

SKB

De Stichting Kennisontwikkeling Kennisoverdracht Bodem (SKB) draagt zorg voor de kennisontwikkeling en kennistransfer die actoren nodig hebben om op een kosteneffectieve wijze een maatschappelijk gewenste afstemming en functioneel bodemgebruik en bodemkwaliteit te kunnen realiseren. SKB richt zich hierbij primair op de eindgebruikers: de probleemeigenaren die een kosteneffectieve oplossing zoeken voor de sanering van 'hun' verontreinigde bodem. SKB reikt daarvoor kennis over technieken aan en bevordert bredere acceptatie hiervan in de markt.

SKB Cahiers

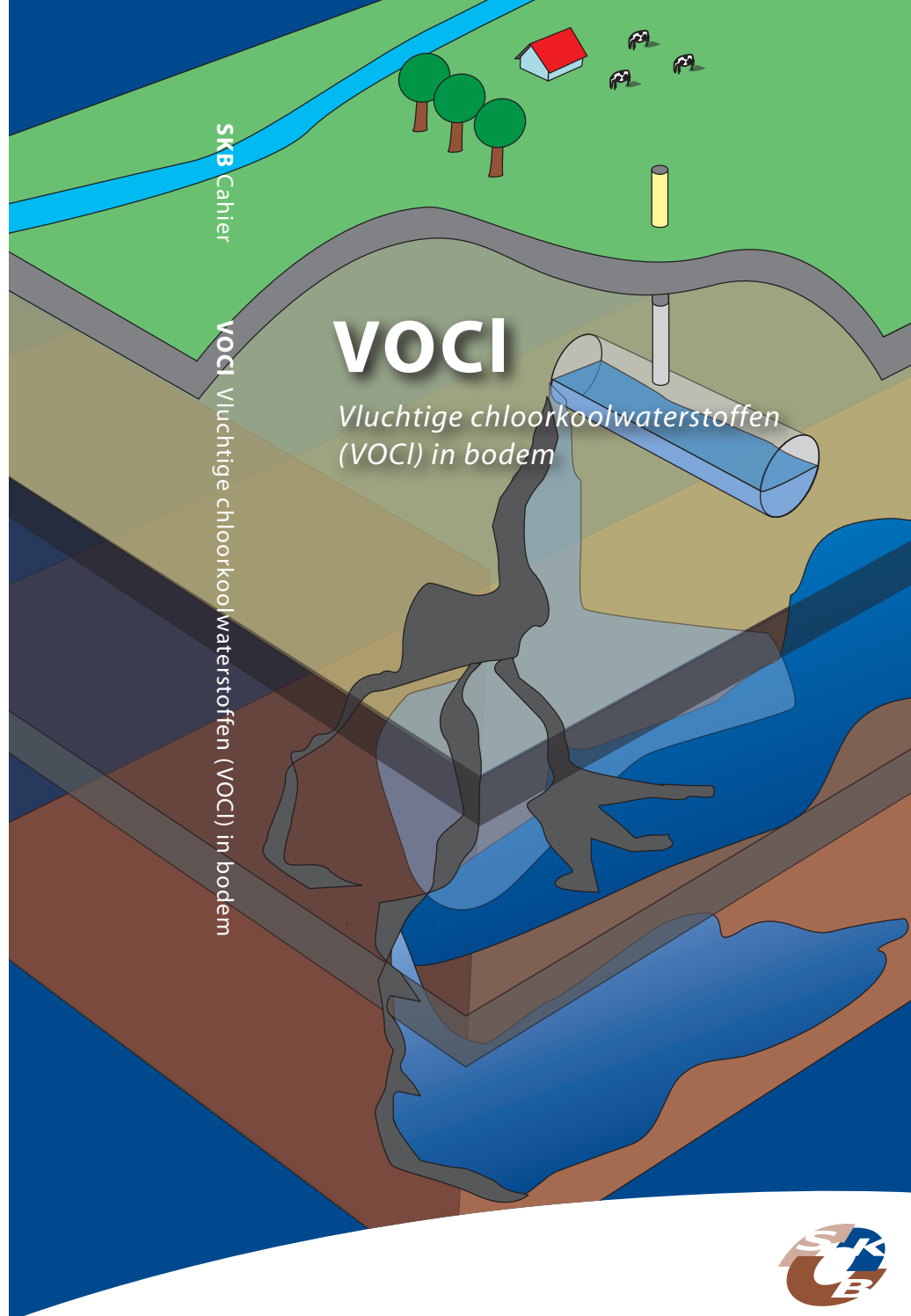
SKB Cahiers zijn cahiers waarin op een beknopte en bondige wijze belangrijke onderwerpen over de bodem aan de orde komen. De SKB Cahiers zijn gericht op een breed publiek en leesbaar en toegankelijk geschreven. Op basis van toepassingsgerichte praktijkvoorbeelden moeten de lezers met het onderwerp in hun eigen beroepspraktijk aan de slag kunnen.

De titels die in deze reeks zijn verschenen, kunt u vinden op www.skbodem.nl. Hier kunt u deze ook bestellen.



**Stichting
Kennisontwikkeling
Kennisoverdracht
Bodem**

Büchnerweg 1
Postbus 420
2800 AK Gouda
Tel. (0182) 54 06 90
Fax (0182) 54 06 91
programmabureau@skbodem.nl
www.skbodem.nl



Tabel VOCl

Verbinding	Oplosbaarheid ¹ (g/l)	Rel. dichtheid ¹ (g/cm³)	Koc ² (-)	Henry-const. (-)	MTR _{humaan} ⁵ (µg/kg/dag)	Interventie- waarde ⁶ (µg/l)	TCL5 (µg/m³)	HC ₅₀ ⁵ (mg/kg)	Signaalwaarde PE		Signaalwaarde PVC	
									Grondwater (µg/l)	Grond ⁷ (mg/kg)	Grondwater (µg/l)	Grond ⁷ (mg/kg)
Perchlooretheen (PER)	0,15	1,60	240	0,3 ⁸	16	40	2.500	60	25	0,1	40.000	400
Trichlooretheen (TRI)	1,1	1,50	110	0,2 ⁸	540	500	1.900	60	10	0,01	275.000	500
cis-1,2-Dichlooretheen (cis-DCE)	0,8 ³	1,28	72	0,07 ⁸	16	20	50	240	nb	nb	nb	nb
Vinylchloride (VC)	1,1 ³	0,91	33	0,6 ⁸	3,5	5	100	60	nb	nb	nb	nb
1,1,1-Trichloorethaan (1,1,1-TCA)	1,3	1,34	66	0,3 ⁸	80	300	380	90	10	0,5	1.100.000	30.000
1,1-Dichloorethaan (1,1-DCA)	6,0	1,20	42 ⁴	0,1 ⁸	80	900	370	40	nb	nb	nb	nb
1,2-Dichloorethaan (1,2-DCA)	8,7	1,24	18	0,05 ⁹	14	400	48	60	20	0,2	850.000	2.500
Tetrachloormethaan (TETRA)	1,0	1,59	676	0,57 ⁸	4	10	60	60	20	1	20.000	400
Trichloormethaan (TCM, chloroform)	8,0	1,48	66 ⁴	0,06 ⁸	30	400	100	60	nb	nb	nb	nb
Dichloormethaan (DCM)	13,0	1,30	36	0,05 ⁸	60	1.000	1.700	60	nb	nb	nb	nb
1,2-Dichloorpropaan (1,2-DCP)	2,6	1,16	49	0,053 ⁹	70	80	12	125	20	0,2	275.000	1.000

Verklaring

- ¹Bron ICSC
- ²Bron Kiwa 2004 (KWR 04.075)
- ³Bron RIVM 1999 (711701015)
- ⁴Bron RIZA 1999 (99.023)
- ⁵Bron circulaire bodemsanering 1 mei 2006
- ⁶Bron circulaire streef- en interventiewaarden bodemsanering 4 februari 2000
- ⁷bij 10% organisch stof
- ⁸Bron Verschueren 3^e editie 1996
- ⁹Bron EPA 1991d
- ^{nb}niet bekend

- MTR humaan =

Het humane Maximaal Toelaatbare Risiconiveau in µg per kg lichaamsgewicht per dag. Voor niet-carcinogene stoffen komt het overeen met de “Tolerable Daily Intake (TDI)”. Voor carcinogene stoffen is het gebaseerd op een extra kans voor een tumorincidentie van 1 op 10.000 bij levenslange blootstelling.
- TCL =

Toxicologisch Toelaatbare Concentratie Lucht (TCL). Dit is de concentratie in de (binnen)lucht waar beneden bij levenslange blootstelling gedurende 24 uur per dag, geen negatieve gezondheidseffecten te verwachten zijn.
- HC50-waarde =

Het gehalte in de bodem waarbij 50% van de soorten en processen in een ecosysteem volledig beschermd is (in mg/kg d.s.).
- Signaalwaarde =

Waarde voor grond en grondwater waarboven risico bestaat van overschrijding van drinkwater indicatiewaarden (0,5 µg/l voor VOCl).
- Henry-constante =

De Henry-constante geeft, in evenwichtsituatie, de verhouding weer tussen de concentratie van de VOCl component in water en de concentratie van de VOCl component in de daarboven staande lucht. Oftewel: hoe hoger de Henry-constante, hoe makkelijker een stof uit oplossing in de gastoestand overgaat. Het zegt dus ook iets over de stripbaarheid van een stof van grondwater naar de gasfase. Weergegeven is de dimensieloze Henrycoëfficiënt (bij 10° C), zodat met de formule Cg = H*Cw gemakkelijk een omrekening kan worden gemaakt van de concentratie van een stof in water (Cw, in µg/l) naar de concentratie in lucht (Cg, in µg/l), uitgaande van evenwicht.

VOCI

*Vluchtige chloorkoolwaterstoffen (VOCI)
in bodem*



Stichting
Kennisontwikkeling
Kennisoverdracht
Bodem

Inhoud

Voorwoord en leeswijzer	6	4. Hoe onderzoek je de aanwezigheid van VOCI in de bodem?	43
1. Wat zijn vluchtige chloorkoolwaterstoffen?	9	4.1 Doelen van onderzoek	43
1.1 Chemisch/fysische karakteristiek	9	4.2 Welke methoden van onderzoek	44
1.2 Bronnen van verontreiniging	11	4.2.1 Dossieronderzoek	44
2. Hoe verspreiden VOCI zich in de bodem?	15	4.2.2 Veldonderzoek	46
2.1 Dichtheidsstroming	15	4.3 Modelsimulatie	51
2.2 Verdamping en diffusie	16	5. Toxicologie en risico's van VOCI	55
2.3 Convectief transport	16	5.1 Toxicologie	55
2.4 Adsorptie en retardatie	17	5.2 Risico's blootstelling en verspreiding	57
2.5 Dispersie	19	6. Welke saneringstechnieken zijn er beschikbaar?	61
2.6 Transport in klei	19	6.1 Technieken	61
3. Hoe verloopt de natuurlijke afbraak van VOCI?	23	6.1.1 Ontgraving	61
3.1 Welke afbraakmechanismen zijn mogelijk	23	6.1.2 Extractieve technieken	61
3.1.1 Anaërobe afbraak	24	6.1.3 In-situ afbraaktechnieken	66
3.1.2 Aërobe afbraak	28	6.2 Noodzakelijke kennis voor haalbaarheid	70
3.1.3 Sequentiële afbraak	29	6.3 Praktijkvoorbeelden van beperkingen technieken	71
3.1.4 Abiotische afbraak	29	7. Financiële aspecten VOCI-sanering	74
3.1.5 Resumé afbraak	29	8. Aanvullende informatie	76
3.2 Randvoorwaarden natuurlijke afbraak	31		
3.3 Veldomstandigheden en pluimgedrag	32		
3.4 Hoe toon je natuurlijke afbraak (NA) van VOCI aan?	33		
3.4.1 Meetstrategie	35		
3.4.2 Bepaling afbraakproducten	36		
3.4.3 Bepaling redoxomstandigheden	36		
3.4.4 Bepaling voedingsstof en nutriëntengehalte	38		
3.4.5 Duurzaamheid natuurlijke afbraak	39		
3.4.6 Detectie dechlorerende bacteriën	40		
3.4.7 Bepaling afbraaksnelheden	40		
3.4.8 Monitoring en stoftransportmodellering	40		

Voorwoord

Jaarlijks worden grote hoeveelheden vluchtige chloorkoolwaterstoffen (VOCl) door de mens geproduceerd en gebruikt. Daarbij is in het verleden nogal eens wat misgegaan en is op meer dan 10.000 locaties een bodemverontreiniging met VOCl ontstaan. Vanwege het gedrag van VOCl in de bodem (zaklagen!) zijn dit vaak moeilijk te saneren verontreinigingen die daardoor bovendien onze strategische drinkwatervoorraden bedreigen.

De laatste tien jaar is, mede in het kader van NOBIS, SKB en de Europese netwerkorganisatie Nicole, veel kennis en ervaring opgedaan en samengebracht inzake gedrag en aanpak van bodemverontreiniging met VOCl. Deze kennis en ervaring ligt opgesloten in vaak moeilijk toegankelijke en locatiegebonden rapportages met bovendien veelal een beperkte scope (hetzij sanering, hetzij stofgedrag, hetzij veldonderzoek).

De doelstelling van dit cahier is dan ook om deze kennis en ervaring toegankelijk te maken voor een breder publiek. Het cahier is een leesbare basis om op onderdelen verdieping te zoeken in onderliggende informatiebronnen. Wij hopen dat het cahier daarmee een bijdrage kan leveren aan het gezamenlijk oplossen van het probleem van VOCl in de bodem.

Leeswijzer

In het cahier komen achtereenvolgens de volgende onderdelen aan de orde:

- Wat zijn VOCl?
- Welk gedrag vertonen VOCl in de bodem?
- Hoe verloopt de natuurlijke afbraak van VOCl en hoe meten we dit?
- Hoe onderzoek je de aanwezigheid van VOCl in de bodem?
- Wat is de toxische werking en wat zijn de risico's bij VOCl bodemverontreiniging?
- Op welke wijze kun je VOCl uit de bodem verwijderen?
- Welke kennis- en ervaringsbronnen zijn er ten aanzien van VOCl in de bodem?

In de tekst is hier en daar een waarschuwbord gebruikt om een bijzonder aspect van VOCl verontreiniging onder de aandacht te brengen:

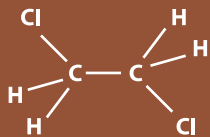


1

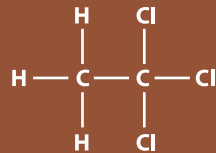
Wat zijn vluchtige chloorkoolwaterstoffen?

1.1 Chemisch/fysische karakteristiek

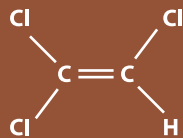
Gelet op de aard van bodemverontreiniging in Nederland wordt het grootste deel van de chloorkoolwaterstof verontreinigingen in Nederland ingenomen door de vluchtige alifatische chloorkoolwaterstoffen, in dit cahier aangeduid met de afkorting VOCl. Dit zijn verbindingen met een open koolstofskelet (geen ringstructuren) gebonden met één of meer chlooratomen. Binnen deze groep nemen tetra- of perchlooretheen (PER), trichlooretheen (TRI), 1,1,1-trichloorethaan (TCA) en 1,2-dichloorethaan (1,2-DCA) een belangrijke plaats in. Stoffen die ook nog genoemd kunnen worden in dit verband zijn de veel in de landbouw o.a. als aardappelontsmettingsmiddel toegepaste 1,2-dichloorpropaan (1,2-DCP) en 1,3-dichloorpropeen, en stoffen als dichloormethaan (DCM) en tetrachloormethaan (TETRA).



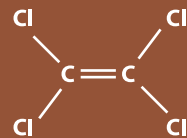
1,2-Dichloorethaan



1,1,1-Trichloorethaan



Trichlooretheen



Tetrachlooretheen

Er worden jaarlijks enorme hoeveelheden VOCl door de mens geproduceerd en gebruikt. Het grootste volume daarvan wordt ingenomen door 1,2-dichloorethaan (1,2-DCA), dat in 1794 werd uitgevonden door vier Nederlandse vrienden (Gezelschap der Hollandsche Scheikundigen). Deze stof werd daarom vroeger ook wel Dutch Oil genoemd. 1,2-DCA wordt gebruikt als basis voor de productie van PVC en voor de productie van tetrachlooretheen en trichlooretheen. In 2002 werd in Europa circa 260.000 ton gechloreerde oplosmiddelen gebruikt. Deze hoeveelheid neemt sindsdien jaarlijks met circa 5% af als gevolg van strengere regelgeving, deskundiger en bewuster gebruik, recycling en het werken in gesloten systemen. Er is bijvoorbeeld ook minder vraag naar een stof als tetrachlooretheen, omdat het hieraan ontleende Freon (koelvloeistof en drijfgas) niet meer mag worden geproduceerd. Voor stoffen als 1,1,1-TCA en TETRA geldt een totaalverbod op alle toepassingen, behalve als grondstof of technische hulpstof.

De VOCl hebben de volgende belangrijke eigenschappen:

- de stoffen hebben een lage absolute oplosbaarheid in water, maar dat is nog altijd zeer hoog in vergelijking tot bodemsaneringsnormen (de oplosbaarheid van PER is 'maar' 150.000 µg/l, maar de interventiewaarde van PER is 40 µg/l!);
- de relatieve dichtheid (g/cm^3) is groter dan water (dichtheid = 1). Indien deze stoffen als puur product (zogenaamde Dense Non-Aqueous Phase Liquid (DNAPL)) in de bodem terechtkomen, kan onder invloed van de zwaartekracht dichtheidsstroming optreden ('zaklagen');
- de adsorptie coëfficiënt (K_{oc}) is laag, hetgeen betekent dat zij relatief weinig aan organische stof hechten in de bodem en dus relatief mobiel zijn in opgeloste vorm;
- het zijn relatief vluchtige stoffen (met relatief lage dampspanning);
- onder natuurlijke omstandigheden breken deze stoffen langzaam af in de bodem;
- het zijn apolaire stoffen die makkelijk oplossen in vetweefsel en waarin vet ook makkelijk oplost. Vanwege dit laatste aspect worden deze stoffen vaak ook gebruikt als reinigings- en ontvettingsmiddel.

In de uitklaptabel voorin het cahier is een aantal (natuurkundige) parameterwaarden van veel voorkomende VOCl weergegeven. Het inzicht in eigenschappen van VOCl, samen met kennis van bodemprocessen, is fundamenteel voor het begrijpen van de wijze van voorkomen en verspreiden in de bodem en het ecosysteem.



