

# Hoofdstuk 1

## INLEIDING

De hier behandelde problematiek betreft de vraag of het mogelijk is “vuil met vuil op te ruimen”. Of het zinnig en mogelijk is een situatie te creëren middels geforceerde menging waarbij wederzijdse biologische afbraak van verschillende verontreinigende stoffen wordt gestimuleerd, gecombineerde remediatie: combi-remediatie.

Dit is het eindrapport van de haalbaarheidsfase van het CUR/NOBIS project Combi-remediatie, NOBIS-project 97-1-15. Het volgende deel van het project is de implementatiefase. Diverse onderdelen van deze rapportage zijn reeds in zes afzonderlijke rapporten beschreven (Doelman et al, 1998; State of Art van microbiologische afbraak), (Smittenberg en Van den Brink, 1999; grondwatermodellering), (Van Bemmelen, 1998; State of Art van mesocosms), (Van Bemmelen, 1999; batchproeven), (Van Liere et al., 1999; nadere veldkarakterisatie), (van Liere et al., 1999; multipoort kolomproeven). Bij de diverse consortium-leden zijn deze rapporten beschikbaar. Hier worden de hoofdlijnen weergegeven.

Oplosmiddelen zoals gechloreerde alifaten (bijvoorbeeld PER en TRI) en aromatische koolwaterstoffen (BTEX: Bensen, Tolueen, Ethylbensen en Xylenen) zijn veel voorkomende grondwaterverontreinigingen. Beide oplosmiddelen worden veelal binnen één bedrijfsproces, zoals metaalbewerking en machine-onderhoud, toegepast. Pluimen van deze verontreinigingen kunnen naast elkaar voorkomen en zijn soms zelfs gemengd.

Op de SbNS locatie NS-Revisieterrein te Tilburg is sprake van grondwater verontreiniging met enkelvoudig aromaten (BTEX), minerale olie en gechloreerde ethenen (tetrachlooretheen en trichlooretheen: PER&TRI). Deze verontreinigingen bevinden zich in het anoxische (anaëroob) milieu. Zowel BTEX als PER&TRI zijn onder dat soort omstandigheden microbiologisch afbreekbaar. Voor de afbraak van gechloreerde ethenen is extra brandstof in de vorm van organisch materiaal nodig. Het basis idee van de saneringsaanpak van deze locatie is dat BTEX als brandstof zou kunnen dienen voor de afbraak van PER en TRI. Er zou dan sprake zijn van een “gecombineerde” in situ afbraak van twee of meer verontreinigingen: “combi-remediatie”. Indicaties dat dit plaatsvindt zijn reeds waargenomen in het CUR/NOBIS project "Rademarkt" (CUR/NOBIS 95-1-41; Nijshagen et al., 1997) en andere projecten (Rijnaarts, et al 1998).

In samenwerking met de probleembezitter SbNS, het kennisinstituut TNO, en Bioclear is door IWACO een basisprojectplan geformuleerd waarin de volgende knelpunten worden gesignaleerd:

- Het effect van het mengen van verontreinigingen op de biologische afbraak is kwantitatief onbekend;
- In hoeverre kan menging van verontreinigingspluimen tot stand worden gebracht;
- Met welk instrumentarium kan het effect van menging en afbraak worden gemeten.

Daartoe worden de volgende onderzoeksvragen gesteld:

- In hoeverre is er nu al sprake van verhoogde biologische activiteit als gevolg van vermengd voorkomen van verontreinigingen? Een en ander ter verdere onderbouwing van de reeds bekende gegevens;
- Kan middels modellering een conceptueel model worden opgezet, waarmee het verloop van menging en afbraak kan worden voorspeld;
- In hoeverre kunnen “simpele” meso-cosms worden ingezet voor de monitoring van veranderende verontreinigingsconcentraties, redoxparameters en biologische activiteit in grond én grondwater?

De doelstelling van het project combi-remediatie is :

(i) Het bepalen van de potentie van combi-remediatie als saneringsstrategie bij het voorkomen van meerdere verschillende, lang-naleverende verontreinigingspluimen en (ii) het bepalen en scheppen van randvoorwaarden voor een dergelijk saneringssysteem.

Het project is opgesplitst in een haalbaarheidsfase en een implementatiefase:

De doelstelling van de hier gepresenteerde studie, de haalbaarheidsfase, is om aan te tonen dat door het mengen van twee verschillende vervuilingen er gecombineerde, gekoppelde microbiologisch afbraak kan worden bereikt. Daartoe is de “*state of the art*” beschouwd van anoxische afbraak van BTEX en PER&TRI, van mesocosms en het mengen van pluimen. De locatie is nader gekarakteriseerd, en via laboratorium experimenten is de haalbaarheid van gekoppelde afbraak onderzocht.

Tijdens de uitwerking van het project is de invulling van het proces aangepast, zonder de aard van het concept (zoals hierboven beschreven) aan te tasten.

Oorzaak en aard van de aanpassingen zijn:

- 1) Uit de veldkarakterisatie bleek dat er geen sprake is van een enkelvoudige BTEX-verontreiniging, maar een mengsel van BTEX, minerale olie en afbraakproducten van minerale olie. Ook is in de BTEX-pluim sprake van een hoog DOC-gehalte dat niet geheel is toe te schrijven aan de alifatische verontreinigingen en haar afbraakproducten. Het proces combi-remediatie is op deze locatie dus niet alleen toe te schrijven aan de koppeling van BTEX met CKW, maar aan de koppeling van een mengsel van BTEX + olie-afbraakproducten + DOC met CKW.
- 2) Uit de eerste geohydrologische berekeningen van de eerste fase grondwatermodellering bleek al snel dat het ondergronds mengen van de twee pluimen geen haalbare zaak was. Alleen al op basis van de te bereiken transportsnelheid zou menging minstens 15 à 20 jaar duren. Daarom is gekozen voor een meer pragmatische aanpak, bestaande uit het oppompen van water uit de BTEX/olie-pluim, bovengronds omleiden en herinfiltreren in de CKW-pluim. Het mengproces wordt hiermee aanzienlijk versneld ten opzichte van de eerste opzet van ondergrondse menging. In hoeverre er bij ondergrondse menging van de verontreinigingen volledige mening na 20 jaar daadwerkelijk bereikt kan worden is in de tweede modelleerfase niet meer onderzocht.

Het rapport is als volgt opgebouwd:

Het concept van combi-remediatie wordt beschreven in hoofdstuk 2. De processen die daarbij een rol spelen zijn toegelicht in hoofdstuk 3. Een beschrijving van de onderzoekslocatie is gegeven in hoofdstuk 4 en de resultaten van het uitgevoerde onderzoek (veld- en laboratoriumonderzoek) zijn gegeven in hoofdstuk 5. Besloten wordt in hoofdstuk 6 met de evaluatie.

## Hoofdstuk 2

### HET CONCEPT

Het project "combi-remediatie" kent twee conceptuele benaderingen. De eerste is van microbiologische aard: kan een micro-organisme of een microbiële consortium beide verontreinigingen gezamenlijk beter afbreken dan elke verontreiniging afzonderlijk. De tweede is van hydrologisch aard: is het mogelijk om twee verschillende "grondwaterpluimen" te mengen.

#### 2.1. Het microbiologisch concept

De vraag of een mengsel van verontreinigingen sneller microbiologisch afgebroken wordt dan de afzonderlijke pluimen is via literatuurstudie onderzocht (zie Doelman et.al., "State of the Art", 1998). Voor aërobie milieu's was vanuit de literatuur reeds bekend dat de afbraak van TRI gestimuleerd wordt door de aanwezigheid en afbraak van methaan, toluen of fenol, e.d.. De afbraak van TRI is dan een soort meesleep effect van de afbraak van methaan, of toluen of fenol. Men spreekt hier van co-metabolische afbraak.

Omdat met name toluen (als onderdeel van BTEX en ook afzonderlijk) een veel voorkomende grondwater verontreinigingscomponenten is en (i) het soms gelijktijdig voorkomt met PER en TRI en (ii) omdat het diepere grondwater in Nederland veelal anaëroob is, is (iii) de combi-remediatie gedachte ontstaan voor anaërobie milieu's. In de praktijk werd deze gecombineerde afbraak onder anaërobie omstandigheden reeds waargenomen door Patterson et al (1993) in West Australië, door Beeman et al (1994) en Robb & Hayes Martin (1999) in Amerika. In laboratorium studies is dit aangetoond voor toluen (Sewel & Gibson, 1991) en alkylbenzenen (Wilson et al 1986; Johnson et al, 1996).

Ondersteunende argument voor dit concept zijn gegeven door de thermodynamisch beschouwing en de ontdekking van de halorespiratie. Thermodynamisch is het mogelijk dat micro-organismen energie halen uit de gekoppelde reductieve dehalogenering van PER (en/of TRI) en de oxidatie van BTEX componenten onder diverse redox omstandigheden (Wiedemeyer et al 1996).

De isolatie van halo-respiratie bacteriën die PER als elektronen acceptor gebruiken (De Weerd, et al, 1990) is een aanwijzing dat "combi-remediatie" van CKW met organische stoffen reeds in de natuur plaats vindt. De rol van  $H_2$  daarin is cruciaal. De basisgedachte is dat micro-organismen eerst onder meer  $H_2$  maken uit organisch materiaal. Door dan  $H_2$  als elektronen-donoren te gebruiken en PER als elektronen-acceptor kan PER gedeeltelijk of geheel gedechloroëerd worden. Bij de bespreking van het microbiologisch proces wordt hier nader op ingegaan.

#### 2.2. Het hydrologisch concept

Mengen van water met twee verschillende oplossingen is per definitie mogelijk. Echter in grondwatersystemen kan zowel menging als verdringing optreden. Er is geen literatuur aanwezig waaruit blijkt dat men ooit menging bestudeerd heeft.

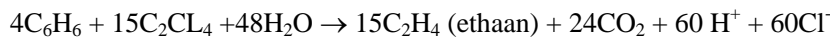
## Hoofdstuk 3

### HET PROCES VAN COMBI-REMEDIATIE

#### 3.1. Het microbiologisch proces

Het microbiologische proces van gelijktijdige afbraak van PER en BTEX kan als volgt worden toegelicht: Bij de microbiologische afbraak van organisch materiaal (zoals BTEX) komt energie vrij. De bodem micro-organismen leven van deze energie opbrengst. Electronenacceptoren zijn hierbij nodig voor de “ademhaling” of “respiratie”. De micro-organismen kunnen daarvoor verschillende stoffen gebruiken. De “ademhaling” van zuurstof heeft de voorkeur, omdat dit de meeste energie oplevert. Bij gebrek aan O<sub>2</sub> wordt overgeschakeld op de respiratie met achtereenvolgens nitraat, mangaan, ijzer III, sulfaat of kooldioxide. Deze energie kan echter onder bepaalde omstandigheden ook worden geleverd door de respiratie met CKW.

Het biochemische proces, voor verademing van benzeen met PER als electronen acceptor verloopt in theorie als volgt:



In tabel 1 is aangegeven dat de verschillende respiratie-processen kunnen optreden bij een bepaalde redoxpotentiaal in het grondwater.

**Tabel 1: Respiratie met verschillende electronenacceptoren en de indicatieve redoxpotentialen**

| Electronacceptor                            | Proces            | (reductie)product | Redoxpotentiaal (mV) (indicatief) |
|---|-------------------|-------------------|-----------------------------------|
| 1. zuurstof (O <sub>2</sub> )               | Aërobe respiratie | H <sub>2</sub> O  | +820                              |
| 2. nitraat (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )  | Denitrificatie    | N <sub>2</sub>    | +720                              |
| 3. mangaan (Mn <sup>4+</sup> )              | Mangaanreductie   | Mn <sup>2+</sup>  | +520                              |
| 4. ijzer (III)                              | Ijzerreductie     | Fe <sup>2+</sup>  | -50                               |
| 5. chloorkoolwaterstoffen                   | Dechlorering PER  | Ethaan en Cl      | +100 tot -100                     |
| 6. sulfaat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) | Sulfaatreductie   | S <sup>2-</sup>   | -220                              |
| 7. kooldioxide (CO <sub>2</sub> )           | Methanogenese     | CH <sub>4</sub>   | -240                              |

De redoxpotentiaal is een maat voor de elektronenactiviteit (of “concentratie vrije electronen”), die bepaald wordt door de verdeling van redox-evenwichten. Precies zoals de pH (= de concentratie H<sup>+</sup>) wordt bepaald door de verdeling van zuur-base evenwichten.

Zo worden de volgende redoxcondities onderscheiden:

- zuurstofreducerende (aërobe) omstandigheden;
- nitraatreducerende omstandigheden;
- mangaanreducerende omstandigheden;
- ijzerreducerende omstandigheden;
- sulfaatreducerende omstandigheden;
- en kooldioxide-reducerende condities.

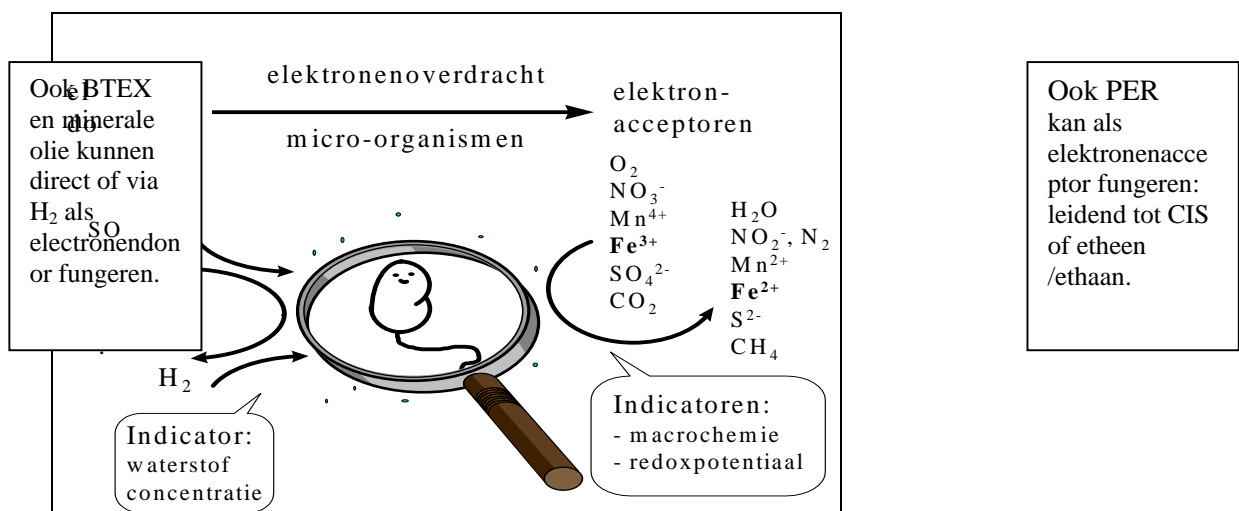
In tegenstelling tot de pH-meting levert de meting van de redox-potentiaal een vaak niet betrouwbare maat voor de redox-evenwichten in de bodem. Daarvoor zijn twee redenen te noemen (Appelo and Postma, 1994):

- gebrek aan evenwicht tussen verschillende redox-koppels in hetzelfde grondwater;
- analytische problemen bij de meting.

