

NOBIS 98-1-24
COMBI-REMEDIATIE FASE 2, IMPLEMENTATIE-
FASE

ing. J. Smittenberg (IWACO B.V.)
dr. J. Gerritse (TNO-MEP)
ir. J.B.M. van Bommel (Bioclear B.V.)
ir. C. van den Brink (IWACO B.V.)
F. Hageman (IWACO B.V.)

september 2000

Gouda, CUR/NOBIS

Auteursrechten

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

Het is toegestaan overeenkomstig artikel 15a Auteurswet 1912 gegevens uit deze uitgave te citeren in artikelen, scripties en boeken mits de bron op duidelijke wijze wordt vermeld, alsmede de aanduiding van de maker, indien deze in de bron voorkomt, "©"Combi-remediatie fase 2, Implementatiefase", september 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, "©"Combi-remediation phase 2, Implementation phase ", September 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

Combi-remediatie fase 2, Implementatiefase

CUR/NOBIS rapportnummer

98-1-24

Project rapportnummer

98-1-24

Auteur(s)

ing. J. Smittenberg
dr. J. Gerritse
ir. J.B.M. van Bommel
ir. C. van den Brink
F. Hageman

Aantal bladzijden

Rapport: 52
Bijlagen: 108

Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)

Stichting Bodemsanering NS (drs. C.J. van de Meene, 030-2988310)
Provincie Noord-Brabant (ing. R.J. Aben, 073-6808060)
IWACO B.V. (ing. J. Smittenberg, 050-5214267)
TNO-Milieu, Energie en Procesinnovatie (dr. J. Gerritse, 055-5493176)
Bioclear B.V. Milieutechnologie (ir. J.B.M. van Bommel, 050-5717920)
Rasenberg/Van Lee (dhr. H. Seffelaar, 076-5934124)

Uitgever

CUR/NOBIS, Gouda

Samenvatting

Het NS-Revisieterrein in Tilburg van de SBNS is verontreinigd met zowel aromatische koolwaterstoffen (zoals BTEX) en minerale olie als gechloreerde koolwaterstoffen (CKW). Het project 'Combi-remediatie' heeft als doel te onderzoeken of BTEX en minerale olie als brandstof kan dienen voor de afbraak van de gechloreerde verbindingen, zoals PER en TRI. In de implementatiefase van dit project, waarvan in dit rapport verslag wordt gedaan, worden verontreinigingspluimen gemengd door onttrekking van BTEX- en minerale oliehoudend grondwater en infiltratie hiervan in een CKW-houdende pluim.

Tijdens de implementatiefase zijn de verontreinigingen, de afbraakproducten en de redoxomstandigheden gemonitord door middel van grondwateranalyses en met behulp van mesocosms.

Met een combinatie van monitoren en modelleren is de stuurbaarheid van de processen verbeterd.

Combi-remediatie vormt in een extensief concept (waarin biologische reinigingsprocessen voldoende tijd krijgen) een elegante techniek, aangezien door het combineren van verontreinigingen geen additioneel substraat nodig is.

Trefwoorden**Gecontroleerde termen:**

benzeen, biologische afbraak, ethylbenzeen, in situ bodemsanering, mengen, minerale olie, modellen, tetrachlooretheen, toluen, trichlooretheen, xylenen

Vrije trefwoorden:

gecombineerde afbraak

Titel project

Combi-remediatie fase 2, Implementatiefase

Projectleiding

IWACO B.V.
(ing. J. Smittenberg, 050-5214267)

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

Report title
Combi-remediation phase 2, Implementation phase

CUR/NOBIS report number
98-1-24

Project report number
98-1-24

Author(s)
ing. J. Smittenberg
dr. J. Gerritse
ir. J.B.M. van Bommel
ir. C. van den Brink
F. Hageman

Number of pages
Report: 52
Appendices: 108

Executive organisation(s) (Consortium)

Stichting Bodemsanering NS (drs. C.J. van de Meene, 030-2988310)
Province of Noord-Brabant (ing. R.J. Aben, 073-6808060)
IWACO B.V. Consultants for water and environment (ing. J. Smittenberg, 050-5214267)
TNO-Milieu, Energie en Procesinnovatie (dr. J. Gerritse, 055-5493176)
Bioclear B.V. Milieutechnologie (ir. J.B.M. van Bommel, 050-5717920)
Rasenberg/Van Lee (dhr. H. Seffelaar, 076-5934124)

Publisher
CUR/NOBIS, Gouda

Abstract

The NS-Revisie terrain in the city of Tilburg is contaminated with both aromatic hydrocarbons (like BTEX) and mineral oil and chloroethylenes (VOC). The aim of the combi-remediation project is to research the possibility of using BTEX and mineral oil as fuel for the biodegradation of the chlorinated compounds, like PCE and TCE. In the implementation phase of this project, which is recorded in this report, contamination plumes are being mixed by extracting groundwater containing BTEX and mineral oil and infiltrating this in the plume containing VOC.

During the implementation phase the contaminants, the degradation products and the redox conditions are being monitored by groundwater analysis and the use of mesocosms. The ability to steer the processes is improved by the combination of monitoring and modelling.

Combi-remediation is an elegant technique if used in an extensive concept (in which biological processes are given enough time), since due to the combination of the contaminants no additional substrate is required.

Keywords

Controlled terms:

benzene, biodegradation, ethylbenzene, in situ soil remediation, mineral oil, mixing, modelling, tetrachloroethene, toluene, trichloroethene, xylenes

Uncontrolled terms:

combined degradation

Project title
Combi-remediation phase 2, Implementation phase

Projectmanagement
IWACO B.V. Consultants for water and environment
(ing. J. Smittenberg, 050-5214267)

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

VOORWOORD

In het voor u liggende derde en eindrapport in een serie van drie, wordt verslag gedaan van de implementatie van het concept combi-remediatie op het NS-Revisieterrein in Tilburg. Dit is het resultaat van een plezierige en leerzame samenwerking tussen SBNS, NOBIS, de Provincie Noord-Brabant, Bioclear, TNO, Rasenberg/Van Lee en IWACO.

Het concept combi-remediatie komt neer op het mengen van verschillende verontreinigingen, waarbij de ene verontreiniging dient als brandstof voor de microbiële afbraak van de andere verontreiniging. Dit concept is gebaseerd op het principe dat voor de afbraak van bijvoorbeeld gechloreerde koolwaterstoffen ander organisch materiaal nodig is. Op het NS-Revisieterrein in Tilburg zijn twee verontreinigingskernen aanwezig, bestaande uit enerzijds BTEX en minerale olie en anderzijds CKW's. De implementatie van combi-remediatie op het NS-Revisieterrein in Tilburg omhelst het onttrekken van grondwater uit de BTEX- en minerale oliepluim en het infiltreren ervan in de CKW-pluim. De bedoeling is daarbij, dat de CKW's worden afgebroken via reductieve dechlorering, waarvoor de BTEX en/of de minerale olie als brandstof dienen. Er hoeft geen externe energiebron te worden toegevoegd en de gelijktijdige afbraak kan elkaar gunstig beïnvloeden.

Dit innovatieve concept werd door de SBNS (Stichting Bodemsanering NS) en door NOBIS en de Provincie Noord-Brabant zo interessant bevonden, dat zij in dit onderzoek hebben geïnvesteerd. Belangrijke reden was dat genoemde verontreinigingen vaak in combinatie worden aangetroffen. De samenwerking van deze instanties met TNO, Bioclear, Rasenberg/Van Lee en IWACO maakte het mogelijk dit project uit te voeren.

De implementatie van combi-remediatie op het NS-Revisieterrein in Tilburg wordt beschreven in deze rapportage.

september 2000

INHOUD

		SAMENVATTING	vi
		SUMMARY	xi
Hoofdstuk	1	INLEIDING	1
Hoofdstuk	2	FYSIEK SANERINGSSYSTEEM	3
	2.1	Beschrijving van het saneringssysteem 'Combi-remediatie'	3
	2.2	Monitoringssysteem	5
	2.2.1	Grondwater	5
	2.2.2	Mesocosms	6
	2.2.3	Uitvoering van de monitoring	6
	2.3	Mogelijke knelpunten bij de uitvoering	7
	2.3.1	Neerslag als gevolg van redoxreacties	8
	2.3.2	Neerslag van aluminiumhydroxide	8
	2.3.3	Neerslag van kalk	9
	2.3.4	Verstopping door accumulatie van biomassa en ijzersulfiden	9
	2.4	Opstart van de proefinfiltratie	10
	2.4.1	Inregelen van het onttrekkings- en infiltratiesysteem	10
	2.4.2	Metingen tijdens de opstart van de proefinfiltratieput	11
	2.4.3	Metingen tijdens het volledig systeem	12
Hoofdstuk	3	GRONDWATERMODELLERING	13
	3.1	Opzet van het grondwatermodel	13
	3.2	Cyclisch proces van de modellering	14
Hoofdstuk	4	MONITORINGSRESULTATEN	21
	4.1	Verontreinigingssituatie	21
	4.2	Identificatie van redoxomstandigheden	22
	4.2.1	Redoxpotentiaal	22
	4.2.2	Macrochemie	23
	4.2.3	Empirische range van waterstofconcentraties	25
	4.2.4	Partiële evenwichtsbenadering	26
	4.2.5	Overall redoxkarakterisering	27
	4.3	Conditie voor reductieve dechlorering	29
	4.3.1	Dechloreringscondities op basis van redoxomstandigheden	29
	4.3.2	Dechloreringscondities op basis van het EPA-protocol	30
	4.3.3	Conditie voor afbraak van BTEX en olie	30
	4.4	Relatie tussen waterstof (H ₂), verontreinigingen en dechlorering	30
	4.5	Samenvatting van het afbraakproces	31
	4.6	Concentratieverloop van verontreinigingen in de tijd	32
	4.7	Mesocosms	33
	4.7.1	Inleiding	33
	4.7.2	Doelstelling van mesocosms	34
	4.7.3	Plaatsing en analyses van mesocosms	35
	4.7.4	Resultaten van mesocosms	35
	4.7.5	Meerwaarde van mesocosms	41

Hoofdstuk	5	BEOORDELING VAN HET SANERINGSCONCEPT 'COMBI-REMIEDIATIE'	43
	5.1	Inleiding	43
	5.2	Beoordeling van combi-remediatie op de kosteneffectiviteit	43
	5.3	Kostenvergelijk	44
	5.4	Negatieve effecten	45
	5.5	Positieve effecten	45
	5.6	Technische criteria	45
	5.7	Overall vergelijking van saneringsconcepten	46
Hoofdstuk	6	CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	47
		LITERATUUR	51
Bijlage	A	FIGUREN	
Bijlage	B	MONITORINGSRESULTATEN	
	B1	Tabellen	
	B2	Verloop van concentraties	
	B3	Verloop van redoxparameters	
Bijlage	C	METINGEN VAN HET FYSIEKE SYSTEEM	
Bijlage	D	MODELLERING	
	D1	Stijghoogten	
	D2	Concentratieverlopen	
	D3	Tracertest	
Bijlage	E	VERSPREIDING VAN VERONTREINIGINGEN, METHAAN EN H ₂	
Bijlage	F	SCREENINGSPROTOCOL: CONDITIES VOOR REDUCTIEVE DECHLORERING	
Bijlage	G	THERMODYNAMISCHE BEREKENINGEN	
Bijlage	H	REDOXOMSTANDIGHEDEN IN MONITORINGSFILTERS	
Bijlage	I	CONDITIES VOOR REDUCTIEVE DECHLORERING	
Bijlage	J	RELATIE TUSSEN H ₂ , DECHLORERINGSGRAAD EN VERONTREINIGINGEN	
Bijlage	K	RESULTATEN VAN MESOCOSMS	
Bijlage	L	KOSTENRAMINGEN	

SAMENVATTING

Combi-remediatie fase 2, Implementatiefase

In deze rapportage wordt de implementatiefase van het project 'Combi-remediatie' geëvalueerd. Het project is uitgevoerd op het NS-Revisieterrein in Tilburg. Zij heeft tot doel te onderzoeken of de afbraak van de ene groep van verontreiniging - vluchtige aromatische koolwaterstoffen (BTEX) en minerale olie - een positieve invloed heeft op afbraak van de andere groep van verontreiniging: chloorkoolwaterstoffen (CKW).

Onderbouwing van het concept combi-remediatie

In het oorspronkelijk concept van combi-remediatie diende de BTEX-verontreiniging rechtstreeks als substraat voor de dechlorering van CKW. In figuur I wordt de rol van BTEX als leverancier van H₂ bij volledige dechlorering van CKW geschematiseerd.

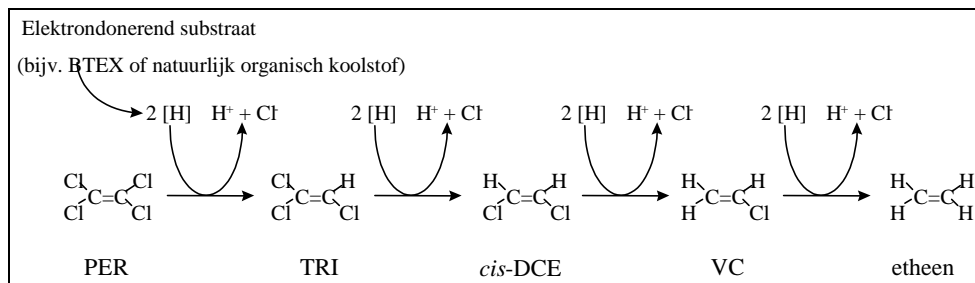


Fig. I. *Oorspronkelijk concept*: Volledige dechlorering van PER naar etheen, waarbij elektron-donerend substraat, bijvoorbeeld BTEX of natuurlijk organische koolstof, de omzetting kan stimuleren.

In 1998 is fase 1 van het project uitgevoerd. In deze fase heeft bureau- en modelonderzoek, laboratoriumonderzoek en veldonderzoek plaatsgevonden. In fase 1 leek naast BTEX vooral minerale olie een belangrijke rol te spelen. Gebleken is dat bij gecombineerd voorkomen van CKW en BTEX/minerale olie er afbraakproducten van beide verontreinigingsgroepen in de bodem voorkomen. In fase 2 is gedurende een half jaar onderzocht of deze spontane 'van nature' optredende afbraak van beide verontreinigingsgroepen kan worden geïmplementeerd door menging van verontreinigingen.

Directe koppeling tussen enerzijds de afbraak van CKW en anderzijds de afbraak van BTEX en olie is in dit project niet bewezen, waarbij wordt aangenomen dat er een indirecte koppeling optreedt. Waarschijnlijk spelen H₂ en afbraakproducten van BTEX en olie (zoals vetzuren) een belangrijke rol als intermediair bij de gecombineerde afbraak. In figuur II wordt het meest waarschijnlijke afbraakproces bij combi-remediatie weergegeven.

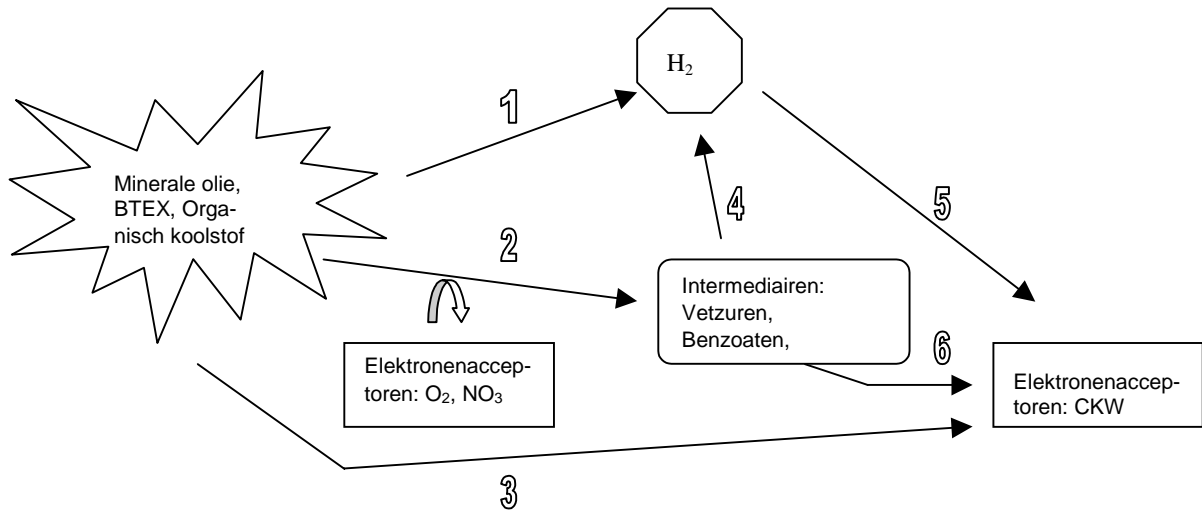


Fig. II. Meest waarschijnlijke afbraakproces bij combi-remediatie.

Voor de verschillende processen, zoals weergegeven in figuur II, zijn in dit project de bewijzen en aanwijzingen gevonden, die hierna worden toegelicht:

- *Proces 1 en 4.* In het onderzoek is gebleken dat toenemende concentratie minerale olie, BTEX en DOC-gehalten correleren met toenemende H₂-concentratie.
- *Processen 2 en 4.* Waarschijnlijk is initiële afbraak van minerale olie en BTEX door reductie van zuurstof en nitraat een cruciale eerste stap in het proces van combi-remediatie. Deze afbraakstap is in het veld aannemelijk gemaakt doordat daar waar intermediären aanwezig zijn alle nitraat en zuurstof is verbruikt en er een hoge waterstofspanning heerst.
- *Processen 3, 5 en 6.* In het laboratorium is stimulatie van afbraak van CKW door BTEX/oliehoudend water aangetoond. Welke stoffen uiteindelijk voor de dechlorering zorgen is voorsnog onbekend. In ieder geval is bekend dat H₂ en vetzuren substraat voor CKW-dechlorerende bacteriën zijn.

Implementatieproces combi-remediatie in de praktijk

Het implementatieproces combi-remediatie is uitgevoerd in de periode van januari tot en met december 1999. In de periode tot mei 1999 is het fysieke systeem geïnstalleerd als onderdeel van de integrale sanering op het gehele NS-Revisieterrein. De proefsanering is in juni 1999 opgestart en heeft een half jaar gedraaid. Het project is uitgevoerd in een cyclisch proces tussen de onderdelen installatie/bijsturen saneringssysteem, modellering en monitoring (zie fig. III).

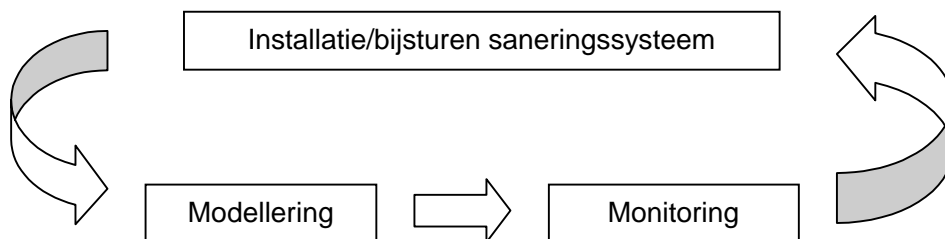


Fig. III. Cyclisch proces tussen de onderdelen installatie/bijsturen saneringssysteem, modellering en monitoring.

Installatie/bijsturen van het fysieke systeem

Het fysieke systeem bestaat uit onttrekkingsputten, een influentbuffer met filtratie en infiltratieputten. In figuur A2 (zie bijlage A) is het systeem schematisch weergegeven. Het grondwater wordt onttrokken ($2 \text{ m}^3/\text{u}$) uit de verontreinigingskern met BTEX en minerale olie. Vervolgens is het water gefiltreerd via een automatisch spoelbaar filter ($25 \mu\text{m}$) en een zakkenfilter, waarna het water is geïnfiltreerd over 25 filters (tot 10 m-mv). Dit systeem bleek onderhoudsgevoelig aangezien het automatisch spoelbaar filter door haar kleine filterdiameter regelmatig verstopte. Gedurende de uitvoering van de proef is daarom een zandfilter voor het automatisch spoelbaar filter geplaatst en de filtergrootte vergroot naar $75 \mu\text{m}$. Na deze aanpassing functioneerde het systeem goed, met een normale onderhoudsperiode van twee weken, hetgeen ook voor het saneringssysteem op het overige terreindeel wordt gebruikt. Verstopping van infiltratieputten is gedurende de uitvoering van de proef niet opgetreden.

Modellering

Voorafgaand aan de infiltratie is een hypothese opgesteld van het verloop van het saneringsproces met behulp van een grondwatermodel. Hierin is het conceptuele model van de wijze waarop de verschillende (sanerings)processen optreden en elkaar beïnvloeden geschematiseerd. De hoofdelementen van dit model zijn:

- grondwaterstroming;
- gedrag van de verontreinigingen in de bodem;
- afbraak (en vorming) van de verontreinigingen in de bodem.

Met het model is het stromingspatroon van het grondwater berekend en zijn voorspellingen gedaan ten aanzien van de (ontwikkeling van) de grondwaterkwaliteit. Door in een cyclisch proces informatie uit laboratorium-, tracer- en mesocosmresultaten in te passen in het model is het inzicht vergroot in de maatgevende processen (nalevering, doorbraakeffect, afbraak, enz.). Door combinatie van monitoring en modelleren is de stuurbaarheid van de maatgevende (sanerings)processen verbeterd. Illustratief hiervoor is dat op basis van de modellering is gesignaleerd dat één van de infiltratieputten abusievelijk was uitgeschakeld. Na deze constatering is deze put weer aangeschakeld.

Monitoring

Op de locatie zijn de verontreinigingen, afbraakproducten en de redoxomstandigheden zeer heterogeen verdeeld. Het centrale deel van het onderzoeksgebied (verontreinigingskernen) is meer gereduceerd (methanogeen tot sulfaatreducerend) dan aan de randen en daarmee gunstiger voor reductieve dechlorering. Aan de randen van het onderzoeksgebied zijn de condities (nitraatreducerend) gunstiger voor de afbraak van olie en BTEX. In de trendanalyse is ten gevolge van de infiltratie een duidelijke verbetering opgetreden in de condities voor anaërobe dechlorering. Het effect van de infiltratie komt naar voren in een stijging van olie- en BTEX-concentraties en een daling van PER en TRI, ten opzichte van CIS, VC, etheen en ethaan. Dit beeld is verklaarbaar omdat onder anaërobe omstandigheden met name de dechlorering van PER en TRI goed verloopt. Anaërobe afbraak van olie, BTEX, CIS en VC verloopt een orde van grootte van 10 - 1000 langzamer, waardoor tijdelijke ophoping optreedt van deze producten.

Binnen het project is een meetinstrument ontwikkeld binnen een bestaand concept: de mesocosm. Hiervoor worden grondmonsters gestoken, gehomogeniseerd en in bemonsterbare eenheden teruggebracht in de bodem, zodat overal dezelfde aanvangsconcentraties aanwezig zijn. Daarmee is het mogelijk om in de loop der tijd gelijktijdig een grond- en grondwatermonster te nemen, teneinde het saneringsverloop in de tijd te volgen. Met de mesocosm kunnen in de tijd

de verdelingscoëfficiënten van verontreinigingen worden bepaald, waarmee een eventueel naliveringseffect uit de grond kan worden voorspeld.

Beoordeling van het saneringsconcept

In het algemeen vindt combi-remediatie in de volgende punten zijn meerwaarde ten opzichte van de gangbare saneringsconcepten:

- Het saneringsproces vindt in principe onder de grond plaats, in plaats van behandeling in een bovengrondse zuivering, zodat de overlast voor omwonenden beperkter is dan bij een traditioneel saneringsconcept, aangezien geen of in ieder geval een kleinere bovengrondse zuivering noodzakelijk is.
- Voor het saneringsconcept is er in principe geen of nauwelijks waterverbruik (netto nauwelijks onttrekking en lozing op riool) en beperkt energieverbruik (alleen voor onttrekkingsputten, uitgaande dat geen bovengrondse GWZI nodig is).

Om een inschatting te kunnen maken of een locatie zich leent voor de toepassing van combi-remediatie zijn randvoorwaarden opgesteld, die hierna worden weergegeven:

- *In principe alleen toepasbaar voor grondwater.* Combi-remediatie is een vorm van natte bio-restauratie. Sanering van grondverontreiniging is waarschijnlijk niet rendabel of is niet uitvoerbaar uit civieltechnisch oogpunt.
- *Definitie van het saneringsgebied.* Bij toepassing als extensief concept moet met bevoegd gezag en belanghebbenden een gebied worden overeengekomen dat mag worden gebruikt als 'reactorvat'. Dit reactorvat moet zodanig groot zijn dat binnen de systeemgrenzen de verontreiniging door biologische afbraak kan worden gesaneerd.
- *Beïnvloeding van het redoxmilieu door de olie/BTEX-verontreiniging.* De bodem moet zodanig met minerale olie/BTEX verontreinigd zijn dat deze verontreiniging het redoxmilieu kan verlagen, zodat anaërobe dechlorering kan optreden. De afbraakproducten (intermediairen) van minerale olie en BTEX worden met name gevormd bij de overgang van een aëroob naar een gereduceerd milieu.
- *Directe nabijheid van de CKW- en olie/BTEX-verontreiniging.* De verontreinigingsvlekken moeten in elkaars directe nabijheid liggen en het liefst elkaar gedeeltelijk overlappen. Naarmate de verontreinigingskernen verder van elkaar verwijderd liggen, wordt het saneringsconcept minder interessant.
- *Freatisch pakket.* Het saneringsconcept is met name geschikt voor freatische pakketten (deklagen). In een freatisch pakket is de stroomsnelheid van het water vaak laag, zodat de omvang van het reactorvat beperkt kan blijven. Daarnaast bevindt een verontreinigingskern met minerale olie/BTEX zich door haar dichtheid altijd boven in het pakket.
- *Anaërobe en aërobe zone.* Naast een anaërobe zone - ontstaan door de olie/BTEX-verontreiniging en noodzakelijk voor anaërobe dechlorering - is stroomafwaarts van deze zone een aërobe zone gewenst voor (versnelde) afbraak van benzeen, minerale olie en de afbraakproducten van CKW.
- *Modellering als sturingsinstrument.* Modellering is tijdens dit project een zinvol en bruikbaar instrument gebleken voor de toetsing van monitoringsresultaten aan vooraf vastgestelde mijlpalen. Daarnaast heeft modellering zijn waarde aangetoond als sturingsinstrument voor het bijstellen van het fysieke systeem.

Voor toepassing kan onderscheid worden gemaakt in een intensief en extensief concept. In een intensief concept wordt de verontreiniging binnen korte tijd (5 tot 10 jaar) grotendeels gesaneerd, waarna eventueel nog een extensieve periode volgt. In een extensief concept wordt ruim tijd (orde van grootte van 30 jaar) gereserveerd om via biologische afbraak de bodem te saneren.

Voor toepassing als intensief concept is combi-remediatie waarschijnlijk niet geschikt, omdat de biologische reinigingsprocessen dan onvoldoende tijd krijgen. Het concept wordt waarschijnlijk rendabel vanaf een sanerings- of beheersperiode van vijf jaar en langer. De kosten voor aanpak in een intensief of extensief concept liggen in dezelfde orde van grootte (in het geval van het NS-Revisieterrein beide 1,7 miljoen). Het bereikte saneringsresultaat is naar verwachting gelijk, alleen de saneringsduur verschilt.