Tetrachlooretheen wordt ook wel perchlooretheen genoemd, vandaar de afkorting PER. Het is geen TETRA, want dat is tetrachloormethaan. In engstalige landen spreekt men van tetra- of perchloroethyleen en kort men het af tot PCE en dus niet tot TCE, want dat is trichloroethyleen ofwel TRI (trichlooretheen).



1.2 Bronnen van verontreiniging

Als gevolg van een veelheid aan menselijke activiteiten zijn met name in de afgelopen eeuw VOCl, vaak ook door onwetendheid, in de bodem terechtgekomen. Als gevolg van bewustwording en regelgeving zijn in de afgelopen twintig jaar de emissies naar de bodem sterk ingedamd. Veel gechloreerde verbindingen kunnen ook onder natuurlijke omstandigheden worden geproduceerd, met name door mariene (zee)algen, maar ook door bodembacteriën. Dit betreft dan met name laag gechloreerde verbindingen zoals chloormethaan, in relatief lage concentraties. Van hoger gechloreerde verbindingen zoals PER is geen biologische oorsprong aangetoond, maar deze verbindingen kunnen wel ontstaan bij vulkaanuitbarstingen (in Nederland was de laatste uitbarsting overigens circa 150 miljoen jaar geleden en dit vormt hier zodoende geen natuurlijke bron).

Hiernavolgend wordt voor een aantal veel voorkomende VOCl beschreven hoe zij in de bodem terecht zijn gekomen en wat dit voor consequenties heeft voor het verspreidingsgedrag.

PER, TRI, 1,1,1-TCA, DCM en TETRA werden en worden toegepast in relatief kleine hoeveelheden, maar bij een groot aantal industriële activiteiten. In de zogenaamde UBI-codes worden circa 200 verschillende bedrijfstakken genoemd waar VOCl werden en worden gebruikt. Ze zijn en werden vaak toegepast als oplosmiddel en/of ontvettingsmiddel in de metaal- en galvanische-, de elektronische- en de grafische industrie. Daarnaast als reinigingsmiddel bij chemische

wasserijen (PER en TRI), maar ook in het kantoor en huishouden (in o.a. printerinkt, verfverwijderaar, Tipp-Ex, lijmen, en voorheen zelfs als ontwormingsmiddel voor mensen). Ook worden deze stoffen vaak als hulpstof gebruikt in de voedingsmiddelenindustrie. Zo wordt dichloormethaan gebruikt bij de productie van cafeïnevrije koffie en bij de extractie van kruiden.

Vanwege het veelvuldig gebruik zijn er ook veel locaties verontreinigd met deze stoffen (meer dan 10.000 locaties in Nederland).

1,2-DCA wordt in bulk op een beperkt aantal plaatsen geproduceerd voor met name de productie van vinylchloride (VC) waarmee PVC wordt gemaakt. Het komt daarom in een beperkt aantal gevallen in Nederland voor als hoofdbestanddeel van de bodemverontreiniging. Deze verontreinigingen zijn ontstaan doordat als gevolg van lekkages en calamiteiten 1,2-DCA als puur product in de bodem terecht is gekomen. Daarnaast wordt 1,2-DCA ook gebruikt als bestrijdingsmiddel. Dit geldt ook voor een stof als 1,2-DCP dat veel in de landbouw als o.a. aardappelontsmettingsmiddel wordt toegepast. Deze toepassing zal eerder leiden tot een diffuus verspreide verontreiniging dan tot een puntbron. Het grondwater kan dan door uitspoeling over een groot oppervlak diffuus met lage concentraties verontreinigd zijn, met alle consequenties van dien voor drinkwaterwinningen.

Bij de galvanische en grafische industrie, alsmede bij chemische wasserijen, werd in het verleden soms gebruik gemaakt van een zinkput, waarin VOCl-afval werd gedumpt. Deze stoffen konden dan, in geval van aanwezigheid van puur product, direct tot grotere diepte wegzakken. Zo'n puntbron heeft meestal geleid tot een omvangrijke grondwaterverontreiniging. Ook dumpte men VOCl-afval of residu in locatiesloten of in vloeivelden, waardoor lijnvormige bronnen ontstonden met relatief grote en brede grondwaterverontreinigingen tot gevolg. Meestal vond lozing plaats van VOCl-houdend afvalwater op het riool (men schrobde de vloer in bedrijfsruimten vaak ook met oplosmiddel). De hoge concentraties VOCl en het mogelijk aanwezige puur product tastten de rubberen ringverbindingen van de rioolbuizen aan. Daardoor ontstonden lekkages naar de bodem, soms nog op grote afstand van de feitelijke bron. In het geval dat het riool als

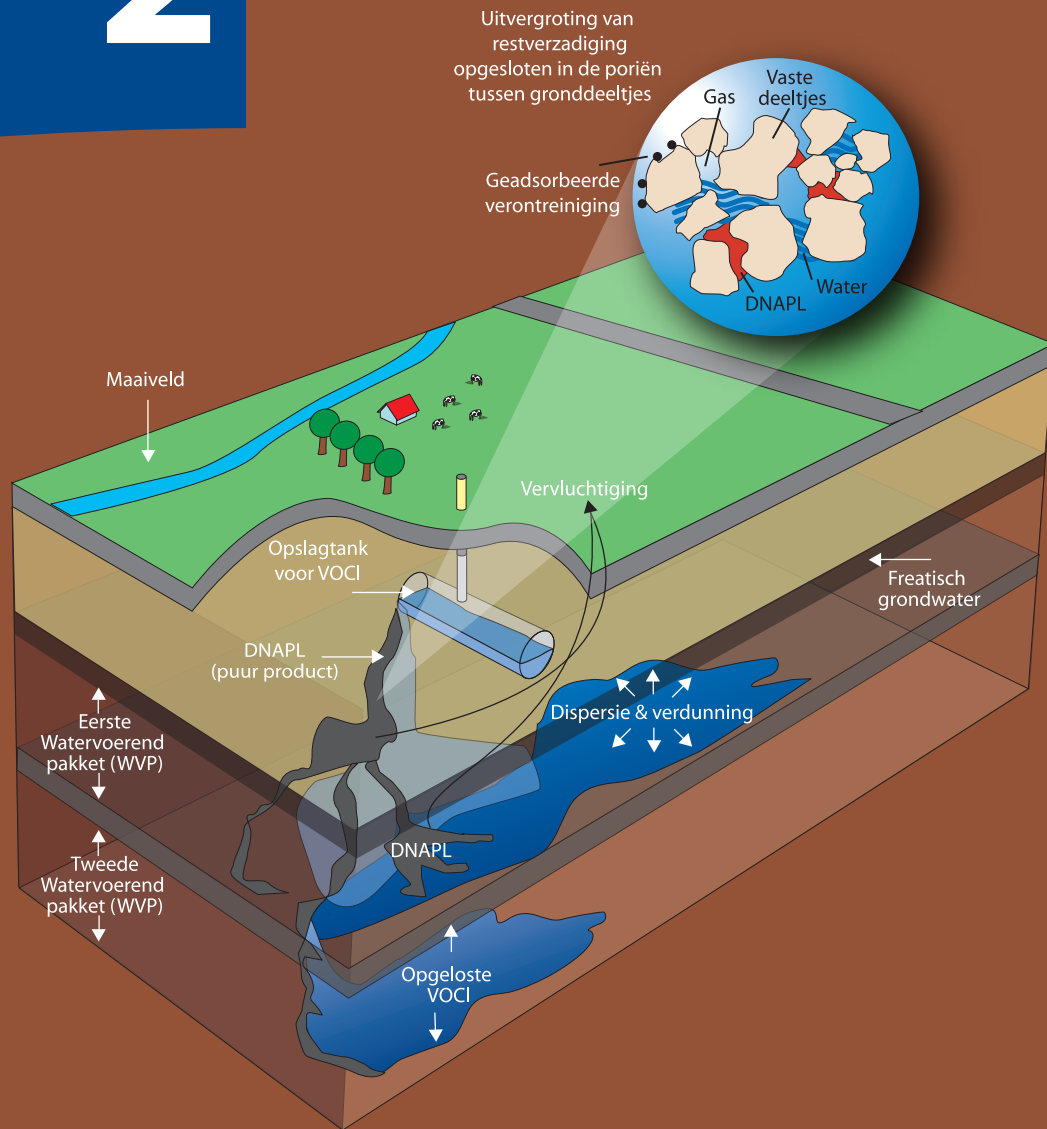
verspreidingsmedium heeft gefungeerd, is vaak sprake van diverse (kleine) kernen van verontreiniging van waaruit het grondwater verontreinigd is geraakt. Andere oorzaken van bodemverontreiniging zijn opslag (lekke of overvolle tanks), procesverliezen ('overkokers' in chemische wasserijen) en morsverliezen tijdens afvoer/transport.



Bij aanwezigheid van VOCl in het freatisch grondwater en/of de onverzadigde zone moet worden nagegaan of kunststof waterleidingen aanwezig zijn. Deze oplosmiddelen werken namelijk in op PVC of (HD)PE drinkwaterleidingen. De VOCl permeëren in meer of mindere mate door de kunststof en kunnen dan risico's opleveren (zie ook paragraaf 5.2).



2



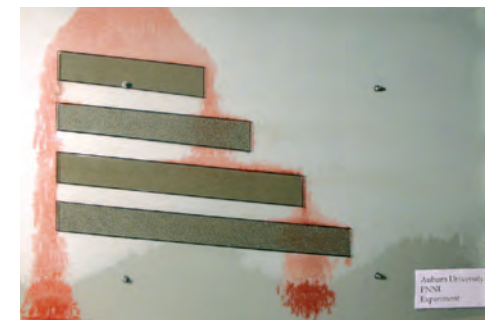
Gedrag van gechloreerde oplosmiddelen in de bodem

Hoe verspreiden VOCl zich in de bodem?

2.1 Dichtheidsstroming

Vanwege de matige tot slechte oplosbaarheid in water en de hoge dichtheid kunnen de gechloreerde oplosmiddelen als een aparte pure vloeistoffase (DNAPL) tot grote diepte in de bodem doordringen. Dit wordt ook wel dichtheidsstroming genoemd. Hierbij moet worden opgemerkt, dat VOCl in opgeloste vorm geen dichtheidsstroming vertoont. Daarvoor zijn de dichtheidsverschillen met het omringende grondwater te gering, ook bij concentraties rond de maximale oplosbaarheid van de VOCl.

In de onverzadigde zone kan de DNAPL door relatief minder doorlatende lagen (met relatief fijne textuur) worden geabsorbeerd. Onder invloed van capillaire krachten zuigen deze lagen de DNAPL's op en veroorzaken zo een laterale verspreiding. In de verzadigde zone verspreiden de DNAPL's zich naar beneden en vormen zaklagen bovenop, en dus niet in, de minder doorlatende bodemlagen. Daarbij kan ook laterale verplaatsing (ook tegen de heersende grondwaterstromingsrichting in!) optreden onder invloed van de zwaartekracht als er sprake is van schiefgestelde minder doorlatende bodemlagen. Dit laatste kan tot zogenaamde secundaire bronzones leiden op relatief grote afstand van de oorspronkelijke bron (zie foto hieronder).



In de onverzadigde zone worden DNAPL's dus eerder aangetroffen in de relatief fijne textuur en in de verzadigde zone in relatief grovere textuur, dichtbij het grensvlak met fijne textuurlagen (fijn zand, leem of klei). Als er door aanvulling van puur product van bovenaf echter voldoende drukhoogte wordt opgebouwd, zal een DNAPL uiteindelijk in staat zijn de kleinere poriën binnen te dringen, waardoor de zaklaag aan de onderzijde wordt gedraineerd. Als de aanvulling van bovenaf stopt, zal op termijn ook de neerwaartse verspreiding van DNAPL's eindigen en stelt zich een evenwicht in. De in de poriën van het verspreidingspad achtergebleven DNAPL wordt restverzadiging genoemd. Restverzadiging en zaklagen noemt men 'puur product'.

2.2 Verdamping en diffusie

In de onverzadigde zone zal vanuit de DNAPL's (restverzadiging) ook verontreiniging in dampvorm overgaan. Dit leidt tot sterk verhoogde concentraties in de bodemlucht, met risico van uitdamping naar kruipruimtes onder huizen. Er kan ook verdamping optreden vanuit bodemvocht waarin VOCl zijn opgelost.

Diffusie treedt op onder invloed van concentratiegradiënten: moleculen hebben de neiging om zich te verplaatsen van een gebied met een hoge concentratie naar een gebied met een lage concentratie. Het leidt in de bodemlucht (onverzadigde zone) tot verdere verspreiding, vaak over een relatief groot oppervlak. Diffusie treedt ook op in de verzadigde zone, maar is daar als proces vaak ongeschikt aan transport als gevolg van grondwaterstroming (convectief transport). Het gaat wel een belangrijke rol spelen als de stroming van het grondwater beperkt is (bijvoorbeeld in klei of in microporiën van fijnzandige grond).

2.3 Convectief transport

Grondwater dat door de ondergrondse bronzone stroomt, wordt door het in oplossing gaan van verontreiniging uit het pure product (vanuit zowel de restverzadiging als de zaklagen) verontreinigd. De absolute oplosbaarheid in water is weliswaar gering, maar de oplosbaarheid is relatief hoog in vergelijking tot bodemsaneringsnormen (de interventiewaarde voor tetrachlooretheen bedraagt slechts 40 µg/l,

terwijl de maximale oplosbaarheid 150.000 µg/l bedraagt!). DNAPL's lossen langzaam op in het langsstromende grondwater (convectief transport, Darcy-vergelijking) en kunnen dan ook honderden jaren een verontreinigingsbron zijn voor het grondwater. De pluim die zich vormt vanuit een bronzone kan daarom vele honderden meters tot zelfs kilometers lang worden.

2.4 Adsorptie en retardatie

Tijdens de verspreiding hecht een deel van de opgeloste fractie zich aan het sorptiecomplex (met name aan organisch stof). Door dit proces verspreiden stoffen zich altijd trager dan het grondwater. De vertraging wordt retardatie genoemd. Een stof met een retardatiefactor van 2 verspreidt zich dus 2 keer langzamer dan grondwater.

De mate van adsorptie van organische verontreinigingen is evenredig met het organisch stofgehalte. **In formule: $K_d = f_{oc} * K_{oc}$** waarin,

K_d = distributiecoëfficiënt (l/kg)

f_{oc} = fractie organisch koolstof,
waarbij f_{oc} = organisch stofgehalte (kg/kg)/1,724

K_{oc} = adsorptiecoëfficiënt aan koolstof (l/kg)

De distributiecoëfficiënt geeft de verhouding aan tussen de aan de vaste stof geadsorbeerde fractie (mg/kg) en de in het grondwater opgeloste fractie (mg/l), uitgaande van een evenwichtssituatie.

De retardatiefactor is de verhouding tussen de snelheid van de waterdeeltjes en de verontreiniging: **$R_f = 1 + (\rho_b * K_d) / p$** waarin,

R_f = retardatiefactor (-)

ρ_b = bulkdichtheid in kg droge stof per volume bodem (kg/l)

p = porositeit, poriefraction in de verzadigde zone (-)

K_d = distributiecoëfficiënt (l/kg)

Hoe groter de K_{oc} , des te groter de K_d en des te hoger de R_f en des te minder snel de verspreiding.

In tabel 1 zijn de retardatiefactoren weergegeven voor enkele VOCl, bij verschillende organisch stofgehaltes en uitgaande van een zandige watervoerende bodemlaag (bulkdichtheid 1,7 kg/l, porositeit 0,35). Hierin zijn ook VOCl opgenomen die in de bodem kunnen ontstaan als gevolg van biologische afbraak: cis-1,2-dichlooretheen (cis-DCE) en vinylchloride (VC).

Tabel 1

Retardatiefactoren van enkele VOCl

Organische stof (%)	PER	TRI	cis-DCE	VC	1,1,1-TCA	1,2-DCA
0,05	1,3	1,2	1,1	1,0	1,1	1,0
0,5	4,4	2,6	2,0	1,5	1,9	1,3
5	34,8	16,5	11,1	5,7	10,4	3,6

Watervoerende pakketten hebben vaak een laag organisch stofgehalte (< 0,5 %) dus de verspreiding van VOCl zal daar relatief snel zijn. In tabel 2 is de mogelijke theoretische pluimlengte aangegeven, uitgaande van verschillende voor Nederland realistische stromingssnelheden van het grondwater, een organisch stofgehalte van 0,5 % en een periode van 25 jaar na ontstaan van de verontreiniging (en het ontstaan van afbraakproduct in de bronzone). Duidelijk is dat er als gevolg van natuurlijke afbraak verbindingen kunnen ontstaan in het grondwater (zoals cis-DCE en VC) die veel mobieler zijn dan het oorspronkelijke component!

Tabel 2

Theoretische pluimlengte (bij organisch stofgehalte 0,5% en na periode van 25 jaar)

Stromings-snelheid grondwater (m/j)	Theoretische pluimlengte (meters vanaf de bronzone)					
	PER	TRI	cis-DCE	VC	1,1,1-TCA	1,2-DCA
5	30	50	60	90	60	100
10	60	100	120	170	130	200
25	140	240	300	420	320	500

2.5 Dispersie

Dispersie refereert naar het proces waarbij een verontreinigingspluim 'uitwaaiert' in verschillende richtingen (3-D) naarmate de afstand tot de bron groter wordt: longitudinaal (in de stromingsrichting van het grondwater, vooruitlopend), transversaal (dwars op de stromingsrichting van het grondwater) en verticaal. Dit wordt enerzijds veroorzaakt door heterogeniteit in poriëngrootte, waarin verschillende stromingssnelheden heersen. Anderzijds wordt dit veroorzaakt doordat een verontreinigingsdeeltje elke keer voor de keuze komt om via de ene of de andere kant om bodemdeeltjes te stromen (verschillen in pad en weglengte). Sommige deeltjes kunnen zich zodoende een heel eind van de loodlijn van de stromingsrichting af begeven. Door dispersie is de overgang van verontreinigde naar schone zone minder scherp.

2.6 Transport in klei

Klei ontleent de slechte (water)doorlatendheid aan het feit dat water een polaire stof is die ervoor zorgt dat de plaatjes, waar klei uit is opgebouwd, een ondoorlatende structuur vormen. Zodra er sprake is van VOCl als puur product bovenop een kleilaag kunnen de eigenschappen van klei veranderen. De plaatjes kunnen uiteen wijken en de VOCl kan verder de kleilaag indringen. Echter, de druk van de bovenliggende bodem-/waterkolom op de kleilaag kan dit proces teniet doen.