Een alternatief voor de meting van de redox-potentiaal is de meting van een ander tussenproduct dat vrijkomt bij de fermentatie van organisch materiaal: namelijk H<sub>2</sub> (zie fig. 1). Via de splitsing van H<sub>2</sub>

worden vervolgens de electronen voor het verdere reductieproces geleverd ( $H_2 \rightarrow 2H + 2$  electronen). Chapelle 1996 heeft een empirische relatie tussen de waterstofconcentratie en de redoxconditie gevonden (zie bijlage B). Onder nitraatreducerende condities is de waterstofconcentratie laag, terwijl onder kooldioxidereducerende condities de waterstofconcentratie hoog is. De waterstofconcentratie is dus indirect een indicator voor de redoxconditie. Bij de uitvoering van de veldkarakterisatie zijn zowel redox-potentiaal als  $H_2$ -concentratie gemeten. Een uitvoering onderzoek naar de rol van waterstof is recent gerapporteerd (Ter Meer J., J. Gerritse, C. di Mauro, M.P. Harkes en H.H.M. Rijnaarts, in voorbereiding).

In figuur 1 is schematisch weergegeven hoe de redoxprocessen in de bodem en het grondwater verlopen. In de bodem treden op ieder moment redoxprocessen op, processen waarbij elektronenoverdracht plaatsvindt. Micro-organismen spelen daarbij een hoofdrol: zij leven enerzijds van de energie die bij die processen vrijkomt en anderzijds groeien ze op de vrijkomende voedingsstoffen (C, H, N, O, P, etc.). Zij verteren organisch materiaal (elektronendonor) die in opgeloste vorm (dissolved organic carbon, DOC) of vaste vorm (solids-associated organic carbon, SOC) in de bodem aanwezig is. De elektronen die daarbij vrijkomen dragen ze over op de in de bodem aanwezige elektronacceptoren, waarvan zuurstof, nitraat, Mn (IV), Fe (III), sulfaat en kooldioxide de belangrijkste zijn.



**Figuur 1 Redoxchemie van bodem en grondwater, en indicatoren voor de redoxconditie (DOC=dissolved organic carbon, SOC=solids-associated organic carbon).**

Een derde belangrijke methode om de redox conditie te karakteriseren is het meten van de concentraties elektronacceptoren met haar gekoppelde bijproducten (macrochemische karakterisering). De concentraties van de elektronacceptoren bepalen bovendien in hoge mate de redoxpotentiaal van het grondwater.

### 3.2. Anaërobe afbraak van BTEX, PER/TRI en een mogelijke koppeling

De “*state of art*” aangaande de anaërobe afbraak van PER en BTEX is reeds eerder beschreven. De anoxische afbraak van BTEX werd beschreven in het Slochteren/Schoonebeek project van NOBIS (Nipshagen et al, 1996) en het Rademarkt project van NOBIS (Nipshagen et al, 1997). De PER afbraak werd al beschreven in het Rademarkt project van NOBIS en in de NOBIS-projecten voor chemische wasserijen (Schippers et al, 1997).

#### 3.2.1. Afbraak BTEX

De anoxische microbiële afbraak van BTEX is zowel waargenomen in laboratorium studies als in het veld. Toluëen is in het algemeen onder elke redox omstandigheid en met elke elektronen-acceptor ( $\text{NO}_3^-$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ , en  $\text{CO}_2$ ) afbreekbaar. Ethyl benzeen en xylenen breken het gemakkelijkst af onder nitraatreducerende omstandigheden, maar ook met behulp van de genoemde andere elektronen-acceptoren. De anoxische afbraak van benzeen is nog steeds een discutabel punt. In Amerikaans grondwater wordt veel vaker afbraak van benzeen aangetoond dan in Hollands grondwater. De verschillen in geochemie van het grondwater kan hieraan ten basis liggen. Welke die verschillen zijn is niet duidelijk, gedacht kan worden aan verschil in ijzer en zuurstof. Een aantal publicaties over dieper grondwatermicrobiologie (Ghiorse & Wilson, 1988) geeft aanleiding tot het vermoeden dat minutieuze hoeveelheden zuurstof aanwezig zouden kunnen zijn in de grovere Amerikaanse glaciële sedimenten. Dit onder meer vanwege het voorkomen van protozoën op grote diepten. In Nederlands grondwater is het Fe-gehalte betrekkelijk hoog. Met ijzer (Lovley et al, 1989 en 1995) werd anaërobe afbraak van benzeen aangetoond, even als onder sulfaatreducerende/methanogene omstandigheden (Grbic-Galic & Vogel, 1987), maar in Nederland lukte het in een studie zelfs niet na 3 jaar incubatie (Langenhoff, 1997). In Nederland is alleen éénmalig nitraatreducerende afbraak van benzeen aangetoond (Nipshagen et al., 1996).

Bij de afbraak kan het aantal intermediairen legio zijn. Maar er zijn in principe drie basale afbraakwegen: a.) leidend tot benzoyl-Coa, b.) leidend tot resorcinol en c.) leidend tot phloroglucinol (Fuchs et al. 1994). Voor de praktijk is vooral van belang enig idee van de snelheid te krijgen en van de oxidatie- en reductie-capaciteit van grond en grondwater. Over oxidatie en reductie capaciteiten zijn geen gegevens verzameld. In tabel 1 zijn in het veld gemeten afbraakcontanten ( $1^0$ - orde) weergegeven (Nipshagen et al, 1996).

**Tabel 1 Gemiddelde afbraaksnelheidsconstanten van BTEX-componenten op verschillende locaties, gebaseerd op veldmetingen.**

| BTEX-component | Gemiddelde afbraakcontante (/dag) | Standaard deviaties | N (aantal locaties/experimenten) |
|----------------|-----------------------------------|---------------------|----------------------------------|
| Benzeen        | 0,007                             | 0,014               | 16                               |
| Toluëen        | 0,037                             | 0,058               | 12                               |
| Ethylbenzeen   | 0,012                             | 0,016               | 11                               |
| Ortho-xyleen   | 0,023                             | 0,057               | 12                               |
| Meta-xylene    | 0,008                             | 0,011               | 12                               |
| Para-xyleen    | 0,009                             | 0,013               | 13                               |

De gepresenteerde bio-degradatie constanten zijn gemeten in diverse aquifer-types onder diverse redox-condities (zie gedetailleerdere informatie in bijlage 1 van het rapport “State of The Art”, Doelman et al., 1998).

### 3.2.2. Afbraak CKW

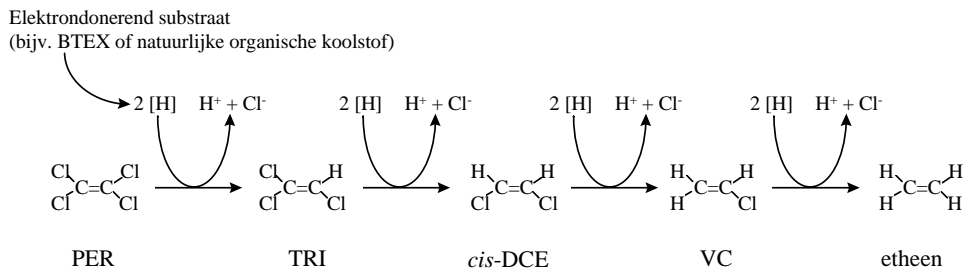
Microbiologische dechlorering vindt plaats met significante snelheid als aan de volgende voorwaarden voldaan is:

- Als  $\Delta G$  negatief is: de Gibb's energie van de reactie is negatief;
- Als er een voorkeur bestaat voor dechlorering boven ander mogelijke reacties in dat milieu;
- Als er micro-organismen aanwezig zijn met de vereiste geschikte enzymen;
- Als alle ander noodzakelijke componenten in voldoende mate aanwezig zijn zoals elektronen donoren of co-substraten.

Zowel in het veld als in laboratorium is natuurlijke afbraak van gechloreerde ethenen waargenomen (De Bruin et al., 1992, Distefano et al., 1991 en Maymo-Gatell et al., 1998). Daarbij kunnen de volgende typen van intrinsieke dechlorering worden onderscheiden (Rijnaarts et al, 1998):

- Complete reductieve dechlorering;
- Incomplete reductieve dechlorering;
- Complete sequentiële reductieve-oxidatieve dechlorering;
- Incomplete sequentiële reductieve-oxidatieve dechlorering;
- Redox onafhankelijke dechlorering;
- Geen dechlorering.

Complete reductieve dechlorering (type i) van PER&TRI via cis-DCE en VC tot etheen is waargenomen op veel locaties in de VS en in Nederland. Belangrijke factoren die dit proces ondersteunen zijn voldoende lage redox condities en voldoende beschikbaarheid van elektronendonoren zoals natuurlijk organisch materiaal, organisch houdend water afkomstig uit lekkende riolen of stortplaatsen, BTEX en BTEX-afbraak producten zoals benzoaten en fenolen. In figuur 2 wordt de rol van organisch materiaal als leverancier van  $H_2$  bij volledige dechlorering van PER geschematiseerd.



**Figuur 2** Volledige dechlorering van PER naar etheen, waarbij elektrondonerend substraat, bijvoorbeeld BTEX of natuurlijk organische koolstof, de omzetting kan stimuleren

### Snelheden van anoxische dechlorering

In diverse studies gemeten afbraakconstanten van chloorethenen op verschillende veldlocaties zijn verzameld door Praamstra (Praamstra, 1996). Gemiddelde waarden zijn weergegeven in tabel 2.

**Tabel 2 Afbraakconstanten van (1<sup>0</sup>-orde) gechloreerde ethenen in het veld**

| Chloor-ethenen       | Gemiddelde afbraakconstanten | Aantal locaties | Afbraakconstante in aanwezigheid van BTEX |
|----------------------|------------------------------|-----------------|---|
| PER                  | 0,0023                       | 3               |   |
| TRI                  | 0,0038                       | 4               | 0,0081 (n = 1)                            |
| Cis                  | 0,002                        | 2               | 0,0072 (n = 1)                            |
| Trans                | 0,0045                       | 2               | 0,0010 (n = 1)                            |
| DCE                  | 0,004                        | 2               | 0,0084 (n = 1)                            |
| VC (vinylchloride)   | 0,0015                       | 1               |   |
| Totaal chloorethenen | 0,0019                       | 1               |   |

De afbraaksnelheden van BTEX en van PER/TRI liggen in dezelfde orde van grootte. Dit is geen garantie voor gecombineerde of gekoppelde afbraak. Onder sterk gereduceerde anoxische omstandigheden kunnen PER&TRI, als elektronen-acceptor gekoppeld zijn aan organisch materiaal als een elektronen-donor. Gecombineerde, of gekoppelde microbiologisch afbraak van TRI en organisch verbindingen onder aërobe omstandigheden is veelvuldig aangetoond. Met name co-metabolische afbraak bij de methaan-, toluen- en fenol-oxidatie.

### 3.2.3. Gekoppelde afbraak van BTEX en CKW

In tabel 3 is aangegeven of de gekoppelde afbraak wel of niet energie oplevert en dus theoretisch mogelijk is. Tevens zijn de gewenste molaire verhoudingen aangegeven van de elektronen acceptor (chloorethenen) en het substraat (BTEX).

**Tabel 3 Gibb's vrije energie ( $\Delta G^\circ_r$  in [kJ/mol] onder standaard condities) gerelateerd aan de gekoppelde reactie van reductieve dechlorering van chloorethenen en oxidatie van BTEX componenten, onder verschillende redox condities (Wiedemeyer et al (1996a)).**

|  | Benzeen oxidatie            |      | Toluëen oxidatie            |      | Ethylbenzeen oxidatie       |      | m-Xylene oxidatie           |      |
|--|-----------------------------|------|-----------------------------|------|-----------------------------|------|-----------------------------|------|
|  | $\Delta G^\circ_r$ [kJ/mol] | *    | $\Delta G^\circ_r$ [kJ/mol] | *    | $\Delta G^\circ_r$ [kJ/mol] | *    | $\Delta G^\circ_r$ [kJ/mol] | *    |
| PER reductieve dehalogenering            | -1.500                      | 32:1 | -1.781                      | 32:1 | -2.078                      | 33:1 | -2.066                      | 33:1 |
| TRI reductieve dehalogenering            | -1.465                      | 25:1 | -1.738                      | 26:1 | -2.028                      | 26:1 | -2.016                      | 26:1 |
| CIS reductieve dehalogenering            | -1.166                      | 19:1 | -1.380                      | 19:1 | -1.610                      | 19:1 | -1.598                      | 19:1 |
| Vinyl chloride reductieve dehalogenering | -1.370                      | 12:1 | -1.624                      | 12:1 | -1.895                      | 12:1 | -1.883                      | 12:1 |

\* = Stoichiometrische massabalans tussen elektronen acceptor (Chlooretheen) en primair substraat (BTEX).

Vanuit tabel 3 wordt duidelijk dat de betrekkelijk weinig organisch materiaal in de vorm van een BTEX-component (1 : ca 30 tot 1 : ca 10 ) nodig is om gechloreerde ethenen te dechloreren. Voor volledige dechlorering van PER is een verhouding met organisch materiaal nodig van ca. 4 : 1.

Het idee van gekoppelde anaërobe afbraak is dus logisch. Een expert op dit gebied, Prof Ed Bouwer (The John Hopkins University , Baltimore, USA), ondersteunt deze gedachte, maar hij wijst erop dat zoiets nog niet proefondervindelijk is aangetoond.



### 3.3. State of the Art van mengen van pluimen

Er is geen literatuur gevonden, waaruit blijkt dat het mengen van grondwaterverontreinigingen ooit bestudeerd is.

### 3.4. State of the Art van “Mesocosms

Het afbraakproces in de bodem kan worden gevolgd door middel van monitoring van het concentratieverloop in het grondwater, d.m.v. bemonstering/analyse van grondwater via peilbuizen. Voor een goede voorspelling van het verloop van het proces is het echter ook van belang de concentratieveranderingen in de grond te monitoren. Daarvoor kunnen mesocosms worden toegepast, officieel in-situ-mesocosms genoemd. Zij kunnen worden gedefinieerd als “technieken waarin microbiologische-, chemische-, en fysische processen worden bestudeerd binnen het dynamische milieu van de bodem”. Het basisprincipe is dat men uitgaat van een kwantitatief gedefinieerde beginsituatie.

De resultaten van de literatuurstudie naar toepassingsmogelijkheden van mesocosms (Van Bommel et al, 1999) zijn hier beschreven, evenals de “Mesocosm Filterbuis Techniek”, die door IWACO en Bioclear binnen dit project is ontwikkeld.

In de literatuur zijn twee typen mesocosms goed beschreven, de “In Situ Microcosm (ISM, Gilham et al, 1990a en b, Nielsen 1996a) en de “Multi Layer Sampler” (MLS, (Mandelbaum et al, 1997).

