

SN-002

Natuurlijke afbraak en
verspreiding van PAK in
grondwater

Fase 1: Methode ontwikkeling

drs. H.A.G.M. Menning (HASKONING B.V.)
dr. ir. F. Volkering (MTI)
ir. W.H.J. Beltmans (Staring Centrum DLO)

januari 2002

Gouda, SKB

Auteursrechten

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

Het is toegestaan overeenkomstig artikel 15a Auteurswet 1912 gegevens uit deze uitgave te citeren in artikelen, scripties en boeken mits de bron op duidelijke wijze wordt vermeld, alsmede de aanduiding van de maker, indien deze in de bron voorkomt, "©"Natuurlijke afbraak en verspreiding van PAK in grondwater - Fase 1: Methode ontwikkeling", januari 2002, SKB, Gouda."

Aansprakelijkheid

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

Copyrights

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

It is allowed, in accordance with article 15a Netherlands Copyright Act 1912, to quote data from this publication in order to be used in articles, essays and books, unless the source of the quotation, and, insofar as this has been published, the name of the author, are clearly mentioned, "©"Natural attenuation and transport of PAH in groundwater - Phase 1 Method development", January 2002, SKB, Gouda, The Netherlands."

Liability

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

Titel rapport

Natuurlijke afbraak en verspreiding van PAK in grondwater

SKB rapportnummer

SN-002

Fase 1: Methode ontwikkeling

Project rapportnummer

SN-002

Auteur(s)

drs. H.A.G.M. Menning

dr. ir. F. Volkering

ir. W.H.J. Beltmans

Aantal bladzijden**Rapport:** 58**Bijlagen:** 18

Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)

HASKONING B.V. (drs. H.A.G.M. Menning, 024-3284516)

MTI (dr. ir. F. Volkering)

Staring Centrum DLO (ir. W.H.J. Beltman)

Provincie Utrecht (drs. F. Keuning)

Uitgever

SKB, Gouda

Samenvatting

In fase 1 zijn eenvoudige, bekende methoden toegepast om de natuurlijke afbraak van PAK te kwantificeren en deze te vergelijken met de verspreiding via het grondwater. Voor het aantonen van natuurlijke PAK-afbraak zijn vier methoden getest. De snelheid van natuurlijke afbraak is bepaald in batch- en kolomexperimenten. De verspreidingssnelheid is indicatief berekend met een verspreidingsmodel, waarbij de in te voeren sorptieparameters experimenteel zijn bepaald. De methoden zijn getest op een proeflocatie en de resultaten zijn vergeleken met literatuurwaarden.

De toegepaste methoden zijn gevoelig voor concentratieniveau, storende invloeden van andere organische verontreinigingen en de afwezigheid van zuurstof. Vanwege de geringe verspreiding van PAK en de storende invloeden op de proeflocatie worden fase 2 en 3 niet uitgevoerd.

Er worden aanbevelingen gedaan voor de verbetering van de selectie van een proeflocatie en aanpassing van de methoden.

Trefwoorden**Gecontroleerde termen:**

biologische afbraak, methodiek, PAK, sorptie, verspreiding

Vrije trefwoorden:

model, natuurlijke afbraak, parameters, tussenproducten

Titel project

Natuurlijke afbraak en verspreiding van PAK in grondwater

Projectleiding

HASKONING B.V.

(drs. H.A.G.M. Menning,
024-3284516)

Dit rapport is verkrijgbaar bij:

SKB, Postbus 420, 2800 AK Gouda

Report title
Natural attenuation and transport of PAH in groundwater

SKB report number
SN-002

Phase 1: Method development

Project report number
SN-002

Author(s)
drs. H.A.G.M. Menning
dr. ir. F. Volkering
ir. W.H.J. Beltmans

Number of pages
Report: 58
Appendices: 18

Executive organisation(s) (Consortium)
HASKONING B.V. (drs. H.A.G.M. Menning, 024-3284516)
MTI (dr. ir. F. Volkering)
Staring Centrum DLO (ir. W.H.J. Beltman)
Provincie Utrecht (drs. F. Keuning)

Publisher
SKB, Gouda

Abstract

In phase 1 simple and known methods have been applied to quantify the natural attenuation of PAH and to compare this with transport in groundwater. To prove natural attenuation occurs four methods were tested. The rate of natural attenuation is determined with batch and column experiments. The rate of transport is approximated with a transport model. The sorption parameters needed in the model are determined experimentally. The methods have been tested on a test site and the results have been compared to values from literature. The applied methods are sensitive to concentration levels, the presence of other organic pollutants and the absence of oxygen.

Considering the limited transport and the interfering influences at the test site phase 2 and 3 will not be carried out. Recommendations are given to improve the selection of a test site and adaptation of the methods.

Keywords

Controlled terms:
biodegradation, method, PAH,
sorption, transport

Uncontrolled terms
intermediates, model,
natural attenuation, parameters

Project title
Natural attenuation and transport of PAH in groundwater

Projectmanagement
HASKONING B.V.
(drs. H.A.G.M. Menning,
024-3284516)

This report can be obtained by: SKB, PO Box 420, 2800 AK Gouda, The Netherlands
Netherlands Centre for Soil Quality Management and Knowledge Transfer (SKB)

VOORWOORD

Bij de beoordeling van de verspreidingsrisico's wordt met het zelfreinigend vermogen van de grond (natuurlijke afbraak) momenteel geen rekening gehouden, omdat de bijdrage van de natuurlijke afbraak aan de afname van het verspreidingsrisico van PAK nog niet kan worden afgewogen. Natuurlijke afbraak zou ervoor kunnen zorgen dat de verspreiding van PAK ook zonder verdere maatregelen binnen aanvaardbare grenzen blijft.

Het voorliggende rapport behandelt de uitvoering en resultaten van fase 1 als onderdeel van het totale project, dat bestaat uit 3 fasen. Fase 1 heeft betrekking op de ontwikkeling van eenvoudige en goedkope methoden om de natuurlijke afbraak van PAK te kwantificeren. Als proeflocatie is het voormalige gasfabrieksterrein te Veenendaal geselecteerd.

Fase 2 (karakterisering van de proeflocatie met de ontwikkelde methodieken) en fase 3 (opstellen verspreidingsmodel en berekenen van de verspreiding) worden niet uitgevoerd, omdat de proeflocatie door de geringe berekende verspreiding en storende invloeden, zoals andere organische verontreinigingen en anaërobie niet geschikt bleek.

januari 2002

INHOUD

		SAMENVATTING	VII
		SUMMARY	IX
Hoofdstuk	1	INLEIDING	1
	1.1	Inleiding en probleemstelling	1
	1.2	De hoofddoelstelling	1
	1.3	Saneringsconcept	2
	1.4	Projectfasen	2
	1.5	Doel van fase 1	3
	1.6	Aanvulling fase 1	3
Hoofdstuk	2	BESCHRIJVING PROEFLOCATIE	5
	2.1	Selectie proeflocatie	5
	2.2	Algemene beschrijving proeflocatie	5
	2.3	Bodemopbouw	6
	2.4	Geohydrologie	6
	2.5	Restverontreiniging	6
Hoofdstuk	3	MONSTERNAME EN CHEMISCHE ANALYSES	9
	3.1	Inleiding	9
	3.2	Monstername grond en grondwater	9
	3.3	Chemische analyses	10
	3.4	Resultaten	10
	3.5	Interpretatie	13
Hoofdstuk	4	METHODEN VOOR AANTONEN NATUURLIJKE AFBRAAK	15
	4.1	Inleiding	15
	4.2	Methode 1: Aantonen PAK-afbrekende organismen	15
	4.3	Methode 2: Aërobe aromaten-omzettende activiteit	15
	4.4	Methode 3: Tussenproducten van biologische afbraak	16
	4.5	Methode 4: Stabiele koolstofisotopen-verhouding	16
	4.6	Resultaten	16
	4.7	Discussie en conclusies	20
Hoofdstuk	5	METHODEN VOOR BEPALEN NATUURLIJKE AFBRAAKSNELHEID	21
	5.1	Inleiding	21
	5.2	Materialen en methoden	21
	5.3	Resultaten en discussie	22
	5.4	Literatuurstudie PAK-afbraak	24
	5.5	Conclusies	26
Hoofdstuk	6	METHODEN VOOR HET BEPALEN VAN SORPTIEPARAMETERS	27
	6.1	Inleiding	27
	6.2	Methode 1: Schudexperimenten	27
	6.3	Methode 2: Kolomproeven	29
	6.4	Methode 3: Extractieproeven	34
	6.5	Evaluatie methoden sorptieparameters	36
	6.6	Literatuurstudie sorptieparameters	37

Hoofdstuk	7	MODELLERING AFBRAAK EN VERSPREIDING	41
	7.1	Inleiding	41
	7.2	Het verspreidingsmodel	41
	7.3	Indicatieve verspreidingsberekeningen	43
	7.4	Verspreiding zonder natuurlijke afbraak	43
	7.5	Verspreiding met natuurlijke afbraak	45
Hoofdstuk	8	ALGEMENE DISCUSSIE EN CONCLUSIE	47
	8.1	Evaluatie methoden	47
	8.2	Aantonen natuurlijke afbraak van PAK	47
	8.3	Afbraaksnelheid	49
	8.4	Sorptieparameters	49
	8.5	De proeflocatie	49
	8.6	Natuurlijke afbraak en risicobeoordeling	49
	8.7	Aanbevelingen	49
		AFKORTINGEN	49
		LITERATUUR	49
Bijlage	A	SITUERING ONDERZOEKSLOCATIE EN LOCATIES BORINGEN EN PEILBUIZEN OP EN ROND DE LOCATIE; OVERZICHT RESTVERONTREINIGING (1:1000)	
Bijlage	B	GEOHYDROLOGISCH DWARSPROFIEL	
Bijlage	C	SITUERING ONDERZOEKSLOCATIE EN LOCATIES BORINGEN EN PEILBUIZEN IN DE OMGEVING (1:3500)	
Bijlage	D	GRAFISCHE WEERGAVE RESULTATEN AANVULLENDE SITE KARAKTERISATIE	
Bijlage	E	BESCHRIJVING METHODEN VOOR AANTONEN NATUURLIJKE AFBRAAK	
Bijlage	F	BESCHRIJVING METHODEN VOOR BEPALEN SORPTIEPARAMETERS	
Bijlage	G	CO ₂ -CONCENTRATIES IN EFFLUENT KOLOMPROEVEN	

SAMENVATTING

Natuurlijke afbraak en verspreiding van PAK in grondwater

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen, PAK, spelen een belangrijke rol bij verontreinigde gasfabrieksterreinen met teerachtige resten in grond en grondwater. PAK komen ook voor bij verontreiniging met kooldeeltjes, assen/sintels en roet.

Door de lage wateroplosbaarheid zijn de verontreinigingen weinig mobiel in de bodem en hebben een lage biobeschikbaarheid. Hierdoor zijn de humane risico's relatief gering. Op gesaneerde gasfabrieksterreinen is in een aantal gevallen een restverontreiniging met PAK aanwezig in de grond, waarbij verspreiding via het grondwater wel een rol speelt.

Beheersen van de grondwaterstroming door het oppompen van grondwater is een dure en vanwege de verdrogingsproblematiek veelal ongewenste techniek. Het is daarom gewenst dat voor de sanering van deze restverontreiniging een extensieve methode wordt ontwikkeld. Het stimuleren van de natuurlijke afbraak, met een minimum aan middelen, lijkt hierbij een aantrekkelijke optie.

Omdat er geen kwantitatieve methoden beschikbaar zijn voor de bepaling van de natuurlijke afbraak van PAK, wordt dit niet meegenomen in de risicobepaling. Dit kan leiden tot het overschatten van de verspreidingsrisico's. In de praktijk kan verspreiding dus beperkter zijn dan via modellen theoretisch is berekend.

Het terrein van de voormalige gasfabriek te Veenendaal is geselecteerd als proeflocatie. Het totale project omvat 3 fasen.

In fase 1 van het project zijn methoden ontwikkeld en toegepast.

Voor het aantonen van natuurlijke PAK-afbraak zijn vier methoden getest:

1. het aantal PAK-afbrekende organismen;
2. enzym-activiteit;
3. aanwezigheid van tussenproducten;
4. bepaling van de herkomst van CO₂ middels ¹²C/¹³C-analyse.

De snelheid van natuurlijke afbraak is vastgesteld in batch- en kolom-experimenten. De verspreidingssnelheid is indicatief bepaald met een verspreidingsmodel, waarbij de in te voeren sorptieparameters experimenteel zijn bepaald.

Met de geteste methoden zijn duidelijke bewijzen voor aërobe en anaërobe afbraakprocessen gevonden, maar deze zijn met name door de lage concentraties PAK en de hoge concentraties minerale olie niet eenduidig te relateren aan de natuurlijke afbraak van PAK.

Als limiterende factor voor de natuurlijke afbraak van PAK is in het laboratorium, onder aërobe condities, nutriëntentoevoer geïdentificeerd. In het verontreinigde grondwater van de locatie is echter vrijwel geen zuurstof gemeten, zodat de limitatie door nutriëntentoevoer bij de natuurlijke afbraak (onder anaërobe condities) hoogstwaarschijnlijk niet optreedt. Met de batchexperimenten is een indicatieve afbraaksnelheid voor PAK vastgesteld van circa 0,07 tot 0,4 mg/kg.dag.

De maximale afbraaksnelheid van PAK in een slurrytest bedraagt circa 0,1-0,2 mg/kg.dag en voor minerale olie circa 150-250 mg/kg.dag. De met kolomproeven (doorstroming met zuurstofhoudend water) gesimuleerde maximale in-situ afbraaksnelheid ligt op basis van CO₂-metingen in de orde van grootte van circa 8 mg/kg.dag, waarbij geen onderscheid is te maken tussen PAK en minerale olie.

De drie methoden voor het bepalen van sorptieparameters voor twee lichte PAK, naftaleen en fenantreen, leveren als resultaat:

- schudexperimenten zijn in de huidige opzet niet geschikt voor het bepalen van de sorptieisotherm voor PAK, met name door het lage organische stofgehalte (0,61 % van droge stof) van de onderzochte grond;
- kolomexperimenten kunnen worden gebruikt om sorptieparameters te bepalen, zoals de sorptiecoëfficiënt K_{tot} , de fractie evenwichts-adsorberende plaatsen f_1 en de snelheidsconstante k voor de snelheid waarmee sorptie aan de tijdsafhankelijke plaatsen f_2 plaatsvindt;
- extractie-experimenten zijn minder geschikt voor de lage gehalten aan PAK zoals in de onderzochte grond aanwezig zijn.

Zowel op als in de omgeving van de proeflocatie zijn lage concentraties zuurstof gemeten (<1 mg/L). Biologische sulfaatreductie, versterkte ijzer-reductie en methaanvorming zijn sterke aanwijzingen voor afbraak van organische verontreinigingen via anaërobe processen, hoewel met de methoden niet eenduidig is vast te stellen welke verontreinigingen (PAK, BTEX of minerale olie) worden afgebroken.

Uit de indicatieve verspreidingsberekeningen blijkt dat er sprake is van een zeer geringe verspreiding van PAK via het grondwater op de proeflocatie.

De toegepaste methoden zijn gevoelig voor concentratieniveau van PAK, storende invloeden van andere organische verontreinigingen als minerale olie en de afwezigheid van zuurstof.

Fase 2 en 3 worden vanwege de geringe verspreiding en de storende invloeden op de proeflocatie niet uitgevoerd.

Aanbevelingen zijn:

- vooraf een beperkte karakterisering van de (redox)omstandigheden in de omgeving van de proeflocatie uit te voeren;
- de methoden toe te passen bij voorkeur op een locatie met lage concentraties andere verontreinigingen als minerale olie en BTEX;
- toepassing van de methoden op locaties waarbij voldoende aanvoer van zuurstof en nutriënten mogelijk is en de concentratie PAK hoger is dan circa 100 mg/kg.d.s.

Geschikte locaties zijn mogelijk creosoteer- en asfalteerbedrijven.

SUMMARY

Natural attenuation and transport of PAH in groundwater

Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs, are characteristic compounds found at polluted gasworks where tar-remains are present in the soil and groundwater. PAHs are also present at sites that are contaminated by coal-particles, ash or cinder and soot.

Due to the hydrophobic nature of PAHs, these pollutants are not very mobile in the soil and they have a low bio-availability. This makes the risk for humans relatively small. After soil remediation of polluted gasworks there are in some cases still traces of PAHs in the soil, and here the spreading of PAHs through the groundwater could be an important risk. This spreading can be controlled by pumping up and treating the groundwater, however this is an expensive procedure and it causes many problems with drought. Therefore, a simple and cheap technique should be developed to remove these PAHs traces from the groundwater. A possible solution is to stimulate natural biodegradation of PAHs by a minimum of means.

There are no quantitative methods available for the determination of biodegradation of PAHs; therefore this process is not included in risk assessments. This could lead to an overestimation of the risk of spreading of the contaminants. And the spreading would progress less rapidly than calculated.

The location of the former gasworks plant in Veenendaal was selected as a test site. The total project consists of three phases. Phase 1 of the project involves the development and application of methods to determine whether in-situ natural biodegradation of PAHs occurs.

Four methods were tested:

1. The number of PAHs-degrading organisms;
2. Enzyme-activity;
3. Presence of intermediates or metabolites;
4. Determination of the source of CO₂ in the groundwater with ¹²C/¹³C isotope analysis.

The rate of natural biodegradation was determined with batch- and column-experiments. The spreading-rate was calculated with a model for which the sorption-parameters were determined experimentally.

The methods gave clear evidence for the occurrence of both aerobic and anaerobic biodegradation processes. However, the low concentration of PAHs and high concentration of mineral oil made it impossible to attribute the results solely to the biodegradation of PAHs.

Laboratory experiments show that the limiting factor for biodegradation of PAHs under aerobic conditions is the lack of nutrients. However the groundwater at the site contains only trace amounts of oxygen, therefore the lack of nutrients does not appear to be the limiting factor at this site. Batch-experiments were used to determine the approximate rate of degradation for the PAHs: 0.07-0.4 mg/kg.day.

The maximum speed of degradation of PAHs in the slurry-test was 0.1-0.2 mg/kg.day, while the maximum speed of degradation of mineral oil in these tests was 150-250 mg/kg.day. With a column-experiment the natural in-situ biodegradation was simulated and the maximum possible speed of degradation at the site was determined with CO₂ measurements: 8 mg/kg.day. In these experiments it was impossible to distinguish between the degradation of PAHs and that of mineral oil.

The results of the three methods for the determination of the sorption parameters of two PAH configurations (naphthalene and phenanthrene) were:

- Shaking bottle experiments were not suitable for the determination of the sorption-isotherm for PAHs. This was mainly caused by the low organic matter content of the soil (0.61% of the dry weight).
- Column-experiments can be used to determine sorption parameters such as the sorption coefficient K_{tot} , the fraction of equilibrium adsorption positions f_1 and k , a constant that represents the sorption to time-dependent sites f_2 .
- Extraction-experiments were less suitable for samples with low concentrations of PAHs (such as the samples from the test site).

At the test site the oxygen concentration in the groundwater was very low (<1 mg/L). Biological sulphate-reduction, increased iron-reduction and methane-formation were clues for occurrence of degradation of organic pollutants by anaerobic processes. However, it was difficult to determine which pollutants were degraded (PAH, volatile organic compounds or mineral oil).

From the tentative calculations with a spreading-model it appears that the dispersion of PAHs through the groundwater is very limited at the test location.

The applied methods are all sensitive to the concentration levels of PAHs, amount of oxygen, amount of natural organic matter and influences from other organic pollutants.

Phase two and three of the project will not be conducted because of the low rate of spreading and the interfering factors at the site.

Recommendations:

- A brief characterisation of the redox-conditions of the test site is recommended before starting biodegradation experiments;
- The tested methods should be preferentially applied at sites with low concentrations of other organic pollutants such as mineral oil and volatile organic compounds;
- Locations with abundant oxygen and nutrient supply as well as high PAHs concentration (>100 mg/kg.dw) are most suitable for the application of the methods.
- More suitable locations for this type of experiment are possibly creosoting and asphaltting factories.

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

1.1 Inleiding en probleemstelling

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen, kortweg PAK, spelen een belangrijke rol bij verontreinigde gasfabrieksterreinen. De aanwezigheid van PAK is het gevolg van teerachtige resten in grond en grondwater.

PAK komen ook voor bij verontreiniging met kooldeeltjes, assen/sintels en roet.

Deze hydrofobe organische bodemverontreinigingen zijn meestal aanwezig in een aan de bodemmatrix gebonden vorm of in de vorm van stof en grovere deeltjes. Door de lage wateroplosbaarheid zijn de verontreinigingen weinig mobiel in de bodem en hebben een lage biobeschikbaarheid [Volkering, 1996]. Hierdoor zijn de humane risico's relatief gering.

Op gesaneerde gasfabrieksterreinen is in een aantal gevallen een restverontreiniging met PAK aanwezig in de grond, waarbij verspreiding via het grondwater wel een rol speelt.

Beheersen van de grondwaterstroming door het oppompen van grondwater is een dure en vanwege de verdrogingsproblematiek veelal ongewenste techniek. Het is daarom gewenst dat hiervoor een extensieve methode wordt ontwikkeld. Het stimuleren van de natuurlijke afbraak, met een minimum aan middelen, lijkt hierbij een aantrekkelijke optie.

Vergeleken met verontreinigingen als CKW's en BTEX is er relatief weinig bekend over de natuurlijke afbraak van PAK. Microbiologisch onderzoek heeft aangetoond dat de afbraak van PAK onder anaërobe condities niet of slechts langzaam verloopt [Durant et al., 1995]. In de praktijk zal de natuurlijke afbraak van PAK vaak gelimiteerd zijn door een gebrek aan zuurstof en eventueel door een gebrek aan nutriënten [Ginn et al., 1995]. De aërobe afbraak van de meest mobiele, lichtere PAK (tot vier koolstofringen) in een waterig systeem verloopt doorgaans goed [Volkering, 1996].

Omdat er geen kwantitatieve methoden beschikbaar zijn voor de natuurlijke afbraak van PAK, wordt dit niet meegenomen in de risicobeoordeling. Dit kan leiden tot het overschatten van de verspreidingsrisico's. In de praktijk kan verspreiding dus beperkter zijn dan via modellen theoretisch is berekend.

Ook is er geen goede onderbouwing voor het uitwerken van extensieve in-situ saneringsmaatregelen, zoals het stimuleren van natuurlijke afbraak. Dergelijke maatregelen zullen tot aanzienlijke reductie van de saneringskosten kunnen leiden.

Een knelpunt bij natuurlijke afbraak is dat onvolledige omzetting van PAK kan leiden tot de vorming van tussenproducten die mobieler en in sommige gevallen ook toxischer zijn dan de uitgangsverbindingen. Het is daarom van belang dat de risicobeoordeling niet alleen plaatsvindt op basis van concentraties aan PAK maar ook op basis van de gemeten toxiciteit.

1.2 De hoofddoelstelling

De hoofddoelstelling van het project is het ontwikkelen en toepassen van een methodiek waarmee natuurlijke afbraak kan worden betrokken bij de bepaling van de verspreidingsrisico's van PAK. Omdat natuurlijke afbraak het verminderen van het risico als doel heeft en niet de reiniging

van grond en grondwater zal het onderzoek zich richten op de lagere PAK (tot vier ringen) daar deze het meest mobiel zijn. De resultaten kunnen worden geëxtrapoleerd naar PAK met een hoger molecuulgewicht.

Een tweede doelstelling is het ontwikkelen en toepassen van een extensieve biologische methode om de verspreidingsrisico's van PAK op lange termijn beheersbaar te houden. Hierbij wordt aan de inpassing van de methode in de urgentiesystematiek bijzondere aandacht gegeven.

1.3 Saneringsconcept

Natuurlijke afbraak kan in het veld optreden wanneer aan een aantal voorwaarden, zoals beschikbaarheid van voldoende PAK, PAK-afbrekende organismen, zuurstof en nutriënten is voldaan.

Als de omstandigheden voor PAK afbraak gunstig lijken te zijn, zal worden aangetoond dat PAK-afbraak ook daadwerkelijk is opgetreden. Met behulp van laboratoriumtesten zal de ruimtelijke variatie in de actuele afbraakcapaciteit en de maximum afbraakcapaciteit worden vastgesteld.

Natuurlijke afbraak is het resultaat van processen die zeer langzaam verlopen. Hierdoor is een simulatie van deze processen in het veld weinig zinvol. Wel is het mogelijk in het laboratorium de maximum afbraakcapaciteit te bepalen. In dit project zal de verspreiding van de diverse PAK in het veld met een rekenkundig model worden berekend. Het model zal worden gevoed met veldmetingen, literatuurgegevens en in het laboratorium bepaalde sorptie- en afbraakparameters.

De rol van natuurlijke afbraak bij de verspreiding wordt bepaald door ordegroottes van afbraak en verspreiding met elkaar te vergelijken. In het model wordt de berekende verspreiding vergeleken met de werkelijke verspreiding. De resultaten van de berekeningen worden gevalideerd door een veldtest.

Als de snelheid van natuurlijke afbraak voldoende groot wordt bevonden zal een monitoringstrategie worden opgesteld, waarmee de verspreiding kan worden gevolgd. Als natuurlijke afbraak wel optreedt, maar in onvoldoende mate om verspreiding te beheersen, zullen experimenten worden uitgevoerd om de natuurlijke afbraak van PAK te stimuleren. Op basis van deze experimenten zal worden nagegaan of een extensieve in-situ beheersing een reële saneringsvariant is. Ook hierbij zal een monitoringstrategie worden opgesteld.

1.4 Projectfasen

Voorafgaand aan dit project is een voorstudie uitgevoerd, waarin een proeflocatie is geselecteerd in de provincie Utrecht.

Het totale project was oorspronkelijk in drie fasen verdeeld, te weten:

Fase 1: Methode ontwikkeling.

Fase 2: Site karakterisering met behulp van de ontwikkelde methoden.

Fase 3: Berekenen van de verspreiding.

In fase 1 wordt een aantal methoden beschreven en getest om de natuurlijke afbraak van PAK vast te stellen en af te wegen tegen de verspreiding van de PAK. De methodiek zal het mogelijk moeten maken om natuurlijke afbraak bij de bepaling van de reële verspreidingsrisico's van PAK te betrekken.

Met de methoden die ontwikkeld worden in fase 1 kan in fase 2 een karakterisering worden uitgevoerd van de proeflocatie, waarbij de snelheid van natuurlijke afbraak kan worden bepaald. Indien blijkt dat een verspreiding van PAK is te verwachten, kan op basis van de karakterisering vervolgens in fase 3 een verspreidingsmodel worden opgesteld. In figuur 1 zijn de projectfasen aangegeven.

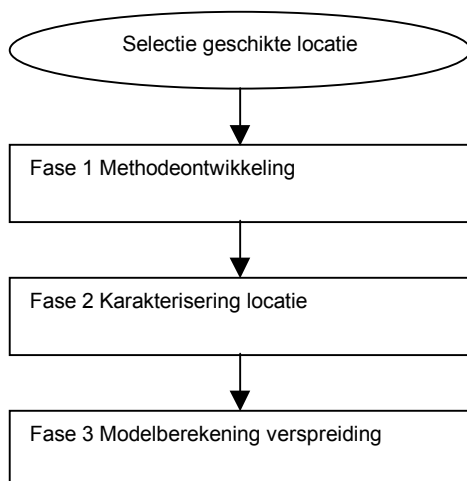


Fig. 1. Projectfasen.

1.5 Doel van fase 1

De doelstelling van fase 1 is het ontwikkelen van methodieken waarmee het al of niet optreden van natuurlijke afbraak van PAK kan worden aangetoond en methodieken waarmee de snelheid van natuurlijke afbraak kan worden bepaald. Voorts is het doel methodieken voor de bepaling van sorptieparameters te ontwikkelen. Het onderzoek richt zich op de lagere PAK (tot vier ringen) daar deze het meest mobiel zijn.