Combi-remediatie vormt in een extensief concept een elegante benadering, aangezien optimaal gebruik wordt gemaakt van het combineren van verontreinigingen, zonder dat hiervoor additioneel substraat moet worden toegevoegd.

SUMMARY

Combi-remediation phase 2, Implementation phase

In this report the implementation phase of the project combi-remediation is evaluated. The project was executed at the NS-Revisonterrain in the city of Tilburg. The object was to research whether the degradation of one group of contaminants - volatile aromatic hydrocarbons (BTEX) and mineral oil - has a positive influence on another group of contaminants: chloroethylenes (VOCl).

Foundation concept combi-remediation

In the original concept of combi-remediation the BTEX-contamination was directly used as substrate for the dechlorination of the VOCl. In figure I the role of BTEX as supplier of H₂ in complete dechlorination of VOCl is schematized.

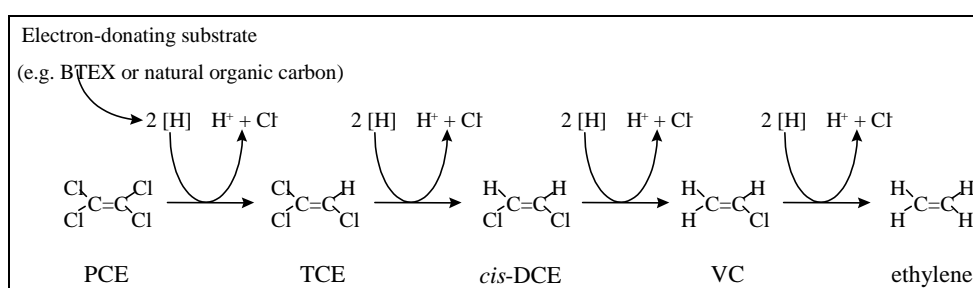


Fig. I. *Original concept*: complete dechlorination of PCE to ethylene, at which electron-donating substrate, for example BTEX or natural organic carbon, stimulates the reaction.

In 1998 phase 1 of the project was executed. In this phase desk and model research, laboratory research and field research was conducted. In phase 1 besides BTEX mainly mineral oil seemed to play an important role. It has turned out that when VOCl and BTEX/mineral oil occur together degradation products of both contamination groups appear in the soil. In phase 2 during 6 months it was researched whether this spontaneous 'natural' occurring degradation could be implemented by mixing the contaminants.

A direct link between VOCl degradation on one hand and BTEX/oil degradation on the other hand was not proven in this project. It is assumed that an indirect link exists. Probably H₂ and degradation products of BTEX and oil (like fatty acids) play an important role as intermediary of the combined degradation. In figure II the most probable degradation process of combi-remediation is shown.

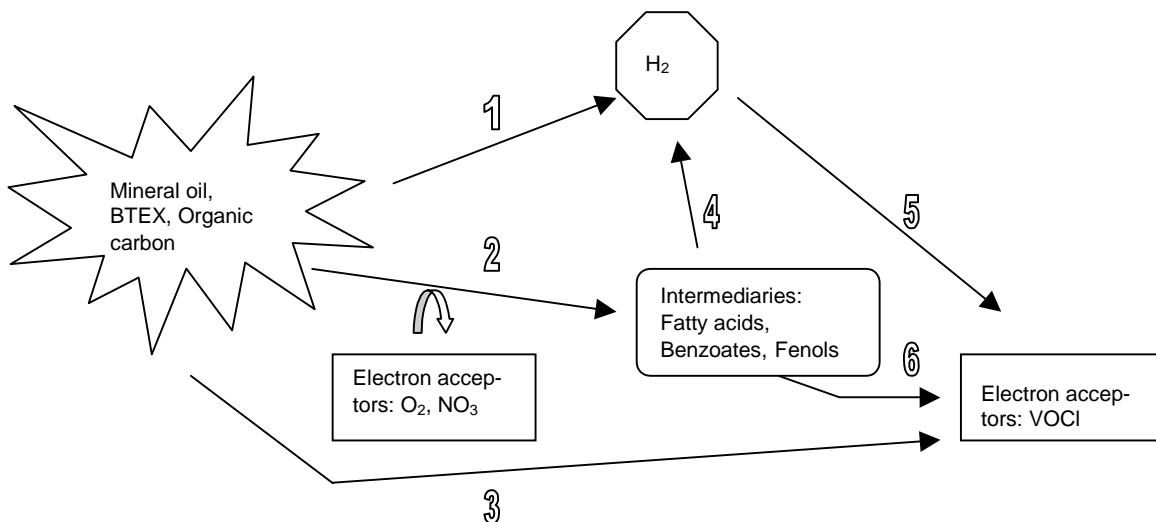


Fig. II. Most probable degradation process of combi-remediation.

For the different processes as shown in figure II, proof and indications are found in this project, which is illustrated below:

- *Process 1 en 4.* The research has shown that increasing concentrations of mineral oil, BTEX and DOC correlate with increasing H₂ concentrations.
- *Processes 2 en 4.* Probably initial degradation of mineral oil and BTEX by reduction of oxygen and nitrate is a crucial first step in the process of combi-remediation. This degradation step has been made plausible in the field because where intermediaries are present all nitrate and oxygen has been used and the hydrogen pressure is high.
- *Processes 3, 5 en 6.* In the laboratory stimulation of VOCl degradation by BTEX/oil containing water is proven. Which substances are ultimately responsible for the dechlorination is as yet unknown. In any case it is known that H₂ and fatty acids are substrate for VOCl dechlorinating bacteria.

Implementation process combi-remediation in practice

The implementation process of combi-remediation is executed in the period of January to December 1999. In the period until May 1999 the physical system was installed as a part of the integral remediation of the total NS-Revisionterrein. The trial remediation was started in June 1999 and ran for 6 months. The project was executed in a cyclic process between the installation/adaptation of the components, modelling and monitoring (see fig. III).

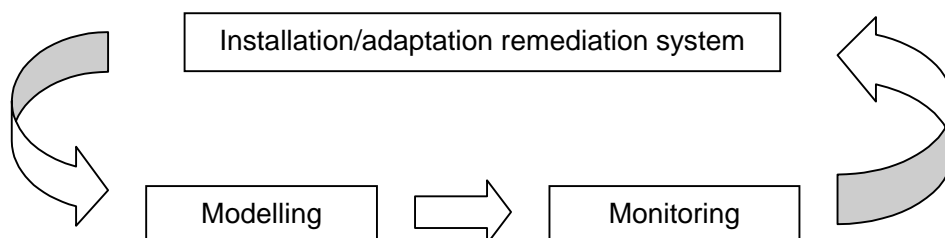


Fig. III. Cyclic process between the installation/adaptation of the components, modelling and monitoring.

Installation/adaptation of the physical system

The physical system consists of extraction wells, an influent buffer with filtration and infiltration wells. In figure A2 (see appendix A) the system is shown schematically. The groundwater is extracted ($2 \text{ m}^3/\text{h}$) from the BTEX and mineral oil contamination core. Subsequently the water is infiltrated through an automatically flushable filter ($25 \text{ }\mu\text{m}$) and a cotton filter, after which the water is infiltrated by 25 filters (to 10 m-mv). This system was shown to be very sensitive to maintenance due to frequent blockage of the automatically flushable filter which was due to the small filter diameter. Therefore during the execution of the test a sand filter was placed in front of the automatically flushable filter and the filter size was enlarged to $75 \text{ }\mu\text{m}$. After this adaptation the system functioned well with a normal maintenance period of two weeks, which is also applied to the remediation system on the rest of the terrain. Blockage of the infiltration wells has not occurred during the execution of the test.

Modelling

Preceding the infiltration a hypothesis was formulated with a groundwater model of the course of the remediation process. Herein the conceptual model of the way in which the different (remediation) processes take place and influence each other is schematised. The main elements of this model are:

- groundwater flow;
- behaviour of the contaminants in the soil;
- degradation (and formation) of contaminants in the soil.

With the model the flow pattern of the groundwater is calculated and (the development of) the quality of the groundwater is predicted. By cyclically feeding information from laboratory, tracer, and mesocosm results in the model the insight in the normative processes (backlog, breakthrough effect, degradation, etc.) was enlarged. By combining monitoring and modelling the controllability of the normative (remediation) processes is improved. This is illustrated by the fact that based on the modelling it was discovered that one of the infiltration wells was inadvertently turned off. After this discovery the well was turned on again.

Monitoring

On the location the contaminants, the degradation products and the redox conditions are heterogeneously divided. The central part of the research area (contamination plumes) is more reduced (methanogenic to sulphate reducing conditions) than the edges and therefore is more favourable to reductive dechlorination. At the edges of the research area the conditions (nitrate reducing) are more favourable for oil and BTEX degradation. In the trend analysis due to infiltration a clear improvement has occurred in the conditions for anaerobic dechlorination. The effect of the infiltration emerges in a rise in the concentrations of oil and BTEX and a fall in the concentrations of PCE and TCE compared to DCE, VC, ethylene and ethane. This can be explained by the fact that dechlorination of specifically PCE and TCE passes off well under anaerobic conditions. Anaerobic degradation of oil, BTEX, DCE and VC pass off an order of magnitude of $10 - 000$ slower, which causes a temporary accumulation of these products.

Within the project a measurement instrument was developed within an existing concept: the mesocosm. For this soil samples were taken, homogenized and in sampleable units put back in the soil. This ensures that everywhere the same starting concentrations are present. This makes it possible to simultaneously take soil and groundwater samples over time so that the progress of the remediation can be followed in time. With mesocosms in time partitioning coefficients can be obtained with which a possible backlog effect from the soil can be predicted.

Evaluation of the remediation concept

Generally combi-remediation finds its surplus value compared to commonly used remediation concepts in the following points:

- The remediation process essentially takes place in the soil instead of treatment in an above-ground purification. This causes less hindrance to the people living in the neighbourhood than with a traditional remediation concept as in this case no or at least a smaller aboveground purification is necessary.
- The remediation concept requires essentially no or hardly any water (net hardly any extraction or discharge on the sewer system) and a limited amount of energy (only for extraction well, assuming there is no aboveground groundwater purification necessary).

To make an estimation whether a location allows the application of combi-remediation pre-conditions are formulated which are represented below:

- *In principal only applicable for groundwater.* Combi-remediation is a type of wet bioremediation. Remediation of a soil contamination is probably not profitable or not civil-technically feasible.
- *Definition remediation area.* When applied as an extensive concept an area must be agreed on by the authorities and the interested parties that may be used as a 'reactor'. This reactor should be large enough for the contamination to be biologically degraded within the system boundaries.
- *Influencing redox conditions by oil/BTEX contamination.* The soil should be so contaminated with mineral oil/BTEX that this contamination can lower the redox conditions so that anaerobic dechlorination can take place. The degradation product (intermediaries) of mineral oil and BTEX are mainly formed at the transition of aerobic to reduced conditions.
- *Direct closeness of VOCl and oil/BTEX contamination.* The contamination plumes should be in each others proximity or preferably partly overlap. As the contamination plumes are more remote from each other the remediation concept becomes less interesting.
- *Phreatic aquifer.* The remediation concept is mainly suitable for phreatic aquifers. In a phreatic aquifer the rate of flow of the groundwater is usually low so that the size of the reactor can be limited. Also, because of its density a contamination core of mineral oil/BTEX will be situated at the top of the aquifer.
- *Anaerobic and aerobic zone.* Besides an anaerobic zone - arisen from the oil/BTEX contamination and necessary for the anaerobic dechlorination - downstream of this zone an aerobic zone is necessary for the (accelerated) degradation of benzene, mineral oil and the degradation products of the VOCl.
- *Modelling as steering instrument.* During this project modelling has been proven to be a meaningful and useful instrument for testing the monitoring results against previously determined milestones. Next to this modelling has proven its value as a steering instrument for adaptation of the physical system.

For the application a division can be made into an intensive and extensive concept. In an intensive concept the contamination is largely remediated in a short period of time (5 to 10 years) after which follows an extensive period. In an extensive concept ample time (order of magnitude of 30 years) is reserved for remediation through biological degradation. Combi-remediation is probably not suited to be used for an intensive concept because the biological remediation processes do not get enough time. The concept probably starts getting profitable when used for a remediation or managing period of at least 5 years. The costs of an intensive or extensive approach are in the same order of magnitude (in the case of the NS-Revisionterrein both 1.7 million) and the achieved remediation result is expected to be the same, only the remediation time differs.

Combi-remediation in an extensive concept forms an elegant approach as combining contaminants is optimally used without the need for additional substrate.

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

Achtergrond van 'Combi-remediatie'

In deze rapportage wordt de implementatiefase van het project 'Combi-remediatie' geëvalueerd. De implementatiefase is in drie termijnen uitgevoerd. De eerste twee fasen zijn apart gerapporteerd [IWACO et al., 1999a en b]. Het project is uitgevoerd op het NS-Revisieterrein in Tilburg. Zij had tot doel te onderzoeken of de afbraak van de ene groep van verontreiniging - vluchtige aromatische koolwaterstoffen (BTEX) en minerale olie - een positieve invloed heeft op afbraak van de andere groep van verontreiniging: chloorkoolwaterstoffen (CKW).

Het project 'Combi-remediatie' maakt deel uit van de integrale sanering van het gehele NS-Revisieterrein en speelt zich af op een oppervlakte van circa 150 x 150 m (2,2 ha). De totale oppervlakte van de het NS-Revisieterrein bedraagt circa 12 ha en de totale omvang van de bodemverontreiniging bedraagt globaal 20 ha. Voor de integrale aanpak is een raamsaneringsplan (IWACO-projectnummer 336.0340, d.d. 5 november 1997) opgesteld. De provincie Noord-Brabant heeft op basis van het gefaseerde saneringsplan een beschikking genomen. Vastgelegd is dat de installatie en opstart van het saneringssysteem in de periode van 1998 - 1999 moet zijn afgerond en de integrale in situ (grondwater)sanering eind 1999 in uitvoering gaat.

Leeswijzer

Dit rapport is het derde en eindrapport in een serie van drie. Gedurende de uitvoering van de sanering is onderhavig rapport geactualiseerd met aanvullende onderzoeksresultaten. De implementatiefase is een vervolg op de onderzoeksfase (fase 1) [CUR/NOBIS, 1999]. De resultaten van fase 1 worden in dit hoofdstuk kort samengevat. In hoofdstuk 2 wordt het fysieke saneringssysteem beschreven en een knelpuntenanalyse weergegeven van infiltratie van - verontreinigd - water. De hypothese van het saneringsconcept door middel van modellering wordt in hoofdstuk 3 weergegeven. In hoofdstuk 4 worden de monitoringsresultaten beschreven. In hoofdstuk 5 wordt het saneringsconcept beoordeeld, waarbij aandacht wordt besteed aan randvoorwaarden en toepassingsgebieden. Tenslotte worden in hoofdstuk 6 conclusies en aanbevelingen weergegeven.

Resultaten van fase 1

In het *oorspronkelijk concept* van combi-remediatie diende de BTEX-verontreiniging als substraat voor de dechlorering van CKW. In figuur 1 wordt de rol van BTEX als leverancier van H₂ bij volledige dechlorering van CKW geschematiseerd.

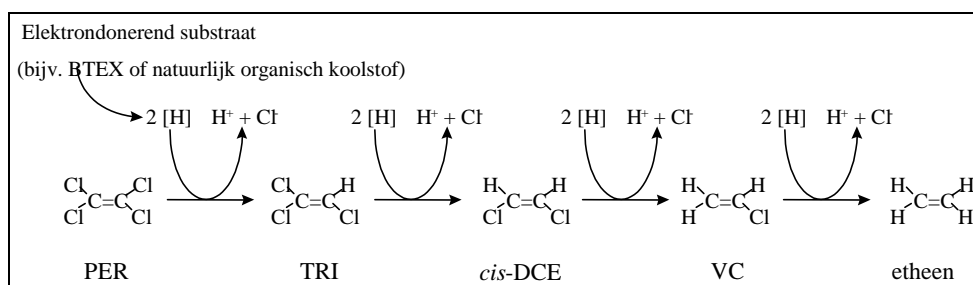


Fig. 1. *Oorspronkelijk concept*. Volledige dechlorering van PER naar etheen, waarbij elektron-donerend substraat, bijvoorbeeld BTEX of natuurlijk organische koolstof, de omzetting kan stimuleren.

In 1998 is fase 1 van het project uitgevoerd. In deze fase heeft bureau- en modelonderzoek, laboratoriumonderzoek en veldonderzoek plaatsgevonden. In fase 1 leek naast BTEX vooral minerale olie een belangrijke rol te spelen. In het laboratorium is stimulatie van afbraak van CKW door BTEX/oliehoudend water aangetoond. In het veld is gebleken dat bij gecombineerd voorkomen van CKW en BTEX/minerale olie er afbraakproducten van beide verontreinigings-groepen in de bodem voorkomen. De directe koppeling tussen de afbraak van CKW en BTEX is in fase 1 niet aangetoond. Wel is aangetoond dat op die plaatsen waar CKW en BTEX/minerale olie gecombineerd voorkomen afbraakproducten van beide stoffengroepen ophopen.

Bodemopbouw en geohydrologie

De regionale bodemopbouw is geschematiseerd in tabel 1 en gebaseerd op de Grondwaterkaart van Nederland (DGV/TNO). Het maaiveld bevindt zich op circa 14,5 m+NAP.

Tabel 1. Regionale bodemopbouw.

globale diepte (m-mv)	geohydrologische schematisatie	lithologie	samenstelling
0 - 5 à 10	deklaag	Nueneppakket	zandige leem, zand en leemlagen met plaatselijk veenafzettingen
5 à 10 - 53	eerste watervoerende pakket	Formaties van Veghel en Sterksel	matig grove grindhoudende zanden
53 - 141	eerste scheidende laag	Formaties van Kedichem en Tegelen	fijne slibhoudende zanden en kleilagen

De grondwaterstand bevindt zich op circa 3,5 - 4,0 m-mv. De natuurlijke regionale grondwaterstroming is noord tot noordoostelijk gericht. Onder invloed van de grondwaterbeheersing op het GEB-terrein heerst lokaal een noordwestelijke stroming. In figuur A1 (zie bijlage A) is de regionale ligging aangegeven.

Verontreinigingssituatie van grondwater

De verontreiniging is zeer heterogeen verdeeld met CKW, BTEX en minerale olie. Het lokale (freatische) grondwater tot circa 6 m-mv is ter plaatse van het ketelhuis en de Revisiehal (gebouw 66, 67 en 70) sterk verontreinigd met CKW en minerale olie in gehalten ver boven de I-waarde.

Onder het voormalige gebouw 74 (bij de voormalige 'Open Loods') is in het verleden een olie-drijfslaag aangetroffen waaronder zich in het ondiepe grondwater een kern van BTEX/minerale olie-afbraakproducten bevindt. Een gedeeltelijke grondsanering van de drijfslaag heeft inmiddels plaatsgevonden (begin 1999). Onder gebouw 70 is een restant van de drijfslaag achtergebleven, evenals de voor de drijfslaagsanering geplaatste damwand. In figuur A2 (zie bijlage A) is het gebied van de drijfslaagsanering en damwand weergegeven.

Naast de gedeeltelijk gesaneerde drijfslaag bevinden zich onder de gebouwen 67 en 70 plaatselijk nog meer verontreinigingskernen met BTEX en minerale olie. De belangrijkste tweede verontreinigingskern bevindt zich aan de rand van de verontreinigingskern met CKW, ter plaatse van mesocosm 1002. In het middeldiepe pakket 6-15 m-mv is het grondwater sterk verontreinigd met CKW in gehalten boven de I-waarde. Deze verontreiniging is afkomstig van de Revisiehal (gebouw 67 en 70) en stroomt via het middeldiepe pakket richting het GEB-terrein. Ter plaatse

van het GEB-terrein (voormalig gasfabrieksterrein) wordt grondwater onttrokken in het kader van beheersing van de bodemverontreiniging op het GEB-terrein. Deze onttrekking houdt een noordwestelijke grondwaterstroming in stand.

HOOFDSTUK 2

FYSIEK SANERINGSSYSTEEM

2.1 Beschrijving van het saneringssysteem 'Combi-remediatie'

Algemeen

Voorafgaand aan dit NOBIS-project is in verband met de aanleg van vloeistofdichte vloeren in de Revisiehal reeds een deel van het in situ systeem aangelegd. Dit systeem is gebruikt voor de uitvoering van het proefproject 'Combi-remediatie'. Begin 1999 is de rest van het in situ systeem voor de combi-remediatie aangelegd.

Principe

In figuur A2 en A3 (zie bijlage A) wordt het proces van combi-remediatie schematisch weergegeven. Het geheel kan worden omschreven als 'onttrekking en infiltratie'. Vanuit de BTEX-kern wordt water onttrokken, dat wordt geïnfiltreerd in de CKW-kern. Het gemengde water wordt vervolgens stroomafwaarts weer onttrokken. Als het concept van combi-remediatie werkt, wordt stroomafwaarts van de mengzone relatief schoon water onttrokken.

Fysiek systeem

Rondom het onttrekkings- en infiltratiesysteem zijn infiltratieputten aangelegd. Deze infiltratieputten zijn in figuur A2 (zie bijlage A) in blauw weergegeven. Uit vergunningsplichtige randvoorwaarden zijn deze infiltratieputten gedurende de uitvoering van het proefproject 'Combi-remediatie' niet gebruikt. Na afronding van het proefproject worden deze putten in het kader van de integrale sanering bijgeschakeld.

Ter plaatse van de verontreinigingskern met BTEX/minerale olie zijn 4 onttrekkingsfilters tot 10 m-mv geplaatst, met een filterstelling van 4 - 10 m-mv. Het water wordt onttrokken met onderwaterpompen om ontgassing in het leidingsysteem te voorkomen. Het onttrokken water ($2 \text{ m}^3/\text{u}$) wordt via 25 combi-filters geïnfiltreerd in de CKW-pluim. Het gebruik van combi-filters is gebonden aan de locatiespecifieke randvoorwaarde dat het saneringssysteem in principe ook bruikbaar moet zijn voor gecombineerde bodemlucht- en grondwateronttrekking. In andere gevallen wordt geadviseerd gebruik te maken van normale infiltratieputten met een goede bovenafdichting om het doorslaan van retourwater naar het maaiveld te voorkomen.

Na infiltratie wordt het geïnfiltreerde water stroomafwaarts afgevangen in twee onttrekkingsputten ten westen van het ketelhuis ($8 \text{ m}^3/\text{u}$). Hierna wordt het water via een zuiveringsinstallatie geloosd op het riool.

In het consortiumoverleg van 17 juni 1999 is besloten om aan de zuidzijde van het onttrekkingsstelsel een blanco zone in te stellen. In deze blanco zone wordt geen water geïnfiltreerd. De blanco zone dient als referentie voor de effecten in de zone waar wel wordt geïnfiltreerd. Verwacht wordt dat in de blanco zone gedurende de uitvoering van de infiltratie geen concentratieveranderingen optreden. De blanco zone is aangegeven in figuur A2 (zie bijlage A).

Sturing

In figuur A4 (zie bijlage A) is het sturingssysteem weergegeven. Het grondwater wordt in de BTEX-kern onttrokken door middel van onderwaterpompen en naar een bufferbassin gepompt.

Het water in het bufferbassin wordt op een constante overdruk gehouden van 0,5 bar. De overdruk is noodzakelijk om te voorkomen dat het water vanuit de leidingen in de infiltratieput valt. Dit veroorzaakt gasbellen waardoor de infiltratieputten sneller kunnen verstopen, aangezien de luchtbellen een deel van de poriën verstopen en daarmee de doorlatendheid verminderen. In figuur A5 (zie bijlage A) wordt de influentbuffer weergegeven.

Na het bufferbassin komt het water uit in een appendageput (of 'appendage unit'). Alle onttrekkings- en infiltratieputten zijn voorzien van afsluiters, debietmeters en monsterpunten. In figuur A6 (zie bijlage A) wordt het flowschema met leidingen, afsluiters en appendages weergegeven.

De leiding is gesplitst en via een driewegafsluiter aangesloten op de leidingen van de combifilters. Op het andere deel van de driewegafsluiter is een leiding aangesloten die naar een vacuümpomp (mogelijkheid onttrekking uit infiltratieputten) leidt. Zowel de leiding vanaf het bufferbassin als de leiding vanaf de vacuümpomp heeft een afsluiter. Na de driewegafsluiter is een debietmeter en een monsternamepunt aangebracht. Deze constructie maakt het mogelijk zowel water te onttrekken als water te infiltreren.

Om eventuele neerslagvorming zoveel mogelijk te filteren is in de verzamelleiding van de influentbuffer naar de infiltratieputten een automatisch spoelbaar filter met nageschakeld zakkenfilter bijgeplaatst. Met behulp van deze filters is neerslag uit de verzamelleiding gefilterd.

Het onttrokken water uit de BTEX-kern wordt via een appendagecontainer ('verdelingsunit') verdeeld over 24 infiltratieputten in de Revisiehal (hal 66, 67, 60 en 70) en zodoende geïnfiltreerd in de CKW-pluim. De snelheid bij infiltratie op de puntwand van de infiltratieputten is erg laag: 0,01 m/uur. Deze snelheid ligt vele malen lager dan de randvoorwaarde van < 1,0 m/uur.

Direct ten noorden van de Revisiehal, ter plaatse van peilbuis 902, is een combi-filter bijgeplaatst dat ook wordt gebruikt als infiltratieput. Deze infiltratieput is vrij bereikbaar - zij ligt niet onder een vloestofdichte vloer - en heeft gediend als controleput van het infiltratieproces met BTEX-houdend water. Deze controleput is gebruikt bij de opstart van het systeem (voorafgaand aan infiltratie in alle infiltratieputten) om het effect van het infiltratieproces te kwantificeren.

In de bodem was als 'voorzuivering' van aanstromend grondwater van de putten D01 en D02 (onttrekking stroomafwaarts van de mengzone) een aëroob scherm voorzien, bestaande uit 10 persluchtinjectielansen, hart op hart 5 meter (tot 10 m-mv). Gezien een knelpunt in de samenloop met de renovatie van het NS-Revisieterrein is dit aëroob scherm niet binnen dit project geplaatst. Het onttrokken grondwater uit de putten D01 en D02 (gezamenlijk 8 m³/u) wordt vervolgens na zuivering geloosd op het riool.

Samenvatting van het onttrekkings- en infiltratiedebiet

In tabel 2 zijn de onttrekkings- en infiltratiedebieten samengevat weergegeven.

Tabel 2. Onttrekkings- en infiltratiedebieten.

putomschrijving	aantal	filterdiepte (m-mv)	onttrekkingsdebiet (m ³ /u)	infiltratiedebiet (m ³ /u)	opmerkingen
<i>onttrekkingsputten BTEX-kern</i>	4	5 - 10			
totaal debiet			2	-	
debiet per put			0,5	-	
<i>infiltratieputten Revisiehal</i>	36	0,5 - 10			uiteindelijke infiltratiedebiet wordt bepaald door overdruk (0,5 bar)
infiltratiegebied:	25			1,44	
- totaal debiet			-	0,06	
- debiet per put			-		
blanco zone:	11				
- totaal debiet			-	-	
- debiet per put			-	-	
<i>onttrekkingsputten stroomafwaarts van mengzone</i>	2	5 - 10			
totaal debiet			8	-	
debiet per put			4	-	

2.2 Monitoringssysteem

In dit project is het bestaande monitoringssysteem uitgebreid met peilbuizen en mesocosms. Een deel van de in fase 1 geplaatste peilbuizen is in het kader van de reorganisatie van het NS-Revisiebedrijf Tilburg vervallen. De peilbuizen 902, 904 en mesocosm 1013 zijn behouden voor fase 2.

