

PROV. NOORD-BRABANT		
Zaaknr.:	634523	
28. FEB 2000		
Briefnr.:	610.339	
d.:	afd.:	bur.: BS

Stimulering anaërobe afbraak VOC-bodemverontreiniging

Mortel en omgeving Eersel (NB/150/048)

Resultaten biodegradatieonderzoek

Provincie Noord-Brabant

TUSSENRAPPORT

	Naam	Paraaf
Opgesteld door:		
Vastgesteld door:		

24 februari 2000
512/408/993803/GW/avd

Inhoud

1	Inleiding	3
2	Biodegradatietest BAT [®]	4
2.1	Uitvoering BAT [®] -proeven	5
2.1.1	Bemonstering locatie	5
2.1.2	Monstervoorbehandeling	5
2.2	Proefcondities	5
2.3	Dosering hulpstoffen BAT [®] -proef	6
2.4	Metingen en analyses	6
3	Resultaten	7
3.1	Nulsituatie	7
3.2	Resultaten biodegradatieproef	8
4	Conclusies	10

1 Inleiding

In opdracht van de Provincie Noord-Brabant (Dienst Waterstaat, Milieu en Vervoer) is een biodegradatieonderzoek uitgevoerd met twee representatieve bodemonsters van het terrein 'Mortel en omgeving te Eersel'. Dit terrein is verontreinigd met vluchtige gechloreerde koolwaterstoffen zoals beschreven in het rapport "Aanvullend nader bodemonderzoek Mortel en omgeving Eersel (NB/150/048)" van Geofox (10 juli 1999).

Op het terrein (grootte circa 35 ha) is een bronlocatie gelokaliseerd waar vooral tetrachlooretheen als grondverontreiniging aanwezig is. De VOCI-verontreiniging (naast tetrachlooretheen ook tri-chlooretheen en 1,2-cis-dichlooretheen) heeft zich met het grondwater over een groot oppervlak verspreid. De verontreiniging is tot op een diepte van 22-28 m doorgedrongen. Op de locatie is er sprake van een actueel verspreidingsrisico.

Doel van het biodegradatieonderzoek is om de mogelijkheden van een in-situ aanpak van de aanwezige VOCI-verontreiniging door stimulering van de anaërobe biodegradatie te bepalen. Gezien de omvang van de grondwaterverontreiniging lijkt een in-situ sanering het meest kosteneffectief, als de sanering vooral tot doel heeft om de verdere verspreiding van de VOCI's te voorkomen.

Op basis van de resultaten van het biodegradatieonderzoek kan worden aangegeven of een in-situ sanering door stimulering van anaërobe afbraak van VOCI's effectief is voor de locatie 'Mortel en omgeving te Eersel'.

De volgende zaken zijn in dit rapport weergegeven:

- basisopzet biodegradatietest (Biologische Activiteits Test, BAT[®]);
- resultaten bemonstering grondwater twee geselecteerde monitoringsfilters;
- de resultaten van het biodegradatieonderzoek met twee bodemonsters;
- bespreking resultaten en conclusies.

2 Biodegradatietest BAT[®]

Bij het selecteren van de meest effectieve biotechnologische saneringsmethode voor verontreinigde bodems en grondwater bestaat de behoefte aan een goede biodegradatietest. Om aan deze behoefte te voldoen heeft ARCADIS een biodegradatietest ontwikkeld, de Biologische Activiteits Test (BAT[®]).



Figuur 1: BAT[®]-opstelling

Deze geotrooieerde biodegradatietest, die sinds 1994 operationeel is, levert essentiële informatie over:

- de aanwezigheid van een actieve bacterie-populatie in een monster;
- de potentiële microbiologische afbreekbaarheid en toxiciteit van een verontreiniging;
- het bereiken van een bepaalde restconcentratie van biologische reiniging;
- de benodigde periode/tijdsduur voor het bereiken van de eindwaarde van een sanering;
- de optimale waarde van de milieufactoren zoals temperatuur, pH, en voedingsstoffen waarbij de sanering moet worden uitgevoerd.

De biodegradatietest BAT[®] is in het algemeen geschikt voor het bepalen van microbiologische afbraak onder aërobe (zuurstofrijke) en onder anaërobe condities. De mogelijke afbreekbaarheid van stoffen, die onder anaërobe condities getest kunnen worden zijn BTEX en gechloreerde verbindingen, zoals PER, TRI en VC.