1.6 Aanvulling fase 1

Omdat in fase 1 bleek dat de omstandigheden niet aansloten bij de verwachtingen is besloten fase 2 en 3 niet meer uit te voeren. Vervolgens is een aanvullende fase uitgevoerd om de in fase 1 opgedane ervaringen in een breder kader te plaatsen. Deze aanvullende fase bestaat uit een beperkte veld-karakterisatie van redoxsituatie, bodemopbouw en geohydrologie en een literatuurstudie naar snelheden van natuurlijke afbraak en sorptieparameters.

De gevonden literatuurwaarden zijn vergeleken met de gemeten waarden voor de proeflocatie te Veenendaal. Met de literatuurwaarden zijn vervolgens enkele indicatieve modelberekeningen uitgevoerd. De berekeningen leiden tot een eerste inzicht in de mate waarin natuurlijke afbraak de verspreiding beïnvloedt.

HOOFDSTUK 2

BESCHRIJVING PROEFLOCATIE

2.1 Selectie proeflocatie

In de voorstudie is de proeflocatie geselecteerd [HASKONING, 1997].

Uit de archieven van de provincie Utrecht zijn de met PAK verontreinigde (deel)locaties verzameld, waarop nog geen volledige sanering was uitgevoerd of waarop sanering ten tijde van de voorstudie nog in uitvoering was.

Op basis van de volgende criteria is een grove screening gemaakt:

- Aanwezigheid van zware metalen en/of cyaniden;
- Bereikbaarheid;
- Grondsoort.

Hieruit zijn 6 locaties naar voren gekomen.

Nadere selectie tot 3 locaties vond plaats op basis van de criteria:

- Grondsoort (puin, veen, e.d. zijn uitgesloten);
- Beschikbaarheid van informatie;
- Verontreinigingsbron;
- Aanwezigheid van lagere PAK (natuurlijke degradatie en transport van hogere PAK is binnen de beschikbare projecttijd waarschijnlijk niet aan te tonen).

Op de drie geselecteerde locaties is veldonderzoek uitgevoerd om na te gaan of en hoe er bemonsterd kon worden en of er biologische activiteit met betrekking tot PAK afbraak aanwezig was, het hoofdcriterium voor een geschikte proeflocatie.

Op basis van de resultaten van het veldonderzoek is de locatie Kerkewijk 128 te Veenendaal (het voormalige gasfabrieksterrein) geselecteerd. Deze locatie is goed bereikbaar, ook voor monstername. Op alle genomen monsters is aërobe groei waargenomen, hetgeen betekent dat er waarschijnlijk af en toe zuurstof in het grondwater aanwezig is geweest. In het grondwater is tevens aërobe activiteit op naftaleen aangetoond.

Aanwijzingen voor (aërobe) biologische activiteit blijken uit:

- Aanwezigheid van tussenproducten die ontstaan bij PAK-afbraak;
- Groei op naftaleen;
- Vorming van 2-hydroxymuconzuur semi-aldehyde uit catechol.

2.2 Algemene beschrijving proeflocatie

De proeflocatie betreft de voormalige Gasfabriek aan de Kerkewijk 128 te Veenendaal. De locatie is gelegen binnen de bebouwde kom van Veenendaal en beslaat een oppervlakte van circa 4 ha. De locatie is goed bereikbaar. De situering van de locatie is aangegeven op bijlage A.

In 1985-1986 is een grondsanering uitgevoerd, waarbij een restverontreiniging onder de bebouwing is achtergebleven.

In bijlage A en B is de restverontreiniging in een bovenaanzicht respectievelijk zijaanzicht weergegeven.

Tot 1996 is met een laag debiet grondwater onttrokken als beheersmaatregel. Sinds 1992 zijn toenemende gehalten in het onttrokken grondwater geconstateerd, als gevolg van de restverontreiniging.

2.3 Bodemopbouw

De bodem op de locatie kan op basis van eerder uitgevoerd bodemonderzoek (Grontmij, 1992; Oranjewoud, 1994) als volgt schematisch worden beschreven:

0 - 3,5 à 4 m-mv	een matig tot zeer humeuze toplaag van 0,5 m gevolgd door een matig fijne leemarme zandlaag, in de diepte grofkorreliger; (Formatie van Twente; eerste watervoerende zandlaag)
3,5 à 4 - 4 à 4,5 m-mv	overwegend weinig materiaal, plaatselijk (lemig) zandig;
4 à 4,5 - 9 m-mv	matig grove zandlaag, plaatselijk grindhoudend; (Formatie van Kreftenheye; tweede watervoerende zandlaag)
9 - 12,5 m-mv	overwegend fijnzandige afzettingen, plaatselijk dunne humeuze en leemhoudende vaste zandlagen; (Eemformatie)
12,5 - 25 m-mv	matig fijn tot matig grof zand met onderin grindbijmenging. (Formatie van Kreftenheye en Drenthe; eerste watervoerend pakket, aangeduid als derde watervoerende zandlaag)

2.4 Geohydrologie

Het freatisch grondwater in de eerste watervoerende zandlaag bevindt zich rond 1 m-mv. De stijghoogte van het grondwater in de tweede watervoerende zandlaag is circa 0,2 à 0,4 m lager. Er is derhalve sprake van inzijging.

De stijghoogte van het grondwater in de derde watervoerende zandlaag is nagenoeg gelijk aan die in de tweede watervoerende zandlaag.

Het freatisch grondwater wordt gevoed door grondwater vanuit het zuidwesten en door neerslag.

Het grondwater in zowel de eerste als tweede watervoerende zandlaag stroomt globaal in noord-oost tot noordelijke richting.

De horizontale verplaatsingssnelheid bedraagt circa 6 - 7,5 m/jaar voor de eerste watervoerende zandlaag en circa 12,5 - 15 m/jaar voor de tweede watervoerende zandlaag. Het grondwater in de derde watervoerende zandlaag beweegt zich eveneens in noordelijke richting met een snelheid van 30 - 40 m/jaar.

2.5 Restverontreiniging

Er zijn diverse restverontreinigingen op het terrein achtergebleven. De belangrijkste zijn gelegen bij de zuidgevel van de GCN-garage en ten oosten van de bij de grondsanering geplaatste damwand onder de garage Van der Kolk.

In de voorstudie zijn op de locatie Veenendaal grondmonsters genomen in het traject van circa 1,5-2,0 m-mv (dus rond en onder grondwaterniveau) en grondwatermonsters uit het traject van circa 2,0-3,0 m-mv (de eerste watervoerende zandlaag). De (rest) concentraties PAK (10 Leidraad) in de grond bedroegen volgens onderzoek uit 1992 circa 100 à 1.700 mg/kg d.s. In de voorstudie zijn concentraties gemeten tussen 210 en 270 mg/kg d.s. De (rest) concentraties PAK (10 Leidraad) in het grondwater varieerden in het onderzoek van 1992 tussen 300 en 3.700 µg/l. In de voorstudie zijn concentraties gemeten tussen 110 en 830 µg/l.

De omvang van de restverontreiniging in het grondwater van 0 - 4 m-mv en in de grond tussen 1 en 3,5 m-mv is voor 1992/1994 weergegeven in bijlage A.

In bijlage B is schematisch een geohydrologisch dwarsprofiel met de situering van de zintuiglijk waargenomen (grond)verontreiniging gegeven.

De sanering van het grondwater stagneert als gevolg van deze restverontreinigingen in de grond, waardoor nalevering naar het grondwater optreedt.

MONSTERNAME EN CHEMISCHE ANALYSES

3.1 Inleiding

In het project zijn op drie momenten monsters genomen en geanalyseerd tijdens:

- de voorstudie: doel was om de geschiktheid van de locatie vast te stellen;
- fase 1: doel was de methoden te testen en sorptieparameters te meten;
- de aanvullende fase: doel was een beperkte sitekarakterisatie uit te voeren, gericht op het vaststellen van de aanwezigheid van zuurstof en nutriënten en de heersende redoxcondities.

3.2 Monstername grond en grondwater

De monstername voor dit project heeft plaatsgevonden in 3 rondes. De locaties van de grondbo-
ringen en peilbuizen zijn weergegeven in bijlage A en C.

De eerste ronde is uitgevoerd in het kader van de voorstudie, met als doel selectie van een ge-
schikte site. Op de locatie Gasfabriek Veenendaal zijn daarvoor 3 ondiepe grondmonsters geno-
men uit de kern van de verontreiniging (201, 204 en 206). Tevens zijn drie peilbuizen in de
verontreiniging bemonsterd (34A, L en P).

De tweede monsternameronde is uitgevoerd om een aantal schone en verontreinigde monsters te
krijgen voor de experimenten voor het aantonen van natuurlijke afbraak en voor de sorptie-
experimenten (zie hoofdstukken 4, 5 en 6). Volgens de oorspronkelijke planning van deze ronde
zouden op vier plaatsen grond- en grondwatermonsters worden genomen, waarvan één zwaar
verontreinigd, twee licht verontreinigd en één bovenstrooms niet-verontreinigd. De geplande me-
ting in bovenstrooms grondwater bleek niet mogelijk doordat de bovenstroomse peilbuizen (35 en
83) niet zijn aangetroffen. Om die reden zijn de niet-verontreinigde monsters benedenstrooms ge-
nomen. Omdat ook de benedenstroomse peilbuis 85 niet is aangetroffen is hiervoor peilbuis 32
gebruikt. De bestaande peilbuis R is niet aangetroffen en op dezelfde plaats als aangegeven her-
plaatst.

De grondmonsters zijn vlak onder het grondwaterniveau genomen door middel van steekbussen
met een diameter van circa 3 cm en lengte 0,2 m. Omdat in het naar verwachting zwaar veront-
reinigde grondmonster (P) een lage concentratie aan PAK is gevonden zijn twee aanvullende
grondmonsters genomen (R en 204). Vijf van de zes grondmonsters zijn op verontreinigde plaat-
sen genomen (drie zwaar verontreinigd en twee licht verontreinigd) en één van de monsters op
een niet-verontreinigde plaats op de locatie.

De derde monsternameronde is uitgevoerd in het kader van de aanvullende studie op de eerste
fase van het project. Het doel van dit aanvullende onderzoek was een beperkte karakterisatie van
de redoxcondities van het grondwater binnen en buiten de verontreinigde zone en een beperkte
actualisatie van de verontreinigingssituatie. Hiertoe zijn twee nieuwe peilbuizen (NP1, NP2) ge-
plaatst en zijn de volgende 8 peilbuizen bemonsterd: NP1, NP2, HB1, R, 22, 32, 34 (diep) en 312
(zie bijlage A en C).

3.3 Chemische analyses

De monsters van de eerste ronde zijn geanalyseerd op PAK (alle monsters), zuurstof, pH, nitraat en sulfaat (grondwatermonsters).

De monsters van de tweede ronde zijn geanalyseerd op

- grondmonsters: - PAK, minerale olie, BTEX;
 - organisch-stofgehalte;
- grondwatermonsters: - PAK, minerale olie, BTEX;
 - sulfaat, fosfaat, nitraat en nitriet;
 - cyanide;
 - O₂, redoxpotentiaal, pH.

In de laatste meetronde zijn de grondwatermonsters geanalyseerd op de volgende parameters: PAK, BTEX, minerale olie, zuurstof, pH, temperatuur, nitraat, sulfaat, Fe(II), sulfide en methaan. Bij peilbuis NP2 is aanvullend nog een TOC-analyse uitgevoerd.

De analyses op PAK, aromaten, minerale olie, nitraat, sulfaat en TOC zijn uitgevoerd in het laboratorium volgens de geldende normen. Sulfide en Fe(II) zijn in het veld gemeten met een colorimetrische bepalingmethode. Zuurstof, pH en temperatuur zijn in het veld bepaald met behulp van elektrodes in doorstroomcuvetten.

3.4 Resultaten

De resultaten van de grondanalyses staan samengevat in tabel 1 hieronder.

Tabel 1. Chemische analyses grondmonsters.

code	diepte (m-mv)	droge stof (% m/m)	lutum (% van d.s.)	humus (% van d.s.)	PAK (mg/kg d.s.)	minerale olie (mg/kg d.s.)	BTEX (mg/kg d.s.)	cyanide (mg/kg d.s.)
eerste meetronde (1996)								
201	1,5-2		ng	ng	210	ng	ng	ng
204	1,5-2		ng	ng	260	ng	ng	ng
206	1,5-2		ng	ng	270	ng	ng	ng
tweede meetronde (1997)								
L	1,8-2	83	< 1	1	d	d	d	d
P	1,8-2	88	< 1	3	6.1	19000	4.4	d
R	2,3-2,5	84	2	1	42	1500	0.87	1
204	1,8-2	86	< 1	2	52	4300	1.7	3
32	1,8-2	82	< 1	1	0.53	d	d	d
82A	1,8-2	82	< 1	1	0.16	d	d	d

ng: niet gemeten

d: kleiner dan detectiegrens

In tegenstelling tot wat was verwacht, bleek geen van de grondmonsters van de tweede meetronde verontreinigingen te bevatten met PAK boven 200 à 300 mg/kg d.s. Ook een tweetal grondmonsters (monsters R en 204) dat aanvullend is genomen, bleek niet in die mate verontreinigd met PAK.

Verder is gevonden dat alle PAK-verontreinigde grondmonsters tevens aanzienlijk verontreinigd zijn met minerale olie.

De resultaten van de grondwateranalyses zijn samengevat in tabel 2. In de figuren in bijlage D zijn de resultaten grafisch weergegeven. Deze figuren zijn gegenereerd met een statistisch programma, waarin geen rekening wordt gehouden met factoren als grondwaterstroming. Deze figuren geven derhalve slechts een schematisch beeld om de concentraties aan verschillende stoffen te kunnen vergelijken en zijn niet bedoeld als reële weergave van de werkelijke verontreinigingssituatie.

Tabel 2. Analyseresultaten grondwater Gasfabriek Veenendaal.

Peilbuis	filterstelling (m-mv)	BTEX (µg/L)	minerale olie (µg/L)	PAK (µg/L)	zuurstof (mg/L)	nitraat (mg/L)	sulfaat (mg/L)	Fe(II) (mg/L)	sulfide (mg/L)	methaan (mg/L)	TOC (mg/L)	pH (-)	T (°C)
eerste meetronde (najaar 1996)													
34	2-3 (ondiep)	nd	nd	760	0,2	< 0,3	37	nd	nd	nd	nd	7,0	nd
L	2.4-3.4	nd	nd	110	0,3	< 0,3	31	nd	nd	nd	nd	5,9	nd
P	1.9-2.9	nd	nd	830	0,3	< 0,3	23	nd	nd	nd	nd	6,4	nd
tweede meetronde (voorjaar 1997)													
82A	2.4-3.4	< 0,2	< 50	41	0,4	< 0,1	9	nd	nd	nd	nd	5,0	11,4
32	1.8-2.8	< 0,2	50	57	1,2	6	< 0,1	nd	nd	nd	nd	5,8	13,8
O	2.1-3.1	14	120	99	0,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	7,5	15,3
L	2.4-3.4	120	450	165	0,4	< 0,1	7	nd	nd	nd	nd	6,5	14,3
R	2.4-3.4	24	1400	179	0,3	< 0,1	7	nd	nd	nd	nd	6,1	12,5
P	1.9-2.9	528	1600	1530	0,6	< 0,1	16	nd	nd	nd	nd	6,5	14,1
derde meetronde (voorjaar 1999)													
NP2	2.3-3.3	< 0,2	< 50	0,01	0,3	< 0,4	56,6	2,3	< 0,1	< 0,1	42	5,3	8,6
NP1	2.8-3.8	< 0,2	< 50	0,02	0,5	71	129	0,23	< 0,1	< 0,1	nd	5,3	7,6
32	2.2-3.2	< 0,2	< 50	0,03	nd	11	16,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	nd	4,7	8,2
22	1.9-2.9	< 0,2	< 50	0,03	0,2	12	27	0,25	< 0,1	< 0,1	nd	5,3	7,8
HB1	1.6?-2.1	< 0,2	< 50	0,03	0,3	47	68,8	0,02	< 0,1	< 0,1	nd	5,3	7,7
34	3.7-4.7 (diep)	3,1	320	26	< 0,1	< 0,4	29,7	3	2	2,1	nd	5,6	8,8
R	2.4-3.4	29	950	140	< 0,1	< 0,4	68,8	2,7	0,6	0,6	nd	5,1	7,1
312	1.8-2.8	160	2500	280	< 0,1	< 0,4	38,3	2,7	0,4	1,5	nd	2,3?	9,2

3.5 Interpretatie

Verontreiniging

In vergelijking met de eerder uitgevoerde bodemonderzoeken (Grontmij, 1992; Oranjewoud, 1994) zijn bij de drie voor dit project uitgevoerde meetrondes zowel in de grondmonsters als in de grondwatermonsters over het algemeen lagere concentraties aan verontreinigingen gemeten.

Hoewel tussen de eerste twee en de laatste meetronde circa 2 jaar verschil zit, zijn slechts twee peilbuisen beide keren gemeten. Vergelijking tussen de gegevens uit 1996/1997 en die uit 1999 laat zien dat gevonden concentraties in de peilbuis R vrijwel gelijk zijn gebleven. In peilbuis 32 werd in 1997 als enige verontreiniging 57 µg/L naftaleen aangetroffen; in 1999 kon echter geen naftaleen meer gemeten worden.

Redoxparameters

In zowel de schone als de verontreinigde grondwatermonsters zijn lage zuurstofconcentraties gevonden (maximaal circa 1 mg/L), waarbij in de kern van de verontreiniging geen zuurstof kon worden aangetoond. Nitraat wordt alleen in de peilbuisen NP1 en HB1 ten noorden van de verontreiniging in hoge concentraties (47 en 71 mg/L) gevonden, in de verontreinigde zone kan geen nitraat worden aangetoond. Onverontreinigd bovenstrooms grondwater bevat sulfaat in concentraties van 57-129 mg/L; in de verontreinigde zone en benedenstrooms daarvan worden lagere sulfaat-concentratie gemeten.

Sulfide en methaan zijn alleen in de kern van de verontreiniging aangetroffen. IJzer(II) komt in vrijwel alle watermonsters voor, maar is duidelijk verhoogd aanwezig in de kern van de verontreiniging.

Situatie voor biologische afbraak

De bodem in het onderzochte gebied bevat op geringe diepte een aantal venige lagen (zie boorbeschrijvingen) en het grondwater heeft daardoor een hoog gehalte aan opgelost organisch stof (42 mg/L in schone peilbuis NP2). Vrijwel alle beschikbare zuurstof wordt blijkbaar gebruikt voor de omzetting van het natuurlijk organisch stof, zodat het grondwater ook op de geringe diepte waar de meeste monsters zijn genomen (1.5-3 m-mv) van nature al vrijwel anoxisch is. Aan de hand van de concentraties aan nitraat en ijzer(II) in het schone grondwater lijkt nitraatreductie en in mindere mate ook ijzerreductie van nature op te treden.

In de verontreinigde zone treden daarnaast ook nog sulfaatreductie en methaanvorming op en worden significant verhoogde ijzer(II) concentraties gevonden. Het is dus duidelijk dat één of meerdere van de aanwezige verontreinigingen (olie, BTEX en PAK) via verschillende anaërobe processen biologisch worden afgebroken. Dit wordt ondersteund door het feit dat er bij de metingen voor dit project over het algemeen lagere concentraties aan verontreinigingen zijn aangetroffen dan op basis van eerder uitgevoerd bodemonderzoek werd verwacht.

Hoewel uit de literatuur bekend is dat zowel BTEX, als de lagere PAK onder anaërobe condities kunnen worden afgebroken, is het op basis van de gevonden resultaten niet mogelijk aan te geven welke van de aanwezige verontreinigingen in dit geval afgebroken worden. Uit de ruimtelijke verdeling van de minerale olie, PAK zuurstof en methaan (Bijlage D) is echter evident dat hoge concentraties minerale olie samenvallen met het voorkomen van de hoogste methaan en de laagste zuurstof concentraties. Dit zou kunnen suggereren dat de anaërobe afbraak van minerale olie het belangrijkste is voor deze locatie. Vanwege de geringe diepte waarop de verontreinigingen voorkomen is het niet uit te sluiten dat er incidenteel toch zuurstofhoudend water kan infiltreren en dat ook aërobe afbraak optreedt.

METHODEN VOOR AANTONEN NATUURLIJKE AFBRAAK

4.1 Inleiding

Doel van dit onderdeel is het ontwikkelen en beschrijven van 4 methoden waarmee natuurlijke afbraak van PAK kan worden aangetoond en het bepalen van de toepasbaarheid van deze methoden. In principe wordt hierbij een ja/nee antwoord gezocht, maar indien mogelijk worden ook kwantitatieve uitspraken gedaan. Vooraf is vastgesteld dat de methoden eenvoudig toepasbaar moeten zijn en geen hoge kosten met zich mee mogen brengen. In de voorstudie zijn de onderstaande vier methoden gebruikt voor de site-selectie:

- aantonen van PAK-afbrekende organismen;
- aantonen van aromaten-omzettende activiteit;
- aantonen van tussenproducten van PAK-afbraak;
- bepaling stabiele koolstofisotopen verhouding.

In dit onderzoek zijn deze methoden voor zover nodig geoptimaliseerd en toegepast op de monsters van het terrein van de Gasfabriek Veenendaal. In het bijzonder is aandacht besteed aan de bijdrage van de methoden aan het onderbouwen van de bewijsvoering ten aanzien van het al of niet optreden van natuurlijke afbraak.

In dit hoofdstuk wordt telkens het principe van de methoden beschreven en vervolgens de resultaten. In bijlage E zijn de methoden uitvoerig beschreven (principe, uitvoering, criterium en specificiteit).

4.2 Methode 1: Aantonen PAK-afbrekende organismen

Micro-organismen die in staat zijn onder aërobe condities PAK als bron van koolstof en energie te gebruiken worden aangetoond door verschillende verdunningen van grondwatermonsters of suspensies van grondmonsters op agarplaten af te strijken en bij incubatie naftaleen als substraat aan te bieden. Door naftaleen via de gasfase toe te dienen wordt het gebruik van hoge concentraties in de waterfase vermeden (toxiciteit). Na 14 dagen wordt de groei beoordeeld door het tellen van kolonies op de platen. Het resultaat van een dergelijke test is het aantal kolonievormende eenheden (KVE) per gram grond of ml grondwater. Om te testen of er groei op agar optreedt worden blanco's zonder naftaleen ingezet. Deze methode moet worden gezien als een licht aangepaste vorm van bestaande methoden.

4.3 Methode 2: Aërobe aromaten-omzettende activiteit

De aanwezigheid van aërobe aromaten-omzettende activiteit in grond- en grondwatermonsters wordt beoordeeld door het bepalen van de omzettingssnelheid van catechol (1,2 dihydroxybenzeen), een tussenproduct bij de afbraak van PAK. Bij incubatie van PAK-afbrekende organismen met catechol vindt een snelle omzetting tot 2-hydroxymuconzuur semi-aldehyde plaats, een verbinding met een kenmerkende gele kleur (sterke absorptie van licht met een golflengte van 381 nm). Om eventuele abiotische reacties uit te kunnen sluiten worden gefiltreerde en verhitte (gesteriliseerde) blanco's gebruikt.

4.4 Methode 3: Tussenproducten van biologische afbraak

Bij de biologische afbraak van PAK worden vaak tussenproducten gevormd. De belangrijkste tussenproducten bij de bacteriële afbraak van twee- en drie-rings PAK zijn: salicylaat, 1,2-dihydroxynaftaleen, 1,2-hydroxynafteenzuur, 2,1-hydroxynafteenzuur en 2,3-hydroxynafteenzuur. De aanwezigheid van deze tussenproducten is een eenduidige indicatie voor PAK-afbrekende activiteit.

4.5 Methode 4: Stabiele koolstofisotopen-verhouding

Koolstof-13 is een stabiele isotoop die ongeveer 1.11 % van al het aanwezige koolstof uitmaakt [Weast et al., 1989]. Het ^{13}C -gehalte wordt uitgedrukt als $\delta^{13}\text{C}$, een maat die het ^{13}C -gehalte ten opzichte van dat van een gekozen standaardmateriaal (Peedee belemniet; een mariene kalksoort) weergeeft. Hoewel ^{13}C een stabiele isotoop is, bestaan er toch duidelijke verschillen in de $\delta^{13}\text{C}$ van verschillende materialen omdat met name bij biologische transformatieprocessen (assimilatie, dissimilatie) een verschuiving van de $\delta^{13}\text{C}$ tussen uitgangsstof en product optreedt; dit wordt fractionering genoemd. Met de $\delta^{13}\text{C}$ kan worden aangeduid hoe de ^{13}C isotopen zijn verdeeld over verschillende media. De organische stoffen in de bodem zullen een ander $\delta^{13}\text{C}$ signaal vertonen dan de 'fossiele' minerale olie en andere verontreinigingen.

Bij aërobe biodegradatie van organische verbindingen treedt slechts een beperkte fractionering op [Conrad et al., 1997, Van de Velde et al., 1995]. De $\delta^{13}\text{C}$ van het geproduceerde CO_2 zal dus in de buurt van die van de uitgangsstoffen liggen. Bij anaërobe biodegradatie speelt fractionering een sterkere rol. Er zijn geen gegevens gevonden over de fractionering die optreedt bij afbraakprocessen onder denitrificerende, ijzer-reducerende of sulfaat-reducerende omstandigheden, maar van afbraak onder methanogene omstandigheden is het bekend dat er een sterke mate van fractionering kan optreden. De $\delta^{13}\text{C}$ van het bij acetaat-fermentatie ontstane methaan ligt 20-30‰ lager en die van het ontstane CO_2 ligt 20-30‰ hoger dan de $\delta^{13}\text{C}$ van het substraat.

4.6 Resultaten

Methode 1: PAK-afbrekende micro-organismen

De resultaten van de bepaling van het totaal aëroob kiemgetal (totale aantal aërobe organismen) en van het totaal aantal naftaleen-afbrekende organismen in de grond- en grondwatermonsters zijn weergegeven in tabel 3.

Zoals blijkt uit de aërobe totaal kiemgetallen is in alle grondwatermonsters een gering aantal micro-organismen aanwezig; er lijkt geen correlatie tussen het kiemgetal en de mate van verontreiniging (PAK, minerale olie, BTEX) te zijn.

In de grondwatermonsters zijn geen meetbare hoeveelheden naftaleen-afbrekende bacteriën gevonden.

In alle grondmonsters zijn aanzienlijke hoeveelheden aërobe micro-organismen aanwezig; de aantallen in de verontreinigde monsters liggen hoger dan die in de schone monsters. Naftaleen-afbrekende organismen zijn alleen in meetbare hoeveelheden gevonden in de grondmonsters met verhoogde PAK-concentraties.

