt dan verminderd, doordat de verontreinigende stoffen (als gevolg van diffusie- en sorptieprocessen) de gelegenheid hebben gehad tot diep in de bodemdeeltjes door te dringen.

BIJLAGE C

**LEGENDA VAN DE NUMMERING VAN PROEFBAKKEN VAN
EXPERIMENTEN OP PILOTSCHAAL**

Proevenschema van experimenten op pilotschaal

baknummer	specie	elektrochemische behandeling	schimmels
1	kleiig	+	+
2	(IJsselstein)	-	+
3		-	-
4	venig	+	+
5	(Voorwetering Nieuwkoop)	-	+
6		-	-