2.2.1 Grondwater

Het grondwatermonitoringssysteem is in fase 2 uitgebreid met de peilbuizen 1003 en 1005 tot en met 1012. Peilbuis 1001 kon in verband met een fundering op 0,8 m-mv niet worden geplaatst. De boringen 1002, 1004 en 1005 zijn afgewerkt met een mesocosm. In figuur A7 (zie bijlage A) zijn de locaties van de boringen en peilbuizen weergegeven.

De boringen in fase 2 zijn door IWACO op 15 maart 1999 geplaatst. De boringen zijn afgewerkt met een peilbuis met filterstelling 5 - 6 m-mv. De peilbuizen zijn gewaterpast ten opzichte van NAP. In termijn twee is een extra peilbuis 1014 bijgeplaatst op circa 4,5 meter afstand van de proefinfiltratieput aan de noordzijde van de Revisiehal en op circa 5 meter afstand van monitoringspeilbuis 902.

De bemonstering van het grondwater is uitgevoerd door Bioclear. De bemonstering is uitgevoerd met slangenpompen. Bemonstering op de vluchtige componenten BTEX, minerale olie vluchtig, PER, TRI, CIS, VC, etheen, ethaan en methaan is gebeurd met een doorstroomfles die minimaal driemaal is doorstroomd. De flessen zijn gekoeld getransporteerd en op de dag van monsternamen of maximaal 1 dag na de monsternamen opgewerkt. De analyse heeft een dag na de opwerking plaatsgevonden. Tijdens de grondwatermonsternamen zijn on-line analyses uitgevoerd op de redoxpotentiaal, temperatuur, geleidbaarheid, pH en het zuurstofgehalte van het grondwater. Hierbij is gebruik gemaakt van een door Bioclear ontwikkelde doorstroomcel. De bemonstering van de redoxparameters, die door IWACO zijn geanalyseerd, heeft tegelijkertijd plaatsgevonden. De bemonstering en analyse op waterstof, die is uitgevoerd door TNO, heeft op dezelfde dag plaatsgevonden als de monsternamen voor de verontreinigingen en afbraakproducten en de redoxparameters.

2.2.2 Mesocosms

Gelijktijdig met het plaatsen van de peilbuizen zijn in samenwerking tussen IWACO en Bioclear de mesocosms geplaatst. In figuur A7 (zie bijlage A) zijn de locaties van de mesocosms weergegeven. Een mesocosm bestaat uit een 2-inch filterbuis met daarin 6 bemonsterbare kokers grond. Bij de mesocosms is anaëroob grondmonsters verzameld, gehomogeniseerd en onder anaërobe omstandigheden teruggebracht in de bemonsterbare kokers. Deze kokers zijn vervolgens weer teruggebracht in de peilbuis. Periodiek zijn kokers uit de peilbuis gehaald en voor analyse naar het laboratorium gestuurd. Een nadere beschrijving van de mesocosms is weergegeven in hoofdstuk 4.

Met de mesocosms is de relatie tussen de concentraties BTEX en CKW in de grond en in het grondwater bepaald. Daarnaast is de grond uit de mesocosms gebruikt voor enkele bacteriebepalingen. Bij plaatsing van de peilbuizen en mesocosms zijn tevens anaërobe grondmonsters gestoken met de multisampler op een diepte van 5 - 6 m-mv ten behoeve van het NOBIS-project 'Microbiële karakterisatie' [Krooneman et al., 1999].

2.2.3 Uitvoering van de monitoring

In tabel 3 wordt het monitoringsschema weergegeven. In verband met de uitloop van de werkzaamheden in het kader van de drijfzandafsluiting is voor de opstart van de proefinfiltratie een tweede uitgebreide monitoringronde uitgevoerd. De infiltratie op de proefinfiltratieput en alle infiltratieputten is opgestart in respectievelijk week 24 en 27.

Tabel 3. Monitoringsschema van fase 2.

parameter	plaats	aantal peilbuizen op tijdstip t (maanden)									
		deelfase 2.1				deelfase 2.2			deelfase 2.3		
		9	10	29	25	32	36	41	44	47	49
week	t = 1	t = 2	t = 3	t = 4	t = 5	t = 6	t = 7	t = 8	t = 9	t = 10	
CKW, BTEX, minerale olie, redoxpotentiaal, O ₂ , temperatuur, sulfide, pH, geleidbaarheid	infiltratiepunt stroomafwaarts	10	10	7	7	10	5	10	5	5	5
		5	5	-	-	10	-	10	-	-	-
VC, CH ₄ , CH ₂ , alkylfenolen, benzoaten	infiltratiepunt stroomafwaarts	10	10	3	4	7	-	5	5	-	5
		2	3	-	-	3	-	5	-	-	-
redoxparameters (NO ₂ /NO ₃ , SO ₄ , S, Fe ² /Fe ³ , Mn)	infiltratiepunt stroomafwaarts	10	10	-	-	10	-	10	-	-	-
		5	-	-	-	5	-	10	-	-	-
waterstof	infiltratiepunt stroomafwaarts	-	5	-	-	-	-	5	-	-	-
		-	5	-	-	-	-	5	-	-	-
stijghoogte	totaal	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
debiet onttrekking/injectie		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
mesocosms: grond		6	6	-	-	6	-	6	-	-	-
mesocosms: grondwater (onderdeel van monitoring)		6	6	-	-	6	-	6	-	-	-
bacteriebepaling in grond (mesocosm)		3	-	-	-	3	-	-	-	-	-

x: aantal niet gespecificeerd

CKW, BTEX, afbraakproducten en redoxpotentiaal

De verandering in de concentraties van de verontreinigingen, haar afbraakproducten en de redoxpotentiaal is maandelijks gemeten volgens de in tabel 3 aangegeven frequentie. Deze metingen vormen de kern van de monitoring van het saneringsproces.

Monitoring van het injectie- en mengproces (stijghoogte, debietmetingen)

Het mengproces van CKW en BTEX/minerale olie is gevolgd door stijghoogte- en debietmetingen en een tracertest. Het monitoringsschema is regelmatig aangepast op basis van voortschrijdend inzicht. Daarnaast zijn onderhoudsgegevens (putverstopping, uitvallen pompen e.d.) aan het fysieke systeem bijgehouden en is het systeem indien nodig aangepast.

Tracertest

Om een beter inzicht te verkrijgen in de grondwaterstroming is een tracertest met bromide uitgevoerd. De tracer is ter plaatse van de verzamelleiding naar de combi-filters aan het infiltratiewater toegevoegd. Met de tracertest is de berekende grondwaterstroming geverifieerd. Ten tweede is bekeken of concentratieveranderingen worden veroorzaakt door het infiltratiewater, of dat verdringing is opgetreden van water tussen de infiltratieput en de monitoringspeilbuis.

H₂-metingen

Waterstofmetingen geven inzicht in de dynamiek van het afbraakproces. De waterstofspanning vormt een bruikbare indicator voor de in situ redox- en dechloreringsconditie. De waterstofmetingen zijn hiervoor gerelateerd aan de redoxgegevens en aan concentraties van chloorkoolwaterstoffen en afbraakproducten.

2.3 Mogelijke knelpunten bij de uitvoering

Eén van de knelpunten voor het slagen van het project is de mogelijkheid dat onttrekkings- en infiltratievoorzieningen verstopt raken. Daarom is een inventarisatie uitgevoerd naar te verwachten problemen rond dit aspect en voorgelegd aan een klankbordgroep van de NOBIS-Projectgroep 'Ontwerp en onderhoud van infiltratie- en onttrekkingsmiddelen' (NOBIS-project 96-3-06). Hier wordt ingegaan op de mogelijke verstoppingsrisico's die specifiek op deze locatie en onder de (bekende) heersende omstandigheden zouden kunnen optreden.

In het algemeen geldt dat tijdens de proefsanering alleen water onttrokken en geïnfiltreerd is uit de laag van 4 tot 10 meter beneden het maaiveld. De infiltratieputten bevinden zich onder een vloeistofdichte vloer en zijn niet te bereiken (alleen via bestaand leidingwerk).

Teneinde mogelijke verstoppingen in de infiltratieputten te voorkomen of op te lossen, is voorafgaand aan de infiltratie een maatregelenprogramma opgesteld. In tabel 4 zijn de oorzaken en de te nemen maatregelen weergegeven. Bij het opstellen van deze tabel is gebruik gemaakt van het NOBIS-consortium 'Onttrekking en infiltratie'.

Tabel 4. Oorzaken en maatregelen betreffende verstoppingen van infiltratieputten.

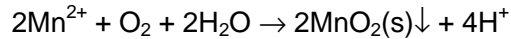
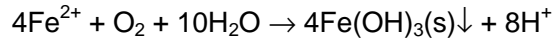
oorzaak	maatregelen	
	preventief	bij achteruitgang infiltratiedebiet
fijn zand	automatisch spoelbaar filter in influentleiding	regelmatig terugpompen
neerslag (metaalsulfiden en/of metaalcomplexen)	automatisch spoelbaar filter in influentleiding	regelmatig terugpompen schoonpompen met zuur of oxidatiemiddel (chloorbleekloog) eventuele toevoeging van nitraat
biomassa	automatisch spoelbaar filter in influentleiding	regelmatig terugpompen schoonpompen met zuur, oxidatiemiddel of waterstofperoxide
gasbellen	installatie lek dicht maken ontgassing in influentbuffer zorgen voor continue overdruk in	regelmatig terugpompen

	influentleiding	
--	-----------------	--

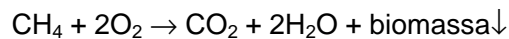
2.3.1 Neerslag als gevolg van redoxreacties

Potentieel gevaar

In dit geval komt het onttrokken grondwater dat ijzer en/of mangaan en/of methaan bevat in contact met zuurstof. Bij menging ontstaan neerslagen van respectievelijk ijzerhydroxiden en mangaanoxiden:



De menging van verschillende watertypen kan ook aanleiding geven tot een explosieve groei van micro-organismen. Zowel ijzer- als zwaveloxiderende bacteriën zijn in staat tot biologische ijzeroxidatie onder aërobe en denitrificerende omstandigheden bij een pH rond of onder 7. Anaëroob grondwater kan bij aanwezigheid van ijzer vaak ook gereduceerd mangaan bevatten (Mn^{2+}). Analooq aan de situatie met ijzer kan mangaan al bij lage concentraties chemisch en microbiologisch geoxideerd worden. Hierbij ontstaat onoplosbaar mangaanoxide (MnO_2). Verstoppingsproblemen kunnen optreden onder dezelfde omstandigheden als bij ijzer. Dat wil zeggen: bij het toetreden van zuurstof en al bij een lage concentratie mangaan en zuurstof. Een proces dat alleen microbiologisch verloopt, is de oxidatie van opgelost methaan door zuurstof. Bij deze oxidatie worden grote hoeveelheden slijm (met biomassa) gevormd:



Situatie op de locatie

De analyseresultaten van de eerste monitoringsronde zijn bijgevoegd in bijlage B. De locatie van de monitoringspeilbuizen is weergegeven in figuur A7 (zie bijlage A). Volgens de analyses zijn ijzer (II) en mangaan in meer dan voldoende mate aanwezig op de locatie om de reactie te laten verlopen. Als het bovengrondse gedeelte van het systeem niet luchtdicht is, of als er op een andere manier zuurstof in het water komt, zal er vanaf dat moment neerslag plaatsvinden. Aangezien het gebruikte systeem als anaëroob is ontworpen werd vooraf verwacht dat deze reacties waarschijnlijk niet, of slechts in geringe mate, zouden plaatsvinden rondom de infiltratie/onttrekkingsfilters.

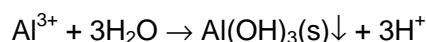
Praktijkresultaten

Gedurende de uitvoeringsfase heeft intensieve monitoring plaatsgevonden van de zuurstofconcentratie en redoxpotentiaal. Neerslagen van ijzerhydroxide zijn in het systeem niet waargenomen.

2.3.2 Neerslag van aluminiumhydroxide

Potentieel gevaar

Als het ondiepe grondwater (5 - 15 m-mv) een lage pH heeft met een hoge concentratie aluminium ($\text{Al}^{3+} > 0,3 \text{ mg/l}$) en als het diepe grondwater (15 - 45 m-mv) een hoge pH heeft ($\text{pH} > 6,5$), zal bij menging een neerslag van aluminiumhydroxide ontstaan:



Situatie op de locatie

De pH van het ondiepe grondwater varieert over alle peilbuizen tussen de 5,3 (mc 1002) en de 7,0 (pb 1006). Het aluminiumgehalte in het ondiepe grondwater varieert tussen 92 en 850 $\mu\text{g/l}$. Neerslag van aluminiumhydroxide bij een hoge concentratie aluminium in het ondiepe grondwater kan een verstoppingsrisico betekenen als de pH in het pakket van 4 tot 10 meter sterk

wisselt. Omdat alleen water uit het ondiepe pakket wordt onttrokken en geïnfiltrerd werd vooraf geen neerslagvorming verwacht.

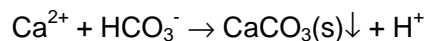
Praktijkresultaten

Gedurende de uitvoering van de proef is geen verstopping opgetreden ten gevolge van aluminiumhydroxiden.

2.3.3 *Neerslag van kalk*

Potentieel gevaar

Als het ondiepe grondwater kalkverzadigd is, en als er tegelijkertijd grote verschillen in de pH of de concentratie van vrij koolzuur (HCO_3^-) bestaan, moet met de vorming van kalkneerslag rekening worden gehouden:



Verder is hierbij van toepassing wat vermeld is bij de vorming van een aluminiumneerslag.

Situatie op de locatie

Op de locatie zijn in het ondiepe grondwater geen grote wisselingen in de pH aanwezig (zie bijlage B). De concentraties aan calcium en bicarbonaat zijn weergegeven in bijlage B. Op de locatie werd niet verwacht dat er een reëel risico op kalkneerslag aanwezig was, omdat geen extreem verschillende watertypen werden gemengd.

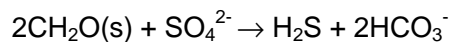
Praktijkresultaten

Bij de uitvoering van de proef is geen verstopping opgetreden van kalkneerslagen.

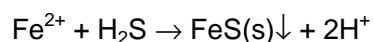
2.3.4 *Verstopping door accumulatie van biomassa en ijzersulfiden*

Potentieel gevaar

Door de activiteit van sulfaatreducerende bacteriën in de bodem ontstaat sulfidenhoudend grondwater. Een voorwaarde is het gelijktijdig voorkomen van biologisch afbreekbare organische stof en sulfaat in een anaëroob milieu. Dit is mogelijk bij de retournering van sulfaathoudend water in grondwater dat rijk is aan organisch materiaal of andersom. Sulfaatreductie treedt met name op in grondwater met een hoog AOC (assimilatief organisch koolstof) -gehalte, bijvoorbeeld op locaties met organische verontreinigingen, zoals minerale olie. Sulfaatreducerende bacteriën zetten bij aanwezigheid van organisch materiaal (CH_2O , koolwaterstof) sulfaat om in sulfide:



Als het grondwater ook ijzer bevat, zal met het gevormde H_2S een neerslag van ijzersulfide worden gevormd:



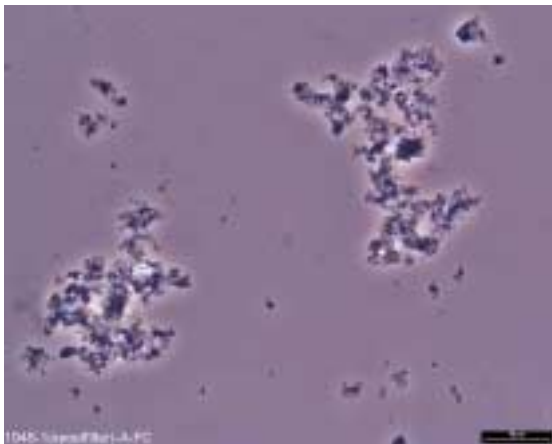
Ook bij onttrekking of retournering van anaëroob water met *lage concentraties sulfaat en ijzer* (of andere metaalionen als Al^{3+}) zal de continue depositie uiteindelijk tot verstopping in de bodem leiden. De combinatie van de gevormde biomassa van sulfaatreducerende bacteriën en ijzersulfiden vormt een zeer effectief verstoppingsmiddel.

Situatie op de locatie

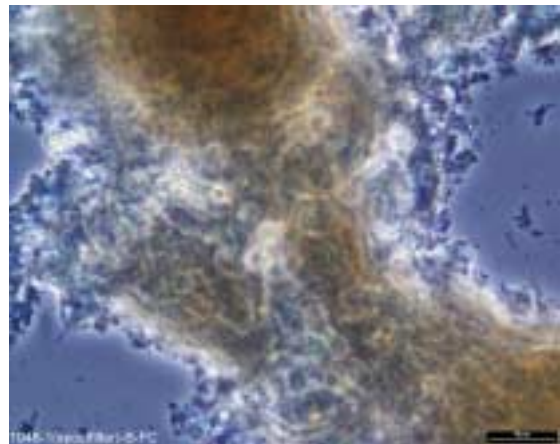
In verschillende peilbuizen is aanwezigheid van sulfaat en ijzer aangetoond (zie bijlage B). Tevens is aangetoond dat er rond bepaalde peilbuizen een sulfaatreducerend milieu heerst. Hierdoor werd verwacht dat er een reëel gevaar voor verstopping was ten gevolge van ijzersulfiden. Om deze reden zijn meerdere filters in het bovengrondse systeem ingebouwd om de waterstroom te filtreren.

Praktijkresultaten

Na circa een maand probleemloos infiltreren ging het automatisch spoelbaar filter (25 µm) vaststoppen met ijzersulfiden en het zakkenfilter met bacteriegroei. Van het verstoppingsmateriaal zijn door Bioclear foto's onder de microscoop gemaakt. De linkerfoto geeft de anorganische neerslag weer met ijzersulfiden, de rechterfoto met de organische neerslag.



Anorganische neerslag op spoelbaar filter.



Organische neerslag op zakkenfilter.

Het automatisch spoelbaar filter is herhaaldelijk schoongemaakt met chloorbleekloog, maar bleef vaststoppen. Om deze reden is voorafgaand aan het automatisch spoelbaar filter een zandfilter bijgeplaatst en is de filterdiameter van het automatisch spoelbaar filter vergroot naar 75 µm. Na deze aanpassing bleek het systeem binnen het reguliere tweewekelijkse onderhoudsprogramma - zoals ook wordt gehanteerd voor het saneringssysteem elders op het terrein - probleemloos te functioneren.

2.4 Opstart van de proefinfiltratie

2.4.1 Inregelen van het onttrekkings- en infiltratiesysteem

Het saneringssysteem is in de periode van 26 mei 1999 t/m 5 juli ingeregeld. Tijdens deze inregelperiode zijn de volgende werkzaamheden uitgevoerd:

1. Ontwikkelen van de onttrekkingsfilters.
2. Ontwikkelen van de infiltratieputten onder de Revisiehal.
3. Monitoren (redox, zuurstof en troebelheid) van het onttrokken water uit de BTEX-kern.
4. Infiltreren op de proefinfiltratieput ten noorden van de Revisiehal.
5. Inregelen van de infiltratieputten.

Ad 1. Ontwikkelen van de onttrekkingsfilters

Het ontwikkelen van de filters is uitgevoerd in de periode 26 mei t/m 7 juni 1999. Gestart is met lage onttrekkingsdebieten. Bij de opstart is onttrokken met een debiet van 2 m³/uur over 4 filters in de BTEX-kern (D06 t/m D08) en met 4 m³/uur over de onttrekkingsputten stroomafwaarts van de mengzone (D01 en D02). Tijdens het ontwikkelen is het onttrekkingsdebiet langzaam opge-

voerd naar maximaal 4,5 m³/uur per filter in de BTEX-kern tot 7 m³/uur per filter stroomafwaarts van de mengzone.

Ad 2. Ontwikkelen van de infiltratieputten onder de Revisiehal

Het ontwikkelen van de infiltratieputten onder de Revisiehal is uitgevoerd in de periode 31 mei t/m 14 juni 1999. De putten zijn in drie secties verdeeld. Op elke sectie is gedurende 3 dagen met een debiet van circa 4 m³/uur water onttrokken totdat dit water helder en gelijkmatig van samenstelling (EC) was. Tijdens het ontwikkelen van de infiltratieputten is het onttrokken water bemonsterd en op CKW geanalyseerd.

Ad 3. Monitoren (redox, zuurstof en troebelheid) van het onttrokken water uit de BTEX-kern

Gedurende de periode van het ontwikkelen van de onttrekkingsfilters in de BTEX-kern en de proefinfiltratie zijn het zuurstofgehalte en de redoxpotentiaal zeer intensief (continue metingen) gemonitord. In eerste instantie is het opgepompte water gemonitord bij binnenkomst in de appendagecontainer, na het passeren van de infiltratiebuffer en na het passeren van het automatisch spoelbaar filter. Daar de zuurstofgehalten en de redoxpotentiaal in het opgepompte water redelijk constant bleven, is op 14 juni de proefinfiltratie opgestart.

Ad 4. Infiltreren op de proefinfiltratieput ten noorden van de Revisiehal

De infiltratie op het proefinfiltratieput is gestart op 14 juni met een debiet van 2,5 m³/dag. Hierbij zijn zeer intensief (gedurende de eerste twee weken dagelijks) de stijghoogte in de bronbuis, het peilfilter naast de bronbuis en pb 902-1, 902-2 en 1014 gemeten. De redoxpotentiaal, zuurstof, pH en EC zijn zeer intensief gemeten in het proefinfiltratieput. Deze metingen zijn weergegeven in bijlage C.

Ad 5. Inregelen van de infiltratieputten

De infiltratie conform het saneringsconcept is opgestart op 5 juli 1999. Hierbij is een blanco zone ingesteld. De blanco zone is weergegeven in figuur A2 (zie bijlage A). Ten noorden van deze zone wordt met een debiet van circa 1,5 tot 2 m³ per uur geïnfiltrated onder een continue overdruk van 0,5 bar. Het infiltratiedebiet was niet constant. De verschillen in het infiltratiedebiet zijn veroorzaakt door de drukverschillen die ontstaan in het automatisch spoelbaar filter dat geplaatst is in de infiltratietoeverleiding.

2.4.2 Metingen tijdens de opstart van de proefinfiltratieput

Stijghoogten

In bijlage D1 zijn de stijghoogten op 21 juli 1999 weergegeven. Gebleken is dat de gemeten grondwaterstanden overeenkwamen met het isohypsenbeeld zoals berekend met het grondwaterstromingsmodel (zie hoofdstuk 3).

Verloop van de redoxpotentiaal

In bijlage B3 is het verloop van de redoxpotentiaal in de peilbuizen 902-1 en 1014 weergegeven die respectievelijk op circa 1,5 en 5 meter afstand van het infiltratiefilter zijn gelegen. Uit de figuur blijkt dat de redoxpotentiaal in de infiltratieput na de opstart van het infiltratiefilter binnen een dag daalt van +100 mV naar ongeveer -100 mV. In de periode van circa 40 dagen daarna schommelt de redoxpotentiaal rond de -100 mV. Deze redoxpotentiaal komt overeen met de redoxpotentiaal zoals aangetroffen in de BTEX-zone. De redoxpotentiaal in peilbuis 902-1 maakt dezelfde daling door als in de infiltratieput, met een vertraging van ongeveer 7 - 8 dagen. Deze doorbraaktijd komt overeen met de berekende doorbraaktijd (7 dagen).

Het grondwater in peilbuis 1014 ligt te ver van het proefinfiltratiefilter om te worden beïnvloed binnen de meetperiode (verwachte doorbraaktijd ongeveer 80 dagen). Uit de redoxmetingen blijkt dan ook dat de redoxpotentiaal blijft schommelen rond +100 mV.

Verloop van de zuurstof

De zuurstofconcentratie is op een paar uitbijters na vrij constant en bedraagt ongeveer 0,2 mg/l. Een duidelijk verschil in gemeten zuurstofgehalten tussen het infiltratiefilter CW-60-10, pb 902-1 en pb 1014 is niet aanwezig. De oorzaak van de uitbijters ligt mogelijk in de aanwezigheid van gasbellen in de meetapparatuur aangezien het continue metingen zijn. De laatst gemeten zuurstofgehalten liggen weer in de orde van grootte van 0,2 mg/l (rond de detectielimiet van de zuurstofelektrode)

Verloop van de pH

De pH daalt van ongeveer 6,2 naar 5,8 tot 5,9. Peilbuis 1014 is binnen de meetperiode niet beïnvloed door de infiltratie; de pH blijft hier in de orde van grootte van 6,2. Het lijkt alsof de pH in peilbuis 902-1 bij de opstart ook enige vertraging vertoont ten opzichte van het infiltratiefilter. Na ongeveer 15 dagen komt de pH in beide filters nagenoeg overeen.

Verloop van de EC

De geleidbaarheid van het water neemt toe in het infiltratiefilter en peilbuis 902-1. De geleidbaarheid van peilbuis 1014 wordt niet beïnvloed. Een toename van de geleidbaarheid is een gevolg van het feit dat het water meer ionen bevat en kan een aanwijzing zijn dat verhoogde chloridenconcentraties voorkomen.

Verloop van de temperatuur

De temperatuur in het infiltratiewater en peilbuis 902-1 lag bij aanvang duidelijk hoger dan in peilbuis 1014. Dit is waarschijnlijk het gevolg van opwarmen gedurende de verblijftijd van het infiltratiewater in de influentbuffer in combinatie met het warme weer bij de opstart van de proefinfiltratie.

2.4.3 Metingen tijdens het volledig systeem

De volledige infiltratie is opgestart op 5 juli 1999. Tijdens deze proef zijn regelmatig de debietmeterstanden genoteerd. Deze zijn opgenomen in bijlage C, evenals een logboek van de uitgevoerde werkzaamheden. Na circa een maand was waarneembaar dat het infiltratiedebiet van 1,6 m³/uur terugliep naar 1 m³/uur. Het drukverschil (voor en na het filter) was meer dan 0,5 bar. Dit was aanleiding om het filter handmatig schoon te maken. Nadat het filter was schoongemaakt is eerst de infiltratiebuffer 2 uur doorgespoeld en is er water onttrokken uit de infiltratiefilters. Daarna is put voor put overgeschakeld van onttrekken naar infiltreren. Deze werkwijze was noodzakelijk om het systeem 'zuurstofarm' te maken. Vervolgens bleek de druk na het spoelbaar filter wederom snel (binnen een week) af te nemen.

Naar aanleiding van deze snelle verstopping is besloten om meerdere filtervullingen op voorraad te houden, zodat deze gemakkelijk te wisselen waren en het infiltratieproces sneller kon worden hervat. Zoals eerder is aangegeven, is besloten om een zandfilter voorafgaand aan het spoelbaar filter te plaatsen voor de afvang van de 'grovere deeltjes'. In afwachting van plaatsing van dit zandfilter heeft er in die periode geen infiltratie plaatsgevonden. In het consortiumoverleg van 8 oktober is daarnaast besloten om de filtervullingen van 25 micron te vervangen door filtervullingen van 75 micron. Dit is uitgevoerd op 19 oktober. Daarna zijn de filtervullingen iedere twee weken gereinigd. Tot aan het einde van het project is geen afname in de infiltratiecapaciteit van de infiltratiefilters (combi-filters) gemeten. Sinds het wijzigen van de filtervullingen van 25 micron naar 75 micron is het systeem gemakkelijk in bedrijf te houden. Het schoonmaken van de filters is een onderdeel geworden van de gebruikelijke tweewekelijkse controle en het onderhoud. Tot 21 december 1999 is er ruim 5200 m³ minerale olie- en BTEX-houdend water geïnfiltreerd.