Tabel 3. Verontreiniging en bacterie-aantallen grond en grondwatermonsters.

monster code	GRONDWATERMONSTERS						GRONDMONSTERS				
	Concentratie verontreiniging			bacterie-aantallen			concentratie verontreiniging			bacterie-aantallen	
	PAK (µg/L)	minerale olie (µg/L)	BTEX (µg/L)	cyanide (µg/L)	kiemgetal 22°C (KVE/ml)	naftaleen afbrekers (KVE/ml)	PAK (mg/kg d.s.)	minerale olie mg/kg d.s.	BTEX mg/kg d.s.	kiemgetal 22°C (KVE/g)	naftaleen afbrekers (KVE/g)
L	164.5	450	120	57	0	< 1E+2	0	0	0	1.12e+06	< 1E+3
O	99.28	120	14	240	2.1E+3	< 1E+2	nd	nd	nd	nd	nd
P	1530	1600	528	21	30	< 1E+2	6.1	19000	4.4	3.00e+07	< 1E+3
R	179.3	1400	24	43	10	< 1E+2	42	1500	0.87	2.60e+07	5.00e+04
204	nd	nd	nd	nd	nd	nd	52	4300	1.7	6.00e+07	1.30e+05
32	57.7	0.2	0	0	1.6E+4	< 1E+2	0.53	0	0	1.44e+07	< 1E+3
82A	41.5	0	0	20	50	< 1E+2	0.16	0	0	2.40e+06	< 1E+3

nd: niet bepaald
0: kleiner dan detectielimiet

Tabel 4. Biologische activiteit grond en grondwatermonsters.

code	verontreiniging			activiteit t = 0 h			activiteit t = 72 h		
Grondwater	PAK (µg/L)	Olie (µg/L)	BTEX (µg/L)	omzetting catechol* (µmol/L.min)	O2-opname (mg/L.min)	O2-opname + naftaleen (mg/L.min)	omzetting catechol+ naftaleen* (µmol/L.min)	O2-opname - naftaleen (mg/L.min)	O2-opname + naftaleen (mg/L.min)
water L	164.5	450	120	0	0	0	14	0.125	0.13
water O	99.28	120	14	0	0	0	6	0.026	0.068
water P	1530.16	1600	528	0	0	0	23	0.108	0.422
water R	179.29	1400	24	0	0	0	12	0.086	0.163
water 32	57.74	0.2	0	0	0	0	5	0.036	0.233
water 82A	41.54	0	0	0	0	0	0	0	0
Grond	PAK (mg/kg d.s.)	Olie (mg/kg d.s.)	BTEX (mg/kg d.s.)	omzetting catechol* (µg/kg.min)	O2-opname (mg/kg.min)	O2-opname + naftaleen (mg/kg.min)	omzetting catechol+ naftaleen* (µg/kg.min)	O2-opname - naftaleen (mg/kg.min)	O2-opname + naftaleen (mg/kg.min)
grond L	0	0	0	0	0	0	0	0	0
grond P	6.1	19000	4.4	0	0.022	0.06	0	0.05	0.1
grond R	42	1500	0.87	0	0.015	0.03	0	0.092	0.3
grond 204	52	4300	1.7	0	nd	nd	nd	nd	nd
grond 32	0.53	0	0	0	0	0	0	0.05	0.045
grond 82A	0.16	0	0	0	0	0	0	0.075	0.163

nd: niet bepaald

0: kleiner dan detectielimiet

*: vorming 2-hydroxymuconzuur semi-aldehyde

Methode 2: Aërobe aromaten-omzettende activiteit en zuurstofopname

De resultaten van de activiteitsmetingen zijn weergegeven in tabel 4. Bepaling van de aërobe aromaten-omzettende activiteit van de monsters door het volgen van de omzetting van catechol gaf, in tegenstelling tot eerdere bepalingen [HASKONING, 1997] geen duidelijke resultaten. In de grondwatermonsters L, P en R werd spectrofotometrisch wel omzetting van catechol en een duidelijk toename van de A_{381} waargenomen, maar de specifieke gele kleur die bij de omzetting tot 2-hydroxy-muconzuur semi-aldehyde ontstaat is niet waargenomen. Omdat geen activiteit is gemeten zijn de monsters vervolgens 72 uur geïncubeerd in de aanwezigheid van naftaleen. In de grondwatermonsters bleek het na de incubatie goed mogelijk catechol-omzetting te meten; bij de grondmonsters werd ditmaal in alle gevallen een toename van de A_{381} gemeten met de kenmerkende geelkleuring.

Omdat de aromaten-omzettende activiteit in eerste instantie geen goede parameter bleek te zijn, zijn aanvullende activiteitsmetingen gedaan waarin de zuurstofopname in de monsters voor en na incubatie van naftaleen werd bepaald. De resultaten hiervan bevestigen die van de bepaling van de aromaten-omzettende activiteit.

Methode 3: Tussenproducten van PAK-afbraak

In geen van de grondmonsters is duidelijk één van de gemeten tussenproducten salicylaat, 1,2-dihydroxynaftaleen, 1,2-hydroxynafteen zuur, 2,1-hydroxynafteenzuur en 2,3-hydroxynafteenzuur aangetroffen. In de grondmonsters R en P zijn wel componenten aangetroffen met een UV-spectrum dat sterk lijkt op dat van een aromatische stof met een carboxyl-groep, maar de retentietijd en het UV-spectrum komen niet overeen met één van de beschikbare tussenproducten. In de chromatogrammen van deze twee monsters waren wel zeer kleine pieken op de juiste retentietijden te zien, maar het signaal hiervan was niet sterk genoeg om aan te tonen dat het daadwerkelijk om de bovengenoemde tussenproducten gaat. De detectielimiet voor de intermediären is circa 0.5 µg/L.

Methode 4: Bepaling stabiele koolstofisotopen verhouding

De stabiele koolstofisotopen verhouding is bepaald van twee schone en drie verontreinigde grondwatermonsters, van organisch bodemmateriaal en van de verontreiniging. De resultaten van de grondwatermonsters zijn weergegeven in tabel 5.

Tabel 5. Verontreiniging, $\delta^{13}\text{C}$ en biologische activiteit grondwatermonsters.

monster	PAK (µg/L)	minerale olie (µg/L)	BTEX (µg/L)	$\delta^{13}\text{C}$ CO ₂ (‰)	naftaleen-afbrekende activiteit (zie tabel 4)
water L	164.5	450	120	-21.84	+
water O	99.3	120	14	-14.87	+
water P	1530	1600	528	-10.91	+
water 32	57.7	0.2	0	-20.31	+
water 82a	41.5	0	0	-21.31	-

De $\delta^{13}\text{C}$ van het bodemmateriaal was -29,53‰. Een $\delta^{13}\text{C}$ -waarde van circa -20, zoals die is gevonden bij L, 32 en 82A is normaal voor grondwater in Veenendaal [Meyer, 1997]. Bij de verontreinigde monsters met biologische activiteit (O en P) is een sterke afwijking van de $\delta^{13}\text{C}$ ten opzichte van deze achtergrondwaarde gevonden. De afwijking is echter een stijging van het ^{13}C -gehalte en kan daarom niet in verband worden gebracht met aërobe afbraakprocessen. Een dergelijke sterke stijging van het ^{13}C -gehalte kan vrijwel uitsluitend worden veroorzaakt door methanogene omzettingen, in dit geval van één van de aanwezige verontreinigingen. Hoewel de

resultaten van de koolstofisotopen analyse dus een goede aanwijzing voor het optreden van natuurlijke afbraak geven, betreft het aanwijzingen voor methanogene omzetting.

4.7 Discussie en conclusies

De genomen verontreinigde grondmonsters waren tegen de verwachting in niet of slechts licht verontreinigd met PAK en bevatten hoge gehalten aan minerale olie. Daarnaast bleek het grondwater in alle gevallen anaëroob. Dit heeft een negatieve invloed op de geschiktheid van de monsters uit Veenendaal om de vier methoden te testen.

Methode 1: Aantonen PAK-afbrekende organismen.

Van de methoden bleek bij de monsters van de gekozen locatie alleen de bepaling van naftaleen-afbrekende organismen geschikt. In de grondmonsters, die mogelijk deels aëroob zijn geweest konden aërobe organismen worden aangetoond en in de verontreinigde monsters werden ook PAK-afbrekende organismen gevonden.

Methode 2: Aërobe aromaten-omzettende activiteit

In de grondwatermonsters kon geen omzetting van aromaten worden aangetoond. Wel bleek het mogelijk activiteit te stimuleren door de monsters onder aërobe condities te incuberen. In twee van de grondmonsters werd een lichte zuurstofopname gemeten, maar er kon geen aërobe omzetting van catechol worden waargenomen. Aërobe incubatie van de monsters had een stimulerende werking op de zuur-stofopnamesnelheid, maar omzetting van catechol werd niet gemeten. Als referentie is tijdens de metingen ook de catechol-omzettende activiteit bepaald van grondmonsters afkomstig van een PAK-verontreinigde site waar actief wordt gesaneerd. Hierin bleek het wel mogelijk duidelijke aromaten-omzettende activiteit waar te nemen.

De methode lijkt dus wel bruikbaar, maar niet gevoelig genoeg voor locaties met lage concentraties PAK.

Methode 3: Tussenproducten van PAK-afbraak

Er zijn geen tussenproducten van PAK-afbraak aangetoond door de lage concentraties aan PAK en zuurstof in de monsters.

Methode 4: Stabiele koolstof isotopen analyse

Aërobe omzetting kon niet worden aangetoond. Met de koolstof isotopen analyse is wel sterk bewijs voor (anaërobe) afbraak van verontreinigingen gevonden, maar door de hoge concentratie aan overige verontreinigingen (met name minerale olie) kan dit niet eenduidig worden gerelateerd aan PAK-afbraak.

De algemene conclusie over de verontreiniging bij de voormalige Gasfabriek Veenendaal is dat er in de grondmonsters duidelijke bewijzen zijn gevonden voor het optreden van aërobe afbraak (aantallen micro-organismen en activiteitsmetingen). Verder zijn sterke aanwijzingen voor anaërobe afbraakprocessen gevonden (koolstof isotopen analyse). Door de lage gehalten aan PAK en zuurstof in combinatie met hoge gehalten aan minerale olie is het echter niet mogelijk op basis van de gevonden resultaten verantwoorde uitspraken te doen over de afbraak van PAK.

METHODEN VOOR BEPALEN NATUURLIJKE AFBRAAKSNELHEID

5.1 Inleiding

Het doel van dit onderdeel is het vaststellen van mogelijke limitaties van nutriënten, toxiciteit en biobeschikbaarheid, alsmede het bepalen van de maximale en de in-situ biodegradatiesnelheid. Het vaststellen van limitaties en bepaling van de maximale degradatiesnelheid gebeurt in batch-experimenten, de bepaling van de in-situ degradatiesnelheid gebeurt in kolom-experimenten.

De biodegradatie experimenten zijn bedoeld om na te gaan of eventuele limitaties in de biodegradatiesnelheid en de maximale en actuele afbraaksnelheid bepaald kunnen worden.

Door de langzame degradatie is meting van de PAK-afbraaksnelheid in het veld (nog) niet mogelijk. Toch is het voor een goed begrip van het transport/degradatiesysteem van belang inzicht te krijgen in de in het veld optredende degradatiesnelheid. In dit onderdeel is een methode beschreven waarmee de snelheid van degradatie in het bodemsysteem kan worden ingekaderd. Tevens zijn snelheden van natuurlijke afbraak beschreven zoals die in de literatuur zijn vermeld.

Bij optimale condities kan de biodegradatie van PAK snel verlopen. In het veld zijn de condities echter verre van optimaal, waarbij vaak (niet altijd) één overwegende factor de snelheid van het proces in het veld beperkt. Is de beperking van deze factor weg te nemen, dan zou men de degradatiesnelheid kunnen verhogen, vanzelfsprekend totdat een van de andere afbraakfactoren beperkend wordt voor het proces.

Voor het onderhavige systeem zijn de mogelijk beperkende factoren:

- microbiologische PAK-afbrekende activiteit;
- aanwezigheid/aanvoer van elektronen acceptoren;
- biobeschikbaarheid van de verontreiniging;
- aanwezigheid nutriënten;
- overige factoren, zoals, pH, toxiciteit en temperatuur.

5.2 Materialen en methoden

Bepaling limiterende factoren (batchexperimenten)

Van de grondmonsters L, P, R, 204 en 82A werd 50 g gedurende 8 weken bij 15°C in afgesloten flessen geïncubeerd, waarbij volgens het onderstaande schema aan een aantal flessen nutriënten (0,5 mmol stikstof, 0,05 mmol fosfaat) of acetaat werd toegevoegd.

Code	ent	nutriënten	acetaat	overig
A	-	-	-	-
B	+	-	-	-
C	-	+	-	-
D	-	+	+	-
E	-	-	-	menging
F	-	+	-	menging

De biodegradatie is gevolgd door 2x per week de zuurstofopname en iedere 2 weken de CO₂-productie te bepalen. Na afloop werd van batch F van de verontreinigde monsters de restconcentratie bepaald. Als entmateriaal is 0,5 ml van een actieve PAK-afbrekende cultuur gebruikt.

Bepaling van de (maximale) in-situ biodegradatiesnelheid (kolomexperimenten)

Met zoveel mogelijk ongestoorde, gestoken monsters (3,7 x 21 cm, circa 300 g) van de verontreinigde monsterpunten P, R en 204 zijn gedurende 2 maanden kolomexperimenten uitgevoerd. De kolommen zijn gedurende 2 maanden bij 15°C doorspoeld met zuurstofhoudend water met een debiet van circa 60 ml/dag, wat neerkomt op een doorstroming van circa 5,2 cm/dag of 19 m per jaar. De effluenten werden opgevangen in flessen met daarin een kleine hoeveelheid geconcentreerd loog. Hierdoor was de pH in de opvangflessen > 12, zodat geen biologische afbraak in de flessen optreedt en het geproduceerde CO₂ in de vloeistof blijft. Degradatieresultaten zijn beoordeeld aan de hand van de CO₂-productie, welke werd bepaald door titratie van 20 ml van het effluent met 0,05 M HNO₃. Tevens werd het debiet en de zuurstofconcentratie van het effluent bepaald. Bij een aantal van de effluentmonsters is door analyse van de stabiele koolstof isotopen verhouding (zie methode 4 van hoofdstuk 4) bepaald welk deel van de CO₂ in het effluent is geproduceerd als resultaat van de afbraak van verontreiniging. Na afloop van het experiment werden de gehalten aan minerale olie en PAK in de kolommen bepaald.

Bepaling van de maximale degradatiesnelheid (slurrytest)

Met grondmonster P is een slurrytest uitgevoerd. Hiertoe werd 1 kg natgewicht van het grondmonster samen met 1 L mineraal medium (overmaat nutriënten) in een aërobe, goed gemengde slurryreactor gebracht en gedurende 6 weken bij 15°C geïncubeerd. Dagelijks werd de pH en de zuurstofconcentratie van de vloeistof bepaald; op drie tijdstippen is een monster van de grond genomen voor bepaling van de gehalten aan minerale olie en PAK.

5.3 Resultaten en discussie

Limiterende factoren (batchexperimenten)

De resultaten van zuurstofopname van de verschillende grondmonsters tijdens de batchexperimenten zijn gegeven in tabel 6.

De zuurstofopnamesnelheid kan worden gezien als een maat voor de biologische activiteit. In de meest actieve monsters (P, R, 204) leidt het toevoegen van nutriënten tot een duidelijke stijging van de zuurstofopnamesnelheid. De monsters 82A (niet verontreinigd) en L hebben een lage activiteit en het toevoegen van nutriënten heeft hierop geen effect.

Tabel 6. Zuurstofopnamesnelheden (mmol/kg.dag) bij batch-experimenten.

	zuurstofopnamesnelheid (mmol O ₂ /kg.dag)				
Omschrijving	grond L	grond P	grond R	grond 204	grond 82A
blanco	0,38	0,31	0,41	0,31	0,24
ent	0,69	0,48	0,31	0,31	0,17
nutriënten	0,17	1,82	0,93	1,72	0,24
nutriënten+acetaat	0,21	3,61	0,96	1,82	0,24
menging	0,21	0,41	1,14	0,34	0,31
nutriënten+menging	0,24	2,45	1,18	2,084	0,24

De PAK-concentraties in de verontreinigde batches (P, R, 204) met nutriënten en menging na afloop van het experiment zijn gegeven in tabel 7.

Tabel 7. Begin- en eindconcentraties PAK en minerale olie batch-experimenten.

kolom	Beginconcentratie (mg/kg d.s.)		eindconcentratie (mg/kg d.s.)	
	PAK	Minerale olie	PAK	Minerale olie
P	6,1	19000	1,6	16000
R	42	1500	25	450
204	53	4300	28	4200

Door de lage PAK-concentratie en de hoge concentraties minerale olie is de afbraaksnelheid voor PAK slechts indicatief bepaald: 0,07 - 0,4 mg/kg.dag.

Maximale in-situ degradatiesnelheid (kolomexperimenten)

De (maximale) in-situ degradatiesnelheid werd bepaald door drie gestoken verontreinigde grondmonsters bij 15°C met een laag debiet te doorspoelen met zuurstofrijk water. Van het effluent werd de zuurstof- en CO₂-concentratie gemeten. In de effluenten kon geen zuurstof meer worden gemeten. De CO₂-concentraties in de effluenten van de drie kolommen zijn grafisch weergegeven in bijlage G. Het influent bevatte geen meetbare hoeveelheden CO₂. Bij alle drie de monsters wordt een vrijwel constante CO₂-productie gevonden, waarbij in circa 2 maanden 10 mmol CO₂ geproduceerd wordt. In die periode is circa 3,5 L influent met een zuurstofconcentratie van 11,0 mg/L O₂ aan de kolommen toegevoerd, in totaal dus circa 1,2 mmol O₂. Bij een C/O verhouding van 0,6, een normale waarde voor aërobe afbraak van organische verontreinigingen als minerale olie, is de toegevoerde hoeveelheid zuurstof genoeg voor de productie van slechts circa 0,7 mmol CO₂. Het lijkt dus zeer waarschijnlijk dat in de kolommen anaërobe afbraakprocessen hebben plaatsgevonden. Uitgaande van een brutoformule van de verontreiniging van C₂₀H₄₂ (lineaire C₂₀-alkaan) en volledige omzetting tot CO₂ wordt bij 10 mmol CO₂-productie circa 140 mg (467 mg/kg) verontreiniging afgebroken. Omdat er nooit volledige omzetting tot CO₂ plaatsvindt is dit de minimaal omgezette hoeveelheid.

De $\delta^{13}\text{C}$ van het geproduceerde CO₂ lag voor de monsters P, R en 204 tussen -10 en -12‰. Deze hoge waarden wijzen erop dat in de kolommen methanogene activiteit heeft plaatsgevonden.

De begin- en eindconcentraties aan PAK en minerale olie voor de drie kolommen zijn gegeven in tabel 8. Omdat het niet mogelijk was de beginconcentratie van de ongestoorde monsters te meten is hiervoor uitgegaan van de beginconcentraties van het mengmonster dat is gebruikt voor de overige experimenten en analyses.

De afname in de hoeveelheid verontreiniging (met name van minerale olie) is te groot om alleen te kunnen worden verklaard met biodegradatie. Uitgaande van de concentraties aan minerale olie in het grondwater van de monsters P en R (zie tabel 2) is er via het effluent slechts circa 5 mg uitgespoeld. Het lijkt daarom waarschijnlijk dat de beginconcentraties in de kolommen aanzienlijk lager waren dan die in de mengmonsters, hoewel de monsters allen afkomstig zijn uit steekbussen die direct naast elkaar in één boorgat zijn gestoken. Uitgaande van de CO₂-productie wordt in de kolommen een minimale degradatiesnelheid van circa 8 mg/kg.dag gevonden voor minerale olie.

Door onzekerheden in de beginconcentraties is de afbraaksnelheid voor zowel PAK als minerale olie niet nauwkeurig vast te stellen op basis van de begin- en eindconcentraties.

Tabel 8. Begin- en eindconcentraties PAK en minerale olie kolom-experiment.

Kolom	Beginconcentratie (mg/kg d.s.)		eindconcentratie (mg/kg d.s.)	
	PAK	Minerale olie	PAK	Minerale olie
P	6.1	19000	0.02	150
R	42	1500	29	700
204	53	4300	14	420

Maximale degradatiesnelheid (slurrytest)

Tabel 9 geeft de resultaten van de analyse van de verontreinigingsconcentraties in monster P tijdens de slurrytest. De vloeistof in de reactor was gedurende het hele experiment aëroob (zuurstofconcentratie > 8 mg/L); de pH daalde van 6,9 tot ca 6,1 aan het eind van het experiment.

Tabel 9. Analyseresultaten van monster P tijdens de slurrytest.

Verontreiniging	concentratie (mg/kg d.s.)			
	t = 0	t = 2 weken	t = 4 weken	t = 6 weken
PAK	6,1	4,9	1,0	0,6
minerale olie	19000	14000	11000	8800

De gevonden eerste orde afbraak constante in dit experiment is circa $0,02 \text{ d}^{-1}$ voor PAK ($R^2 = 0,96$); die voor minerale olie is ca $0,06 \text{ d}^{-1}$. De waarde voor PAK komt goed overeen met de in de literatuur gevonden waarden voor gestimuleerde afbraak in het laboratorium (zie paragraaf 5.4).

5.4 Literatuurstudie PAK-afbraak

Over de biologische afbraak van polycyclische aromatische koolwaterstoffen is veel literatuur beschikbaar. Deze is grofweg in twee categorieën te verdelen: fundamenteel (microbiologisch) onderzoek en praktijkgericht onderzoek. Uit het fundamentele onderzoek is gebleken dat onder aërobe condities vrijwel alle PAK in principe biologisch kunnen worden afgebroken. De lagere PAK (2-4 aromatische ringen) kunnen aëroob volledig gemineraliseerd tot CO_2 en H_2O , bij de hogere PAK wordt meestal een gedeeltelijke afbraak gevonden.

Ook onder anaërobe condities is PAK in principe mogelijk, hierover is echter veel minder bekend. Omdat in het kader van dit project alleen onderzoek naar aërobe afbraak is uitgevoerd, wordt op de anaërobe afbraak niet verder uitgebreid ingegaan.

De afbraakkinetiek kan worden beschreven met de Monod-vergelijking, waarbij de maximale exponentiële groeisnelheid van de bacteriën afhankelijk is van de PAK-concentratie. Ook onder de optimale omstandigheden die meestal bij dit type onderzoek worden gebruikt, beïnvloedt de lage oplosbaarheid van de PAK de gevonden afbraaksnelheden: voor hoge PAK zijn de oplosbaarheden dermate laag dat de Monod-vergelijking gelijk wordt aan de 1^e-orde afbraak vergelijking:

$$v = k_d \times c$$

met:

v = afbraaksnelheid (mg/L.d)

k_d = 1^e orde afbraakconstante (1/d)

c = concentratie (mg/L)

De afbraaksnelheid is dus evenredig met de PAK-concentratie; hierbij is sprake van een halfwaardetijd van de PAK die kan worden berekend als $t_d = \ln(2)/k_d$.

Bij het praktijkgericht onderzoek wordt doorgaans de afbraak van met PAK verontreinigde grond onderzocht. Ook hierbij blijkt vaak een 1^e-orde afbraakkinetiek te worden gevonden. De tabellen 10 en 11 hieronder geven in de literatuur gevonden waarden voor de 1^e-orde afbraakconstantes voor naftaleen en fenantreen. Er is een onderverdeling gemaakt naar laboratorium- en veldstudies; waarbij de laboratorium-studies onderverdeeld zijn in experimenten met natuurlijke en met gestimuleerde condities.

Alleen voor naftaleen zijn betrouwbare gegevens uit veldstudies beschikbaar, voor de overige PAK is de betrouwbare informatie beperkt tot laboratoriumgegevens.

Tabel 10. Literatuurgegevens naftaleenafbraak in grond.

referenties	experiment	methode	1e orde afbraakconstante	condities
[Rifai et al. 1995]	veld	massabalans	0,0064 d-1	aëroob
[Thierrin et al. 1993]	veld	tracerexperiment	0,004 (...0,0005) d-1	anaëroob
[Stauffer et al 1994]	veld	modelberekening	0,0063 d-1	aëroob
[Nielsen et al. 1996]	(lab) natuurlijk	in-situ microcosm	0,06 d-1	aëroob
[Shiaris 1989]	lab natuurlijk	14C batch	0,043 (...0,009) d-1	aëroob
[Durant et al. 1995]	lab natuurlijk	14C batch	0,006-0,06 d-1	aëroob
[Landmeyer et al. 1998]	lab gestimuleerd	14C batch	0,88 d-1	aëroob
[Rockne & Strand 1998]	lab gestimuleerd	batch	0,013	anaëroob
[Heitkamp et al. 1987]	lab gestimuleerd	batch	0,020	aëroob

Tabel 11. Literatuurgegevens fenantreen-afbraak in grond.

referentie	lab/veld	methode	1e orde afbraakconstante	condities
[Ginn et al.1995]	lab natuurlijk	14C batch	0,003(...0,0016) d-1	aëroob
[Durant et al. 1995]	lab natuurlijk	14C batch	0,007-0,019 d-1	aëroob
[Shiaris 1989]	lab natuurlijk	14C batch	0,043 (...0,009) d-1	aëroob
[Rockne & Strand 1998]	lab gestimuleerd	batch	0,015	anaëroob
[Heitkamp et al. 1987]	lab gestimuleerd	batch	0,012	aëroob
[McRae & Hall 1998]	lab gestimuleerd	batch	0,013 - 0,016	microaëroob

De afbraaksnelheden van de hogere PAK liggen doorgaans aanzienlijk lager dan die van de 2- en 3-ring PAK. Dit wordt geïllustreerd in figuur 2, waarin de door Shiaris [1989] gevonden aërobe 1^e-orde afbraakconstantes voor verschillende PAK zijn weergegeven als functie van de log K_{ow} , een maat voor de hydrofobiciteit van een verbinding. Deze sterke negatieve correlatie tussen de hydrofobiciteit en de afbraaksnelheid wordt in de meeste studies gevonden.

Hoewel dit theoretisch kan worden veroorzaakt door de lage oplosbaarheid (zie boven), geeft het feit dat de afbraakconstantes in grondsoorten met een hoog organisch stof gehalte (meer sorptiecapaciteit) meestal lager liggen dan in bijvoorbeeld zandige gronden, aan dat niet de biologische afbraakcapaciteit maar de biobeschikbaarheid de limiterende factor is.

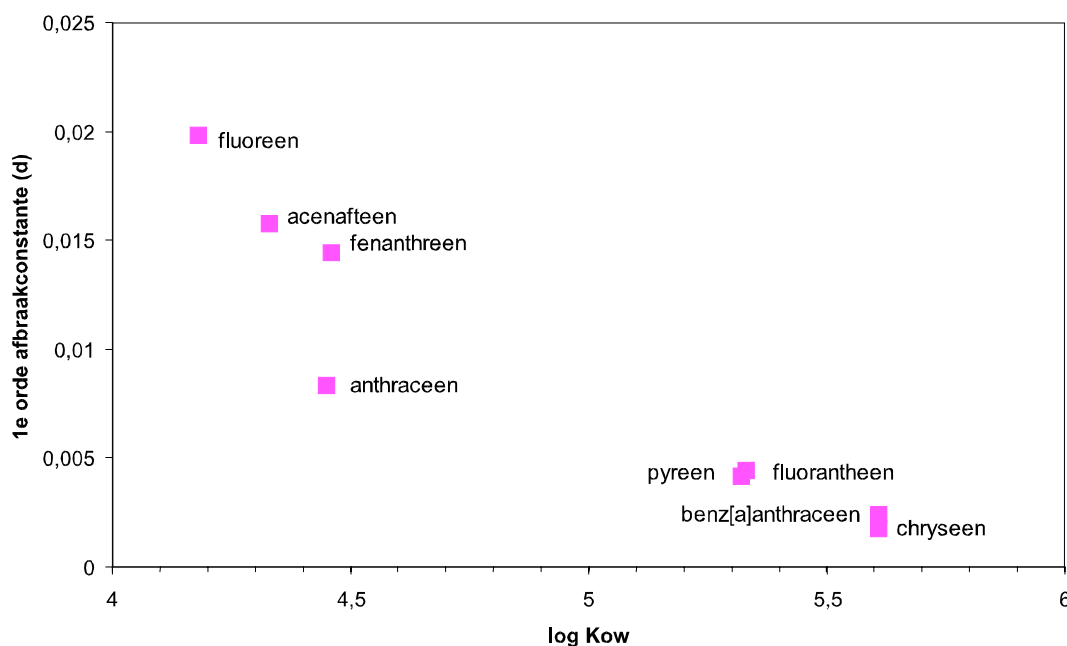


Fig. 2. Door Shiaris [1989] gevonden afbraaksnelheden voor verschillende PAK als functie van de bijbehorende log K_{ow} .

5.5 Conclusies

In de verontreinigde grondmonsters wordt een hogere zuurstofopname (aërobe biologische activiteit) gevonden dan in de niet-verontreinigde monsters. Toevoeging van nutriënten geeft een duidelijke verhoging van deze activiteit, zodat onder aërobe condities er dus sprake is van een nutriëntenlimitatie. Omdat er in het verontreinigde grondwater echter vrijwel geen zuurstof is gemeten, zal deze nutriëntenlimitatie bij natuurlijke afbraak op de locatie van de voormalige Gasfabriek Veenendaal hoogstwaarschijnlijk niet optreden.

De bepaling van de afbraaksnelheid van PAK werd bemoeilijkt door lage PAK-concentraties en de aanwezigheid van hoge concentraties aan minerale olie. De maximale afbraaksnelheid (slurrytest) is bepaald in een monster met een zeer lage PAK-concentratie en zeer hoge olie-concentratie. De eerste orde afbraakconstante voor minerale olie was $0,06 \text{ d}^{-1}$; die voor PAK $0,02 \text{ d}^{-1}$. Deze snelheid komt goed overeen met in de literatuur gevonden waarden voor gestimuleerde PAK-afbraak.