De ISM bestaat uit stalen cilinder, open aan de onderzijde, met een filter/ventiel aan de bovenzijde. De testkamer isoleert zodoende een bodemvolume van ca. 2 liter van het bodemsysteem. Via het ventiel/filter kunnen grondwatermonsters worden genomen ter monitoring van bodemprocessen en kunnen eventueel toevoegingen/verontreinigingen worden gespiked.

De MLS bestaat uit meerdere op elkaar gemonteerde dialyse cellen van enkele centimeters hoogte. Het MLS maakt het mogelijk de chemische samenstelling van grondwater te bestuderen over intervallen van enkele centimeters, in één enkel monitoringsfilter. De membranen van de dialyse cellen (0,2 µm poriedoorsnede) zijn doorlatend voor verontreinigingen maar weerhouden de doorgang van bacteriën.

In het NOBIS project Biosparging en Bioventing is het “Biosock Concept” (BC) ontwikkeld en getest. Bodemmateriaal wordt opgeboord, gehomogeniseerd en in filterkous teruggeplaatst in filterbuizen. Een referentiemonster wordt direct geanalyseerd. In de loop van het te monitoren proces kunnen periodiek monsters worden opgehaald en geanalyseerd. Deze techniek is geëvalueerd in een aëroob landfarming proces (aërobe afbraak van minerale olie).

De “Mesocosm Filterbuis Techniek” (MFT) is ontwikkeld door Iwaco en Bioclear, binnen het huidige project Combi-remediatie. Bodemmateriaal wordt opgeboord, anaëroob gehomogeniseerd in een aëroob monsternamesvat (van Eikelkamp) en in meerdere, korte smalle filterbuisjes teruggeplaatst in een breder grondwatermonitoringsfilter in het veld, waarin tevens een grondwater-monsternameslang is geplaatst. Een anaëroob referentiemonster en een grondwatermonster worden direct geanalyseerd. In de loop van het te monitoren proces kunnen periodiek monsters van zowel grond als grondwater worden getrokken en geanalyseerd.

In de tabel van bijlage A worden de toepassingsmogelijkheden van de verschillende mesocosms weergegeven.

Het is aangetoond (Nielsen et al. 1996b) dat de meting van afbraaksnelheden van organische verontreinigingen via de ISM-techniek geen aantoonbaar betere resultaten oplevert dan laboratorium batchproeven. Bovendien bestaan er sommige technische complicaties bij deze techniek. Aanbevolen wordt de ISM te gebruiken voor wetenschappelijk onderzoek in plaats van de monitoring van bioremediatie processen.

De MLS-techniek is op dit moment vooral interessant voor de bepaling van de chemische samenstelling van grondwater in slecht doorlatende watervoerende pakketten. De techniek is geschikt voor wetenschappelijk onderzoek ter bepaling van de biodegradatie van een specifieke verontreiniging door een specifieke bacterie cultuur.

De Biosock techniek is een interessante techniek voor het monitoren van bodemverontreiniging tijdens in-situ saneringen via bioventing- of biosparging. De met biosock's berekende afbraaksnelheid is echter hoger dan in de ongestoorde bodem, als gevolg van een toename van biologische beschikbaarheid van de verontreiniging na homogenisatie. Met behulp van de biosock-techniek is een goede inschatting te maken van te verwachten rest-verontreinigingen in de bodem bij in-situ saneringen.

Met de Mesocosm Filterbuis Techniek is het mogelijk om zowel grond- als grondwaterverontreinigingen te monitoren in dezelfde peilbuis gedurende saneringsactiviteiten. Het is aangetoond dat het technisch mogelijk is deze mesocosm filterbuizen te vullen met anaëroob bemonsterde/gehomogeniseerde grond en terug te plaatsen in de bodem. Toepassing van de Mesocosm Filterbuis-Techniek is naar verwachting goedkoper dan conventionele grondbemonstering omdat dan op ieder tijdstip van monsternamen veel monsters genomen moeten worden. De mogelijkheid om de verontreiniging te analyseren in zowel de grond als het grondwater in één en dezelfde peilbuis zal naar verwachting belangrijke informatie opleveren over de efficiëntie van het saneringsproces in zowel de grond als het grondwater.

Geconcludeerd kan worden dat de mesocosm filterbuis techniek het meest geschikt is om toe te passen in de implementatiefase van combi remediatie. De biosock's zijn meer geschikt bij minder oplosbare verontreinigingen en vluchtige verontreinigingen. Doel van de toepassing van de mesocosm filterbuis techniek is het monitoren van de afbraak-, sorbtie- en desorbtieprocessen in de grond, gedurende de implementatie fase van combi-remediatie.

## Hoofdstuk 4

### DE ONDERZOEKSLOCATIE EN VERONTREINIGINGSSITUATIE

#### 4.1. Locatie beschrijving

Het NS-Revisieterrein is gelegen in het centrum van Tilburg en is al meer dan 100 jaar in bezit van de “Nederlandse Spoorwegen” (NS). Het terrein is gebruikt voor onderhoud en revisie van spoorwegmateriaal. Oppervlakte behandelingen van metaal met oplosmiddelen spelen een grote rol, zoals het ontvetten en schoonmaken van motoren en het verven van metaaloppervlakken. Het terrein is ongeveer 12 ha groot. Het onderzoek is gericht op het centrale deel van het terrein, revisiehal nr. 67, waar de ontvettingsbaden hebben gelegen. De bodemverontreiniging bestaat hier hoofdzakelijk voornamelijk uit PER & TRI.

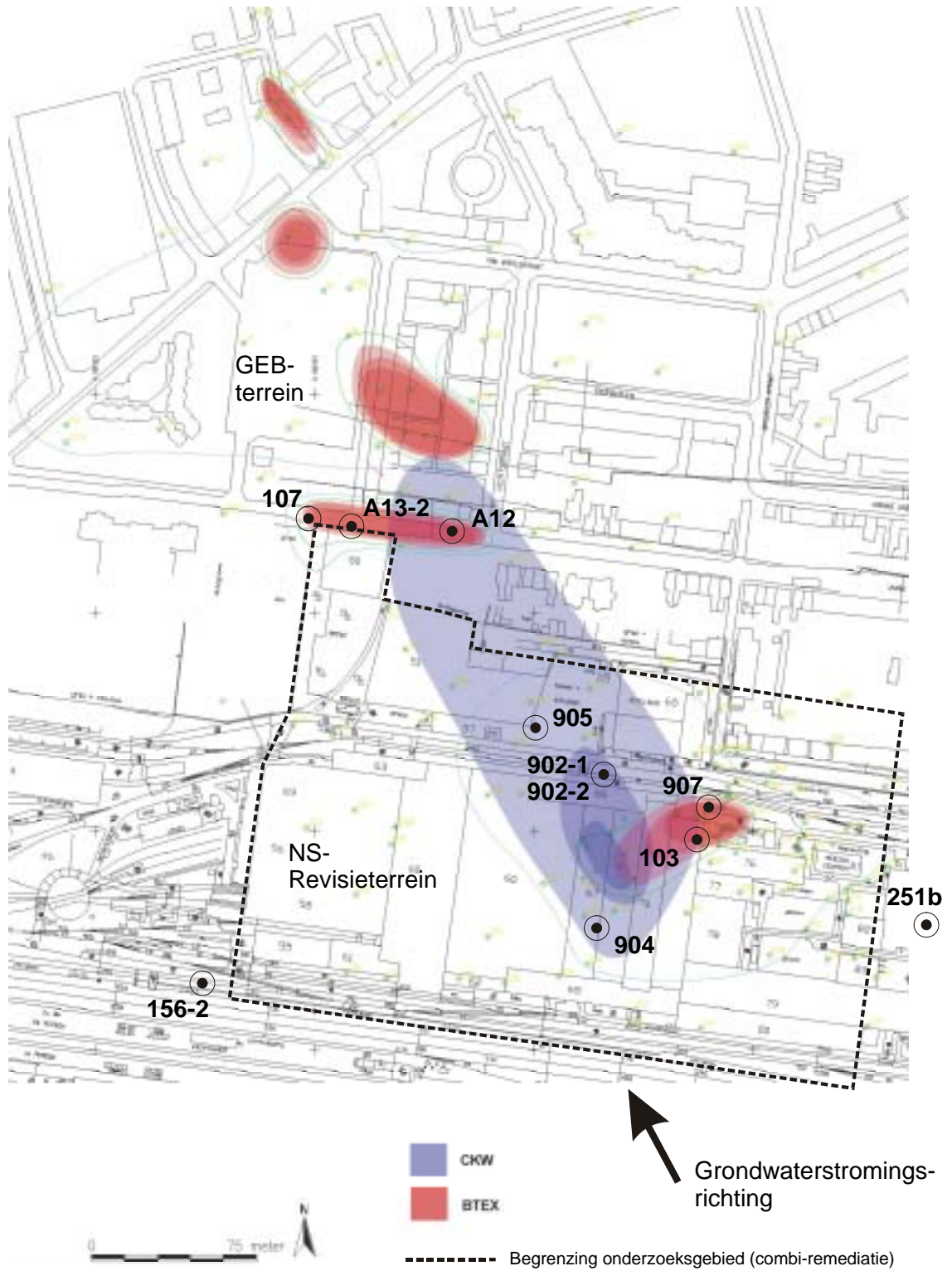
Op ca. 300 meter ten NW van het revisieterrein ligt het voormalig gasfabrieks-terrein (GEB-terrein). Deze locatie is gedeeltelijk gesaneerd maar heeft nog een restverontreiniging, waaronder een omvangrijke grondwaterverontreiniging met BTEX. Deze verontreinigingspluim is deels vermengd met de verontreiniging van het NS-Revisieterrein. Door instandhouding van een grondwaterbeheerssysteem op het GEB-terrein wordt ook de CKW-verontreiniging van het NS-Revisieterrein richting GEB-terrein getrokken.

In figuur 3 wordt de verontreinigings situatie weergegeven op het NS-terrein en de bij dit onderzoek bemonsterde peilbuizen.

#### 4.2. Bodemopbouw

De regionale bodemopbouw is als volgt:

Van 0 tot 5 –12 m. bestaat de bodem uit fijn lemig zand en betreft het deklaag, Nuenenformatie.  
Van 5 – 12 tot 52 – 57 m. wordt aangetroffen matig grof tot uiterst grof zand en betreft het eerste watervoerend pakket, Formatie van Sterksel en Veghel.  
Van 52 –57 tot 140 m. is er: matig fijn tot matig grof zand met kleilagen. Dit betreft de eerste scheidende laag, Formatie van Kedichem en Tegelen.  
Het maaiveld bevindt zich op circa 14,7 m + NAP.



**Figuur 3** Locatieoverzicht met daarin de verspreiding van de verontreiniging (CKW = paars, BTEX = rood), bemonsterde peilbuizen en de behandelde stroombanen. De heersende grondwaterstromingsrichting is noordwestelijk van peilbuis 907 naar 107.

De lokale bodemopbouw van de “deklaag” (0 – 10 m-mv) en het eerste watervoerende pakket (10 – 53 m-mv) kan als volgt worden beschreven:

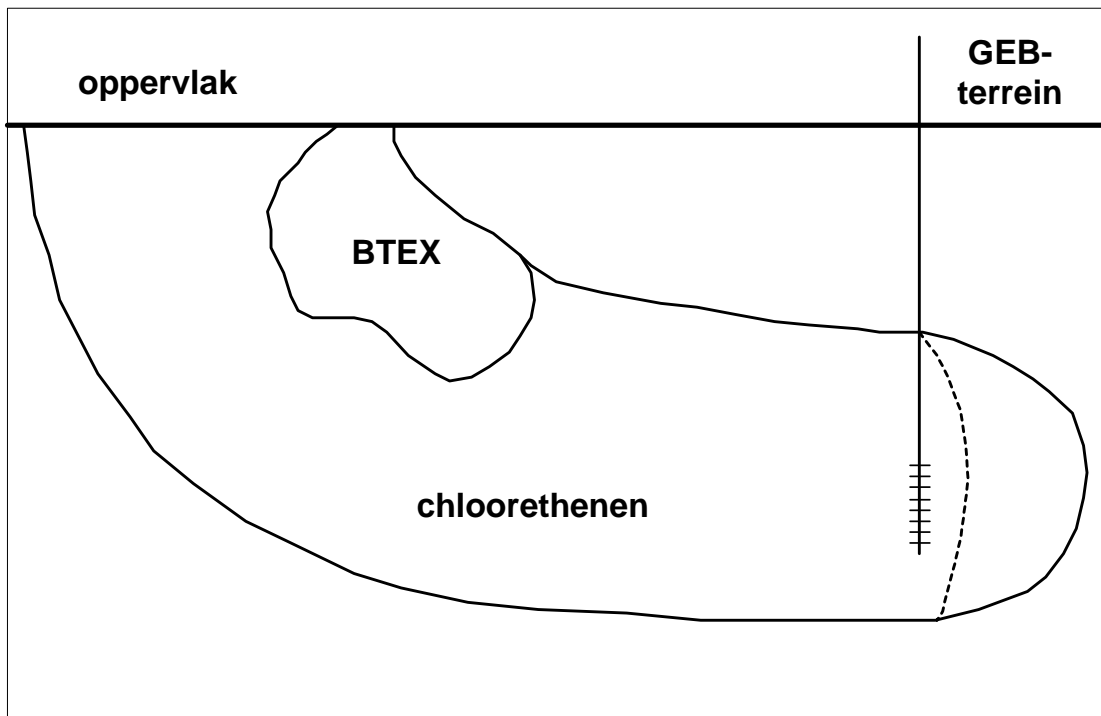
- Van 0 tot circa 2 m -mv wordt matig fijn tot matig grof leemig zand aangetroffen.
- Van 2 tot circa 3,5 uitlopend tot 5 m -mv wordt zwak zandige leem aangetroffen.
- Van 3,5 tot circa 10 uitlopend tot 12 m -mv wordt matig fijn tot matig grof, zwak leemig zand aangetroffen. Op een diepte van circa 7-8 m -mv bevindt zich plaatselijk een veenlaag, variërend in dikte van 0,5-1,0 meter. Een tweede veenlaag komt op een diepte van circa 10-12 m -mv voor. Deze veenlagen worden plaatselijk ook op het noordelijk gelegen GEB-terrein aangetroffen. Daarnaast komen plaatselijk leemschollen voor.
- Van 10-12 m -mv tot aan de onderzijde van het eerste watervoerend pakket (circa 53 m -mv) wordt matig fijn tot matig grof zand aangetroffen.
- Op een diepte van circa 21-23 m -mv is op het noordelijke terreindeel een leemlaag aangetroffen.