Met behulp van deze biodegradatietest kan een afbraaksnelheid worden bepaald van de betreffende verontreiniging(en). Met dit resultaat kan een uitspraak worden gedaan over de mogelijkheid en tijdsduur van een biotechnologische sanering van grond en grondwater.

Meetopstelling

De metingen voeren we uit in een daartoe ingerichte werkruimte van ARCADIS Heidemij Realisatie BV te Moerdijk.

2.1 Uitvoering BAT[®]-proeven

2.1.1 Bemonstering locatie

In overleg met de opdrachtgever is op twee verschillende locaties een grond- en grondwatermonster genomen voor het biodegradatieonderzoek:

- nabij peilbuis 23 (boring tot 8 m -mv), verwachte concentratie in grondwater: 100.000 µg/l) nabij bronlocatie;
- nabij peilbuis 135 (de oorspronkelijk geselecteerde peilbuis 206 was onvindbaar, boring tot -14 m -mv) binnen I-contour, verwachte concentratie 550 µg/l.

De grondmonsters zijn op één meter afstand van de peilbuizen genomen met behulp van puls boring.

De grondwatermonsters zijn opgepompt met een slangenpomp uit de peilbuisfilters en direct na bemonstering onder stikstof bewaard in emmers van 10 liter.

2.1.2 Monstervoorbehandeling

De bodemonsters zijn overgebracht in emmers met deksel van 10 liter en verder bewerkt in de werkruimte van ARCADIS Heidemij Realisatie in Moerdijk. Hier zijn biodegradatieproeven uitgevoerd met de BAT[®]-opstelling (zie figuur 1). Per monsterpunt is 10 kg grond en circa 9 liter grondwater in behandeling genomen.

De grondmonsters zijn verder voorbehandeld met hydrocyclonage om de zandfractie te verwijderen. Na bezinking van de slibfractie is het bovenstaande water afgegoten en is het slib (20% van de droge stof) overgebracht in de BAT[®]-reactoren, waaraan vervolgens het grondwater is toegevoegd. Na overbrenging van het slib in de reactoren is het droge-stofgehalte circa 5%.

*waaronder
alleen
slib*

2.2 Proefcondities

De standaardcondities voor de twee BAT[®]-reactoren:

- pH 7,0 (+/- 0,2);
- temperatuur = 12 °C, de reactoren zijn geplaatst in een waterbad, voorzien van een thermostaatkoeler + verwarming;
- er is continu geroerd (300 rpm);
- redox: -100 - -300 mV.

2.3 Dosering hulpstoffen BAT[®]-proef

Op basis van onze huidige inzichten op het gebied van de microbiologische afbraak van tetrachlooretheen onder anaërobe condities in de bodem is de hulpstoffendosering bepaald. De hulpstoffen bestaan uit een gedefinieerde mix van koolstofverbindingen, macro- en micro-nutriënten die in een bepaalde verhouding tot de VOCl-concentratie worden toegevoegd.

2.4 Metingen en analyses

De redoxmetingen zijn uitgevoerd met een WTW-meter met doorstroomcel. De analyses van VOCl's en afbraakproducten zijn uitgevoerd door Alcontrol Biochem.

3 Resultaten

3.1 Nulsituatie

Het grondwater van de twee peilbuizen is vooraf gekarakteriseerd aan de hand van de VOCl-concentraties en redoxpotentiaal. Dit is vooral van belang om de dosering van de hulpstoffen te kunnen bepalen. Aangezien ook 1,2-cis-dichlooretheen is aangetroffen rond peilbuis 25 zijn ook mogelijke anaërobe afbraakproducten (etheen, ethaan, methaan) bepaald.

Redox is ter plaatse gemeten in een doorstroomcel, waar gedurende enige minuten grondwater wordt doorgeleid tot een constant meetsignaal is gevonden. In tabel 1 zijn de resultaten van de zogenaamde nul-bemonstering vermeld.

Tabel 1: Meet en analyseresultaten nulbemonstering grondwater terrein Mortel te Eersel (concentraties in µg/l).