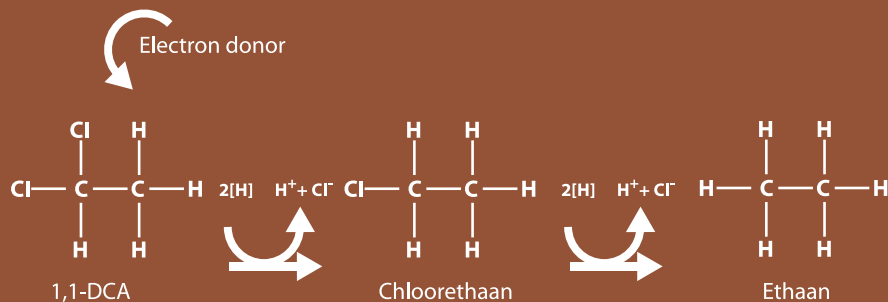
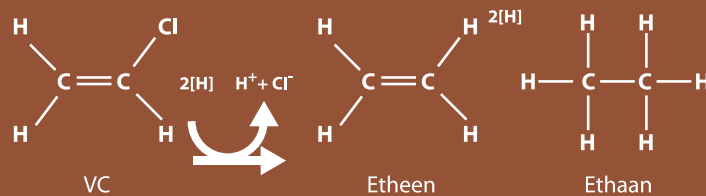
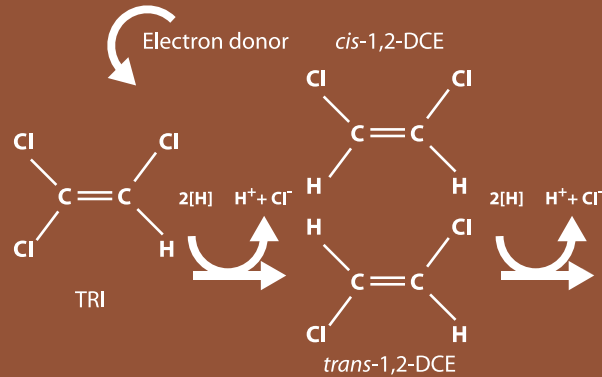
Puur product is zeer moeilijk terug te vinden en vertoont vaak een zeer grillig verspreidingspatroon. Er zijn daarom een aantal zaken waar je bij de gechloreerde oplosmiddelen op bedacht moet zijn.

1. Het vereist in ieder geval gedetailleerde informatie over de bodemopbouw om een beeld te vormen van het mogelijke verspreidingspatroon. De bodem is vaak meer heterogeen dan men op het eerste oog aanneemt. Ook een ogenschijnlijk homogene 'zandbak' kent een afwisseling van meer en minder doorlatende laagjes, die bovendien niet continu in de ruimte aanwezig hoeven te zijn. Daarom vindt men op soms onverwachte plaatsen aanwijzingen voor de aanwezigheid van DNAPL's, soms ook ver van de oorspronkelijke bronzone (zogenaamd secundaire bronzones).
2. Een concentratie in het grondwater van 5 - 10% (7.500 - 15.000 µg/l voor PER) van de oplosbaarheidsgrens voor een stof kan al een aanwijzing zijn voor de nabijheid/aanwezigheid van een DNAPL.
3. Het plaatsen van een filter in de vermoedelijke DNAPL zone is een hachelijke zaak. Doorsnijding van minder goed doorlatende laagjes kan ervoor zorgen dat eventueel in de omgeving aanwezig puur product zich verder naar de diepte kan verplaatsen. Dus alleen doen als het niet anders kan, maar dan wel (bij een puls boring) met een verloren casing of (bij een sondering) met een bentonietomspoeling.
4. Grondwaterstandverlaging door grondwateronttrekking in de buurt van een DNAPL zone leidt tot een verstoring van de drukhoogte in de DNAPL zone. Dit kan ertoe leiden dat weer (verticale) stroming van DNAPL plaatsvindt totdat er een nieuw evenwicht is ingesteld.
5. In geval van aanwezigheid van DNAPL's bij een locatie waar oppervlaktebehandeling heeft plaatsgevonden (bijvoorbeeld galvano-industrie) moet men bedacht zijn op een nikkel- en/of zinkverontreiniging in het grondwater die zich tot grote diepte uitstrekt. De nikkel en zink kunnen als insluitsels in de DNAPL's naar de diepte zijn vervoerd en kunnen daar in het grondwater

oplossen.

6. Pas op voor de powerpoint-pluim! Juist vanwege het grillige verspreidingskarakter van VOCI is het onzin om mooie pluimcontouren te tekenen. Ook de pluim heeft dan een grillige opbouw.
7. Doordat van nature vaak afbraak van de VOCI optreedt, ontstaan meestal dechloreringsproducten die veel mobieler en schadelijker zijn dan de uitgangsstof. Zo kan uit PER door dechlorering vinylchloride ontstaan, een stof die nauwelijks retardatie ondervindt, zeer vluchtig is en bovendien ook carcinogeen is.

3



Reductieve dechlorering van chloorethenen en -ethanen

Hoe verloopt de natuurlijke afbraak van VOCl?

In Amerika hanteert men voor natuurlijke afname van concentraties aan verontreinigende stof de term **Natural Attenuation (NA)**, wat wordt gezien als het proces van 'verdwijning' van verontreiniging als gevolg van het totaal van biologische afbraak, verdunning, dispersie, sorptie, vervluchtiging en abiotische omzetting. In Nederland wordt met NA vooral de natuurlijke biologische afbraak bedoeld (en eventueel de abiotische afbraak), omdat wij vinden dat slechts dan sprake is van echte verdwijning (ofwel: **Dilution is no solution to pollution**).

3.1 Welke afbraakmechanismen zijn mogelijk

Biologische afbraak van VOCl zal alleen dan plaatsvinden als de stoffen in oplossing zijn gegaan. In puur product vindt geen afbraak plaats vanwege de toxiciteit van de stoffen (vetoplossend!). De afbraak is daarbij afhankelijk van milieumomstandigheden zoals pH, temperatuur, redoxpotentiaal, aanwezigheid van andere verontreinigingen en de beschikbaarheid van nutriënten en elektronendonoren/-acceptoren.

De natuurlijke afbraak van VOCl-verontreinigingen in de bodem is het gevolg van het metabolisme van micro-organismen. Bij deze metabolische reacties worden elektronen van de ene stof (de elektronendonor) naar de andere stof (de elektronenacceptor) overgedragen waarbij energie vrijkomt. Deze reacties heten reductie-oxidatiereacties (redox-reacties). Afhankelijk van de redoxomstandigheden kunnen bepaalde verontreinigingen moeilijk of zelfs in het geheel niet worden afgebroken. De redoxomstandigheden in het grondwater zijn daarbij in te delen in aëroob (zuurstofgehalte > 1 mg/l) en anaëroob (zuurstofgehalte < 1 mg/l). Daarbij is het anaërobe spectrum nog (in afnemende redoxpotentiaal) onder te verdelen in nitraatreducerend, ijzerreducerend, sulfaatreducerend en CO₂-reducerend (methaanvormend). Onder deze omstandigheden treden nitraat, of ijzer (III),

of sulfaat of CO₂ op als elektronenacceptor bij de omzetting van een geschikte elektronendonator door respectievelijk nitraat-, of ijzer-, of sulfaat-, of CO₂-reducerende (methaanvormende) bacteriën. Als elektronendonator kunnen organische verbindingen worden gebruikt (dus ook VOCl!), wat ook wel 'brandstof' wordt genoemd, maar in dit cahier wordt de term 'voedingsstof' aangehouden. De parameter hiervoor in het grondwater is het DOC gehalte (Dissolved Organic Compounds).

3.1.1 Anaërobe afbraak

Reductieve dechlorering

Diverse VOCl kunnen ook als elektronenacceptor dienen bij de omzetting van een geschikte voedingsstof (de elektronendonator). Daarbij kunnen organisch materiaal, vetzuren, alcoholen, of een nevenverontreiniging (BTX of fenolen) als voedingsstof dienen. Deze voedingsstof wordt daarbij door fermentatieve bacteriën omgezet in waterstof. Deze waterstof kan dan worden gebruikt voor de dechlorering van VOCl, waarbij ook energie vrijkomt voor de groei van de dechlorerende bacterie. Daarbij wordt een chlooratoom vervangen door een waterstofatoom. Dit noemt men reductieve dechlorering, ook wel chloorademhaling genoemd, naar analogie van de zuurstofademhaling die mensen toepassen, waarbij de bij de omzetting van voeding vrijkomende elektronen worden afgezet op zuurstof (wat vervolgens als kooldioxide wordt uitgeademd). De reductieve dechlorering speelt een belangrijke rol bij de natuurlijke afbraak van VOCl in de bodem.

VOCl zoals PER en TRI worden bij reductieve dechlorering stapsgewijs via 1,2-dichlooretheen (DCE) en vinylchloride (VC) afgebroken tot etheen en ethaan. Deze reactie verloopt in de praktijk vooral via cis-1,2-dichlooretheen (cis-DCE). Daarnaast ontstaat meestal een zeer geringe hoeveelheid trans-1,2-DCE.

Ook 1,1,1-TCA en 1,2-DCA kunnen in principe via reductieve dechlorering worden afgebroken naar ethaan (en/of etheen bij 1,2-DCA). 1,1,1-TCA wordt daarbij via 1,1-dichloorethaan (1,1-DCA) en/of 1,2-dichloorethaan (1,2-DCA) en chloorethaan (CA) omgezet in ethaan. *In de praktijk blijkt echter dat de afbraak van 1,1,1-TCA op locaties vaak onvolledig is en stagneert bij 1,1-dichloorethaan.* Soms wordt ook nog enige CA gevonden. De oorzaak is ook hier vaak een slechte voedings-situatie en/of een ongunstige redoxomstandigheid (nitraat- of sulfaat-reducerend), alhoewel 1,1-DCA en CA ook onder de voor omzetting gunstiger methanogene omstandigheden zeer moeizaam afbreken.

1,2-DCA kan in één stap worden omgezet in etheen onder afsplitsing van twee chlooratomen, maar de reductieve dechlorering kan ook verlopen via chloorethaan, naar ethaan. Op slechts enkele locaties in Nederland is volledige dechlorering van 1,2-DCA waargenomen. Er is weinig bekend over welke organismen deze reacties tot stand brengen. Ook TETRA kan in principe via reductieve dechlorering worden omgezet via vorming van trichloormethaan (chloroform, TCM), dichloormethaan (DCM), chloormethaan (CM) en methaan, maar in het veld is dit nog niet waargenomen.

Voor VOCl die reductieve dechlorering ondergaan, geldt over het algemeen onder anaërobe omstandigheden: hoe minder chlooratomen aanwezig, hoe lager de snelheid van reductieve dechlorering. De verklaring hiervoor is dat de bindingssterkte van de chlooratomen aan het koolstofskelet hoger is naarmate er minder chlooratomen aanwezig zijn. De reductieve dechlorering van lager gechloreerde VOCl (zoals en vinylchloride) levert dus ook minder energie en vereist dan ook lagere (voor omzetting energetisch gunstiger), liefst methaanvormende, redoxomstandigheden.

Reductieve dechlorering van PER en TRI naar cis-DCE verloopt het snelst onder vooral sulfaatreducerende en methaanvormende (methanogene) redoxomstandigheden. De verdere omzetting van cis-DCE via VC naar etheen en ethaan verloopt langzamer en onder met name methanogene omstandigheden. Onder sulfaatreducerende omstandigheden bestaat de kans op stagnatie van de afbraak bij cis-DCE met

ophoping van deze stof tot gevolg. Onder nitraatreducerende omstandigheden stagneert ook de afbraak van PER naar TRI omdat dit dan te weinig energie oplevert voor de dechlorerende bacteriën. De relatie tussen de redoxomstandigheid en de mogelijkheden van reductieve dechlorering van PER, TRI, cis-DCE en VC is samengevat in tabel 3.

Tabel 3

*Relatie redoxomstandigheid en reductieve dechlorering
PER, TRI, cis-DCE en VC*

Redox-omstandigheid	Mogelijkheden voor reductieve dechlorering PER, TRI, cis-DCE en VC
Nitraatreducerend	Geen of langzame reductieve dechlorering mogelijk van PER naar TRI
Ijzerreducerend	Reductieve dechlorering van PER en/of TRI tot cis-DCE mogelijk, geen reductieve dechlorering van cis-DCE en/of VC
Sulfaatreducerend	Reductieve dechlorering van PER en/of TRI tot cis-DCE mogelijk, geen of nauwelijks reductieve dechlorering van cis-DCE en/of VC
Methanogeen	Reductieve dechlorering van PER en/of TRI en/of cis-DCE en/of VC tot etheen en ethaan mogelijk

Ook voor de reductieve dechlorering van 1,1,1-TCA, 1,2-DCA en TETRA geldt in principe dat van nitraatreducerend naar methanogeen gaand dit proces gemakkelijker verloopt.

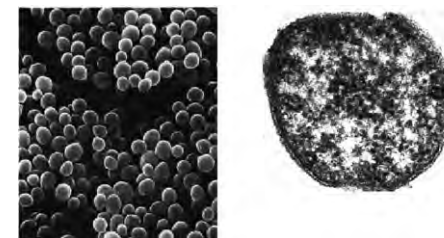
De aanwezigheid van de elektronenacceptoren nitraat, ijzer (III) en sulfaat heeft dus eigenlijk het effect dat de reductieve dechlorering van VOCl niet of onvolledig verloopt.

Volledige reductieve dechlorering van VOCl vindt men van nature vaak op die plaatsen waar de juiste kwaliteit voedingsstof (DOC) aanwezig is. In gebieden met veenlagen in de bodem is het omringende grondwater vaak humusrijk (= DOC) en hier kun je volledige dechlorering op zien treden in geval van een VOCl-verontreiniging. In stedelijk gebied is bij chemische wasserijen vaak sprake van

lekkende riolen en putten als gevolg van de aantasting door met het afvalwater geloosde VOCl. Hierdoor komen ook geschikte voedingsstoffen terecht in het grondwater met vaak volledige dechlorering van de VOCl tot gevolg. Naast geschikte voedingsstof moeten er ook voldoende nutriënten (stikstof- en fosfor verbindingen) in het grondwater aanwezig zijn voor de groei van micro-organismen.

De reductieve dechlorering van PER en TRI kan onder natuurlijke omstandigheden ook stagneren bij cis-DCE omdat niet de juiste bacteriën aanwezig zijn in het grondwater. In zo'n geval zijn bacteriën zoals *Dehalobacter restrictus*, *Dehalospirillum multivorans* of *Desulfotobacterium* spp. aanwezig. Voor deze bacteriën zijn de laatste twee stappen in de afbraak (van cis-DCE naar VC en van VC naar etheen) energetisch te onvoordelig om uit te voeren. Tot nu toe is slechts één bacterie beschreven die in staat is tot volledige dechlorering van PER en TRI naar etheen en ethaan: *Dehalococcoides ethenogenes*. De laatste reductieve stap van VC naar etheen vindt bij dit organisme echter co-metabool plaats. Veel anaërobe bacteriën bezitten namelijk metaalcomplexen zoals ferredoxines, die ook 'afbraakactiviteit' vertonen voor VOCl. De bacterie ontleent hier echter geen energie aan voor de groei (metabolisme), het is een toevallig (co-metabool) proces. Er zijn andere *Dehalococcoides* soorten gevonden die deze laatste stap wel metabool (en dus sneller) kunnen uitvoeren. Voor volledige en snelle reductieve dechlorering van PER is dus een consortium van bacteriën nodig en dit geldt waarschijnlijk ook voor andere VOCl.

*Dehalococcoides
ethenogenes*



Oxidatieve dechlorering

In het tot nu toe besproken anaërobe afbraakmechanisme fungeren de VOCl als elektronenacceptor in de afbraakreacties. Toch nog toe zijn geen aanwijzingen gevonden dat VOCl zoals PER, TRI, 1,1,1-TCA, 1,1-DCA, CA en 1,2-DCA onder anaërobe omstandigheden oxidatief kunnen worden omgezet, waarbij ze dus worden gebruikt als primaire groeistof, dus als elektronendonor. Alleen voor cis-DCE en VC is oxidatieve dechlorering aangetoond onder ijzer- en nitraatreducerende omstandigheden, waarbij CO₂ ontstaat.

Mogelijk spelen deze reacties een rol in het dechloreringsproces, maar de kennis hierover is nog zeer beperkt.

3.1.2 Aërobe afbraak

Indien er sprake is van een verontreiniging met PER én er is zuurstof aanwezig, dan is afbraak van PER niet mogelijk. TRI, TCA, 1,2-DCA en hun reductieve dechloreringsproducten cis-DCE, VC, 1,1-DCA en CA, alsmede DCM en CM, kunnen onder aërobe omstandigheden wel worden afgebroken. Bij aërobe afbraak kunnen twee mogelijke processen worden onderscheiden, namelijk oxidatieve dechlorering en co-metabole dechlorering.

Oxidatieve dechlorering

De bacteriën wenden de verbinding aan als voedingsstof (elektro-nendonor), waarbij zuurstof als elektronenacceptor optreedt. Dit is waargenomen voor 1,1,1-TCA, 1,2-DCA, CA, 1,1-DCA, VC, DCM en CM. Er zijn aanwijzingen dat dit ook geldt voor cis-DCE.

Co-metabole dechlorering

Bacteriën die groeien op methaan, etheen, ethaan, butaan, propaan, maar ook op fenol en toluen (als primaire groeistof = elektronen-donor) produceren het enzym mono- of di-oxygenase. Deze enzymen zijn weinig substraatspecifiek en vertonen daarom ook 'afbraak-activiteit' voor VOCl, zoals TRI, cis-DCE, VC, 1,1,1-TCA, 1,1-DCA, 1,2-DCA, CA, TCM (chloroform), DCM en CM. Aan deze reactie ontleent een bacterie geen energie voor de groei (metabolisme), want het is een toevallige bij-reactie (co-metabolisme). De reactie verloopt sneller naarmate de stoffen minder chlooratomen bevatten. Dit is

dus precies omgekeerd aan de situatie bij reductieve dechlorering! De co-metabole afbraak van chloorethenen verloopt via epoxidevorming. De gevormde chlooretheenepoxides zijn instabiel en vallen na verloop van tijd spontaan uiteen in gechloreerde en niet gechloreerde zuren, alcoholen en aldehydes die snel verder worden afgebroken. Als de (giftige) epoxides in te grote hoeveelheden vrijkomen, kunnen zij remmend werken op de aanwezige bacteriën.

