

NOBIS 96029
HYDROGEOCHEMISCHE
KARAKTERISATIE IN RELATIE TOT
BIOLOGISCHE AFBRAAK

Resultaten van twee platformbijeenkomsten

dr. J.A. Meima (NITG-TNO)
dr. J. Griffioen (NITG-TNO)

oktober, 2000

Gouda, CUR/NOBIS

Nederlands Onderzoeksprogramma Biotechnologische In-situ Sanering

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, "©"Hydrogeochemische karakterisatie in relatie tot biologische afbraak - resultaten van twee platformbijeekomsten", oktober 2000, CUR/NOBIS, Gouda."

Aansprakelijkheid

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

Copyrights

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

It is allowed, in accordance with article 15a Netherlands Copyright Act 1912, to quote data from this publication in order to be used in articles, essays and books, unless the source of the quotation, and, insofar as this has been published, the name of the author, are clearly mentioned, "©"Hydrogeochemical characterisation in relation to biodegradation - results of two meetings", October 2000, CUR/NOBIS, Gouda, The Netherlands."

Liability

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

Titel rapport

Hydrogeochemische karakterisatie
in relatie tot biologische afbraak.

CUR/NOBIS rapportnummer

96029

Resultaten van twee platform-
bijeenkomsten

Project rapportnummer

96029

Auteur(s)

dr. J.A. Meima
dr. J. Griffioen

Aantal bladzijden

Rapport: 18

Bijlagen: 0

Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)

NITG-TNO (dr. J.A. Meima, 015-2697209)

Uitgever

CUR/NOBIS, Gouda

Samenvatting

Namens NOBIS zijn een tweetal platformbijeenkomsten georganiseerd met personen die deskundig zijn op het gebied van hydrogeochemische karakterisatie methoden in relatie tot biologische afbraak. Doel van de bijeenkomsten was aan te geven op welke wijze hydrogeochemische karakterisatiemethoden kunnen bijdragen tot een effectievere uitvoering van biologische saneringsvarianten op locaties die verontreinigd zijn met mobiele olieachtige verontreinigingen (BTEX) en/of chloorkoolwaterstoffen (CKW). In dit rapport is de hieruit voortgekomen kennis geïntegreerd en samengevat in een vorm die ook voor derden toegankelijk is. Het rapport bevat verder informatie over de beschikbare analyse methoden voor de bepaling van de oxidatie- en reductiecapaciteit van bodems en over de toepasbaarheid van hydrogeochemische karakterisatiemethoden in het algemeen.

Trefwoorden**Gecontroleerde termen:**

analysemethoden, aromatische koolwaterstoffen,
biologische afbraak, bodemsanering,
chloorkoolwaterstoffen

Vrije trefwoorden:

biodegradatie potentieel,
stimulering, veldkarakterisatie

Titel project

Hydrogeochemische karakterisatie
in relatie tot biologische afbraak

Projectleiding

NITG-TNO
(dr. J.A. Meima, 015-2697209)

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

Report title
Hydrogeochemical characterisation
in relation to biodegradation

CUR/NOBIS report number
96029

Results of two meetings

Project report number
96029

Author(s)
dr. J.A. Meima
dr. J. Griffioen

Number of pages
Report: 18
Appendices: 0

Executive organisation(s) (Consortium)
NITG-TNO (dr. J.A. Meima, 015-2697209)

Publisher
CUR/NOBIS, Gouda

Abstract

On behalf of NOBIS two meetings were organised with experts in the field of hydrogeochemical characterisation methods in relation to biodegradation. The aim of the meetings was to demonstrate how hydrogeochemical characterisation methods may contribute to a more effective application of natural attenuation and in situ bioremediation on locations that are contaminated with BTEX-compounds and/or chlorinated hydrocarbons. In this report, the results of these meetings are presented. In addition, a general discussion is given on the analysis methods available for oxidation capacity and reduction capacity measurements, and the applicability of hydrogeochemical characterisation methods in general.

Keywords

Controlled terms:

analysis methods, aromatic compounds,
biodegradation, chlorinated hydrocarbons,
soilremediation

Uncontrolled terms:

biodegradation potential,
site characterisation,
stimulation

Project title
Hydrogeochemical characterisation
in relation to biodegradation

Projectmanagement
NITG-TNO
(dr. J.A. Meima, 015-2697209)

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

VOORWOORD

Uit verschillende projecten is gebleken dat het hydrogeochemisch milieu in veel gevallen bepalend is voor het al dan niet succesvol zijn van een biologische saneringsvariant. Namens NOBIS zijn in het najaar van 1998 een tweetal platformbijeenkomsten georganiseerd met personen die deskundig zijn op het gebied van hydrogeochemische karakterisatie methoden in relatie tot biologische afbraak. Doel van de bijeenkomsten was aan te geven op welke wijze hydrogeochemische karakterisatiemethoden kunnen bijdragen tot een effectievere uitvoering van biologische saneringsvarianten op locaties die verontreinigd zijn met mobiele olieachtige verontreinigingen (BTEX) en/of chloor-koolwaterstoffen (CKW). In voorliggend rapport worden de resultaten van deze bijeenkomsten weergegeven, aangevuld met informatie over de beschikbaarheid van betrouwbare analysemethoden en over de toepasbaarheid van hydrogeochemische karakterisatiemethoden in algemene zin.

Graag wil ik de mensen die hebben deelgenomen aan de discussies hartelijk bedanken voor hun inbreng: B. van Breukelen (VU-aardwetenschappen), S. Eskens (TAUW), T.J. Heimovaara (IWACO), J.F. de Kreuk (BioSoil), G. Loch (UU-aardwetenschappen), M. Marinussen (IWACO), H. Mulder (OHM), A.A.M. Nipshagen (IWACO), H. Opdam (ARCADIS), H. Slenders (TNO-MEP), K. Stadens (Prov. Drenthe), H.W. van Versseveld (VU-biologie), F.A. Weststrate (GD), J.C.M. de Wit (TAUW).

oktober 2000

INHOUD

		SAMENVATTING	v
		SUMMARY	vii
Hoofdstuk	1	INLEIDING	1
Hoofdstuk	2	UITVOERING	2
	2.1	Platform 'natural attenuation'	2
	2.2	Platform 'in situ bioremediatie'	3
Hoofdstuk	3	RESULTATEN PLATFORMBIJEENKOMSTEN	4
	3.1	Natural attenuation	4
	3.2	In situ bioremediatie	7
	3.3	Pakketten van aanbevolen bodemchemische analyses	8
Hoofdstuk	4	ALGEMENE DISCUSSIE EN CONCLUSIES	13
Hoofdstuk	5	AANBEVELINGEN	15
		LITERATUUR	17

SAMENVATTING

Hydrogeochemische karakterisatie in relatie tot biologische afbraak

Uit verschillende projecten is gebleken dat het hydrogeochemisch milieu in veel gevallen bepalend is voor het al dan niet succesvol zijn van een biologische saneringsvariant. Namens NOBIS (Nederlands Onderzoeksprogramma Biotechnologische In-situ Sanering) zijn een tweetal platformbijeenkomsten georganiseerd met personen die deskundig zijn op het gebied van hydrogeochemische karakterisatie methoden in relatie tot biologische afbraak. De bijeenkomsten zijn gehouden in het najaar van 1998. Doel van de bijeenkomsten was aan te geven op welke wijze hydrogeochemische karakterisatiemethoden kunnen bijdragen tot een effectievere uitvoering van biologische saneringsvarianten op locaties die verontreinigd zijn met mobiele olieachtige verontreinigingen (BTEX) en/of chloorkoolwaterstoffen (CKW). In dit rapport wordt de hieruit voortgekomen kennis geïntegreerd en samengevat in een vorm die ook voor derden toegankelijk is.

