

bioSoil

Rapport R 6910.002

Datum 15 maart 2000

PROV. NOORD-BRABANT		
Zaaknr.:	636059	
28. MRT 2000		
Briefnr.:	676002	
d.:	afd.:	bur

Titel ONDERZOEK T.B.V. DE IN-SITU-SANERING VAN EEN
VOCI-VERONTREINIGING ROND DE MORTEL TE EERSEL

Auteur Ir

Opdrachtgever Provincie Noord-Brabant
Afdeling Bodemsanering
Postbus 90151
5200 MC 's-Hertogenbosch

Inhoud	SAMENVATTING	2
	1. INLEIDING	3
	2. LABORATORIUMTOETSING	5
	2.1 MONSTEROMSCHRIJVING	5
	2.2 METHODEN	5
	2.3 RESULTATEN EN DISCUSSIE	6
	3. UITVOERING PROEFSANERING	8
	3.1 UITGANGSSITUATIE	8
	3.2 AANLEG EN BEHEER	8
	3.3 VERLOOP	9
	4 CONCLUSIES	11
	Bijlage A: Overzichtskaart	

SAMENVATTING

Rond de Mortel te Eersel is een verontreiniging met VOCI aangetroffen, die zich vooral in het grondwater vergaand heeft verspreid. De herkomst van de verontreiniging is niet duidelijk. Er is in ieder geval een verontreinigingskern aangetroffen op de hoek van de Mortel en de Monseigneur de Haasstraat.

Op basis van een recent ontwikkelde techniek voor de volledige anaërobe dehalogenering van PER en TRI is BioSoil R & D gevraagd na te gaan in hoeverre deze toepasbaar zou zijn op deze lokatie. De reden hiervoor was het vrijwel ontbreken van afbraakproducten, doordat de omstandigheden in de bodem van Noord-Brabant over het algemeen anaërobe dehalogenering niet toelaten en natuurlijke afbraak nauwelijks optreedt.

Er is daarom laboratoriumonderzoek uitgevoerd om vast te stellen welk elektronendonormengsel met grond van de lokatie werkzaam zou zijn en er is een veldproef ingericht om het in-situ systeem op deze lokatie te toetsen.

Het laboratoriumonderzoek heeft laten zien, dat er een geschikt elektronendonormengsel beschikbaar is, waarmee een volledige anaërobe dehalogenering kan worden verkregen.

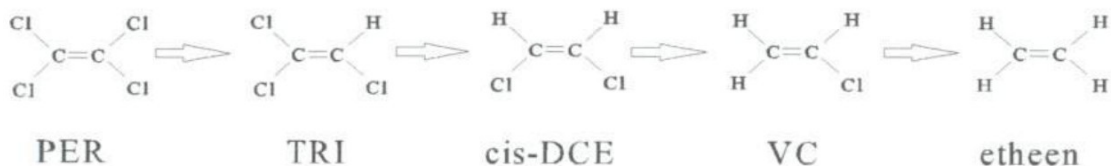
Na de aanleg van de veldproef is gebleken, dat de verontreiniging in het betrokken gebied inmiddels sterk was afgenomen. Het is daardoor onmogelijk om vast te stellen of de proef heeft bijgedragen aan het verdwijnen van de verontreiniging dan wel andere oorzaken hier debet aan zijn. Dit laatste lijkt echter het meest waarschijnlijk.

1. INLEIDING

Rond de Mortel te Eersel is in het verleden een ernstige grond- en grondwaterverontreiniging met PER en TRI ontstaan. De verontreiniging heeft zich inmiddels over een grote afstand verspreid. Een bron was gelegen op de hoek van de Mortel en de Monseigneur de Haasstraat. Er bevond zich hier een oppervlakkige bodemverontreiniging in een enigszins humeuze laag op 0,4 tot 0,7 m-mv. Geofox heeft hier onderzoek naar gedaan en de lokatie ligt bij peilbuis 22 als weergegeven op de overzichtstekening (Bijlage A).