### 4.3. Verontreinigingssituatie

De PER/TRI-verontreiniging is via het ondiepe grondwater (5-15 m-mv) naar het diepe grondwater (50 m-mv) verspreid. Echter, in dit project wordt alleen de verontreiniging van het ondiepe grondwater onderzocht. De kern van de PER/TRI-verontreiniging ligt onder gebouw 67, waar de ontvettingsbaden hebben gelegen. De concentraties PER en TRI in het grondwater zijn daar respectievelijk 47.000-62.000  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . De “sigaarvormige” verontreinigingsvlek heeft zich als gevolg van natuurlijke grondwaterstroming en onttrekking met name in noordwestelijke richting tot 300 m van de kern verspreid. De terreingrens ligt op 180 m van de kern. De PER en TRI-concentraties zijn daar respectievelijk nog 100-1.000  $\mu\text{g.l}^{-1}$  en 1.000-5.000  $\mu\text{g.l}^{-1}$ .

De BTEX- en minerale olie-verontreinigingen komen tezamen voor en bevinden zich uitsluitend in het ondiepe grondwater. De kern van de BTEX-verontreiniging ligt onder gebouw 74. De BTEX-concentratie in het grondwater is maximaal 1.300  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . De kern van de minerale olie-verontreiniging ligt onder de gebouwen 74, 70 en 67. De minerale olie-concentratie in het grondwater is maximaal 10.000  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . De BTEX-vlek en de minerale olie-vlek vertonen geen duidelijk verspreidingspatroon zoals de PER-vlek.

De CKW-verontreiniging en de BTEX/minerale olie-verontreiniging overlappen elkaar gedeeltelijk. In de kern zijn beide verontreinigingen aanwezig tot op 15 m-mv. Stroomafwaarts komen beide verontreiniging waarschijnlijk meer gescheiden voor, waarbij de CKW-verontreiniging dieper ligt dan de BTEX/minerale olie-verontreiniging. De totale omvang van de BTEX/minerale olie-vlek is een stuk kleiner dan de CKW-vlek en valt geheel binnen de CKW-vlek. Om ook in de diepte een idee van de verontreiniging te hebben wordt in figuur 4 de verticale verspreiding van de deelverontreinigingen in beeld gebracht.



**Figuur 4** Schematische dwarsdoorsnede van de PER/TRI- en BTEX-verontreiniging op het NS-Revisieterrein en gedeeltelijk het GEB-terrein (met onttrekingsput) in Tilburg

#### 4.4. Werkzaamheden nadere veldkarakterisatie

Voor het stellen van een diagnose of gecombineerde natuurlijke biologische afbraak van CKW en BTEX (minerale olie) reeds plaatsvindt zijn de volgende gegevens verzameld en geïnterpreteerd:

1. de grondwaterstromingsrichting;
2. de fysisch/chemische conditie van het grondwater (redoxchemie);
3. de aanwezigheid van verontreinigingen en afbraakproducten in het grondwater.

De grondwaterstromingsrichting op het NS-Revisieterrein in Tilburg is globaal genomen noordwestelijk. Op basis van dat gegeven zijn in noordwestelijke richting tien peilbuizen geselecteerd voor bemonstering (zie figuur 3). Zeven peilbuizen liggen ondiep (5-6 m-mv) en overbruggen een afstand van 414 m (we noemen dit stroombaan I). Drie peilbuizen liggen diep (9-11 m-mv) en liggen op de 252 tot 420 m vanaf peilbuis 156 (we noemen dit stroombaan II).

Het analysepakket bevatte de karakteristieken zoals vermeld in tabel 4.

**Tabel 4: Geanalyseerde verbindingen**

|  |  |
|--|--|
| Organische verontreinigingen en afbraakproducten | BTEX, (alkyl)fenolen, benzoaten<br>PER, TRI, CIS, VC, etheen, ethaan   |
| Redoxchemie                                      | O <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Mn-totaal, Fe(III)/Fe(II), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /S <sup>2-</sup> ,<br>CH <sub>4</sub><br>Redoxpotentiaal, waterstof |
| Afbraakindicatoren en algemene bepalingen        | Chloride, pH, temperatuur<br>DOC, BZV, CZV<br>Kjeldahl-stikstof, ammonium en o-fosfaat<br>Zuurverbruik (alkaliniteit)  |

## Hoofdstuk 5

# **RESULTATEN VELDKARAKTERISATIE EN LABORATORIUMEXPERIMENTEN**

### **5.1. Nadere Veldkarakterisatie**

Van tien peilbuizen is het grondwater geanalyseerd en de resultaten zijn weergegeven in tabel 5. Tabel 5 is de "moedertabel" van de nadere veldkarakterisatie.

**Tabel 5: Grondwateranalyseresultaten NS-Revisieterrein Tilburg (mei 1998)**

| Bemonsteringspunt               | 156  | 251  | 907    | 103    | 904  | 902-2 | 905  | 107   | 902-1   | A12-2 | A13-2 |
|---------------------------------|------|------|--------|--------|------|-------|------|-------|---------|-------|-------|
| Filterstelling (m-mv)           | 5,5  | 6    | 6      | 6      | 6,5  | 5-6   | 5-6  | 5-6   | 10 – 11 | 11    | 9-11  |
| PH                              | 5,8  | 6,2  | 6,7    | 6,8    | 5,8  | 6,4   | 6,3  | 6,4   | 6,6     | 6     | 6,1   |
| Temperatuur (°C)                | 11,5 | 12,4 | 12,2   | 15     | 17,1 | 13,5  | 12,1 | 12,5  | 14,3    | 14    | 13,1  |
| Redox (mV)                      | 40   | 185  | -50    | -75    | -18  | 310   | 312  | 148   | 307     | 229   | 181   |
| Zuurstof (mg/l)                 | <0,1 | <0,1 | 0,2    | 0,1    | 0,1  | 0,1   | <0,1 | <0,1  | <0,1    | <0,1  | <0,1  |
| Nitraat (mg/l)                  | 0    | 5,6  | 0,08   | 0      | 11,6 | 7,2   | 1,8  | 0     | 1,1     | ng    | 0     |
| Nitriet (mg/l)                  | <    | ng   | <      | <      | <    | ng    | ng   | ng    | ng      | Ng    | Ng    |
| Mn-totaal (mg/l)                | 0,16 | ng   | 2      | 1,1    | 0,32 | ng    | ng   | ng    | ng      | Ng    | Ng    |
| Fe(III) (mg/l)                  | <    | ng   | <      | <      | <    | ng    | ng   | ng    | ng      | Ng    | Ng    |
| Fe(II) (mg/l)                   | 0,25 | ng   | 14     | 17     | 0,85 | ng    | ng   | ng    | ng      | Ng    | Ng    |
| Sulfaat (mg/l)                  | 1,6  | 5,6  | 0,17   | 0,1    | 6,7  | 3,7   | 9,3  | 3,2   | 1,1     | Ng    | 0     |
| Sulfide (mg/l)                  | <0,1 | <0,1 | <0,1   | <0,1   | <0,1 | <0,1  | <0,1 | <0,1  | <0,1    | <0,1  | <0,1  |
| Methaan (µg/l)                  | 3,8  | 89   | 2.600  | 1.460  | 97   | 75    | 56   | 130   | 107     | 156   | 202   |
|                                 |      |      |        |        |      |       |      |       |         |       |       |
| BTEX(totaal) (µg/l)             | <0,8 | 11   | 380    | 1.500  | <0,8 | <0,8  | <0,8 | 2.200 | <0,8    | 0,9   | <0,8  |
| Benzeen (µg/l)                  | <0,2 | 0,3  | 67     | 290    | <0,2 | <0,2  | <0,2 | 70    | 0,4     | 0,7   | 0,2   |
| Tolueen (µg/l)                  | <0,2 | 3,1  | 51     | 280    | <0,2 | <0,2  | <0,2 | 260   | <0,2    | 0,2   | <0,2  |
| Ethylbenzeen (µg/l)             | <0,2 | 1,6  | 36     | 130    | <0,2 | <0,2  | <0,2 | 320   | <0,2    | <0,2  | <0,2  |
| Xyleen (µg/l)                   | <0,2 | 5,5  | 220    | 790    | <0,2 | <0,2  | <0,2 | 1.500 | <0,2    | <0,2  | <0,2  |
|                                 |      |      |        |        |      |       |      |       |         |       |       |
| Fenol (µg/l)                    | <0,5 | <0,5 | <5     | <5     | <0,5 | <0,5  | <0,5 | 11    | <0,5    | <0,5  | <0,5  |
| Alkyfenolen (som) (µg/l)        | <1,4 | 4,7  | 290    | 290    | <1,4 | <1,4  | <1,4 | <41   | <1,4    | <1,4  | <1,4  |
| Benzoaten (µg/l)                | n.a. | n.a. | 790    | 550    | n.a. | n.a.  | n.a. | n.a.  | n.a.    | n.a.  | n.a.  |
| BZV (mg/l)                      | <dl  | n.a. | 86     | 58     | <dl  | n.a.  | n.a. | n.a.  | n.a.    | n.a.  | n.a.  |
| CZV (mg/l)                      | 18   | n.a. | 297    | 269    | 25   | n.a.  | n.a. | n.a.  | n.a.    | n.a.  | n.a.  |
| DOC (mg/l)                      | 2,6  | n.a. | 71     | 62     | 4    | n.a.  | n.a. | n.a.  | n.a.    | n.a.  | n.a.  |
|                                 |      |      |        |        |      |       |      |       |         |       |       |
| PER (µg/l)                      | <1   | 540  | <1     | <1     | 780  | 20    | <1   | <1    | 4.600   | <1    | <1    |
| TRI (µg/l)                      | <1   | 270  | <1     | <1     | <1   | <1    | <1   | <1    | 980     | 1.900 | <1    |
| Cis-1,2-dichlooretheen (µg/l)   | <5   | 420  | 45.000 | 12.000 | <5   | <5    | <5   | <5    | 230     | 2.100 | 400   |
| Trans-1,2-dichlooretheen (µg/l) | <2   | <2   | <2     | <2     | <2   | <2    | <2   | <2    | <2      | <2    | <2    |
| VC (µg/l)                       | <1   | 50   | 31.000 | 34.000 | <1   | <1    | <1   | <1    | <1      | 88    | <1    |
| Etheen (µg/l)                   | <0,1 | 146  | 1.450  | 11.000 | 0,4  | 1,1   | 0,1  | <0,1  | 3,7     | 4,2   | 1,3   |
| Ethaan (µg/l)                   | <0,1 | 0,8  | 33     | 7,8    | 1,2  | 2,3   | 0,6  | 1,9   | 2,1     | <0,1  | 1,2   |

De verspreiding van de verontreinigingen is visueel weergegeven in figuur 3.



De hoogste BTEX waarden worden waargenomen in de peilbuizen 907 (380 ug/l), 103 (1500 ug/l) en 107 (2200 ug/l). Terwijl in twee (907 en 103) van deze peilbuizen ook de hoogste concentraties aan afbraak intermediären (alkylfenolen en benzoaten) van BTEX gemeten worden.

De hoogste PER waarden worden gemeten in peilbuis 251 (540 ug/l), 904 (780 ug/l) en 902 (4600 ug/l). De hoogste TRI waarden in peilbuis 251 (270 ug/l), 902 (980 ug/l) en A12 (1900 ug/l). Hoge CIS waarden worden gemeten in peilbuis 251 (420 ug/l), 902 230 ug/l), A12 (2100 ug/l) en A13 (400ug/l). Extreme hoge CIS waarden worden gemeten in peilbuis 907 (45000 ug/l) en 103 (12000 ug/l). In deze laatste twee peilbuizen worden ook hoge waarden VC en etheen gemeten!

Uit de tabel wordt direct duidelijk dat in de mengzone van de CKW en BTEX pluim (peilbuis 907 en 103) volledige afbraak van PER en TRI is opgetreden.

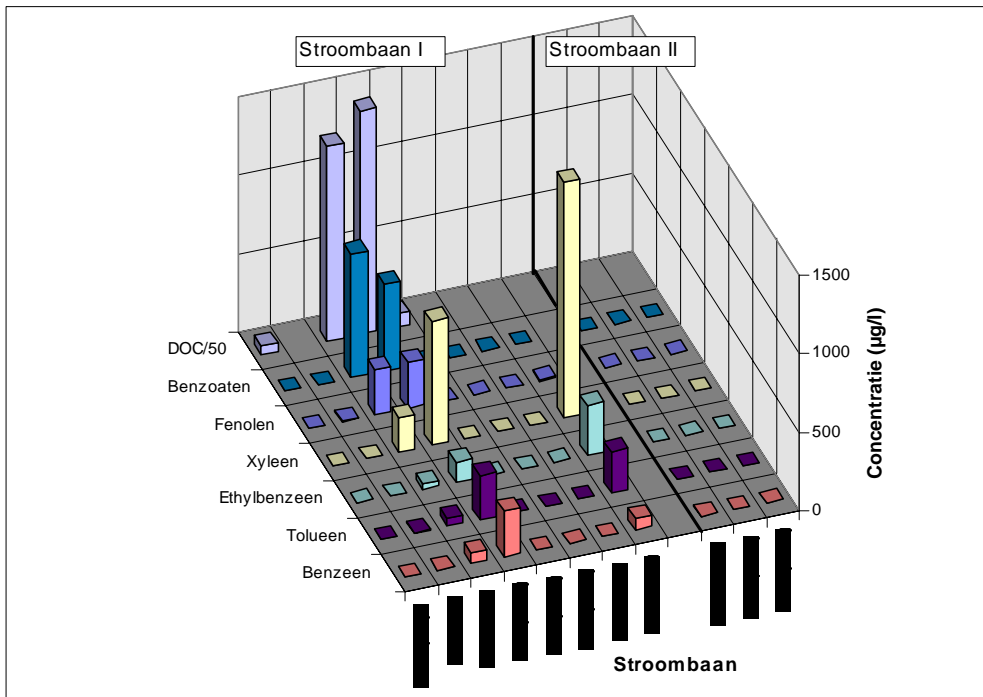
De concentraties CIS en VC zijn erg hoog, maar er wordt ook een hoge concentratie etheen gemeten. Daaruit blijkt dat er ook afbraak van CIS en VC plaatsvindt. De redox-condities zijn in de mengzone duidelijk lager dan in haar omgeving. Tabel 5, de “moedertabel”, wordt nader ontrafeld in onderstaande paragrafen, waarin het verloop geanalyseerd wordt van:

- Concentraties van verontreinigingen en haar afbraakproducten;
- Redox karakterisatie:
  - macrochemische parameters;
  - redoxpotential;
  - waterstofspanning.