Het besluit of men wil gaan saneren met behulp van een biologische variant is veelal gebaseerd op a-priori beschikbare kennis. Wanneer men kiest voor '*natural attenuation*' dan spitst het onderzoek zich toe op het verzamelen van 'bewijs' dat biologische afbraak in voldoende mate op die locatie optreedt en dat de pluim in de toekomst niet verder zal groeien. Aanbevolen wordt gebruik te maken van een combinatie van verschillende soorten van bewijsvoeringen. Een stapsgewijs schema is hiervoor opgesteld. Als belangrijkste onderdelen van de bewijsvoering worden gezien de redoxkarakterisatie en de combinatie monitoring/reactief transportmodellering:

- Een *redoxkarakterisatie* van zowel grondwater als sediment is om een aantal redenen van belang: (a) de aanwezigheid van een redoxzonering in de pluim vormt een aanwijzing dat biologische afbraak optreedt en (b) de beschikbaarheid van voldoende electrondonoren/acceptoren is bepalend voor de ontwikkeling van de pluim op de lange termijn; in het geval van uitputting zal de afbraak stagneren met als mogelijk gevolg dat de pluim weer gaat groeien.
- De *combinatie van monitoring en reactief transportmodellering* wordt als een krachtige bewijsvoering gezien omdat (a) gedurende een aantal jaren de ontwikkeling van de pluim gevolgd kan worden en (b) de monitoringsgegevens gebruikt kunnen worden voor een verdere ijking van het reactief transportmodel zodat de nauwkeurigheid van het voorspelde pluimgedrag steeds groter wordt.

Wanneer men kiest voor '*in situ bioremediatie*' dan spitst het onderzoek zich vooral toe op het verkrijgen van de relevante gegevens voor een optimale uitvoering van de sanering. De moeilijkheid bij de uitvoering van de saneringsvariant 'in situ bioremediatie' zit in het zodanig dimensioneren van het ontwerp, dat de ingebrachte reactanten ook daadwerkelijk benut worden voor de afbraak van de verontreiniging. Bodemchemische karakterisaties kunnen inzicht geven in bijvoorbeeld de verwachte verliezen van ingebrachte reactanten aan natuurlijke electrondonoren/acceptoren en in mogelijke technische problemen die bij de uitvoering kunnen ontstaan (o.a. putverstopping, dichtslibben van de bodem). De kans op putverstopping is bijvoorbeeld groot bij het toepassen van infiltratie en ont-trekking. Door tijdens het vooronderzoek een bodemchemische karakterisatie uit te voeren, kan niet alleen de haalbaarheid van een in situ bioremediatie techniek beter ingeschat worden, ook zullen door een effectiever ontwerp van de sanering bij de uitvoering kosten bespaard blijven. Het aanbevolen pakket aan bodemchemische analyses is beperkter in omvang dan wordt aanbevolen voor de bewijsvoering van '*natural attenuation*'.

Tijdens het opstellen van analysepakketten voor de saneringsvarianten '*natural attenuation*' en '*in situ bioremediatie*' is ook gekeken naar de beschikbaarheid van standaard (routinematige) analyseprocedures. Voor wat betreft het pakket aan grondwateranalyses zijn deze grotendeels aanwezig. Echter, in het aanbevolen pakket aan sedimentanalyses ontbreekt nog een algemeen geaccep-

teerde 'standaard' methode voor de bepaling van de oxidatiecapaciteit van de bodem. Daarnaast worden methoden voor het bepalen van de reductiecapaciteit nog niet routinematig uitgevoerd. De bepaling van de *redoxreactiviteit*, ofwel reactief vermogen per tijdseenheid, staat ook nog in de kinderschoenen.

Een aantal algemene aanbevelingen worden gedaan ten aanzien van de redoxkarakterisatie in relatie tot de bodem in het algemeen en bodemverontreiniging in het bijzonder.

SUMMARY

Hydrogeochemical characterisation in relation to biodegradation

It has been shown in different projects that the hydrogeochemical environment determines to a large extent the success of biologically oriented remediation techniques. On behalf of NOBIS (Dutch Research Programme In-Situ Bioremediation) two meetings were organised with experts in the field of hydrogeochemical characterisation methods in relation to biodegradation. The meetings were held in autumn 1998. The aim of the meetings was to demonstrate how hydrogeochemical characterisation methods may contribute to a more effective application of natural attenuation and stimulated in situ bioremediation on locations that are contaminated with BTEX-compounds and/or chlorinated hydrocarbons. In this report, the results of these meetings are presented. In addition, a general discussion is given on the analysis methods available for oxidation capacity and reduction capacity measurements, and the applicability of hydrogeochemical characterisation methods in general.

The decision whether or not to choose for a biologically oriented remediation program is often based on information that is already available. When *natural attenuation* is preferred, the research is focussed on the collection of 'evidence' that the degree of biodegradation on this specific location is sufficient and that the plume will not grow any larger in the future. It is recommended to follow different lines of evidence: a step-wise approach is recommended. The most important lines of evidence are considered to be the redox characterisation and the combination of monitoring and reactive transport modelling:

- A *redox characterisation* of both groundwater and sediment is important for different reasons: (a) the presence of sequential redox conditions in the plume forms an indication that biodegradation occurs and (b) the availability of sufficient electron donors/acceptors is crucial to long-term plume development; in case of exhaustion, biodegradation will stagnate and as a consequence, the plume may start growing again.
- The *combination of monitoring and reactive transport modelling* is considered to be a very important line of evidence because (a) plume development can be followed during a number of years and (b) monitoring data can be used to further calibrate the reactive transport model, which leads to a higher accuracy of the predicted plume behaviour.

When a *stimulated bioremediation* technique is preferred, the research is focussed on the collection of the data required to make an effective design for the implementation of the remediation process. The difficult part in the implementation of in situ bioremediation techniques is often the question of how to get the reactants to react with the contaminants. For example, the reactants injected may react with natural electron donors/acceptors instead of the contaminants, or give rise to technical problems like clogging in wells or soil pores. Clogging of wells has been recognised as a major problem in the application of remediation techniques based on infiltration/extraction. An hydrogeochemical characterisation of the site offers several advantages: (a) estimation of the feasibility of in situ bioremediation for a particular site, (b) recognition of possible problems which subsequently can be accounted for in the design, and (c) because of a qualitative better design, saving of costs during the implementation phase.

An analysis package with hydrogeochemical parameters relevant to the investigation of natural attenuation and bioremediation processes is given. The analysis package recommended for in situ bioremediation is smaller than recommended for natural attenuation. Both groundwater and sediment samples should be analysed. Standard analysis techniques are largely available for the groundwater parameters required, but only partly available for the sediment parameters: Required standard techniques for the oxidation capacity and reduction capacity of the sediment are not avail-

able yet or not routine yet, respectively. In addition, the determination of redox *reactivity*, or reactivity as a function of time, is in an early stage of development.

A number of general recommendations are given with regard to the application of redox characterisations in relation to (contaminated) soils.

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

Uit verschillende NOBIS projecten en daarbuiten blijkt het belang van een goede hydrogeochemische karakterisatie van verontreinigde locaties [CUR/NOBIS-rapporten 96-3-06; 96-3-04; 95-1-43]. Het hydrogeochemisch milieu is in veel gevallen bepalend voor het al dan niet succesvol zijn van een biologische saneringsvariant. Dit komt doordat de chemie randvoorwaarden geeft voor de biologie: (a) de beschikbaarheid van oxidatoren en reductoren is in belangrijke mate bepalend voor het al dan niet optreden van biologische afbraak en (b) bacteriepopulaties passen zich aan het aanwezige hydrogeochemische milieu aan en bepalen zodoende de snelheid waarmee organische verontreinigingen microbiel afgebroken worden.