3.1.3 Sequentiële afbraak

De aërobe en anaërobe afbraak van VOCl geeft de mogelijkheid van sequentiële afbraak. Daarbij kunnen de in een anaërobe zone ontstane dechloreringsproducten (zoals cis-DCE, VC, 1,1-DCA, CA, DCM, CM), in een aërobe zone gemakkelijk verder worden afgebroken. Dat kan in een aërobe zone van het grondwater zijn, maar ook in een aërobe onverzadigde zone.



Aërobe afbraak in de onverzadigde zone is bijvoorbeeld de reden dat hoge concentraties VC in het grondwater niet hoeven te leiden tot ophoping van VC in kruipruimtes.

3.1.4 Abiotische afbraak

Bij dit proces spelen geen microbiologische maar alleen chemische processen een rol.

Van 1,1,1-TCA is bekend dat dit abiotisch kan worden omgezet in 1,1-DCE, een reactie die waarschijnlijk een belangrijke rol in het natuurlijke afbraakproces van 1,1,1-TCA speelt, evenals de omzetting van 1,1,1-TCA in azijnzuur. Ook TETRA kan abiotisch onder invloed van ijzer (II) neerslagen worden omgezet. Meer recentelijk is bekend geworden dat abiotische afbraak ook een rol kan spelen bij de natuurlijke afbraak van de chloorethenen PER, TRI en cis-DCE, waarbij deze stoffen worden omgezet in acetyleen (ethyn, C₂H₂). Zie hiervoor ook het SKB project PT6416, nieuwe processen achterNA.

3.1.5 Resumé afbraak

In tabel 4 worden de afbraakmogelijkheden van VOCl samengevat weergegeven.

Tabel 4*Samenvatting afbraakmogelijkheden VOCl*

Omstandigheid Verbinding	Aëroob (zuurstof is elektronenacceptor)		Anaëroob (nitraat, ijzer III, sulfaat, CO ₂ of VOCl is elektronenacceptor)	
	Oxidatief (als el. donor)	Co-metabool	Oxidatief (als el. donor)	Reductief (als el. acceptor) (bij 1, 2, 3 of 4, zie verklaring onder tabel)
Tetrachlooretheen (PER)	Nee	Nee	Nee	Ja, volledig bij 4, onvolledig bij 2, 3 en niet of nauwelijks bij 1
Trichlooretheen (TRI)	Nee	Ja	Nee	Ja, volledig bij 4, onvolledig bij 2, 3 en niet of nauwelijks bij 1
cis-1,2-Dichlooretheen (cis-DCE)	Ja?	Ja	Ja, onder NO ₃ ⁻ - of Fe(III)-reductie	Ja, volledig bij 4, bij 3 niet of nauwelijks en niet bij 1 of 2
Vinylchloride (VC)	Ja	Ja	Ja, onder NO ₃ ⁻ - of Fe(III)-reductie	Ja, volledig bij 4, bij 3 niet of nauwelijks en niet bij 1 of 2
1,1,1-Trichloorethaan (1,1,1-TCA)	Ja	Ja	Nee	Ja, volledig bij 4, onvolledig bij 3 en niet bij 1 of 2
1,1-Dichloorethaan (1,1-DCA)	Ja	Ja	Nee	Ja, volledig bij 4, niet bij 1, 2 of 3
1,2-Dichloorethaan (1,2-DCA)	Ja	Ja	Nee	Ja, volledig bij 4, niet bij 1, 2 of 3
Tetrachloormethaan (TETRA)	Nee	Nee	Nee	Ja, volledig bij 4, onvolledig bij 1, 2 of 3
Trichloormethaan (TCM, chloroform)	Nee	Ja	Nee	Ja, volledig bij 4, onvolledig bij 2 of 3 en niet bij 1
Dichloormethaan (DCM)	Ja	Ja	Nee	Ja, volledig bij 4 en niet bij 1, 2 of 3

Verklaring:

1. Nitraatreducerende omstandigheden
2. IJzerreducerende omstandigheden
3. Sulfaatreducerende omstandigheden
4. Methanogene omstandigheden

3.2 Randvoorwaarden natuurlijke afbraak

Gelet op voorgaande uiteenzetting zijn er een aantal randvoorwaarden waaraan moet worden voldaan wil er sprake zijn van natuurlijke VOCl afbraak.

1. Geschikte redoxomstandigheden, liefst blijvend in de tijd.
Liefst zo laag mogelijk (methaanvormend, met methaan > 1 mg/l en sulfaat < 10 mg/l), maar overgangen in een pluim van anaërobe naar aërobe omstandigheden leveren ook mogelijkheden op voor volledige afbraak van VOCl.
2. Geschikte voedingsomstandigheden (DOC en nutriënten), liefst blijvend in de tijd.

De aanwezige voedingsstof moet geschikt en beschikbaar zijn voor biologische afbraak en in voldoende mate aanwezig zijn (DOC > 10 mg/l). Daarnaast moeten geschikte stikstof- en fosfor-verbindingen aanwezig zijn (ammonium en ortho-fosfaat).

3. De aanwezigheid van een dechlorerende bacteriepopulatie. Verschillende anaërobe bacteriën zijn in staat om VOCl af te breken. *Dehalococcoides ethenogenes* is tot nu toe het enige geïsoleerde micro-organisme waarvan bekend is dat deze PER volledig kan omzetten naar etheen, alhoewel de laatste stap van VC naar etheen co-metabool is. Er zijn andere *Dehalococcoides* species die deze laatste stap wel metabool uitvoeren. De aanwezigheid van *Dehalococcoides* species is daarmee een belangrijke indicatie voor het optreden van volledige afbraak onder anaërobe omstandigheden.
4. Gunstige pH (5,5 - 8,5).
5. Geen remming van de activiteit door de aanwezigheid van toxische verbindingen.

3.3 Veldomstandigheden en pluimgedrag

Nederland is een rivierdelta waarvan de top laag bestaat uit geologische afzettingen die relatief jong zijn en rijk aan organisch stof. Het grondwater in Nederland is met name in de lagere gebieden over het algemeen sulfaatreducerend tot methaanvormend, omdat in de top laag een grote biologische activiteit heerst, waardoor zuurstof en nitraat snel worden weggevangen uit het in de bodem wegzakkende (regen)water. Hier zal in geval van een VOCl-verontreiniging met name reductieve dechlorering het dominante dechloreringsproces zijn. Als de voedingsomstandigheden gunstig zijn, zal zelfs (snelle) volledige dechlorering op kunnen treden. Dit laatste is bijvoorbeeld het geval in veengebieden of in gebieden waar het watersysteem gekoppeld is aan een hoogveen gebied (zoals het Drents Plateau). In stadgebieden kan riool lekkage ook tot gunstige voedingsomstandigheden in het grondwater leiden. Ook in gedempte grachten is vaak sprake van voor dechlorering gunstige voedingsomstandigheden. In de hoger gelegen gebieden, waar sprake is van infiltratie en weinig organisch stof in de top laag (arme zandgrond) kan in het grondwater sprake zijn van ijzer (III)-, nitraatreducerende, of zelfs aërobe omstandigheden.



In dat geval zal vaak nauwelijks reductieve dechlorering optreden, maar onder de licht gereduceerde omstandigheden (ijzer- en nitraatreductie) zijn wel oxidatieve reacties (met cis-DCE en/of VC als elektronendonor) mogelijk en bij aanwezigheid van zuurstof kunnen co-metabole reacties een grote rol spelen.

In een VOCl pluim waar bovenstrooms van de bronzone een continue aanvoer van nitraat- en/of sulfaatrijk water is, moet eerst dit nitraat en sulfaat worden weggereageerd voordat de juiste (methanogene) omstandigheden ontstaan voor volledige reductieve dechlorering (met de VOCl als elektronenacceptor). Dit kost veel voedingsstof (DOC) waardoor in de bron- en pluimzone minder DOC overblijft voor NA van VOCl. Reductieve dechlorering in deze omgeving is daarom minder duurzaam dan in een methanogene omgeving met voldoende DOC.

3.4 Hoe toon je natuurlijke afbraak (NA) van VOCl aan?

Bij onderzoek naar natuurlijke afbraak van VOCl op een locatie willen we weten of natuurlijke afbraak wel op kan treden, of het inderdaad optreedt en met voldoende snelheid en of het ook een duurzaam proces is (wat ook nog in de toekomst doorgang zal blijven vinden).

In het kader van NOBIS is een 'Beslissingsondersteunend systeem voor de beoordeling van natuurlijke afbraak als saneringsvariant' (BOS-NA versie 2.0, SKB/NOBIS 98-1-21, 2001) ontwikkeld, waarin richtlijnen worden gegeven voor het beoordelen van het optreden van natuurlijke afbraak (NA) op een verontreinigde locatie. Separaat is een cd-rom verkrijgbaar met daarop de handleiding en software, waarmee het mogelijk is om volgens de richtlijnen van het beslissingsondersteund systeem de natuurlijke afbraakpotentie op met VOCl verontreinigde locaties te bepalen.

In het kader van de Europese netwerkorganisatie Nicole is een rapport verschenen (Monitored Natural Attenuation, DRAFT september 2005) waarin drie bewijslijnen worden beschreven, waarmee de geschiktheid van natuurlijke afbraak als saneringsvariant (MNA) kan worden vastgesteld:

1. Gedocumenteerde afname van verontreinigingen of vervagende pluimen. Historische grondwaterkwaliteitsdata kunnen worden gebruikt om aan te tonen dat sprake is van een dalende trend in concentraties en/of vracht aan verontreiniging ter plaatse van bemonsteringspunten. Ook kan het pluimgedrag worden bepaald (krimpemde, stationaire of uitdijende pluim). Hier kan een (eenvoudig) stoftransportmodel een ondersteuning zijn voor de bewijsvoering.
2. Vaststellen van voor NA gunstige omstandigheden. Hierbij worden de redoxomstandigheden bepaald en wordt vastgesteld of er voldoende voeding is voor de volledige omzetting van de verontreiniging (voedingsbalans). De aanwezigheid van afbraakproducten is daarbij een aanwijzing dat NA op de locatie heeft plaatsgevonden of nog steeds plaatsvindt. Zogenaamde stabiele isotopenfractionering (zie kader) kan daarbij een goed hulpmiddel zijn om aan te tonen dat de aanwezigheid van afbraakproducten in de pluim het gevolg is van afbraak en niet van transport vanuit de bron.

Stabiele isotopenfractionering

Organische verontreinigingen hebben een karakteristieke isotopenverhouding ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -verhouding of $\delta^{13}\text{C}$).

In microbiologische afbraakprocessen worden lichte isotopen bij voorkeur omgezet waardoor verrijking optreedt van de zwaardere isotopen. Er vindt dan een verschuiving plaats in de $\delta^{13}\text{C}$. Dit proces wordt isotopenfractionering genoemd en processen als adsorptie, verdunning en vervluchtiging hebben geen invloed op de fractionering. Daarmee is het een goede methode om de natuurlijke afbraak in een stroombaan in de pluim aan te tonen. In de bron is dan namelijk een andere isotopenverhouding aanwezig dan in de pluim.

3. Ondersteunend microbiologisch bewijs (aanwezigheid bacteriën, batch- en/of kolomtesten).

Niet altijd zijn op locaties goede tijdreeksen beschikbaar op grond waarvan het eerste bewijs voor het optreden van NA kan worden geleverd. Daarom worden vaak eerst de redox- en voedingsomstandigheden bepaald, alsmede de afbraakproducten (methode BOS-NA).

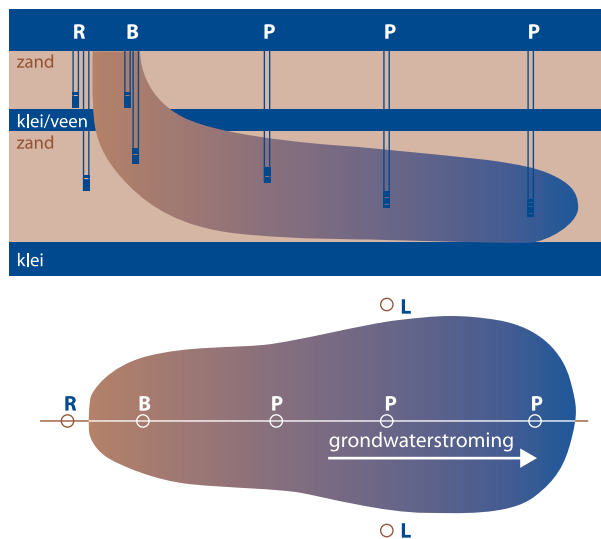
Omdat het natuurlijk afbraakproces mogelijk tientallen jaren moet blijven verlopen, is ook de toekomstige NA-activiteit, ofwel de duurzaamheid van NA, op een locatie van belang. In het kader van NOBIS is dan ook een 'Methodiek voor het vaststellen van de duurzaamheid van gechloreerde ethenen' opgesteld, waarmee de duurzaamheid van het natuurlijke afbraakproces kan worden ingeschat (D-NA, SKB SV-513, 2003).

Hoewel genoemde methodieken (behalve Nicole-MNA) sterk zijn gericht op PER en TRI, zijn ze op onderdelen ook toepasbaar op andere VOCl-componenten.

Hier zal kort worden ingegaan op een aantal aspecten rond het aantonen van NA. Voor verdere detaillering en de wijze van toepassen van de methodieken wordt verwezen naar voornoemde rapporten.

3.4.1 Meetstrategie

Als er geen tijdreeksen van concentraties zijn, is de eerste stap in het aantonen van natuurlijke afbraak de beantwoording van de vraag of het op kan treden, ofwel zijn de omstandigheden op de locatie geschikt voor het optreden van natuurlijke afbraak van VOCl? Hiervoor dient een grondwaterkarakterisatie te worden uitgevoerd waarbij de micro- en macrochemische samenstelling van het grondwater op een aantal plaatsen op een locatie moet worden bepaald. Hierbij staan zowel peilbuizen stroomopwaarts van de locatie (referenties), in de bron, in de pluim parallel aan de stroombaan en dwars op de stroombaan.



Filterplaatsing bij grondwaterkarakterisatie
R= referentie; B= bron; P = pluim; L=lateraal

3.4.2 Bepaling afbraakproducten

De microchemische samenstelling van het grondwater wordt bepaald (VOCl-componenten en hun afbraakproducten). De aanwezigheid van afbraakproducten (zoals cis-DCE, VC, 1,1 DCA, CA, etheen, ethaan) in de bron en/of pluimzone is een snelle manier om aan te tonen dat natuurlijke afbraak heeft plaatsgevonden op een locatie, maar daarmee is niet duidelijk of het nog steeds plaatsvindt. De afbraakproducten kunnen in het verleden zijn gevormd of met het grondwater van elders zijn aangevoerd. Dit laatste aspect kan worden weerlegd met de eerdergenoemde methode van stabiele isotopenfractionering (zie kader hierboven).

3.4.3 Bepaling redoxomstandigheden

Op basis van analyses van de macrochemische parameters zuurstof, nitraat, ijzer (totaal opgelost), sulfaat, sulfide en methaan worden de redoxomstandigheden bepaald van zowel het de pluim instromende,

uitstromende als langstromende grondwater. Bij aanwezigheid van zuurstof ($> 1 \text{ mg/l}$) is sprake van aërobe omstandigheden. Daarbij kan direct onderscheid worden gemaakt tussen aërobe locaties, met een geheel ander afbraakpotentieel, en anaërobe locaties. In tabel 5 zijn de criteria aangegeven op basis waarvan de redoxomstandigheden macrochemisch wordt bepaald.

Tabel 5

Criteria ter bepaling van redoxomstandigheden

Redoxomstandigheid	Criteria		
Aëroob	$\text{O}_2 > 1 \text{ mg/l}$		
Nitraatreducerend	$\text{O}_2 < 1 \text{ mg/l} + \text{NO}_3^- > 1 \text{ mg/l}$		
Ijzerreducerend	$\text{O}_2 < 1 \text{ mg/l} + \text{NO}_3^- < 1 \text{ mg/l}$	$\text{SO}_4^{2-} > 20 \text{ mg/l}$	$\text{FeII} > 0,01 \text{ mg/l}$
Ijzer-/sulfaatreducerend	$\text{O}_2 < 1 \text{ mg/l} + \text{NO}_3^- < 1 \text{ mg/l}$	$10 < \text{SO}_4^{2-} < 20 \text{ mg/l}$	
Sulfaatreducerend	$\text{O}_2 < 1 \text{ mg/l} + \text{NO}_3^- < 1 \text{ mg/l}$	$\text{SO}_4^{2-} < 10 \text{ mg/l}$	
Methanogeen	$\text{O}_2 < 1 \text{ mg/l} + \text{NO}_3^- < 1 \text{ mg/l}$	$\text{SO}_4^{2-} < 10 \text{ mg/l}$	$\text{CH}_4 > 1 \text{ mg/l}$

In hoeverre de redoxomstandigheden gunstig zijn voor afbraak kan voor een aantal VOCl worden afgelezen in tabel 4.



Waterstof als indicator voor redoxomstandigheden

De meest gebruikte methode voor het vaststellen van redoxomstandigheden in het veld is de redoxpotentiaal. Deze kan worden gemeten met een elektrode, maar dit is niet zo'n betrouwbare meting en dient meer indicatief te worden gebruikt. Naast de redoxpotentiaal wordt vaak de macrochemie gebruikt (zie hierboven) voor het bepalen van de redoxomstandigheden. Deze methode voldoet in principe wel voor een globaal inzicht, maar is voor een detaillering van de redoxomstandigheden minder geschikt. Zo kunnen redoxcomponenten van elders worden getransporteerd, verdwijnen door de vorming van neerslagen (bv. ijzer II en sulfide) en de parameters kunnen analytische problemen geven (bv. zuurstof). Door deze complicaties geven de gemeten concentraties van redoxparameters soms een onvolledig beeld van de redoxprocessen die optreden.

Bij het afbraakproces van natuurlijk organisch materiaal in de bodem

wordt waterstof door fermentatieve bacteriën geproduceerd. Het is een kortlevend tussenproduct, dat op het moment van ontstaan gebruikt wordt als elektronendonor in o.a. dechloreringsreacties. De waterstof is daarbij in een bepaalde concentratie aanwezig en kan en moet in het veld worden gemeten met een mobiele gaschromatograaf. Er zijn twee verschillende benaderingen waarmee uit de gemeten waterstofconcentraties een redoxtoestand kan worden afgeleid: de empirische methode en de partiële evenwichtsbenadering (zie CUR/NOBIS-rapporten 95-2-09 en 96.024). Deze meting is vrij kostbaar en de interpretatie vraagt zeer veel kennis van zaken.