GRONDWATERMODELLERING

Dit hoofdstuk beschrijft de uitgevoerde werkzaamheden met betrekking tot de modellering in projectfase 2. De (werk)hypothese met betrekking tot de samenhang van de verschillende (maatgevende) processen is geschematiseerd in een model. Hierin komen dus de aspecten van grondwaterstroming, stofgedrag en afbraak van de verschillende verontreinigingen samen. Het toetsen en bijstellen van het model, en daarmee dus het bijstellen van de hypothese, is een cyclisch proces dat plaatsvindt door de resultaten van de modellering te vergelijken met monitoringresultaten (zie fig. 2).

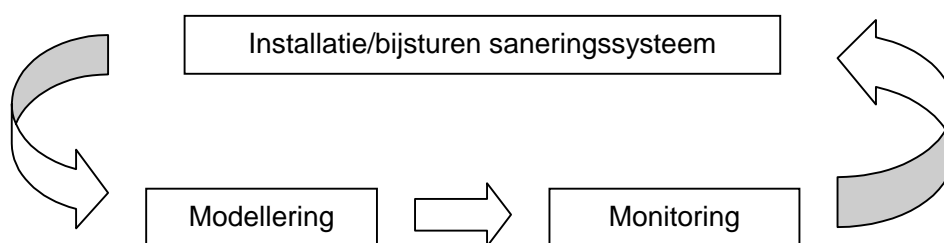


Fig. 2. Cyclisch proces tussen de onderdelen installatie/bijsturen saneringssysteem, modellering en monitoring.

Het hierdoor toenemende inzicht in de optredende processen wordt vervolgens gebruikt om het saneringsconcept zo nodig bij te sturen. De geactualiseerde hypothese wordt vervolgens met monitoring weer getoetst. Dit proces wordt in drie ronden uitgevoerd. Aan het einde van deze drie ronden vindt een evaluatie plaats of combi-remediatie als volwaardig saneringsconcept kan worden aangemerkt.

3.1 Opzet van het grondwatermodel

In fase 2 is gebruik gemaakt van het grondwaterstromingsmodel Modflow onder GMS [GMS, 1998]. Het in fase 1 gebruikte Visual Modflow is niet meer gebruikt aangezien ten tijde van het project de module RT3D niet onder Visual Modflow beschikbaar was.

Het grondwaterstromingsmodel uit fase 1 heeft een oppervlakte van 10 x 10 km. Voor de beschrijving van dit model wordt verwezen naar de rapportage 'Modellering' van fase 2, termijn 1 [IWACO, 1999]. Uit dit model is een windowmodel opgezet met een oppervlakte van 250 x 250 m. Voor de opzet van een windowmodel is gekozen aangezien in fase 2 het onderzoek plaatsvindt binnen een relatief klein gebied, waarin op korte afstand van elkaar metingen worden verricht. Om deze metingen tot hun recht te laten komen bij de modellering is een zeer dicht netwerk gewenst (zelfs 2 x 2 m!). Aanpassing van het model uit fase 1 hierop bleek te resulteren in een extreem groot model.

Het stoftransportmodel is opgezet met behulp van RT3D [GMS, 1998]. Met dit model is het mogelijk te rekenen met sequentiële (opeenvolgende) afbraak. Binnen de verontreinigingsgroep CKW vindt onder anaërobe omstandigheden afbraak plaats van tetrachlooretheen (PER) → trichlooretheen (TRI) → cisdichlooretheen (CIS) → vinylchloride (VC) → etheen. De afbraaksnelheden van de verschillende afbraakstappen verschillen, terwijl de stoffen ook een verschillende

mobilititeit hebben. RT3D rekent binnen één berekening de afbraak en verspreiding van de verschillende stoffen en de interactie tussen de verschillende stoffen uit.

In tabel 5 worden de stofgegevens van de CKW, BTEX en minerale olie samengevat weergegeven. Voor de afbraakcoëfficiënten wordt een minimale en een maximale waarde aangegeven, zoals deze zijn bepaald in het laboratorium (fase 1).

Tabel 5. Uitgangsgegevens van CKW, BTEX en minerale olie.

stof	afbraakcoëfficiënt, K_a (1/d)		verdelingscoëfficiënt, K_p (m^3/kg)	Rd (-)
	minimaal	maximaal		
CKW				
PER	0,0140	36,39	0,0029	15,4
TRI	0,3840	20,99	0,0008	4,8
CIS	0,0040	4,33	0,0009	5,7
VC	-	1,73	0,0004	2,9
BTEX en minerale olie				
benzeen	0,0040	0,065	0,0006	3,8
tolueen	0,0010	0,046	0,0013	7,3
ethylbenzeen	0,0060	0,079	0,0029	15,3
xylenen	0,0040	0,120	0,0026	13,8
minerale olie	0,0004	0,012	0,0096	49,0

De verontreinigingsvlekken met PER, TRI, CIS, VC, xylenen en minerale olie zijn separaat als initiële (start) concentraties binnen RT3D gedefinieerd. Hierbij is uitgegaan van meetgegevens van de grondwaterkwaliteit uit voorgaande onderzoeken, aangevuld met de grondwateranalyses uit de eerste monitoringsronde.

3.2 Cyclisch proces van de modellering

De modellering is in een cyclisch proces van modellering, monitoring en bijsturing van het fysieke systeem in drie termijnen uitgevoerd. De rode draad in dit hoofdstuk is de beschrijving van het proces, waarbij belangrijke resultaten worden geaccentueerd. Met het model is het stromingspatroon berekend en zijn voorspellingen gedaan ten aanzien van de (ontwikkeling) van de grondwaterkwaliteit. Door informatie uit laboratorium-, tracer- en mesocosmresultaten in te passen in het model is het inzicht vergroot in de maatgevende processen (nalevering, doorbraak-effect, afbraak, enz.) Met de combinatie van monitoring en modelleren is de sturing van de maatgevende (sanerings)processen zinnig en effectief geworden.

In termijn 1 van het project (januari t/m juni 1999) is een hypothese opgesteld van de stof- en bodemparameters (zoals o.a. initiële concentraties, afbraak- en verdelingscoëfficiënten en doorlatendheid van de bodem) en de daaruit volgende grondwaterstroming en concentratieverlopen in de verschillende monitoringspeilbuizen. Verwacht werd dat gedurende de uitvoering van de proefsanering een zekere ruis zou optreden in de gemeten gehalten door locatiespecifieke omstandigheden die de interpretatie van de resultaten konden beïnvloeden, zoals de natuurlijke fluctuatie in de grondwaterkwaliteit en de heterogene verontreinigingssituatie. Deze verwachting werd gebaseerd op in orde grootte variërende gehalten in de tijd en sterke concentratieverschillen op korte afstand.

In termijn 2 (juli t/m september 1999) is met name aandacht besteed aan peilbuis 902-1, op basis waarvan de biologische afbraak werd geïkt. Verder werd - na het stopzetten van de nabijgelegen infiltratieput - de stijging in gehalten in peilbuis 902-1 verklaard uit nalevering. Verder is op basis van de modellering de monitoringsstrategie bijgesteld door die filters te bemonsteren waarin - op basis van de modellering - de meest interessante trends konden worden verwacht.

In termijn 3 (oktober t/m december 1999) bleek op basis van de monitoringsresultaten dat de afbraaksnelheden in termijn 2 te hoog waren ingeschat, waarna deze zijn bijgesteld. Verder is in deze termijn het fysieke systeem bijgesteld en is inzicht verkregen in de sturende processen bij combi-remediatie.

Stijghoogten

Door de onttrekking werden twee pompkegels (grondwaterstandsverlagingen) verwacht: ter plaatse van de onttrekkingsputten stroomafwaarts van de mengzone en ter plaatse van de BTEX-kern. In de pompkegel stroomafwaarts van de mengzone werd een maximale grondwaterstandsverlaging van circa 1,65 meter verwacht. Ter plaatse van de BTEX-kern werd een maximale grondwaterstandsverlaging van circa 0,45 meter verwacht. In tabel 6 zijn de verwachte stijghoogteverschillen ten gevolge van het onttrekken en infiltreren in de monitoringsfilters weergegeven. De stijghoogteverschillen worden weergegeven ten opzichte van de referentiemeting in de monitoringsronde van maart 1999. De locatie van de monitoringspeilbuizen is weergegeven in figuur A7 (zie bijlage A).

Tabel 6. Stijghoogten; berekend versus gemeten.

peilbuis	stijghoogte 1 ^e monitoringsronde 25 maart 1999 (week 12) (m)	gemeten stijghoogten 21 juli 1999 (week 29) (m)	verwachte stijghoogteverschil ten opzichte van de referentiemeting (m)	gemeten stijghoogteverschil ten opzichte van de referentiemeting** (m)	verwachting versus gemeten (m)
902-1	12,37	11,44	- 0,20	- 0,08	0,12
902-2	12,37	11,45	- 0,20	- 0,07	0,13
904	12,41	11,49	+ 0,10	- 0,07	- 0,17
1002	-	-	-	-	-
1003	12,41	11,50	+ 0,10	- 0,06	- 0,16
1004	12,40	11,49	- 0,05	- 0,05	0,00
1005	12,43	11,49	- 0,05	- 0,08	- 0,03
1006	12,39	11,30	- 0,45	- 0,20	0,25
1007	12,54*	-	- 0,45	-	-
1008	12,39	11,49	+ 0,05	- 0,05	0,00
1009	12,39	11,45	- 0,10	- 0,09	0,01
1010	12,39	11,45	- 0,10	- 0,09	0,01
1011	12,39	11,45	- 0,05	- 0,09	- 0,04
1012	12,62*	11,71*	- 0,10	- 0,06	0,04
1013	12,37	11,31	- 0,40	- 0,21	0,19

- niet peilbaar in verband met verbouwingswerkzaamheden

* drijfslag minerale olie van circa 15 - 20 cm aanwezig

** gecorrigeerd voor regionale daling van circa 5 cm/week gedurende 17 weken (week 29 t/m week 12 = 85 cm)

Uit de gemeten stijghoogten van 25 maart 1999 blijkt dat de grondwaterstand circa 1,5 meter hoger stond dan de referentiemetingen waar het grondwaterstromingsmodel op is geijkt. Dit is een gevolg van de voorgaande natte winterperiode. Op basis van de meetronde van 21 juli 1999 blijkt dat het verschil met 85 cm is teruggebracht tot circa 65 cm. Uit het gemeten stijghoogten blijkt een regionale daling van ongeveer 5 cm/week.

Voor de vergelijking tussen gemeten en berekende grondwaterstanden met het grondwaterstromingsmodel, zijn de gemeten resultaten van 21 juli 1999 gecorrigeerd voor de regionale grondwaterstands daling van 85 cm ten opzichte van 25 maart 1999. Over het algemeen blijken de berekende waarden de gemeten waarden redelijk tot goed te benaderen. De grondwaterstroming is in een later stadium nog geverifieerd met een tracertest met bromide.

Tracertest met bromide

Een tracertest is in principe gericht op het volgen van de richting en snelheid van grondwaterstroming, teneinde het grondwatermodel te ijken. Aangezien de bodem op de locatie sterk heterogeen is, moet voorzichtig worden omgegaan met de resultaten van een tracertest. Een lokaal uitgevoerde tracertest mag niet zomaar worden opgeschaald naar het gehele onderzoeksgebied, alhoewel dit als gevolg van het meer ingewikkelde en reactieve gedrag in nog sterkere mate geldt voor andere stoffen (BTEX, CKW, olie en H₂). Om problemen met opschaling te voorkomen is een tracertest uitgevoerd op het gehele infiltratiegebied. De bromide is hierbij gedurende een maand toegevoegd aan het te infiltreren BTEX/oliehoudende water, in een concentratie van 10 mg/l. De achtergrondconcentratie bedraagt circa 0,2 mg/l. Vervolgens is het voorkomen van bromide in de monitoringsfilters gevolgd.

De tracertest is doorgerekend met het grondwater- en stoftransportmodel. In de berekening is ervan uitgegaan dat bromide niet wordt geretardeerd. De resultaten zijn weergegeven in bijlage D3. Uit de resultaten blijkt dat het geïnfilterde water na een jaar over nagenoeg het gehele gebied zal worden verdeeld.

Aangezien de tracertest aan het eind van het project is uitgevoerd, is het verloop van de bromideconcentraties over een periode van circa 1 maand gevolgd. De gemeten concentraties zijn vergeleken met berekende waarden in de modellering. Uit deze vergelijking (zie bijlage D3) blijkt dat het berekende concentratieverloop goed overeenkomt met het gemeten verloop.

Sturende processen bij combi-remediatie

In bijlage D3 zijn de sturende factoren die de waterkwaliteit bepalen schematisch weergegeven. De waterkwaliteit wordt primair beïnvloed door toevoer van infiltratiewater uit de BTEX/oliezone. In de bodem wordt de grondwaterkwaliteit beïnvloed door de (vertraagde) ad- en desorptie aan de vaste bodemmatrix. Afname van verontreiniging vindt plaats door de (verdringings)flux ten gevolge van de grondwaterstroming en biologische afbraak. Hieruit zijn drie belangrijke sturingsparameters gedestilleerd: biologische afbraak, ad- en desorptie uitgedrukt in de verdelingscoëfficiënt en niet-evenwichtsaspecten (vertraagde ad- en desorptie). Deze sturingsparameters zijn hiernavolgend nader uitgewerkt.

Biologische afbraak (K_a)

Gedurende het hele traject van de modellering zijn berekeningen uitgevoerd, waarin de afbraakcoëfficiënten voor PER, TRI, CIS en VC zodanig zijn ingesteld dat de berekeningsresultaten een goede benadering geven van de gemeten gehalten. In termijn 1 is begonnen met de eerste-orde afbraakcoëfficiënten zoals bepaald in het laboratorium. Deze afbraakcoëfficiënten zijn daarna meerdere malen bijgesteld op basis van de toetsing van berekende concentraties aan gemeten concentraties. De set met gebruikte coëfficiënten gedurende de verschillende termijnen zijn weergegeven in tabel 7.

Tabel 7. Afbraakcoëfficiënten (in d⁻¹).

stof	gemeten K _a 's in laboratorium	K _a 's in 1 ^e termijn	K _a 's in 2 ^e termijn	K _a 's in 3 ^e termijn
CKW				
PER	0,014 - 36,39	0,0140	0,6000	0,2000
TRI	0,384 - 20,09	0,3500	0,8000	0,2000
CIS	0,004 - 4,33	0,0040	0,3000	0,0040
VC	1,73	0,0030	0,2400	0,0030
BTEX en minerale olie				
benzeen	0,0040 - 0,065	n.b.	n.b.	n.b.
tolueen	0,0010 - 0,046	n.b.	n.b.	n.b.
ethylbenzeen	0,0006 - 0,079	n.b.	n.b.	n.b.
xylenen	0,0040 - 0,100	0,0040	0,0040	0,0040
minerale olie	--	0,0004	0,0004	0,0004

-- niet bepaald

n.b. niet berekend

De modellering heeft zich met name gericht op de afbraak van CKW, aangezien deze ten eerste de meeste aanknopingspunten bood voor modellering (afbraak en vorming van stoffen) en ten tweede de afbraaksnelheid van BTEX en minerale olie zo minimaal was dat nauwelijks concentratieverschuivingen op basis van afbraak mochten worden verwacht. Voor BTEX is xylenen als maatgevend gesteld, aangezien benzeen, tolueen en ethylbenzeen slechts in geringe concentraties in het grondwater voorkomen.

In de eerste termijn is begonnen met de minimale afbraakcoëfficiënten uit het laboratoriumonderzoek. In termijn 2 bleek dat met deze set van parameters het concentratieverloop in peilbuis 902-1 niet was te simuleren. Met een sterke verhoging van de biologische afbraak bleek het concentratieverloop wel te simuleren. Hierbij moet worden vermeld dat een spanningsveld bestond tussen biologische afbraak en niet-evenwichtsparameters (fysisch en chemisch niet-evenwicht) die echter niet binnen de gehanteerde rekenmodule van RT3D konden worden meegenomen. De term chemisch niet-evenwicht slaat op het verschijnsel dat niet alle sorptieplaatsen van de vaste fase in evenwicht zijn met de concentratie in de bodemoplossing. De term fysisch niet-evenwicht heeft betrekking op het verschijnsel dat niet alle poriën even gemakkelijk (dus uniform) met grondwater worden doorstroomt [Van den Brink en Van Bergen, 1994]. Ten behoeve van de niet-evenwichtsparameters zijn aparte Sorwaco-berekeningen gemaakt die verderop worden toegelicht. Binnen RT3D is echter gekozen voor een beste simulatie die alleen gebaseerd was op biologische afbraak. In termijn 3 bleek dat met de gekozen set van parameters de afbraaksnelheden te hoog waren ingeschat. Bijstelling naar beneden bleek een betere inschatting te geven van de afbraaksnelheden.

Voor de ijking van parameters is een gevoeligheidsanalyse uitgevoerd. Bij de gevoeligheidsanalyse is gebleken dat de verdelingscoëfficiënt (K_p) het effect van de biologische afbraak sterk beïnvloedt. Naarmate de K_p hoger wordt (meer massa geadsorbeerd aan de vaste fase), des te kleiner wordt de invloed van de biologische afbraak. Dit is verklaarbaar doordat biologische afbraak alleen in de waterfase plaatsvindt. Naarmate de K_p hoger is, vindt bij afbraak in de waterfase meer aanvulling van massa plaats vanuit de vaste fase.

Hiermee wordt tevens voor een belangrijk deel het verschil in afbraaksnelheden uit het laboratorium verklaard. In het laboratorium is de afbraaksnelheid bepaald in kolomproeven [TNO-MEP, 1999] en in batchproeven [Bioclear, 1999]. In een kolomproef wordt de afbraaksnelheid nagevoeg alleen bepaald in de waterfase, omdat de kolom eerst continu wordt verzadigd met de doorspoelvoeistof (BTEX-, olie- en CKW-houdend water) tot een evenwicht optreedt, waarna de afbraaksnelheid wordt bepaald via het concentratieverloop in de vloeistof over de kolom. In een batchproef wordt de afbraaksnelheid bepaald via de totale concentratie-afname in zowel grond als grondwater. Eén van de laboratoria (TNO-MEP) gaf dan ook aan dat uit ervaring bleek dat voor mobiele stoffen (bijvoorbeeld 1,2-dichloorethaan) de afbraaksnelheden in batch- en kolomproeven (weinig sorptie aan bodemdeeltjes) dicht bij elkaar liggen, terwijl deze voor immobiele stoffen (bijvoorbeeld PER) erg uiteenlopen. Dit pleit ervoor om bij in het laboratorium bepaalde afbraakcoëfficiënten tevens de K_p of het organische stofgehalte (bepalend voor K_p) weer te geven. Daarnaast kan een gevoeligheidsanalyse door middel van modelberekeningen aangeven onder welke condities de benodigde constanten het best kunnen worden bepaald. Concluderend kan worden gesteld dat juist het evalueren van de laboratoriumexperimenten, gecombineerd met de monitoringsgegevens door middel van de modellering, inzicht gaf in de in het veld optredende afbraaksnelheden.

Met een uitstapje uit de bodemverontreiniging kan een en ander wellicht worden verduidelijkt. Een persoon kan met een bepaalde snelheid appels eten, stel 3 per uur. De 'afbraaksnelheid' is daarmee 3 per uur. Indien nu een heel pakhuis met appels naast deze persoon staat die hij moet opeten, eet de persoon nog steeds met een snelheid van 3 appels per uur, maar de snelheid waarmee het pakhuis leeg raakt - en daarmee de 'afbraaksnelheid als totaal' - is natuurlijk veel kleiner. Terugkomend op de bodemverontreiniging wordt de grootte van het pakhuis bepaald door de mate van sorptie, mobiele stoffen een klein pakhuis, immobiele stoffen een groot pakhuis.

Verdelingscoëfficiënt (K_p)¹

Als vervolg op de uiteenzetting over de biologische afbraak verdient de K_p nadere aandacht. Ook hierop is een gevoeligheidsanalyse uitgevoerd, omdat ook met variatie in de K_p de gemeten gehalten kunnen worden benaderd. Uit de gevoeligheidsanalyse volgt dat de K_p bij peilbuis 902-1 sterk moet worden verlaagd tot een waarde die correspondeert met het onrealistisch lage percentage van 0,02 % organisch stof om het concentratieverloop in deze peilbuis te simuleren. Dit is gezien de lokale bodemopbouw en gemeten organische stofgehalten geen reële waarde. Om deze reden is de K_p uit de oorspronkelijke berekening aangehouden. De 'stofeigen' verdelingscoëfficiënt kan ook variëren door verschillende berekeningsmethoden. Hierop wordt in de paragraaf over de mesocosms nader ingegaan (zie 4.7). Tenslotte wordt opgemerkt dat voor stoftransport relevant is hoeveel organisch stof in contact komt met het stromende grondwater. Als de grond niet uniform doorstroomd wordt, is slechts een fractie van de organische stof in contact. Ook dit kan het schijnbaar lage organische stofgehalte verklaren. Dit komt terug in de niet-evenwichtsprocessen.

Niet-evenwicht

Bij geforceerde grondwaterstroming kan sprake zijn van chemisch en fysisch niet-evenwicht. De term chemisch niet-evenwicht slaat op het verschijnsel dat niet alle sorptieplaatsen in evenwicht zijn met de concentratie in de bodemoplossing. In geval van een grondwatersanering vindt er bij

¹ In de literatuur worden voor de verdelingscoëfficiënt twee verschillende symbolen gehanteerd: de K_d (distributiecoëfficiënt) en K_p (partitiecoëfficiënt). Met beide symbolen wordt precies hetzelfde bedoeld. In dit rapport is K_p gebruikt om verwarring met K_D (geohydrologische term voor doorlaatvermogen) te voorkomen.

die sorptieplaatsen een trage desorptie - nalevering - plaats. De term fysisch niet-evenwicht heeft betrekking op het verschijnsel dat niet alle poriën van de bodem even gemakkelijk (dus uniform) doorstroomt worden door het grondwater. Dit kan zowel een gevolg zijn van een gelaagde bodemopbouw als van een bodemlaag die opgebouwd is uit heterogeen materiaal [Van den Brink en Van Bergen, 1994]. In figuur 3 worden de processen schematisch weergegeven.

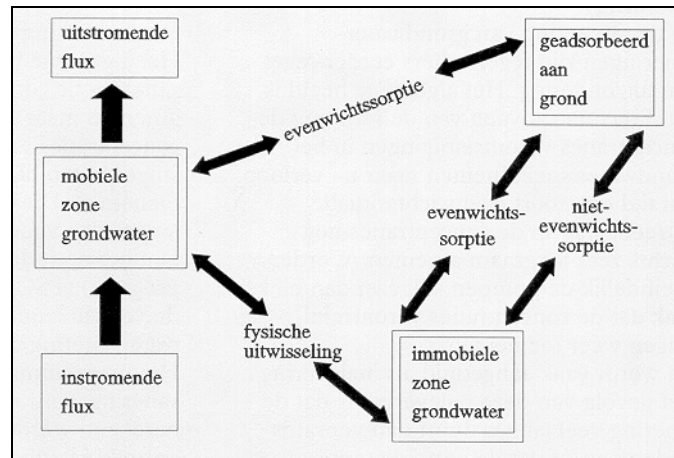


Fig. 3. Schematische weergave van niet-evenwichtsprocessen [Van den Brink en Van Bergen, 1994].

Niet-evenwichtsprocessen spelen vaak een rol bij grondwatersaneringen. Regelmatig blijkt bij beëindiging van grondwatersaneringen dat de concentraties in het grondwater weer stijgen. Dit proces - vaak ook aangeduid als nalevering - is een gevolg van het herstel van evenwicht tussen het (mobiele) grondwater en de vaste fase.

Niet-evenwicht is niet te simuleren met de module 'sequentiële afbraak' binnen het stoftransportmodel RT3D. Om deze reden is voor PER een berekening gemaakt met het stoftransportmodel Sorwaco. De resultaten zijn in bijlage D2 weergegeven. In de curven met het effect 'nalevering' is respectievelijk met geen en geringe biologische afbraak rekening gehouden. Uit de figuur in bijlage D2 blijkt dat de concentraties na beëindiging van de infiltratie weer kunnen stijgen indien geen of geringe sprake is van biologische afbraak.

Het al dan niet optreden van niet-evenwicht is alleen te verifiëren door het stopzetten van de infiltratie. Hierdoor wordt tevens duidelijk in hoeverre sprake is van biologische afbraak, of dat sprake is van een tijdelijk verdringingseffect door het infiltratiewater. Om deze reden is in termijn 2 voorgesteld de infiltratie gedurende de laatste twee maanden van de uitvoering te beëindigen en het effect te bestuderen op de grondwaterkwaliteit in onder meer monitoringspeilbuis 902-1. Dit is uiteindelijk niet gebeurd omdat de infiltratieput nabij peilbuis 902-1 bij toeval al uitstond. Dit is ontdekt door middel van de modellering en wordt hiernavolgend toegelicht.

Rol van de tracertest in de modellering van de grondwaterkwaliteit

Belangrijk is om te vermelden dat op basis van de resultaten van de tracertest het fysieke systeem is bijgestuurd. Verwacht werd dat gezien de directe ligging nabij een infiltratieput in monitoringspeilbuis 902-1 na circa 7 dagen verhoogde gehalten bromide zouden worden aangetroffen. Dit bleek niet het geval, hetgeen twee dingen kon betekenen: of de infiltratieput was verstopt, of de infiltratieput was uitgeschakeld. Na controle bleek dat de infiltratieput abusievelijk was uitgeschakeld. Daarmee wordt de waarde van zowel de tracertest als de modellering duidelijk. Deze

constatering had verder gevolgen voor de verklaring van het concentratieverloop in peilbuis 902-1.

De verontreiniging onder de Revisiehal is zeer heterogeen verdeeld. Op korte afstand komen grote concentratieverschillen voor. Illustratief hiervoor is de concentratiestijging in peilbuis 902-1 na het uitschakelen van de nabij gelegen infiltratieput. Doordat de infiltratieput na plaatsing van het zandfilter niet meer was aangeschakeld, werd peilbuis 902-1 niet meer beïnvloed door de infiltratieput, maar door het stroomopwaarts gelegen gebied (nabij peilbuis 1011). In eerste instantie werd de concentratiestijging verklaard uit nalevering, omdat nog onbekend was dat de infiltratieput niet was aangeschakeld. Daarnaast kon de sterke stijging ook niet geheel uit nalevering worden verklaard. Nadat op basis van de tracertest echter bekend was geworden dat de infiltratieput ter plaatse van peilbuis 902-1 uitstond, is een herberekening gemaakt van de grondwaterstroming en werd de tweede oorzaak van de concentratiestijging in peilbuis 902-1 gevonden. Stroomopwaarts van peilbuis 902-1 is ter plaatse van peilbuis 1011 ook een verontreinigingskern met CKW aanwezig, die waarschijnlijk ten gevolge van de infiltratie door peilbuis 902-1 is geduwd.