Met kennis van het hydrogeochemische milieu, en met name van het redoxmilieu, kunnen de processen worden bepaald die de huidige/toekomstige vorm en omvang van een pluim bepalen én kunnen saneringsstrategieën worden ontwikkeld die toegespitst zijn op de natuurlijke hydrogeochemische omstandigheden. Het gezamenlijk bestuderen van zowel individuele verontreiniging als macrosamenstelling (waaronder redoxtoestand) van het grondwater/sediment zal dan ook op de lange termijn naar verwachting kostenbesparend werken.

Inmiddels is ervaring opgedaan met verschillende veld- en labtechnieken om een verontreinigingspluim hydrogeochemisch te karakteriseren. Met name is veel ervaring opgedaan op locaties die verontreinigd zijn met mobiele olieachtige verontreinigingen (BTEX) en/of chloorkoolwaterstoffen (CKW). Dit rapport beschrijft de bevindingen van een tweetal platformbijeenkomsten die in het najaar van 1998 georganiseerd zijn rond het thema 'hydrogeochemische karakterisatie in relatie tot biologische afbraak'. Doel van de bijeenkomsten was de toepassingsmogelijkheden van hydrogeochemische karakterisatiemethoden verder uit te werken voor de biologische saneringsvarianten. Specifieke onderwerpen van discussie waren:

- bewijsvoering voor 'natural attenuation' en 'plan van aanpak' voor deze saneringsvariant;
- toegevoegde waarde van bodemchemische karakterisaties voor het opstellen van een ontwerp voor 'in situ bioremediatie';
- aanbevolen pakketten van bodemchemische analyses voor zowel het onderzoek naar 'natural attenuation' als het vooronderzoek naar 'in situ bioremediatie';
- de beschikbaarheid van (routinematige) analysetechnieken.

HOOFDSTUK 2

UITVOERING

Het project is uitgevoerd middels twee platformbijeenkomsten met personen die deskundig zijn op het gebied van hydrogeochemische karakterisatie methoden, zowel binnen als buiten NOBIS verband. De eerste bijeenkomst stond in het teken van 'natural attenuation', de tweede bijeenkomst in het teken van 'in situ bioremediatie'.

Ter aanvulling op de gevoerde discussies met betrekking tot 'in situ bioremediatie' is gebruik gemaakt van kennis uit het project 'Ontwerp en onderhoud van infiltratie en onttrekkingsmiddelen' [CUR/NOBIS-rapport 96-3-06]. Dit, omdat geen van de aanwezigen op de desbetreffende bijeenkomst voldoende kennis en ervaring had op het gebied van de technische aspecten van in situ bioremediatie (putverstopping etc.).

2.1 Platform 'natural attenuation'

De bijeenkomst vond plaats 29 oktober 1998. Aanwezig waren: B. van Breukelen (VU-aardwetenschappen), S. Eskens (TAUW), J. Griffioen (NITG-TNO), T.J. Heimovaara (IWACO), J.F. de Kreuk (BioSoil), G. Loch (UU-aardwetenschappen), M. Marinussen (IWACO), J.A. Meima (NITG-TNO), H. Mulder (OHM), A.A.M. Nipshagen (IWACO), H. Opdam (ARCADIS), H. Slenders (TNO-MEP), K. Stadens (Prov. Drenthe), H.W. van Versseveld (VU-biologie), F.A. Weststrate (GD), J.C.M. de Wit (TAUW).

Doel van deze bijeenkomst was het ontwikkelen van een strategie/stappenplan om de haalbaarheid van 'natural attenuation' op locaties verontreinigd met BTEX en/of CKW te kunnen beoordelen. Gevraagd werd vooral na te denken over vragen van het type: Wat moet er gemeten worden, waar precies moet gemeten worden en hoe vaak, hoeveel metingen/monsters, in welke volgorde (i.v.m. go/no go beslismomenten). Hiertoe zijn twee algemene cases beschouwd: een locatie met een BTEX-verontreiniging en een locatie met een CKW verontreiniging.

- *Case BTEX-verontreiniging:* Een ca. 25-jaar oude olie-drijfslag op 1.5 m diepte in een freatisch zandpakket van 30 meter dik, welke niet afgegraven kan worden. De benzeenpluim is ca. 150 meter lang, de toluleenpluim ca. 50 meter lang.
- *Case CKW-verontreiniging:* Een CKW-verontreiniging die doorgedrongen is tot in het eerste watervoerende pakket op 20-30 meter diepte. Op ca. 200 meter stroomafwaarts zijn concentraties PER van enkele tientallen mg/L aangetroffen. Afgraven van de bronzone is niet mogelijk.

Op basis van de gevoerde discussies zijn vervolgens opgesteld (a) een lijst met mogelijke bewijsvoeringen voor de haalbaarheid van 'natural attenuation' (zie par. 3.1), (b) een algemeen plan van aanpak m.b.t. deze saneringsvariant (zie par. 3.1) en (c) een lijst met aanbevolen bodemchemische analyses (par. 3.3).

2.2 Platform 'in situ bioremediatie'

De bijeenkomst vond plaats 26 november 1998. Aanwezig waren: S. Eskens (TAUW), T.J. Heimo-vaara (IWACO), J.F. de Kreuk (BioSoil), H. Opdam (ARCADIS), H. Slenders (TNO-MEP), J. Griffioen (NITG-TNO), J.A. Meima (NITG-TNO).

Doel van deze bijeenkomst was te inventariseren welke bodemchemische parameters nodig zijn om een ontwerp te kunnen opstellen voor gestimuleerde biologische afbraak van BTEX resp. CKW, en daarnaast ook aan te geven met welke analysetechnieken deze bodemchemische parameters verkregen kunnen worden.

Ook is aandacht besteed aan de overeenkomsten en verschillen in het onderzoekstraject van de saneringsvarianten 'in situ bioremediatie' en 'natural attenuation'. Het pakket van aanbevolen bodemchemische analyses is tijdens deze bijeenkomst daarom niet alleen opgesteld voor 'in situ bioremediatie', maar ook voor 'natural attenuation'.

Op basis van de gevoerde discussies zijn vervolgens opgesteld:

- een overzicht van de toepassingsmogelijkheden van bodemchemische karakterisaties in het vooronderzoek naar 'in situ bioremediatie' (zie par. 3.2);
- een lijst met aanbevolen bodemchemische analyses t.b.v. het vooronderzoek naar 'in situ bioremediatie' (par. 3.3);
- een lijst met aanbevolen bodemchemische analyses t.b.v. het onderzoek naar de haalbaarheid van 'natural attenuation' (par. 3.3).

HOOFDSTUK 3

RESULTATEN PLATFORM BIJEENKOMSTEN

Op basis van a-priori beschikbare kennis wordt veelal een besluit genomen over hoe men wil gaan saneren: wel of geen biologische variant. Het gaat hier om de beschikbare kennis met betrekking tot de aard en omvang van de verontreiniging, de grondwatersituatie en randvoorwaarden zoals ruimte en tijd.

Wanneer men kiest voor 'natural attenuation', dan spitst het onderzoek zich toe op het verzamelen van voldoende bewijs dat de pluim in de toekomst niet verder zal groeien. Wanneer men kiest voor 'in situ bioremediatie', dan is het niet noodzakelijk om ook aan te tonen dat biologische afbraak van nature op die locatie optreedt. Het veldonderzoek spitst zich in dit geval vooral toe op het verzamelen van gegevens die van belang zijn voor het ontwerpen van een saneringsstrategie en op de monitoring van het verloop van de sanering, c.q. de ontwikkeling van de pluim.