In de batch- en kolomexperimenten kan geen onderscheid worden gemaakt tussen afbraak van olie en van PAK. In de kolom-experimenten, waarbij de in-situ afbraaksnelheid werd gesimuleerd, is voor drie verontreinigde grondmonsters (P, R, 204) een afbraaksnelheid (voor minerale olie) in de orde van grootte van 8 mg/kg.dag gevonden.

De halfwaardetijd voor PAK is grof geschat op tenminste enkele maanden, hetgeen redelijk overeenkomt met de afbraaksnelheden die met andere laboratoriummethoden voor het simuleren van natuurlijke afbraak worden gevonden. Het bepalen van afbraaksnelheden in de kolommen werd bemoeilijkt door het feit dat het bij gestoken kolommen niet goed mogelijk is de beginconcentratie te bepalen.

Hoewel menging de bodemopbouw verstoort, lijkt het daarom toch beter dit soort experimenten met geroerde monsters uit te voeren.

METHODEN VOOR HET BEPALEN VAN SORPTIEPARAMETERS

6.1 Inleiding

Om de verspreiding te kunnen modelleren moeten de sorptieparameters worden bepaald. De paragrafen 6.2 tot en met 6.4 behandelen het testen van methoden om sorptieparameters van PAK te bepalen. In 6.5 zijn de drie methoden geëvalueerd. Een resultaat van het testen van de methoden is dat er voor de proeflocatie Veenendaal waarden voor de sorptieparameters van naftaleen en fenantreen zijn bepaald. De resultaten van een literatuurstudie in 6.6 plaatsen de gemeten waarden in de context van waarden van PAK sorptieparameters zoals die door anderen zijn gevonden voor andere gronden.

In onderstaande paragrafen worden de methoden beschreven (principe, resultaten en conclusies). In bijlage F worden de methoden uitvoerig beschreven (principe, materiaal en uitvoering).

6.2 Methode 1: Schudexperimenten

Principe

De bij SC-DLO gebruikelijke methode voor de bepaling van sorptie-parameters van organische micro-verontreinigingen (doorgaans bestrijdingsmiddelen) aan bodemmateriaal [van der Pas] is de basis geweest voor een aantal experimenten om sorptie-parameters voor PAK aan schone Veenendaalgrond te bepalen.

Het principe van de methode is om schone grond te schudden met water waarin een bekende hoeveelheid van de te testen stof is opgelost. Na het schudden wordt de concentratie in het water gemeten. Het verschil tussen de initiële concentratie en de concentratie in het water na schudden wordt toegeschreven aan adsorptie aan organische stof in de grond. Op deze wijze worden er geen fouten gemaakt als gevolg van de onzekerheid in extractie-efficiëntie bij het bepalen van het gehalte in de grond. De geadsorbeerde massa wordt berekend uit:

$$X = \frac{(m - V_s c)(1 + H_w)}{M_g} \quad (1)$$

met :

X	=	gehalte geadsorbeerde stof (mg kg^{-1});
m	=	massa toegevoegde stof (mg);
V_s	=	totale volume water in het systeem (l);
c	=	gemeten concentratie (mg l^{-1});
H_w	=	vochtgehalte van de grond op basis van de massa droge grond (kg kg^{-1});
M_g	=	massa grond in het systeem (kg).

De Freundlich adsorptie-isotherm wordt berekend met de vergelijking:

$$X = K_f c_r \left(\frac{c}{c_r} \right)^n \quad (2)$$

met :

K_f = de Freundlich coëfficiënt (l kg^{-1});
 c_r = de referentiewaarde van c (mg l^{-1});
 n = de Freundlich exponent (-).

De parameters K_f en n kunnen worden geschat uit de meetgegevens via lineaire regressie na logaritmische transformatie. De referentiewaarde van c wordt zo gekozen dat hij binnen het meettraject van c ligt.

Er was echter geen ervaring met PAK-componenten in combinatie met deze methode. Gezocht werd naar een geschikte verhouding water/grondmateriaal in relatie met de voorhanden zijnde apparatuur en dimensies. De verhouding 10:1 was wenselijk waardoor er niet meer dan 5 gram grond kon worden ingewogen. Door de lage oplosbaarheid van naftaleen, maar vooral fenantreen, in water zou snel de detectiegrens bereikt worden. De experimenten zijn gedaan met naftaleen en fenantreen omdat ze in de PAK-reeks relatief zwak adsorberend zijn en de hoogste oplosbaarheid bezitten.

Resultaten

De resultaten van de experimenten zijn weergegeven in tabel 12. Hieruit blijkt dat de concentraties in de oplossing na 24 uur ten opzichte van de beginconcentratie nog behoorlijk groot zijn. Door de beperkte oplosbaarheid van naftaleen (30 mg/l) en fenantreen (1 mg/l) is het zeer moeilijk om een geschikte reeks te creëren waarbij de verhouding water-grond niet te groot wordt (10:1) en de hoeveelheid stof niet te laag (detectiegrens). Het organische stof gehalte van de grond is bepaald op 0,61%.

Tabel 12. Concentratie naftaleen en fenantreen in mg/l resp. mg/kg d.s. in de oplossingen voor en na schudden en geadsorbeerd aan de grond.

oplossing	concentratie naftaleen (mg/l)			concentratie fenantreen (mg/l)		
	oplossing (t=0) (mg/l)	oplossing (t=24) (mg/l)	geadsorbeerd (mg/kg d.s.)	oplossing (t=0) (mg/l)	oplossing (t=24) (mg/l)	geadsorbeerd (mg/kg d.s.)
1 x	6,2207	1,2352	48,112	0,5179	0,1696	3,3510
10 x	0,6337	0,5317	0,9853	0,0605	0,0141	0,4772
100 x	0,0600	0,0583	0,1108	0,0042	0,0022	0,0237
1000 x	0,0052			0,0005	0,0003	0,0016
10000 x	0,0024	0,0017	0,0066			

Discussie en conclusies

Bij het schudden is de hoeveelheid organische stof in 50 ml oplossing 1,5 mg (TOC-gehalte 19 mg/l, org.stof/TOC = 1,6) ten opzichte van 31 mg organische stof in de 5 g grond (organische stofgehalte is 0,61%). Bij de schudverhouding van 50 ml oplossing op 5 g grond bevindt zich dus circa 5% van het belangrijkste sorbens in de oplossing. De gemeten concentraties zijn inclusief het aan opgelost organisch materiaal geadsorbeerde PAK. Dit resulteert in een overschatting van de concentratie in oplossing, ervan uitgaande dat de organische stof in oplossing is gekomen door de opzet van het experiment namelijk het schudden en centrifugeren. De fout in de op deze wijze bepaalde sorptie neemt toe naarmate de initiële concentratie kleiner is.

In tabel 13 zijn de verdelingscoëfficiënten en sorptiecoëfficiënten voor naftaleen en fenantreen gegeven. De verdelingscoëfficiënten, berekend uit de verhouding tussen geadsorbeerde PAK en PAK-concentratie in oplossing, worden kleiner met het afnemen van de initiële concentratie. Dit strookt niet met de verwachting dat bij niet-lineaire Freundlich adsorptie de sorptie toeneemt met het kleiner worden van de concentratie in oplossing. Sorptie aan organische stof in de oplossing verstoort de resultaten van de concentratiereeks.

Tabel 13. Verdelingscoëfficiënten (K) en sorptiecoëfficiënten voor organische stof (K_{om}) berekend uit resultaten schudproef.

	Naftaleen		Fenantreen	
Verdunningsfactor	K (l/kg)	K_{om} (l/kg)	K (l/kg)	K_{om} (l/kg)
1	39,0	6386	19,8	3253
0,1	22,5	3695	34,7	5689
0,01	2,29	376	21,8	3571
0,001	-	-	5,00	820

Het TOC-gehalte in het supernatant van de schudproef is lager dan in de veldsituatie, ondanks het schudden en centrifugeren in het experiment. De conclusie is dat de schudmethode in de huidige opzet ongeschikt is om een sorptie-isotherm te bepalen voor PAK.

Bij herhaling van het hierboven beschreven experiment zal gewerkt moeten worden met andere hoeveelheden, en dus andere dimensies op het gebied van de centrifuge en buizen. Indien er namelijk meer oplossing in behandeling genomen kan worden (extractie) kan er nauwkeuriger gemeten worden en kunnen lagere concentraties PAK gemeten worden. Hiervoor zijn grotere glazen centrifugebuizen nodig. Tevens is het zinvol de PAK geadsorbeerd aan de grond te analyseren, om zodoende een massabalans te maken.

6.3 Methode 2: Kolomproeven

Principe

Het microkolomsysteem is een meetsysteem dat ontwikkeld is om de sorptie van modelcomponenten aan grond te kunnen beschrijven. Dit systeem is al in meerdere onderzoeken toegepast [Weitz et al., 1994; Osté, 1994; Dijkstra, 1996]. Het doel van dit onderzoek is om de sorptieparameters van de PAK-componenten naftaleen en fenantreen te bepalen in een grond afkomstig van een voormalig gasfabrieksterrein in Veenendaal.

Het principe van het kolomexperiment is dat een PAK-oplossing van bekende concentratie door een cilinder gevuld met grond wordt gepompt, en dat de PAK-concentratie in het effluent wordt gemeten. Als de concentratie in het effluent gelijk is aan de concentratie in het influent, wordt het

experiment beëindigd omdat de grond dan verzadigd is met PAK, en dus geen PAK meer wordt geabsorbeerd. Het concentratieverloop in het effluent wordt gebruikt om de sorptieparameters te bepalen. De PAK-verzadigde grondkolom wordt daarna doorgespoeld met schoon water, waarbij de PAK-concentratie in het effluent weer wordt gemeten, totdat er geen PAK meer uit de kolom komt. De desorptiecurve, de concentratie in het effluent, wordt weer gebruikt om de sorptieparameters te bepalen.

Resultaten

In figuur 3 is de verhouding van de concentratie van de uit- en ingaande PAK-oplossing door de kolom uitgezet tegen het elutievolume door de kolom. Is deze verhouding 0 dan worden alle PAK-componenten in de kolom geabsorbeerd. Is deze verhouding 1 dan is de ingaande concentratie gelijk aan de uitgaande concentratie en worden de PAK-componenten niet meer in de kolom geabsorbeerd. In figuur 3 is zowel de adsorptie als de desorptiecurve van naftaleen en fenantreen aan Veenendaalgrond weergegeven.

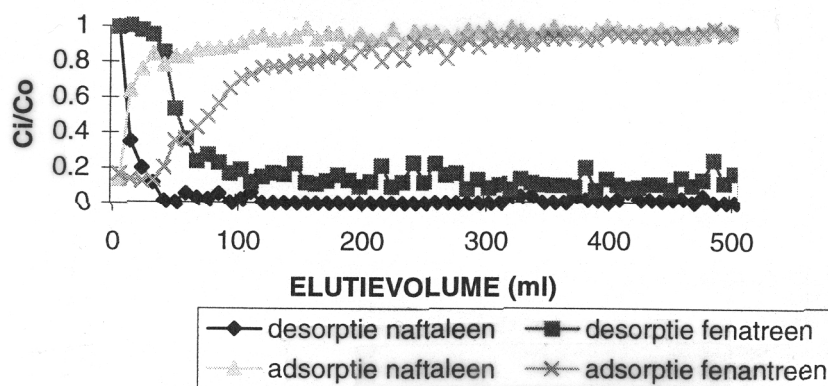


Fig. 3. Ad- en desorptie van naftaleen en fenantreen aan 2,6 gram Veenendaalgrond gemeten met behulp van het microkolomsysteem.

Het doorbraakvolume is het volume waarbij de helft van de totale hoeveelheid van de PAK-componenten is geabsorbeerd of is gedesorbeerd. Voor naftaleen bedraagt dit volume 14 ml en voor fenantreen is dit 60 ml. Het doorbraakvolume is een maat voor de sorptiesnelheid van de PAK-componenten. De sorptie aan Veenendaalgrond van naftaleen verloopt dus duidelijk sneller dan de sorptie van fenantreen. De ad- en desorptie curven van naftaleen lopen nagenoeg symmetrisch, voor fenantreen is dit niet het geval. Het lijkt er op dat de desorptie van fenantreen sneller verloopt dan de adsorptie. Bovendien blijft er na desorptie nog een bepaalde nalevering plaatsvinden van fenantreen.

Dit duidt op het langzaam vrijkomen van fenantreen gesorbeerd aan de tijdsafhankelijke sorptieplaatsen in de bodemmatrix.

Omdat PAK-componenten niet alleen aan grond maar ook aan leidingen, kranen en pompen adsorberen is ook de ad- en desorptie van naftaleen en fenantreen aan het systeem bepaald. Hiervoor is weer een ad- en desorptie-experiment uitgevoerd, maar nu bevatte de kolom geen grond maar alleen glaspapels en glaswol. Uit deze experimenten blijkt dat naftaleen en fenantreen ook aan het systeem adsorberen, en daarbij een zelfde spreidingspatroon in de tijd tonen als de experimenten met grond. Om voor deze systeemsorptie te corrigeren is bij de adsorptiecurven de concentratie-tijd curve van het systeem afgetrokken van de concentratie-tijd curve van het systeem met grond (zie figuren 4 en 5).

De doorbraakcurven uit figuur 3 moeten ook nog gecorrigeerd worden voor het dode volume van het systeem. Dit dode volume is bepaald met behulp van een natriumnitraat oplossing (0,1 mg/l). Nitraat ondervindt geen sorptie in het systeem en zal dus alleen het dode volume innemen. Een adsorptie-experiment (doorbraakcurve) met een nitraatoplossing is dus een maat voor het dode volume van het systeem inclusief de grondkolom. Wordt een doorbraakcurve van nitraat gemeten zonder grondkolom dan is ook het dode volume van de grondkolom te berekenen (dode volume systeem inclusief grondkolom - dode volume zonder grondkolom). Het dode volume van het systeem inclusief de grondkolom is 3,25 ml. Het dode volume van het systeem exclusief de grondkolom is 2,20 ml en het dode volume van de grondkolom is 1,05 ml.

Dit dode volume is het porievolume van de grond, het porievolume van de glasporels en het porievolume van de glaswol. De curven uit figuur 3 moeten dus nog 2,2 ml richting de Y-as opgeschoven worden. De gecorrigeerde curves zijn uitgezet in de figuren 4 en 5. Het doorbraakvolume van naftaleen wordt dan 11,8 ml en het doorbraakvolume van fenantreen wordt dan 57,8 ml.

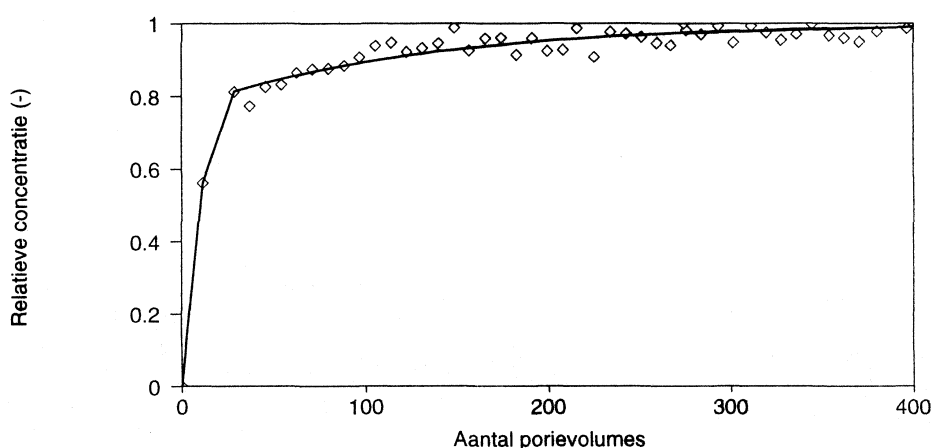


Fig. 4. Voor systeemsorptie en dood volume gecorrigeerde adsorptie van naftaleen aan 2,6 gram Veenendaalgrond gemeten met behulp van het microkolomsysteem (punten) en de met CXTFIT gefitte curve (lijn).

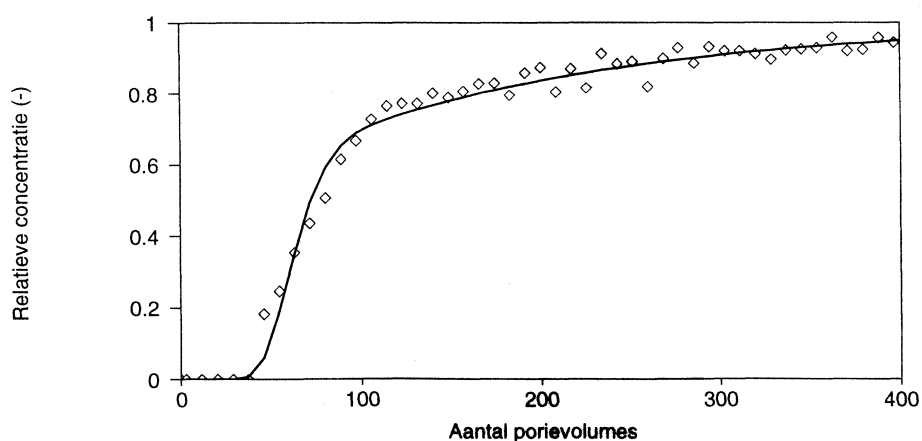


Fig. 5. Voor systeemsorptie en dood volume gecorrigeerde adsorptie van fenantreen aan 2,6 gram Veenendaalgrond gemeten met behulp van het microkolomsysteem (punten) en de met CXTFIT gefitte curve (lijn).

Ook voor de desorptiecurven moet worden gecorrigeerd voor desorptie vanaf het systeem. De desorptie vanaf het systeem in een systeem zonder grondkolom is bepaald. In dat experiment was de totale hoeveelheid PAK die desorbeerde groter dan de totale hoeveelheid die desorbeerde vanaf het systeem met grondkolom. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat er toch afbraak van naftaleen en fenantreen heeft plaatsgevonden in de kolom en het systeem tussen het adsorptie en desorptie-experiment. Voor de resultaten van het adsorptie-experiment heeft dat geen consequenties, omdat aan het eind van het experiment de concentraties in influent en effluent gelijk waren. Voor het desorptie-experiment kan nu niet worden gecorrigeerd voor systeemsorptie.

De ad- en desorptiecurven van naftaleen zijn symmetrisch, de ad- en desorptiecurven van fenantreen zijn niet volledig symmetrisch. Bij fenantreen is de adsorptie trager dan de desorptie. Niet alle fenantreen wordt direct gedesorbeerd, er blijft een restfractie in de kolom achter die een continue nalevering geeft.

Dit is de fenantreen die is geadsorbeerd aan de trage sorptieplaatsen van de Veenendaalgrond.

Om de sorptieparameters te kunnen berekenen is het van belang om het porievolume van de grond te kennen. Het totale volume van de kolom ($15 \times 0,46$ cm) is 2,49 ml. Het totale volume van de 2,5997 gram Veenendaalgrond is $2,5997/1,6 = 1,63$ ml. Het minerale volumedeel van de 2,5997 gram grond is $2,5997/2,6 = 1,00$ ml (D zand totaal = $1,6 \text{ kg/dm}^3$, D zand mineraal = $2,6 \text{ kg/dm}^3$). Het porievolume van de grond wordt dan 0,63 ml en het porievolume van de glasporels en de glaswol 0,42 ml.

Het grote dode volume van het microkolomsysteem wordt veroorzaakt door het dode volume van de pomp en de drukrestrictie van deze pomp. Waarschijnlijk kan door optimalisatie van het systeem het dode volume nog gereduceerd worden tot circa 0,5 ml. Hierdoor zal ook de systeemsorptie afnemen.

In tegenstelling tot klei/zavel gronden geeft de zanderige Veenendaalgrond in de kolom een geringe drukopbouw. Bij een volgend experiment kan eventueel wat meer Veenendaalgrond in bewerking genomen worden.

Fitten van de parameterwaarden

Om de sorptieparameters te bepalen uit de bovenstaande resultaten zijn de doorbraakcurves gefit met het programma CXTFIT [Parker en van Genuchten, 1984]. Door middel van een niet-lineaire kleinste kwadraten inversie methode kunnen hiermee parameters worden gefit uit gemeten doorbraakcurven van kolomproeven. Het "two-site" model voor fluxconcentraties is gebruikt.

Voor het toepassen van CXTFIT zijn de volgende veronderstellingen gedaan:

- in de kolom is de waterstroming stationair en uniform;
- in de kolom vindt geen omzetting van PAK plaats;
- PAK adsorbeert aan de organische stof in de bodem;
- PAK adsorbeert volgens een lineaire sorptie-isotherm;
- de adsorptiecapaciteit van de grond is onder te verdelen in twee fracties: een evenwichts-adsorberende fractie die zich bevindt in de macroporiën, en een tijdsafhankelijk adsorberende fractie die zich bevindt in de microporiën. De PAK adsorberen instantaan aan de evenwichts-adsorberende fractie. Adsorptie aan de tijdsafhankelijk adsorberende fractie wordt bepaald door de tijd nodig voor diffusie naar de sorptieplaatsen in de microporiën, waarna ook instantane adsorptie optreedt.

De veronderstelling van lineaire adsorptie is strijdig met de aanname dat PAK adsorberen volgens een niet-lineaire adsorptie isotherm. Het effect van niet-lineaire adsorptie op sorptie-isothermen is

dat de doorbraakcurve minder spreiding vertoond, en daardoor steiler wordt. Bij het fitten van sorptieparameters met een lineair sorptiemodel wordt dan de fractie evenwichts-sorptieplaatsen overschat, omdat de spreiding in de doorbraakcurve bij het fitten, buiten dispersie/diffusie, als tijdsafhankelijke sorptie wordt vastgesteld.

Tijdens de adsorptie was de stroomsnelheid van de oplossing door de kolom 20,3 m/dag. De dispersiecoëfficiënt voor dit systeem is 0,0792 m²/dag. Deze is gefit met CXTFIT uit de concentratie-tijd curve van nitraat. Gefit zijn de sorptiecoëfficiënt K_{tot} , de fractie evenwichtsadsorberende plaatsen, f_1 , en de snelheidsconstante k voor de snelheid waarmee sorptie aan de tijdsafhankelijke sites, f_2 , plaatsvindt. Figuur 4 geeft voor naftaleen de gemeten concentraties (relatief ten opzichte van de ingevoerde concentratie) als functie van het aantal doorspoelde porievolumes (1,05 ml). Figuur 5 geeft deze voor fenantreen. De gefitte waarden voor de naftaleen en fenantreen zijn gegeven in tabel 14.

Tabel 14. Parameterwaarden gefit op adsorptiedoorbraakcurven van naftaleen en fenantreen voor grond van het terrein van voormalige gasfabriek Veenendaal.

PAK	K_{tot} (l/kg)	berekende K_{om} (l/kg)	f_1	k (d ⁻¹)
naftaleen	8,51	1395	0,25	1,97
fenantreen	28,8	4721	0,51	1,63

De figuren 4 en 5 laten zien dat na circa 10 porievolumes naftaleen doorbreekt, en na 55 porievolumes fenantreen doorbreekt. De evenwichts-sorptieplaatsen zijn verzadigd. Daarna neemt de concentratie in het effluent langzaam toe. De tijdsafhankelijke sorptieplaatsen worden opgevuld. Tabel 14 laat zien dat de sorptiecoëfficiënten in dezelfde orde van grootte liggen als in tabel 13 van het schudexperiment. De waarden zijn relatief laag ten opzichte van literatuurwaarden (o.a. [Volkering 1996]). De fractie evenwichts-sorptieplaatsen is voor naftaleen 25% en voor fenantreen 51% van het totaal aan sorptieplaatsen.

De tijdsconstanten liggen voor de twee stoffen in dezelfde orde van grootte. De waarde voor fenantreen is mogelijk lager omdat het onderscheid tussen evenwichts-sorptieplaatsen en tijdsafhankelijke sorptieplaatsen kan worden geïnterpreteerd als een diffusie-afhankelijk proces. Het molecuul van fenantreen is groter dan van naftaleen, en zal trager diffunderen.

Naftaleen brak relatief snel door in het effluent van de kolom door het lage organische stofgehalte in de grond en de lage sorptiecoëfficiënt voor naftaleen aan de Veenendaalgrond. De relatieve fout in de gefitte sorptieparameters zal daardoor relatief groot zijn, met name voor de gefitte fractie evenwichtssorptieplaatsen.

Niet-lineaire sorptie zou leiden tot steilere doorbraakcurves, en daarmee tot kleinere fracties evenwichts-sorptieplaatsen. De gefitte fracties evenwichtssorptieplaatsen zijn relatief klein, dus we veronderstellen dat een eventuele fout als gevolg van niet-lineaire sorptie klein is.

Voor het desorptie-experiment kon niet worden gecorrigeerd voor systeemsorptie. Daarom zijn de sorptieparameters niet gefit op de desorptiecurve.

Conclusies

De voornamelijk uit grof zand bestaande Veenendaalgrond is goed geschikt voor het uitvoeren van sorptie-experimenten met behulp van het microkolomsysteem.

De adsorptiecurven van naftaleen en fenantreen geven een goed beeld van de sorptie van deze PAK-componenten aan Veenendaalgrond. Correctie voor systeemsorptie is voor de apolaire slecht in water oplosbare PAK-componenten wel noodzakelijk. Voor de desorptiecurven was deze correctie niet mogelijk. Door optimalisatie van het microkolomsysteem kan de systeemsorptie verminderd worden.

De resultaten van de methode zijn geschikt om parameters op te fitten om onderscheid te kunnen maken tussen de fracties evenwichtssorptieplaatsen en tijdsafhankelijke adsorptieplaatsen.

De sorptiecoëfficiënten van naftaleen en fenantreen zijn lager dan literatuurwaarden. Dit betekent dat ze mobieler zijn dan op basis van de literatuurwaarden verwacht wordt, aangezien een lagere sorptiecoëfficiënt een grotere verspreiding inhoudt dan een hogere sorptiecoëfficiënt.

Voor naftaleen is de fractie evenwichtssorptieplaatsen 0,25, en de tijdsafhankelijke sorptieplaatsen 0,75. Voor fenantreen zijn de fracties respectievelijk 0,51 en 0,49. De fout in de fracties voor naftaleen is relatief groot als gevolg van het lage organische stofgehalte van de Veenendaalgrond en de lage sorptiecoëfficiënt.

6.4 Methode 3: Extractieproeven

Principe

In het kader van het Stowa project 442.556 "Karakterisering van baggerspecie voor biologische reiniging" is een methode in ontwikkeling om de biologisch beschikbare fractie PAK in baggerspecie te voorspellen met behulp van een chemisch-analytische methode. Hoewel het project ten tijde van uitvoering van fase 1 nog niet was afgerond, bleek uit experimenten dat er een relatie bestond tussen de biologisch beschikbare fractie PAK in drie modelspecies (Overschie Rotterdam, Petroleumhaven Amsterdam en Voorwetering Nieuwkoop) en de analytisch beschikbare fractie PAK wanneer de specie wordt geëxtraheerd met een 70% azijnzuuroplossing [Doddema et al, 1997]. Deze relatie, waarbij een zelfde percentage PAK wordt geëxtraheerd als wordt verwijderd met biologische toetsen, wordt momenteel getoetst op meer verse species. De biologisch beschikbare fractie is mogelijk ook een goede benadering voor de fractie aan evenwichtssorptieplaatsen f_1 . De methode is toegepast op een aantal monsters van de Veenendaalgrond.

Resultaten

Het extractierendement komt overeen met de fractie die biologisch beschikbaar zou zijn, en in het kader van dit onderzoek met de evenwichtsgeadsorbeerde fractie f_1 . Voor naftaleen is deze fractie voor elk van de monsters groter dan die van fenantreen.