Peilbuis	Redox (mV)	tetrachlooretheen		tri-chloor-etheen	1,2-cis-dichloor-etheen	etheen	ethaan	methaan
		gemeten	verwacht					
25	300	3.100	100.000	19	20	< 0,25	0,25	330
135	300	220	550	9,1	9,7	-	-	32

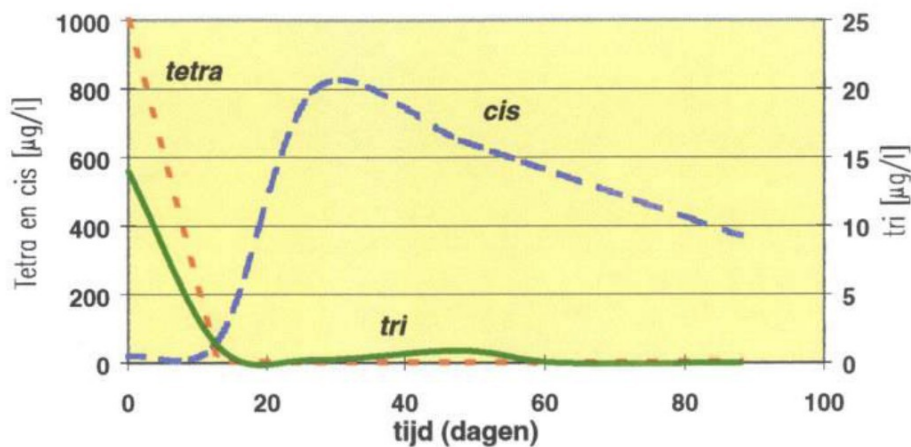
Uit tabel 1 blijkt, dat de gemeten concentraties in het grondwater van beide peilbuizen veel lager zijn dan verwacht. Er is besloten om aan beide grondmonsters van de proef grondwater uit peilbuis 25 (met de hoogste concentratie aan tetrachlooretheen) toe te voegen.

Er worden in het grondwater van beide peilbuizen anaërobe afbraakproducten van tetrachlooretheen aangetroffen, bestaande uit trichlooretheen en 1,2-cis dichlooretheen (*cis*), maar geen vinylchloride, etheen en ethaan. De 'natuurlijke' anaërobe afbraak van tetrachlooretheen naar *cis* gaat sneller dan de afbraak van *cis* naar vinylchloride en etheen. Dit kan ook worden afgeleid uit de stijging van de concentratieverhouding tetrachlooretheen : cis die voor peilbuis 25 (nabij de bronlocatie) 155 bedraagt en voor peilbuis 135 (verder van de bronlocatie) nog maar 23. Een daling van deze verhouding bij toenemende afstand van de bron wijst op een relatief tragere afbraak van *cis* dan van tetrachlooretheen. Methaan wordt wel aangetroffen, hetgeen wijst op een anaëroob milieu, dat in principe geschikt is voor dechlorering van tetrachlooretheen en andere VOCl's.

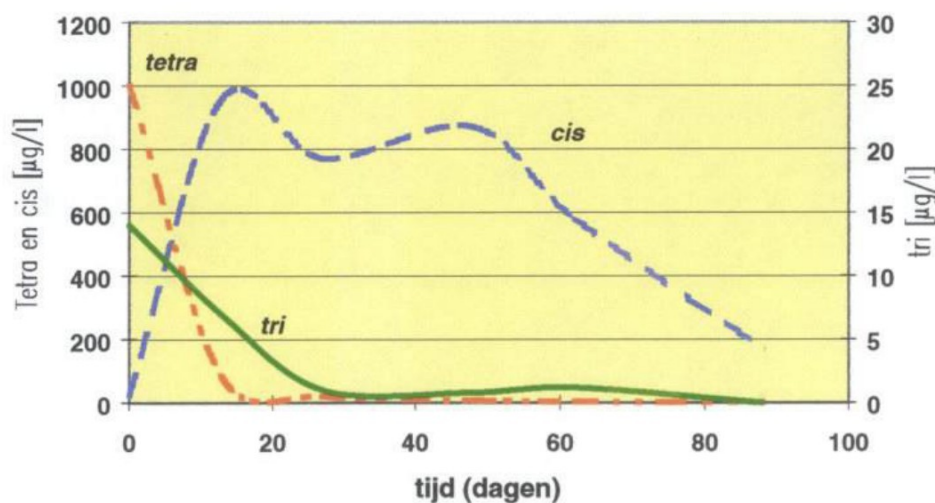
De aanwezigheid van methaan duidt op methanogene condities. Dit is noodzakelijk voor de anaërobe afbraak, waardoor deze in het veld kan optreden. Dit wordt bevestigd door de aanwezigheid van de verschillende afbraakproducten.