3.1 Natural attenuation

Tijdens de platformbijeenkomsten is aan de hand van een tweetal algemene cases (een BTEX verontreiniging en een CKW verontreiniging; zie par. 2.1) nagedacht over de formulering van een aanpak voor de saneringsvariant 'natural attenuation'. Een goede aanpak van deze saneringsvariant is gebaseerd op het verzamelen van voldoende 'bewijsmateriaal' dat biologische afbraak inderdaad in voldoende mate op die locatie optreedt. De praktijk leert echter dat het vaak lastig is een eenduidig bewijs hiervoor te vinden. De algemene opvatting is dan ook om gebruik te maken van een combinatie van verschillende soorten van bewijsvoeringen.

Mogelijke bewijsvoeringen die uit de discussies naar voren zijn gekomen zijn:

1. Concentraties BTEX respectievelijk CKW nemen af langs stroombaan (in ruimtelijke zin).
2. Uit monitoringsgegevens blijkt dat grootte van de pluim in vergelijking met de grondwaterstroming niet of slechts zeer langzaam toeneemt.
3. Uit veldmetingen (redoxparameters en afbraakproducten) blijkt dat afbraak optreedt en dat voldoende electrondonor/acceptor aanwezig is.
4. Uit een reactief transportmodellering op basis van veldmetingen blijkt een voldoende hoge afbraaksnelheid.
5. Ook na verdere ijking van het reactief transportmodel met monitoringsgegevens blijkt dat afbraaksnelheid voldoende hoog is.
6. Snelheid van afbraak blijkt uit microbiologische laboratorium tests.
7. Aanwezigheid van juiste soorten micro-organismen.

De bewijsvoeringen worden hieronder nader toegelicht.

Bewijsvoering 1 en 2 zijn in alle gevallen gewenst. Echter, ze leveren geen bewijs voor biologische afbraak omdat de waargenomen afname in concentratie ook veroorzaakt kan zijn door bijvoorbeeld verdunning, adsorptie aan bodemdeeltjes, of beperkte leeftijd van de verontreiniging.

Bewijsvoering 3 is eveneens in alle gevallen gewenst.

- A. De aanwezigheid van afbraakproducten en/of van een redoxzonering in de pluim vormt een aanwijzing dat biologische afbraak optreedt. Hierbij dient opgemerkt te worden dat het omgekeerde niet het geval is: als geen afbraakproducten en/of redoxzonering aangetoond kunnen worden is het toch mogelijk dat biologische afbraak optreedt. De concentraties verontreiniging kunnen bijvoorbeeld te laag zijn om de macrochemie te kunnen beïnvloeden, of de resultaten van de afbraakreacties worden niet zichtbaar in de omgeving. Dit laatste kan bijvoorbeeld optreden wanneer afbraak plaats vindt in een anaëroob pakket waar zich geen duidelijke redoxzonering kan ontwikkelen.
- B. Daarnaast vindt men het belangrijk de electrondonor/acceptor te kennen en te weten hoeveel hiervan beschikbaar is. De beschikbaarheid van voldoende electrondonor/acceptor is bepalend voor de ontwikkeling van de pluim op de lange termijn. Als de hoeveelheid electrondonor/acceptor uitgeput raakt, kan de pluim verder groeien. Uitputting is mogelijk als:
- Electrondonor en/of acceptor opgelost in het grondwater aanwezig is en er onvoldoende menging (middels dispersie) met schoon grondwater optreedt.
 - Electrondonor of acceptor in de vaste fase aanwezig is en het beschikbare gehalte ontoereikend is.

Bewijsvoering 4 en 5 zijn eveneens gewenst. Echter, deze vormen van bewijsvoering zijn niet op alle locaties te verwezenlijken. Op sommige locaties is de ondergrond te complex en is modellering daarom niet zinvol. Wanneer een model kan worden opgesteld, wordt meer waarde gehecht aan bewijsvoering 5 dan aan bewijsvoering 4. Bij bewijsvoering 5 worden monitoringsgegevens gebruikt voor een verdere ijking van het transportmodel, waardoor de betrouwbaarheid ervan toeneemt.

Bewijsvoering 6 wordt aanbevolen voor locaties waar afbraaksnelheden niet uit veldmetingen berekend kunnen worden. Met andere woorden, bewijsvoering 6 wordt meer beschouwd als een alternatief voor bewijsvoering 4 en 5 dan als bewijsvoering op zichzelf.

Over *bewijsvoering 7* bestond veel onenigheid, met name over de vraag of de uitkomsten van bijvoorbeeld een biolog-test wel naar de praktijk vertaald kunnen worden, omdat een biolog-test plaats vindt op slechts enkele grammen sediment. Men is het erover eens dat het voor BTEX-locaties meer relevant is te weten of de juiste soorten micro-organismen aanwezig zijn dan voor CKW-locaties. Dit omdat het veel moeilijker is om afbraakproducten van BTEX aan te tonen dan van CKW.

Algemeen plan van aanpak

Het plan van aanpak zoals uit de discussies naar voren is gekomen, is gebaseerd op het verwezenlijken van bewijsvoering 1 t/m 5. In algemene lijnen wordt een zelfde aanpak voorgesteld voor locaties die verontreinigd zijn met BTEX en/of CKW. De aanbevolen pakketten aan bodemchemische analyses zijn echter verschillend (zie par. 3.3).

Stap 1: Is er potentie voor 'natural attenuation'?

De vraag of er voldoende potentie is voor 'natural attenuation' wordt beantwoord op basis van a-priori beschikbare kennis met betrekking tot de aard en omvang van de verontreiniging, de grondwatersituatie en randvoorwaarden zoals ruimte en tijd.

Stap 2: Treedt biologische afbraak op?

Wanneer op basis van a-priori kennis gekozen is voor de saneringsvariant 'natural attenuation', dan moet vervolgens een veldonderzoek plaats vinden op basis waarvan duidelijke

lijk wordt of biologische afbraak op die locatie inderdaad in voldoende mate optreedt. Dit houdt in het opstellen van een monitoringsplan: aanbevolen wordt 1 monitoringsfilter bovenstrooms van de pluim te plaatsen, 1 monitoringsfilter benedenstrooms, en een aantal monitoringsfilters in de lengtes van de pluim te plaatsen. Het grondwater en het sediment worden vervolgens geanalyseerd zoals aangegeven in par. 3.3. Met behulp van de verkregen analyses kan vervolgens worden afgeleid of (a) de concentraties BTEX respectievelijk CKW in ruimtelijke zin afnemen langs de stroombaan (bewijsvoering 1) en (b) of uit de aanwezigheid van afbraakproducten en/of een redoxzonering blijkt dat afbraak optreedt (bewijsvoering 3a).

Stap 3: Is er voldoende biologische afbraak?

Vervolgens wordt overgegaan tot het opstellen van een reactief transportmodel, om afbraaksnelheden te berekenen en daarmee antwoord te geven op de vraag of er voldoende biologische afbraak optreedt (bewijsvoering 4). Ook wordt gekeken naar de beschikbaarheid van voldoende electrondonoren/acceptoren, omdat bij uitputting de afbraak zal stagneren en de pluim verder kan groeien (bewijsvoering 3b). In dit stadium van het onderzoek kan besloten worden of bronverwijdering respectievelijk scheiding van bronpluim noodzakelijk is.

Stap 4: Monitoring

Vanwege de vele onzekerheden bij de bewijsvoering wordt aanbevolen de locatie gedurende een aantal jaren te monitoren alvorens definitief te beslissen over de haalbaarheid van 'natural attenuation' (bewijsvoering 2). De monitoringsgegevens worden gebruikt om het reactief transportmodel verder te ijken, waardoor de betrouwbaarheid van het model verder toeneemt (bewijsvoering 5). Het verdient aanbeveling op cruciale locaties monitoringsfilters bij te plaatsen; hierbij kan gebruik worden gemaakt van de modelleringresultaten van stap 3. Voorgesteld wordt te monitoren over een periode van 4 jaar en ten minste jaarlijks grondwatermonsters te analyseren volgens het analysepakket in par. 3.3. In de praktijk dient men te bedenken dat bij monitoren een deel van de analysegegevens waarschijnlijk niet bruikbaar is door bemonsterings-, conserverings- en analysefouten. Overdimensionering van de monitoringsfrequentie is daarom aan te bevelen.