De bodem is heterogeen, dus redoxzones kunnen ook (sterk) heterogeen verdeeld zijn. Als de overall redoxomstandigheid als sulfaatreducerend wordt gezien, kunnen daarnaast toch in bijv. microniches methaanvormende omstandigheden heersen, geschikt voor het optreden van volledige reductieve dechlorering.

3.4.4 Bepaling voedingsstof en nutriënten gehalte

De reductieve dechlorering wordt ook beïnvloed door de hoeveelheid voedingsstof (het DOC-gehalte) in het grondwater. DOC is nodig als koolstof- en energiebron voor micro-organismen die de dechlorering uitvoeren. Hoe hoger het DOC-gehalte des te meer dechlorering kan plaatsvinden. Als ruwe grens voor het optreden van natuurlijke VOCl afbraak wordt een gehalte van 10 mg/l aan DOC in het grondwater gehanteerd. Daarnaast zijn voor de groei ook nutriënten noodzakelijk zoals ortho-fosfaat en ammonium.



Quickscan

Een quickscan voor het aantonen van het optreden van NA van VOCl via reductieve dechlorering:

- aantonen van de afwezigheid van zuurstof (< 1mg/l), nitraat (<1 mg/l) en sulfaat (<10 mg/l) en de aanwezigheid van methaan (> 1 mg/l);
- aantonen van aanwezigheid van DOC > 10 mg/l;
- aantonen van de aanwezigheid van reductieve dechloreringsproducten (waaronder etheen en/of ethaan);
- eventueel aanvullend aantonen van de aanwezigheid van *Dehalococcoides ethenogenes* in een grondwatermonster (met een MPN-PCR analyse, zie paragraaf 3.4.6.)

3.4.5 Duurzaamheid natuurlijke afbraak

Met de bepaling van methanogene redoxomstandigheden, een voldoende voedingssituatie, de aanwezigheid van afbraakproducten en eventueel de aanwezigheid van de geschikte bacteriën, is aangetoond dat natuurlijke afbraak van VOCl nu optreedt. Hiermee is echter nog geen bewijs voorhanden dat zich dit ook gedurende langere tijd voort zal (kunnen) zetten. Daarvoor zal moeten worden gekeken naar de duurzaamheid van de natuurlijke afbraak. Dit kan worden gedaan volgens de methode die is beschreven in de 'Methodiek voor het vaststellen van de duurzaamheid van gechloreerde ethenen' (D-NA), waarbij in drie stappen wordt bepaald of in potentie voldoende voedingsstof (elektronendonor, in deze methodiek 'brandstof' genoemd) aanwezig is voor het in stand houden van de natuurlijke afbraak. In principe is deze methodiek opgezet voor gechloreerde ethenen (PER en TRI), maar op onderdelen zou zij ook kunnen worden toegepast op andere VOCl-componenten.

3.4.6 Detectie dechlorerende bacteriën

Een snelle, specifieke en kwantitatieve detectie van dechlorerende bacteriën en hun enzymen is een belangrijke aanvullende aanwijzing voor het optreden van natuurlijke afbraakprocessen. Een goed toepasbare techniek is MPN-PCR (Most Probable Number-Polymerase Chain Reaction) waarmee aantallen dechlorerende bacteriën op betrouwbare wijze kunnen worden bepaald.

Een sterke aanvullende aanwijzing voor het daadwerkelijk optreden van volledige afbraak van PER is de aanwezigheid van *Dehalococcoides ethenogenes*, vooral in combinatie met methanogene omstandigheden en voldoende voedingsstof (DOC) en nutriënten. Uit onderzoek is gebleken dat op plaatsen waar *D. ethenogenes* met zekerheid werd aangetroffen in alle gevallen ook een verhoogd etheen- en/of ethaangehalte is gemeten. Andersom geldt dit niet. In een aantal gevallen waarin een verhoogd etheen- en/of ethaangehalte is gemeten, is geen *D. ethenogenes* aangetroffen. Hierbij moet worden opgemerkt dat ook andere *Dehalococcoides* species van belang zijn bij met name de laatste metabole omzettingstap van VC naar etheen.

3.4.7 Bepaling afbraaksnelheden

De afbraaksnelheid kan worden berekend op basis van monitoring over meerdere jaren. Dit is een tijdrovende, kostbare manier, waarbij ook gecorrigeerd moet worden voor andere processen (verduunning en sorptie). Afbraaksnelheden onder natuurlijke omstandigheden kunnen ook worden bepaald in zogenaamde intrinsieke afbraaktesten met grond en grondwater van de locatie. Dit is een goede methode die echter wel 4-6 maanden tijd vergt. Voor informatie over anaërobe afbraaktesten wordt verwezen naar het NOBIS-project 'Selection and validation of a practical protocol for anaerobic dechlorination' (NOBIS 97-4-04, 1999).

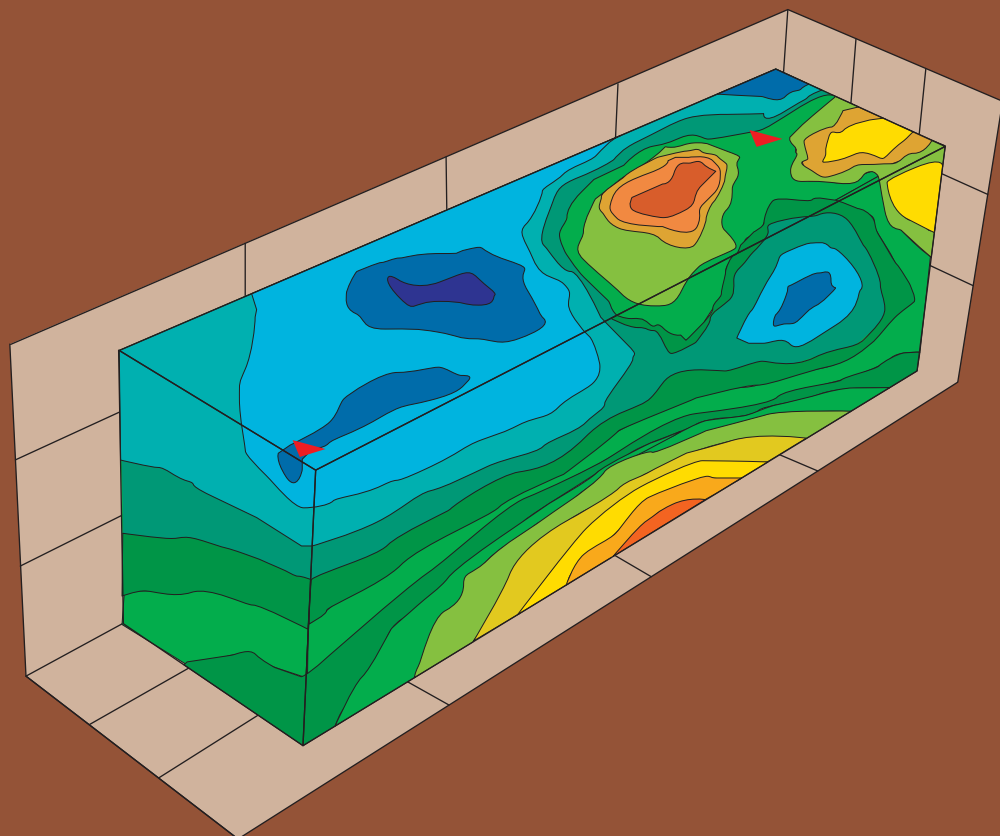
3.4.8 Monitoring en stoftransportmodellering

Teneinde zicht te krijgen op de toekomstige ontwikkeling van een pluim onder invloed van duurzame natuurlijke afbraak en aan te tonen dat uiteindelijk een stationaire toestand ontstaat (de pluim groeit niet meer, maar krimpt) zal langjarige monitoring (= meten + modelleren) van de pluim plaats moeten vinden. De metingen in het

veld kunnen daarbij eventueel worden ondersteund door een modelsimulatie van het pluimgedrag (met bv. Biochlor, MODFLOW/RT3D of TRIWACO/SORWACO-MC).

De combinatie van metingen en modelsimulatie van het pluimgedrag wordt sowieso als een krachtige bewijsvoering voor het optreden van natuurlijke afbraak gezien, omdat (a) gedurende een aantal jaren de ontwikkeling van de pluim gevolgd kan worden en (b) de meetgegevens gebruikt kunnen worden om het stoftransportmodel verder te ijken zodat de nauwkeurigheid van het voorspelde pluimgedrag steeds groter wordt.

Voor meer informatie over modelsimulatie wordt verwezen naar paragraaf 4.3.



Resultaat van ERT-meting in 3-D

Hoe onderzoek je de aanwezigheid van VOCl in de bodem?

4.1 Doelen van onderzoek

Er zijn twee hoofddoelen te onderscheiden van onderzoek naar de aanwezigheid van VOCl in de bodem.

Het primaire doel van een bodemonderzoek is het vaststellen of verontreiniging aanwezig is en het in kaart brengen van de aard en omvang daarvan. Aan de hand hiervan kunnen de risico's van de verontreiniging worden bepaald en kan de noodzaak van een bodemsanering worden vastgesteld.

Vanwege het zeer lage concentratieniveau van de streefwaarden (in de orde grootte van 0,01 µg/l) en het grillige karakter van VOCl in de bodem, wordt in de praktijk veelal de tussen (T-)waarde of interventie (I-)waarde contour aangehouden voor de afperking.

Het secundaire doel is het karakteriseren van de verontreiniging met het oog op de eventuele sanering ervan. Door in een vroegtijdig stadium aandacht te besteden aan de karakterisering, wordt tegen relatief geringe meerkosten, ten opzichte van het verwezenlijken van het primaire doel, informatie verkregen die van belang is voor afweging en ontwerp van saneringsmaatregelen. De onderzoeker moet in een zo vroeg mogelijke onderzoeksfase aan de uitvoeringsfase denken. De volgende vragen dienen daartoe in de onderzoeksfase te worden meegenomen:

- Is de verontreiniging goed beschikbaar of zit het in slecht doorlatende lagen?
- Is de verontreinigingskern goed in beeld gebracht?
- Is er puur product aanwezig (hebben we indicaties) en waar kunnen we dat verwachten?
- Zijn de milieucondities gunstig voor biologische afbraak of

kunnen deze gunstige milieucondities worden gecreëerd?

- Kunnen we de vracht benaderen die zich in kern en pluim bevindt?



De vraag of er puur product aanwezig is, een zeer relevante voor de afweging van saneringstechnieken, is bij VOCl veelal niet eenvoudig of direct te beantwoorden. Vandaar dat onder andere de volgende vuistregel wordt aangehouden: als we meer dan 10% van de maximale oplosbaarheid van het product in het grondwater aantreffen, is de kans groot dat er puur product in de nabije omgeving aanwezig is. Met puur product wordt hier zowel een zaklaag als restverzadiging bedoeld.

4.2 Welke methoden van onderzoek

4.2.1 Dossieronderzoek

Dossieronderzoek naar historische informatie is van zeer groot belang. Hoewel dat voor alle typen bodemverontreiniging geldt, speelt dit bij VOCl een cruciale rol vanwege de specifieke stofeigenschappen. Zonder informatie over het oorspronkelijke uitgangspunt en de wijze van morsing wordt de trefkans in het veld verkleind en kan het aandeel van biologische afbraak in de pluimontwikkeling worden over- dan wel onderschat. De volgende vragen zouden, indien mogelijk, beantwoord moeten worden:

- Welk type bedrijf kan hier een VOCl-verontreiniging hebben veroorzaakt?
- Waar liggen de mogelijke oorzaken van spill? Loop daarbij het volledige bedrijfsproces langs: waar en waarin werd de grondstof opgeslagen, waar werd de grondstof gebruikt, welke calamiteiten konden optreden bij verwerking, hoe werd het restproduct geloosd, etc? Zo dien je je bij chemische wasserijen af te vragen waar de PER- of TRI-tank lag, waar de wasmachines stonden (in verband met overkokers), waar de schrobputjes lagen, hoe het residu werd afgevoerd (bijvoorbeeld met kruiwagens), opgeslagen of geloosd (bijvoorbeeld op sloten of in zakputten), waar

de bedrijfsriolering lag en de aansluitingen op de gemeentelijke riolering, etc.

- Wanneer heeft de spill, of in welke periode hebben spills, plaatsgevonden?

Aan de hand hiervan kan worden beoordeeld waar, of en hoeveel puur product in de bodem is terechtgekomen (kans op zaklaag) en of er tegelijkertijd andere stoffen in de bodem terecht zijn gekomen, zoals zware metalen (met name zink en nikkel) bij een ontvettingsbad van een metaalbewerkingsbedrijf. Het tijdstip van spill levert, in combinatie met geohydrologische informatie, een indicatie van de mogelijke pluimomvang en, in combinatie met informatie over afbraakproducten, een indicatie van de natuurlijke afbraaksnelheid.

Met historische informatie kan het veldonderzoek veel gericht worden uitgevoerd.



Wasmachine in chemische wasserij.

4.2.2 Veldonderzoek

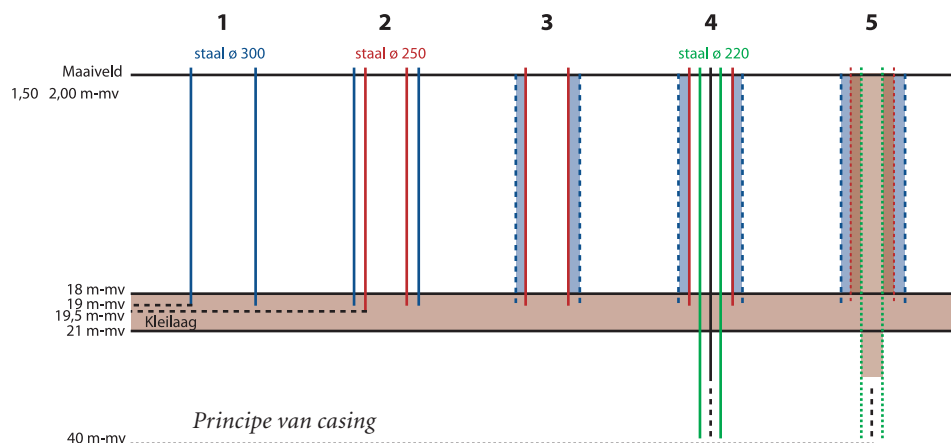
Terreininspectie

Tijdens de terreininspectie wordt de verkregen historische informatie (dossieronderzoek) gecontroleerd, worden de verdachte deellocaties geïnventariseerd en wordt de toegankelijkheid van de locatie beoordeeld voor de uitvoerbaarheid van het veldwerk.

Regulier veldonderzoek VOCl

Het reguliere veldonderzoek naar de aanwezigheid van VOCl in de bodem omvat het uitvoeren van boringen, het plaatsen van peilbuizen, het nemen van grond- en grondwatermonsters en het uitvoeren van chemische analyses van de monsters in een laboratorium.

Bij de bemonstering van VOCl dient in het bijzonder aandacht te worden besteed aan de vluchtigheid van de betreffende verontreiniging en/of van bijbehorende afbraakproduct(en). Zo wordt bij het nemen van grondmonsters een steekbus gebruikt ter voorkoming van uitdamping van VOCl naar de atmosfeer. Bij het nemen van grondwatermonsters wordt een beperkt debiet toegepast om dampbellen door onderdruk te voorkomen, en daarmee atmosferische verdwijning van de stof voorafgaand aan analyse.



Het plaatsen van peilbuizen in het brongebied van verontreinigingen met VOCl brengt het risico met zich mee van het op gang brengen van dichtheidsstroming bij het doorboren van scheidende bodemlagen, waarbij diepere watervoerende lagen verontreinigd raken. Dit risico kan beperkt worden door bij de boring gebruik te maken van een (verloren) casing tot bovenin de scheidende bodemlaag, waarna binnen die casing dieper geboord kan worden. Deze techniek brengt wel extra kosten met zich mee.

Het wegdrukken van mini- of midifilters met sondeerapparatuur verkleint eveneens de kans op cross-contaminatie (geen boorgat), waarbij eventueel een bentonietomspoeling kan worden toegepast. Echter, het filter van minifilters verstopt gemakkelijk, is met een lengte van 18 cm. beperkter representatief en het materiaal is veelal van PVC dat kan verweken (zie vervolg).

Indien de noodzaak ontbreekt, wordt aanbevolen om in het geheel geen diepe boringen of sonderingen door het bekende (ondiepe) brongebied te plaatsen maar slechts aan de rand daarvan. Ook in dat geval bij voorkeur wel gebruik maken van een casing als de kans bestaat dat in de diepte toch weer puur product wordt aangeboord.

Bij de keuze van het peilbuismateriaal dient rekening te worden gehouden met het risico van permeatie of aantasting door hoge concentraties VOCl. PVC kan aangetast worden (verweken) en HDPE is permeabel bij hoge concentraties. Bij HDPE wordt dan ook aanbevolen om, indien permeatie wordt verwacht, voorafgaand aan bemonstering de buis met een hoog debiet door te spoelen. RVS is ongevoelig, maar een duur alternatief.

Vervolgonderzoek naar bronzone

Voor verdere afperking/karakterisering van de bronzone kunnen, afhankelijk van vorm (DNAPL) en diepte van verontreiniging, bodemopbouw en doelstelling van het onderzoek, andere dan de reguliere onderzoekstechnieken worden ingezet.

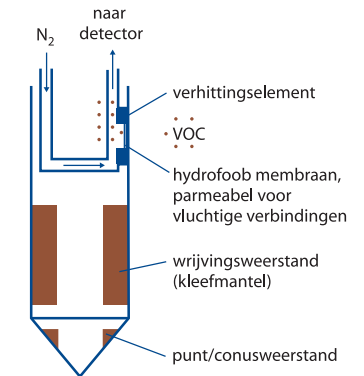
Ondiep (tot 3 m-mv)

Voor het onderzoek naar de aanwezigheid van VOCl in de bovengrond tot circa 3 m-mv (verzadigd en onverzadigd) kan gebruik worden gemaakt van een draagbare gaschromatograaf (bijvoorbeeld Photovac). Voordeel van deze on-site analyse is een direct inzicht in concentraties VOCl (zoals chloorethenen) en VOCl-afbraakproducten (zoals etheen). Aan de hand hiervan kan de omvang van de ondiepe bronzone direct in het veld worden vastgesteld en ontstaat gelijk inzicht in de mate van biologische afbraak. Vervolgens kunnen enkele verificatiemetingen plaatsvinden door bemonstering van reguliere peilbuizen.