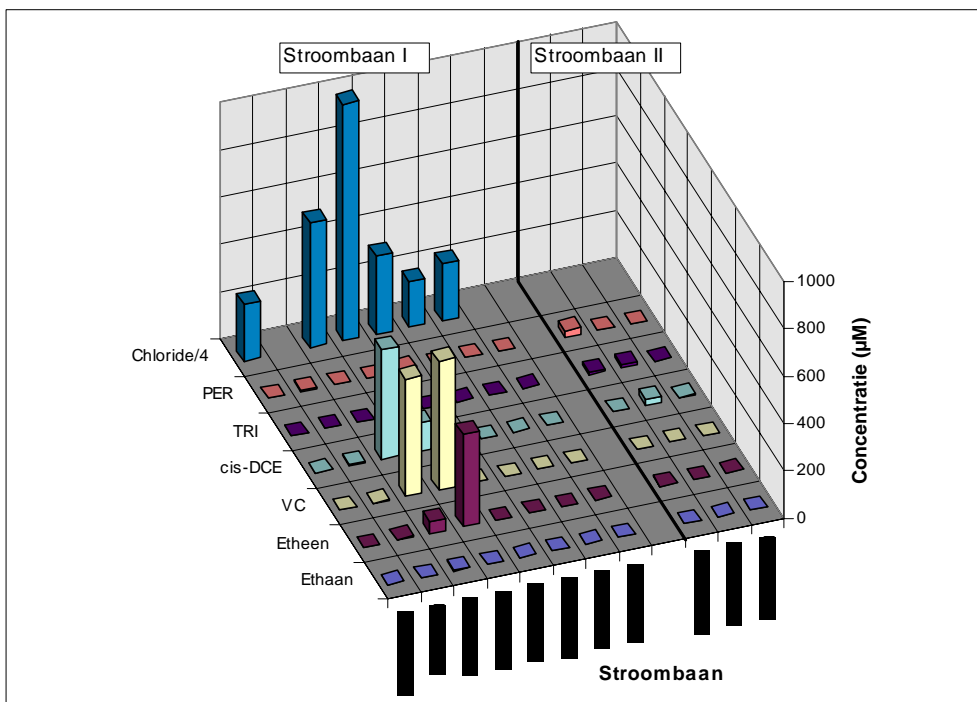
## **5.2. Concentratie- en redox-profielanalyses**

### **5.2.1. Organische verontreinigingen en afbraakproducten**

In de figuren 5 en 6 is het verloop van de concentraties van de verontreinigingen over de stroombaan op twee dieptes (stroombaan I = 5-6 m-mv en stroombaan II = 9-11 m-mv) weergegeven.



**Figuur 5** Concentratie-profielanalyse van BTEX, fenolen, benzoaten en DOC bekeken langs twee stroombanen; 5-6 m-mv en 9-11 m-mv. DOC/50 betekent dat de werkelijke DOC-concentratie 50 keer zo hoog is.



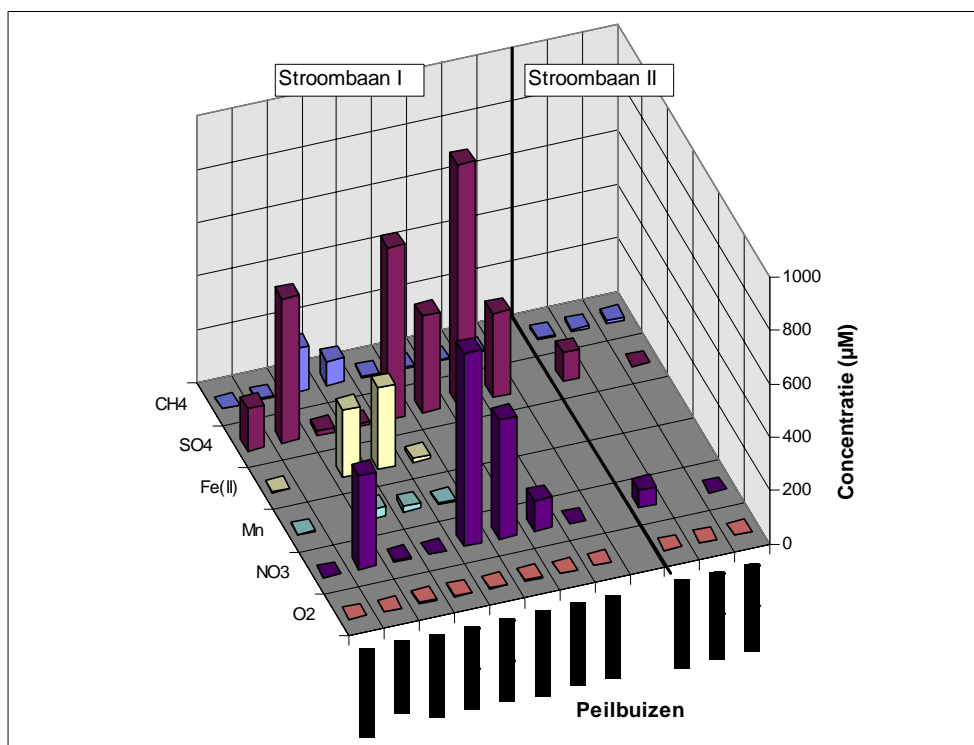
**Figuur 6** Concentratie-profielanalyse van de chloorethenen PER, TRI, CIS, VC en etheen, ethaan en chloride bekeken langs twee stroombanen; 5-6 m-mv en 9-11 m-mv. Chloride/4 betekent dat de werkelijke chloride-concentratie 4 keer zo hoog is.

Uit figuur 5 en 6 is het volgende op te maken:

- In de kern van de verontreinigingspluimen (peilbuis 907 en 103) worden BTEX componenten omgezet naar fenolen en benzoaten. Het DOC-gehalte is daar verhoogd t.o.v. de andere metingen.
- In peilbuis 107 waarin eveneens hoge concentraties BTEX werden gedetecteerd worden daarentegen nauwelijks BTEX-afbraakproducten aangetroffen, alleen enig fenol. Waarschijnlijk wordt BTEX hier niet of slechts in zeer beperkte mate afgebroken. Mogelijk worden wel BTEX-afbraakproducten gevormd maar dan zijn deze niet in het grondwater detecteerbaar omdat ze verder worden omgezet.
- Bij alle vier de peilbuizen waar BTEX aangetroffen wordt is het opvallend dat xyleen in vergelijking met de overige BTEX-componenten, steeds in de hoogste concentratie aanwezig is. Onduidelijk is waarom dit het geval is.

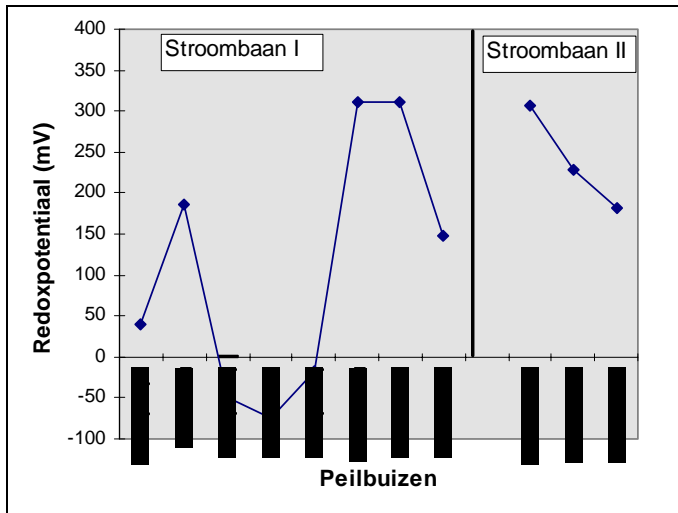
### 5.2.2. Redoxparameters

In figuren 7, 8 en 9 zijn drie redoxkarakterisaties voor de locatie gegeven, op basis van: macrochemische parameters, de redox potentiaal en de waterstofconcentratie.

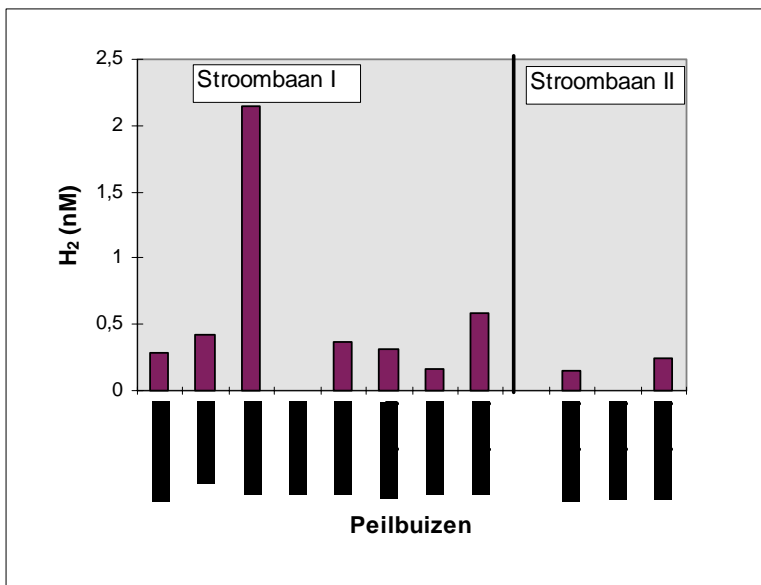


**Figuur 7** Macrochemie van het grondwater bekeken langs twee stroombanen, resp. op 5-6 m-mv en 9-11 m-mv diepte<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> De concentraties voor  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{S}^{2-}$  lagen onder de detectielimiet en zijn daarom niet opgenomen in figuur 2



**Figuur 8 Redoxpotential in het grondwater bekeken langs twee stroombanen, op 5-6 m-mv en 9-11 m-mv diepte.**



**Figuur 9 Waterstofconcentratie in het grondwater bekeken langs twee stroombanen, op 5-6 m-mv en 9-11 m-mv diepte.**

Om te kunnen bepalen welke redox-omstandigheden er heersen op de locatie kan gebruik gemaakt worden van de redoxclassificatie van Chapelle (1995) (zie bijlage B). Aan de hand van dit schema is op een systematische manier gekeken naar de concentratieveranderingen van macrochemische componenten en waterstofspanning langs een stroombaan.

De resultaten van de drie methoden (macrochemie, redoxpotentiaal en waterstofconcentratie) zijn in tabel 6 naast elkaar gezet ter vergelijking. De diagnose van de “overall” redoxconditie op de locatie is gebaseerd op de macrochemie, waarbij de waterstof- en de redoxpotentiaal-gegevens als aanvullend en controlerend zijn gehanteerd.

**Tabel 6: Overzicht redoxomstandigheden per peilbuis.**

| Stroombaan<br>(5-6 m-mv)  | Redoxomstandigheden         |  |                                 |         |
|---------------------------|-----------------------------|--|---------------------------------|---------|
|                           | Op basis van<br>macrochemie | Op basis van<br>H <sub>2</sub> -<br>concentratie | op basis van<br>redoxpotentiaal | overall |
| 156-2 (Ref.)              | S                           | 0,28 IJ  | +40 IJ                          | S/IJ    |
| 251b (0 m)                | N*                          | 0,42 IJ  | +185 N/IJ                       | N/IJ    |
| 907 (120 m)               | M                           | 2,14 S   | -50 IJ                          | M/S     |
| 103 (135 m)               | M                           | -  | -75 IJ                          | M       |
| 904 (189 m)               | N                           | 0,37 IJ  | -18 IJ                          | N/IJ    |
| 902-2 (252 m)             | N*                          | 0,31 IJ  | +310 N                          | N/IJ    |
| 905 (293 m)               | N*                          | 0,16 N/IJ  | +312 N                          | N       |
| 107 (414 m)               | S*                          | 0,59 IJ  | +148 N/IJ                       | S/IJ    |
| Stroombaan<br>(9-11 m-mv) |                             |  |                                 |         |
| 902-1 (252 m)             | N*                          | 0,15 N/IJ  | +307 N                          | N       |
| A12-2 (372 m)             | -*                          | -  | +229 N/IJ                       | N/IJ    |
| A13-2 (420 m)             | M?                          | 0,25 IJ  | +181 N/IJ                       | IJ      |

\* = aantal macrochemische parameters ontbreken.

N = nitraatreducerend; IJ = ijzerreducerend; S = sulfaatreducerend; M = methanogeen.

### 5.2.3. Overall redoxkarakterisatie

In de kern van de PER & BTEX verontreinigingen (907 en 103) lijken methanogene en sulfaatreducerende condities te heersen. Op de rest van de locatie zijn de omstandigheden overwegend ijzerreducerend tot nitraatreducerend. Stroomopwaarts en -afwaarts heersen sulfaatreducerende tot ijzerreducerende condities.

### 5.2.4. Conclusies

De conditie voor de natuurlijke afbraak van zowel BTEX als PER/TRI lijken in het centrale deel van de verontreinigingsvlek gunstig. Drie relevante varianten voor combi-remediatie zijn geïdentificeerd. Deze varianten zijn bij het nader laboratorium onderzoek (batch en kolomexperimenten) op hun haalbaarheid getoetst.

### 5.3. Laboratoriumexperimenten

Door middel van laboratorium onderzoek is ingegaan op de daadwerkelijke combinatie van afbraak: de koppeling. Materiaal van de locatie werd zowel middels batchproeven bestudeerd (Bioclear) als via kolomproeven (TNO). Batchproeven zijn slurrie-proeven. De grond wordt met gebiedseigen water gemengd tot dikke homogene slurrie. Kolomproeven betreffen gestoken grondkolommen, die de homogeniteit/heterogeniteit van de bodem weerspiegelen.

Batchproeven verschaffen vooral inzicht in de afbraakpotentie. Kolomproeven worden geacht realistisch inzicht te geven in de afbraaksnelheden.

### 5.3.1. Batchexperimenten

#### Aanpak

Er zijn vijf batchproeven uitgevoerd met de drie verschillende grond- en grondwater-monsters, afkomstig uit de mengpluim, de BTEX pluim en de CKW pluim. Van deze vijf batchproeven is één batchproef uitgevoerd met BTEX, één met CKW en drie met een mengsel van CKW en BTEX (in 3 verschillende verhoudingen). Om eventuele experimentele verliezen (gerelateerd aan de uitvoering van het experiment, zoals eventuele lekverliezen) en/of abiotische afbraak te kunnen kwantificeren zijn van elk van de vijf batchproeven referentiebatches ingezet. Experimentele verliezen en eventuele abiotische afbraak kunnen hier niet worden gescheiden worden daarom samengevat onder de noemer “abiotische afname”.

#### Werkwijze en monstername

De grondmonsters zijn gestoken met een zuigerboor, afgedicht met zwelklei, afgesloten met een kap en vervoerd naar Bioclear, waar ze gekoeld zijn opgeslagen (10 °C). De grondmonsters (IWACO) en grondwatermonsters (Bioclear) zijn genomen op drie locaties (zie figuur 2):

- in de mengpluim waar een grondwaterverontreiniging met BTEX en CKW voorkomt (bemonsteringspunt 907, 5 - 6 m-mv);
- in de CKW pluim (bemonsteringspunt 902, 5 - 6 m-mv);
- in de BTEX pluim (bemonsteringspunt 906, 5 - 6 m-mv / 107, 5-6 m-mv).

De peilbuizen 902 en 907 zijn geplaatst in het boorgat waar de grondmonsters uit zijn genomen. Peilbuis 107 staat in de directe nabijheid van de plaats waar grondmonster 906 is genomen.

#### Startconcentraties en toevoeging van BTEX en CKW

Om de onderlinge vergelijkbaarheid van de batches goed te houden, werd in alle batches met CKW een gelijke hoeveelheid PER toegevoegd. Om de drie verschillende verhoudingen aan BTEX: CKW te realiseren werd de toe te voegen hoeveelheid aan BTEX gevarieerd (tabel 7).