Voor een verdere invulling van dit 'plan van aanpak' kan verwezen worden naar het 'Beslissingsondersteunend model Natuurlijke Afbraak' [CUR/NOBIS-rapport 97-1-02]. Het plan van aanpak zoals naar voren kwam tijdens de discussies, is in feite hetzelfde als in meer detail is uitgewerkt in genoemd project.

De wijze waarop men in Nederland om wil gaan met de bewijsvoering voor 'natural attenuation' blijkt anders te zijn dan beschreven in een Amerikaans protocol voor 'natural attenuation' van CKW/BTEX locaties [Wiedemeier et al., 1995,1996]. De belangrijkste verschillen zitten in het gebruik van monitoringsgegevens en in de hoeveelheid werk die besteed wordt aan het karakteriseren van de veldlocatie. In het Amerikaanse protocol vindt bewijsvoering plaats op basis van een grondige karakterisatie van de veldlocatie; monitoring wordt meer toegepast als nazorg. In Nederland heerst de mening dat – vanwege alle onzekerheden - monitoring een noodzakelijk onderdeel is van de bewijsvoering voor 'natural attenuation'. Bijkomend voordeel is dat volstaan kan worden met een meer oppervlakkige karakterisatie van de veldlocatie, waardoor mogelijk kosten bespaard worden.

3.2 In situ bioremediatie

Wanneer op basis van a-priori kennis is gekozen voor de saneringsvariant 'in situ bioremediatie', is het in veel gevallen kostenbesparend om een bodemchemisch vooronderzoek uit te voeren en op basis hiervan een goed saneringsontwerp op te stellen. Dit geldt met name voor saneringstechnieken die gebaseerd zijn op 'natte technieken' zoals infiltratie/onttrekking en geactiveerde zone (bioscherm). Er zijn echter ook situaties te bedenken waarbij de kosten van een bodemchemisch vooronderzoek mogelijk niet opwegen tegen het in de praktijk gewoon uitproberen van de techniek; als voorbeeld hiervan is genoemd bodemluchtexttractie op sommige BTEX-locaties waar de bodem relatief homogeen is. De nadruk tijdens de discussies lag daarom op de toepassing van 'natte' saneringstechnieken.

Bodemchemische informatie is belangrijk in verband met:

- het inschatten van mogelijke verliezen van ingebrachte reactanten aan natuurlijke oxidatoren en/of reductoren;
- kinetiek van biogeochemische processen;
- het inschatten van de benodigde hoeveelheden aan reactanten en daaraan gekoppeld de dimensionering;
- technische problemen: putverstopping, dichtslibben van de bodem, retourbemaling, onvolkomen menging van de reactanten die in oplossing zijn.

De nadruk tijdens de discussies lag op de toepassing van de bodemchemische informatie die relevant is met betrekking tot het redoxbufferend vermogen van de bodem en het bepalen van de uiteindelijke dimensionering van het saneringsproces. De kinetiek van biogeochemische processen is iets wat men in eerste instantie in het laboratorium zou willen meten.

De technische aspecten van in situ bioremediatie (putverstopping, etc.) zijn in de workshop onderbelicht gebleven omdat geen van de aanwezigen voldoende ervaring op dit gebied had. Een goede geochemische karakterisatie van bodem en (grond)water is echter van essentieel belang voor het slagen van een project op basis van infiltratie en onttrekking! Dit blijkt onder andere uit de talloze problemen met putverstopping die in het verleden zijn opgetreden en nog steeds optreden [CUR/NOBIS-rapport 96-3-06 en CUR/NOBIS-rapport 98-1-08]. Bij het opstellen van de pakketten van bodemchemische analyses (par. 3.3) is daarom tevens gebruik gemaakt van kennis uit deze NOBIS-rapporten. Het blijkt dat verstopping een groot aantal mogelijke oorzaken kan hebben:

- accumulatie van materiaal: chemische neerslagen (ijzerhydroxiden, mangaanoxiden, ijzersulfiden, aluminiumhydroxiden of kalk), biomassa (bacterieslijm), en/of minerale deeltjes (fijn zand of colloïden);
- accumulatie van gasbellen en opbouw van gasdruk (kooldioxide, stikstof, waterstofsulfide, methaan);
- kleizwelling.

In de bodemchemische analysepakketten (par. 3.3) zijn alleen die parameters opgenomen die kritisch zijn voor de vorming van chemische neerslagen. Voor andere oorzaken van putverstopping (accumulatie van minerale deeltjes, accumulatie van gasbellen, kleizwelling) wordt verwezen naar de rapporten CUR/NOBIS 96-3-06 en 98-1-08.

3.3 Pakketten van aanbevolen bodemchemische analyses

De pakketten van bodemchemische analyses, zoals samengesteld tijdens de workshops, zijn samengevat in twee tabellen:

1. Tabel 1 - pakket van *grondwater*analyses voor het onderzoek naar 'natural attenuation' en 'in situ bioremediatie' op BTEX- en CKW-locaties.
2. Tabel 2 - pakket van *sediment*analyses voor het onderzoek naar 'natural attenuation' en 'in situ bioremediatie' op BTEX- en CKW-locaties.

De grondwateranalyses zijn gerangschikt naar analysetechniek, met een kolom voor 'natural attenuation', een kolom voor 'in situ bioremediatie' en een kolom waarin een toelichting op het gebruik van de desbetreffende parameter gegeven wordt. De sedimentanalyses zijn gerangschikt naar toepassing, met een kolom voor 'natural attenuation', een kolom voor 'in situ bioremediatie' en een kolom waarin een toelichting op de te gebruiken analysetechniek gegeven wordt.

De analysepakketten voor 'natural attenuation' zijn samengesteld met als doel zoveel mogelijk bewijsmateriaal te leveren voor het al dan niet in voldoende mate optreden van biologische afbraak. Hiertoe worden in eerste instantie zowel sedimentmonsters als grondwatermonsters geanalyseerd zoals beschreven in stap 2 van het plan van aanpak (par. 3.1). Als onderdeel van de monitoringsfase (stap 4 van het plan van aanpak) worden vervolgens jaarlijks alleen grondwateranalyses uitgevoerd. Aanbevolen wordt voor iedere bemonsteringsronde het volledige pakket aan analyses zoals aangegeven in tabel 1 uit te voeren.

De analysepakketten voor 'in situ bioremediatie' zijn samengesteld met als doel informatie te leveren met betrekking tot de kans dat de ingebrachte reactanten daadwerkelijk benut worden voor de afbraak van de verontreiniging. Omdat deze informatie van belang is voor verschillende soorten van in situ bioremediatie technieken (bodempluchtexttractie, infiltratie/onttrekking, geactiveerde zone), is in de tabellen geen onderscheid aangebracht naar de soort van stimulatie. Aanbevolen wordt in het vooronderzoek voor een aantal sediment- en grondwatermonsters het volledige pakket aan analyses zoals aangegeven in tabel 1 uit te voeren.

Beschikbaarheid van analysetechnieken

De grondwateranalyses kunnen grotendeels volgens standaard (routinematige) procedures uitgevoerd worden; alleen de meting van opgeloste gassen is nog geen routinematige handeling, maar een specialistische handeling. Voor de sedimentanalyses zijn, met uitzondering van de oxidatie- en reductiecapaciteit, ook standaard (routinematige) analyseprocedures beschikbaar. Hieronder volgt een toelichting op de aanbevolen methoden voor de bepaling van de oxidatie- en reductiecapaciteit van bodemmateriaal.