Diep (vanaf 3 m-mv)

Indien de (verticale) bodemopbouw complex is, kan die verder gekarteerd worden met technieken als georadar (GPR) en sonderingen, ter plaatse van of eventueel iets buiten het directe brongebied. Hiermee kunnen de verspreidingspaden van puur product en geologische 'traps', waarop zich zaklagen kunnen vormen, worden geïdentificeerd. Aan de hand hiervan kan een strategie worden bepaald voor aanvullende grondwaterbemonstering en voor de sanering ervan. Opgemerkt moet worden dat de betrouwbaarheid van GPR (Ground Penetrating Radar) beperkt is; in ongeveer de helft van de gevallen is sprake van een vals positieve uitslag.

Ook kan met behulp van een geïntegreerd systeem, waarbij sondering en bemonstering worden gecombineerd, de bronzone nader in kaart worden gebracht. Dat gebeurt met de MIP-sondering. MIP staat voor Membrane Interface Probe en is een onderzoekstechniek gebaseerd op een door warmte gestimuleerd diffuus transport van vluchtige componenten uit de bodem door een membraan. Dit membraan is in de sondeerconus ingebouwd. De door het membraan gediffundeerde componenten worden aan de achterzijde van het membraan in een stikstofgasstroom getransporteerd naar detectieapparatuur in de sondeertruck.



MIP-sondering: sondeerstang en detectieapparatuur

Principe MIP-techniek

De sondeerconus is tevens uitgerust met de traditionele instrumenten voor het meten van de conusweerstand en wrijvingsweerstand (=de reguliere DKM-sondering) voor het bepalen van de bodemopbouw. Voordeel van deze techniek is een direct inzicht in concentraties VOCl en VOCl-metabolieten in relatie tot de diepte (meetwaarde per 2 cm. bodemtraject) en de bodemopbouw. Het detectieniveau van de MIP-sondering ligt doorgaans in de ordegrootte van 100 - 1.000 µg/l. Indien gewenst kunnen na de MIP-sondering enkele verificatiemetingen plaatsvinden door bemonstering van reguliere peilbuizen.

Bij het zoeken en karakteriseren van de bron kan ook een heel andere techniek worden toegepast: het uitvoeren van proefonttrekkingen. Hierbij kunnen twee strategieën worden gevolgd:

1. Gedifferentieerd onttrekken, gericht op verticale detaillering van de bron.
2. Dynamisch monitoren, gericht op lokalisatie van de bron.

Ad 1.

Door direct stroomafwaarts van het brongebied op een groot aantal dieptes (bijvoorbeeld elke 5 meter dieptetraject) grondwater te onttrekken, kunnen uit het concentratieverloop in de verschillende filters

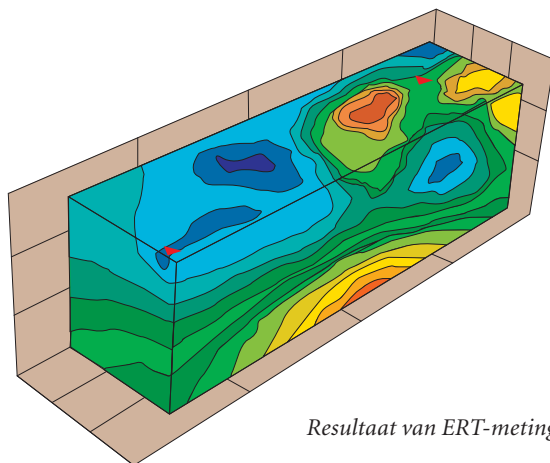
bodemlagen worden onderverdeeld met zaklagen, residuaire verzadiging, opgeloste verontreiniging en niet beïnvloed grondwater. Voor de methode wordt verwezen naar project NOBIS 95-2-10.

Ad 2.

Door de verplaatsing van de onttrekking in de tijd (circa drie onttrekkingsputten) te koppelen aan het monitoren van een aantal monitoringspeilbuizen stroomopwaarts van de onttrekkingsputten, kunnen uiteindelijk de gebieden van waaruit hoge vrachten worden aange trokken eruit worden gefilterd. Voor de methode wordt verwezen naar project NOBIS 95-2-10.

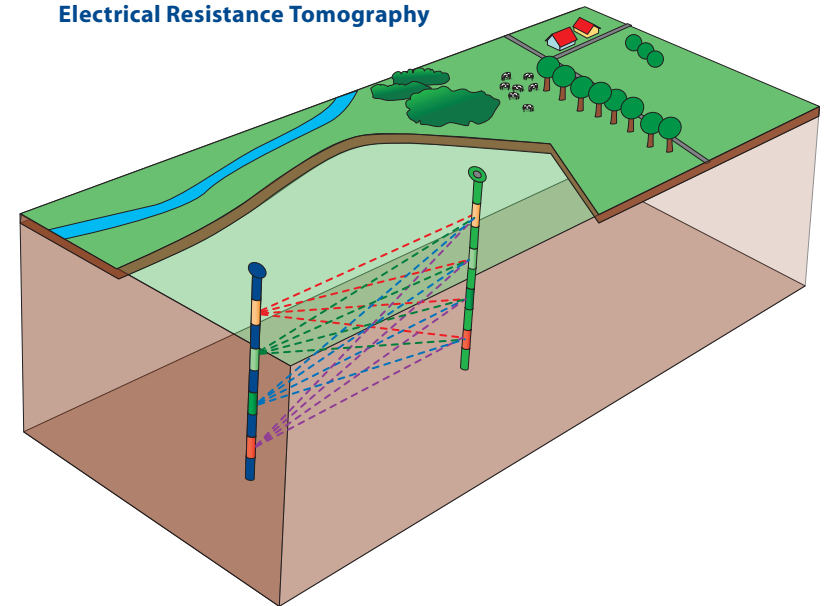
Innovatieve technieken

Een relatief nieuwe techniek is elektrische weerstand tomografie (ERT) voor het in beeld krijgen van de bronzones (DNAPL) van verontreiniging. Het is een niet-destructieve onderzoeksmethode waarbij door geo-elektrische metingen tussen boorgaten puur product ruimtelijk (semi 3-D) wordt gedetecteerd. Er wordt daarbij gebruik gemaakt van de specifieke elektrische weerstand van grond bij de aanwezigheid van puur product. Op locaties met sediment met een hoge elektrische weerstand of waar gebiedsvreemde objecten (bijvoorbeeld vaten) aanwezig zijn, zal ERT niet goed werken. Voor de methode wordt verwezen naar project SKB SV-416.



Resultaat van ERT-meting in 3-D.

Electrical Resistance Tomography



Principe van ERT-meting tussen twee boorgaten.

Beperking van bodemonderzoeksgegevens

Bij het onderzoek naar de lokalisatie en/of karakterisatie van DNAPL speelt bodemheterogeniteit een belangrijke rol. Met geen enkele onderzoekstechniek is het mogelijk de complexiteit van het bodemsysteem compleet in beeld te brengen. Bij de uitvoering van de sanering kan dit leiden tot onvoorziene complicaties en tegenvallers. Tijdens het bodemonderzoek is daarom openheid in de communicatie over knelpunten en onzekerheden nodig.

4.3 Modelsimulatie

Met modelleren kan de huidige en/of toekomstige ontwikkeling van de verontreiniging gesimuleerd worden. Het model dient voor de begripsbevordering en als ondersteunend instrument voor de te volgen onderzoeksstrategie ('waar plaats ik meetpunten') en voor de

besluitvorming door opdrachtgever en bevoegd gezag. Het type toe te passen model is afhankelijk van:

- De hoeveelheid beschikbare informatie. Bij weinig informatie zal doorgaans een eenvoudig analytisch model worden gebruikt, waarin 'lumped' (samengestelde) parameters zijn verwerkt of andere vereenvoudigingen zijn doorgevoerd.
- De complexiteit van het bodemsysteem en de verontreiniging. Indien bodemheterogeniteit en/of sequentiële afbraak (zoals bij polychloormethanen, -ethanen en -ethenen) een rol spelen, is veelal een complexer model nodig.
- De doelstelling van het model. Welke mogelijkheden (knoppen) heb je nodig binnen je model om aan je doelstelling te kunnen voldoen?

Voorbeelden van modellen die in Nederland gebruikt worden voor de simulatie van het stoftransport van VOCl-verontreinigingen zijn:

- Biochlor (US EPA).
Dit model is snel en eenvoudig in gebruik en indicatief van aard.
- Modflow/RT3D (EMS-i).
Dit 3-D model is zeer volledig, maar complex.

Ook worden modellen gebruikt die door milieuadviesbureaus in eigen beheer zijn ontwikkeld. Een voorbeeld daarvan is SORWACO-MC (Royal Haskoning).

Tot slot bestaan er modellen (voornamelijk bij universiteiten) die zijn toegespitst op dichtheidsstroming. In de praktijk worden simulaties van dichtheidsstroming echter zelden uitgevoerd: het heeft meestal al plaatsgevonden voordat onderzoek wordt uitgevoerd (snel proces) en de werkelijkheid is dermate weerbarstig dat het zich niet in een model laat vatten.



De grafische vormgeving van het modelresultaat zegt niets over de kwaliteit van het gebruikte model of de modelinvoer: zowel zinnige als onzinnige invoer kan leiden tot een mooi plaatje. Bovendien is elk model een vereenvoudiging van de werkelijkheid en het dient als zodanig gebruikt te worden.

5



Toxicologie en risico's van VOCI

5.1 Toxicologie

Historisch perspectief toxicologie en bodemverontreiniging

Toxicologie is de 'kunde der vergiften'. De basis voor de moderne toxicologie werd in de 15^e eeuw gelegd door Paracelsus. Van hem komt de uitspraak "*dosis sola facit venenum*", ofwel, het is de hoeveelheid van een stof (de dosis) die bepaalt of iets een vergif is. Zelfs water of keukenzout kan giftig zijn, als je er maar genoeg van binnen krijgt. Hoe kleiner de dosis waarbij vergiftigingsverschijnselen optreden hoe giftiger de stof.

In geval van bodemverontreiniging is er onderscheid te maken in humane- en ecotoxicologie. Humane toxicologie is pas midden 19^e eeuw als apart vakgebied ontstaan. Men had toen door dat er een verband bestond tussen ziekten en vervuiling van de omgeving. 'Rotting' van met name met menselijke uitwerpselen belaste bodem en de daaruit voortkomende 'kwalijke dampen' werden als oorzaak gezien van bepaalde ziekten. Dat was de enige bodemverontreiniging die men destijds (onder)kende. Toen aan het eind van de 19^e eeuw werd ontdekt dat bacteriën in (drink)water de verwekkers van bepaalde ziekten zijn, verplaatste de aandacht zich naar 'rottende' waterverontreiniging. Hoewel bodemverontreiniging met anorganische en slecht afbreekbare organische stoffen dus nauwelijks aandacht kreeg, had men al wel veel aandacht voor arbeidshygiëne. Men wist al van veel stoffen wat hun invloed was op de gezondheid van arbeiders, maar er was nauwelijks aandacht voor de risico's van die stoffen voor het milieu. Dat milieuhygiënisch besef kwam pas na 1950, onder druk van diverse verenigingen die zich inzetten voor natuurbeschoud. In die periode heeft het vakgebied ecotoxicologie ook vorm gekregen.

Humane effecten van blootstelling aan VOCl

Het effect van blootstelling aan een stof kan worden onderscheiden in een acuut effect na een kortstondige blootstelling aan een hoge enkelvoudige dosis en een lange termijn of chronisch effect dat optreedt na blootstelling aan een relatief lage dosis gedurende langere tijd. Een belangrijke maat in de lange termijn effecten is het no observed effect level (NOEL). Onder dit concentratieniveau treden, voor zover waarneembaar, geen schadelijke effecten op.

Bij blootstelling aan VOCl zal opname vooral plaatsvinden via de huid en door inademing.

De acute effecten van blootstelling aan VOCl als PER, TRI, 1,1,1-TCA en 1,2-DCA zijn over het algemeen hartritmestoornissen, chemische longontsteking en -oedeem, nier- en leverschade en tijdelijke verstoring van het centraal zenuwstelsel. In dit laatste geval kan dit variëren van verwardheid tot bewusteloosheid. Hier speelt met name de inwerking op vetten en eiwitten van celmembranen een rol, het zijn immers oplosmiddelen! In principe zijn de gechloreerde ethenen en ethanen niet erg giftig, de LD50 (oraal rat) varieert van 0,7 g/kg voor 1,2-DCA tot 10,3 g/kg voor 1,1,1-TCA.

Chronische effecten van blootstelling aan deze VOCl-componenten zijn huidontstekingen, verstoring van nier- en leverfunctie en blijvende verstoring van het centraal zenuwstelsel. In dit laatste geval wordt ook wel gesproken van het Organisch Psycho Syndroom (OPS), een in Nederland officieel nog niet erkende beroepsziekte van met name autospuiters en schilders.

Een belangrijk chronisch effect van VOCl is de vorming van tumoren. VC is bewezen kankerverwekkend. Bovendien zijn de door de lever gevormde afbraakproducten van VC schadelijk voor DNA (genotoxisch). PER, TRI, TCA en 1,2-DCA zijn mogelijk kankerverwekkend voor de mens. Voor wat betreft PER zijn levertumoren vastgesteld bij de muis en leukemie bij de rat.

Tijdens blootstelling aan PER komt het vrij snel in de bloedbaan terecht en verdeelt de stof zich over vetweefsel en lever. Ophoping in vetweefsel treedt niet op, van de opgenomen hoeveelheid PER verlaat

circa 97% via uitademing het lichaam. De rest wordt door de lever omgezet in trichlooracetaat en trichloorethanol en via de nieren uitgescheiden. Over het algemeen geldt voor de gechloreerde ethenen en ethanen dat zij na blootstelling weer snel worden uitgescheiden via de longen en nieren, voor een deel door tussenkomst van de lever.

Ecotoxicologische effecten van blootstelling aan VOCl

Voor zover bekend zijn de meeste chloorethenen en -ethanen giftig voor waterorganismen. Bioaccumulatie treedt echter niet of nauwelijks op. Van effecten van VOCl op bodemorganismen is niet veel meer bekend dan dat deze stoffen bij bepaalde concentraties de redoxprocessen remmen. De stoffen hebben daarnaast bij hoge concentraties toxische effecten op micro-organismen in de bodem vanwege hun inwerking op de lipide (vet)structuur van de celmembranen. Per slot van rekening zijn het vetoplossende producten!

5.2 Risico's blootstelling en verspreiding

Blootstelling aan VOCl met acute effecten als gevolg zal zelden het geval zijn bij bodemverontreiniging. In de praktijk zou dit alleen voor kunnen komen tijdens saneringswerkzaamheden, zoals bij een ontgraving. De regelgeving rond bodemsanering is van dien aard dat niet verwacht mag worden dat dit regelmatig voorkomt. Zintuiglijke waarneming (ruiken aan de opgeboorde grond) bij bodemonderzoek is niet meer toegestaan. Hier moet gebruik worden gemaakt van een olie-detectiepan of van een PID (Photo Ionisation Detector) voor het meten van vluchtige (gechloreerde) koolwaterstoffen.

Blootstelling aan VOCl met chronische effecten zal vooral optreden als door uitdamping uit de bodem binnenluchtconcentraties ontstaan boven de toxicologisch maximaal Toelaatbare Concentratie Lucht (TCL). Dit is de concentratie waar beneden bij levenslange blootstelling gedurende 24 uur per dag, geen negatieve gezondheidseffecten te verwachten zijn.

Blootstelling is ook mogelijk tijdens gebruik van drinkwater, als er vanwege permeatie van VOCl door kunststof waterleidingen VOCl in het drinkwater heeft kunnen komen.

Met het ten behoeve van het nieuwe saneringscriterium (Wbb 2006)

ontwikkelde rekenprogramma Sanscrit kunnen de humane, ecologische en verspreidingsrisico's van bodemverontreiniging modelmatig worden bepaald.

Het kan echter geen kwaad door middel van binnenluchtmetingen en zonodig bemonstering van kraanwater te bepalen wat de daadwerkelijke risico's zijn. Dit geeft vaak een realistischer beeld dan de berekeningen aangeven.

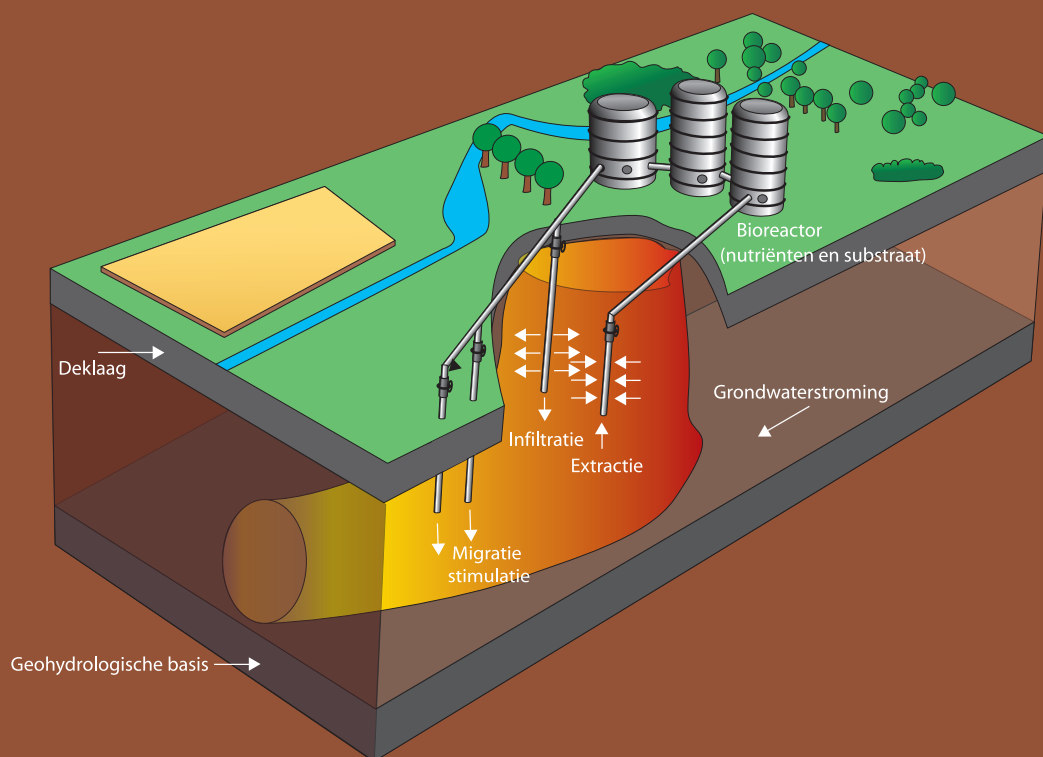
Met behulp van de TRIADE benadering kan een ecologische risico-beoordeling van bodemverontreiniging worden uitgevoerd. Deze benadering bestaat uit chemische analyses, bioassays en biologische veldinventarisaties, waarmee de ecologische risico's kunnen worden beoordeeld op basis van actuele biologische effecten van verontreinigingen in het ecosysteem (NOBIS 98-1-28, 2001).