Waarde en toepassing van modellering

In dit hoofdstuk is de waarde van modellering in het cyclisch proces van modellering, monitoring en bijsturen van het fysieke systeem naar voren gekomen. Eén van de randvoorwaarden voor het interpreteren van laboratoriumresultaten is in dit project naar voren gekomen, evenals de waarde als sturingsinstrument van het fysieke systeem. Dit pleit ervoor om modellering in complexe in situ projecten op te nemen, teneinde het inzicht in processen te vergroten en een adequate voorspelling van het saneringsproces te kunnen geven.

HOOFDSTUK 4

MONITORINGSRESULTATEN

In het project zijn analyses uitgevoerd op grondwater uit mesocosms en de monitoringspeilbuizen in de periode maart - december 1999. De geanalyseerde parameters staan vermeld in het monitoringsschema (zie tabel 3) en de analyseresultaten zijn weergegeven in bijlage B. Tijdens 'meetronde 2' op 10 en 11 mei en 'meetronde 7' op 12 oktober is naast de routineanalyses ook de waterstofconcentratie in het grondwater van 10 monitoringspeilbuizen bepaald. Op basis van deze analyseresultaten zijn de redoxomstandigheden en de condities voor reductieve dechlorering van PER, TRI, CIS en VC in de verschillende monitoringsfilters vastgesteld, zowel voor als tijdens de infiltratie. De waterstofanalyses zijn gerelateerd aan de verontreinigingen en voor afbraak relevante parameters. Een analyse van het concentratieverloop van CKW, BTEX en olie in de tijd is uitgevoerd voor peilbuis 902-1, 1006, 1011 en grondwater uit mesocosm 1002. Op basis van de verschillen tussen de grondwateromstandigheden tijdens meetronde 2 en meetronde 7, het concentratieverloop van verontreinigingen en voor biodegradatie belangrijke verbindingen in de tijd is vervolgens een inschatting gemaakt van de effectiviteit van het saneringsconcept.

4.1 Verontreinigingssituatie

De in meetronde 2 en 7 geanalyseerde chloorkoolwaterstof-, BTEX- en olieverontreinigingen, alsmede de waterstof- en methaanconcentraties zijn in het GIS- (geografisch informatie systeem) programma 'ARCVIEW' ingevoerd en ruimtelijk uitgezet (zie bijlage E). Omdat de verspreiding van verontreinigingen, afbraakproducten en waterstof binnen het combi-remgebied zeer heterogeen is, zijn de concentraties per monitoringsfilter logaritmisch uitgezet. De concentratieprofielen geven vanwege de grote heterogeniteit een vertekend beeld van de verontreinigingssituatie.

Meetronde 2: mei 1999

Voor het opstarten van de combi-reminfiltratie zijn hoge CKW-concentraties (> 100 µM) aangetroffen in het centrale deel van het combi-remgebied (met name in mc 1002), alsmede in de monitoringsfilters pb 1007 en pb 1006, die zich nabij de onttrekking van BTEX/oliebevattend grondwater bevinden. In deze laatste filters bestond de CKW-verontreiniging met name uit CIS en VC. Relatief lage CKW-concentraties (< 1 µM) zijn aangetroffen in pb 902-2, pb 1010 en pb 1008. In pb 1005, pb 1006 en pb 1007 zijn significante hoeveelheden (> 1 µM) van het volledige dechloreringsproduct etheen aangetroffen.

Met de dechloreringsgraad wordt het percentage weergegeven van het chloride dat van het oorspronkelijk aanwezige PER is afgesplitst. Deze dechloreringsgraad (%) is als volgt berekend ([] = concentratie in µM):

$$\frac{([TRI] + 2 \cdot [CIS] + 2 \cdot [TRANS] + 3 \cdot [VC] + 4 \cdot [etheen] + 4 \cdot [ethaan])}{(4 \cdot ([PER] + [TRI] + [CIS] + [TRANS] + [VC] + [etheen] + [ethaan]))} \cdot 100 \%$$

In de meeste monitoringsfilters lag de dechloreringsgraad tussen 25 % en 75 %. In pb 904, pb 1004 en pb 1013 was de dechloreringsgraad lager dan 20 %. In pb 1008 was de dechloreringsgraad zeer hoog (> 92 %), waarbij opgemerkt dient te worden dat de totale CKW-concentratie in dit monitoringsfilter slechts 0,5 µM bedroeg.

De BTEX-concentraties waren relatief laag ($< 1 \mu\text{M}$) vergeleken met de hoeveelheid CKW- en minerale olieverontreiniging. Alleen in de monitoringsfilters nabij de BTEX/olie-onttrekking (pb 1006 en pb 1007) zijn significante BTEX-concentraties aangetroffen. Minerale oliecomponenten zijn in veel hogere concentraties dan BTEX aanwezig. In mc 1002 bijvoorbeeld bevond zich meer dan 20 mg/l olie, terwijl de BTEX-concentratie slechts 40 $\mu\text{g/l}$ was.

Meetronde 7: oktober 1999

De tijdens meetronde 7 in de monitoringsfilters bepaalde CKW-concentraties waren lager dan voor de opstart van de infiltratie. Totaal CKW-concentraties $> 100 \mu\text{M}$ werden alleen aangetroffen in mc 1002. De gemiddelde (chloor)etheenconcentratie in de bemonsterde peilbuizen, bepaald in meetronde 7, bedroeg 28,4 ($\pm 49,6$) μM , hetgeen aanzienlijk lager was dan de gemiddelde concentratie van 93,3 ($\pm 146,3$) μM in meetronde 2. Het percentage etheen + ethaan op de totale hoeveelheid (chloor)ethenen is toegenomen van 2,5 % in meetronde 2 tot 6 % in meetronde 7. Opvallend is dat in pb 904, die zich in een 'blanco zone' buiten het combi-remediatiegebied bevindt, de CKW-concentraties nauwelijks zijn veranderd. Dit bevestigt de hypothese dat als niet wordt geïnfiltrerd er geen veranderingen in de grondwaterkwaliteit optreden.

BTEX is aangetoond in 7 van de 13 bemonsterde peilbuizen, echter de concentraties zijn laag en vertegenwoordigen onvoldoende brandstof om de aanwezige CKW's te dechloreren. Bijvoorbeeld, de hoogste BTEX-concentratie, aangetroffen in meetronde 7, is 210 $\mu\text{g/l}$ in pb 1006. Dit correspondeert met 2 μM BTEX, waarmee (theoretisch) bij volledige oxidatie tot CO_2 bij benadering 10 μM PER tot etheen zou kunnen worden gedechlorerd. De CKW-concentratie in pb 1006 is aanzienlijk hoger, 85 μM . Minerale olie is aangetroffen in alle peilbuizen en in aanzienlijk hogere concentraties dan BTEX. Olie is daardoor in theorie kwantitatief gezien een belangrijkere brandstofbron voor dechlorering van CKW dan BTEX. Laboratoriumonderzoek is echter gewenst om aan te kunnen tonen in welke mate minerale olie daadwerkelijk als elektronendonorsubstraat voor dechlorering van CKW kan optreden.

4.2 Identificatie van redoxomstandigheden

De in de monitoringsfilters heersende redoxcondities, voor (meetronde 2) en tijdens combi-remediatie (meetronde 7), zijn bepaald volgens de volgende vier methoden [Ter Meer et al., 1999]:

1. redoxpotentiaal;
2. macrochemie;
3. empirische range van waterstofconcentraties;
4. partiële evenwichtsbenadering.

De uitkomsten van de verschillende methoden worden vergeleken in tabel 12.

4.2.1 Redoxpotentiaal

De, voorafgaand aan combi-remediatie, op locatie gemeten redoxpotentiaal varieert tussen +168 mV en +385 mV. Dit is een geringe variatie die erop duidt dat deze methode niet discriminatief en ondoelmatig is voor het identificeren van redoxcondities in de monitoringsfilters. Mogelijke oorzaken hiervoor zijn dat i) redoxkoppels in natuurlijke systemen niet in evenwicht zijn, ii) redoxelektroden niet of zeer traag reageren op bepaalde redoxkoppels en iii) vorming van oxiden of sulfiden op redoxelektroden de meting verstoren [besproken in: Lovley en Goodwin, 1988; Ter Meer et al., 1999] bij de monitoring. Daarnaast dient te worden opgemerkt, dat de redoxmetingen zijn gecorrigeerd ten opzichte van de standaard waterstofpotentiaal op basis van ijkmetingen. Dit heeft een verhogend effect van circa 200 mV op de redoxpotentiaal. De redoxmetingen bij de opstart van de infiltratie zijn niet gecorrigeerd. Na consortiumoverleg is besloten voor de monitoring zowel de gecorrigeerde als de niet-gecorrigeerde redoxmetingen te

geven. De redoxpotentiaal vertoont een dalende trend gedurende en na de combi-remediatie. De in meetronde 7 bepaalde redoxwaarden lopen uiteen van -105 mV tot +348 mV. Dit wijst erop dat de condities meer geschikt worden voor het optreden van reductieve reacties, zoals bijvoorbeeld dechlorering van CKW. Door het bufferend vermogen van de bodem (met name ijzer(III)- en mangaan(IV)-mineralen) en het grondwater (met name nitraat) daalt de redoxpotentiaal 'trapsgewijs' als gevolg van infiltratie van olie/BTEX-houdend water. Voor het optreden van dechlorering van CKW betekent dit dat bijvoorbeeld nitraat eerst volledig moet worden 'weg getitreerd', waarna de dechloreringsprocessen acuut zullen versnellen.

4.2.2 Macrochemie

Met de term macrochemie wordt een methode aangeduid die is gebaseerd op de aanwezigheid (en door bacteriën bewerkstelligde veranderingen in de concentraties) van 'redoxspecies', zoals de elektronenacceptoren zuurstof, nitraat, mangaan(IV), ijzer(III), sulfaat en kooldioxide, en hun producten, bijvoorbeeld nitriet, ammonium, mangaan(II), ijzer(II), sulfide en methaan. De criteria die gebruikt worden voor het vaststellen van de redoxomstandigheden op basis van macrochemie variëren vaak per studie. Redenen hiervoor zijn dat i) de natuurlijke achtergrondconcentraties van redoxspecies per locatie verschillend zijn, ii) stoftransport via het grondwater van en naar bepaalde monitoringsfilters in verschillende mate kan optreden en iii) de analyse van bepaalde componenten wordt verstoord door de vorming van neerslagen (b.v. ijzeroxiden of sulfiden). In dit project is de macrochemische methode bovendien gecompliceerd door de infiltratie van grondwater die redoxspecies bevatten. Genoemde factoren geven aan dat de macrochemie in sommige gevallen een onvolledig of vertekend beeld kan geven van de redoxprocessen die optreden in een monitoringsfilter.

De criteria die in deze rapportage zijn gehanteerd voor de indeling van de redoxcondities door middel van macrochemie van het grondwater zijn gebaseerd op Lyngkilde et al. [1991] (zie tabel 8), Wiedemeier et al. [1998] en een recente NOBIS-studie uitgevoerd door TNO-MEP [Ter Meer et al., 1999]. Uit de gemeten redoxspecies blijkt dat de omstandigheden in het combi-remediatiegebied sterk heterogeen zijn en uiteenlopen van methanogeen tot nitraatreducerend.

Tabel 8. Beslistabel voor de bepaling van redoxomstandigheden op basis van de macrochemie van het grondwater [Lyngkilde et al., 1991].

> 1 mg/l zuurstof	→	ja	→	zuurstofreducerend (aëroob)
↓				
nee				
↓				
> 1 mg/l methaan	→	ja	→	methanogeen
↓				
nee				
↓				
> 0,2 mg/l sulfide	→	ja	→	sulfaatreducerend
↓				
nee				
↓				
> 1,5 mg/l ijzer(II)	→	ja	→	ijzerreducerend
↓				
nee				
↓				
> 0,2 mg/l mangaan(II)	→	ja	→	mangaanreducerend
↓				
nee				
↓				

nitraat/nitriet aanwezig	→	ja	→	nitraatreducerend
--------------------------	---	----	---	-------------------

Methanogenese

Zowel in meetronde 2 als in meetronde 7 zijn methaanconcentraties > 1 mg/l aanwezig in de monitoringsfilters mc 1002, pb 1003, mc 1005, pb 1007 en pb 1008 (zie bijlage B). Ook in de olie/BTEX-onttrekkingsput do 08 is methaan in relatief hoge concentraties aanwezig. In deze monitoringsfilters is nitraat niet aangetroffen boven de detectielimiet en is de sulfaatconcentratie relatief laag, terwijl ijzer(II) en mangaan(II) relatief hoog zijn. Deze waarnemingen suggereren dat in deze monitoringsfilters gereduceerde methanogene omstandigheden heersen.

Sulfaatreductie

Omdat het voor sulfaat moeilijk is om vast te stellen wat de 'natuurlijke achtergrond' is en bij welke waarde de concentraties als verlaagd kunnen worden beschouwd, is het optreden van sulfaatreductie alleen via de aanwezigheid van sulfide vastgesteld. In meetronde 2 is sulfide gedetecteerd in pb 1005, pb 1006 en pb 1008, en in meetronde 7 in alle peilbuizen met uitzondering van pb 1009, pb 1010 en pb 1014. Alleen in pb 1006 worden sulfideconcentraties > 1 mg/l waargenomen. Het ontbreken van sulfide is echter geen bewijs voor het niet plaatsvinden van sulfaatreductie omdat het mogelijk is neergeslagen, bijvoorbeeld als FeS.

IJzer(III)-reductie

Volgens Lyngkilde et al. [1991] is ijzerreductie een belangrijk proces wanneer in het grondwater enerzijds geen significante concentraties van nitraat, zuurstof (< 1 mg/l), sulfide (< 0,2 mg/l) en methaan (< 1 mg/l) worden gedetecteerd, maar anderzijds de ijzer(II)-concentraties verhoogd zijn tot > 1,5 mg/l. Dit is in meetronde 2 en 7 in geen van de monitoringsfilters het geval. Het aantonen van ijzer(III)-reductie via de macrochemie van het grondwater is echter gecompliceerd doordat zowel ijzer(III) als ijzer(II) veelal als respectievelijk oxiden of sulfiden aan de bodemmatrix gebonden zijn. Het toenemen van de ijzer(II)-concentraties in pb 902-1 en pb 1011, en de hoge ijzer(II)-concentraties (> 10 mg/l) in mc 1002, pb 1003, mc 1005 en pb 1007 tonen aan dat ijzerreductie wel degelijk optreedt.

Mangaan(IV)-reductie

Mangaan(IV)-reductie kan worden vastgesteld aan de hand van de mangaan(II)-concentraties in het grondwater verhoogd tot > 0,2 mg/l, met name in de monitoringsfilters waar methanogenese en sulfaatreductie geen belangrijke processen zijn [Lyngkilde et al., 1991]. In meetronde 2 is dit het geval voor pb 904, pb 1006, pb 1009, pb 1010, pb 1011 en pb 1013. In meetronde 7 voor pb 902-1, pb 904, pb 1003, mc 1005, pb 1008, pb 1009 en pb 1011. Omdat mangaanreductie een energetisch gunstig proces is, kan het ook optreden indien nitraat in het grondwater aanwezig is. Omdat de beschikbaarheid van mangaan ten opzichte van nitraat echter beperkt is, zal onder dergelijke condities de nitraatreductie het dominerende redoxproces zijn.

Nitraatreductie

In meetronde 2 zijn nitraatconcentraties > 1 mg/l waargenomen in de monitoringsfilters pb 902-1, pb 902-2, pb 904, pb 1004, pb 1009, pb 1010, pb 1011 en pb 1013. Op basis hiervan kan worden geconcludeerd dat in deze monitoringsfilters nitraatreducerende omstandigheden heersen. In meetronde 7 zijn nitraatreducerende omstandigheden opgetreden in pb 902-2, pb 904, pb 1004, pb 1009, pb 1010, mc 1013 en pb 1014. Een duidelijke afname van de nitraatconcentratie, van > 5 mg/l tot < 0,2 mg/l, treedt op in pb 902-1 en pb 1011.

Zuurstofreductie

De waargenomen zuurstofconcentraties variëren van 0,1 tot 0,3 mg/l. Omdat deze waarden zich dicht bij de detectielimiet van zuurstofelektroden bevinden, is het aannemelijk dat aërobe (of oxidische) condities niet belangrijk zijn binnen het gebied.

4.2.3 Empirische range van waterstofconcentraties

Bij de afbraak van natuurlijk organisch materiaal en van BTEX- en olie-verontreiniging in de bodem wordt continu waterstof (H_2) gevormd door anaërobe bacteriën. Tegelijkertijd wordt H_2 geconsumeerd door bacteriën die hierbij in de bodem en het grondwater aanwezige elektronen-acceptoren (met name nitraat, Mn(IV), Fe(III), sulfaat, HCO_3 of CKW) reduceren. Waterstof vormt een goede indicator van de *in situ* redoxomstandigheden en dechloreringsconditie, omdat i) het een zeer kort levend intermediair is en de H_2 -concentratie in het grondwater dus nagenoeg onmiddellijk reageert op veranderende beschikbaarheid van elektronendonoren en -acceptoren, ii) de reductie van de verschillende elektronenacceptoren geassocieerd is met specifieke ranges van de H_2 -concentratie en iii) H_2 direct als brandstof wordt gebruikt voor dechlorering van CKW.

Op basis van laboratorium- en veldexperimenten zijn empirische ranges van waterstofconcentraties opgesteld voor het optreden van de verschillende redoxprocessen. De achterliggende processen, die zorgen voor de instelling van de concentraties in deze H_2 -ranges, zijn recent besproken door Ter Meer et al. [1999]. Door de in monitoringsfilters gemeten waterstofconcentraties te vergelijken met deze concentratieranges zijn op empirische wijze de redoxcondities te identificeren. De empirische range van waterstofconcentraties, die gebruikt is voor het vaststellen van de redoxomstandigheden op de combi-remlocatie (zie tabel 9), is afkomstig uit EPA/600/R-98/128 [Wiedemeier et al., 1998].

Tabel 9. Range van empirisch opgestelde waterstof- (H_2) concentraties die indicatief zijn voor het optreden van verschillende redoxprocessen.

waterstof- (H_2) concentratie (nM)		redoxproces
< 0,1	→	nitraatreductie
0,2 tot 0,8	→	ijzer(III)-reductie
1 tot 4	→	sulfaatreductie
> 1	→	reductieve dechlorering
5 tot 20	→	methanogenese

Meetronde 2: mei 1999

De waterstofconcentraties, die in tien monitoringsfilters zijn gemeten, hebben waarden die variëren van 0,065 tot 13,33 nM. Op basis van de empirische H_2 -ranges (zie tabel 9) zijn de redoxcondities als volgt (zie tabel 12):

- nitraatreducerend: pb 1010 en pb 1011;
- overgang nitraat- → ijzerreducerend: pb 1009 en pb 1004;
- ijzerreducerend: pb 902-2, pb 904, pb 1003 en pb 1008;
- sulfaatreducerend: pb 1006;
- methanogeen: mc 1002.

Meetronde 7: oktober 1999

De waterstofconcentraties in tien bemonsterde monitoringsfilters liepen uiteen van 0,05 tot 8,89 nM. De volgens de empirische H_2 -methode bepaalde redoxcondities zijn:

- nitraatreducerend: pb 904, pb 1009;
- overgang nitraat- → ijzerreducerend: pb 902-2, pb 1010;
- ijzerreducerend: pb 1004, pb 1008;
- sulfaatreducerend: pb 1003, pb 1006, pb 1011;
- methanogeen: mc 1002.

4.2.4 *Partiële evenwichtsbenadering*

Met thermodynamische berekeningen kunnen voor redoxreacties, waarvoor waterstof optreedt als elektronendonor, 'Gibbs-energieën' worden berekend. Aan de hand van deze energieën kan worden beoordeeld of de redoxprocessen thermodynamisch gezien gunstig of ongunstig zijn. Aangezien ongunstige processen hoogstwaarschijnlijk niet zullen plaatsvinden en gunstige processen wel, is het mogelijk om de thermodynamische berekeningen als basis te gebruiken voor het identificeren van de redoxreacties die kunnen optreden in de monitoringsfilters.

De Gibbs-energieberekeningen zijn gebaseerd op de concentraties van de redoxspecies die deelnemen aan de desbetreffende reactie, alsmede op de heersende condities, zoals temperatuur en pH (zie bijlage G) [Ter Meer et al., 1999]. Bij deze berekeningen wordt aangenomen dat waterstof fungeert als elektronendonor voor de redoxreactie (zie tabel 10). De uiteindelijke beoordeling of reacties gunstig zijn of ongunstig gebeurt door de berekende Gibbs-energie te vergelijken met een 'drempelwaarde'. Deze drempelwaarde (-5 kJ/mol) komt overeen met de energie die minimaal nodig is voor de micro-organismen om de redoxreactie te laten plaatsvinden [Ter Meer et al., 1999]. Het voordeel van deze methode is dat, indien meerdere redoxprocessen tegelijkertijd plaatsvinden, deze ook kunnen worden aangetoond. Op locaties waar geen sprake is van een steady-state situatie, dat wil zeggen waar de aanvoer van elektronendonoren niet in balans is met de aanvoer van elektronenacceptoren en geen duidelijke redoxzonering aanwezig is, zoals op deze locatie, is dit een groot voordeel.

Tabel 10. Redoxreacties die in bodemsystemen vaak optreden en gebruikt zijn voor partiële evenwichtsberekeningen.

redoxreactie		
$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	=	$2\text{H}_2\text{O}$
$5\text{H}_2 + 2\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	=	$\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2 + \text{NO}_3^-$	=	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2 + \text{MnO}_2 + 2\text{H}^+$	=	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2 + 2\text{FeOOH} + 4\text{H}^+$	=	$2\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
$4\text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	=	$\text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$
$4\text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{Fe}^{2+}$	=	$\text{FeS}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$
$4\text{H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	=	$\text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$

Zuurstofreductie, nitraatreductie en mangaanreductie

Op basis van de analysedata van meetronde 2 en meetronde 7 zijn, voor relevante redoxreacties, Gibbs-energieën berekend. Zuurstof-, nitraat- en mangaanreductiereacties zijn energetisch erg gunstig, waardoor de berekende Gibbs-energie in alle monitoringsfilters waar zuurstof, nitraat en mangaan aanwezig zijn onder de drempelwaarde ligt. De in alle monitoringsfilters waargenomen lage zuurstofconcentraties (0,1 - 0,3 mg/l) bevinden zich te dicht bij de detectielimiet van zuurstofelektroden om met zekerheid vast te stellen dat significante hoeveelheden zuurstof daadwerkelijk aanwezig zijn in het grondwater. Op basis van de berekeningen kan worden geconcludeerd dat nitraat- en mangaanreductieprocessen kunnen optreden in meetronde 2: pb 902-2, pb 904, pb 1004, pb 1009, pb 1010 en pb 1011, en in meetronde 7: pb 902-2, pb 904, pb 1004, pb 1009 en pb 1010.

Ijzerreductie, sulfaatreductie en methanogenese

Om vast te stellen of de energetisch minder gunstige processen - ijzerreductie, sulfaatreductie en methanogenese - daadwerkelijk kunnen optreden in de verschillende monitoringsfilters zijn Gibbs-energieën berekend voor de relevante redoxreacties (zie bijlage G). De uitkomst van deze thermodynamische berekeningen is samengevat in tabel 11.

Tabel 11. Redoxprocessen die, op basis van thermodynamische berekeningen, kunnen plaatsvinden in de verschillende monitoringsfilters tijdens meetronde 2 (mei 1999) en meetronde 7 (oktober 1999).

proces meetronde	ijzerreductie		sulfaatreductie		methanogenese	
	2	7	2	7	2	7
pb 902-2	ja	ja	?	ja	nee	nee
pb 904	ja	ja	?	ja	nee	nee
mc 1002	ja	ja	ja	ja	ja	ja
pb 1003	ja	ja	ja	ja	nee	nee
pb 1004	ja	ja	?	ja	nee	nee
pb 1006	ja	ja	ja	ja	nee	nee
pb 1008	ja	ja	ja	ja	nee	nee
pb 1009	ja	ja	ja	nee	nee	nee
pb 1010	ja	ja	ja	ja	nee	nee
pb 1011	ja	ja	ja	ja	nee	nee

? het mogelijk optreden van sulfaatreductie kan niet worden berekend omdat sulfide en ijzer(II) niet zijn aangetroffen

Uit tabel 11 blijkt dat ijzerreductie in alle doorgerekende monitoringsfilters een thermodynamisch gunstig proces is en dus in principe kan optreden. Met uitzondering van pb 1009 in meetronde 7 kan ook sulfaatreductie in alle peilbuizen plaatsvinden. In meetronde 2 was het voor pb 902-2, pb 904 en pb 1004 niet mogelijk om een Gibbs-energie voor sulfaatreductie te berekenen, omdat in deze monitoringsfilters sulfide en ijzer(II) niet gedetecteerd zijn. In meetronde 2 zijn met name in pb 1003, pb 1006 en pb 1008 ijzer- en sulfaatreductie dominante processen, omdat in deze monitoringsfilters zuurstof noch nitraat aanwezig is. Gedurende de combi-remediatie zijn de condities in pb 1011 verschoven van nitraatreducerend (meetronde 2) naar sulfaatreducerend (meetronde 7).

Uit de partiële evenwichtsberekeningen blijkt verder dat methanogenese alleen kan optreden in monitoringsfilter mc 1002. Dit is in overeenstemming met de redoxkarakterisering op basis van de H₂-concentratie, maar in tegenspraak met de macrochemische identificatie van de methanogene condities in pb 1003 en pb 1008. Vermoedelijk is het in deze monitoringsfilters gedetecteerde methaan dus niet ter plaatse gevormd, maar is het in het verleden gevormd en/of afkomstig (b.v. via grondwaterstroming) uit een meer gereduceerde zone.

4.2.5 Overall redoxkarakterisering

Uit de macrochemie, de empirische waterstofconcentraties en de partiële evenwichtsmethoden is een overall karakterisering van de redoxomstandigheden afgeleid in de monitoringsfilters tijdens meetronde 2 en tijdens meetronde 7. Deze overall karakterisatie is weergegeven in tabel 12 en grafisch uitgezet in bijlage H.