Met het begrip oxidatiecapaciteit of reductiecapaciteit wordt bedoeld de totale hoeveelheid aan oxidatoren of reductoren die in de bodem aanwezig zijn. Hierbij dient opgemerkt te worden dat niet alle componenten die tezamen de reductie- respectievelijk oxidatiecapaciteit vormen even reactief zijn. Dit betekent dat een redoxcapaciteitsbepaling kan leiden tot een overschatting van het werkelijk oxiderend of reducerend vermogen van een bodem. Een betere benadering is daarom om de *redoxreactiviteit* in plaats van de *redoxcapaciteit* te meten; met reactiviteit wordt hier bedoeld het reactief vermogen per tijdseenheid. De bepaling van de redoxreactiviteit staat op dit moment nog in de kinderschoenen, zoals uit onderstaande blijkt.

Een algemeen geaccepteerde 'standaard' methode voor het meten van de oxidatiecapaciteit of -reactiviteit van een bodem is er nog niet. Door verschillende onderzoekers worden op dit moment

verschillende methodes gehanteerd. Veelgebruikte methodes zijn onder andere de titanium extractie [Heron et al., 1994a,b; CUR/NOBIS-rapport 95-1-43] en diverse soorten ijzer/mangaan oxyhydroxide extracties [e.g. Chao and Zhou, 1983; Griffioen en Broers, 1993; Kostka and Luther III, 1994; CUR/NOBIS-rapport 95-1-43; Stuyfzand en Meima, 2000]. De meest veelbelovende techniek is wellicht de zogenaamde titaniumextractie, waarbij makkelijk reduceerbaar Fe(III) en Mn(IV) wordt bepaald. Dit is een zogenaamde reactiviteitbepaling. Echter, een nadeel van de titaniumextractie is dat de analyse plaats moet vinden onder zuurstofloze condities waardoor de uitvoering relatief bewerkelijk is en de reproduceerbaarheid laag. Een robuuster alternatief wordt gevormd door selectieve oxyhydroxide extracties. Hierbij wordt aangenomen dat de oxidatiecapaciteit van de bodem hoofdzakelijk bepaald wordt door reactieve ijzer- en mangaan(hydr)oxiden. In de literatuur worden extracties genoemd die variëren van mild (alleen amorphe mangaan en ijzer(hydr)oxiden) via sterk (ook kristallijne ijzeroxiden) tot zeer sterk (ook kristallijne ijzersilicaat verbindingen). Omdat de amorphe mangaan- en ijzer(hydr)oxiden veel reactiever zijn dan hun kristallijne verbindingen, geniet een milde extractie als 'reactiviteitbepaling' de voorkeur.

De reductiecapaciteit van de bodem kan bijvoorbeeld bepaald worden door meting van de gehalten aan organisch koolstof en sulfide (AVS, pyriet) in de bodem. Nadeel is dat niet alle organische stof in de bodem reactief is, waardoor het werkelijk reducerend vermogen van de bodem wordt overschat. Voor de bepaling van de reductie*reactiviteit* is recent door TNO in samenwerking met de UU een methode ontwikkeld met de zogenaamde micro-oxymax [van de Grift, 1999]. De methode is gebaseerd op de automatische registratie van het zuurstofverbruik en de kooldioxideproductie van een monster in een afgesloten reactievat gedurende een bepaalde tijdsperiode. Ook wordt de samenstelling van de vloeistof voor en na een experiment geanalyseerd. Met deze gegevens kan vervolgens de reactiviteit van de aanwezige sulfiden en het aanwezige (natuurlijke) organische materiaal berekend worden. De micro-oxymax is minder geschikt voor de bepaling van de totale reductiecapaciteit, omdat een experiment in dat geval extreem lang zou duren.

Tabel 1. Pakket van aanbevolen **grondwater**analyses voor het onderzoek naar 'natural attenuation' en 'in situ bioremediatie' op BTEX- en CKW-locaties.

Grondwater Analyses	Natural attenuation		In situ bioremediatie*		Toelichting
	BTEX	CKW	BTEX	CKW	
Veldmeting					
Redoxpotentiaal (E_H)	X	X	X	X	Algemene indicator heersende redoxomstandigheden. Indicator heersende redoxomstandigheden; electronacceptor in aerob milieu; reactie van O_2 met anaerob grondwater kan leiden tot vorming van bacterie-slijm (biomassa) en Fe/Mn-(hydr)oxide neerslagen.
Zuurstof (O_2)	X	X	X	X	
Zuurgraad (pH)	X	X	X	X	Indicator algemene waterkwaliteit, kan worden beïnvloed door afbraakprocessen; controlerende factor bij vorming van kalk/Al-hydroxide neerslagen.
Alkaliniteit (HCO_3)	X	X	X	X	Algemene waterkwaliteit; maat voor zuurbufferd vermogen van grondwater; afbraakproduct BTEX/vinylchloride; hoge concentraties kunnen leiden tot kalkneerslagen.
Electr. geleidbaarheid (EGV)	X	X	X	X	Indicator algemene waterkwaliteit, maat voor zoutgehalte grondwater.
ionchromatograaf					
nitraat (NO_3)	X	X	X	X	Electronacceptor na consumptie van O_2 . Indicator heersende redoxomstandigheden; aanwezigheid duidt op nitraatreductie.
nitriet (NO_2)	X	X	X	X	
sulfaat (SO_4)	X	X	X	X	Electronacceptor in anoxisch milieu; sulfaatreductie kan leiden tot vorming van bacterie-slijm en ijzersulfide neerslagen.
chloride (Cl)	X	X			Algemene waterkwaliteit; te gebruiken als parameter voor conservatief transport; tevens afbraakproduct CKW.
ICP-(AES/MS)					
IJzer (Fe); Mangaan (Mn)	X	X	X	X	Indicator heersende redoxomstandigheden; aanwezigheid ervan bij pH 5-8 in gefiltreerd monster duidt op anaërobe afbraak; vorming van ijzercarbonaat neerslagen is mogelijk; bij contact met zuurstof vorming van biomassa en ijzerhydroxiden.
Calcium (Ca)			X	X	Algemene waterkwaliteit; belangrijk i.v.m. vorming van kalkneerslagen.
Aluminium (Al)			X	X	Algemene waterkwaliteit; belangrijk bij pH <6 i.v.m. vorming van Al-hydroxide-neerslagen.

Tabel 1. (vervolg)

Grondwater Analyses	Natural attenuation		In situ bio-remediatie*		Toelichting
	BTEX	CKW	BTEX	CKW	
Carbon-analyser organisch koolstof (DOC)	X	X	X	X	Brandstof (electrondonor) voor CKW-afbraak; concurrent voor BTEX-afbraak; kan zowel natuurlijk als antropogeen organisch koolstof zijn.
Gaschromatograaf methaan (CH ₄)		X			Indicator heersende redoxomstandigheden; aanwezigheid ervan duidt op sterk anaërobe condities; reactie met O ₂ leidt tot vorming van bacterie-slijm.
waterstof (H ₂)	X	X			Indicator heersende redoxomstandigheden; recent door TNO ontwikkelde methode.
nat-chemisch Biologisch O ₂ -verbruik (BZV)	X				Indicator hoeveelheid biologisch beschikbare electrondonoren
Chemisch O ₂ -verbruik (CZV)	X				Totaalparameter beschikbare electrondonoren
Ammoniak (NH ₄ ⁺)	X	X			Indicator heersende redoxomstandigheden; aanwezigheid ervan duidt op anaërobe condities.
Sulfide (H ₂ S)	X	X			Indicator heersende redoxomstandigheden; aanwezigheid ervan duidt op sulfaatreductie.
IJzer(II) (Fe ²⁺)	X	X	X	X	Indicator heersende redoxomstandigheden; aanwezigheid ervan duidt op anaërobe afbraak; vorming van ijzercarbonaat neerslagen is mogelijk; bij contact met zuurstof vorming van biomassa en ijzerhydroxiden.
gaschromatograaf BTEX	X		X		Verontreiniging
Trimethylbenzeen	X				Verontreiniging/tracer
Tetrachlooretheen (PER)		X		X	Verontreiniging
Trichlooretheen (TRI)		X		X	Tussenproduct afbraak CKW
Cis-dichlooretheen (CIS)		X		X	Tussenproduct afbraak CKW
Vinylchloride (VC)		X		X	Tussenproduct afbraak CKW
Etheen		X		X	Tussenproduct afbraak CKW