In de uitklaptabel voorin het cahier is voor enkele VOCl (voor zover bekend) de interventiewaarde, de MTR-humaan, TCL-waarde (binnenlucht), de HC-50 waarde en de signaalwaarde voor PE en PVC gegeven.

Verspreiding van VOCl-verontreiniging via het grondwater levert een aantal mogelijke risico's op:

- Als het grondwater elders weer opkwelt en aan de oppervlakte komt kunnen VOCl-componenten door uitdamping onder woningen terechtkomen. Extra aandacht moet daarbij uitgaan naar de aanwezigheid van vinylchloride als onderweg reductieve dechlorering is opgetreden.
- De verontreiniging kan terechtkomen in oppervlaktewater. Hier moet worden opgemerkt dat op het grensvlak van watervoe-rend pakket en oppervlaktewater mogelijk voor afbraak interessante redoxovergangen aanwezig zijn (van anaëroob naar aëroob) waardoor toch nog verdere afbraak plaats kan vinden.
- De verontreiniging kan een bedreiging vormen voor onttrekkingsputten voor waterwinning of veedrenking.





Biorestauratie

Welke saneringstechnieken zijn er beschikbaar?

6.1 Technieken

In onderstaande tekst worden alleen de in Nederland toegepaste en grotendeels bewezen technieken voor de verwijdering van VOCl beschreven.

6.1.1 Ontgraving

Ontgraving bij VOCl-verontreinigingen wordt alleen toegepast ten behoeve van bronverwijdering waarbij ofwel oppervlakkig puur product aanwezig is, ofwel een eenvoudig bereikbare bodemlaag met hoge VOCl-gehalten (bijvoorbeeld veenlaag). De ontgraven grond kan off-site worden gereinigd door extractieve reiniging. De saneringsduur varieert van dagen tot enkele weken, afhankelijk van de bronvang.

Helaas gaat de aanwezigheid van VOCl als puur product in de bodem vaak samen met het voorkomen op grote diepte. Bovendien is het veelal ondoenlijk om DNAPL exact te lokaliseren vanwege het gevolgde grillige stromingspad. Vandaar dat ontgraving bijna nooit als enige bronverwijderingstechniek wordt ingezet op een locatie. Bovendien is het nadeel van ontgraving de vervluchtiging van VOCl met als gevolg belasting van de atmosfeer, blootstellingsrisico's en geuremissies.

6.1.2 Extractieve technieken

Grondwateronttrekking

Grondwateronttrekking of 'pump and treat' werd en wordt frequent toegepast bij de verwijdering van VOCl-pluimen. Voorwaarde is dat de bodem voldoende waterdoorlatend is en een beperkt organisch stofgehalte heeft in verband met adsorptie en retardatie van VOCl. Grondwateronttrekking is niet geschikt voor de verwijdering van puur product: in een DNAPL wordt VOCl fysiek belemmerd om vrij te komen voor extractie. Indien puur product aanwezig is, zal nalevering blijven plaatsvinden. Bij veel in het verleden uitgevoerde

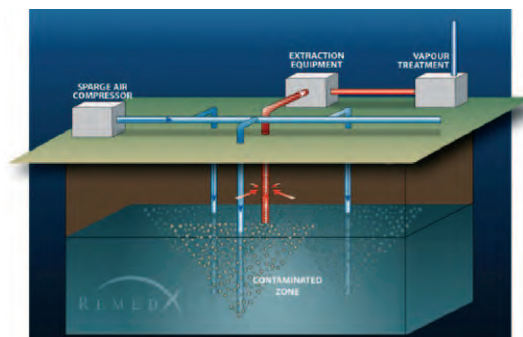
saneringen door grondwateronttrekking bleek de sanering daardoor te stagneren op een te hoog concentratieniveau, met als gevolg dat de saneringsdoelstelling niet werd bereikt. Indien puur product aanwezig is, zal dit eerst zoveel mogelijk verwijderd moeten worden met een andere saneringstechniek.

Het onttrokken grondwater dient on-site gezuiverd te worden. Veelal gebeurt dat middels een striptoren en een actief koolfilter. De saneringsduur varieert doorgaans, indien geen DNAPL aanwezig is, van twee tot vijf jaar.

Persluchtinjectie (PLI)

Bij persluchtinjectie of 'airspargen' wordt lucht onder druk in de bodem gebracht met behulp van onder de grondwaterspiegel en onder de verontreiniging geplaatste filters. De techniek kan gericht zijn op extractie van de verontreiniging uit de bodem via de luchtfase (het zogenaamde 'strippen') en/of op stimulatie van de aërobe biologische afbraak van de verontreiniging ('biospargen'). In het geval van VOCl is de techniek veelal gericht op strippen. In specifieke gevallen wordt biosparging toegepast, bijvoorbeeld indien alleen vinylchloride aanwezig is dat aëroob goed afbreekbaar is. Bij PLI wordt het gestripte product veelal in de onverzadigde zone weer afgevangen met behulp van een bodemluchtextractiesysteem. De striplucht wordt vervolgens on-site gezuiverd, veelal met een actief koolfilter.

Persluchtinjectiesysteem met bodemluchtexttractie en zuivering.



Voorwaarde voor een effectieve en gecontroleerde PLI bij VOCl-verontreinigingen is een goede doorlatendheid van de verontreinigde bodem en een goede doorgang naar de onverzadigde zone. Bovendien moet er de mogelijkheid zijn de injectiefilters onder de verontreiniging te situeren, gezien de opwaartse beweging van de geïnjecteerde lucht waardoor het invloedsgebied aan de voet van het injectiefilter beperkt is. Vandaar dat PLI niet geschikt is voor de aanpak van een zaklaag die op een ondoordringbare basis ligt.

De saneringsduur van PLI voor opgeloste verontreinigingen bedraagt doorgaans twee tot vijf jaar. De techniek kan ook worden ingezet als schermmaatregel (beheersing), bijvoorbeeld op de locatiegrens van een bedrijfsterrein.

Bodemluchtexttractie (BLE)

Bodemluchtexttractie is een techniek waarbij door middel van verticale onttrekkingsfilters of horizontale drains in de onverzadigde zone bodemlucht wordt onttrokken. Hiermee wordt vervluchtiging van VOCl uit de bodem geforceerd (strippen) en kan tevens aërobe biologische afbraak worden gestimuleerd door het aantrekken van verse lucht vanuit de omgeving en het maaiveld (zie ook PLI). De onttrokken bodemlucht wordt vervolgens on-site gezuiverd, veelal met een actief koolfilter.

Voorwaarde voor een effectieve BLE bij VOCl-verontreinigingen is een goede doorlatendheid van de verontreinigde bodem en een onverzadigde zone van minimaal één meter dik. Soms wordt BLE gecombineerd met een beperkte grondwateronttrekking waarmee de onverzadigde zone wordt vergroot, zodat BLE een groter deel van de verontreinigde bodem bereikt (meerfasenextractie). Een combinatie met PLI wordt vaak toegepast.

De saneringsduur van BLE bedraagt veelal twee tot vijf jaar.

Stoomgestimuleerde extractie

Stoomgestimuleerde extractie of 'stoominjectie' is een gestimuleerde vorm van grondwateronttrekking en bodemluchtexttractie.

De techniek is geschikt om te worden toegepast bij hoge grondgehalten en/of puur product. Bij stroomgestimuleerde extractie wordt ernaar gestreefd in een zo kort mogelijke tijd zo veel mogelijk verontreiniging uit de ondergrond te extraheren. De toevoeging van warmte leidt tot een verhoging van de snelheid van mobilisatieprocessen in de vloeistof-, gas- en vaste fase. Het systeem bestaat uit stoominjectiefilters en meerfasenextractiefilters. Het onttrokken fasenmengsel van stoom, lucht/damp, puur product en water dient bovengronds gecondenseerd, gescheiden en gezuiverd te worden.

Voordeel van stroomgestimuleerde extractie is dat een volledige verwijdering van VOCl, inclusief puur product, mogelijk is. Omdat zeer hoge temperaturen worden bereikt en ook slechter doorlatende lagen verwarmd worden, de viscositeit van zwaardere producten afneemt en de oplosbaarheid en vluchtigheid toenemen, is de effectiviteit ook onder minder goede omstandigheden relatief hoog.

Aan maaiveld dient met hitteontwikkeling rekening te worden gehouden. Deze hoge temperaturen leggen ook hoge kwaliteitseisen op aan het gebruikte materiaal voor de installaties (filters, leidingen, koppelingen). Er moet bovendien op worden gelet dat door de hogere mobiliteit (lagere viscositeit) geen verdere verspreiding van DNAPL optreedt.

De saneringsduur bij deze intensieve en complexe techniek bedraagt doorgaans enkele maanden.

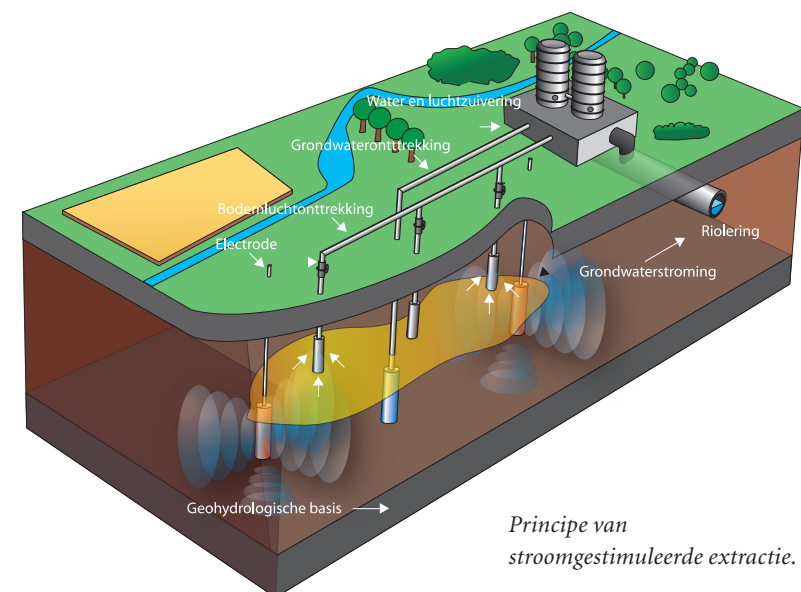
Stroomgestimuleerde extractie

Bij deze techniek wordt via elektrodes in de bodem en door het aanleggen van een wisselspanning (meerfase) de zone rondom de verontreiniging opgewarmd als gevolg van elektrische weerstand (three phase heating, six phase heating). Door de opwarming wordt de verdamping van de verontreiniging versneld, de oplosbaarheid verhoogd, de desorptie versneld en de viscositeit verlaagd (vergelijkbaar met stoominjectie). Via een meerfasenextractie wordt de verontreiniging, als mengsel van lucht/damp, water, emulsie, puur product en eventueel stoom, onttrokken en bovengronds gecondenseerd, gescheiden

en gereinigd. De techniek is geschikt om te worden toegepast bij hoge VOCl-gehalten in grond en/of bij aanwezigheid van puur product. De techniek kan overigens ook worden ingezet om een bodemtemperatuur van circa 40 °C te behalen, optimaal voor biologische afbraak van verontreinigingen. De techniek is dan niet gericht op extractie van VOCl uit de bodem.

Stroomgestimuleerde extractie is vooral interessant indien, naast het voorkomen van puur product of hoge VOCl-gehalten in de grond, de bodem een goede elektrische geleidbaarheid heeft. Slecht doorlatende bodems zijn aanzienlijk beter elektrisch geleidend dan zand- en grindgronden. Zodoende is deze techniek uitermate geschikt in verontreinigde, slecht doorlatende bodems.

De voordelen en aandachtspunten die gelden voor stoominjectie, gelden ook voor stroomgestimuleerde extractie. Een extra aandachtspunt is dat er problemen kunnen ontstaan bij de aanwezigheid van kabels, tanks en andere voorwerpen die stroom kunnen geleiden.



Principe van stroomgestimuleerde extractie.

6.1.3 In-situ afbraaktechnieken

Natuurlijke afbraak (MNA)

Voor een omschrijving van natuurlijke afbraak van VOCl wordt verwezen naar hoofdstuk 3.

Periodiek dient getoetst te worden of de saneringsdoelstelling gehaald wordt binnen de termijn die daarvoor staat. Er wordt daarom ook wel gesproken van gemonitorde natuurlijke afbraak of 'MNA', waarbij zowel gemeten als gemodelleerd wordt. Het gebruik van een model voor de voorspelling van het saneringsverloop is onontbeerlijk (zie paragraaf 4.3) omdat processen slechts gevolgd worden en er niet direct gestuurd wordt.

MNA is geschikt voor de pluimaanpak. Voor de verwijdering van de bron, waar puur product of hoge VOCl-gehalten in de grond voorkomen (beperkte beschikbaarheid en toxiciteit voor micro-organismen), dient een andere techniek geselecteerd te worden.

Bij gebruik van MNA als (onderdeel van een) sanering dient doorgaans rekening te worden gehouden met een saneringsduur (of monitoringsinspanning) van minimaal 5 jaar.

Biorestauratie

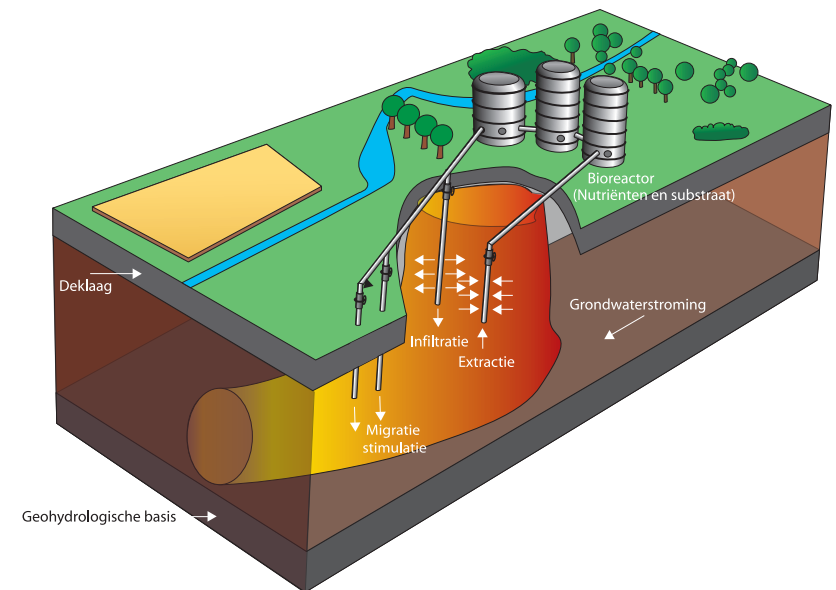
Biorestauratie is gericht op gestimuleerde oxidatieve of reductieve biologische afbraak van VOCl. De biologische afbraak kan gestimuleerd worden door:

- toevoeging van zuurstof of een andere oxidator (oxidatieve afbraak), of;
- toevoeging van een substraat/koolstofbron (reductieve dechlorering), en/of;
- toevoeging van nutriënten, indien hoge VOCl-concentraties voorkomen in een arme bodem, en/of;
- toevoeging van geschikte micro-organismen (enten), indien deze ontbreken en/of;
- verhoging van de bodemtemperatuur.

De uitvoeringsvormen van biorestauratie zijn velerlei.

De meest gebruikte voor VOCl zijn:

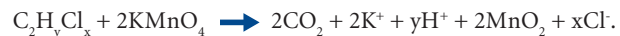
- de injectie of infiltratie van opgelost substraat (melasse, protamylasse) via de waterfase, veelal in combinatie met een (tijdelijk) onttrekkingssysteem waarmee het substraat door de bodem heen wordt getrokken ter vergroting van het invloedsgebied;
- de injectie of infiltratie van vloeibaar substraat (zoals plantaardige oliën), die meestal langzaam wordt vrijgegeven aan het grondwater ('slow release');
- persluchtinjectie met een laag debiet (biospargen) voor enkelvoudige VOCl zoals vinylchloride.



Biorestauratie is doorgaans geschikt voor de pluimaanpak (zie ook MNA). De saneringsduur van biorestauratie bedraagt veelal 2 tot 5 jaar. Als beheersmaatregel kan biorestauratie in een schermconstructie (bioscherm) worden ingezet.

Chemische oxidatie (ISCO)

Een VOCl-verontreiniging kan in-situ chemisch geoxideerd worden door het toevoegen van oxidatiemiddelen. Veelgebruikte oxidatiemiddelen zijn Fenton's reagens (waterstofperoxide met Fe(II) als katalysator) en permanganaat. Het oxidatiemiddel wordt hierbij als oplossing direct in de zone met verontreiniging geïnjecteerd of geïnfiltreerd, met behulp van verticale filters of lansen. De eindproducten van chemische oxidatie van VOCl zijn idealiter water, kooldioxide en chloride. Bij Fenton's reagens gaat het voornamelijk om non-specifieke radicalreacties. Permanganaat grijpt specifiek aan bij dubbele bindingen, zoals bij chloorethenen. Daarbij vindt oxidatie plaats volgens:



Soms is een combinatie nodig met:

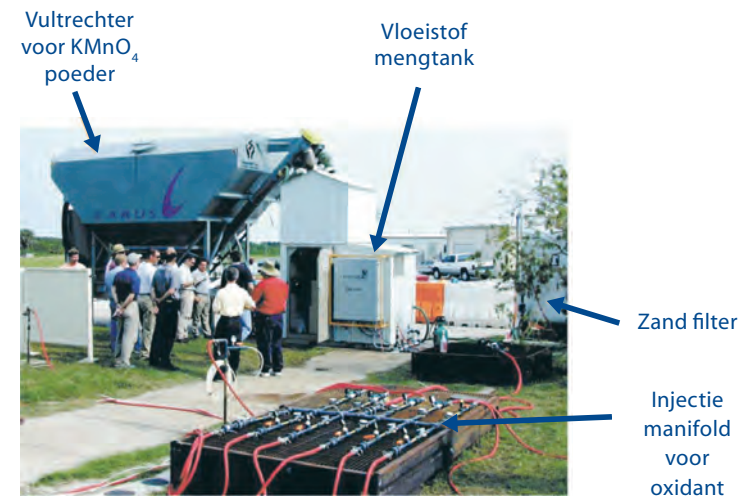
- een beperkte grondwateronttrekking, om verdringing van de verontreiniging door de geïnjecteerde hoeveelheid oplossing te voorkomen;
- een BLE, om uitdamping van producten te voorkomen.