Tabel 12. Overzicht van redoxomstandigheden en condities voor reductieve dechlorering per monitoringsfilter tijdens meetronde 2 (mei 1999) en meetronde 7 (oktober 1999).

		redoxomstandigheden ¹⁾				condities voor reductieve dechlorering		
meetronde	peilbuis (pb) mesocosm (mc)	op basis van macro- chemie ⁵⁾	op basis van H ₂ -concentratie ³⁾ (nM H ₂)	op basis van partiële evenwichts- benadering ²⁾	overall	op basis redox- omstandigheden ⁴⁾	EPA- score ³⁾	overall
meetronde 2 meetronde 7	pb 902-1	N S/IJ	- -	- -	N S/IJ	ongunstig niet eenduidig/gunstig	11 17	ongunstig niet eenduidig
meetronde 2 meetronde 7	pb 902-2	N N	0,40 ± 0,05 → IJ 0,12 ± 0,006 → IJ/N	S/IJ/N S/IJ/N	IJ/N IJ/N	ongunstig ongunstig	3 10	ongunstig ongunstig
meetronde 2 meetronde 7	pb 904	N N	0,23 ± 0,06 → IJ 0,078 ± 0,016 → IJ	S/IJ/N S/IJ/N	IJ/N IJ/N	ongunstig ongunstig	7 9	ongunstig ongunstig
meetronde 2 meetronde 7	mc 1002	M M/S	13,33 ± 0,1 → M 8,89 ± 0,33 → M	M/S/IJ M/S/IJ	M M	gunstig gunstig	28 26	gunstig gunstig
meetronde 2 meetronde 7	pb 1003	M M/S	0,37 ± 0,02 → IJ 1,51 ± 0,024 → S	S/IJ S/IJ	S/IJ S	niet eenduidig gunstig	19 26	niet eenduidig gunstig
meetronde 2 meetronde 7	pb 1004	N N	0,17 ± 0,02 → IJ/N 0,21 ± 0,02 → IJ	S/IJ/N S/IJ/N	IJ/N IJ/N	ongunstig ongunstig	9 9	ongunstig ongunstig
meetronde 2 meetronde 7	pb 1005	M/S M/S	- -	- -	M/S ⁵⁾ M/S ⁵⁾	gunstig gunstig	21 23	gunstig gunstig
meetronde 2 meetronde 7	pb 1006	S S	1,19 ± 0,01 → S 1,20 ± 0,02 → S	S/IJ S/IJ	S S	gunstig gunstig	23 32	gunstig gunstig
meetronde 2	pb 1007	M	-	-	M ⁵⁾	gunstig	22	gunstig
meetronde 2 meetronde 7	pb 1008	M/S M/S	0,74 ± 0,03 → IJ 0,32 ± 0,017 → IJ	S/IJ S/IJ	S/IJ S/IJ	niet eenduidig/gunstig niet eenduidig/gunstig	13 17	niet eenduidig niet eenduidig
meetronde 2 meetronde 7	pb 1009	N N	0,12 ± 0,04 → IJ/N 0,050 ± 0,009 → N	S/IJ/N IJ/N	N N	ongunstig ongunstig	9 11	ongunstig ongunstig
meetronde 2 meetronde 7	pb 1010	N N	0,10 ± 0,01 → N 0,12 ± 0,025 → N	S/IJ/N S/IJ/N	N N	ongunstig ongunstig	7 9	ongunstig ongunstig
meetronde 2 meetronde 7	pb 1011	N S	0,065 ± 0,005 → N 1,15 ± 0,029 → S	S/IJ/N S/IJ	N S	ongunstig gunstig	9 19	ongunstig gunstig
meetronde 2 meetronde 7	mc 1013	N N	- -	- -	N N	ongunstig ongunstig	8 6	ongunstig ongunstig
meetronde 7	pb 1014	N	-	-	N	ongunstig	6	ongunstig
meetronde 2	do 08	M	-	-	M ⁵⁾	gunstig	22	gunstig

¹⁾ N = nitraatreducerend/mangaanreducerend; IJ = ijzerreducerend; S = sulfaatreducerend; M = methanogeen.

²⁾ Met de partiële evenwichtsbenadering wordt vastgesteld welke redoxreacties, met H₂ als elektronendonorsubstraat, in een monitoringsfilter kunnen optreden volgens thermodynamische randvoorwaarden. Berekeningen volgens [Ter Meer et al., 1999].

³⁾ Beoordeling volgens [Wiedemeier et al., 1998]. H₂-ranges voor het optreden van redoxprocessen (nM): < 0,1 = nitraatreducerend; 0,2 - 0,8 = ijzerreducerend; 1 - 4 = sulfaatreducerend; > 1 = reductieve dechlorering; 5 - 20 = methanogeen. EPA-score: 0 - 5 = onvoldoende bewijs voor het optreden van reductieve dechlorering; 6 - 14 = beperkt bewijs voor reductieve dechlorering; 15 - 20 = voldoende bewijs voor reductieve dechlorering; > 20 = sterk bewijs voor reductieve dechlorering. N.B.: De chlorideverhoging ten opzichte van de achtergrondconcentratie is niet meegenomen in de beoordeling (zie bijlage F).

⁴⁾ Aëroob, nitraatreducerend, mangaanreducerend = ongunstig; ijzerreducerend = niet eenduidig; sulfaatreducerend, methanogeen = gunstig.

⁵⁾ Het vaststellen van redoxomstandigheden alleen op basis van macrochemie is onzeker.

Meetronde 2, mei 1999

Nitraatreductie is het dominerende redoxproces in de peilbuizen die zich bevinden aan de noordelijke en zuidelijke grenzen van het combi-remgebied: pb 902-1, pb 902-2, pb 904, pb 1004,

pb 1009, pb 1010, pb 1011 en pb 1013. Naast nitraatreductie kunnen in deze monitoringsfilters (vermoedelijk kwantitatief van minder belang) ook mangaan-, ijzer-, en sulfaatreductie optreden. In het centrale deel van het gebied zijn de condities meer gereduceerd. In pb 1003 en pb 1008 is ijzerreductie waarschijnlijk het dominerende redoxproces, terwijl pb 1006 sulfaatreducerend is. Alleen voor mc 1002 zijn eenduidig methanogene omstandigheden vastgesteld. Mogelijk is methanogenese ook een belangrijk proces in pb 1005, pb 1007 en do 08. Om dit te bevestigen zouden de macrochemische analyses onderbouwd moeten zijn met H₂-analyses. De in de verschillende monitoringsfilters dominerende redoxcondities zijn grafisch weergegeven in bijlage H.

Meetronde 7, oktober 1999

Na combi-remediatie zijn de redoxomstandigheden in diverse peilbuizen meer gereduceerd. Dit blijkt onder meer uit:

- verlaagde redoxpotentiaal;
- veranderingen in de macrochemie van het grondwater, met name de afname van nitraat en/of sulfaat, en de toename van ijzer(II), sulfide en methaan (zie bijlage B);
- verhoogde waterstofconcentraties.

Een verschuiving van nitraatreducerende naar ijzer- tot sulfaatreducerende condities is bijvoorbeeld opgetreden in pb 902-1 en pb 1011. Andere monitoringsfilters, met name pb 902-2, pb 1004, pb 1009, pb 1010 en pb 1013, zijn (nog) in onvoldoende mate beïnvloed voor het optreden van een dergelijke verandering in de redoxcondities. Ook pb 904, die zich in een blanco zone buiten de invloed van de combi-reminfiltratie bevindt, is ongewijzigd nitraatreducerend gebleven.

4.3 Condities voor reductieve dechlorering

Met behulp van twee methoden is een inschatting gemaakt van de condities voor reductieve dechlorering in de monitoringsfilters tijdens meetronde 2 en meetronde 7 (zie tabel 12 en bijlage I). De eerste methode is op basis van de redoxomstandigheden zoals die hierboven zijn vastgesteld. De tweede methode is een screeningsprotocol (zie bijlage F) [Wiedemeier et al., 1998] waar analysedata van monitoringsfilters worden ingevoerd en volgens een puntensysteem een score wordt verkregen die aangeeft in welke mate de condities geschikt zijn voor dechlorering.

4.3.1 Dechloreringscondities op basis van redoxomstandigheden

Uit vele laboratoriumexperimenten en veldanalyses is bekend dat reductieve dechlorering van chloorethenen met name optreedt onder methanogene en sulfaatreducerende omstandigheden [zie bijvoorbeeld: Gerritse et al., 1999; Ter Meer en Sinke, 1998; Ter Meer et al., 1999]. IJzerreducerende condities zijn minder gunstig voor reductieve dechloreringsprocessen. Hoewel reductieve dechlorering van PER en TRI wel is waargenomen in ijzerreducerende batchculturen kan onder dergelijke omstandigheden dechlorering (van met name CIS en VC) vertraagd zijn. Uit wetenschappelijke literatuur is verder bekend dat in aanwezigheid van nitraat en zuurstof reductieve dechlorering in vrijwel alle gevallen volledig geremd is. Op basis van deze gegevens is de volgende indeling opgesteld voor het classificeren van de dechloreringscondities in de monitoringsfilters:

- zuurstof-, nitraat- en mangaanreducerend = *ongunstig* voor reductieve dechlorering;
- ijzerreducerend = dechloreringscondities *niet eenduidig*;
- sulfaatreducerend en methanogeen = *gunstig* voor reductieve dechlorering.

Meetronde 2, mei 1999

Gunstige dechloreringscondities komen voor in het centrum van het gebied (mc 1002 en pb 1005) en in de zone waar BTEX- en oliehoudend grondwater is onttrokken (pb 1007 en

pb 1006). In de monitoringsfilters aan de noordelijke (pb 902, pb 1009, pb 1010, pb 1011 en pb 1013) en de zuidelijke (pb 904 en pb 1004) grenzen zijn de omstandigheden ongunstig voor het optreden van reductieve dechloreringsreacties. De vastgestelde dechloreringscondities zijn grafisch weergegeven in bijlage I.

Meetronde 7, oktober 1999

Na de opstart van het saneringssysteem zijn de condities voor het optreden van reductieve dechlorering verbeterd in pb 902-1, pb 1003, pb 1006 en pb 1011. Ongunstige condities domineren onveranderd in pb 902-2, pb 904, pb 1004, pb 1009, pb 1010 en mc 1013. In pb 1002 en pb 1005, die in het centraal gebied liggen, en bij onttrekking (pb 1006) worden aanhoudend gunstige dechloreringsomstandigheden vastgesteld. In geen van de bemonsterde peilbuizen zijn de dechloreringscondities verslechterd.

4.3.2 Dechloreringscondities op basis van het EPA-protocol

De condities voor reductieve dechlorering in de verschillende monitoringsfilters, zoals die zijn berekend volgens het protocol EPA/600/R-98/128 [Wiedemeier et al., 1998], zijn in overeenstemming met de dechloreringscondities bepaald op basis van de redoxomstandigheden.

Meetronde 2, mei 1999

Onvoldoende of slechts beperkt bewijs voor het optreden van reductieve dechlorering is gevonden in pb 902-1, pb 902-2, pb 904, pb 1004, pb 1009, pb 1010, pb 1011 en pb 1013. Sterk bewijs voor dechloreringsprocessen vormen de analyseresultaten van mc 1002, pb 1005, pb 1006, pb 1007 en do 08.

Meetronde 7, oktober 1999

Onvoldoende of beperkt bewijs voor reductieve dechlorering is gevonden in pb 902-2, pb 904, pb 1004, pb 1009, pb 1010, mc 1013 en pb 1014. Voldoende tot sterk bewijs voor dechloreringsprocessen is gevonden in pb 902-1, mc 1002, pb 1003, pb 1005, pb 1006, pb 1008 en pb 1011.

De algemene verbetering van de condities voor dechlorering van CKW wordt zichtbaar uit enerzijds de toename van het aantal peilbuizen waarvoor bewijs voor het optreden van dechlorering is gevonden en anderzijds de toename van de gemiddelde EPA-score van de in beide ronden bemonsterde peilbuizen van $12,8 \pm 7,2$ in meetronde 2, tot $16,5 \pm 7,9$ in meetronde 7.

4.3.3 Condities voor afbraak van BTEX en olie

De microbiologische afbraak van BTEX- en oliecomponenten verloopt optimaal onder aërobe omstandigheden. Ook onder nitraat-, ijzer- en sulfaatreducerende condities kan echter afbraak van BTEX en olie optreden. Deze anaërobe afbraakprocessen verlopen wel veel trager dan de aërobe afbraakprocessen. Methanogene condities zijn in het algemeen ongunstig voor microbiële omzetting van BTEX en olie. De aanwezigheid van alkylfenolen en benzoaten, met name in pb 1006, wijst op anaërobe afbraak van BTEX. Ondanks het feit dat alkylfenolen en benzoaten in diverse BTEX-bevattende monitoringsfilters niet gedetecteerd zijn, kan afbraak van BTEX hier wel degelijk optreden indien deze producten snel verder worden omgezet, tot bijvoorbeeld lagere vetzuren en kooldioxide. De relatief hoge concentraties van lagere vetzuren (C2 - C7), waargenomen in meetronde 2 in mc 1002, kunnen wijzen op omzetting van met name vluchtige oliecomponenten. Indien olie- en BTEX-bevattend grondwater in nitraatrijke filters wordt geïnfiltreerd (bijvoorbeeld in pb 902, pb 1003, pb 1008, pb 1009, pb 1010, pb 1011, mc 1004 en mc 1013), zal de afbraak van deze verontreinigingen worden gestimuleerd. Indien voldoende olie/BTEX wordt gedoseerd om al het nitraat te reduceren, zullen de condities na nitraatverwijdering gunstiger worden voor dechlorering van CKW.

4.4 Relatie tussen waterstof (H₂), verontreinigingen en dechlorering

De waterstofconcentraties, bepaald tijdens meetronden in mei 1998, mei 1999 en oktober 1999, zijn grafisch uitgezet tegen de dechloreringsgraad, en tegen de BTEX-, minerale olie- en DOC-concentraties in de monitoringsfilters (zie bijlage J). De toenemende H₂-concentraties correleren met de toenemende minerale olie-, BTEX- en DOC-gehalten. Deze waarneming is in overeen-

stemming met de hypothese dat waterstof wordt gevormd uit DOC, welke voor een groot deel bestaat uit olie en BTEX. De gevormde waterstof heeft een reducerend effect op de bodem en draagt bij tot de omzetting van elektronenacceptoren als nitraat, mangaan(IV) en ijzer(III), waardoor reductieve dechlorering van CKW wordt gestimuleerd. Bovendien kan de waterstof direct als brandstof door CKW-dechlorerende bacteriën worden gebruikt. Deze veronderstellingen worden onderbouwd door de positieve correlatie tussen de dechloreringsgraad en de waterstofconcentratie. In monitoringsfilters met waterstofconcentraties > 0,4 nM was de dechloreringsgraad altijd hoger dan 50 %, terwijl in 10 van de 17 filters met waterstofconcentraties < 0,4 nM de CKW-dechloreringsgraad lager was dan 50 %.

4.5 Samenvatting van het afbraakproces

Samenvattend kan worden gesteld dat directe koppeling tussen enerzijds de afbraak van CKW en anderzijds de afbraak van BTEX en olie in dit project niet is bewezen, waarbij wordt aangenomen dat er een indirecte koppeling optreedt. Waarschijnlijk spelen H₂ en afbraakproducten van BTEX en olie (zoals vetzuren) een belangrijke rol als intermediair bij de gecombineerde afbraak. In figuur 4 wordt het meest waarschijnlijke afbraakproces bij combi-remediatie weergegeven.

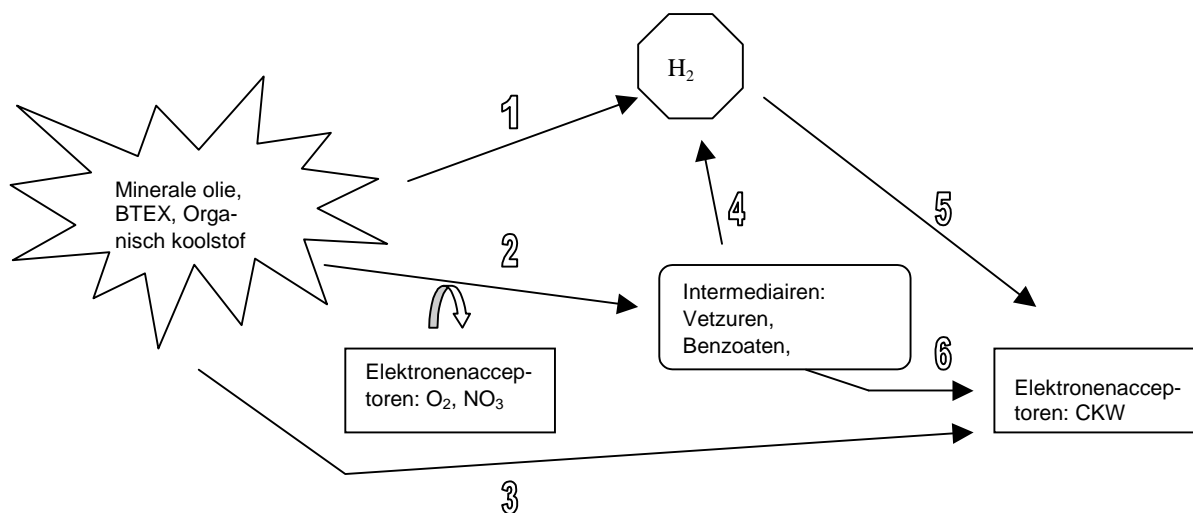


Fig. 4. Meest waarschijnlijke afbraakproces bij combi-remediatie.

Voor de verschillende processen, zoals weergegeven in figuur 4, zijn in dit project de bewijzen en aanwijzingen gevonden, die hierna worden toegelicht:

- *Proces 1 en 4.* In het onderzoek is gebleken dat toenemende concentratie minerale olie, BTEX en DOC-gehalten correleren met toenemende H₂-concentratie.
- *Processen 2 en 4.* Waarschijnlijk is initiële afbraak van minerale olie en BTEX door reductie van zuurstof en nitraat een cruciale eerste stap in het proces van combi-remediatie. Deze afbraakstap is in het veld aannemelijk gemaakt doordat daar waar intermediairen aanwezig zijn alle nitraat en zuurstof is verbruikt en er een hoge waterstofspanning heerst.
- *Processen 3, 5 en 6.* In het laboratorium is stimulatie van afbraak van CKW door BTEX/oliehoudend water aangetoond. Welke stoffen uiteindelijk voor de dechlorering zorgen is voorsnog onbekend. In ieder geval is bekend dat H₂ en vetzuren substraat voor CKW-dechlorerende bacteriën zijn

4.6 Concentratieverloop van verontreinigingen in de tijd

In bijlage B2 en D2 is het concentratieverloop van de CKW-verontreiniging gedurende het project 'Combi-remediatie' weergegeven. Het CKW-concentratieverloop in een aantal relevante monitoringsfilters wordt hierna toegelicht:

- *Monitoringsfilter pb 902-1*
Monitoringsfilter pb 902-1 bevindt zich op 1,5 meter van een filter waarin op 14 juni een proefinfiltratie met BTEX/oliehoudend grondwater (onttrokken bij pb 1006) is gestart. De totale CKW-concentraties in dit filter variëren sterk tussen 8 en 213 μM gedurende de verschillende analyseronden. Indien de molaire CKW-percentages tegen de tijd worden uitgezet, blijkt dat na het starten van de proefinfiltratie de relatieve hoeveelheid PER eind juni sterk is gedaald, parallel met een toename van de concentratie CIS, VC en etheen. De afname van het mol percentage PER in pb 902-1 valt samen met het verschijnen van olie en BTEX, enige weken na het opstarten van de proefinfiltratie. Mogelijk is dechlorering van PER in pb 902-1 gestimuleerd door dosering van BTEX en olie. Een andere mogelijkheid is dat het infiltratiewater uit de BTEX-zone is bemonsterd en geanalyseerd.
- *Monitoringsfilter pb 904*
Monitoringsfilter pb 904 bevindt zich in een blanco zone. In dit filter zijn de CKW-concentraties stabiel. De totale CKW-concentratie is relatief laag (2 tot 6 μM) en bestaat grotendeels (74 tot 99 %) uit PER. De dechlorering van CKW is in dit filter niet waarneembaar.
- *Monitoringsfilter mc 1002*
Monitoringsfilter mc 1002 bevindt zich in een mesocosm die geplaatst is in de combi-remengzone. In mc 1002 bevinden zich hoge concentraties CIS, BTEX, olie en methaan. Met uitzondering van de hoeveelheid niet-vluchtige olie, die is gedaald van 12 mg/l tot 1,7 mg/l, zijn de concentraties van verontreinigingen in mc 1002 zeer stabiel in de tijd.
- *Monitoringsfilter pb 1003*
Monitoringsfilter pb 1003 bevindt zich aan de rand van de door combi-reminfiltratie beïnvloede zone, nabij pb 904. De totale CKW-concentratie - die voor 36 - 54 % uit VC bestaat - is relatief constant in de tijd (6 tot 12 μM). Ondanks het feit dat de BTEX-concentraties (< 4 $\mu\text{g/l}$) en olieconcentraties (< 200 $\mu\text{g/l}$) laag blijven, is na de start van de infiltratie een daling van de fracties PER en TRI ten gunste van een toename van met name CIS en etheen waarneembaar.
- *Monitoringsfilter mc 1004*
Mesocosm mc 1004 bevindt zich in de nitraatreducerende zone in het door combi-reminfiltratie beïnvloede gebied. De samenstelling van de CKW's varieert niet significant en bestaat voor 73 tot 86 % uit PER. Het uitblijven van dechlorering is verklaarbaar door het feit dat, ondanks een lichte daling in concentratie, nitraat continu in overmaat aanwezig is.
- *Monitoringsfilter mc 1005*
Mesocosm mc 1005 bevindt zich in de methanogene zone in het combi-remgebied. Voor de infiltratie bestaan de CKW's vooral uit CIS (± 70 %) en VC (± 20 %). Tijdens de infiltratie daalt de CIS-concentratie sterk, terwijl VC accumuleert. Dechlorering van VC tot etheen/ethaan is niet waarneembaar.
- *Monitoringsfilter pb 1006*
Monitoringsfilter pb 1006 bevindt zich nabij de onttrekking van BTEX/oliehoudend grondwater. De CKW-concentraties in pb 1006 zijn sterk gedaald gedurende de grondwateronttrekking. Tijdens de onttrekking is een verschuiving van het mol percentage CIS ten gunste van vooral etheen waarneembaar. BTEX- en minerale olieconcentraties zijn relatief hoog in pb 1006 en variëren tussen 14 - 330 $\mu\text{g/l}$ (BTEX), en 1100 - 5500 $\mu\text{g/l}$ (olie).

- *Monitoringsfilter pb 1008*

In monitoringsfilter pb 1008 zijn de CKW-concentraties te laag ($< 1 \mu\text{M}$) voor een voldoende onderbouwde beoordeling van het optreden van dechloreringsprocessen tijdens de proefsanering.

- *Monitoringsfilters pb 1009, pb 1010 en mc 1013*

Monitoringsfilters pb 1009, pb 1010 en mc 1013 bevinden zich in de nitraatreducerende zone aan de bovenzijde van het combi-remmenggebied. In deze monitoringsfilters variëren de totale CKW-concentraties tussen 0,2 en $9 \mu\text{M}$, en bestaan de CKW-gehalten in belangrijke mate uit PER en TRI. Significante accumulatie van etheen/ethaan treedt niet op. Gedurende de volledige proefsanering zijn de minerale olie- en BTEX-gehalten in deze filters laag en domineren nitraatreducerende condities.

- *Monitoringsfilter pb 1011*

In monitoringsfilter pb 1011 is het effect van combi-remfiltratie duidelijk waarneembaar uit:

1. een daling van PER van $\pm 80 \%$ tot minder dan 10% van het totale CKW-gehalte;
2. een toename van de CIS-, VC- en etheengehalten;
3. een afname van de totale CKW-concentratie van meer dan $70 \mu\text{M}$ tot minder dan $10 \mu\text{M}$;
4. de verschuiving van nitraat- tot sulfaatreducerende condities.

4.7 Mesocosms

4.7.1 Inleiding

In fase I van dit project is een literatuurstudie uitgevoerd naar de mogelijkheden voor toepassing van mesocosms [Van Bommel, 1998]. De mesocosms zijn in deze studie gedefinieerd als 'technieken waarin microbiologische, chemische en fysische processen worden bestudeerd binnen het dynamische milieu van de bodem'. Bij veel bodemonderzoekers leeft de overtuiging dat veldwaarnemingen beter geschikt zijn om het verloop van een sanering te beschrijven dan laboratoriumwaarnemingen. De redenatie hierbij is, dat laboratoriummetingen vaak moeilijk vertaalbaar zijn naar de veldsituatie. In de literatuurstudie is naar voren gekomen dat reeds bestaande in situ mesocosmtechnieken niet voldoen of niet voor het implementatieproject 'Combi-remediatie' toepasbaar zijn. Om deze reden is door het consortium een nieuw type mesocosm ontwikkeld, binnen een bestaand concept. De mogelijkheden van anaërobe homogenisatie en van het plaatsen en ophalen van filterbuisjes zijn in fase I van combi-remediatie in het veld getest. Op basis van de literatuurstudie en de veldtest is besloten om in de implementatiefase de mesocosm toe te passen.

Een mesocosm kan worden gezien als een peilbuis waaruit niet alleen grondwater, maar ook grond kan worden bemonsterd. De mesocosm bestaat uit een 3-inch peilbuis, met daarin zes filterbuisjes (lengte 30 cm, doorsnede 1,5 cm) die zijn afgevuld met circa 90 gram (drooggewicht) grond. De grond in de filterbuisjes is tijdens het plaatsen van de peilbuis met een zuigerboor anaëroob bemonsterd, ter plaatse anaëroob gehomogeniseerd en in de filterbuisjes gedaan (onder stikstofoverdruk), waarna de filterbuisjes direct in de peilbuis zijn gehangen (onder grondwaterniveau). Met behulp van touwtjes kunnen de filterbuisjes op ieder gewenst moment weer omhoog worden gehaald. Doordat de grond in de filterbuisjes is gehomogeniseerd, is de uitgangssituatie in elk buisje gelijk. De filterbuisjes blijven in contact met het grondwater, zodat de sanerende maatregelen door het ophalen en analyseren van de mesocosms in de grond kunnen worden gevolgd. Tegelijkertijd kan de samenstelling van het grondwater in de mesocosm worden gemonitord. Door deze mogelijkheid van het gelijktijdig monitoren van grond en grondwater kunnen processen worden bestudeerd, die anders moeilijk zijn te monitoren, zoals adsorptie en desorptie en kan de ontwikkeling van de bacteriepopulatie in de filterbuisjes worden gevolgd.

In onderstaande linkerfoto wordt het mengen in het anaërobe vat en de filterbuisjes getoond. In de rechterfoto is de uiteindelijke peilbuis te zien, met daarin de filterbuisjes aan touwtjes en de bemonsteringsslang voor het grondwater.



Mengen in het anaërobe vat.



Eindresultaat.

4.7.2 Doelstelling van mesocosms

De doelstelling is de volgende vier onderzoeksvragen te beantwoorden:

1. Is de mesocosm geschikt voor het volgen van trends in de concentraties in de grond en het grondwater?
2. Kan de verdelingscoëfficiënt (K_p) in het veld reproduceerbaar worden gemeten?
3. Kan de ontwikkeling van de bacteriepopulatie in de grond en het grondwater worden gevolgd?
4. Welke meerwaarde biedt de mesocosm ten opzichte van de gangbare meettechnieken?

Ad 1. Toepassing als monitoringsinstrument

Bij de mesocosms is de startconcentratie in de grond in de filterbuisjes in principe gelijk. Met reguliere boringen is dit niet mogelijk. Onderzocht wordt onder welke randvoorwaarden de mesocosms hiervoor geschikt zijn. Voor monitoring van het grondwater functioneert de mesocosm als een reguliere peilbuis, zodat dit buiten de scope van het onderzoek valt.

Ad 2. Bepaling van de verdelingscoëfficiënt

Een tweede doel van de mesocosms is om de relatie tussen de concentraties aan verontreinigingen in de waterfase en in de grondfase in het veld te bepalen. Deze relatie wordt vaak alleen berekend op basis van de K_{oc} of de oplosbaarheid van de stof en het organische koolstofgehalte van de bodem. Met behulp van mesocosms is het mogelijk de gemeten en berekende coëfficiënten met elkaar te vergelijken. Ook kan worden nagegaan of de concentraties aan verontreinigingen in de grondfase even snel afnemen als in de waterfase. Als dit niet zo is, moet er rekening worden gehouden met nalevering vanuit de grondfase naar de waterfase, wat de duur van de sanering sterk kan verlengen.