De fracties van naftaleen en fenantreen zijn relatief groot, wat erop duidt dat een relatief groot deel evenwichtsgeadsorbeerd zou zijn aan de Veenendaalgrond. De extractierendementen van de 10 PAK van VROM zijn lager, doordat daar ook zwaardere PAK toe behoren. Dit komt overeen met de veronderstelling dat voor zwaardere PAK het aandeel evenwichtsgeadsorbeerd afneemt en tijdsafhankelijk geadsorbeerd toeneemt. Uit tabel 15 volgt dat voor naftaleen de fractie evenwichtssorptieplaatsen f_1 ligt tussen 0,79 en 0,95, en voor fenantreen tussen 0,34 en 0,97.

De resultaten (tabel 15) laten zien dat uit alle monsters een zeer kleine hoeveelheid PAK geëxtraheerd wordt met zowel 70% azijnzuur als met aceton/petroleumether. Uit het parallel uitgevoerde project (Stowa 442.556) is gebleken dat de methode voor niet-verse species (depot-species, biologisch behandelde species) en species met een lage concentratie PAK niet bruikbaar is, omdat

geen duidelijke relatie tussen het extractierendement en de biologisch beschikbare fractie kon worden aangetoond. De gehalten in de Veenendaalmonsters zijn dermate laag dat geringe verschillen in meetresultaten grote gevolgen voor de extractierendementen kunnen hebben. Derhalve is de extractiemethode voor deze grondmonsters minder geschikt.

De totaalgehalten ($c_x + c_r$) zijn beduidend lager dan de bepalingen die zijn gedaan voor de karakterisering van de monsters (tabel 2). Mogelijke oorzaak hiervan is dat de monsters heterogener zijn dan was verondersteld. De experimenten zijn uitgevoerd met 5 g veldvochtige grond. Bij deze geringe massa zou heterogeniteit een rol kunnen spelen. Hierbij worden echter geen systematische lagere totaalgehalten verwacht. Bij de aangetroffen lage gehalten zijn de verschillen tussen analyses vaak wel groter, zoals blijkt uit de dublobepaling van monster L: het gehalte voor de 10 PAK van VROM verschilt meer dan een factor 3 tussen de bepalingen.

Tabel 15. Concentratie PAK (10 van Vrom, naftaleen, fenantreen) in mg/kg d.s. extraheerbaar (supernatant) en niet extraheerbaar (residu) met 70% azijnzuur en het daaruit berekende extractierendement voor 4 grondmonsters.

monster	componenten (groep)	concentratie in supernatant (mg/kg d.s.)	concentratie in residu (mg/kg d.s.)	extractie-rendement (%)
L 1	10 VROM	0.24	0.19	44
	naftaleen	0.09	0.01	87
	fenantreen	0.06	0.10	38
L2	10 VROM	0.07	0.05	58
	naftaleen	0.06	0.01	88
	fenantreen	0.01	0.03	34
P1	10 VROM	0.75	0.54	58
	naftaleen	0.08	0.02	79
	fenantreen	0.12	0.08	61
P2	10 VROM	0.70	0.51	60
	naftaleen	0.08	0.01	90
	fenantreen	0.13	0.03	80
R1	10 VROM	9.53	1.80	84
	naftaleen	2.40	nd	
	fenantreen	3.33	0.71	82
R2	10 VROM	5.45	0.39	95
	naftaleen	1.56	0.09	95
	fenantreen	2.11	0.07	97
32 1	10 VROM	0.12	0.07	64
	naftaleen	0.07	nd	
	fenantreen	nd	nd	
32 2	10 VROM	0.17	0.04	81
	naftaleen	0.10	0.01	94
	fenantreen	0.01	0.01	52

Conclusies

Uit deze methode volgt dat voor naftaleen de fractie evenwichtssorptieplaatsen f_1 ligt tussen 0,79 en 0,95, en voor fenantreen tussen 0,34 en 0,97. Een zwaar verontreinigd monster ontbrak in de serie, waardoor de methode niet volledig is getest.

De methode is minder geschikt voor lage gehalten aan PAK, zoals bij de onderzochte monsters. Derhalve moet deze methode met de nodige voorzichtigheid worden gebruikt voor het terrein van de gasfabriek in Veenendaal voor zover het dergelijke lage gehalten betreft.

6.5 Evaluatie methoden sorptieparameters

Er zijn drie methoden onderzocht voor het bepalen van sorptieparameters van de lichte PAK, naftaleen en fenantreen, in grond afkomstig van het terrein van de voormalige gasfabriek te Veenendaal. Een schudmethode om parameters voor niet-lineaire sorptie te bepalen (K_{om} , n), een kolommethode om de fracties evenwichtssorptie plaatsen en tijdsafhankelijke sorptieplaatsen (f_1 , f_2 , K_{om}) en de snelheidscoëfficiënt voor tijdsafhankelijke sorptie (k_d) te bepalen, en een extractiemethode om de hiervoor genoemde fracties (f_1 , f_2) te bepalen.

Een schudmethode om de parameters te bepalen voor niet-lineaire adsorptie is aangepast voor de PAK. Het organische stofgehalte van de grond is 0,61%. Door een relatief groot aandeel van opgelost organisch materiaal in de schudoplossing ten opzichte van de organische stof in de grond is er geen consistent verband gevonden tussen de concentratie in oplossing en de massa geadsorbeerd aan de vaste fase. Hierdoor kon geen goede sorptie-isotherm worden gemaakt. De methode moet verder worden aangepast om geschikt te zijn voor het bepalen van sorptie-isothermen voor PAK in gronden met een laag organische stofgehalte.

De kolommethode werkt voor de grond van het gasfabrieksterrein; het zandige materiaal is goed geschikt om gedurende langere tijd water met een constante snelheid door de kolom te pompen. Uit de doorbraakcurven van adsorptie van naftaleen en fenantreen zijn de sorptieparameters gefit. Voor naftaleen is de fractie evenwichtssorptieplaatsen (f_1) 0,25, en de tijdsafhankelijke sorptieplaatsen (f_2) 0,75. Voor fenantreen zijn de fracties f_1 en f_2 respectievelijk 0,51 en 0,49. De fout in de fracties voor naftaleen is relatief groot als gevolg van het lage organische stofgehalte van de Veenendaalgrond en de lage sorptiecoëfficiënt. Uit de desorptiecurven konden geen parameters worden gefit omdat niet kon worden gecorrigeerd voor desorptie van de PAK aan het kolomsysteem.

Uit de extractiemethode volgt dat voor naftaleen de fractie evenwichts-sorptieplaatsen f_1 ligt tussen 0,79 en 0,95, en voor fenantreen tussen 0,34 en 0,97. De fracties tijdsafhankelijke sorptieplaatsen f_2 liggen dan voor naftaleen tussen 0,31 en 0,05, en voor fenantreen tussen 0,64 en 0,03. Een zwaar verontreinigd monster ontbrak in de serie, waardoor de methode niet volledig is getest. De methode is minder geschikt voor lage gehalten aan PAK, zoals bij de onderzochte monsters, waardoor de spreiding in fracties relatief groot is.

De sorptiecoëfficiënten K bepaald in het schudexperiment en het kolomexperiment liggen in dezelfde orde van grootte. De verwachting was dat de schudmethode zou leiden tot grotere sorptiecoëfficiënten omdat de beschikbaarheid van de sorptieplaatsen in een dergelijk experiment optimaal is, terwijl bij een kolomexperiment een deel van de sorptieplaatsen mogelijk niet bereikbaar is. De lagere sorptiecoëfficiënten van de schudproef zijn waarschijnlijk het gevolg van de huidige proefopzet waarbij het aandeel organische stof in de oplossing te groot is ten opzichte van het organische stofgehalte in de bodem. Uit beide experimenten volgt dat de sorptiecoëfficiënten kleiner zijn dan literatuurwaarden. Dit betekent dat naftaleen en fenantreen mobieler zijn dan verwacht.

Daarentegen is het organische stofgehalte hoger dan in de voorstudie werd aangenomen voor de grondwaterzone, 0,61% in plaats van 0,1%. De lagere sorptiecoëfficiënten leiden mogelijk tot een enigszins grotere verspreiding vanuit de verontreiniging van de voormalige gasfabriek. De hogere organische stof gehalten leiden daarentegen tot een geringere mate van verspreiding.

De fracties evenwichtssorptie plaatsen en tijdsafhankelijke sorptieplaatsen (f_1 en f_2) bepaald door middel van de kolomproef en door middel van de extractiemethode komen voor fenantreen redelijk overeen.

De spreiding in de fracties bepaald met extractie is groot, zodat de methode minder geschikt is voor gronden met lagere PAK-gehalten.

Voor naftaleen wijken de resultaten uit de twee methoden af; mogelijk vanwege de relatief grote fout die gemaakt kan zijn in het bepalen van de doorbraak van naftaleen bij de kolomproef, waardoor de fractie evenwichtsgeadsorbeerde plaatsen wordt overschat.

6.6 Literatuurstudie sorptieparameters

Doel van dit onderdeel is om met waarden uit de literatuur een indicatie te krijgen van de range van parameterwaarden die betrekking hebben op sorptie van naftaleen en fenantreen. Deze zullen worden gebruikt om met het model de bandbreedte van de mogelijke verspreiding van naftaleen en fenantreen te bepalen (zie hoofdstuk 7).

In de literatuur is een aantal studies gevonden waarbij sorptieparameters zijn gemeten voor naftaleen en/of fenantreen. Er zijn geen studies aangetroffen die een combinatie van niet-lineaire sorptie en niet-evenwichts sorptie behandelen. In studies van Weber & Huang [1996] worden bij Freundlich adsorptie tijdsafhankelijke sorptiecoëfficiënten K en Freundlich exponenten n verondersteld; hiermee op andere wijze een niet-evenwichts situatie modellerend.

Het materiaal waarmee de sorptieparameters zijn bepaald bestond uit bovengrond, aquifermateriaal of sediment. Het organische stof gehalte van aquifermateriaal is over het algemeen veel lager dan van bovengrond en sediment. De methoden die gebruikt worden om sorptieparameters te bepalen zijn batch en kolom experimenten. De sorptieparameters zijn bepaald door de PAK te laten adsorberen en/of te desorberen. Aangenomen wordt dat sorptie van PAK volledig plaats vindt aan de organische stof fractie. In de literatuur gegeven verdelingscoëfficiënten K zijn met behulp van de gegeven organisch koolstofgehalten (f_{oc}) omgerekend naar een K_{om} door ze te vermenigvuldigen met een factor 1,7.

Piatt et al. [1996] bepaalden evenwichts- en niet-evenwichts sorptieparameters door middel van batch en kolomexperimenten met aquifermateriaal met 0.032% organisch koolstof. De ranges van de door hen bepaalde sorptieparameters zijn gegeven in tabel 16 en 17. Bayard et al. [1998] bepaalden sorptieparameters voor naftaleen aan 5 gronden door te fitten op resultaten van batch en kolom experimenten. Ze vonden lineaire sorptie van naftaleen, mogelijk doordat in een relatief smalle concentratierange van 1-25 mg/L is gemeten.

De sorptiecoëfficiënten liggen in de range 174 - 8235 L kg⁻¹, de laagste en hoogste waarde verschillen een factor 47. De sorptiecoëfficiënt is sterk afhankelijk van het soort materiaal (welke grond/aquifer). De sorptiecoëfficiënt bepaald voor de Veenendaalgrond van 1395 L kg⁻¹ valt binnen de range zoals in de literatuur gevonden. De fracties evenwichtssorptie variëren van 0,07 tot 0,96; de brede range hangt waarschijnlijk af van het materiaal en de periode van blootstelling in het geval van desorptie experimenten. De snelheidscoëfficiënten variëren van 0 tot 6,24 d⁻¹. Er is een Freundlich exponent bepaald van 0,85. De fractie evenwichtssorptie en de snelheidscoëfficiënt die zijn bepaald voor de Veenendaalgrond vallen binnen de ranges zoals in de literatuur gevonden.

Tabel 16. Literatuurwaarden sorptie van naftaleen.

	Methode	Gemeten	Sorptie-coëfficiënt K_{om} (L kg ⁻¹)	Fractie evenwichts-sorptie f_1 (-)	Snelheids-coëfficiënt k_d (d ⁻¹)	Freundlich exponent N (-)	Referentie
Aquifer 0.032% org.stof	batch	desorptie	7188	0,07-0,42	0,48-0,67	-	Piatt et al. [1996]
5 gronden 2.4-5.8% org.stof	Batch/kolom	ad- en desorptie	174-200	0,50-0,67	6,24-1,0	-	Bayard et al. [1998]
3 gronden 2.3-36%	batch	desorptie	-	0,11-0,51	0-0,029	-	Williamson et al. [1998]
aquifer 2.53%	batch	adsorptie	723	-	-	0,85	Xia & Ball [1999]
3 sedimenten	batch	desorptie	-	0,15-0,96	0,019-0,046*	-	Cornelissen [1999]

* gemiddelde van 15 PAK

De sorptiecoëfficiënten van fenantreen liggen tussen 2250 - 51469 L kg⁻¹; het verschil tussen laagste en hoogste waarde is circa een factor 23. De sorptiecoëfficiënt gemeten voor Veenendaalgrond van 4721 L kg⁻¹ valt binnen de range zoals in de literatuur gevonden, en is circa twee maal de laagste literatuurwaarde. De fracties evenwichts sorptie variëren van 0,14 tot 0,79. De snelheidscoëfficiënten variëren van 0,005 tot 17,8. De hoogste waarden zijn gemeten bij een kolommethode. De fractie evenwichtssorptie en de snelheidscoëfficiënt gevonden voor de Veenendaalgrond vallen binnen de ranges zoals in de literatuur gevonden. De Freundlich exponenten variëren van 0,67 tot 0,96.

Tabel 17. Literatuurwaarden sorptie van fenantreen.

Materiaal	Methode	Gemeten	Sorptie-coëfficiënt K_{om} (L kg ⁻¹)	Fractie evenwichts-sorptie f_1 (-)	Snelheids-coëfficiënt k_d (d ⁻¹)	Freundlich exponent n (-)	Referentie
Aquifer 0.032% org.stof	batch	desorptie	9375	0,22-0,40	0,62-3,84	-	Piatt et al. [1996]
idem	kolom	desorptie	2250	0,41-0,52	9,60-17,8	-	Piatt et al. [1996]
3 gronden 2.3-36%	batch	desorptie	-	0.14-0.45	0,005-0,031	-	Williamson et al. [1998]
5 gronden 0.76-4.4%	batch	ad- en desorptie	6762-7563	-	-	0,67-0,96	Huang et al. [1998]
1 grond en 3 sedimenten 1.7-4.0%	batch	adsorptie	42948-51469	-	-	0,73-0,89	Weber en Huang [1996]
aquifer 2.53%	batch	adsorptie	6711	-	-	0,74	Xia & Ball [1999]
3 sedimenten	batch	desorptie	-	0,20-0,79	0,019-0,046*	-	Cornelissen [1999]

* gemiddelde van 15 PAK

Een zeer brede range aan waarden is gevonden voor alle parameters, zowel K_{om} , f_1 , k_d als n . Dit geeft aan dat het bepalen van deze parameters voor stoffen als naftaleen en fenantreen niet eenvoudig is. Zowel het gebruikte materiaal als de methode waarmee de sorptieparameters worden bepaald (zie [Piatt et al., 1996]) zijn van invloed.

MODELLERING AFBRAAK EN VERSPREIDING

7.1 Inleiding

Doel van dit onderdeel is een indicatie te verkrijgen van de mate van afbraak versus de verspreiding van PAK in grondwater. De in hoofdstuk 5 en 6 verkregen resultaten voor de snelheid van biodegradatie en adsorptie/desorptie zijn in een verspreidingsmodel ingevoerd. Ter vergelijking is conservatief transport gemodelleerd.

In dit onderdeel wordt allereerst een verspreidingsmodel voor de site opgesteld gebaseerd op het verspreidingsmodel PESTLA.

PESTLA is ontwikkeld door het SC-DLO en RIVM en bevat detail informatie ten aanzien van niet lineair convectief transport en degradatie. Het is een consensusmodel in Nederland in het toelatingsbeleid van pesticiden.

In het model PESTLA zijn verder processen beschreven waarvoor geen parameters behoeven te worden bepaald, maar die wel belangrijk zijn bij de verspreiding en afbraak van PAK. Het betreft hier met name diffusie-afhankelijke evenwichtinstellingen. Hiervoor zijn parameters beschikbaar. Verder zijn in het model omgevingsparameters als organische stof en geohydrologie ingevoerd.

7.2 Het verspreidingsmodel

Transport van PAK via het grondwater is te beschrijven met de convectie-dispersievergelijking voor eendimensionale stroming. Het verspreidingsmodel is in figuur 6 schematisch weergegeven.

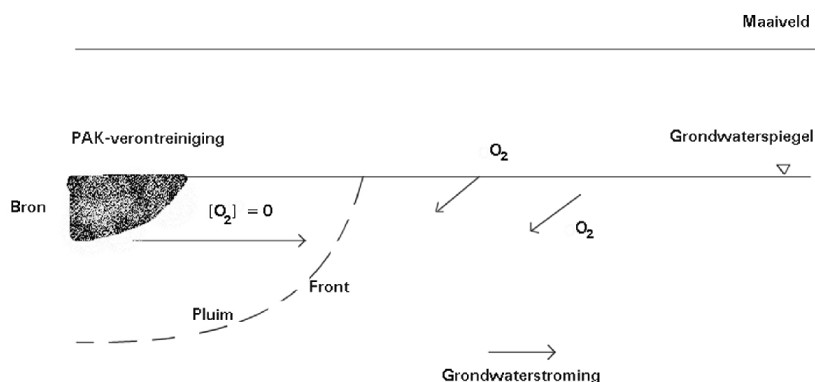


Fig. 6. Schematische weergave van het verspreidingsmodel.

Onderstaande vergelijkingen geven het transportmodel.

$$\theta \frac{\partial c}{\partial t} + \rho \frac{\partial X}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \theta v \frac{\partial c}{\partial x} - \theta \mu c \quad (3)$$

Hierin is:

θ	=	volumetrisch vochtgehalte van de grond ($L^3 L^{-3}$);
c	=	de concentratie in de vloeibare fase ($M L^{-3}$);
t	=	de tijd (T);
X	=	de hoeveelheid PAK geadsorbeerd aan de vaste fase ($M M^{-1}$);
ρ	=	de bulkdichtheid ($M L^{-3}$);
v	=	de interstitiële stroomsnelheid ($L T^{-1}$);
D	=	de dispersie/diffusie-coëfficiënt ($L^2 T^{-1}$);
x	=	de afstand (L);
μ	=	omzettingssnelheidscoëfficiënt (T^{-1}).

Omzetting van PAK vindt plaats in de waterfase volgens de eerste-orde kinetiek. In het model wordt de geadsorbeerde massa X beschreven met:

$$X = X_1 + X_2 \quad (4)$$

In deze benadering is de totale sorptie verdeeld in een evenwichts Freundlich adsorptie (X_1), die zich instantaan instelt, en een tijdsafhankelijke Freundlich adsorptie (X_2) voor sorptie van PAK aan de vaste fase. Hierbij geldt:

$$X_1 = K_{f1} c_r \left(\frac{c}{c_r} \right)^n \quad (5)$$

en

$$\frac{\partial X_2}{\partial t} = k_d \left(K_{f2} c_r \left(\frac{c}{c_r} \right)^n - X_2 \right) \quad (6)$$

Met:

c_r	=	referentieconcentratie ($M L^{-3}$) die ligt in de concentratierange waarbij de sorptie-isotherm experimenteel bepaald is;
K_{fx}	=	sorptiecoëfficiënt voor fractie f_x ($L^3 M^{-1}$);
n	=	Freundlichtexponent (-);
k_d	=	snelheidscoëfficiënt voor ad- en desorptie van de PAK aan de tijdsafhankelijke sorptieplaatsen (T^{-1}).

Niet-lineaire sorptie-isothermen kunnen worden beschreven met de Freundlich vergelijking. Bij een toenemende (convexe) kromming van de isotherm is een kleinere n nodig om de kromming van de isotherm te beschrijven.

Bij hoge concentraties is een groot deel direct beschikbaar en is aannemelijk dat er maximaal transport plaatsvindt als gevolg van de veronderstelde instantane evenwichtssorptie. Bij lage concentraties is een relatief groter deel van de totale hoeveelheid PAK geadsorbeerd aan de adsorptieplekken dan bij hoge concentraties. Dit heeft tot gevolg dat de spreiding rond het zich verplaatsende concentratiefront aan de rand van de verontreiniging klein is. PAK die naar een schone zone wordt verplaatst met het grondwater adsorbeert momentaan. Als gevolg van de initi-

een lage gehalten op een "schoon" deel, desorbeert het slecht vanaf die plek en is ook de verplaatsing van het PAK-front klein.

De sorptiecoëfficiënten K_{f1} en K_{f2} zijn te berekenen uit de fracties evenwichtssorptieplaatsen f_1 en tijdsafhankelijke sorptieplaatsen f_2 en de gemeten totale sorptiecoëfficiënt K_{tot} door middel van:

$$K_{f1} = f_1 K_{tot} \quad K_{f2} = f_2 K_{tot} \quad (7)$$

Ad- en desorptie van PAK vindt plaats aan de organische stof in de bodem. In bovenstaande vergelijkingen geldt voor de sorptiecoëfficiënt K_{tot}

$$K_{tot} = f_{om} K_{om} \quad (8)$$

In vergelijking (8) is:

f_{om} = de massafractie organische stof in de grond (-);
 K_{om} = de sorptiecoëfficiënt voor PAK aan organische stof ($L^3 M^{-1}$).

Met het bovenstaande model wordt de beschikbaarheid van PAK voor omzetting beschreven. Als alle parameters zijn vastgesteld en er zijn geen limiterende factoren voor omzetting, dan kan hiermee het verspreidingsrisico worden bepaald, na vaststelling van de rand- en beginvoorwaarden.

Als er limiterende factoren zijn voor de omzetting van PAK, met name de beschikbaarheid van zuurstof, dan moet het model worden uitgebreid. De benodigde uitbreidingen zijn dan: 1) relatie voor omzetting in vergelijking 3 aangepast tot een relatie waarbij de snelheid wordt gecorrigeerd voor de concentratie zuurstof, en 2) de aanwezigheid en/of aanvoer van zuurstof modelleren, en mogelijk 3) modelleren van de afname van zuurstof door verbruik ervan bij de omzetting van de PAK.

7.3 Indicatieve verspreidingsberekeningen

Met het 1-dimensionale model zoals beschreven in 7.2 is een aantal indicatieve berekeningen uitgevoerd. Als spin-off van de methodeontwikkeling zijn een aantal waarden van de sorptieparameters voor de Veenendaalgrond bepaald. Deze waarden zijn gebaseerd op slechts een monster, en kunnen daarom niet als representatief worden beschouwd. De berekeningen zijn daarom van een indicatief karakter. De stroomsnelheid van het grondwater is op $36,5 \text{ m j}^{-1}$ gesteld. De stroomsnelheid van het grondwater op de locatie in Veenendaal is in de bovenste 2 watervoerende pakketten lager, en in het derde watervoerende pakket in de orde van grootte van de aangenomen stroomsnelheid (zie hoofdstuk 2).

Eerst zijn berekeningen uitgevoerd naar verspreiding van naftaleen en fenantreen zonder natuurlijke afbraak van de stoffen. Daarna is een voorbeeld doorgerekend met natuurlijke afbraak van naftaleen, door gebruik te maken van de resultaten van de literatuurstudie naar de snelheid van natuurlijke afbraak van PAK (paragraaf 5.4).

7.4 Verspreiding zonder natuurlijke afbraak

Eerst zijn berekeningen gedaan met de gemeten parameterwaarden voor de Veenendaalgrond. Er zijn geen Freundlich exponenten n vastgesteld bij de methodeontwikkeling. Daarom is gerekend met twee uitersten; sterk niet-lineaire sorptie met $n = 0,3$, en zwak niet-lineaire sorptie met $n = 0,9$ (bijna lineair). De waarden van sorptieparameters bepaald met de kolomexperimenten zijn gebruikt. De gebruikte parameters en resultaten van de berekeningen staan weergegeven in ta-

bel 18. Berekening 1 is uitgevoerd met $n = 0,3$, berekening 2 met $n = 0,9$. De verplaatsing van het naftaleen- en fenantreenfront na 1, 5 en 10 jaar is berekend.

De berekeningen 2a tot en met 2c zijn uitgevoerd met de uitersten van waarden uit de literatuur (vetgedrukt in tabel 18, zie paragraaf 6.6) waarbij een toename van de verspreiding wordt verwacht ten opzichte van berekening 2. Voor naftaleen is geen nieuwe berekening gedaan met een andere Freundlich exponent, omdat de enige in de literatuur gevonden waarde lager is dan de als worst case veronderstelde waarde van 0,9. Bij een kleinere Freundlich exponent is de verspreiding minder groot. Er is geen nieuwe berekening gedaan voor fenantreen met een andere verdeling van de fracties evenwichts en niet-evenwichtsplaatsen, want de in de literatuur gevonden maximale waarde van 0,52 voor f_1 is slechts 0,01 hoger dan de waarde gemeten voor de Veenendaalgrond; het resultaat van de berekening zou nauwelijks verschillen van de oorspronkelijke berekening.

Voor $n = 0,3$ (berekening 1) is de verplaatsing van het front van de twee PAK te verwaarlozen. Voor $n = 0,9$ (berekening 2) verplaatst het front van naftaleen, één van de meest mobiele PAK, zich minder dan 10 m in 10 jaar en het fenantreenfront 2,5 m. Deze berekeningen zijn gebaseerd op één organische stofbepaling. Op het gasfabrieksterrein varieert dat gehalte mogelijk sterk. In het model is geen opgelost organische stof meegenomen. Het is mogelijk dat dit bij de verspreiding van PAK een rol speelt.

Uit de berekeningen 2a tot en met 2c blijkt dat vooral de laagste waarde uit de literatuur van de sorptiecoëfficiënt K_{om} leidt tot een substantieel grotere verspreiding van naftaleen. Bij fenantreen is de toename in verspreiding minder groot, omdat de laagste K_{om} waarde uit de literatuur slechts een factor twee verschilt van de waarde die is gemeten voor de Veenendaalgrond. De extreme waarden voor de andere parameters hebben een klein effect op de verspreiding van naftaleen en fenantreen.

Tabel 18. Verplaatsing van het front (in m) van PAK via het grondwater (positie van het front is midden van front; concentratie PAK is 500 mg L⁻¹) met $f_{om} = 0,0061$ voor de Veenendaalgrond en stroomsnelheid van het grondwater is 36,5 m j⁻¹.

PAK	Sorptie- coëf. K_{om}	Fractie f1	Freundlich Exponent n	Snelheids coëfficiënt k_d	Verplaatsing front in m na		
	L kg ⁻¹		-	d ⁻¹	1 j	5 j	10 j
naftaleen							
1	1395	0,25	0,3	1,97	< 0,1	< 0,1	< 0,1
2	1395	0,25	0,9	1,97	1,0	4,7	9,2
2a	174	0,25	0,9	1,97	7,4	36,6	72,9
2b	1395	0.67	0,9	1,97	1,1	4,9	9,6
2c	1395	0,25	0,9	13,0	1,0	4,7	9,2
fenantreen							
1	4721	0,51	0,3	1,63	< 0,1	< 0,1	<0,1
2	4721	0,51	0,9	1,63	0,3	1,3	2,5
2a	1647	0,51	0,9	1,63	0,4	2,8	5,6
2b	4721	0,51	0,96	1,63	0,4	1,6	3,2
2c	4721	0,51	0,9	17,8	0,3	1,3	2,5

7.5 Verspreiding met natuurlijke afbraak

Als voorbeeld voor het effect van natuurlijke afbraak op de verspreiding van PAK is berekening 2 voor naftaleen uitgevoerd. De gebruikt eerste orde afbraaksnelheidscoëfficiënt van 0,004 d⁻¹ is afkomstig uit de literatuurstudie beschreven in paragraaf 5.4. Het is de laagste waarde gevonden uit veldwaarnemingen. Het resultaat van de berekening is te zien in figuur 7.

Bij de laagste omzettingssnelheid is na 10 jaar circa een kwart van het oorspronkelijke naftaleen afgebroken. De verspreiding van naftaleen wordt niet beïnvloed door afbraak van het naftaleen. In de berekening is de desorptiesnelheid van naftaleen geen beperking voor verspreiding en ook niet voor afbraak van naftaleen. Natuurlijke afbraak heeft tot gevolg dat de concentratie van de zich verspreidende PAK-verontreiniging in de tijd afneemt.