Een recente, belangrijke ontwikkeling op het gebied van in-situ-sanering is de mogelijkheid om PER en TRI in een stap onder zuurstofloze condities volledig van chloor te ontdoen. Op een proefproject te Maassluis is de methode uitgewerkt en de daar ontwikkelde techniek wordt nu ook toegepast op diverse saneringen van een PER-verontreiniging

Gechloreerde koolwaterstoffen als PERchloorethyleen en TRIchloorethyleen werden op grote schaal gebruikt bij ontvetten van metalen en in chemische wasserijen. Beide verbindingen kunnen in de bodem het vertrekpunt zijn voor de vorming van de kankerverwekkende stof vinylchloride, doordat micro-organismen onder zuurstofloze (anaërobe) condities in staat zijn chloor uit PER en TRI te verwijderen, waarbij via cis-dichlooretheen (DCE) vinylchloride (VC) als een van de afbraakprodukten wordt gevormd. In onderstaand schema is het verloop van de afbraak gegeven, waarbij per afbraakstap een chlooratoom (Cl) wordt vervangen door een waterstofatoom (H):



De afbraak verloopt in twee stappen. Voor ieder van deze stappen zijn ook andere "samenwerkingsverbanden" van meerdere micro-organismen nodig. PER en TRI worden in de eerste stap snel omgezet in cis-DCE. Deze stof wordt dan via vinylchloride langzamer afgebroken naar etheen. Vinylchloride blijkt hierbij niet op te hopen, zodat er geen situatie ontstaat, dat het middel nadeliger kan zijn dan de kwaal.

Het is inmiddels mogelijke gebleken, bovenstaand proces aan te wenden voor de reiniging van de bodem. Het is daarvoor nodig naast de gebruikelijke voedingsstoffen zoals stikstof en fosfor voor de groei van de betrokken micro-organismen specifiek voor dit proces een elektronendonor te doseren in de vorm van een mengsel van natuurlijke organische stoffen. Deze dient daarbij als brandstof om het proces van chloorverwijdering "aan te drijven".

De keuze van de elektronendonor is van groot belang voor het al dan niet verlopen van de tweede stap. Wanneer dit niet gebeurt, hoopt cis-DCE op. Om na te gaan welk van de door BioSoil gebruikte elektronendonormengsels geschikt is voor de lokatie de Mortel is laboratoriumonderzoek uitgevoerd met als doel het vaststellen van het verlopen van de volledige anaërobe dehalogenering en om na te gaan met welke snelheid die plaatsvindt.

Bij een positief resultaat zou dan een proef(sanering) worden uitgevoerd om de elektronendonor ook in de praktijk te toetsen.

In dit rapport wordt het geheel van het uitgevoerde onderzoek gerapporteerd.

2. LABORATORIUMTOETSING

2.1 MONSTEROMSCHRIJVING

De monsters zijn genomen bij het zetten van een monitoringsfilter in de directe omgeving van peilbuis 22. In het kader van dit onderzoek is de grond niet gekarakteriseerd. Visueel werd deze beoordeeld als zand.

2.2 METHODEN

Er is grond en grondwater van de betrokken lokatie gebruikt. De grond was direct uit de boor overgebracht in een container, die na volledig afvullen met grondwater van de lokatie werd gesloten en overgebracht naar het laboratorium. Het grondwater werd overgebracht in literflessen met schroefdop.

De anaërobe dehalogenering is onderzocht in grond/grondwater mengsels met ongeveer 55 % droge stof. Hiertoe werd ca 300 g natte grond gemengd met ca 300 ml water onder volledig anaërobe omstandigheden (N_2/CO_2 -atmosfeer). De proef is ingezet op 28 juli 1999.

Het grondwater was anaëroob gemaakt. Bij het uitvoeren van de werkzaamheden kan niet worden voorkomen, dat de vluchtige chloorethenen voor een belangrijk deel ontsnappen. Om die reden is bij het begin van de toets PER (10 μ l) aan de flessen toegevoegd.

Voorafgaand aan de proef is het nitraatgehalte van het grondwater bepaald, omdat verwacht werd, dat een significant gehalte aanwezig zou zijn en omdat nitraat concurreert met VOCl om de aanwezige elektronendonoren en er dus met de dosering daarvan rekening moet worden gehouden met het nitraatgehalte.