* Voor wat betreft de technische aspecten van in situ bioremediatie (putverstopping e.d.), zijn hoofdzakelijk parameters opgenomen, die kritisch zijn voor de vorming van chemische neerslagen. Er bestaan ook andere oorzaken voor putverstopping, namelijk accumulatie van gasbellen of van minerale deeltjes en kleizwelling. Hier-voor wordt verwezen naar de rapporten CUR/NOBIS-96-3-96 en CUR/NOBIS-98-1-08.

Tabel 2. Pakket van aanbevolen **sediment**analyses voor het onderzoek naar 'natural attenuation' en 'in situ bioremediatie' op BTEX en CKW locaties.

Wat meten in sediment?	Natural attenuation		In situ bioremediatie*		Toelichting
	BTEX	CKW	BTEX	CKW	
Redoxbuffers					
Organisch koolstof	X	X	X	X	Electrondonor voor CKW-afbraak; concurrent voor BTEX-afbraak; bepaalt retardatiefactor BTEX/CKW transport
Reductie capaciteit (RDC)	X		X		Somparameter electrondonoren (o.a. org. koolstof, sulfiden); te bepalen met microoxymax (zie toelichting in tekst)
Oxidatie capaciteit (OXC)	X	X		X	Somparameter electronacceptoren (o.a. Fe/Mn-oxiden); te bepalen middels Ti-extractie of oxyhydroxide extractie (zie toelichting in tekst).
Zuurbuffers					
Kalk (met name CaCO ₃)					Buffer tegen veranderingen in pH.
Overig					
Boorbeschrijving	X	X	X	X	Indicator voor algemene eigenschappen sediment; heterogeniteit pakket
Korrelgrootte	X	X	X	X	Indicator voor doorlatendheid/porositeit
Lutum	X	X	X	X	Kan bijdragen tot verstopping (kleizwelling, colloïden)
Totaal Fe			X	X	Indicator voor oxidatiecapaciteit sediment
Anaërobe afbraaktest		X		X	Indicator voor afbraakpotentie CKW

* Voor wat betreft de technische aspecten van in situ bioremediatie (putverstopping e.d.), zijn hoofdzakelijk parameters opgenomen, die kritisch zijn voor de vorming van chemische neerslagen. Er bestaan ook andere oorzaken voor putverstopping, namelijk accumulatie van gasbellen of van minerale deeltjes en kleizwelling. Hiervoor wordt verwezen naar de rapporten CUR/NOBIS-96-3-96 en CUR/NOBIS-98-1-08.

HOOFDSTUK 4

ALGEMENE DISCUSSIE EN CONCLUSIES

In dit rapport is aangegeven op welke wijze hydrogeochemische karakterisatie methoden kunnen bijdragen tot een effectievere uitvoering van biologische saneringsvarianten. Het hydrogeochemisch milieu is immers in veel gevallen bepalend voor het al dan niet succesvol zijn van een biologische saneringsvariant.

De moeilijkheid bij de uitvoering van de saneringsvariant 'natural attenuation' zit in het verzamelen van voldoende bewijs dat de pluim in de toekomst niet verder zal groeien. Omdat het in de praktijk vaak lastig blijkt om een sluitend bewijs te vinden, wordt aanbevolen gebruik te maken van een combinatie van verschillende soorten van bewijsvoeringen. Verschillende hydrogeochemische karakterisatie-methoden vervullen hierin een belangrijke rol. De belangrijkste zijn de redoxkarakterisatie en de combinatie van monitoring en reactief transportmodellering.

- *Redoxkarakterisatie.*

Een redoxkarakterisatie van zowel grondwater als sediment is om een aantal redenen van belang: (a) De aanwezigheid van een redoxzonering in de pluim vormt een aanwijzing dat biologische afbraak optreedt. (b) De beschikbaarheid van voldoende electrondonoren/acceptoren is bepalend voor de ontwikkeling van de pluim op de lange termijn; in het geval van uitputting zal de afbraak stagneren met als mogelijk gevolg dat de pluim weer gaat groeien.

- *Monitoring / reactief transportmodellering.*

De combinatie van monitoring en reactief transportmodellering wordt als een krachtige bewijsvoering gezien omdat (a) gedurende een aantal jaren de ontwikkeling van de pluim gevolgd kan worden en (b) de monitoringsgegevens gebruikt kunnen worden om het reactief transportmodel verder te ijken zodat de nauwkeurigheid van het voorspelde pluimgedrag steeds groter wordt.

Het gepresenteerde plan van aanpak voor de saneringsvariant 'natural attenuation' en het pakket van aanbevolen bodemchemische analyses zijn er met name op gericht deze beide vormen van bewijsvoering te realiseren.

De moeilijkheid bij de uitvoering van de saneringsvariant 'in situ bioremediatie' zit in het zodanig dimensioneren van het ontwerp, dat de ingebrachte reactanten ook daadwerkelijk benut worden voor de afbraak van de verontreiniging. Bodemchemische karakterisaties geven inzicht in bijvoorbeeld de verwachte verliezen van ingebrachte reactanten aan natuurlijke electronacceptoren (ijzer/mangaan oxiden) en/of electrondonoren (organisch koolstof, sulfiden) en in mogelijke technische problemen die bij de uitvoering kunnen ontstaan (o.a. putverstopping, dichtslibben van de bodem). De kans op putverstopping is bijvoorbeeld groot bij het toepassen van infiltratie en onttrekking. Door in het vooronderzoek een goede bodemchemische karakterisatie uit te voeren, kan niet alleen de haalbaarheid van een in situ bioremediatietechniek beter ingeschat worden, ook zullen door een effectiever ontwerp van de sanering bij de uitvoering kosten bespaard blijven. Het aanbevolen pakket aan bodemchemische analyses is relatief beperkt in omvang in vergelijking met het pakket dat aanbevolen is voor de bewijsvoering van 'natural attenuation'.

Het aanbevolen pakket aan grondwater- en sedimentanalyses kan grotendeels volgens standaard (routinematige) procedures uitgevoerd worden. De belangrijkste uitzonderingen vormen de metho-

den voor de bepaling van de oxidatiecapaciteit en reductiecapaciteit. Voor de bepaling van de oxidatiecapaciteit ontbreekt een algemeen geaccepteerde standaard methode, terwijl methoden voor het bepalen van de reductiecapaciteit nog niet routinematig uitgevoerd worden. De componenten die tezamen de oxidatie- of reductiecapaciteit vormen zijn niet alle even reactief. Het verdient daarom aanbeveling te investeren in methoden om reactiviteit, ofwel reactief vermogen per tijdseenheid, in plaats van capaciteit te bepalen. De bepaling van de redoxreactiviteit staat op dit moment nog in de kinderschoenen.

HOOFDSTUK 5

AANBEVELINGEN

Deze studie richt zich op de hydrogeochemische karakterisatie in relatie tot biologische afbraak, ofwel op redoxkarakterisatie van de optredende biogeochemische processen. Ten aanzien van redoxkarakterisatie in relatie tot de bodem in het algemeen en bodemverontreiniging in het bijzonder zijn een aantal algemene aanbevelingen te geven. Een vijftal aandachtsgebieden wordt genoemd.