**Tabel 7 Overzicht toevoegingen aan anaërobe batches**

| Batch          | Grond      | Toevoegingen |          |                 |                   |                  |
|----------------|------------|--------------|----------|-----------------|-------------------|------------------|
|                |            | PER          | BTEX     | S <sup>2-</sup> | HgCl <sub>2</sub> | NaN <sub>3</sub> |
| 902            | CKW pluim  | 2 mg         | -        | +               | -                 | -                |
| 902-abiotisch  | CKW pluim  | 2 mg         | -        | -               | +                 | +                |
| 906            | BTEX pluim | -            | 0,25 mg  | +               | -                 | -                |
| 906-abiotisch  | BTEX pluim | -            | 0,25 mg  | -               | +                 | +                |
| 907A           | BTEX+CKW   | 2 mg         | 0,25 mg  | +               | -                 | -                |
| 907A-abiotisch | BTEX+CKW   | 2 mg         | 0,25 mg  | -               | +                 | +                |
| 907B           | BTEX+CKW   | 2 mg         | 0,50 mg  | +               | -                 | -                |
| 907B-abiotisch | BTEX+CKW   | 2 mg         | 0,50 mg  | -               | +                 | +                |
| 907C           | BTEX+CKW   | 2 mg         | 0,125 mg | +               | -                 | -                |
| 907C-abiotisch | BTEX+CKW   | 2 mg         | 0,125 mg | -               | +                 | +                |

PER werd toegevoegd aan de batches door injectie van pure PER (injectie met glazen spuit). In de batches waaraan BTEX en PER werden toegevoegd werd het pure BTEX mengsel in de juiste verhouding opgelost in pure PER. Vervolgens werd dit mengsel geïnjecteerd.

De batches werden geanalyseerd middels extractie van de gehele batchfles met methanol (opofferingsexperimenten). Bij extractie wordt de totale hoeveelheid aan verontreiniging in de batchfles bepaald. De biotische batches zijn op t=-1, 0, 4, 8 en 14 weken geanalyseerd op BTEX en CKW. De extracties en analyses zijn uitgevoerd door het IWACO milieulaboratorium. De gehalten aan verontreinigingen werden gerapporteerd in mg/kg ds. en omgerekend naar µmol/kg ds.

#### **Afbraaksnelheden in de Batchproeven**

Aan de hand van een numeriek model voor sequentiële dechlorering zijn indicatieve waarden voor de afbraaksnelheden van de componenten PER, TRI en CIS in de batches met grond uit de mengzone (907 A, B en C) afgeleid. Uitgangspunten hierbij zijn:

- sequentiële biologische dechlorering verloopt via eerste orde processen;
- lag fases treden niet op;
- de resultaten zijn gecorrigeerd voor de waargenomen abiotische afname in de batches.

Er is rekening gehouden met een waargenomen abiotische afname in de batches voor alle componenten van ongeveer 80 % in 14 weken en er is gesteld dat deze afname volgens een eerste orde proces verloopt. Dan kan voor deze afname een k-waarde worden berekend van 0,016. In tabel 8 staan de eerste orde afbraak constanten voor de verschillende CKW-componenten vermeldt, zoals waargenomen, Ook zijn de voor abiotische afname gecorrigeerde waarden vermeld.

**Tabel 8** Indicatieve eerste orde afbraakconstanten voor PER, TRI en CIS (/dag)

| <b>Zonder correctie voor abiotische verliezen</b> |             |             |             |
|---|-------------|-------------|-------------|
| <b>Batch</b>                                      | <b>907A</b> | <b>907B</b> | <b>907C</b> |
| PER   | 0,03        | 0,04        | 0,007       |
| TRI   | 0,4         | 0,5         | 0,09        |
| CIS   | 0,025       | 0,02        | 0,03        |
| <b>Gecorrigeerd voor abiotische verliezen</b>     |             |             |             |
| <b>Batch</b>                                      | <b>907A</b> | <b>907B</b> | <b>907C</b> |
| PER   | 0,014       | 0,024       | -           |
| TRI   | 0,384       | 0,484       | 0,074       |
| CIS   | 0,009       | 0,004       | 0,014       |

**Deze resultaten leiden tot de volgende conclusies:**

- In batches uit de CKW pluim van het NS revisieterrein te Tilburg is geen anaërobe biologische dechlorering vastgesteld.
- In batches met grond uit de BTEX pluim is anaërobe biologische afbraak van BTEX vastgesteld.
- In batches met grond uit de mengzone (BTEX en CKW) is anaërobe biologische afbraak van zowel BTEX als CKW vastgesteld.
- Anaërobe biologische dechlorering van PER tot het onschadelijke etheen is in principe mogelijk in grond uit de mengzone.
- Op basis van de uitgevoerde batchproeven kan niet worden aangetoond of biologische dechlorering en biologische BTEX degradatie direct aan elkaar gekoppeld zijn.
- Indicatieve eerste-orde constanten voor anaërobe biologische dechlorering liggen in de range van 0,014 – 0,04 /dag voor PER, 0,074 – 0,5 /dag voor TRI en 0,004 – 0,03 voor CIS.

### **5.3.2. Kolomproeven**

Op basis van de veldkarakterisatie en batchproeven is nu aangetoond dat in de mengzone van de twee verontreinigingspluimen anaërobe afbraak van zowel BTEX als CKW optreedt. Ook is vastgesteld dat de omstandigheden in de kern gunstig zijn voor volledige dechlorering van CKW, alhoewel er wel sprake is van (tijdelijke) ophoping van vinylchloride en etheen.

Om meer gedetailleerd inzicht te krijgen in het afbraakproces en de te verwachten afbraaksnelheden is een laboratoriumonderzoek met multipoortkolommen uitgevoerd (van Liere et al., 1999b). Het onderzoek is gericht op de volgende vragen:

1. Treedt natuurlijke biologische afbraak van PER/TRI en BTEX op?
2. Wordt de afbraak van PER/TRI gestimuleerd door de aanwezigheid van BTEX of BTEX-houdend gebiedseigen water en vice versa (combi-remediatie)?
3. Hoe snel en hoe volledig worden PER/TRI en BTEX omgezet?



## Werkwijze en resultaten

De experimenten werden uitgevoerd met bodemmateriaal en grondwater afkomstig van het NS-Revisieterrein. De opzet van de experimenten en de resultaten zijn samengevat in tabel 9.

**Tabel 9** Overzicht van de dechloreringsconstantes (k) in alle kolommen

| Kolomnummer                                | 1                   | 2                   | 3                      | 4                      |
|--|---------------------|---------------------|------------------------|------------------------|
| Grondherkomst                              | peilbuis<br>907+135 | peilbuis<br>907+135 | peilbuis<br>902-1+ 903 | Peilbuis<br>902-1+ 903 |
| Oorspronkelijke<br>verontreiniging         | PER                 | PER                 | PER+BTEX               | PER+BTEX               |
| Influentsamenstelling                      | PER                 | PER+BTEX            | PER                    | PER+BTEX               |
| k-PER (uur <sup>-1</sup> )                 | 2,90                | 1,09                | 1,04                   | 1,03                   |
| k-TRI (uur <sup>-1</sup> )                 | 0,51                | 1,40                | 0,67                   | 0,77                   |
| k-CIS (uur <sup>-1</sup> )                 | 0,03                | 0,02                | 0,64                   | 0,02                   |
| k-VC (uur <sup>-1</sup> )                  | 0,02                | 0,02                | 0,20                   | 0,05                   |
| k-etheen <sup>1</sup> (uur <sup>-1</sup> ) | 0,05                | 0,20                | 0,52                   | 0,25                   |

<sup>1</sup>k-etheen is de vormingsconstante van etheen

In tabel 9 zijn de CKW-dechloreringsconstantes (k) voor PER, TRI, CIS en VC berekend voor alle 4 kolommen. Hierbij dient vermeld te worden dat deze dechloreringsconstantes een orde-grootte aangeven aangezien de kolommen t.a.v. de chloorkoolwaterstofconcentraties ten tijde van de metingen niet in alle gevallen een steady-state situatie bereikt hadden.

In alle kolommen, ongeacht het kolom materiaal, lijkt het erop dat de eerste twee dechloreringsstappen (PER- en TRI-omzetting) het snelst verlopen. De k-waardes van PER en TRI liggen veel hoger dan die van CIS en VC. De omzetting van CIS en VC vormen de snelheidsbepalende stappen in de totaaldechlorering.

De vervolgstappen (CIS- en VC-omzetting) verlopen weliswaar veel langzamer in alle kolommen maar wel met ongeveer dezelfde snelheid, met uitzondering van kolom 3. In kolom 3 is de PER-dechlorering het snelst en meest volledig. BTEX lijkt een rol van betekenis te spelen. Echter, als gevolg van een spreiding in de metingen, kan er geen uitspraak gedaan worden over de invloed van BTEX op PER-afbraak en vice versa.

De dechloreringsconstantes (gemiddelde k-waardes van kolom 1, 2, 3 en 4) zijn omgerekend naar de eenheid dag<sup>-1</sup> en worden in tabel 10 vergeleken met literatuurwaarden uit de rapportage State of the Art (Doelman et al, 1998). De CKW-dechloreringsconstantes in de *State-of-the-Art* rapportage zijn een gemiddelde van verschillende veldexperimenten.

De dechloreringsconstantes in de multipoortkolommen zijn veel hoger dan de literatuurwaarden. Dit verschijnsel wordt algemeen waargenomen in kolomexperimenten en is waarschijnlijk toe te schrijven aan het feit dat in kolomexperimenten de beschikbaarheid van verontreiniging en nutriënten veel beter is dan in veldsituaties. Ook is de temperatuur van de experimenten hoger (20 °C) dan in veldsituaties en is er in dit geval sprake geweest van een zeer hoge DOC-gehalte in het grondwater.

**Tabel 10** Vergelijking CKW k-waarden van multipoortkolomexperimenten met veldexperimenten

| Dechloreringsconstantes    | Kolom | Veld   | Verhouding kolom vs. veld |
|----------------------------|-------|--------|---------------------------|
| k-PER (dag <sup>-1</sup> ) | 36,39 | 0,0023 | 16000                     |
| k-TRI (dag <sup>-1</sup> ) | 20,09 | 0,0038 | 5000                      |
| k-CIS (dag <sup>-1</sup> ) | 4,33  | 0,0020 | 2000                      |
| k-VC (dag <sup>-1</sup> )  | 1,74  | 0,0015 | 1000                      |

In tabel 11 zijn de BTEX-afname constanten weergegeven. In kolom 2 nemen de concentraties van alle BTEX-componenten significant af, terwijl in kolom 4 de concentraties stabiel bleven of licht toenamen. De afname in kolom 2 is waarschijnlijk het gevolg van microbiële omzetting. Sorptieprocessen en analyseproblemen als oorzaak van de afname zijn uitgesloten. In kolom 4 werd BTEX niet omgezet, waarschijnlijk als gevolg van het gebrek aan elektronacceptoren.

**Tabel 11 Overzicht van de BTEX-afname constanten in de multipoortkolommen 2 en 4**

| Kolomnummer                         | 2                  |                    | 4                    |                    |
|-------------------------------------|--------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| Grondherkomst                       | Peilbuis 907+135   |                    | Peilbuis 902-1 + 903 |                    |
| Oorspronkelijke verontreiniging     | PER                |                    | PER + BTEX           |                    |
| Influentsamenstelling               | PER + BTEX         |                    | PER + BTEX           |                    |
|                                     | min. <sup>1</sup>  | Max.               | Min.                 | Max.               |
| k-benzeen (uur <sup>-1</sup> )      | 0,012 <sup>2</sup> | 0,065 <sup>2</sup> | 0,004 <sup>2</sup>   | 0,006 <sup>3</sup> |
| k-tolueen (uur <sup>-1</sup> )      | 0,011 <sup>2</sup> | 0,033 <sup>2</sup> | 0,001 <sup>2</sup>   | 0,046 <sup>3</sup> |
| k-ethylbenzeen (uur <sup>-1</sup> ) | 0,006 <sup>2</sup> | 0,079 <sup>2</sup> | 0,009 <sup>3</sup>   | 0,061 <sup>3</sup> |
| k-o-xyleen (uur <sup>-1</sup> )     | 0,004 <sup>2</sup> | 0,107 <sup>2</sup> | 0,012 <sup>3</sup>   | 0,07 <sup>3</sup>  |

<sup>1</sup> de minimale k-waarde is berekend over 0-42 cm kolomafstand en de maximale waarde over 0-9 cm kolomafstand

<sup>2</sup> afnameconstante

<sup>3</sup> vormingsconstante

#### Evaluatie van beïnvloeding van BTEX op CKW-afbraak

Een vergelijking tussen kolom 2 en 4 geeft aan dat er minimale verschillen in CKW-afbraak zijn en dat het waarschijnlijk is dat er BTEX-afbraak in kolom 2 plaatsvond.

Deze afbraak werd mogelijk beperkt door een te geringe hoeveelheid elektronacceptor. De invloed die de BTEX-afbraak op de PER-dechlorering heeft en vice versa kan niet uit de uitgevoerde kolomexperimenten afgeleid worden. De complicerende factoren die hierbij een rol spelen zijn: i) de af-/aanwezigheid van elektronacceptoren, zoals Fe (iii), en ii) de rol van de elektrondonor DOC waarvan een belangrijk deel bestaat uit minerale olie-componenten. Er is berekend dat de DOC-concentratie in het grondwaterinfluent (50-100 mg/l) ruim voldoende is om PER volledig te kunnen dechloreren.

#### Aditioneel uitgevoerde experimenten

Naast de kolomexperimenten zijn er additioneel experimenten uitgevoerd met grondmateriaal afkomstig van de onderzoekslocatie (E. Graf Pannatier (NITG-TNO) in samenwerking met J. Gerritse (TNO-MEP)). In deze studie is onderzocht wat de relatie is tussen ijzeroxides/hydroxides en de biologische beschikbaarheid daarvan voor de afbraak van tolueen. Aan grond afkomstig van peilbuis 907 en 135 is Fe-EDTA (EDTA verhoogt de biologische beschikbaarheid van ijzer) en tolueen toegevoegd. Na tien weken was tolueen volledig verdwenen, terwijl de tolueenconcentratie in de steriele sedimenten en in de microcosmos waaraan ferrihydriet was toegevoegd niet afgenomen was. Deze resultaten laten zien dat er micro-organismen aanwezig zijn die in staat zijn tolueen af te breken in aanwezigheid van toegevoegde Fe (iii)-oxides. Het ontbreken of het niet goed beschikbaar zijn van Fe (iii) als elektronacceptor in kolom 4 kan zoals reeds vermeld de reden zijn voor het niet optreden van BTEX-afbraak.