Ad 3. Monitoringsinstrument voor bacteriepopulaties

Het is met de mesocosms mogelijk om analyses op de in de grond en het grondwater aanwezige bacteriepopulaties uit te voeren. Deze analyses zijn momenteel in ontwikkeling en de methoden zijn (nog) niet gevalideerd. Om na te gaan of er in de mesocosms veranderingen in de bacteriepopulatie optreden, zijn DGGE- (Denaturant Gradient Gel Electroforesis) analyses uitgevoerd op DNA dat is geëxtraheerd uit de grond en het grondwater uit de mesocosms. Bij DGGE wordt de diversiteit van de aanwezige populatie zichtbaar gemaakt op basis van 16S DNA. Met de DGGE kan een soort 'biologische fingerprint' van de bacteriepopulatie worden gemaakt.

Ad 4. Meerwaarde van de mesocosm als meetinstrument

De doelstelling is een overzicht te geven wat de voordelen en randvoorwaarden van het gebruik van mesocosms zijn ten opzicht van bestaande bemonsteringstechnieken.

4.7.3 Plaatsing en analyses van mesocosms

In totaal zijn vier mesocosms geplaatst: 1013 (fase 1), 1002, 1004 en 1005 (fase 2). In figuur A7 (zie bijlage A) is de ligging van de mesocosms weergegeven. Na de plaatsing op 23 en 24 februari 1999 zijn startanalyses op CKW, BTEX en minerale olie op de teruggeplaatste grondmonsters uitgevoerd. Daarnaast zijn grondmonsters ingevroren voor DGGE-bepalingen. In overleg met het consortium is besloten om een heranalyse op de grond uit de mesocosms uit te voeren, omdat bij de startanalyse in twee van de vier mesocosms geen verontreiniging is aangetroffen. De mesocosms zijn op 10 en 11 mei, dus voor de aanvang van de sanering, opnieuw bemonsterd en geanalyseerd, zodat de nulsituatie is vastgesteld. De heranalyses op de grondmonsters zijn uitgevoerd door middel van twee verschillende analysemethoden. Er is gebruik gemaakt van extractie met methanol (NVN 5732) en van verwarmen van het monster tot 95 °C gevolgd door 'purge and trap'. Deze analyses zijn beide in duplo uitgevoerd. Uit de analyse-resultaten blijkt dat de extractie met methanol de beste resultaten oplevert (hogere concentraties; analyseresultaten niet weergegeven). Voor het vervolg van de monitoring van de mesocosms is daarom deze methode gebruikt. Het gevolgde monitoringsprogramma is weergegeven in tabel 13.

Tabel 13. Monitoringsprogramma voor mesocosms.

	uitgangsmateriaal	10-5-99	9-8-99	12-10-99	23-11-99
PER, TRI, CIS in grond (duplo) en grondwater		*	*	*	*
BTEX in grond (duplo) en grondwater		*	*	*	*
droge stof- en organisch stofgehalte		*	*	*	*
DGGE in grond en grondwater	*		*	*	

4.7.4 Resultaten van mesocosms

De resultaten van de mesocosms worden hieronder weergegeven en besproken. Achtereenvolgens komen de volgende aspecten aan bod:

- trends van de CKW-concentraties in de tijd;
- verdeling van CKW tussen grond en grondwater (verdelingscoëfficiënt);
- ontwikkeling van de bacteriepopulatie in grond en grondwater.

De analyseresultaten op BTEX en CKW in grond en grondwater van de mesocosms zijn weergegeven in bijlage K.

Trends van de CKW-concentraties in de tijd

Aan de hand van de analyses op grond en grondwater is de absolute hoeveelheid CKW-verontreiniging in de grondfase en de waterfase van de mesocosms berekend op vier verschillende tijdstippen. De resultaten zijn weergegeven in bijlage K. BTEX kan vanwege de lage concentraties in het grondwater in geen enkel grondmonster uit de mesocosms worden gedetecteerd. Daarom worden hierna alleen de trends in de concentraties van CKW voor iedere mesocosm besproken.

Mesocosm 1002

In mesocosm 1002 is CIS de belangrijkste verontreinigende component, in zowel grond als grondwater. De concentraties PER en TRI in grond liggen dicht bij de detectielimiet van 0,05 mg/kg ds. Ook in het grondwater zijn de concentraties relatief laag. In de loop van de tijd

zijn PER en TRI in de grond niet meer gedetecteerd, hetgeen correspondeert met een lichte afname in de grondwaterconcentraties van deze componenten. De concentratie CIS blijft zowel in het grondwater als in de grond min of meer constant (grond circa 2,5 mg/kg ds). Een belangrijke randvoorwaarde bij deze metingen is het lage organische stofgehalte, dat varieert tussen kleiner dan de detectielimiet (0,2 mg/kg ds) en 0,52 mg/kg ds en de sterke aanwezigheid van nevenverontreinigingen. Indien al weinig verontreiniging in het grondwater zit (PER en TRI), en er zijn hoge concentraties aan nevenverontreinigingen, zijn de sorptieplaatsen snel bezet en liggen de concentraties PER en TRI in de grond snel beneden de detectielimiet.

Mesocosm 1004

In mesocosm 1004 is PER de belangrijkste verontreinigende component. Conform de verwachting blijven in de monitoringsperiode de concentraties in zowel de grond als in het grondwater in dezelfde orde van grootte. Hiermee is het aannemelijk dat met de mesocosms redelijk reproduceerbare gehalten in de grond en in het grondwater kunnen worden gemeten, ondanks het lage organische stofgehalte.

Mesocosm 1005

In de grondfase van mesocosm 1005 zijn PER en TRI niet gedetecteerd. De concentraties aan CIS in de grondfase blijken sterk te fluctueren, zowel in de grond als in het grondwater. De verhoogde concentraties in het grondwater corresponderen met de verhoogde concentraties in de grond. Ook in deze mesocosm is het organische stofgehalte relatief laag.

Mesocosm 1013

Mesocosm 1013 is in september 1998 geplaatst in het kader van fase I van combi-remediatie. Omdat deze mesocosm ook in fase 1 is gebruikt, is deze mesocosm in fase 2 minder gemonitord. Uit de resultaten blijkt dat in deze mesocosm een veel sterkere adsorptie van de verontreinigende componenten optreedt dan in de overige mesocosms. In deze mesocosm is bijvoorbeeld 82 tot 94 % van de PER aanwezig in de grondfase. Dit wordt verklaard door het hogere organische stofgehalte in deze mesocosm (0,45 en 1,3 %). De grotere spreiding in organisch stof is verklaarbaar aangezien in deze boringen veenbrokjes zijn aangetroffen, waardoor het monster waarschijnlijk minder homogeen is dan bij de andere mesocosms.

Resumerend kan worden gesteld dat in alle mesocosms grond- en grondwaterverontreiniging reproduceerbaar kan worden gemeten. De mesocosm heeft op dit punt aan de verwachting voldaan.

Bepaling van de verdelingscoëfficiënt (K_p -waarde)

Op basis van de analyseresultaten uit de mesocosms zijn verdelingscoëfficiënten (K_p -waarden) berekend. De verdelingscoëfficiënt is de verhouding van de concentratie aan verontreiniging in grond ten opzichte van de concentratie in grondwater. De K_p -waarden zijn als volgt berekend:

$$K_p = \frac{C_{\text{grond}}}{C_{\text{grondwater}}}$$

waarin:

C_{grond} is de concentratie in de grondfase in mg/kg ds;
 $C_{\text{grondwater}}$ is de concentratie in het grondwater in mg/l.

Omdat BTEX niet in de grond kan worden gedetecteerd, zijn alleen de K_p -waarden voor PER, TRI en CIS berekend. De gemiddelde K_p -waarden zijn weergegeven in tabel 14. Voorzover berekenbaar (aantal waarnemingen groter of gelijk aan 3) zijn standaarddeviaties aangegeven.

Tabel 14. Gemiddelde organische stofgehalten (in %) en K_p-waarden (in l/kg) in de mesocosms.

	organisch stofgehalte (%)			K _p -waarden (l/kg)			
	aantal waarnemingen	gemiddeld organisch stofgehalte	standaarddeviatie		aantal waarnemingen	gemiddelde K _p -waarde	standaarddeviatie
mesocosm 1002	4	0,32	0,18	PER	2	0,17	n.b.
				TRI	1	0,02	n.b.
				CIS	3	0,16	0,02
mesocosm 1004	4	0,24	0,13	PER	4	0,21	0,11
				TRI	4	0,17	0,07
				CIS	2	0,18	n.b.
mesocosm 1005	4	0,26	0,14	PER	0	n.b.	n.b.
				TRI	0	n.b.	n.b.
				CIS	4	0,45	0,41
mesocosm 1013	2	0,87	n.b.	PER	2	1,68	n.b.
				TRI	1	0,95	n.b.
				CIS	1	0,43	n.b.

n.b.: niet berekenbaar

Zoals blijkt uit tabel 14 zijn de K_p-waarden per mesocosm verschillend. De hoogste K_p-waarden zijn waargenomen in de mesocosms 1005 en 1013. De gemeten K_p-waarden houden verband met het organische stofgehalte van de mesocosms en de chemische eigenschappen van de stof. De gemiddelde organische stofgehalten zijn weergegeven in tabel 14. In bijlage K is het organische stofgehalte van de mesocosms in de tijd weergegeven. De organische stofgehalten variëren in de tijd, waarbij echter de verhoudingen tussen de organische stofgehalten van de verschillende mesocosms gelijk blijven. Dit is waarschijnlijk een gevolg van een systematische fout in de organische stofanalyse in combinatie met onvolledig homogene monsters. De heterogeniteit komt terug in de variatie in de tijd. Ondanks deze variatie blijft de verhouding in de gehalten tussen de verschillende monsters gelijk. Dit kan worden verklaard als per monitoringsronde van alle monsters in één ronde de gloeirest is bepaald, waarbij de monsters de ene keer wat langer in de oven hebben gestaan dan de andere keer. De hoogste organische stofgehalten zijn vastgesteld in mesocosm 1013. Dit komt goed overeen met de in deze mesocosm vastgestelde hoge K_p-waarden. In mesocosm 1002 zijn vergelijkbare organische stofgehalten gemeten als in de mesocosms 1004 en 1005. Dit komt niet overeen met de in deze mesocosm vastgestelde lage K_p-waarden. Mogelijk wordt de K_p-waarde hier beïnvloed door de aanwezigheid van hoge concentraties aan nevenverontreinigingen.

In bijlage K zijn de vastgestelde K_p-waarden uitgezet tegen het organische stofgehalte. In deze grafiek zijn lineaire regressiecoëfficiënten opgenomen, waarbij de aanname is gedaan dat geen sorptie optreedt bij 0 % organisch stofgehalte. Zoals blijkt uit de regressielijn neemt de K_p-waarde voor PER sterk toe met een toenemend organisch stofgehalte. De K_p-waarde voor CIS is niet of nauwelijks afhankelijk van het organische stofgehalte. Dit is mogelijk een gevolg van het feit dat CIS een zeer mobiele stof is die weinig adsorbeert en dat op de plaatsen waar CIS in hoge concentraties voorkomt ook nevenverontreiniging in hoge concentraties voorkomt, zodat competitie om de sorptieplaatsen kan worden verwacht. Op basis van het organische stofgehalte en de oplosbaarheid van de verontreiniging in water kan tevens een theoretische K_p-waarde worden berekend op basis van de formule van LAGAS:

$$K_p = S^{-0,67} \cdot 10^{4,45} \cdot f_{oc}$$

waarin:

S is de oplosbaarheid in mg/l;

f_{oc} is de fractie organisch carbon (= % organisch stof/1,7).

Daarnaast kan de K_p ook worden berekend op basis van de K_{oc} , die kan worden herleid op basis van de octanol/waterverhouding (bijvoorbeeld $K_{oc} = 0,411 \cdot K_{ow}$):

$$K_p = f_{oc} \cdot K_{oc}$$

waarin:

- K_{oc} is de verdelingscoëfficiënt over organisch stof en water in l/kg;
- f_{oc} is de fractie organisch koolstof (= % organisch stof/1,7).

In tabel 15 zijn de gemeten K_p -waarden in het veld met behulp van het organische stofgehalte teruggerekend naar K_{oc} -waarden (stofeigen sorptiewaarde). Deze bewerking is uitgevoerd om het effect van een variërend organisch stofgehalte uit de vergelijking te filteren.

Tabel 15. Vergelijking van K_p -waarden op basis van K_{oc} .

meetpunt	PER	TRI	CIS
gemeten:			
1002	90	11	85
1004	149	120	128
1005	-	-	294
1013	328	186	84
berekend:			
K_{oc} (literatuur)	263 - 478	83 - 123	13 - 49
K_{oc} (op basis van oplosbaarheid)	981	258	119 - 320

Uit tabel 15 volgt dat zowel in de gemeten als in de berekende waarden een behoorlijke spreiding aanwezig is tussen berekende en gemeten waarden. De K_{oc} op basis van de oplosbaarheid lijkt voor PER en TRI te hoge waarden te berekenen. De gevonden K_{oc} -waarden in de literatuur lijken een onderschatting te geven van de in dit project gemeten K_{oc} -waarden. Resumerend kan worden gesteld dat in zowel de gemeten als berekende K_{oc} -waarden een behoorlijke spreiding kan optreden. Alhoewel de gemeten en berekende waarden wel in dezelfde orde van grootte liggen, wordt geadviseerd de verdelingscoëfficiënten in het kader van in situ projecten te meten, aangezien dit een zeer gevoelige parameter is voor de inschatting van de saneringsduur. Op basis van dit project blijkt dat de mesocosm hiervoor een bruikbaar instrument vormt.

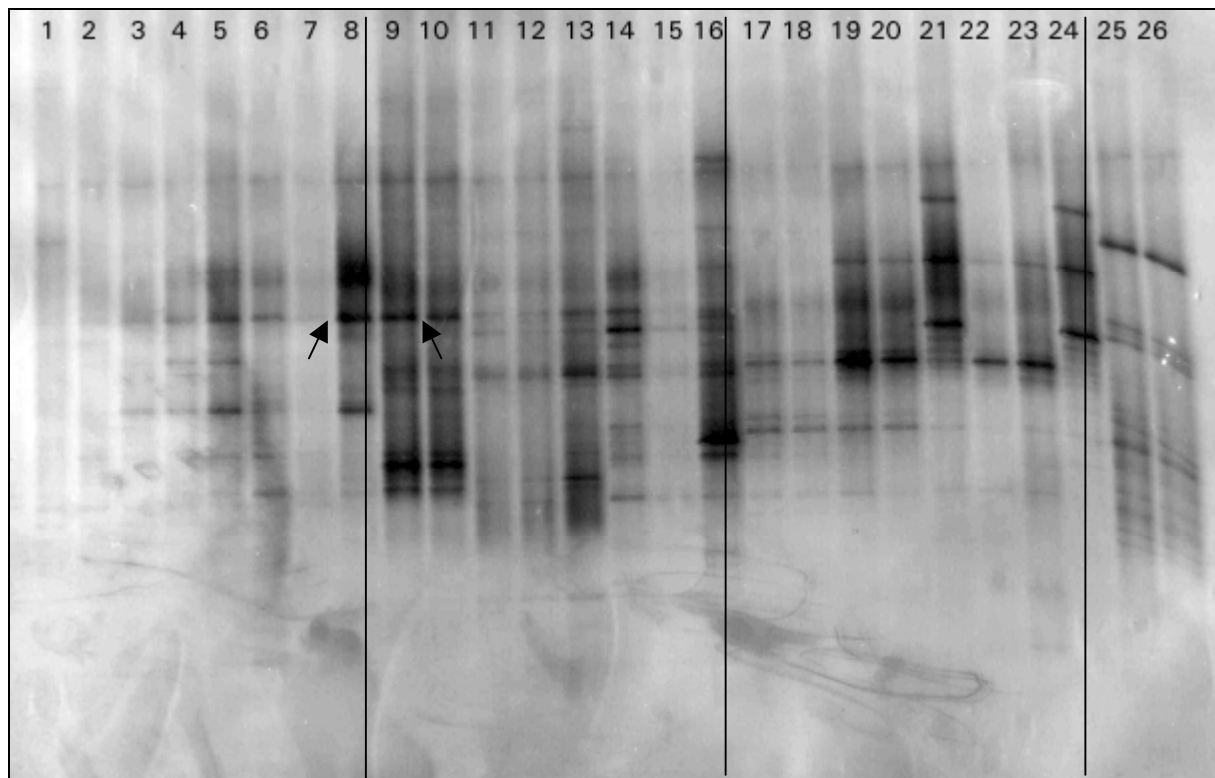
Bacteriebepalingen in grond en grondwater

Op grond en grondwater uit de mesocosms zijn DGGE-analyses uitgevoerd. Met behulp van deze analyses is de diversiteit van een bacteriepopulatie zichtbaar gemaakt. Van 3 tijdstippen zijn DGGE-analyses uitgevoerd, zodat eventuele verschuivingen in de bacteriepopulaties kunnen worden waargenomen.

De DGGE-analyses waren ten tijde van dit project nog volop in ontwikkeling (onder meer in het NOBIS-project 'Microbiële karakterisatie' [Krooneman et al., 1999]). Dit had tot gevolg dat uit de uitgevoerde analyses niet zozeer harde conclusies konden worden getrokken, maar dat de analyses meer aanbevelingen opleverden voor verdere ontwikkelingsrichtingen in de toekomst.

Voordat een DGGE-analyse wordt uitgevoerd wordt DNA geëxtraheerd uit de grond en de grondwatermonsters. Deze DNA-extractie is uitgevoerd volgens het protocol van Stephen et al. [1999]. Uit het verkregen DNA-extract wordt het zogenaamde 16S DNA-gedeelte door middel van PCR (Polymerase Chain Reaction) met universele primers (U968f-GC en U1401r) sterk vermenigvuldigd. Dit 16S DNA is soortspecifiek. De verkregen PCR-producten worden op een

gel met denaturerende gradiënt aangebracht (denatureren = ontnemen van de molecuulstructuur). Naarmate het 16S DNA stabiel is, zal het minder snel denatureren in de gel, waardoor het desbetreffende DNA verder doorloopt in de gel. Het 16S DNA wordt in de gel dus niet gescheiden op grootte, maar op gevoeligheid voor denaturatie. Door kleuring wordt het 16S DNA zichtbaar gemaakt in de gel, waardoor een streepjespatroon ontstaat; het DGGE-profiel, waarbij ieder bandje overeenkomt met een specifieke bacteriesoort. Met de DGGE-techniek kunnen veranderingen in de bacteriepopulatie zichtbaar worden gemaakt. Dit wordt met name zichtbaar in het verdwijnen en verschijnen van bepaalde banden in het DGGE-patroon. Daarnaast kan de intensiteit van de banden veranderen, doordat een bacteriesoort dominant wordt over een andere bacteriesoort. In figuur 5 zijn de DGGE-profielen voor de grond en grondwatermonsters uit de mesocosms op de verschillende tijdstippen weergegeven.



mesocosm 1002, met het aantal zichtbare bandjes:	mesocosm 1004, met het aantal zichtbare bandjes:	mesocosm 1005, met het aantal zichtbare bandjes:	mesocosm 1013, met het aantal zichtbare bandjes:
1. grond t = 0, 7 bandjes	9. grond t = 0, 8 bandjes	17. grond t = 0, 14 bandjes	25. grond t = 5, 11 bandjes
2. grond t = 0, 6 bandjes	10. grond t = 0, 12 bandjes	18. grond t = 0, 14 bandjes	26. grond t = 5, 11 bandjes
3. grond t = 5, 6 bandjes	11. grond t = 5, 11 bandjes	19. grond t = 5, 15 bandjes	
4. grond t = 5, 6 bandjes	12. grond t = 5, 11 bandjes	20. grond t = 5, 12 bandjes	
5. grond t = 7, 10 bandjes	13. grond t = 7, 16 bandjes	21. grond t = 7, 12 bandjes	
6. water t = 5, 10 bandjes	14. water t = 5, 15 bandjes	22. water t = 5, 9 bandjes	
7. water t = 5, 10 bandjes	15. water t = 5, 11 bandjes	23. water t = 5, 6 bandjes	
8. water t = 7, 8 bandjes	16. water t = 7, 18 bandjes	24. water t = 7, 11 bandjes	

Fig. 5. DGGE-profielen van grond en grondwater uit de mesocosms op t = 0 (uitgangsmateriaal d.d. 23 februari 1999), t = 5 (9 augustus 1999) en t = 7 (12 oktober 1999).

De DGGE-gel, die is weergegeven in figuur 5, geeft de unieke mogelijkheid om een indruk te verkrijgen van de ontwikkeling van de bacteriepopulatie in zowel grond als grondwater in de tijd. De interpretatie van DGGE-profielen van grond en grondwater is momenteel volop in ontwikkeling. Hierdoor is het niet mogelijk om ontwikkelingen in bacteriepopulaties direct toe te schrijven

aan saneringsactiviteiten en is het momenteel slechts mogelijk om de resultaten kwalitatief te beschouwen.

Bij het analyseren van de DGGE-profielen kunnen een aantal aspecten worden beschouwd:

1. Bacteriepopulaties van verschillende mesocosms.
2. Bacteriepopulaties in de tijd.
3. Bacteriepopulaties van grond en grondwater.

Ad 1. Bacteriepopulaties van verschillende mesocosms

De streepjespatronen behorend bij de afzonderlijke mesocosms verschillen aanmerkelijk, waaruit blijkt dat de bacteriepopulaties in de mesocosms verschillen. Enkele bacteriesoorten zijn in meerdere mesocosms aanwezig. Dit is bijvoorbeeld te zien in lanen 8 en 9, waar hetzelfde bandje voorkomt in DGGE-profielen van verschillende mesocosms (de met pijltjes aangegeven bandjes).

Ad 2. Bacteriepopulaties in de tijd

De DGGE-profielen van mesocosm 1002 vertonen geen duidelijke veranderingen in de loop van de tijd. Hetzelfde geldt, zij het in mindere mate, voor mesocosm 1004. In mesocosm 1004 verandert het aantal waarneembare bandjes vrij sterk in de loop van de tijd. Sommige bandjes verschijnen en andere verdwijnen in de loop van de tijd. Het overall patroon lijkt in mesocosm 1004 in de loop van de tijd echter niet significant te veranderen. Dit betekent dat de bacteriepopulaties van deze mesocosms over deze periode niet sterk zijn veranderd. De bacteriepopulatie van mesocosm 1005 lijkt wel te veranderen in de loop van de tijd. In de lanen 21 en 24 van figuur 5, behorend bij grond- en grondwatermonsters van 12 oktober 1999, komen twee banden voor die in de monsters van februari en augustus niet voorkomen. Hieruit blijkt dat de bacteriepopulaties van deze monsters verschillen, hetgeen kan duiden op een verandering in de bacteriepopulatie.

Ad 3. Bacteriepopulaties van grond en grondwater

De DGGE-profielen van grond en grondwater van mesocosm 1002 lijken sterk op elkaar. De meest intensieve banden zijn zowel in profielen van grond als van grondwater zichtbaar. Deze waarneming wordt bevestigd vanuit het NOBIS-project 'MICROKAR' [Krooneman et al., 1999], waar eveneens DGGE-profielen van grond en grondwater uit mesocosm 1002 zijn gemaakt. Ook voor mesocosm 1005 geldt dat de profielen van grond en grondwater sterk op elkaar lijken. Voor mesocosm 1004 geldt dit in mindere mate. In het project 'MICROKAR' - waarin ook gebruik is gemaakt van grond- en grondwatermonsters uit het combi-remediatiegebied - zijn vergelijkbare resultaten geboekt.

Mogelijk kan de DGGE (na verdere ontwikkeling van de analyse) in combinatie met mesocosms een geschikte methode vormen om een indruk te verkrijgen van de variatie in ruimte en in tijd van de bacteriepopulaties van zowel grond- als grondwatermonsters. Hierbij speelt de homogenisatiestap bij de installatie van de mesocosms een belangrijke rol. Met DGGE is het in principe mogelijk om bandjes op te pikken uit de gel, waarna de sequentie van de desbetreffende bacteriesoort kan worden bepaald. Op basis van deze sequentie kunnen *in de toekomst* vervolgens specifieke PCR-primers worden gemaakt en wordt monitoring op maat voor deze bacteriesoort mogelijk.

Voor meer informatie omtrent de theoretische achtergrond van moleculaire detectie van micro-organismen met DGGE, toepassingsmogelijkheden van moleculaire detectiemethoden en de toekomstperspectieven van moleculaire detectietechnieken, zoals DGGE voor monitoring van bacteriepopulaties in grond en grondwater, wordt verwezen naar NOBIS-project 98-1-29 'Micro-

biological characterization of contaminated soil and groundwater (MIKROKAR)' [Krooneman et al., 1999].

4.7.5 *Meerwaarde van mesocosms*

Op basis van de vorige paragrafen kan worden geconcludeerd dat met de mesocosm reproduceerbare concentraties in de grond en in het grondwater kunnen worden gemeten. De verdelingscoëfficiënt blijft in de mesocosms in ordegrootte gelijk. Bij lage organische stofgehalten, concentraties in het grondwater of hoge concentraties aan nevenverontreinigingen kunnen de verdelingscoëfficiënten minder nauwkeurig worden. Ook is het mogelijk 'biologische fingerprints' te maken van de bodem, maar als monitoringsinstrument bevindt zich dat thans in de opstartfase en is nog niet operationeel.

Uitgaande van de bovengenoemde conclusies hebben de mesocosms een meerwaarde ten opzichte van reguliere boringen en monsternamen van de grond. Analyseresultaten van de grond zijn minder reproduceerbaar dan mesocosms, aangezien nooit precies op dezelfde plek kan worden bemonsterd, gecombineerd met de heterogeniteit in de bodem. In dit specifieke project boden de mesocosms nog een voordeel dat monsternamen van de grond mogelijk was in een hal waarin, na aanleg van een nieuwe vloestofdichte vloer, geen boringen meer mochten worden verricht.

HOOFDSTUK 5

BEOORDELING VAN HET SANERINGSCONCEPT 'COMBI-REMIEDIATIE'

5.1 Inleiding

Het saneringsconcept combi-remediatie wordt kwalitatief beoordeeld op basis van criteria aangaande de kosteneffectiviteit, zoals geformuleerd in het rapport 'Van trechter naar zeef' [BEVER, 1999]. Daarnaast wordt het concept aanvullend beoordeeld op technische criteria, waarin de randvoorwaarden voor toepassing zijn aangegeven.

Bij de beoordeling wordt onderscheid gemaakt tussen toepassing als een intensief of als een extensief saneringsconcept. De toepassing als intensief saneringsconcept is gericht op verwijdering op korte termijn (binnen 10 jaar), eventueel gevolgd door een extensieve aanpak van de restverontreiniging. Bij de toepassing als extensief saneringsconcept wordt de pluim de tijd gegeven (circa 30 jaar) om af te breken.

De toepassing van combi-remediatie als intensief concept heeft zich in de implementatiefase van dit project nog onvoldoende bewezen. Op basis van laboratoriumexperimenten kunnen de afbraaksnelheden dusdanig hoog liggen dat het voor een intensief concept geschikt is, maar bij implementatie liggen de afbraaksnelheden te laag om binnen 10 jaar een nagenoeg volledige reductie te krijgen van CKW, BTEX en minerale olie. Het restant aan CIS, VC, minerale olie en BTEX kan in een intensief concept beter onder aërobe omstandigheden worden afgebroken.

In het extensieve concept is het saneringssysteem in principe gelijk aan het intensieve concept. In het extensieve concept wordt het onttrekkings- en infiltratiedebiet afgestemd op het natuurlijke verhang van het grondwater, ofwel het minimale beheersdebiet van de grondwaterverontreiniging. In het extensieve concept krijgt de verontreiniging circa 30 jaar om af te breken.