Uit de indicatieve berekeningen blijkt dat het cruciaal is om de sorptiecoëfficiënt K_{om} en de fractie organische stof f_{om} van een grond te bepalen om een schatting te kunnen maken van de mogelijke verspreiding van PAK.

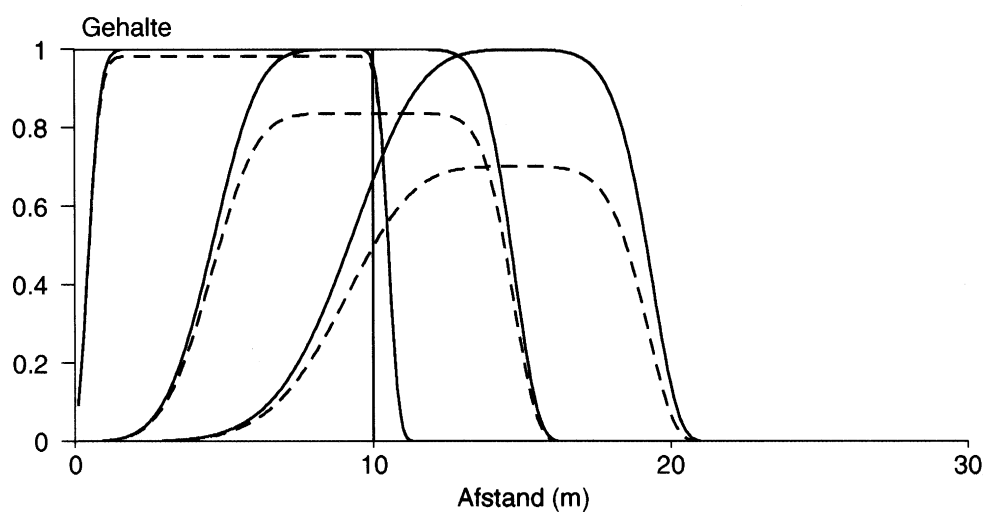


Fig. 7. Horizontale verspreiding van naftaleen in grondwaterzone na 1, 5 en 10 jaar bij een stroomsnelheid van $36,5 \text{ m/j}$, zonder natuurlijke afbraak (doorgetrokken lijnen) en met een eerste orde afbraaksnelheidscoëfficiënt van $0,004 \text{ d}^{-1}$ (streepjes) [Thierrin et al., 1993]. Op $t = 0$ is in de eerste 10 m per L grond 1 g naftaleen aanwezig.

ALGEMENE DISCUSSIE EN CONCLUSIE

8.1 Evaluatie methoden

Fase 1 van dit project behelst de ontwikkeling van methoden om natuurlijke afbraak van PAK op de proeflocatie van de voormalige gasfabriek te Veenendaal aan te tonen en zo mogelijk te kwantificeren, alsmede methoden om de sorptieparameters te bepalen van belang voor de (modellering van) verspreiding via het grondwater.

Vooraf zijn als algemene criteria voor de methoden gesteld:

- eenvoudig toe te passen;
- bekende methoden;
- goedkope methoden.

Daarnaast zijn per methode vooraf criteria gesteld om de resultaten voor de proeflocatie te toetsen en zo een uitspraak over de bruikbaarheid en geschiktheid van de methode (en de proeflocatie) te kunnen doen. Bij de beoordeling van de methoden zijn ook de verwachte specificiteit voor PAK en de kwantificeerbaarheid betrokken.

De methoden zijn op basis van bovengenoemde criteria beoordeeld. In de volgende paragrafen worden de methoden geëvalueerd (§8.2 t/m 8.4). In tabel 19 zijn de bevindingen van de geteste methoden samengevat en is een beoordeling van de geschiktheid gegeven. Tevens zijn mogelijkheden tot verbetering van de geteste methoden aangegeven.

8.2 Aantonen natuurlijke afbraak van PAK

Aantonen PAK-afbrekende organismen:

- De aanwezigheid van deze organismen kan worden aangetoond door verdunningen van grondwatermonsters of suspensies van grondmonsters op agar-platen te laten incuberen, waarbij naftaleen als substraat wordt aangeboden via de gasfase. Het totaal aantal aërobe organismen wordt op dezelfde manier bepaald, maar zonder toevoeging van naftaleen substraat. De methode is een aangepaste vorm van bestaande methoden;
- In het grondwater is slechts een beperkt aantal micro-organismen aanwezig, er zijn geen meetbare hoeveelheden naftaleen-afbrekende organismen gevonden;
- In de grondmonsters zit een aanzienlijke hoeveelheid aërobe micro-organismen ($>1 \cdot 10^6$ KVE/g), naftaleen-afbrekende organismen ($>5 \cdot 10^4$ KVE/g) zijn alleen gemeten in de monsters met hoge PAK concentratie (>42 mg/kg d.s.);
- De methode is geschikt voor het aantonen van naftaleen-afbrekende organisme in bodemonsters met een voldoende hoog PAK gehalte. Wellicht zou bij een minder sterke verdunning een beter resultaat verkregen worden (huidige verdunningsgraad is 10^{-4} voor water en 10^{-6} voor de bodemonsters).

Aantonen aërobe aromaten-omzettende activiteit:

- De aanwezigheid van aromaten-omzettende activiteit wordt beoordeeld door het bepalen van de omzettingssnelheid van catechol. Het gevormde product (2-hydroxymuconzuur semi-aldehyde) heeft een kenmerkende gele kleur;
- De kleurmeting gaf geen duidelijke resultaten. In de grondwatermonsters werd spectrofotometrisch wel omzetting waargenomen, maar de specifieke kleur is niet waargenomen. De methode is uitgebreid met incubatie met naftaleen (72 uur), vervolgens was de geelkleuring wel duidelijk aanwezig in de grondmonsters, en werd ook in alle grondwatermonsters de afbraak van catechol aangetoond. Metingen van zuurstof opname tijdens de incubatie bevestigen de resultaten;
- Voor een goed meetresultaat met de aangepaste methode is het van belang dat de concentratie PAK hoog is (hier gerapporteerde waarden: >100 µg/L of >50 mg/kg d.s.);
- Na aanpassing van de methode bleek het mogelijk aan te tonen dat catechol-afbrekende organismen aanwezig zijn.

Aantonen tussenproducten van biologische afbraak:

- Grond en grondwater worden volgens NEN5731 geëxtraheerd, eventueel aanwezige PAK-intermediären worden bepaald door analyse met een HPLC en diode-array detectie;
- In geen van de grondmonsters is duidelijk één van de geselecteerde tussenproducten aangetoond. In sommige gevallen was het signaal niet sterk genoeg en in andere gevallen werden vergelijkbare componenten gevonden maar met verkeerde retentietijd en UV-spectrum;
- Er zijn geen meetbare concentraties tussenproducten van PAK-afbraak in de monsters aanwezig, maar daarmee valt niet uit te sluiten dat PAK-afbraak heeft plaatsgevonden.

Meting stabiele koolstof verhouding:

- De verhouding van ^{13}C isotopen ten opzichte van ^{12}C isotopen verandert door allerlei biologische en fysische processen, daarnaast is deze verhouding verschillend voor allerlei organische verbindingen. De meting en vergelijking van deze verhouding kan informatie verschaffen over het al dan niet optreden van afbraak van PAK;
- De gemeten $\delta^{13}\text{C}$ is afwijkend van die van schoon water in de grondwatermonsters met hoge biologische activiteit. De verandering kan echter niet verklaard worden met fractionering door aërobe afbraak maar wel met methanogene biologische processen. Mogelijk is ook tijdens of na monsternamenverontreiniging met andere C-bronnen opgetreden;
- De anaërobe afbraak van (organische) verontreinigingen is door de hoge concentraties van met name minerale olie echter niet direct aan PAK-afbraak te relateren;
- In een recent rapport [Nipshagen, 2001] wordt een methode beschreven waarbij de isotopensamenstelling van één specifieke component kan worden bepaald. De CSIA (Component Specifieke Isotopen Analyse) gebruikt een scheiding m.b.v. een gaschromatograaf alvorens de isotopensamenstelling per component te bepalen. Nadeel van deze methode is de hoge detectielimiet. Voorts wordt in dit rapport aangegeven dat de methode niet geschikt is voor meting van verontreinigingen dichtbij de grondwaterspiegel omdat verdamping een groot effect heeft op de fractionering van koolstofisotopen.

Uit het bovenstaande kan worden geconcludeerd dat er met de geteste methoden duidelijke bewijzen voor aërobe en anaërobe afbraakprocessen zijn gevonden, maar dat deze met name als gevolg van de lage concentraties PAK en de hoge concentraties minerale olie niet eenduidig te relateren zijn aan de natuurlijke afbraak van PAK.

Tabel 19. Samenvatting beoordeling geteste methoden.

Aantonen natuurlijke afbraak PAK						
Methode	Specifiek	kwantitatief	<i>Grond</i>		<i>Grondwater</i>	
			Geschikt	aanpassing mogelijk	Geschikt	aanpassing mogelijk
PAK-afbrekers	Ja	+/-	Ja**	Suspensie minder sterk verdunnen	Ja**	Monster minder sterk verdunnen
Aërobe Aromaten-omzetting	Nee	+/-	Ja*	3 dagen incubatie met naftaleen en meting van O ₂ -opname	Ja*	3 dagen incubatie met naftaleen
Tussenproducten	Ja	-	Nee	Lagere detectiegrens GC/MS	Nee	Lagere detectiegrens GC/MS
Koolstofisotopen	Nee	+/-	Nee	Gebruik de meer specifieke CSIA methode	Ja**	Voorschriften voor monsternamen CO ₂ strikter maken
Bepalen limiterende factoren en afbraaksnelheid						
Batch	Nee	+/-	Ja	Nvt	Nvt	Nvt
Slurry	Ja	+/-	Ja	Nvt	Nvt	Nvt
Kolom	Nee	+/-	Ja*	Verbeteren vaststellen beginconcentratie	Nvt	Nvt
Bepalen sorptieparameters						
Schudden	Nvt	-	Nee	Grotere hoeveelheid monster via grotere schudvolumes	Nvt	Nvt
Kolom	Nvt	+	Ja	Verkleinen dood volume door andere pomp, meer monster gebruiken	Nvt	Nvt
Extractie	Nvt	+/-	Ja**	Meer monster	Nvt	Nvt

* niet of minder geschikt als er naast PAK ook andere verontreinigingen aanwezig zijn

** alleen geschikt bij hoge PAK-concentraties

nvt niet van toepassing

+/- indirect of in beperkte mate kwantitatief

8.3 Afbraaksnelheid

Als limiterende factor voor de natuurlijke afbraak van PAK is in het lab, onder aërobe condities, nutriëntentoevoer geïdentificeerd. In het verontreinigde grondwater van de site is echter vrijwel geen zuurstof gemeten, zodat de limitatie door nutriëntentoevoer bij de natuurlijke afbraak (onder anaërobe condities) hoogstwaarschijnlijk niet optreedt. Met de batchexperimenten is een indicatieve afbraaksnelheid voor PAK vastgesteld van circa 0,07 tot 0,4 mg/kg.dag.

De maximale afbraaksnelheid van PAK in een slurrytest bedraagt circa 0,1-0,2 mg/kg.dag en voor minerale olie circa 150-250 mg/kg.dag. De met kolomproeven (doorstroming met zuurstofhoudend water) gesimuleerde (maximale) in-situ afbraaksnelheid ligt, op basis van CO₂-metingen, in de orde van grootte van circa 8 mg/kg.dag, waarbij geen onderscheid te maken is tussen PAK en minerale olie. Een verklaring voor het verschil in afbraaksnelheid tussen de twee methoden ligt in het feit dat de maximale afbraaksnelheid bepaald is in een grondmonster met zeer lage PAK-concentratie en relatief hoge minerale olie concentratie. Aangezien de beginconcentratie voor PAK bij de kolomproeven niet gemeten kon worden (gestoken grondmonster), is uitgegaan van de analyseresultaten van het grondmonster dat is gebruikt voor de overige analyses.

De eindconcentratie van met name minerale olie kan echter niet verklaard worden uit biodegradatie alleen (bijvoorbeeld: kolom P beginconcentratie 1900 mg/kg d.s., eindconcentratie 150 mg/kg d.s.) Hoewel de steekmonsters in hetzelfde boorgat zijn gestoken is het niet uitgesloten dat deze monsters van een hoger of lager niveau komen dan de andere monsters uit dit boorgat. Dit zou kunnen betekenen dat de beginconcentratie waarschijnlijk (aanzienlijk) lager is geweest.

Uit de literatuur zijn 1^e orde afbraakconstanten voor natuurlijk afbraak van naftaleen (0,0005 – 0,88 d⁻¹) en fenantreen (0,0016 – 0,043 d⁻¹) gevonden, onder zowel aërobe als anaërobe condities. De experimenteel bepaalde waarden voor de afbraakconstante van PAK in de Veenendaalgrond (0,02 d⁻¹) valt binnen de range van de literatuurwaarden.

8.4 Sorptieparameters

De drie methoden die zijn getest voor het bepalen van de sorptieparameters voor twee lichte PAK, naftaleen en fenantreen, leveren de volgende resultaten:

- schudexperimenten zijn in de huidige opzet niet geschikt voor het bepalen van de sorptieisotherm voor PAK, met name door het lage organische stofgehalte (0,61% van d.s.) van de onderzochte grond en de lage hoeveelheid grond die kon worden gebruikt. Via aanpassing van de voorhanden zijnde apparatuur en dimensies kan de hoeveelheid gebruikte grond vergroot worden waardoor de methode mogelijk wel geschikt is voor de bepaling van het sorptiegedrag van PAK;
- kolomexperimenten kunnen worden gebruikt om sorptieparameters te bepalen, zoals de sorptiecoëfficiënt K_{tot} , de fractie evenwichtsadsorberende plaatsen f_1 en de snelheidsconstante k voor de snelheid waarmee sorptie aan de tijdsafhankelijke plaatsen f_2 plaatsvindt. De spreiding in de resultaten zou kunnen worden verbeterd door meer monster te gebruiken of door het dood volume van de pomp aan te passen;
- extractie-experimenten zijn minder geschikt voor de lage gehalten aan PAK zoals in de onderzochte grond aanwezig zijn, daarnaast zijn ze ook gevoelig voor de heterogeniteit van de monsters vanwege de geringe massa die wordt gebruikt.

De voor Veenendaalgrond gemeten sorptieparameters zijn voor naftaleen: $k=1,97$ [d⁻¹], $f_1=0,25-0,95$, $K_{om}=1395$ [L/kg], en voor fenantreen: $k=1,63$ [d⁻¹], $f_1=0,34-0,97$, $K_{om}=4721$ [L/kg]. De literatuurwaarden voor de sorptieparameters van PAK zijn: $k=0-6,24$ [d⁻¹], $f_1=0,07-0,96$, $K_{om}=174-8235$ [L/kg]. De gemeten waarden vallen binnen de spreiding van de literatuurwaarden.

8.5 De proeflocatie

In de grondmonsters (onder grondwaterniveau) van de site zijn lagere concentraties PAK gemeten (maximaal 52 mg/kg d.s.) dan op basis van de analyseresultaten van de voorstudie verwacht mochten worden (circa 200 à 300 mg/kg d.s.). Daarnaast zijn aanzienlijke gehalten aan minerale olie gemeten.

Uit de aanvullende, beperkte, karakterisatie blijkt dat het grondwater zowel op de verontreinigingslocatie als in de omgeving daarvan anaëroob is. In de verontreinigde zone treden blijkens de analyseresultaten biologische sulfaatreductie, versterkte ijzerreductie en methaanvorming op. Verontreinigingen worden dus via verschillende anaërobe processen biologisch afgebroken. Op basis van de resultaten van dit onderzoek is echter niet aan te geven welke verontreinigingen in dit geval anaëroob afgebroken worden (lagere PAK, BTEX of minerale olie). De positie van de verontreiniging met minerale olie komt overeen met de hoogste methaanproductie en de laagste zuurstofconcentratie van de locatie. Mogelijk is de consumptie van minerale olie de belangrijkste component in het anaërobe afbraakproces.

Er was uitgegaan van een anaërobe kern (waar de zuurstof als gevolg van biologische afbraak is verbruikt) en een aërobe pluim, waar met name aan de randen zuurstof aanwezig is. Deze aanname strookt niet met de meetgegevens.

8.6 Natuurlijke afbraak en risicobeoordeling

Natuurlijke afbraak heeft tot gevolg dat een deel van de verontreiniging wordt afgebroken, maar heeft geen invloed op de verspreidingssnelheid. Door de afbraak wordt een veilige risicowaarde eerder bereikt, zodat per saldo een geringere verspreiding van een verontreinigingscontour (I of S) zal optreden.

Belangrijke parameters in dit verband zijn:

- eerste orde afbraaksnelheid (afname van deze parameter betekent minder afbraak en een grotere verspreiding);
- sorptiecoëfficiënt (verhoging van deze waarde resulteert in minder verspreiding);
- organische stofgehalte van de grond (een hoger gehalte organisch materiaal leidt tot minder verspreiding).

Uit indicatieve verspreidingsberekeningen blijkt dat bij afwezigheid van biologische afbraak de verplaatsing voor naftaleen in 10 jaar varieert tussen 9,6 en 73 m. Met eerste orde afbraak (laagste literatuurwaarde) is in 10 jaar circa een kwart van de naftaleen verwijderd.

Voor fenantreen is de verplaatsing in 10 jaar maximaal 5,6 m.

Het gebruikte model is in onderhavig projectdeel (fase 1) echter nog niet gevalideerd voor PAK.

In die situaties waarin thans op basis van verspreiding van de lagere PAK sprake is van urgentie, is het denkbaar dat, mits de omstandigheden geschikt zijn, natuurlijke afbraak leidt tot een lagere urgentie. De gegevens van dit onderzoek tonen aan dat er een aantal factoren van groot belang is voor de biologische afbraak van PAK.

Gunstige omstandigheden zijn:

- aëroob;
- voldoende aanvoer van zuurstof;
- voldoende aanwezigheid van nutriënten.

Minder gunstige factoren zijn:

- lage concentratie PAK;
- de aanwezigheid van andere organische verontreinigingen;
- de heterogeniteit van de bodem of de verontreiniging.

Recente studies tonen aan dat ook met andere methoden de verspreidingsrisico's minimaal zijn. Een studie naar de afbraakcapaciteit van nematoden voor PAK toont aan dat deze stof niet biobeschikbaar is in de bovengrond (NOBIS 96-3-03). Nematoden kunnen niet worden ingezet in een

anaëroob milieu. Momenteel wordt een handleiding ontwikkeld voor de besluitvorming over de toepassing van in-situ biologische afbraak als saneringsvariant (NOBIS 98-1-21).

8.7 Aanbevelingen

Omdat de onderzoekslocatie achteraf niet geschikt bleek (anaëroob in plaats van aëroob, en meerdere verontreinigende stoffen), is het raadzaam bij dergelijk onderzoek voortaan vooraf ook een beperkte karakterisatie van de (redox)omstandigheden in de omgeving van de site te doen en meer aandacht te besteden aan verontreinigingen welke de onderzoeksresultaten mogelijk negatief kunnen beïnvloeden. Als geschikte locaties valt te denken aan creosoteerbedrijven of eventueel asfalteerbedrijven.

Op basis van de bevindingen van fase 1 ligt het vooralsnog niet in de rede fase 2 en 3 van het project uit te voeren.

Voor de beperking van de (verdere) verspreiding en de afname van de vuilvracht is het stimuleren van de natuurlijke afbraak middels zuurstofinjectie en/of nutriënten een interessante optie, aangezien in onderhavige studie sterke aanwijzingen zijn gevonden voor de aanwezigheid van aërobe PAK-afbrekers.

AFKORTINGEN

A_{381}	absorptie van licht met een golflengte van 381 nm
fractionering	verschuiving van de $\delta^{13}\text{C}$ tussen uitgangsstof en product bij biologische transformatieprocessen
f_1	fractie evenwichtssorptieplaatsen
f_2	fractie tijdsafhankelijke sorptieplaatsen
f_{om}	fractie organisch stof
$\delta^{13}\text{C}$	het koolstof13 gehalte (in ‰) van een monster ten opzichte van dat in een standaard materiaal
k_d	snelheidscoëfficiënt voor ad- en desorptie aan tijdsafhankelijke sorptieplaatsen
K_f	Freundlich coëfficiënt
K_{om}	sorptiecoëfficiënt aan organisch materiaal
KVE	aantal kolonievormende eenheden
n	Freundlich exponent

LITERATUUR

Bayard, R.M., L. Barna, B. Mahjoub, R. Gourdon, (1998) Investigation of naphthalene sorption in soils and soil fractions using batch and column assays. *Environm. Toxicol. Chem.* 17: 2383-2390.

Bouchez M., D. Blanchet, J.P. Vandecasteele (1995) Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by pure strains and by defined strain associations: inhibition phenomena and cometabolism. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43: 156-164

Conrad M.E., P.F. Daley, Fischer M.L, B.B. Buchanan, T. Leighton, M. Kashgarian (1997) Combined ^{14}C and $\delta^{13}\text{C}$ monitoring of *in situ* biodegradation of petroleum hydrocarbons. *Environm. Sci. Technol.* 31(5): 1463-1469.

Cornelissen, G., (1999) Mechanism and consequences of slow desorption of organic compounds from sediments. Proefschrift UvA, Amsterdam.

Doddema, H.J., M.P. Cuypers, G.D. Derksen, J.T.C. Grotenhuis, M.P. Harkes, J. Harmsen, W.H. Rulkens, (1997) A.J. Zweers. Karakterisering van baggerspecie voor biologische reiniging. TNO-rapport TNO-MEP-R97/399 (in afwerking).

Durant N.D., C.A.A. Jonkers, L.P. Wilson, and E.J. Bouwer (1995) Enhanced biodegradation of naphthalene in MGP aquifer microcosms In: R.E. Hinchee, J.T. Wilson, and D.C. Downey (eds.) *Intrinsic bioremediation*, p. 189-196, Battelle Press, Columbus, OH, USA.

Durant N.D., L.P. Wilson, E.J. Bouwer, (1995) microcosm studies of subsurface PAH-degrading bacteria from a former manufactured gas plant. *J. Contam. Hydrol.*, 17(3): 213-237.

Dijkstra F., (1996) Modelling van het transport van PAK in grondkolommen. DLO-Staring Centrum Interne mededeling 460.

Ginn, J.S., R.C. Sims, and P. Murarka (1995) In situ bioremediation (natural attenuation) at a gas plant waste site In: R.E. Hinchee, J.T. Wilson, and D.C. Downey (eds.) *Intrinsic bioremediation*, p. 153-162. Battelle Press, Columbus, OH, USA.

HASKONING, (1997) Selectie sites voor het vaststellen van intrinsieke degradatie van PAK. Eindrapport van het vooronderzoek voor NOBIS projectnr 96-3-02, opdracht nummer N032.

Heitkamp M.A., J.P. Freedman, C.E. Cerniglia, (1987) Effects of chemical structure and exposure on the microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in freshwater and estuarine ecosystems. *Environmental Toxicology & Chemistry* 6: 535-546

Huang, W.L., H. Yu, W.J. Weber, (1998) Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments - 1. A comparative analysis of experimental protocols. *J. Contam. Hydrol.*, 31: 129-148.

Kastner, M., M. Breuerjammali, B. Mahro, (1994) Enumeration and characterization of the soil microflora from hydrocarbon-contaminated soil sites able to mineralize polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 41: 267-273

Landmeyer J.E., F.H. Chapelle, M.D. Petkewich, P.M. Bradley (1998) Assessment of natural attenuation of aromatic hydrocarbons in groundwater near a former manufactured-gas plant, South Carolina, USA. *Environmental Geology* 34(4): 279-292.

MacRae J.D., K.J. Hall, (1998) Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in marine sediment under denitrifying conditions. *Water Science & Technology* 38(11): 177-185.

Meyer, H (1997). Persoonlijke communicatie bij het Centrum voor Isotopenonderzoek, Rijksuniversiteit Groningen

Nielsen P.H., P.L. Bjerg, P. Nielsen, P. Smith, T.H. Christensen, (1996) In situ and laboratory determined first-order degradation rate constants of specific organic compounds in an aerobic aquifer. *Environm. Sci. Technol.* 30(1): 31-37.

Nipshagen, A.A.M., S.W. Molenaar, C.D. Bakker, A.A.M. Langenhoff, E.C.L. Marnette, F. Volkering, E. ten Brummeler, (2001) Anaerobe afbraak van BTEX op locaties Slochteren en Schoonebeek 107/PIT-project 'Push-pull': Push-pull experimenten, modellering, radioactieve isotopenfractionering en batchexperimenten, Eindrapport, CUR/NOBIS, Gouda, rapportnummer 95-1-43/96039.

Osté L., (1994) Betrouwbaarheid van het transport van PAK in grondkolommen. DLO-Staring Centrum Interne mededeling 295.

Parker, J.C., and M.Th. van Genuchten, (1984) Determining transport parameters from laboratory and field tracer experiments. Virginia Agricultural Experiment Station, Bulletin 84-3.

Pas, L.J.T. van der, Bepaling van adsorptie van organische micro-verontreinigingen in bodemmateriaal en slib met de slurymethode en beschrijving van de adsorptie met de Freundlich vergelijking, SWVM0051 (interne publikatie in het kader van het kwaliteitssysteem, concept)

Piatt, J.J., D.A. Backhus, P.D. Capel, S.J. Eisenreich, (1996) Temperature-dependent sorption of naphthalene, phenanthrene and pyrene to low organic carbon aquifer sediments. *Environm. Sci. Technol.* 30: 751-760

Rifai, H.S., Borden, R.C., Wilson, J.T., Ward, C.H., (1995) Intrinsic bioattenuation for subsurface restoration. In: R.E. Hinchey, J.T. Wilson, and D.C. Downey (eds.) *Intrinsic bioremediation*, 1-29. Battelle Press, Columbus, OH, USA.

Rockne K.J. S.E. Strand, (1998) Biodegradation of bicyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons in anaerobic enrichments. *Environm. Sci. Technol.* 32(24): 3962-3967.

Shiari M.P. (1989) Seasonal biotransformation of naphthalene, phenanthrene, and benzo[a]pyrene in surficial estuarine sediments. *Applied and Environmental Microbiology* 55: 1391-1399

Stauffer T.B., C.P. Antworth, M.J. Moggs, W.G. MacIntyre, (1994) A natural gradient tracer experiment in a heterogeneous aquifer with measured in situ biodegradation rates: a case for natural attenuation. Symposium on natural attenuation of groundwater. EPA/600/R-94/162

Thierrin, J., G.B. Davis, C. Barber, B.M. Patterson, F. Pribac, T.R. Power, M. Lambert, (1993) Natural degradation rates of BTEX compounds and naphthalene in a sulphate reducing groundwater environment. *Hydrological Sciences Journal* 38: 309-322.

Velde, K.D. van de, M.C. Marley, J. Studer, D.M. Wagner, (1995) Stable carbon isotope analysis to verify bioremediation and bioattenuation. In: Hinchee RE, Douglas GS, Ong SK (eds.) Monitoring and verification of bioremediation. Battelle Press, Columbus OH, USA

Volkering, F., (1996) Bioavailability and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons, Proefschrift LUW, Wageningen, 171 pp.

Weast R.C., D.R. Lide, M.J. Astle, W.H. Beyer, (1989) Handbook of chemistry and physics, 70th edition. CRC Press Inc., Boca Raton, FL, USA.

Weber, W.J., W.L. Huang, (1996) A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions. Environm. Sci. Technol. 30: 881-888.

Weitz A.M., D. Boels, H.J.J. Wieggers, J.J. Evers-Vermeer, (1994) Toepassingsmogelijkheden van TRISOPLAST voor de afdichting van afval- en reststoffenbergingen. DLO-Staring Centrum Rapport nummer 300.

Williamson, D.G., R.C. Loehr, Y. Kimura, (1998) Release of chemicals from contaminated soils. J. Soil Contam. 7: 543-558.

Xia, G. and W.P. Ball, (1999) Adsorption-partitioning uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sorbent. Environm. Sci. Technol. 2: 262-269.