**Deze resultaten leiden tot de volgende conclusies:**

- Reductieve dechlorering van PER trad op in alle kolommen die werden doorstroomd met grondwater uit het CKW-BTEX-verontreinigingsgebied.
- Mogelijk werd PER-dechlorering gestimuleerd door het in het grondwater aanwezige DOC (100 mg/l).
- Hoewel de dechloreringsprodukten van PER accumuleerden in de multipoortkolommen, met name CIS en VC, is vastgesteld dat volledige dechlorering tot etheen haalbaar is.
- De snelheid voor dechlorering is gekwantificeerd in de vorm van eerste-orde afbraakconstanten. Voor de verschillende dechloreringsstappen zijn de volgende gemiddelde waarden van  $k$  in de kolommen gevonden:  
k-PER (dag<sup>-1</sup>) = 36,39  
k-TRI (dag<sup>-1</sup>) = 20,09  
k-CIS (dag<sup>-1</sup>) = 4,33  
k-VC (dag<sup>-1</sup>) = 1,74
- In kolom 2 nam de BTEX-concentratie over de hele kolomlengte voor alle BTEX-componenten af tot een plateauwaarde af. Volledige verwijdering vond niet plaats.
- Het verschil in BTEX-afname tussen kolom 2 en 4 is waarschijnlijk te verklaren uit het feit dat - volgens de veldkarakterisatie - het bodemmateriaal uit de CKW-BTEX-vlek (kolom 4) veel sterker gereduceerd is dan het bodemmateriaal uit de CKW-vlek (kolom 2). Elektronacceptoren zoals Fe (iii), mogelijk aanwezig in het grondwaterinfluent (?), bleven in kolom 2 beschikbaar voor BTEX-afbraak. In de sterker gereduceerde kolom 4, reageerden deze elektronacceptoren met het bodemmateriaal en waren deze niet beschikbaar voor BTEX-afbraak.
- In additionele batch-experimenten met bodemmateriaal uit de CKW-BTEX-vlek is aangetoond dat toluen omgezet werd in aanwezigheid van beschikbaar Fe (iii) als elektronacceptor. In het bodemmateriaal waren dus anaërobe micro-organismen aanwezig die tot anaërobe (B)T(EX)-afbraak in staat waren.
- De beschikbaarheid van Fe (iii) was echter cruciaal bij de omzetting van toluen. Kennelijk is de biodegradatie potentie aanwezig maar wordt deze gelimiteerd door de hoeveelheid beschikbare elektronacceptor.
- De invloed die de BTEX-afbraak op de PER-dechlorering heeft en vice versa kan niet uit de uitgevoerde kolomexperimenten worden afgeleid.

#### 5.4. Het mengen van grondwaterpluimen: hydrogeologische modellering en strategie bepaling

Door middel van geohydrologische modelberekeningen kan in eerste instantie de dynamiek van grondwatermenging worden voorspeld. In tweede instantie kan via een koppeling aan stoftransportmodellen de dynamiek van de verwachte afbraak processen worden voorspeld. Daarnaast zijn in dit hoofdstuk mogelijkheden aangegeven (en doorgerekend) voor het geforceerd mengen van de aanwezige CKW en BTEX/olie-verontreiniging (Smittenberg en Van den Brink, 1999).

Er is een selectie gemaakt uit bestaande geohydrologische modellen die toegepast zouden kunnen worden voor de beschrijving van de processen. In tabel 12 worden de mogelijkheden van de beschouwde modellen samengevat.

**Tabel 12 Samenvatting modellen**

| Criterium   | Modellen                               |                                    |                                  |                                      |                                     |
|---|--|------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
|   | Bioscreen                              | Triwaco/Sorwaco                    | Modflow                          |                                      |                                     |
|   |  |                                    | RT3D                             | Bioredox                             | MT3D/Spreadsheet                    |
| <b>Programma algemeen</b><br>• Oplossingsmethode<br>• Gebruikersvriendelijkheid   | Analytisch<br><br>Goed                 | numeriek<br><br>goed               | Numeriek<br><br>Goed             | numeriek<br><br>matig/<br>goed       | Numeriek/<br>analytisch<br>goed     |
| <b>Modellering</b><br><i>Hydrologie</i><br>• Aantal modellagen<br>• Rivieren/onttrekkingen mogelijk<br>• Berekening stroombanen/isohypsen<br>• Heterogeniteit te modelleren<br>• Tijdsafhankelijke berekeningen | 1<br>nee<br>nee<br>nee<br>nee          | meerdere<br>ja<br>ja<br>ja<br>ja   | Meerdere<br>ja<br>ja<br>ja<br>ja | meerder<br>e<br>ja<br>ja<br>ja<br>ja | Meerdere<br>ja<br>ja<br>ja<br>ja    |
| <i>Stoftransport</i><br>• Zowel BTEX/CKW<br>• Diffusie mogelijk<br>• Dispersie mogelijk<br>• Niet-lineaire sorptie mogelijk<br>• Chemische niet-evenwichten mogelijk<br>• Multicomponenttransport mogelijk      | BTEX<br>Nee<br>Ja<br>Nee<br>Nee<br>Nee | ja<br>ja<br>nee<br>ja<br>ja<br>nee | ja<br>ja<br>ja<br>ja<br>ja<br>ja | ja<br>ja<br>ja<br>ja<br>?<br>ja      | Ja<br>ja<br>ja<br>ja<br>nee<br>nee  |
| <i>Biologische afbraak</i><br>• Type afbraak<br>• Sequentiële afbraak mogelijk<br>• Invloed redoxomstandigheden (instantane afbraak) mogelijk   | 1e orde<br>nee<br>ja, BTEX             | 1e orde<br>nee<br>nee              | Meerdere<br>e<br>ja<br>ja        | meerder<br>e<br>ja<br>ja             | 1e orde<br>indicatief<br>indicatief |

De uiteindelijke keuze van het model hangt af van de gestelde randvoorwaarden voor "Combi-remediatie". Exacte afbraakroutes bij het gecombineerd voorkomen van BTEX en CKW in relatie tot de redoxomstandigheden zijn nog niet bekend.

Voor de eerste fase van modelering (uitvoering van berekeningen) is gekozen voor de combinatie Modflow/MT3D/spreadsheet. Met Modflow kan de grondwaterstroming nauwkeurig worden berekend. De hydrologische effecten van "geforceerd" mengen van pluimen kunnen worden aangegeven. Met MT3D kan de verspreiding per stof bij het mengproces worden aangegeven. Met de spreadsheet kan de interactie tussen de verschillende stoffen worden aangegeven, hetgeen resulteert in een toename of afname van stoffen.

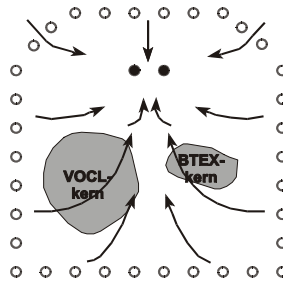
#### Mengscenario's

Voor het mengen van de CKW- en BTEX-pluim zijn drie scenario's uitgewerkt zoals gevisualiseerd in figuur 10.

**Figuur 10** Geohydrologische uitwerking van 3 mengscenario's

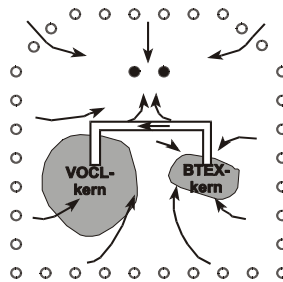
**Optie 1:**

Infiltratie aan de randen van de verontreinigingspluimen, onttrekking stroomafwaarts



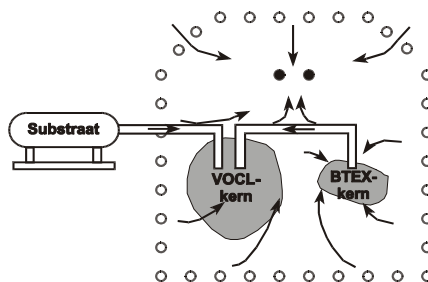
**Optie 2:**

Onttrekking uit kern BTEX-pluim, herinfiltratie in VOCL-pluim



**Optie 3:**

Als optie 2, met aanvullend infiltratie van additieven



**Legenda**

- infiltratie
- onttrekking
- ┌─┐ leidingtracé

In alle opties wordt vooralsnog uitgegaan van mengingen van anaërobe afbraak van de organische componenten. Indien het saneringsverloop onder anaërobe condities stagneert, kan worden overgegaan tot versnelde aërobe afbraak van de restverontreiniging.

Uit de voorlopige uitwerking van optie 1 blijkt dat gezien het hoge organisch stofgehalte het geforceerd mengen van verontreiniging wordt bemoeilijkt door de grote retardatie (vertraging) van het verontreinigingsfront. Naar verwachting duurt het circa. 25 jaar voordat de verontreinigingen min of meer optimaal zijn gemengd.

In optie 2 wordt het probleem uit optie 1 opgelost door de BTEX/olie-verontreiniging over te hevelen vanuit de BTEX-kern naar de CKW-kern via leidingen. Grondwater met BTEX en olie wordt onttrokken en geherinfiltrerd in de CKW-kern. Dit is vooral een pragmatisch ontwerp van een mengsysteem en gebaseerd op geohydrologische berekeningen en niet op basis van bestudering van het mengproces.

In optie 3 wordt het proces van anaërobe afbraak gestimuleerd door toevoeging van additieven als fenol, acetaat of methanol. Naarmate tetrachlooretheen sneller afbreekt, kan de aërobe afbraak van de restverontreiniging sneller worden ingezet.

Voorlopige indicatieve berekeningen geven aan dat naar verwachting binnen 10-15 jaar een groot deel van de verontreiniging kan afbreken. Hierbij is vooralsnog geen rekening gehouden met de capaciteit en beschikbaarheid van natuurlijke elektronenacceptoren en -donoren en met afbraaksnelheden die kunnen worden geschat aan de hand van laboratoriumproeven.

Gedurende het onderzoek is gebleken dat (afbraakproducten van) minerale olie - naast BTEX - mogelijk eveneens als brandstof kan dienen in het afbraakproces. Hiervoor zou de op het NS-Revisieterrein aanwezige olie eerst kunnen worden geactiveerd in een aparte aërobe afbraak stap. Het mengsel van afbraakproducten kan vervolgens - naast BTEX - geïnjecteerd worden in de CKW-kern. In eerste instantie wordt dit niet nog toegepast.

### **Conclusie**

Uit deze resultaten blijkt dat optie 2 de beste optie lijkt voor het mengen van de twee verontreinigingen. In de figuren A en B van bijlage D is dit saneringssysteem nader uitgewerkt.

## 5.5. Mesocosms

De hier ontwikkelde Mesocosm Filterbuis Techniek (MFT) is een variatie op de TAUW "biosonde", maar dan aangepast voor anaërobe omstandigheden.

De mesocosm (of microcosm) bestaat uit een geperforeerde filterbuis van 15 cm lengte en een diameter van 2,5 cm, die met een schroefdeksel gesloten wordt en in een filtersok in een peilbuis wordt geplaatst. De toepassingsprocedure bestond uit de volgende activiteiten;

- a) vanaf het oppervlak werd een gat geboord met een Edelman-boor. Een casing (tot onder het grondwater niveau) werd geïnstalleerd tot een diepte van 4 meter;
- b) van een diepte van 4-6 meter werd anaëroob grond verzameld met een zuigerboor, (zie bijlage A foto 2);
- c) het grondmonster werd anaëroob gehomogeniseerd in een anaëroob monsternamevat gevuld met N<sub>2</sub> (bijlage A, foto 1 en 3);
- d) een 7,5 cm doorsnede buis met filter op 4-6 m beneden oppervlak niveau werd in het 6 m diepe boorgat geplaatst;
- e) 3 MF's werden gevuld met gehomogeniseerde grond (tevens werd zo'n homogeen grondmonster voor directe analyse bewaard);
- f) de 3 MF's werden in de filterbuis geplaatst op een diepte van 4-6 m (zie bijlage foto 4).

Eén grondmonster is direct geanalyseerd, ter bepaling van de startconditie.

Vervolgens zal in de loop van de implementatiefase periodiek een mesocosm worden bemonsterd. Tegelijkertijd zal het grondwater in dezelfde peilbuis worden bemonsterd. Uit de analyse-resultaten kan een directe koppeling worden gelegd tussen variaties van concentraties in grond en grondwater.

## Hoofdstuk 6

### EVALUATIE

De behandelde aspecten als “state of the art” (i), nadere karakterisatie (ii) en laboratorium experimenten (iii) worden integraal becommentarieerd aan de hand van de geformuleerde onderzoeksvragen:

Probleemdefinitie:

- In hoeverre is er nu al sprake van verhoogde biologische activiteit als gevolg van het deels reeds vermengd voorkomen van verontreinigingen ? Een en ander ter verdere onderbouwing van de reeds bekende gegevens;
- Kan middels modellering een conceptueel model worden opgezet, waarmee het verloop van menging en afbraak kan worden voorspeld ?
- In hoeverre kunnen “simpele” meso-cosms worden ingezet om een beeld te verkrijgen van veranderingen in concentraties van verontreiniging, redoxparameters en biologische activiteit in grond én grondwater ?

De resultaten van de nadere veldkarakterisatie maken duidelijk dat in de mengzone (verontreinigd met zowel CKW als BTEX/minerale olie (bemonsteringspunten 907 en 103)) reeds sterke afbraak plaatsvindt of heeft plaatsgevonden. Zowel de afbraak-intermediairen, alkylfenolen en benzoaten, van de BTEX componenten als die van de PER (met name CIS, VC en etheen) zijn in de mengzone beduidend hoger dan buiten de mengzone. Ook de redox metingen geven aan dat de voorwaarden voor anaërobe afbraak goed zijn.

Het idee dat er sprake kan zijn van een gecombineerde afbraak van PER/TRI enerzijds en van BTEX anderzijds werd bevestigd door experts (literatuur) en door thermodynamische berekeningen. Echter via de uitgevoerde batch en kolomproeven kon niet onomstotelijk bewezen worden dat deze processen ook gekoppeld zijn. Opgemerkt moet worden dat er maar vier kolom experimenten en vijf batch experimenten zijn uitgevoerd. De kolom-experimenten werden in een periode van circa 20 weken uitgevoerd en dat bleek relatief kort voor dit soort onderzoek.

In batchproeven van de grond uit de mengzone is anaërobe biologische afbraak van zowel BTEX als CKW vastgesteld, waarbij dechlorering van PER tot en met etheen is aangetoond en waarbij de afbraak van PER en TRI sneller verloopt dan van CIS en VC. Het kwantificeren van het effect lukt echter niet. Ook uit de kolomproeven blijkt dat het grondwater uit de BTEX/olie-kern anaërobe afbraak van CKW stimuleert. Met name in de bovenste 10 cm van de kolom is dat duidelijk, met gelijktijdig een lichte daling van de BTEX in minder gereduceerde kolommen. In een dieper gedeelte van de kolom wordt dit “gekoppelde” fenomeen niet meer waargenomen en daarom is er zoveel voorzichtigheid met de conclusies.