5.2 Beoordeling van combi-remediatie op de kosteneffectiviteit

Voor de beoordeling van combi-remediatie is gebruik gemaakt van de afwegingscriteria, zoals opgenomen in 'Van trechter naar zeef' [BEVER, 1999]. Hierbij zijn criteria opgenomen ten aanzien van kosten en effecten, waarbij in het geval van het begrip 'effectiviteit' onderscheid is gemaakt in positieve en negatieve effecten (zie tabel 16).

Tabel 16. Criteria om de kosteneffectiviteit in te vullen.

kosten	negatief effect	positief effect
- saneringskosten - zorgkosten	- tijd - ruimte	- schone bodem - bodem met minder gebruiksbeperkingen
- maatschappelijke kosten (gebruiksbeperkingen) - waardevermindering	- verontreiniging van andere compartimenten - energieverbruik - grondstoffen - onzekerheid	- reductie van risico's - reductie van vracht

Het saneringsresultaat wordt op hoofdlijnen beoordeeld aan de hand van criteria aangaande de kosteneffectiviteit, aangevuld met technische criteria die als randvoorwaarde gelden bij de toepassing van combi-remediatie.

5.3 Kostenvergelijk

Bij het kostenvergelijk is het saneringssysteem op het NS-Revisieterrein als model gebruikt. Combi-remediatie is als extensief concept uitgewerkt. Dit systeem wordt vergeleken met het traditionele in situ concept (zelfde systeem, maar op andere manier gebruikt), zoals gehanteerd op het overige deel van het NS-Revisieterrein. Dit in situ systeem wordt als intensief concept uitgewerkt.

In bijlage L zijn de investeringskosten voor de aanleg van het combi-remediatiesysteem weergegeven. Daarbij is tevens aangegeven wat de gerealiseerde en verwachte exploitatiekosten gedurende de uitvoering bedragen. Hierbij is geen rekening gehouden met de extra onderzoekskosten van het NOBIS-project, aangezien deze kosten in een reguliere sanering ook niet worden gemaakt.

Kostenraming voor combi-remediatie (extensief)

Uit bijlage L volgt dat de investeringskosten afgerond f 445.000,-- bedragen. De exploitatiekosten bedragen afgerond f 71.000,-- per jaar. Uitgaande van een noodzakelijke exploitatieperiode van 30 jaar, bedragen de totale gekapitaliseerde exploitatiekosten f 1.271.000,-- en de **totale saneringskosten f 1.716.000,--**.

Kostenraming voor in-situ sanering (intensief)

Uit bijlage L volgt dat de investeringskosten afgerond f 637.000,-- bedragen. De exploitatiekosten bedragen afgerond f 133.000,-- per jaar. Uitgaande van een noodzakelijke exploitatieperiode van 10 jaar, bedragen de totale gekapitaliseerde exploitatiekosten f 1.125.000,-- en de **totale saneringskosten f 1.762.000,--**.

In tabel 17 wordt de kostprijs voor de behandeling van het water bij een intrinsieke toepassing, inclusief het verwachte saneringsresultaat, weergegeven.

Tabel 17. Vergelijking van saneringstechnieken.

saneringsconcept	investeringskosten	verwachte exploitatiekosten	verwachte totale kosten	verwachte kosten per m ³	verwacht saneringsresultaat
combi-remediatie (extensief)	445.000,--	1.271.000,--	1.716.000,--	36,30	orde van grootte tussen S en I
sparging, pump & treat (intensief)	637.000,--	1.125.000,--	1.762.000,--	37,30	orde van grootte tussen S en I

Gedurende de uitvoering van de sanering wordt circa 47.250 m³ (150 x 150 x (10 - 3) x 0,3) grondwater behandeld door onttrekking uit de BTEX-kern en infiltratie in de omgeving van de CKW-kern. Een en ander resulteert in een vergelijkbare kostprijs tussen het intensieve en extensieve concept van rond f 37,-- per m³ verontreinigd grondwater. Het saneringsresultaat is daarbij naar verwachting vergelijkbaar.

De zorgkosten zijn voor combi-remediatie waarschijnlijk hoger dan voor een intensieve variant die bestaat uit sparging, pump & treat. Een duidelijk verschil hierbij is dat de zorgkosten voor combi-remediatie bestaan uit een kleine inspanning over een lange periode, terwijl bij de intensieve techniek veel zorg nodig is binnen een relatief korte periode. De maatschappelijke kosten voor beide varianten zijn vergelijkbaar. In beide saneringsvarianten gelden geen gebruiksbeperkingen voor de locatie tijdens en na afloop van de bodemsanering. Ook voor het criterium waardevermindering zijn geen duidelijke verschillen. Uitgaande van het huidig gebruik is de waardevermindering ten gevolge van de bodemverontreiniging beperkt.

5.4 Negatieve effecten

Toepassing van combi-remediatie als extensief concept heeft als consequentie dat voldoende tijd moet worden gereserveerd voor het saneringsproces. Dat betekent dat gedurende 30 jaar een (ondergrondse) infrastructuur, bestaande uit onttrekkings- en infiltratieputten, in stand moet worden gehouden. Bij eventuele toekomstige bouwwerkzaamheden moet hiermee rekening worden gehouden.

Een direct aan tijd gekoppeld criterium is dat - in overleg met bevoegd gezag - voldoende ruimte (reactorvat) moet kunnen worden gereserveerd om gebruik te maken van het zelfreinigend vermogen van de bodem. Dit reactorvat moet zodanig groot zijn dat binnen de systeemgrenzen de verontreiniging door biologische afbraak kan worden gesaneerd. In het geval van combi-remediatie is hiervoor met bevoegd gezag - en in afstemming met de sanering op het GEB-terrein - een gebied tot de Lange Nieuwstraat afgesproken (circa 150 meter vanaf de bronzone).

Een belangrijk voordeel van combi-remediatie is dat andere milieucompartimenten niet worden vervuild, aangezien het afbraakproces plaatsvindt in de bodem. De verontreiniging wordt niet verplaatst naar de buitenlucht of afval, zoals bij traditionele grondwaterzuiveringsinstallaties wel het geval is. Direct hieraan gekoppeld is het energie- en grondstoffenverbruik. Bij traditionele saneringen verbruiken grondwaterzuiveringsinstallaties vaak veel energie en grondstoffen. Combi-remediatie heeft in vergelijking tot gangbare biorestauraties nog het voordeel dat geen additioneel substraat hoeft te worden toegevoegd.

Alhoewel de resultaten van het project gunstig zijn, heeft combi-remediatie nog niet de mogelijkheid gekregen zich op langere termijn te bewijzen. Hiervoor was de looptijd van de proefinfiltratie (half jaar) te kort in relatie tot de looptijd in een extensief concept (30 jaar).

5.5 Positieve effecten

Met combi-remediatie kan het surplus aan verontreiniging in de bodem worden gesaneerd. Het concept is met name toepasbaar voor kosteneffectieve saneringen waarbij de bodem zo schoon mogelijk wordt gemaakt, maar niet tegen elke prijs. De bodem is in het geval van het NS-Revisieterrein minimaal geschikt voor beoogd gebruik, maar na uitvoering van de bodemsanering ook voor kritischer gebruik.

Een ander positief effect is dat het saneringsproces in principe in de bodem plaatsvindt, in plaats van behandeling in een bovengrondse zuivering. Daarnaast is de overlast voor omwonenden beperkter dan bij een traditioneel saneringsconcept, aangezien geen of in ieder geval een kleinere bovengrondse zuivering noodzakelijk is. Tenslotte is voor het saneringsconcept in principe geen of nauwelijks waterverbruik (netto geen onttrekking en lozing op riool).

5.6 Technische criteria

Naast de positieve en negatieve effecten, die kunnen worden omschreven als maatschappelijke criteria, zijn een aantal technische criteria van belang voor het succes van combi-remediatie. Deze technische criteria worden als volgt gedefinieerd:

- *Beïnvloeding van het redoxmilieu door de olie/BTEX-verontreiniging.* De minerale olie/BTEX-verontreiniging moet zodanig sterk zijn dat zij het redoxmilieu kan verlagen, zodat anaërobe dechlorering kan optreden.
- *Directe nabijheid van de CKW- en olie/BTEX-verontreiniging.* De verontreinigingsvlekken moeten in elkaars directe nabijheid liggen en het liefst elkaar gedeeltelijk overlappen. Naarmate de verontreinigingskernen verder van elkaar verwijderd liggen, wordt het saneringsconcept minder interessant.

- *Freatische pakket*. Het saneringsconcept is met name geschikt voor freatische pakketten (deklagen). In een freatisch pakket is de stroomsnelheid van het water vaak laag. Gezien de afbraaksnelheden in de veldsituatie is dit concept hoofdzakelijk toepasbaar bij lage stroomsnelheden in het grondwater. In dat geval is de omvang van het reactorvat beperkt.
- *Anaërobe en aërobe zone*. Naast een anaërobe zone (ontstaan door de olie/BTEX-verontreiniging) is stroomafwaarts van deze zone een aërobe zone gewenst voor (versnelde) afbraak van benzeen, minerale olie en de afbraakproducten van CKW. Ook onder aërobe omstandigheden is sprake van combi-remediatie (co-metabolische afbraak).
- *Modellering als sturingsinstrument*. Modellering is tijdens dit project een zinvol en bruikbaar instrument gebleken voor de toetsing van monitoringsresultaten aan vooraf vastgestelde mijlpalen. Daarnaast heeft modellering zijn waarde aangetoond als sturingsinstrument voor het bijstellen van het fysieke systeem.

5.7 Overall vergelijking van saneringsconcepten

In tabel 18 wordt een vergelijking van toepassingsgebieden van saneringsconcepten voor bodemtype 'zand heterogeen' vergeleken. De tabel is afkomstig uit het Handboek Bodemsaneringstechnieken [Handboek, 1998] en aangevuld met het concept combi-remediatie. Het gekozen bodemtype is kenmerkend voor de locatie Tilburg.

Tabel 18. Vergelijking van toepassingsgebieden (zand heterogeen).

techniek	herstel (in jaar)			risicobeheersing of IBC	puur productverwijdering	
	0 - 2	2 - 5	5 - 25		drijf laag	zink laag
onttrekken van grondwater (mobiele stof)	x	x	xx	xx	x	-
onttrekken van grondwater (niet-mobiele stof)	-	x	x	xx	x	-
natte biorestauratie (mobiel aëroob)	x	x	xx	xx	x	-
natte biorestauratie (mobiel anaëroob)	-	x	x	xx	-	-
in situ strippen (vluchtig, eventueel aëroob afbreekbaar)	x	xx	xx	xx	x	x
<i>combi-remediatie</i>	-	x	x	xx	-	-

- niet toepasbaar
- x mogelijk toepasbaar
- xx toepasbaar

Uit tabel 18 blijkt dat combi-remediatie vergelijkbaar is met 'natte biorestauratie' (mobiel anaëroob), hetgeen logisch is aangezien combi-remediatie eigenlijk onder de verzamelnaam 'natte biorestauratie' valt. Bij combi-remediatie hoeven geen nutriënten te worden toegediend (anaërobe zone), alleen zuurstof voor de aërobe zone. Voor toepassing als intensief concept is combi-remediatie waarschijnlijk niet geschikt, omdat de biologische reinigingsprocessen de tijd moeten krijgen. Het concept wordt waarschijnlijk rendabel vanaf een sanerings- of beheersperiode van vijf jaar en langer. Onder deze randvoorwaarde is combi-remediatie vergelijkbaar met reeds bekende saneringstechnieken.

Concluderend kan worden gesteld dat combi-remediatie in een extensief concept een elegante benadering vormt, aangezien optimaal gebruik wordt gemaakt van het combineren van verontreinigingen, zonder dat hiervoor additioneel substraat moet worden toegevoegd.

CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Fysiek systeem

Uit de knelpuntenanalyse van de herinfiltratie is gebleken dat het saneringssysteem theoretisch een kwetsbaar proces is, dat gevoelig is voor verstoppingen. Met betrekking tot het verstoppingsgevaar zijn in het technische ontwerp en de uitvoering voorzorgsmaatregelen getroffen. Er is een uitgebreid en zeer flexibel meet- en regelsysteem ontworpen, dat goede monitoring en bijsturing mogelijk maakt. Het gehele fysieke systeem is bij de uitvoering onder druk gehouden door middel van onderwaterpompen. Daarnaast is het te infiltreren water vooraf gefiltreerd door een zeer fijnmazig filter van 25 µm. Dit filter is later op basis van terugkerende verstopping vergroot naar 75 µm en er is een zandfilter voor geplaatst. Met deze aanpassing bleek het systeem normaal te functioneren en qua onderhoud vergelijkbaar met gangbare saneringsconcepten.

Modellering

Voorafgaand aan de infiltratie is een hypothese opgesteld van het saneringsproces door middel van een grondwatermodel. Hierin is het conceptuele model van de wijze waarop de verschillende (sanerings)processen optreden en elkaar beïnvloeden geschematiseerd. De hoofdelementen van dit model zijn:

- grondwaterstroming;
- gedrag van de verontreinigingen in de bodem;
- afbraak (en vorming) van de verontreinigingen in de bodem.

Met het model is het stromingspatroon van het grondwater berekend en zijn voorspellingen gedaan ten aanzien van de (ontwikkeling van) de grondwaterkwaliteit. Door in een cyclische proces informatie uit laboratorium-, tracer-, en mesocosmresultaten in te passen in het model is het inzicht vergroot in de maatgevende processen (nalevering, doorbraakeffect, afbraak, enz.). Door combinatie van monitoring en modelleren is de stuurbaarheid van de maatgevende (sanerings)processen verbeterd. Illustratief hiervoor is dat op basis van de modellering is gesignaleerd dat één van de infiltratieputten abusievelijk was uitgeschakeld. Na deze constatering is deze put weer aangeschakeld.

Monitoring/trendanalyse

Op basis van de grondwateranalyses kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

- De verspreiding van verontreinigingen, afbraakproducten en redoxomstandigheden binnen het combi-remgebied is zeer heterogeen en de BTEX-concentraties zijn ten opzichte van de CKW- en olieconcentraties laag.
- De redoxomstandigheden in de monitoringsfilters lopen uiteen van methanogeen, sulfaat-reducerend, ijzerreducerend tot nitraatreducerend, waarbij het centrale deel meer gereduceerd is (methanogeen tot sulfaat-reducerend) dan de noord- en zuidranden (ijzer- tot nitraatreducerend).
- In het centrale deel van het combi-remgebied zijn de omstandigheden gunstiger voor reductieve dechlorering dan langs de randen, terwijl aan de randen de omstandigheden gunstiger zijn voor afbraak van olie en BTEX dan in het centrale deel.
- De mate van dechlorering van CKW neemt toe met de H₂-, DOC-, minerale olie- en BTEX-concentraties.
- In monitoringfilters, waarin in de loop van de tijd olie/BTEX verschijnt, daalt de molaire fractie van PER en neemt de fractie CIS, VC en etheen toe.

- Op de combi-remlocatie is in principe voldoende elektronenacceptor (met name nitraat, mangaan(IV), ijzer(III) en CKW) aanwezig om alle BTEX-verontreiniging te verwijderen, maar is onvoldoende elektronenacceptor aanwezig om alle olieverontreiniging te verwijderen.
- Op de locatie is in principe voldoende minerale olie aanwezig om alle CKW-verontreiniging te dechloreren.
- Het effect van combi-reminfiltratie is waarneembaar in filters waarin:
 1. BTEX- en olieconcentraties toenemen;
 2. PER- en TRI-gehalten dalen ten opzichte van CIS-, VC-, etheen- en ethaangehalten;
 3. verschuiving optreedt van nitraatreducerende tot ijzer- en sulfaatreducerende condities.
- In diverse monitoringsfilters zijn de condities voor het optreden van reductieve dechloreringsprocessen verbeterd ten gevolge van combi-reminfiltratie.
- Waterstof is een goede indicator gebleken voor het vaststellen van de redoxomstandigheden en condities voor afbraak van CKW, olie en BTEX.

De hypothese van biologische afbraak met directe koppeling tussen enerzijds CKW en anderzijds BTEX is in dit project niet bewezen. Waarschijnlijk spelen H₂ en afbraakproducten van BTEX en olie een belangrijke rol als intermediair bij de gecombineerde afbraak. In figuur 6 wordt het meest waarschijnlijke afbraakproces bij combi-remediatie weergegeven.

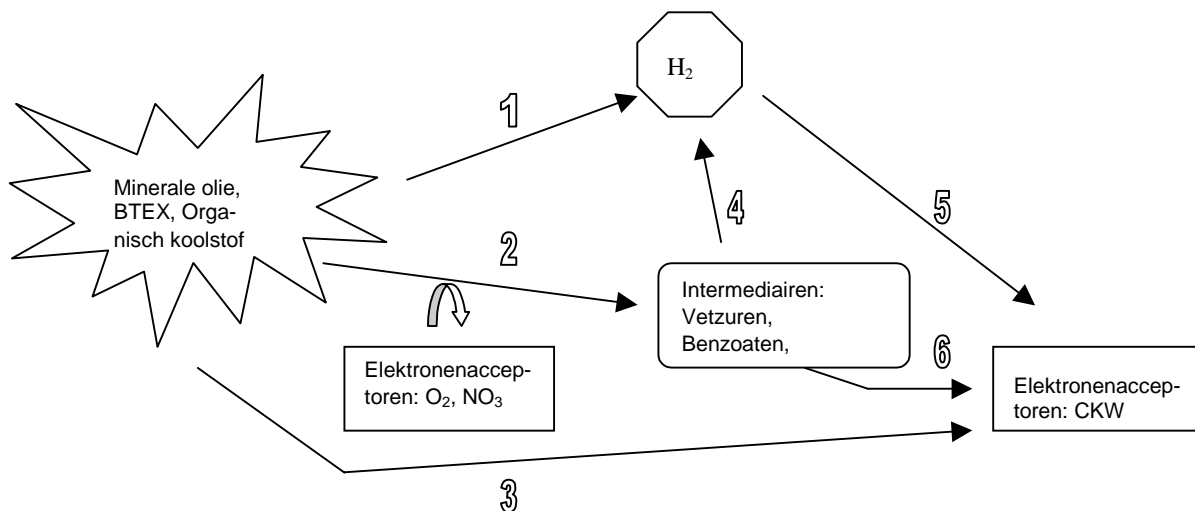


Fig. 6. Meest waarschijnlijke afbraakproces bij combi-remediatie.

Voor de verschillende processen, zoals weergegeven in figuur 6, zijn in dit project de bewijzen en aanwijzingen gevonden, die hierna worden toegelicht.

- *Proces 1 en 4.* In het onderzoek is gebleken dat toenemende concentratie minerale olie, BTEX en DOC-gehalten correleren met toenemende H₂-concentratie.
- *Processen 2 en 4.* Waarschijnlijk is initiële afbraak van minerale olie en BTEX door reductie van zuurstof en nitraat een cruciale eerste stap in het proces van combi-remediatie. Van de intermediairen en H₂ is bekend dat deze kunnen fungeren als elektronendonor. Deze afbraakstap is in het veld aangetoond doordat daar waar intermediairen aanwezig zijn alle nitraat en zuurstof is verbruikt en er een hoge waterstofspanning heerst.
- *Processen 3, 5 en 6.* In het laboratorium is stimulatie van afbraak van CKW door BTEX/oliehoudend water aangetoond. Welke stoffen uiteindelijk voor de dechlorering zorgen is voorsnog onbekend.

Mesocosms

Met betrekking tot de mesocosms kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

- Met de mesocosm kunnen reproduceerbare concentraties in de grond en in het grondwater worden gemeten.
- De verdelingscoëfficiënt blijft in de mesocosms in orde grootte gelijk. Bij lage organische stofgehalten, concentraties in het grondwater of hoge concentraties aan nevenverontreinigingen kunnen de verdelingscoëfficiënten minder nauwkeurig worden. Ook is het mogelijk 'biologische fingerprints' te maken van de bodem, maar als monitoringsinstrument bevindt zich dat thans in de opstartfase en is nog niet operationeel.
- De mesocosms hebben een meerwaarde ten opzichte van reguliere boringen en monstername van de grond. Analyseresultaten van de grond zijn minder reproduceerbaar dan mesocosms, aangezien nooit precies op dezelfde plek kan worden bemonsterd, gecombineerd met de heterogeniteit in de bodem.
- In dit specifieke project boden de mesocosms nog een voordeel dat monstername van de grond mogelijk was in een hal waarin, na aanleg van een nieuwe vloestofdichte vloer, geen boringen meer mochten worden verricht.

Toepassingsgebied van combi-remediatie.

Uit analyse van toepassingsgebieden blijkt dat combi-remediatie vergelijkbaar is met 'natte bio-restauratie' (mobiel anaëroob), hetgeen logisch is aangezien combi-remediatie eigenlijk onder de verzamelnaam 'natte bio-restauratie' valt. Bij combi-remediatie hoeven geen nutriënten te worden toegediend (anaërobe zone), behoudens zuurstof voor de aërobe zone. Voor toepassing als intensief concept is combi-remediatie waarschijnlijk niet geschikt, omdat de biologische reinigingsprocessen de tijd moeten krijgen. Het concept wordt waarschijnlijk rendabel vanaf een sanerings- of beheersperiode van vijf jaar en langer. Onder deze randvoorwaarde is combi-remediatie vergelijkbaar met reeds bekende saneringstechnieken.

Aanbeveling

Voor het vervolg van het saneringsconcept combi-remediatie wordt geadviseerd dit af te stemmen op de saneringsmaatregelen op het overige terreindeel. Indien deze afstemming mogelijk is, vormt combi-remediatie een aantrekkelijk alternatief voor het saneringsconcept op de rest van het terrein.

LITERATUUR

BEVER, 1999.

Van trechter naar zeef - Afwegingsproces saneringsdoelstelling.
ISBN 90 12 08843 7.

Bioclear, 1999.

Batchproeven combi-remediatie. Eindrapportage
NOBIS-project 97-1-15, Bioclear, projectnummer 97.821.

CUR/NOBIS, 1999.

Combi-remediatie; Gecombineerde saneringsaanpak van CKW en BTEX - Fase 1.
CUR/NOBIS-rapport 97-1-15, CUR/NOBIS, Gouda.

Gerritse, J., O. Drzyzga, G. Kloetstra, M. Keijmel, L.P. Wiersum, R. Hutson, M.D. Collins en J.C. Gottschal, 1999.

Influence of different electron donors and acceptors on dehalorespiration of tetrachloroethene by *Desulfitobacterium frappieri* strain TCE1.

Applied and Environmental Microbiology, 65 (12): p. 5212-5221.

GMS, 1998.

Department of defense; Groundwater Modeling System, GMS v2.1.
Reference Manual, Brigham Young University.

Handboek, 1998.

Handboek Bodemsaneringstechnieken.
SDU-uitgevers, ISBN 90 12 08334 6, Den Haag.

IWACO, 1999.

Modellering combi-remediatie fase 2 - Werkdocument.

IWACO, TNO-MEP, Bioclear, Rasenberg/Van Lee, 1999a.

Combi-remediatie fase 2; Implementatiefase termijn 1 - Concept-rapport.

IWACO, TNP-MEP, Bioclear, Rasenberg/Van Lee, 1999.

Combi-remediatie fase 2; Implementatiefase termijn 2 - Concept-rapport.

Krooneman, J., J. Smittenberg, H.W. van Verseveld, A.D.L. Akkermans en L.J. Forney, 1999.

Microbiological characterization of contaminated soil and groundwater.

NOBIS-project 98-1-29, Bioclear.

Lovley, D.R. en S. Goodwin, 1988.

Hydrogen concentrations as an indicator of the predominant terminal electron-accepting reactions in aquatic sediments.

Geochimica et Cosmochimica Acta 52: 2993-3003.

- Lyngkilde, J., T.H. Christensen, B. Skov en A. Foverskov, 1991.
Redox zones downgradient of a landfill and implications for biodegradations of organic compounds.
In: R.E. Hinchee en R.F. Olfenbuttel (eds). In situ bioreclamation applications and investigations for hydrocarbon and contaminated site remediation. Butterworth-Heinemann, Stoneham, MA.
- Stephen et. al., 1999.
Effect of toxic metals on indigenous soil beta-subgroep proteobacterium ammonia oxidiser community structure and protection against toxicity by inoculated metal-resistant bacteria.
Applied and Environmental Microbiology, p. 95-101.
- Ter Meer, J. en A.J.C. Sinke, 1998.
The importance of geochemistry in biodegradation of chloroethenes.
TNO-MEP - R 98/251.
- Ter Meer, J., J. Gerritse, C. di Mauro, M.P. Harkes en H.H.M. Rijnaarts, 1999.
Hydrogen as indicator for in situ redox condition and dechlorination - Phase 1.
CUR/NOBIS-rapport 96.024, CUR/NOBIS, Gouda.
- TNO-MEP, 1999.
Gecombineerde biologische afbraak van PER en BTEX-laboratoriumexperimenten in multipoortkolommen.
NOBIS-project 97-1-15, TNO/MEP-R 99/044, projectnummer 28724.
- Van Bommel, J.B.M., 1998.
State of the art in situ mesocosm. Literature study.
NOBIS-project 97-1-15, Bioclear, projectnummer 97.821.
- Van den Brink, C. en P. van Bergen, 1994.
Betere voorspelling saneringsverloop via beschrijving van nalevering.
H₂O, nummer 21.
- Wiedemeier, T.H., M.A. Swanson, D.E. Moutoux, E.K. Gordon, J.T. Wilson, B.H. Wilson, D.H. Kampbell, P.E. Haas, R.N. Miller, J.E. Hansen en F.H. Chapelle, 1998.
Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in ground water.
EPA/600/R-98/128.

BIJLAGE A

FIGUREN

- Fig. A1. Ligging van de locatie
- Fig. A2. Overzicht van het in situ systeem combi-remediatie
- Fig. A3. Dwarsdoorsnede van het in situ systeem
- Fig. A4. Sturingssysteem van combi-remediatie
- Fig. A5. Influentbuffer
- Fig. A6. Flowschema van onttrekkingen en infiltratie
- Fig. A7. Monitoringsysteem

BIJLAGE B

MONITORINGSRESULTATEN

BIJLAGE B1

TABELLEN

BIJLAGE B2

VERLOOP VAN CONCENTRATIES

BIJLAGE B3

VERLOOP VAN REDOXPARAMETERS

BIJLAGE C

METINGEN VAN HET FYSIEKE SYSTEEM

BIJLAGE D

MODELLERING

BIJLAGE D1

STIJGHOOGTEN

BIJLAGE D2

CONCENTRATIEVERLOPEN

BIJLAGE D3

TRACERTEST

BIJLAGE E

VERSPREIDING VAN VERONTREINIGINGEN, METHAAN EN H₂

BIJLAGE F

SCREENINGSPROTOCOL: CONDITIES VOOR REDUCTIEVE DECHLORERING

BIJLAGE G

THERMODYNAMISCHE BEREKENINGEN

BIJLAGE H

REDOXOMSTANDIGHEDEN IN MONITORINGSFILTERS

BIJLAGE I

CONDITIES VOOR REDUCTIEVE DECHLORERING

BIJLAGE J

RELATIE TUSSEN H₂, DECHLORERINGSGRAAD EN VERONTREINIGINGEN

BIJLAGE K

RESULTATEN VAN MESOCOSMS

BIJLAGE L

KOSTENRAMINGEN