3.2 Resultaten biodegradatieproef

In figuur 2 en 3 is het verloop van de VOCl-concentraties in de monsters weergegeven. In de eindrapportage worden de analysecertificaten opgenomen.



Figuur 2: Verloop VOCl-concentraties in biodegradatieproef met het grondmonster nabij peilbuis 25



Figuur 3: Verloop VOCl-concentraties in biodegradatieproef met het grondmonster nabij peilbuis 135

De afbraak van tetrachlooretheen via trichlooretheen naar 1,2 cis-dichlooretheen verloopt zeer snel in beide grondmonsters. De afbraak van *cis* komt na respectievelijk 42 (peilbuis 25) en 20 (peilbuis 135) dagen duidelijk op gang maar verloopt met een lagere snelheid dan de afbraak van tetrachlooretheen. De afbraak van 1,2- cis-dichlooretheen is in beide monsters na 90 dagen nog niet volledig. De proef zal daarom nog worden voortgezet om de afbraakcurves verder in beeld te krijgen.

De verwachting is dat de *cis*-concentraties in het monster afkomstig nabij peilbuis 25 met de huidige afbraaksnelheid na 270 dagen gedaald is tot de detectiegrens (0,25 µg/l). Voor het grondmonster nabij peilbuis 135 is dat na 450 dagen.

Er is geen vinylchloride aangetoond. Dit is gunstig omdat vinylchloride de meest toxische VOCl-verbinding is en een hoger verspreidingsrisico heeft.

Na 90 dagen is de concentratie van methaan en de eindproducten van de volledige dechlorering gemeten. De resultaten van deze analyses zijn weergegeven in tabel 2. In beide grondmonsters vindt methaanvorming plaats, hetgeen bevestigt dat er een reducerend anaëroob milieu aanwezig is. Er worden geen meetbare hoeveelheden etheen en ethaan waargenomen. De chemische analyse op etheen en ethaan is echter zeer moeilijk als gevolg van hun extreme vluchtigheid. De waarden doen derhalve geen uitspraak over de omzettingsprocessen en worden als indicatief beschouwd.

Tabel 2 Concentratie van anaërobe afbraakproducten van VOCl's en methaan na 90 dagen (concentraties in µg/l).

Grondmonster	methaan	etheen	ethaan
peilbuis 25	47.000	< 0,25	< 0,25
peilbuis 135	48.000	< 0,25	< 0,25

De voortgang van de proef is overeenkomstig met eigen ervaringen met soortgelijke monsters en de meldingen in de literatuur.

4 Conclusies

- De gemeten concentraties in het grondwater van beide peilbuizen is aanzienlijk lager dan verwacht.
- In de peilbuizen worden natuurlijke afbraakproducten van tetrachlooretheen aangetroffen.
- De methaanconcentratie en redoxspanning in peilbuis 25 duiden op een anaëroob milieu in het veld.
- De gestimuleerde afbraak van tetrachlooretheen verloopt op laboratoriumschaal zeer snel.
- De afbraak van 1,2-cis dichlooretheen is na 90 dagen nog niet volledig.
- De termijn, waarbinnen de volledige gestimuleerde afbraak op laboratoriumschaal plaatsvindt, wordt geschat op 270 tot 450 dagen.
- Er is geen ophoping van het toxische vinylchloride waargenomen.
- Ook op laboratoriumschaal wordt methaanvorming waargenomen en het reducerend anaërobe milieu bevestigd.
- De resultaten van deze proef zijn overeenkomstig met eigen ervaringen met soortgelijke monsters en de meldingen in de literatuur.
- De biodegradatieproef wordt voortgezet tot de *cis*-concentratie laag genoeg is om de afbraaksnelheid en het rendement van *cis* zo nauwkeurig mogelijk vast stellen. *nog steeds*
- **Op basis van biodegradatieproeven met twee representatieve bodemonsters van de locatie De Mortel te Eersel concluderen we, dat het mogelijk is om de anaërobe afbraak van tetrachlooretheen in-situ te stimuleren.**