ISCO is in eerste instantie geschikt voor intensieve bronverwijdering. De doorlatendheid, heterogeniteit en matrixbehoefte van de bodem en de combinatie van verontreiniging met de juiste oxidant bepalen het rendement van de sanering. Andere aandachtspunten zijn mogelijke aantasting van ondergrondse infrastructuur en oxidatie van veenlagen met als gevolg zettingen.

De saneringsduur bedraagt meestal enkele maanden tot een jaar (inclusief wachttijd na injectie). Na ISCO is veelal nog een andere techniek nodig om het achtergebleven, minder bereikbare deel van de VOCl-verontreiniging te verwijderen ('polishen').

Chemische reductie met ijzer

Chemische reductie wordt veelal toegepast in de vorm van doorlatende reactieve schermen (beheersing) gevuld met granulair nulwaardig (metallisch) ijzer. Tijdens passage door natuurlijke stroming wordt



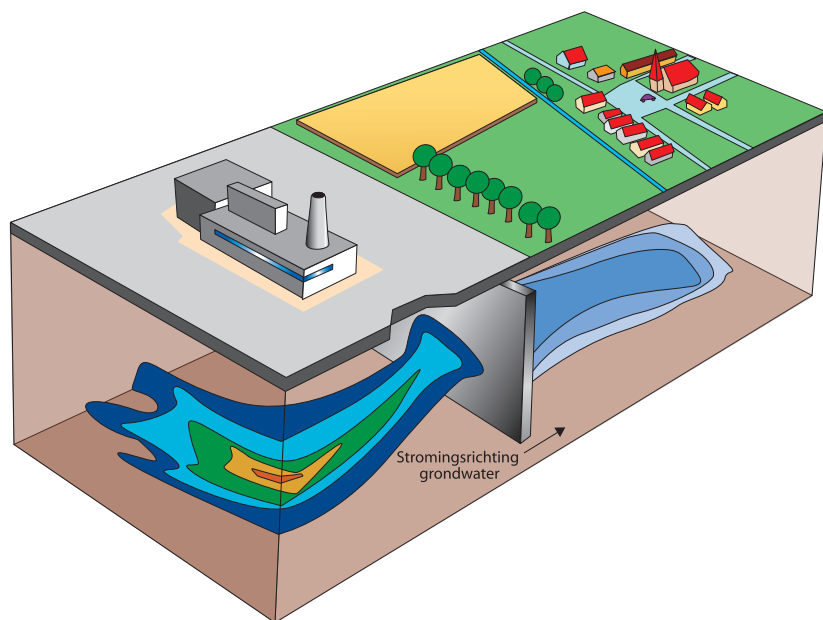
Systeem voor ISCO met permanganaat.

het grondwater ontdaan van VOCl. Het nulwaardige ijzer, met een deeltjesgrootte van $>50 \mu\text{m}$, wordt daarbij geoxideerd en de verontreiniging gereduceerd volgens:



De huidige reactieve ijzerschermen zijn veelal sleufconstructies gevuld met ijzerdeeltjes die loodrecht op de stromingsrichting van het grondwater staan. Aan de onderzijde wordt de sleufconstructie idealiter door een scheidende laag begrensd. Dit systeem leent zich bij uitstek om in de pluim direct stroomafwaarts van de bron, waar nog hoge VOCl-concentraties aanwezig zijn, toe te passen. Vooral in de VS en Canada is veel ervaring opgedaan met deze techniek. Het granulaat gaat 30-100 jaar mee.

Voornaamste aandachtspunten zijn de doorlatendheid van het scherm, de situering ten opzichte van de stromingsrichting van het grondwater en de mogelijke afname van de doorlatendheid als gevolg van de vorming van gasen zoals waterstof en methaan.



Principe van reactief ijzerscherm.

De toepassing van nulwaardig ijzer in andere vormen is nog in ontwikkeling. Zo onderzoekt men de toepassing van nanodeeltjes ($< 1 \mu\text{m}$) met een grotere reactiviteit en de inzetbaarheid in brongebieden als slurry (emulsie met olie).

6.2 Noodzakelijke kennis voor haalbaarheid

Wat moet je weten om de haalbaarheid van de genoemde saneringstechnieken te kunnen bepalen? De toepasbaarheid en daarmee haalbaarheid van de technieken worden bepaald door de volgende factoren:

1. **Verontreiniging gerelateerde kenmerken.** Stofeigenschappen (chemisch, fysisch en biologisch), aanwezigheid puur product, concentraties en omvang van de verontreiniging.
2. **Bodemgerelateerde kenmerken.** Doorlatendheid, heterogeniteit, grondwaterstand, organisch stofgehalte, zettingsgevoeligheid.
3. **Locatiespecifieke omstandigheden.** Aanwezigheid bebouwing,

boven- en ondergrondse infrastructuur, bereikbaarheid, beschikbare werkruimte, plaatsingsmogelijkheden systeemonderdelen, afstand tot kwetsbare objecten, V&G-risico's.

4. **Wensen opdrachtgever.** Saneringsduur, verkoop- of herontwikkelingsplannen, continuering bedrijfsactiviteiten, zekerheid.
5. **Middelen opdrachtgever.** Financiën, beschikbare voorzieningen locatie.
6. **Eisen bevoegd gezag.** Saneringsdoelstelling.

Er bestaan natuurlijk vele settingen van factoren voor een specifiek geval. Een eerste screening ('quick scan') van de toepasbaarheid van technieken voor het verwijderen van VOCl kan worden gemaakt op basis van tabel 6 (zie pagina 72-73), waarin de sterkst onderscheidende factoren zijn opgenomen. Combinaties van technieken zijn hier niet in opgenomen, maar kunnen in de praktijk leiden tot een hogere efficiëntie.

Bij de uiteindelijke afweging spelen kosten natuurlijk ook een belangrijke rol. Informatie hierover is te vinden in hoofdstuk 7.

6.3 Praktijkvoorbeelden van beperkingen technieken

Pump and treat

Op een locatie in de provincie Utrecht was een VOCl-verontreiniging aanwezig tot circa 9 m-mv met voornamelijk PER en cis-DCE als afbraakproduct van PER. Voor de sanering van de verontreiniging is grondwateronttrekking (pump and treat) ingezet. Na circa 4 jaar onttrekking stagneerde de concentratie in de monitoringsfilters en het effluent. Na 7,5 jaar is besloten te stoppen met de onttrekking en over te gaan tot monitoring van het grondwater. Hieruit bleek dat er nog een bron met puur product aanwezig was die bleef naleveren en er ontstond opnieuw een pluim. Bovendien was het debiet tijdens onttrekking zo hoog dat de desorptiesnelheid van aan organisch stof geadsorbeerd PER en cis-DCE kleiner was dan de snelheid waarmee het werd afgevoerd (niet-evenwicht), waardoor na stopzetten van de onttrekking de concentraties in het grondwater plaatselijk flink toenamen. Achteraf had door dynamisch monitoren (paragraaf 4.2.2) de bron opgespoord kunnen worden en separaat aangepakt moeten

Tabel 6*Toepassingsgebied saneringstechnieken VOCI-verontreinigingen*

Techniek	Ervaring*	Bronaanpak (DNAPL of >5.000 µg/l)	Pluimaanpak (<5.000 µg/l)	Heterogene bodem	Saneringsduur		
					<0,5 jaar	1-5 jaar	>5 jaar
Ontgraven	ruim	X		X	X		
Pump&reat	ruim		X			X	
PLI/BLE	ruim	(X)	X			X	
Stoominjectie	beperkt	X		X	X		
Stroominjectie	beperkt	X		X	X		
MNA	redelijk		X	X			X
Biorestauratie	beperkt**		X			X	
ISCO	beperkt	X				X	
IJzerscherm	beperkt		X	X			X

* In Nederland. In de VS is met alle technieken inmiddels redelijk ruime ervaring opgedaan.

** Anders dan door PLI/BLE.

worden met een bronverwijderingstechniek. Door een tijdelijke stilstand van het systeem had men bovendien inzicht gekregen in de mate en plaats van nalevering (het reboundeffect) door desorptie.

ISCO

Op een bedrijfslocatie in Utrecht was op basis van aangetoonde concentraties bekend dat nog puur product, voornamelijk PER, als restverzuiging aanwezig moest zijn. De bronzone werd redelijk goed gedefinieerd en vervolgens werd dit gebied aangepakt met in-situ chemische oxidatie (ISCO). De doelstelling van de sanering was om alle puur product weg te nemen, waarbij een bepaald percentage van de oplosbaarheid werd aangehouden als terugsaneerwaarde. Daardoor lag de terugsaneerwaarde op een relatief hoog niveau (ordegrootte 1.000 µg/l) en de lat werd dus niet te hoog gelegd. Eerst werd Fenton's reagens geïnjecteerd. Uit de monitoring bleek dat niet alle delen van de bodem werden bereikt door het Fenton's reagens; de heterogeniteit van de bodem bleek hier parten te spelen. Vervolgens is besloten om het stabielere permanganaat als oxidator toe te dienen, waarmee ook

de minder doorlatende delen uiteindelijk wel bereikt zouden worden. Na enkele injectierondes leek dat het geval en vervolgens werd de sanering beëindigd. Tijdens een monitoringsronde circa 3 à 4 maanden na beëindiging van de sanering bleek op enkele punten toch weer een concentratie aanwezig boven de terugsaneerwaarde. Hieruit volgt dat de toepassing van ISCO in een heterogene bodem weliswaar tot een hoge vrachtreductie kan leiden (>90%), maar altijd zal een rebound optreden. De mate van rebound bepaald of er nog een polishing stap moet volgen (zie paragraaf 6.1.3).

Algemeen

Voor de identificatie van knelpunten en invulling van oplossingsrichtingen bij in-situ saneringen wordt verwezen naar het NOBIS-document 96-0-12 van januari 2000 ('Verslag van de blooper workshop'). Hieruit blijkt overigens dat veel ellende voorkomen kan worden door cyclisch te ontwerpen (aanpassingen plegen tijdens de sanering), een goede communicatie tussen betrokkenen (geen valse verwachtingen) en kennisoverdracht (leren van elkaar).

Financiële aspecten VOCI-sanering

Voor een indicatie van de saneringskosten per techniek wordt verwezen naar de digitale Richtlijn beheer en herstel bodemkwaliteit (www.bodemrichtlijn.nl). Hieronder volgt een aantal vuistregels en nuanceringen.

Bronverwijderingstechnieken

Bij een beperkte omvang en diepte (doorgaans 3 m-mv) van een VOCI-bron (puur product) buiten bebouwing kan ontgraven financieel gunstig zijn ten opzichte van in-situ technieken.

Van de in-situ bronverwijderingstechnieken is doorgaans stroominjectie het duurst, gevolgd door stroominjectie, ISCO en uiteindelijk PLI/BLE met de laagste kosten.

De kosten van stoom- en stroominjectie worden voor het belangrijkste deel gevormd door de installatie en aansturing van het (complexe) systeem en de zuivering van de extracten, en in mindere mate door de brandstof- of stroomkosten. Iets dergelijks geldt ook voor chemische oxidatie: hier worden de kosten voornamelijk bepaald door arbeidsuren ten behoeve van procesmonitoring en gebruik/onderhoud van het systeem (zeer arbeidsintensief) en niet zozeer door het verbruik van de chemische oxidant.

De daadwerkelijke kosten per techniek zijn afhankelijk van de locatiespecifieke omstandigheden. Zo kan de te saneren locatie zelf al bepaalde faciliteiten hebben waarvan gebruik gemaakt kan worden tijdens de sanering, zoals stoom en perslucht op industriële locaties.

Door locatiespecifieke omstandigheden kunnen de kostenverhoudingen tussen de verschillende technieken anders komen te liggen. Bovendien zijn de faalrisico's (= faalkans * faalkosten) verschillend per techniek. Doorgaans zijn de faalrisico's het laagst van de op het eerste oog duurste technieken stoom- en stroominjectie.

Pluimverwijderingstechnieken

Van de in-situ pluimverwijderingstechnieken (opgelost product tot 5.000 µg/l) is doorgaans (op korte of middellange termijn) het ijzerscherm het duurst, gevolgd door pump&treat, biorestauratie, PLI/BLE en uiteindelijk MNA met de laagste kosten.

De volgende nuances moeten hier gemaakt worden:

- De verwachte doorlooptijd heeft grote invloed op de kostenverhoudingen. Zo kan een ijzerscherm goedkoper uitvallen dan pump&treat na een periode van 5 jaar, aangezien de installatiekosten van een ijzerscherm hoog zijn maar de operationele (variabele) kosten laag. De kosten van MNA worden gevormd door de jaarlijkse monitoring. De geringe meerkosten van een intensieve variant zijn dan te overzien indien het grondwater bijvoorbeeld 15 jaar lang gemonitord moet worden.
- Mogelijkheid van gebruik van de faciliteiten van de (bedrijfs)locatie, zoals perslucht (bij voorkeur olievrije perslucht gebruiken!).
- Het faalrisico bij een variant als MNA is het meest ingrijpend: bij falen dient een actief saneringssysteem te worden geïmplementeerd. Het faalrisico bij intensievere technieken bestaat meestal uit een beperkte aanpassing of een prolongatie van het bestaande systeem.

Aanvullende informatie

Voor het schrijven van het cahier hebben we gebruik gemaakt van eigen praktijkervaring en een grote hoeveelheid literatuur, waarbij we ook zoveel mogelijk de in NOBIS en SKB rapporten opgesloten kennis hebben ontsloten. Ook is gebruik gemaakt van diverse internetbronnen.

Er zijn diverse congressen waar monitoring, afbraak en aanpak van VOCl in de bodem een vast of regelmatig terugkerend onderdeel zijn van het programma.:

- Het jaarlijkse congres Bodembreed in Lunteren, wat zich richt op de Nederlandse ontwikkelingen op bodemgebied. Zie ook www.symposiumbodembreed.nl.
- Het tweejaarlijkse FZK/TNO congres *Contaminated Soil* ('ConSoil'), wat zich met name op Europese ontwikkelingen richt. Zie ook www.consoil.de.
- *The International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, een tweejaarlijks congres in de VS waar vaak de laatste ontwikkelingen aan de orde komen op het gebied van bodemsanering van VOCl en andere chloorkoolwaterstoffen. Zie ook www.battelle.org/conferences.
- Het jaarlijkse *European Conference on Oxidation and Reduction Technologies for Ex-Situ Treatment of Water, Air and Soil and In-Situ treatment of Soil and Groundwater* (ECOR) in Göttingen, Duitsland. Zie ook www.redoxtech.com.

In Nederland verschijnen gespecialiseerde tijdschriften waarin de belangrijkste ontwikkelingen op milieugebied worden gepubliceerd. Hierin verschijnen regelmatig interessante artikelen over gedrag, afbraak en aanpak van VOCl in de bodem. Deze tijdschriften zijn:

Bodem, Land + Water, Milieumagazine. Voor diegenen die meer willen weten zijn de wetenschappelijke tijdschriften *Applied Environmental Microbiology* (AEM), *Environmental Science and Technology* (ES&T), *Groundwater Monitoring and Remediation* (GWMR) en *Water, Air and Soil Pollution* (WASP) aan te bevelen.

Ook websites van diverse overheidsinstellingen zijn goede informatiebronnen voor gegevens over VOCl in de bodem. Een kleine greep:

- www.skbodem.nl - informatie over lopende en afgesloten SKB en NOBIS-projecten, inclusief samenvattingen, productsheets en rapporten.
- www.bodemrichtlijn.nl - de digitale uitgave van het Handboek bodemssaneringstechnieken geeft ook veel informatie over VOCl (zoeken op trefwoord onder ABC of onder Thema).
- bodem.startpagina.nl - dé startpagina op het gebied van bodem, ook voor informatie over natuurlijke afbraak van VOCl en saneringstechnieken.
- www.epa.gov - US Environmental Protection Agency (EPA, zoekterm 'volatile solvents soil')
- www.atsdr.cdc.gov - met informatie over gezondheidseffecten van o.a. VOCl.

Naast deze bronnen zijn ook nog de volgende boeken aanbevelenswaardig voor informatie rond o.a. VOCl in de bodem:

- Martin H. van Agteren, Sytze Keuning and Dick B. Janssen (1998). *Handbook on biodegradation and biological treatment of hazardous organic compounds*.
- Pijls C.G.J.M. et al. (2006). *In-situ bodemsanering, theorie en praktijk*. Tauw bv, Deventer.
- SKB (2005). *Gebruikte Bodem, een toegankelijk basisboek voor én door het werkveld*.

Colofon

Auteurs

Adri Nipshagen
Tobias Praamstra

*Royal Haskoning
Tauw bv*

Lezersgroep

Gerrit Boer
Ronald Cornelisse
Bert Gosselink
Jan-Willem Meertens
Hans Slenders
Joost Slooves

*BSB Zuid
Gemeente Waalwijk
Provincie Drenthe
Bodem-ID
Arcadis
Wareco*

Vormgeving

Van Lint Vormgeving, Zierikzee

Druk

Quantes, Rijswijk

Beeldmateriaal

Queens University Belfast (pagina 14)
EMSL 2004 (pagina 15)
Nicole (pagina 23)
Bioclear (pagina 27)
SKB (pagina 36)
Jim Yeh Ph.D. (pagina 42 + 50)
Advantage Equipment (pagina 45)
Promeco (pagina 45)
TAUW (pagina 49)
Fugro (pagina 49)
US Department of Energy,
Savannah River Site (pagina 51)
www.ubs.sbg.ac.at (pagina 54)
Nobis (pagina 61)
RemedX Ltd. (pagina 62)
TAUW (pagina 65)
KSC Nasa (pagina 69)
US Port of Entry (pagina 70)
Van Lint Vormgeving
(beeldmateriaal pagina's 11, 13, en 59 + illustraties)

Februari 2007

Tweede druk