Overige literatuur

Aggarwal P.K., M.E. Fuller, M.M. Gurgas, J.F. Manning, M.A. Dillon (1997) Use of stable oxygen and carbon isotope analyses for monitoring the pathways and rates of intrinsic and enhanced in situ biodegradation. Environm. Sci. Technol. 31(2): 590-596.

Boesten, J.J.T.I., A.M.A. van der Linden, (1991) Modeling the influence of sorption and transformation on pesticide leaching and persistence, J. Environ. Qual., 20: 425-435.

Breukink C.M., P. Doelman, A.M.T. Bongers, H. Keidel, C. van der Guchte, P.W.M. van Mellekom, Th. Edelman, J.A.N.M. Heersche. Risico-inschatting van PAK-gronden met behulp van nematoden. NOBIS project 96-3-03

Genuchten, M. Th. van, P.J. Wierenga, (1974) Simulation of one-dimensional solute transfer in porous media, New Mexico State University's Agricultural Experimental Station Bulletin 628, Las Cruces, New Mexico, 40 pp.

Jackson A.W., J.H. Pardue, R. Araujo, (1996) Monitoring crude oil mineralization in salt marshes: Use of stable carbon isotope ratios. Environm. Sci. Technol. 30: 1139-1144.

Landmeyer J.E., D.A. Vroblesky, F.H. Chapelle, (1996) Stable carbon isotope evidence of biodegradation zonation in a shallow jet-fuel contaminated aquifer. Environm. Sci. Technol. 30: 1120-1128

Sinke A.J.C., T.J. Heimovaara, H. Tonnaer. Beslissingsondersteunend model natuurlijke afbraak, fase 2. NOBIS project 98-1-21

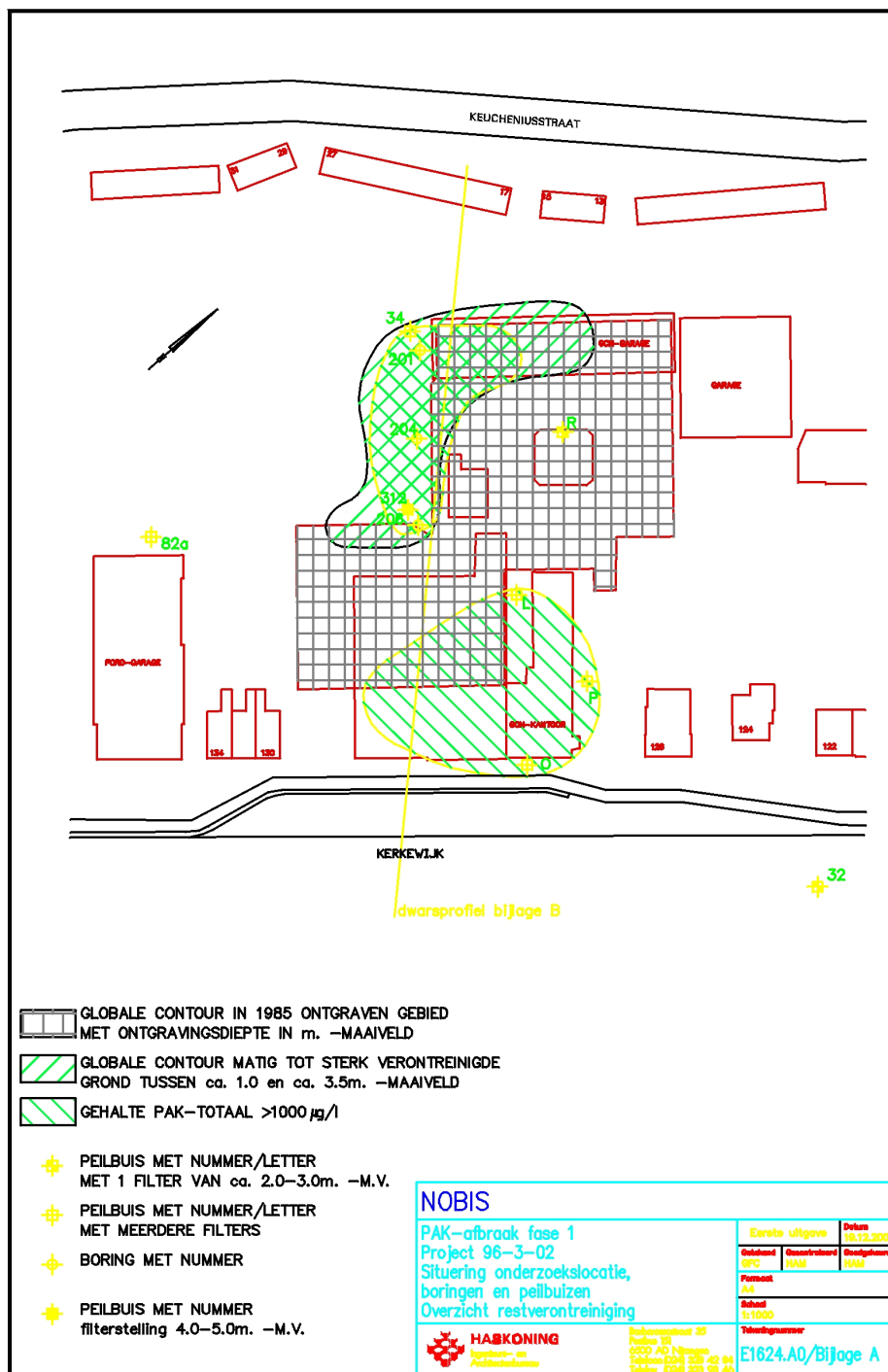
Suchomel K.H., D.K. Kreamer, A. Long, (1990) Production and transport of carbon dioxide in a contaminated vadose zone: a stable and radioactive carbon isotope study. Environm. Sci. Technol. 24: 1824-1831

Symons B.D., R. Linkenheil, D. Pritchard, C.A. Shanke, and D. Seep, (1995) *in situ* groundwater aeration of polycyclic aromatic hydrocarbons. In: R.E. Hinchee, R.N. Miller, and P.C. Johnson (eds.) *in situ* aeration: air sparging, bioventing, and related remediation processes, p. 511-518, Battelle Press, Columbus OH, USA.

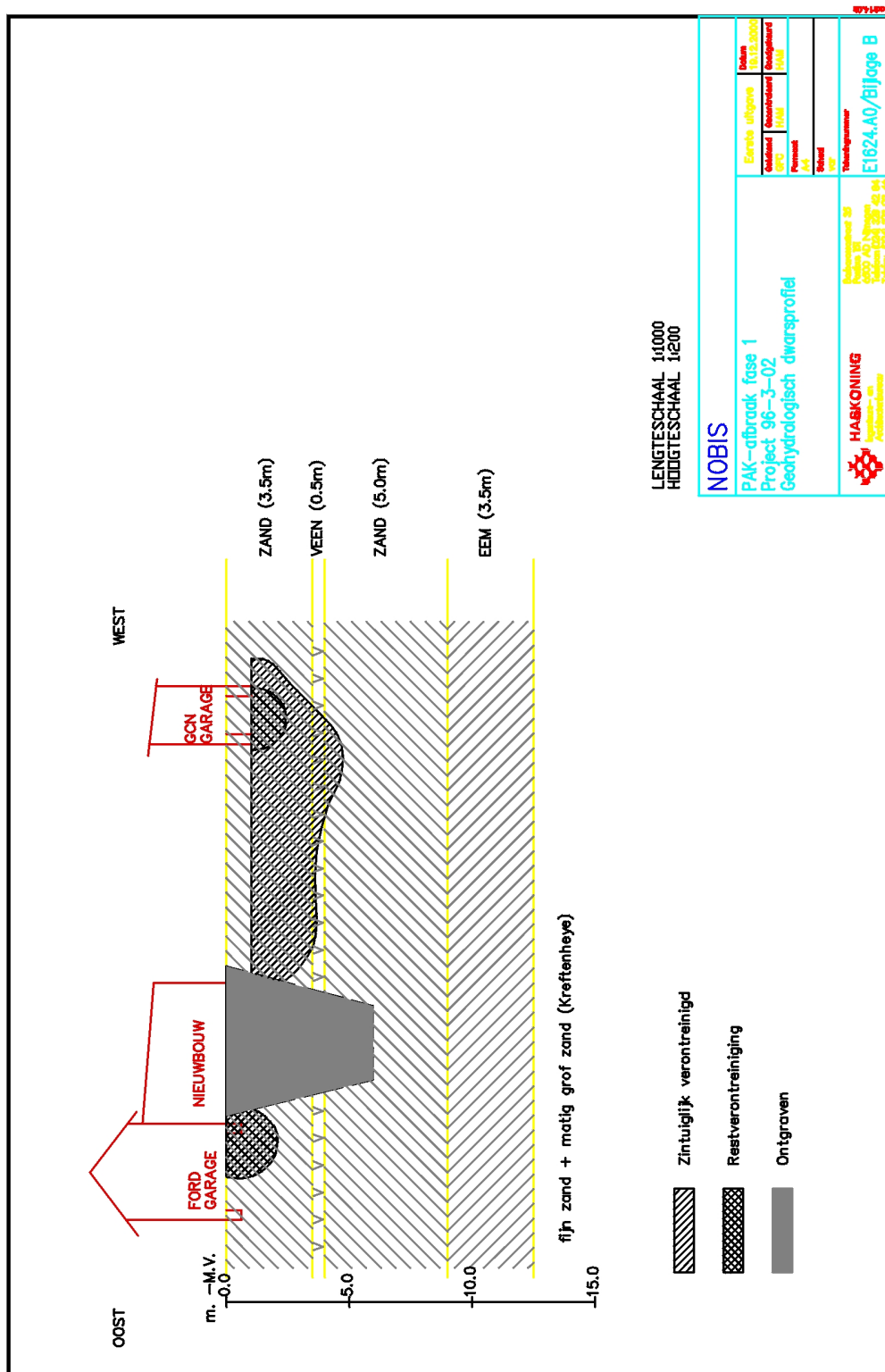
Zink G. and K.E. Lorber, (1995) Mass spectral identification of metabolites formed by microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Chemosphere 31: 4077-4084

BIJLAGE A

SITUERING ONDERZOEKSLOCATIE EN LOCATIES BORINGEN EN PEILBUIZEN OP EN ROND DE LOCATIE; OVERZICHT RESTVERONTREINIGING (1:1000)

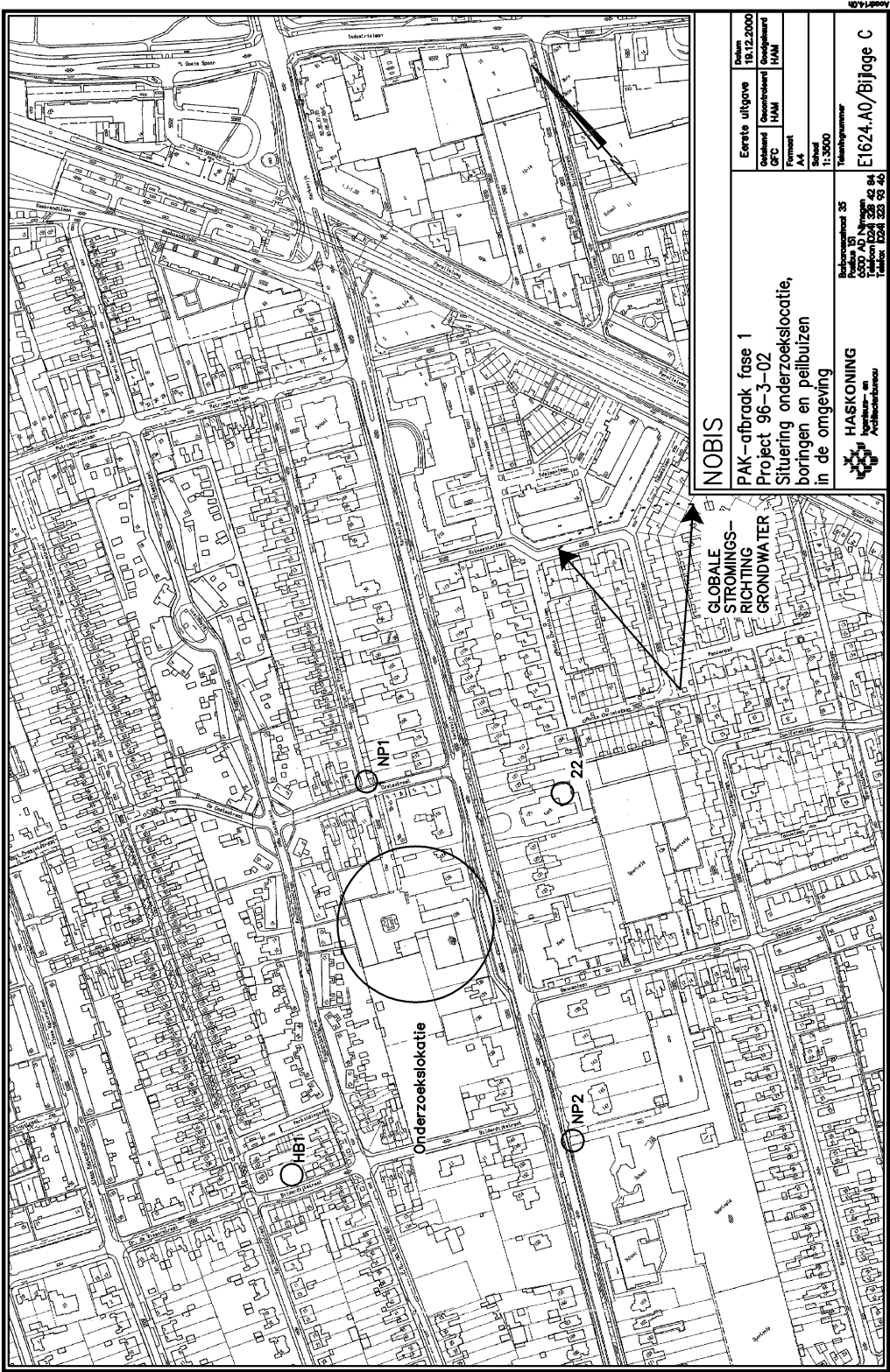


GEOHYDROLOGISCH DWARSPROFIEL



BIJLAGE C

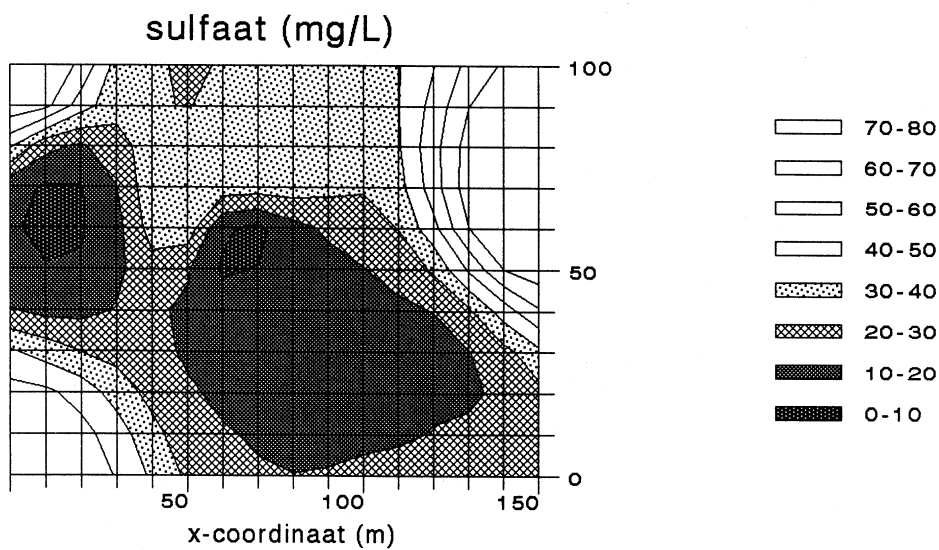
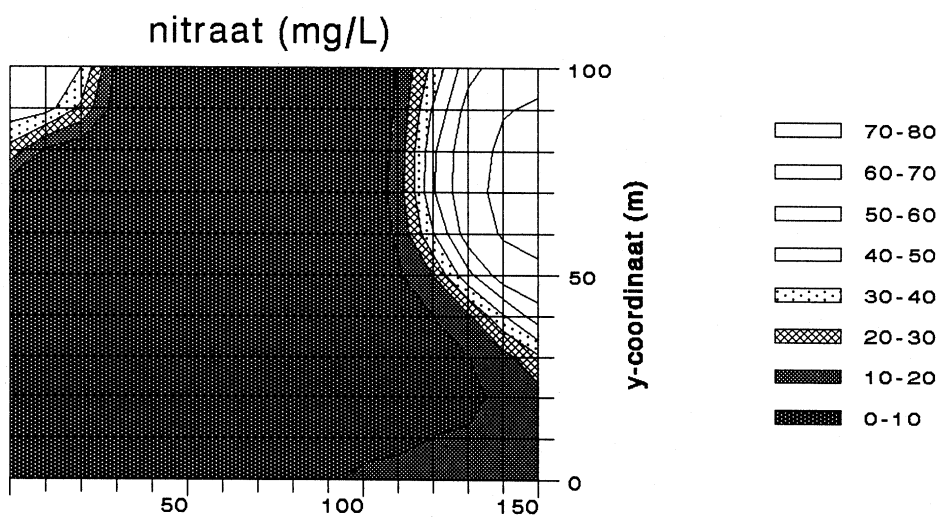
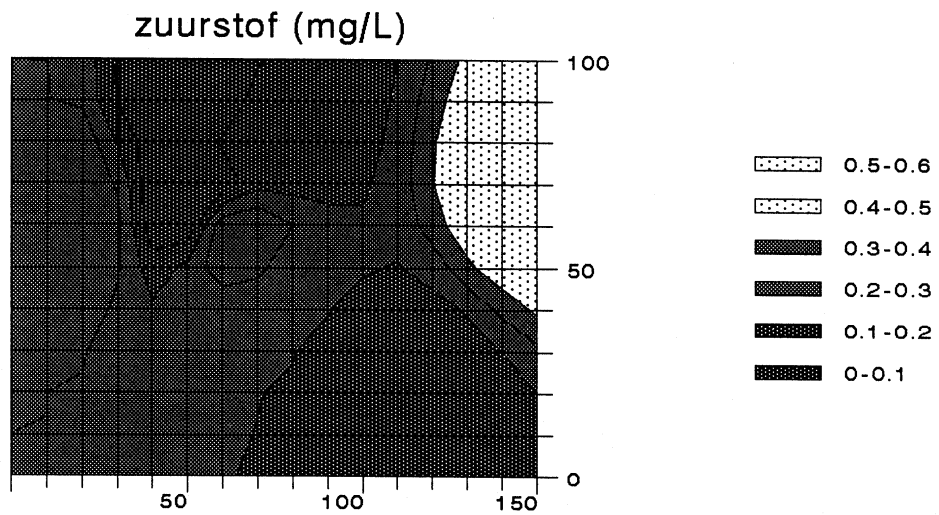
SITUERING ONDERZOEKSLOCATIE EN LOCATIES BORINGEN EN PEILBUIZEN
IN DE OMGEVING (1:3500)



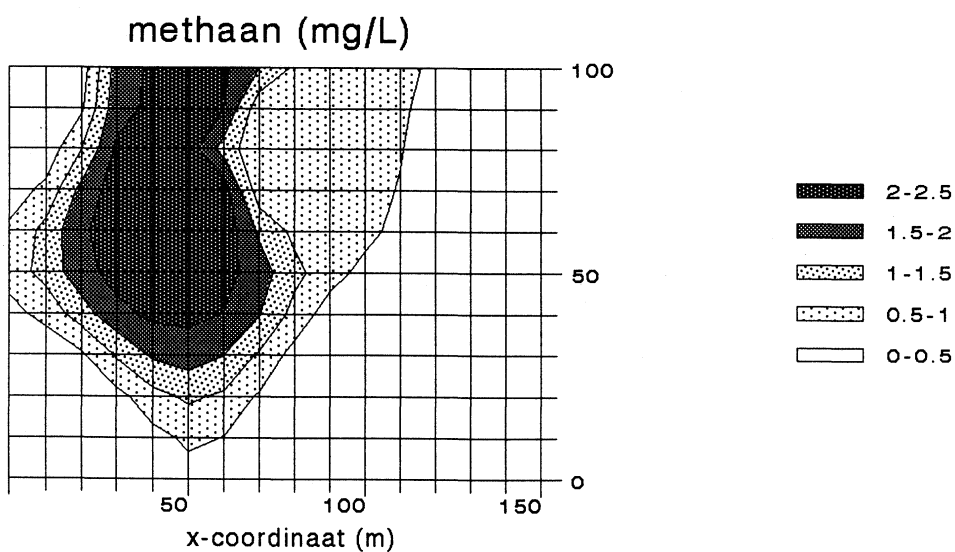
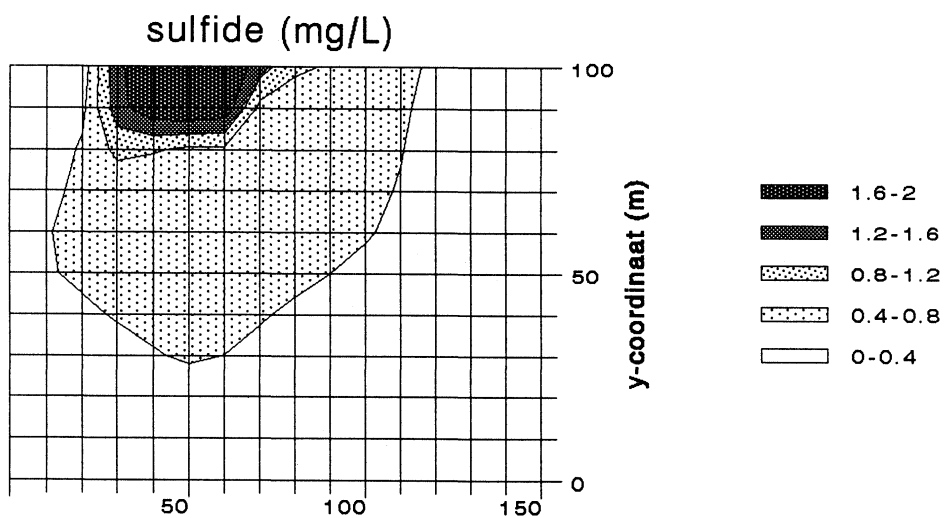
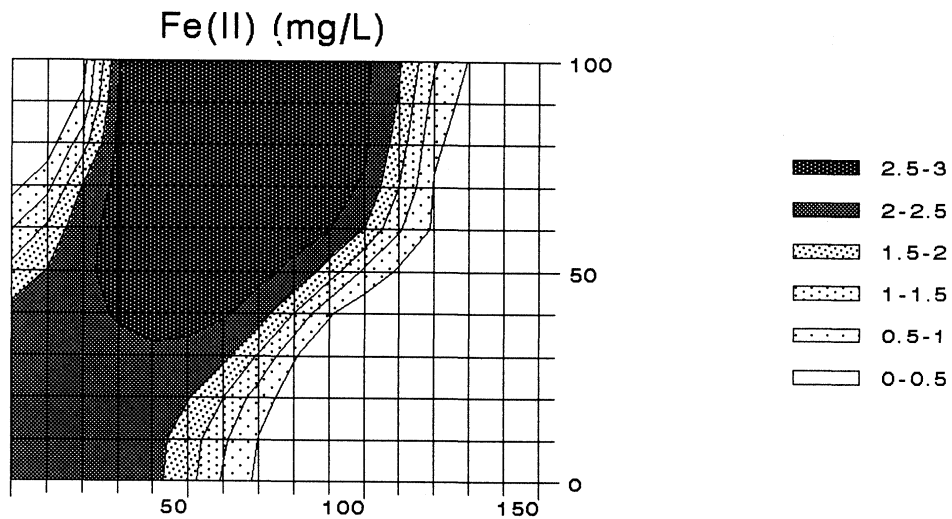
BIJLAGE D

**GRAFISCHE WEERGAVE RESULTATEN
AANVULLENDE SITE KARAKTERISATIE**

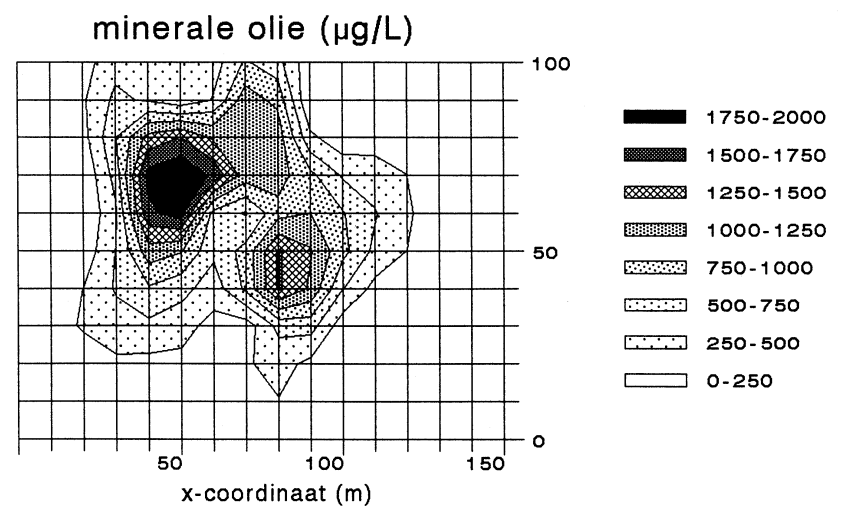
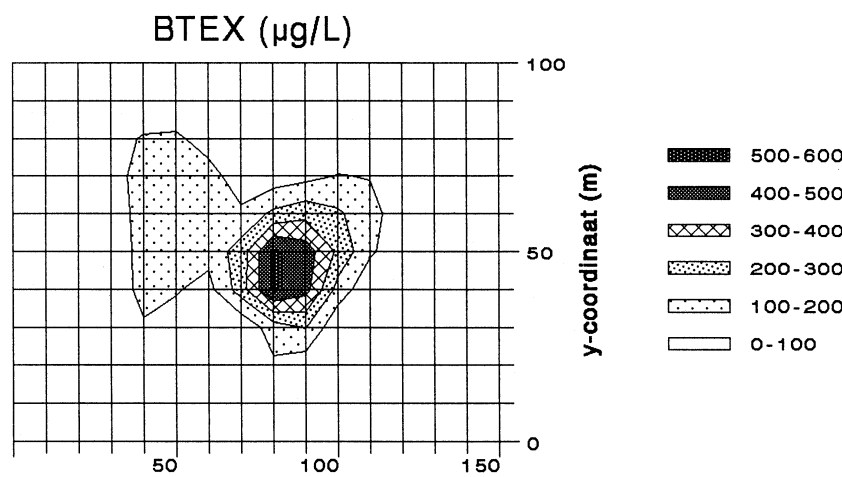
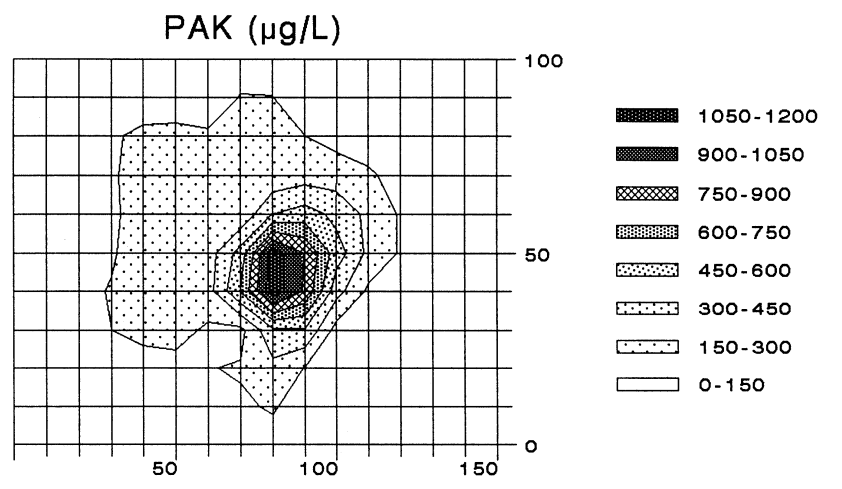
Gasfabriek Veenendaal: concentraties electronenacceptoren grondwater



Gasfabriek Veenendaal: concentraties omzettingsproducten grondwater



Gasfabriek Veenendaal: verontreinigingssituatie grondwater



BIJLAGE E

**BESCHRIJVING METHODEN VOOR AANTONEN
NATUURLIJKE AFBRAAK**

Methode 1: Aantonen PAK-afbrekende organismen

Principe

Micro-organismen die in staat zijn onder aërobe condities PAK als bron van koolstof en energie te gebruiken worden aangetoond door verschillende verdunningen van grondwatermonsters of suspensies van grondmonsters op agarplaten af te strijken en bij incubatie naftaleen als substraat aan te bieden. Door de naftaleen via de gasfase toe te dienen worden het gebruik van hoge concentraties in de waterfase vermeden (toxiciteit). Na 14 dagen wordt de groei beoordeeld door het tellen van kolonies op de platen. Het resultaat van een dergelijke test is het aantal kolonievormende eenheden (KVE) per gram grond of ml grondwater. Om te testen of er groei op agar optreedt worden blanco's zonder naftaleen ingezet. Deze methode moet worden gezien als een licht aangepaste vorm van bestaande methoden.