Het ontrafelen van de potentie van combi-remediatie als saneringsstrategie is nog niet volledig gelukt, doch de resultaten van fase 2 (de implementatiefase) zullen hierover meer duidelijkheid verschaffen. Evaluerend dient opgemerkt te worden dat het hoge gehalte opgelost organisch materiaal in het grondwater (DOC = 100 mg/l en CZV > 250 mg/l; BZV > 50 mg/l: voor een groot deel minerale olie-componenten) de interpretatie van de kolom experimenten en de veldkarakterisatie bemoeilijken. De verhouding BTEX : "ander organisch materiaal" is zo laag dat het "andere organisch materiaal" het BTEX effect overschaduwde. Ook zou het kunnen dat "dat andere organische materiaal" allereerst aan bod komt bij de gecombineerde afbraak voordat BTEX als elektronen donor voor dechlorering wordt gebruikt.



De berekende afbraakconstanten (1<sup>e</sup>-orde) van de batch-experimenten liggen in de orde grootte van de in het veld gemeten waarden (literatuurwaarden). De waarden van de kolom-experimenten liggen veel hoger (tabel 12). In hoeverre die snelheden, in deze goed doorstroomde systemen, ook bij menging in het veld kunnen worden gerealiseerd moet uit het onderzoek van fase 2 blijken.

**Tabel 12 Via batch- en kolom-proeven bepaalde afbraakconstanten en literatuurwaarden (dag<sup>-1</sup>)**

|        | Batch        | Kolom | State of Art (veldexp.) |
|--------|--------------|-------|-------------------------|
| PER    | 0,014 - 0,04 | 36,39 | 0,0023                  |
| TRI    | 0,074 - 0,5  | 20,09 | 0,0038                  |
| CIS    | 0,03 - 0,04  | 4,33  | 0,0020                  |
| VC     | -            | 1,74  | 0,0015                  |
| Etheen | -            | -     | -                       |

Het hoofdknelpunt om twee grondwaterpluimen te mengen zodat gecombineerde afbraak plaats kan vinden is conceptueel geslaagd. Via het klassieke onttrekken en infiltreren: BTEX-houdend grondwater wordt opgepompt en geïnfiltrerd in een CKW kern.

Het bleek uit geohydrologische berekeningen eenvoudiger om via “bovengrondse omleidingen” te mixen (door het oppompen van grondwater uit de BTEX-pluim en deze te injecteren in de CKW-pluim) dan via ondergrondse menging van grondwater pluimen, wat hier 15-25 jaar zou vragen teneinde optimale menging te bereiken. Het werken via zo’n omleidingsysteem heeft nog als voordeel dat er zelfs wat extra’s toegevoegd kan worden om de afbraak te bevorderen. Dit kunnen zowel extra elektronen-donoren zijn als extra elektronenacceptoren als extra spore-elementen.

Bestaande mesocosms bleken vooralsnog niet eenvoudig te gebruiken voor het monitoren van concentraties in een anaërobe bodem, vandaar dat een eigen mesocosm-systeem bedacht is. Dit systeem wordt nu in de praktijk uitgetoet op de locatie.

De implementatie fase begint februari 1999. Daar voor deze SbNS-Tilburg locatie reeds een “waterdicht” saneringsplan ligt, kan het concept van combi-remediatie op *full scale* worden beproefd. Het combi-saneringssysteem is uitgewerkt in de figuren D1 en D2 van bijlage D. Daarnaast is de locatie zeer geschikt om allerlei extra veld- en pilot-proeven uit te voeren. Immers risico voor verspreiding is bij voorbaat afgedekt. Het is van belang om praktische ervaring op te doen met het concept van “combi-remediatie” voor de integrale aanpak van grondwatersanering. Want het vlak bij elkaar voorkomen van diverse soorten vervuiling is regel in industriële gebieden. Het voorkomen van tien- tot honderdtallen plekken met CKW in een bepaalde regio vraagt toch om een integrale aanpak: het combineren van vervuilingen en organische afvalstromen in grootschalige grondwatersystemen.

Het idee van gecombineerde afbraak werd bedacht op basis van de gestelde aanwezigheid van BTEX en gechloreerde ethenen. In laboratorium- en veldonderzoek worden aanwijzingen voor gecombineerde afbraak gevonden. Het was niet mogelijk de rol van DOC (minerale olie) en BTEX bij combi-remediatie te onderscheiden. Ondanks deze complicerende factor is het verstandig dit met nader onderzoek wel te pogen. BTEX en minerale olie-componenten komen zeer vaak gezamenlijk voor.

Voor toepassing van combi-remediatie in de praktijk is dit van groot belang. Uitspraken over de rol van enkel BTEX zijn nu gebaseerd op rekensommen en zeer veel ondersteunende literatuur verwijzingen. Wat rest is de uitdaging van het daadwerkelijk mengen, en dat wordt gerealiseerd in fase 2 van dit onderzoek: de implementatiefase.

## Hoofdstuk 7

### LITERATUUR

- Appelo C.A.J. and D. Postma 1994, *Geochemistry, groundwater and pollution*, A.A. Balkema / Rotterdam / Brookfield.
- Beeman, R.E., Shoemaker, S.H., Howell, J.E., Salazar, E.A., Buttram. 1994. A field evaluation of in situ microbial reductive dehalogenation by the biotransformation of chlorinated ethenes. In: *Bioremediation of Chlorinated and Polycyclic aromatic Hydrocarbon Compounds*, ed. R.E. Hinchee, A. Leeson, L. Semprini, S.K. Ong, pp. 14-27. Boca Raton, FL: Lewis
- Bemmél, J.B.M. Van. 1998. State of the Art in situ Mesocosms, Literature study, CUR/NOBIS 97-1-15. Bioclear, projectcode 97.821. .
- Bemmél, J.B.M. Van, 1999. Batchproeven combi-remediatie, CUR/NOBIS 97-1-15, Bioclear, projectcode 97.821.
- Chapelle, F.H., P.B. McMahon, N.M. Dubrovski, R.F. Fujii, E.T. Oaksford and D.A. Vrobletsky. 1995, Deducing the distribution of terminal electron-accepting processes in hydrologically diverse groundwater systems. *Water resources Research*. 31(2):359-371.
- Chapelle, F.H., Haack, S.K., Adriaens, P., Henry, M.A. & P.M. Bradley. 1996. Comparison of Eh and H<sub>2</sub> measurements for delineating redox processes in a contaminated aquifer. *Environ. Sci. techno.* 30: 3565-3569.
- Chapelle, F.H., Vrobletsky, D.A., Woodward, J.C. & D.R. Lovley. 1997. Practical considerations for measuring hydrogen concentrations in groundwater. *Environ. Sci. technol.* 31: 2873-2877.
- De Bruin, W.P., Kotterman, M.J.J., Posthumus, M.A., Schraa, G. and Zehnder, A.J.B. 1992. Complete biological reductive transformation of tetrachloroethene to ethane. *Applied and Environmental Microbiology*, 58(6): 1996-2000.
- De Weerd, K.A., Mandelco, L., Tanner, R.S., Woese, C.R. & J.M. Suflita. 1990. Desulfomonile tiedjei gen. Nov. and sp. No., A novel anaerobic, dehalogenating, sulfatereducing bacterium. *Arch. Microbiol.* 154: 23-30.
- Distefano, T.D., Gossett, J.M. and Zinder, S.H. 1991. Reductive Dechlorination of High Concentrations of Tetrachloroethene to Ethene by an Anaerobic Enrichment Culture in the Absence of Methanogenesis. *Applied and Environmental Microbiology*, 57(2287): 2287-2292.
- Doelman, P., S.T. Hofstra, H.C. van Liere, H.H.M. Rijnaarts, R. Vreugdenhil. 1998. Combi-remediation: combined biodegradation of PER and BTEX by engineered mixing of groundwaterplumes, Phase 1: State of the Art. CUR/NOBIS 97-1-15. Iwaco, projectnummer 3355670.
- Fuchs, G., Mohamed, M.E.S., Altenschmidt, U., Koch, J., Lack, A., Brackmann, R., Lochmeyer, C. & B. Oswal. 1994. Biochemistry of anaerobic degradation of aromatic compounds. P 513-553. In C.Raledge (ed), *Biochemistry of Microbial degradation*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Ghiorse, W.C. & J.T. Wilson. 1988. Microbial ecology of terrestrial subsurface. *Adv. In Appl. Microbiol.* 33: 107-172.
- Gillham, R.W., M.J.L. Robin and D.J. Miller. 1990a. A device for in situ determination of geochemical transport parameters 1. retardation. *Ground Water* 1990, 28: 666-672.
- Gillham, R.W., R.C. Starr, and D.J. Miller. 1990b. A device for in situ determination of geochemical transport parameters 2. Biochemical reactions. *Ground Water* 1990, 28: 858-862.
- Grbic-Galic, D., T. Vogel. 1987. Transformation of toluene and benzene by mixed methanogenic cultures. *Appl. Environ. Microbiol.* 53, 254-260.
- Johnston, J.J., R.C. Borden, and M.A. Barlaz. 1996. Anaerobic biodegradation of alkylbenzenes and trichloroethylene in aquifer sediment down gradient of a sanitary landfill. *Journal of Contaminant Hydrology*. 23(4):263-283.
- Langenhoff, A.A.M. 1997. Biotransformation of toluene, benzene and naphthalene under anaerobic conditions. Ph Thesis Landbouwniversiteit Wageningen; ISBN 90-5485-660-2.
- Liere, H.C. van, J. Gerritse en H.H.M. Rijnaarts. 1999a. NOBIS implementatieproject: Combiremediatie; Nadere Veldkarakterisatie; "Diagnosestelling van gecombineerde natuurlijke biologische afbraak van PER/TRI en BTEX", CUR/NOBIS 97-1-15, TNO-MEP-R 99/028, projectnummer 28724.
- Liere, H.C. van, J. Gerritse en H.H.M. Rijnaarts (1999b), NOBIS implementatieproject: Combiremediatie; "Gecombineerde biologische afbraak van PER en BTEX-

laboratoriumexperimenten in multipoortkolommen”, CUR/NOBIS 97-1-15, TNO-MEP-R 99/044, projectnummer 28724.

- Lovley, D. R., M.J. Baedeker, D. J. Lonergan, I.M. Cozzarelli, E.J.P. Phillips and D.I. Siegel. 1989. Oxidation of aromatic contaminants coupled to microbial iron reduction. *Nature*, 339: 297-299.
- Lovley, D. R., Woodward, J. C., F. H. Chapelle. 1995. Stimulated anoxic biodegradation of aromatic hydrocarbons using Fe(III) ligands. *Nature* 370, 128-131
- M.D. Lee, J.M. Odom, R.J. Buchanan Jr. 1998. New perspectives on microbial dehalogenation of chlorinated solvents: insight from the field. *Annu. Rev. Microbiol.* 52:423-52.
- M.R. Harkness, A.A. Bracco, M.J. Brennan, Jr., K.A. Deweerdt, and J.L. Spivack. 1999. Use of Bioaugmentation to stimulate complete reductive dechlorination of trichloroethene in dover soil columns. *Environ. Sci. Technol.* 33:1100-1109.
- Mandelbaum, R.T., M.R. Shati and D. Ronen. 1997. In situ microcosms in aquifer bioremediation studies. *FEMS Microbiology Reviews* 1997, 20: 489 – 502.
- Maymo-Gatell, X., Chien, Y.T., Gosset, J.M. and Zinder, S.H. 1997. Isolation of a bacterium that reductively dechlorinates tetrachloroethene to ethene. *Science*, 276: 1568-1571.
- Nielsen, P.H., T.H. Christensen, H. Albrechtsen and R.W. Gillham. 1996a. Performance of the in situ microcosm technique for measuring the degradation of organic chemicals in aquifers. *Ground Water Monitoring Remediation*. 1996, 130 – 140. Nielsen, P.H., P.L. Bjerg, P. Nielsen, P. Smith, and T.H. Christensen (1996b). In situ and laboratory determined first-order constants of specific organic compounds in an aerobic aquifer. *Environmental Science and Technology*. 1996, 30: 31 – 37.
- Nipshagen, A. et al. 1996. “Implementatie project anaërobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107, Deelresultaat 1: State of the art”, NOBIS 95-1-43.
- Nipshagen, A., S. Keuning, B. Bageman, H.H.M. Rijnaarts, and T. Noordstrand. 1997. Degradation of PCE and TCE under sequential redox conditions (in Dutch), NOBIS-project 95-1-41 (FASE 1), Groningen.
- Patterson, B.M., F. Pribac, C. Barber, G.B. Davis, and R. Gibbs. 1993. Biotransformation of selected alkylbenzenes and halogenated aliphatic hydrocarbons in methanogenic aquifer material: a microcosm study. *Environ. Sci. Technol.* 20:997-1002.
- Praamstra T. 1996. De praktijk van in-situ sanering: Biologische afbraak van gechloreerde ethenen in grondwater, rap. 9933600.132, Iwaco B.V,
- Rijnaarts, H.H.M., J.H. de Best, H.C. van Liere, T.N.P. Bosma. 1998. Intrinsic biodegradation of chlorinated solvents: from thermodynamics to field. NOBIS, 96-004, contract NO24.

- Robb, E.M. Hayes Martin. 1999. Natural attenuation of commingled chlorinated PHC plumes at a New England DOD site.
- Schippers, B.P.A., T.N.P. van den Berg, J.H. van den Berg, C.B.M. te Stroet, H.C. van Liere, L. Schipper, T.P. Praamstra. 1997. Intrinsieke biodegradatie en bioreactieve schermen bij bodemverontreiniging bij textielreinigingsbedrijven, mei 1997, NOBIS 96-2-01.
- Scholz-Muramatsu, R. Szewzyk, U. Szewzyk, S. Gaiser. 1990. Tetrachloroethylene as electron acceptor for the anaerobic degradation of benzoate. FEMS Microbiology Letters. 66:81-86.
- Sewel, G.W., and S.A. Gibson. 1991. Stimulation of the reductive dechlorination of tetrachlorobenzene in anaerobic aquifer microcosms by the addition of toluene. Environ. Sci. Technol. 25:982-984.
- Smittenberg J. en C. van den Brink. 1999. Implementatieproject combi-remediatie, Deelrapportage modellering, CUR/NOBIS 97-1-15; IWACO, projectnummer 3355670.
- Ter Meer J., J. Gerritse, C. di Mauro, M.P. Harkes en H.H.M. Rijnaarts. In press. Hydrogen as indicator for *in-situ* redox condition and dechlorination. CUR/NOBIS rapportnummer 96.024, CUR/NOBIS, Gouda.
- Wiedemeyer, T.H. et al..1996a. Technical protocol for evaluating natural attenuation on of chlorinated solvents in groundwater. Draft-Revision 1. U.S. Air Force Centre for Environmental Excellence, U.S. EPA Symposium on natural attenuation of chlorinated organics in groundwater, Dallas, TX, pp.35-59.
- Wilson, B.H., G.B. Smith, and J.F. Rees. 1986. Biodegradation and retardation of pce and btx compounds in aquifer material from western Australia using large-scale columns. Journal of Contaminant Hydrology. 14(3-4): 61-278.