Verstoring van biogeochemische cycli door bodemverontreiniging.

Het is in algemene zin belangrijk om te weten waar verstoringen van het natuurlijk biogeochemisch milieu optreden en waar de kans op uitputting van de natuurlijke buffercapaciteit van de bodem het grootst is. Een verstoring van het biogeochemisch milieu is vaak het gevolg van het optreden van redoxreacties, zoals die optreden bij de afbraak van BTEX/CKW. Deze processen zijn meestal onomkeerbaar doordat de reactanten uit het systeem verdwijnen middels grondwatertransport. In het kader van dit rapport is reeds opgemerkt dat de aanwezigheid van voldoende oxidatoren respectievelijk reductoren van doorslaggevend belang is voor de mate waarin afbraak kan optreden. Andere voorbeelden van verontreinigingsbronnen die kunnen leiden tot een verstoring van het natuurlijk bodemmilieu zijn vuilstortpercolaten en nitraat dat uitspoelt onder landbouwgronden. Kennis van de redoxreactiviteit van de bodem biedt mogelijkheden om tijdig maatregelen te nemen om kwetsbare gebieden te beschermen.

Duurzaamheid van bepaalde ingrepen in de bodem.

Als een bepaalde ingreep in de bodem gewenst is die niet in harmonie is met het natuurlijk hydrogeochemisch milieu dan is het van belang te weten wat de duurzaamheid is van deze ingreep. Als voorbeeld kan genoemd worden de injectie van reactanten om te komen tot een in situ (im)mobilisatie van een verontreiniging. Reactiviteit en buffercapaciteit van de bodem bepalen in belangrijke mate het effect van veranderingen op de lange termijn. Hierbij geldt ook dat eventuele effecten op de korte termijn soms verschillen van effecten op de lange termijn; dit komt doordat niet alle bodemcomponenten dezelfde reactiviteit bezitten waardoor op de langere termijn andere reacties belangrijk zijn dan op de kortere termijn.

Methoden voor bepaling van redoxreactiviteit in het veld.

- Bepaling reactiviteit in plaats van capaciteit.

Met het begrip oxidatiecapaciteit of reductiecapaciteit wordt bedoeld de totale hoeveelheid aan oxidatoren en reductoren die in de bodem aanwezig is. Hierbij dient opgemerkt te worden dat niet alle componenten die tezamen de reductie- respectievelijk oxidatiecapaciteit vormen even reactief zijn. Dit betekent dat een redoxcapaciteitsbepaling kan leiden tot een overschatting van het werkelijk oxiderend of reducerend vermogen van een bodem. Daarom is een betere benadering om de redoxreactiviteit in plaats van de redoxcapaciteit te meten; met reactiviteit wordt hier bedoeld het reactief vermogen per tijdseenheid. De bepaling van de redoxreactiviteit staat op dit moment nog in de kinderschoenen.

- Vertaling van lab naar veld.

De vertaling van de resultaten van redoxcapaciteits- en redoxreactiviteitsbepalingen naar de veldsituatie vormt nog immer een probleem. De resultaten van redoxreactiviteitsbepalingen zijn naar verwachting, mits correct uitgevoerd, beter vertaalbaar naar de veldsituatie dan die van redoxcapaciteitsbepalingen.

Rol hydrogeochemie in gedrag diffuse verontreinigingen.

Het hydrogeochemisch milieu is in grote mate bepalend voor de mobiliteit van veel soorten van diffuse verontreinigingen, waaronder zware metalen en organische contaminanten. Te denken valt bijvoorbeeld aan de capaciteit van een bodem om zware metalen te immobiliseren. Deze wordt voor een belangrijk deel bepaald door: zuurgraad, redoxpotentiaal, aantal bindingsplaatsen in de bodemmatrix en type bindingsplaatsen. Hydrogeochemische karakterisatiemethoden leveren de benodigde informatie. In het algemeen geldt dat kennis van het hydrogeochemisch milieu in veel gevallen noodzakelijk is voor een goede risico evaluatie van de diffuse verontreinigingsproblematiek.

Rol hydrogeochemie in slaagkans fysisch/chemische saneringstechnieken.

Het hydrogeochemisch milieu is mede bepalend voor het effect van verschillende fysisch/chemische saneringstechnieken, zoals stoominjectie, surfactants en reactieve schermen. Het verdient daarom aanbeveling na te denken over welke hydrogeochemische karakterisaties nuttig zijn in het vooronderzoek naar de toepasbaarheid van fysisch/chemische saneringstechnieken.

LITERATUUR

- Griffioen J. and Broers H.P., 1993.
Characterization of sediment reactivity: the feasibility of sequential extraction techniques.
NITG-TNO rapport OS93-65A.
- Chao en Zhou, 1983.
Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments.
Soil Sci. Soc. Am. J. 47: 225-232.
- Heron G., Bourg A.C.M., Christensen T.H., and Crouzet C., 1994a.
Speciation of Fe(II) and Fe(III) in contaminated aquifer sediments using chemical extraction techniques. *Env. Science & Technol.* 28: 1698-1705.
- Heron G., Christensen T.H., and Tjell J.C., 1994b.
Oxidation capacity (OXC) of aquifer sediments. *Env. Science & Technol.* 28: 153-158.
- Grift B. van de, Griffioen J., en Hartog N., 1999.
Reactiviteit van natuurlijke reductoren in aquifer sediment.
H₂O 32: 16-18.
- Wiedemeier T.H., Hansen J.E., Kampbell D.H., R.N. Miller, and Wilson J.T., 1995.
Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater.
San Antonio, TX: U.S. Air Force Center for Environmental Excellence.
- Wiedemeier T.H., Haas P., Hansen J.E., Moutoux D.E., Swanson M.A., and Wilson J.T., 1996.
Overview of the Technical Protocol for Natural Attenuation of Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons in Ground Water Under Development for the U.S. Air Force Center for Environmental Excellence, Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated organics in Groundwater.
pp 35-59, EPA/540/R-96/509.
- Kostka J.E. and Luther III G.W., 1994.
Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments.
Geochim. et Cosmochim. Acta, 58: 1701-1710.
- Stuyfzand P.J. en Meima J.A., 2000.
Handleiding voor geochemisch onderzoek, specifiek voor watervoerende pakketten. KIWA/NITG-rapport KOA 00.021.
- CUR/NOBIS, 1997.
Anaerobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107 - Fase 1.1: State of the art, veldkarakterisatie en batchproeven.
CUR/NOBIS-rapport 95-1-43, Gouda.
- CUR/NOBIS, 1998.
The intrinsic capacity of aquifers to degrade pollution from (old) landfills - Phase 1.

CUR/NOBIS-rapport 96-3-04, Gouda.

CUR/NOBIS, 1998.

Ontwerp en onderhoud van infiltratie- en onttrekkingsmiddelen - Eindrapport.

CUR/NOBIS-rapport 96-3-06, Gouda.

CUR/NOBIS, 1998.

Beslissingsondersteunend model natuurlijke afbraak - Fase 1: 'State of the art' meetmethoden.

Beslissingsondersteunend model natuurlijke afbraak - Fase 1: Deelresultaat 1: Ontwikkeling van een beslissingsondersteunend model ten behoeve van de acceptatie van natuurlijke afbraak als saneringsvariant.

CUR/NOBIS-rapport 97-1-02, Gouda.

CUR/NOBIS, 1999.

Implementatie van de beslissystematiek 'Ontwerp en onderhoud van infiltratie- en onttrekkingsmiddelen'.

CUR/NOBIS-rapport 98-1-08, Gouda.