Uitvoering en condities

Grondwater

Grondwatermonsters worden verdund door 1 ml monster toe te voegen aan 99 ml van de steriele gebufferde zoutoplossing (verdunning 10^{-2}). Dit wordt herhaald (verdunning 10^{-4}). In duplo wordt 0.1 en 1.0 ml uit de verdunde oplossingen op steriele agarplaten mineraal medium gepipetteerd en verspreid over de agarplaten met een steriele spatel. Vervolgens worden de platen overnacht bij kamertemperatuur gedroogd. De helft van platen wordt bij 20°C in een exsiccator waarin de gasfase is verzadigd met naftaleen door de aanwezigheid van circa 10 g naftaleenkristallen geïncubeerd. De overige platen worden bij 20°C geïncubeerd in afwezigheid van naftaleen.

Grond

Voor grond worden monsters van 10 g natgewicht gedurende 30 min. geschud met 100 ml van de gebufferde zoutoplossing. Hieruit worden zoals boven beschreven voor de watermonsters, in stappen van 10^{-2} , verdunningen tot 10^{-6} gemaakt. In duplo wordt 0.1 ml en 1.0 ml uit de verdunningen 10^{-4} en 10^{-6} op agarplaten gepipetteerd en verspreid over de platen met een steriele spatel. Verdere behandeling gelijk aan grondwatermonsters.

Beoordeling

Na 2 weken incubatie worden de platen beoordeeld door het tellen van kolonies op platen waar tussen de 20 en 200 kolonies aanwezig zijn. Het aantal kolonievormende eenheden wordt berekend door het aantal kolonies op de plaat te delen door de verdunning en hiervan het gemiddelde te nemen. Het aantal KVE van naftaleen-afbrekers wordt berekend door het gemiddelde van de platen met naftaleen te verminderen met het aantal KVE bij incubatie zonder naftaleen.

Wanneer op de platen na twee weken nog geen duidelijke kolonie-vorming is opgetreden, moeten de platen op $t = 3$ weken en $t = 4$ weken nogmaals beoordeeld worden. Wanneer na 4 weken nog geen groei is opgetreden, kan ervan worden uitgegaan dat in het monster geen naftaleen-afbrekende organismen aanwezig waren.

Criterium

De aanwezigheid van PAK-afbrekers wordt geacht aangetoond te zijn bij een verschil tussen monster en blanco (alleen agar) van minimaal 10^3 KVE/g grond of 10^2 KVE/ml grondwater.

Specificiteit

Om praktische redenen wordt naftaleen gebruikt als substraat. Hogere PAK zijn te weinig vluchtig of oplosbaar om duidelijke koloniegroei op agarplaten mogelijk te maken. Omdat de afbraakroutes van de verschillende PAK sterk vergelijkbaar zijn [Volkering, 1996] en omdat naftaleen één van de best afbreekbare PAK is [Bouchez et al., 1995], is het aannemelijk dat de meeste PAK-

afbrekende micro-organismen op naftaleen groeien. De aanwezigheid van aërobe naftaleen-afbrekende micro-organismen is direct bewijs dat er aërobe PAK-afbrekende capaciteit in het monster aanwezig is.

Methode 2: Aërobe aromaten-omzettende activiteit

Principe

De aanwezigheid van aërobe aromaten-omzettende activiteit in grond en grondwatermonsters wordt beoordeeld door het bepalen van de omzettingssnelheid van catechol (1,2 dihydroxybenzeen), een tussenproduct bij de afbraak van PAK. Bij incubatie van PAK-afbrekende organismen met catechol vindt een snelle omzetting tot 2-hydroxymuconzuur semi-aldehyde plaats, een verbinding met een kenmerkende gele kleur (sterke absorptie van licht met een golflengte van 381 nm). Om eventuele abiotische reacties uit te kunnen sluiten worden gefiltreerde en verhitte (geste-riliseerde) blanco's gebruikt.

Voorbereiding

Voor grondwatermonsters wordt 100 ml grondwater toegevoegd aan 250-ml erlenmeyers met 10 ml bufferoplossing. Vervolgens wordt gedurende 4 h geschud (150 rpm) bij kamertemperatuur. Voor de activiteitsbepaling aan grondmonsters wordt 10 g grond in een 250-ml erlenmeyer met 100 ml gebufferde zoutoplossing gebracht. Ook deze worden gedurende 4 h bij kamertemperatuur geschud. De grondsuspensies worden 1 h voor de activiteitsbepaling stilgezet om te kunnen bezinken. Van de monsters wordt 3 ml van de monsters in reageerbuizen gebracht. Er zijn twee manieren om van abiotische blanco's gebruik te maken; filtratie over een 0.45 µm filter en verhitten tot 100 °C gedurende 15 min.

Activiteitsbepaling

Per monster wordt een activiteitsmeting gedaan aan de onbehandelde, de gekookte en de gefiltreerde vloeistof. Plaats hiertoe een cuvet met 3 ml vloeistof in een spectrofotometer en bepaal de absorptie bij 381 nm (A_{381}). Indien de absorptie hoger dan 0.5 is dient het monster zodanig verdund te worden dat de absorptie lager wordt 0.5 is. Voeg aan het monster vervolgens 0.2 ml van de 1 g/L catechol-oplossing toe en volg de A_{381} gedurende 30 minuten; doe hetzelfde voor de abiotische blanco. Uit de toename van de A_{381} kan de catecholomzetting worden berekend volgens onderstaande formule:

$$\text{activiteit} = \Delta A_{381}/36 \cdot 10^{-3} \text{ (}\mu\text{mol/L.min)}$$

waarbij de ΔA_{381} de toename van de A_{381} in extinctie-eenheden per minuut is. Voor grondmonsters moet dit worden omgerekend naar kg grond.

Indien geen toename van de A_{381} kan worden gemeten wordt het monster in het donker bij kamertemperatuur bewaard; meet dan na 24 en 48 h opnieuw de A_{381} . Plaats hierbij ook 2 blanco's met 3 ml bufferoplossing en 0.2 ml catechol-oplossing.

Criterium

Het criterium is dat er, na correctie voor abiotische omzettingen, een toename van de A_{381} kan worden gemeten. Deze kan, doordat de extinctie-coëfficiënt van 2-hydroxymuconzuur semi-aldehyde bekend is, worden omgerekend naar een omzettingssnelheid van catechol. De detectielimiet ligt bij benadering rond de 10^{-10} mol/g.h.

Specificiteit

Catechol is een tussenproduct bij de afbraak van aromatische componenten zoals BTEX en PAK. De omzetting van catechol in 2-hydroxy-muconzuur semi-aldehyde betekent dat er aërobe aromaten-omzettende activiteit in de bodem aanwezig is; de methode is dan ook niet specifiek voor PAK. Aangezien de enzymactiviteit voor ringsplitsing zeer specifiek is, betekent het aantonen van catecholomzetting dat er PAK kan worden afgebroken. De a-specificiteit betekent ook dat de catechol reactie echter niet bewijst dat er daadwerkelijk PAK afbraak optreedt of heeft opgetreden. In eerdere experimenten is reeds aangetoond dat in PAK-verontreinigde grond, waarvan bekend is dat PAK-afbraak optreedt, ook een sterke catechol-omzetting optreedt.

Het niet aantonen van de catechol-omzetting betekent dat er geen afbraak van aromatische verbindingen dus ook geen PAK-afbraak plaatsvindt. Waarschijnlijk heeft afbraak in het recente verleden dan ook niet plaatsgehad. De kleurreactie waarmee catechol wordt aangetoond (spectrofotometrische analyse) is vooral kwalitatief; echter uit de intensiteit van de kleurreactie kan beperkte kwantitatieve informatie worden verkregen.

Methode 3: Tussenproducten van biologische afbraak

Principe

Bij de biologische afbraak van PAK treedt vaak de vorming van tussenproducten op. De belangrijkste tussenproducten bij de bacteriële afbraak van twee- en drie-rings PAK zijn: salicylaat, 1,2-dihydroxynaftaleen, 1,2-hydroxynafteenzuur, 2,1-hydroxynafteenzuur en 2,3-hydroxynafteenzuur. De aanwezigheid van deze tussenproducten is een eenduidige indicatie voor PAK-afbrekende activiteit.

Uitvoering en condities

Grond en grondwater worden volgens NEN 5731 geëxtraheerd. De aanwezigheid van PAK-intermediären in de extracten wordt bepaald door analyse met behulp van een HPLC met een reversed phase C18 kolom en diode-array detectie. Met diode-array detectie wordt een continue UV-spectrum van het eluaat opgenomen en is het dus mogelijk verbindingen te identificeren door retentietijden en UV-spectra van onbekende pieken te vergelijken met die van standaardmonsters. Als standaard zijn oplossingen van de bovengenoemde tussenproducten gebruikt.

Criterium

Het criterium is het kunnen aantonen van de aanwezigheid van de bovengenoemde PAK-intermediären. De combinatie van de retentietijd en het UV-spectrum van de verbinding zijn dermate uniek dat de verbindingen met zekerheid kunnen worden geïdentificeerd. De detectielimieten van de intermediären zullen worden bepaald.

Specificiteit

Het aantonen van PAK-intermediären betekent dat er afbraak is opgetreden van PAK-achtige verbindingen. Teneinde humus en natuurlijk bodemmateriaal als bron van deze tussenproducten uit te sluiten worden de analyses van het verontreinigde deel van het terrein vergeleken met dat van het niet-verontreinigde deel. Verwacht wordt dat op het niet-verontreinigde deel van het terrein geen tussenproducten van PAK-afbraak worden aangetroffen. Het niet kunnen aantonen van PAK afbraak tussenproducten geeft geen uitsluitsel over het al of niet (hebben) op(ge)treden van PAK afbraak.

Methode 4: Stabiele koolstofisotopen-verhouding

Inleiding

Koolstof-13 is een stabiele isotoop die ongeveer 1.11 % van al het aanwezige koolstof uitmaakt [Weast et al 1989]. Het ^{13}C -gehalte wordt uitgedrukt als $\delta^{13}\text{C}$, een maat die het ^{13}C -gehalte t.o.v. dat van een gekozen standaardmateriaal (Pee Dee belemniet; een mariene kalksoort) weergeeft. Hoewel ^{13}C een stabiele isotoop is, bestaan er toch duidelijke verschillen in de $\delta^{13}\text{C}$ van verschillende materialen omdat met name bij biologische transformatieprocessen (assimilatie, dissimilatie) een verschuiving van de $\delta^{13}\text{C}$ tussen uitgangsstof en product optreedt; dit wordt fractionering genoemd. De $\delta^{13}\text{C}$ geeft dus aan in welk medium de ^{13}C isotoop preferent is opgeslagen.

Bij aërobe biodegradatie van organische verbindingen treedt slechts een beperkte fractionering op [Conrad et al, 1997, Van de Velde et al., 1995]. De $\delta^{13}\text{C}$ van het geproduceerde CO_2 zal dus in de buurt van die van de uitgangsstoffen liggen. Bij anaërobe biodegradatie speelt fractionering een sterkere rol. Er zijn geen gegevens gevonden over de fractionering die optreedt bij afbraakprocessen onder denitrificerende, ijzer-reducerende of sulfaat-reducerende omstandigheden, maar van afbraak onder methanogene omstandigheden is het bekend dat er een sterke mate van fractionering kan optreden. De $\delta^{13}\text{C}$ van het bij acetaat-fermentatie ontstane methaan ligt 20-30‰ lager en die van het ontstane CO_2 ligt 20-30‰ hoger dan de $\delta^{13}\text{C}$ van het substraat.

Uitvoering en monstername

De analyses kunnen in Nederland worden uitgevoerd bij het Centrum voor Isotopenonderzoek van de Rijksuniversiteit Groningen en bij de Universiteit van Utrecht. Hieronder wordt een beknopte beschrijving van de uitvoering gegeven.

De bepaling van de $\delta^{13}\text{C}$ gebeurt met isotopenmassaspectrometrie. Voor bepaling van de $\delta^{13}\text{C}$ is het aan te raden monsters vooraf te vergiften met bijvoorbeeld HgCl_2 of $\text{I}_2\text{-KI}$. De opwerking van CO_2 uit de monsters is zeer kritiek en kan het best gebeuren door een daarin gespecialiseerd laboratorium. De minimale hoeveelheid koolstof die moet worden aangeleverd voor de $\delta^{13}\text{C}$ -bepaling is 0.1 mmol; dit betekent dat watermonsters van 1 liter en grondmonsters van 100 g doorgaans meer dan voldoende zijn. De maximale fout van de analyse is ca 0.1‰. Voor de $\delta^{13}\text{C}$ -bepaling van de verontreiniging heeft het de voorkeur als er puur product kan worden aangeleverd. Bij verontreinigingen die enigszins vluchtig zijn kan het best ook directe analyse worden toegepast. Grondmonsters worden dan onder vacuüm tot 80°C verhit en van de damp wordt de $\delta^{13}\text{C}$ bepaald. Watermonsters kunnen direct worden aangeleverd.

Criterium

De $\delta^{13}\text{C}$ van CO_2 in grondwater ligt meestal rond de -20‰, die van organische verontreinigingen is meestal lager dan -25‰. De bepaling van de verhouding is zeer nauwkeurig ($\pm 0.05\text{‰}$) en de afwijking tussen verschillende monsters is klein. Wanneer de $\delta^{13}\text{C}$ van het CO_2 duidelijk afwijkt van die van het natuurlijke materiaal (meer dan 4‰) wordt aangenomen dat afbraak van de verontreiniging is aangetoond.

Specificiteit

Met behulp van de stabiele koolstofisotopen bepaling kan expliciet worden vastgesteld welk deel van de in het bodemgas aanwezige CO_2 afkomstig is van achtergrondprocessen (oplossen kalkbestanddelen en afbraak natuurlijk organisch materiaal) en welk deel afkomstig is van afbraak van de verontreiniging. Het is echter niet mogelijk om onderscheid te maken tussen verschillende typen verontreinigingen. De methode is kwalitatief, maar in combinatie met de hoeveelheid van het aanwezige CO_2 kan een globale schatting van de mineralisatiesnelheid worden gemaakt.

BIJLAGE F

BESCHRIJVING METHODEN VOOR BEPALEN SORPTIEPARAMETERS

Methode 1: Schudexperimenten

Principe

De bij SC-DLO gebruikelijke methode voor de bepaling van sorptie-parameters van organische micro-verontreinigingen (doorgaans bestrijdingsmiddelen) aan bodemmateriaal [van der Pas] is de basis geweest voor een aantal experimenten om sorptie-parameters voor PAK aan schone Veenendaalgrond te bepalen.

Het principe van de methode is om schone grond te schudden met water waarin een bekende hoeveelheid van de te testen stof is opgelost. Na het schudden wordt de concentratie in het water gemeten. Het verschil tussen de initiële concentratie en de concentratie in het water na schudden wordt toegeschreven aan adsorptie aan organische stof in de grond. Op deze wijze worden er geen fouten gemaakt als gevolg van de onzekerheid in extractie-efficiëntie bij het bepalen van het gehalte in de grond. De geadsorbeerde massa wordt berekend uit:

$$X = \frac{(m - V_s c)(1 + H_w)}{M_g} \quad (1)$$

met :

X	=	gehalte geadsorbeerde stof (mg kg^{-1})
m	=	massa toegevoegde stof (mg)
V_s	=	totale volume water in het systeem (l)
c	=	gemeten concentratie (mg l^{-1})
H_w	=	vochtgehalte van de grond op basis van de massa droge grond (kg kg^{-1})
M_g	=	massa grond in het systeem (kg)

De Freundlich adsorptie-isotherm wordt berekend met de vergelijking:

$$X = K_f c_r \left(\frac{c}{c_r} \right)^n \quad (2)$$

met :

K_f	=	de Freundlich coëfficiënt (l kg^{-1})
c_r	=	de referentiewaarde van c (mg l^{-1})
n	=	de Freundlich exponent (-)

De parameters K_f en n kunnen worden geschat uit de meetgegevens via lineaire regressie na logaritmische transformatie. De referentiewaarde van c wordt zo gekozen dat hij binnen het meettraject van c ligt.

Er was echter geen ervaring met PAK-componenten in combinatie met deze methode. Gezocht werd naar een geschikte verhouding water/grondmateriaal in relatie met de voorhanden zijnde apparatuur en dimensies. De verhouding 10:1 was wenselijk waardoor er niet meer dan 5 gram grond kon worden ingewogen. Door de lage oplosbaarheid van naftaleen, maar vooral fenantreen, in water zou snel de detectiegrens bereikt worden. De experimenten zijn gedaan met naftaleen en fenantreen omdat ze in de PAK-reeks relatief zwak adsorberend zijn en de hoogste oplosbaarheid bezitten.

Uitvoering

Voorafgaand aan de experimenten is vastgesteld of het supernatant na centrifugeren organische stof bevatte. Hiervoor is een TOC-bepaling uitgevoerd van het supernatant. De gevonden waarde is 19 mg/l. Het supernatant was visueel helder, dus centrifugeren van het monster bij 2800 toeren per minuut gedurende 10 minuten geeft voldoende scheiding tussen de vaste delen en de vloeistof in de slurry. De PAK-oplossingen konden niet verkregen worden door het oplossen van de component in water gezien de beperkte oplosbaarheid. Een PAK-oplossing maken door de component eerst op te lossen in aceton en dit vervolgens in water over te brengen, was niet wenselijk aangezien aceton invloed heeft op de structuur van de bodem. Daarom werden aan een oplossing van naftaleen en fenantreen in aceton glasparels toegevoegd (60/80mesh). Na droogdampen van de glasparels werd hiermee een roestvrijstalen kolom (HPLC-kolom) gevuld. Door de kolom werd gedurende 72 uur kraanwater met een snelheid van ongeveer 10 ml/uur gepompt. De hieruit verkregen oplossing bevatte 7,53 mg/l naftaleen en 0,28 mg/l fenantreen. De oplossing werd 10, 100, 1000 en 10000 maal verdund. Aan 5 gram grond werd 50 ml van de oplossing toegevoegd. De slurry werd gedurende 24 uur geschud op een rotatierad bij 4 °C. Vervolgens werd het monster gedurende 10 minuten gecentrifugeerd bij 2800 toeren per minuut bij 4 °C. Het supernatant werd geschud met 50 ml petroleumether en twee maal gewassen met 200 ml water. Na drogen van het petroleumether-extract met natriumsulfaat en concentratie volgens Kuderna Danish werd de PAK overgebracht in acetonitril en de petroleumether met stikstof afgedampt. Analyse van het extract gebeurde met behulp van vloeistofchromatografie. De hiervoor gebruikte apparatuur bestond uit een monsterwisselaar (Marathon, Spark Holland), twee hogedruk-vloeistofpompen (model 300 en 480, Gynkotec), een on-line clean-up unit (prospect en SDU, Spark Holland), een programmeerbare fluorescentiedetector (FP920, Jasco), een kolomoven (Spark Holland) en een dataverwerkingssysteem (Multichrom, Fisons). De ingestelde flow door de analytische kolom (Vydac 201 TP54, reverse phase c18) was 1,5 ml/min.

Methode 2: Kolomproeven

Principe

Het microkolomsysteem is een meetsysteem dat ontwikkeld is om de sorptie van modelcomponenten aan grond te kunnen beschrijven. Dit systeem is al in meerdere onderzoeken toegepast [Weitz et al., 1994; Osté, 1994; Dijkstra, 1996]. Het doel van dit onderzoek is om de sorptieparameters van de PAK-componenten naftaleen en fenantreen te bepalen in een grond afkomstig van een voormalig gasfabrieksterrein in Veenendaal.

Het principe van het kolomexperiment is dat een PAK-oplossing van bekende concentratie door een cilinder gevuld met grond wordt gepompt, en dat de PAK-concentratie in het effluent wordt gemeten. Als de concentratie in het effluent gelijk is aan de concentratie in het influent, wordt het experiment beëindigd omdat de grond dan verzadigd is met PAK, en dus geen PAK meer wordt geadsorbeerd. Het concentratieverloop in het effluent wordt gebruikt om de sorptieparameters te bepalen. De PAK-verzadigde grondkolom wordt daarna doorgespoeld met schoon water, waarbij de PAK-concentratie in het effluent weer wordt gemeten, totdat er geen PAK meer uit de kolom komt. De desorptiecurve, de concentratie in het effluent, wordt weer gebruikt om de sorptieparameters te bepalen.

Materiaal

De sorptie-experimenten zijn uitgevoerd met een microkolomsysteem. Met dit systeem wordt bij een constante flow (0,1 ml/min) een modeloplossing over een grondkolom gepompt. Afbraak van de PAK-componenten wordt voorkomen door de kolom en de PAK-oplossing in het donker bij 4°C te plaatsen. Na doorlopen van de PAK-oplossing door grondkolom wordt de concentratie van de PAK-componenten gemeten. Ook wordt aan het begin en eind van elk experiment de concentratie

van de PAK-oplossing gemeten. Omdat de concentratie van de PAK-componenten in deze oplossing laag is, wordt de oplossing gedurende 20 minuten geconcentreerd over een preconcentratiekolom. Daarna worden de componenten met een acetonitril/water gradiënt van het preconcentratiekolom gedesorbeerd en naar de analytische kolom gevoerd. De detectie vindt plaats met behulp van een fluorescentiedetector. Het gehele systeem is geautomatiseerd zodat continu gemeten kan worden. In de praktijk komt dit neer op één effluentmeting van de grondkolom per 90 minuten.

De modeloplossing wordt gemaakt door verdunning van een verzadigde naftaleen/fenantreen oplossing in water. De verzadigde PAK-oplossing wordt gemaakt door aan 1 liter water 10 maal de maximale hoeveelheid PAK toe te voegen die in water oplost.

De grondkolom wordt gemaakt door een lege analytische HPLC-kolom (150 x 4,6 mm) te vullen met 2,5 gram Veenendaalgrond. Om te voorkomen dat grond uit de kolom spoelt worden de uiteinden van de kolom gevuld met glasparels en glaswol.

Uitvoering

Om de sorptie van naftaleen en fenantreen aan schone Veenendaalgrond te bepalen zijn sorptie-experimenten met het microkolomsysteem uitgevoerd. Voordat de werkelijke experimenten uitgevoerd zijn moest eerst het microkolomsysteem geoptimaliseerd en operationeel gemaakt worden. Vervolgens is een PAK-oplossing gemaakt door een verzadigde naftaleen/fenantreen oplossing in water te verdunnen tot 25 µg/ml naftaleen en 1,4 µg/ml fenantreen, zodat deze met de HPLC goed te meten zijn. Dit is tevens de concentratie van de PAK-oplossing voordat het de grondkolom ingaat. Nadat het gehele systeem, exclusief de grondkolom, is gespoeld met aceton en water om eventuele aanwezige PAK in het systeem te verwijderen, is de grondkolom in het systeem geplaatst en is het adsorptie-experiment gestart. Na 500 ml (3,5 dagen) is de in- en uitgaande concentratie van de PAK-oplossing gelijk. Dit betekent dat de grond volledig verzadigd was met naftaleen en fenantreen. Na beëindiging van het adsorptie-experiment is opnieuw de PAK-oplossing gemeten. De concentratie van deze oplossing bleek gedurende vijf dagen niet te veranderen. Vervolgens is het systeem, zonder grondkolom, weer gespoeld met aceton en water, waarna de verzadigde grondkolom weer in het microkolomsysteem geplaatst is. Nu werd niet de modeloplossing, maar (kraan)water door de met PAK verzadigde grondkolom geleid. Bij dit experiment bleek ook na 500 ml (3,5 dagen) voor naftaleen geen desorptie meer plaats te vinden, voor fenantreen was de desorptie gestabiliseerd bij een verhouding van circa 0,1. Het experiment is daarom na 500 ml (3,5 dagen) beëindigd.

Methode 3: Extractieproeven

Principe

In het kader van het Stowa project 442.556 "Karakterisering van baggerspecie voor biologische reiniging" is een methode in ontwikkeling om de biologisch beschikbare fractie PAK in baggerspecie te voorspellen met behulp van een chemisch-analytische methode. Hoewel het project nog niet is afgerond bleek uit experimenten dat er een relatie bestond tussen de biologisch beschikbare fractie PAK in drie modelspecies (Overschie Rotterdam, Petroleumhaven Amsterdam en Voorwatering Nieuwkoop) en de analytisch beschikbare fractie PAK wanneer de specie wordt geëxtraheerd met een 70% azijnzuuroplossing [Doddema et al, 1997]. Deze relatie, waarbij een zelfde percentage PAK wordt geëxtraheerd als wordt verwijderd met biologische toetsen, wordt momenteel getoetst op meer verse species. De biologisch beschikbare fractie is mogelijk ook een goede benadering voor de fractie aan evenwichtssorptieplaatsen f_1 . De methode is toegepast op een aantal monsters van de Veenendaalgrond.

Uitvoering

In het kader van dit onderzoek is een aantal monsters geëxtraheerd met 70% azijnzuur om een voorspelling te doen naar de biologisch beschikbare fractie PAK. Hiervoor werd 5 gram van de monsters L, P, R en 32 met een water-azijnzuuroplossing met 70% azijnzuur gedurende 10 minuten geschud met 175 slagen per minuut (Gerhardt Schüttelmaschine RO 20). Vervolgens werden de monsters gecentrifugeerd gedurende 30 minuten bij 2000 toeren per minuut (Heraeus varifuge 3.0). Aan 25 ml gefiltreerd supernatant werd vervolgens 45 ml petroleumether toegevoegd en in een scheitrechter gewassen met tweemaal 100 ml water. Het petroleumether-extract werd, na drogen met natriumsulfaat, met behulp van Kuderna Danish geconcentreerd en overgebracht in acetonitril door het petroleumether af te dampen met stikstof. Het residu (na centrifugeren) werd gedurende 10 minuten geschud met aceton en vervolgens 10 minuten met petroleumether. Na filtreren van de slurry werd het extract op dezelfde wijze als het supernatant behandeld. Beide extracten, het supernatant- en residu-extract, werden met behulp van een vloeistofchromatograaf geanalyseerd. Deze bestond uit een monsterwisselaar (Marathon, Spark Holland), twee hogedruk-vloeistofpompen (model 300 en 480, Gynkotek), een on-line clean-up unit (prospect en SDU, Spark Holland), een programmeerbare fluorescentiedetector (FP920, Jasco), een kolomoven (Spark Holland) en een dataverwerkingssysteem (Multichrom, Fisons). De ingestelde flow door de analytische kolom (Vydac 201 TP54, reverse phase c18) was 1,5 ml/min.

Het extractierendement van 70% azijnzuur werd berekend door de concentraties van de verschillende PAK-componenten in het supernatant te delen door de totaalconcentratie volgens de vergelijking:

$$R = \frac{C_s}{C_s + C_r} \cdot 100 \quad (3)$$

met:

R	=	extractierendement (%)
C_s	=	concentratie in supernatant (mg/kg d.s.)
C_r	=	concentratie in residu (mg/kg d.s.)

BIJLAGE G

CO₂-CONCENTRATIES IN EFFLUENT KOLOMPROEVEN