Er zijn meerdere elektronendonoren-mengsels getoetst. De gedachten hierachter zijn de volgende:

- Vaak treedt bij een verontreiniging met PER al enig natuurlijke afbraak op, hetgeen zich uit in de aanwezigheid van afbraakproducten als DCE en VC. Wanneer zoals in Eersel er nitraat in het grondwater voorkomt (ca 12 mg/l) is anaërobe dehalogenering niet mogelijk. De micro-organismen, die hiervoor verantwoordelijk zijn, zijn waarschijnlijk afwezig, waardoor er rekening mee moet worden gehouden, dat de dehalogenering moeilijker op gang is te brengen.
- Voor een specifieke verontreinigingssituatie dient te worden nagegaan of de elektronendonoren, die zal worden toegepast, ook werkelijk geschikt is voor die situatie. Om herhaling van proeven te voorkomen zijn er daarom een aantal elektronendonoren parallel getoetst.

De analyses zijn uitgevoerd door Alcontrol.

2.3 RESULTATEN EN DISCUSSIE

In Tabel 1 zijn de resultaten van het onderzoek samengevat. De uitgangshealtes zijn niet bepaald. Hiervoor moet worden uitgegaan van de toegevoegde hoeveelheid PER van 10 µL per fles. Dit komt overeen met een hoeveelheid van 16.000 µg. De nominale uitgangshealtes in de waterfase zijn dan ca 20.000 µg/l bij een organisch stofgehalte van ca 0.5 %¹.

Tabel 1 Gehaltes in de waterfase van de afbraakproef (µg/l) na de aangegeven proefduur en de totale hoeveelheid VOCl per fles in % van die aan het begin van de proef

Proefduur (dagen)	VERBINDING (gehaltes in µg/l)				
	PER	TRI	cis-DCE	VC	%-afname
elektronendonor 1					
78	13.000	7	11	<	40
109	1300	1	<	<	90
elektronendonor 2					
43	11.000	3	<	<	45
78	16.000	5	3	<	20
109	3100	1	<	<	85
elektronendonor 3					
43	18.000	6	13	<	10
78	3300	3	<	<	80
109	3500	2700	3700	<	55
elektronendonor 4					
43	4900	560	8700	0,6	35
78	11	1	<	<	99
109	17	3	5	<	99

Legenda:

- * het percentage is berekend op basis van mol-verhoudingen, omdat uit één molecule steeds weer één molecule dehalogeneringsprodukt ontstaat.

Na 20 dagen is ook het nitraatgehalte bij de verschillende condities bepaald. Dit bleek te zijn afgenomen tot ca 0,3 mg/l. Met de gebruikte elektronendonor wordt dus voldoende denitrificatie verkregen om anaërobe dehalogenering mogelijk te maken.

¹

Ongeveer 40 % van de aangeboden PER is dan gebonden aan het bodemmateriaal. De binding neemt sterk af bij een voortschrijdende dehalogenering. Voor TRI, cis-DCE en VC zijn de percentages onder deze condities en met deze bodem respectievelijk 25, 10 en 5 %.

De resultaten laten enige spreiding zien. Hierbij moet worden bedacht dat de analyses betrekking hebben op verschillende flessen, dus op ander porties grond. De activiteit in de bodem t.a.v. anaërobe dehalogenering is in ieder geval laag, waardoor er ook verschillen in de beginactiviteit op kunnen treden. Dit heeft invloed op het op gang komen van de afbraak, waardoor verschillende flessen uit de pas kunnen lopen.

Wanneer zoals bij de resultaten van dag 78 voor elektronendonor 3 er geen afbraak-producten aanwezig zijn bij een gelijktijdig vergaande afname van PER, wordt dit resultaat toch als twijfelachtig beschouwd. Dit temeer daar dit op dag 109 wel het geval is. Een verklaring kan hiervoor niet worden gegeven.

In de praktijk is dit niet van belang, omdat er dan wanneer de dehalogenering plaatselijk op gang komt, dit zich ook naar aanliggende minder actieve zones zal verplaatsen. In het laboratorium treedt dit effect niet op.

De dehalogenering met elektronendonor 4 is relatief snel op gang gekomen en de andere gegevens voor dit donormengsel zijn eveneens consistent. Ook bij ander werk met deze donor zijn goede resultaten verkregen.

3. UITVOERING PROEFSANERING

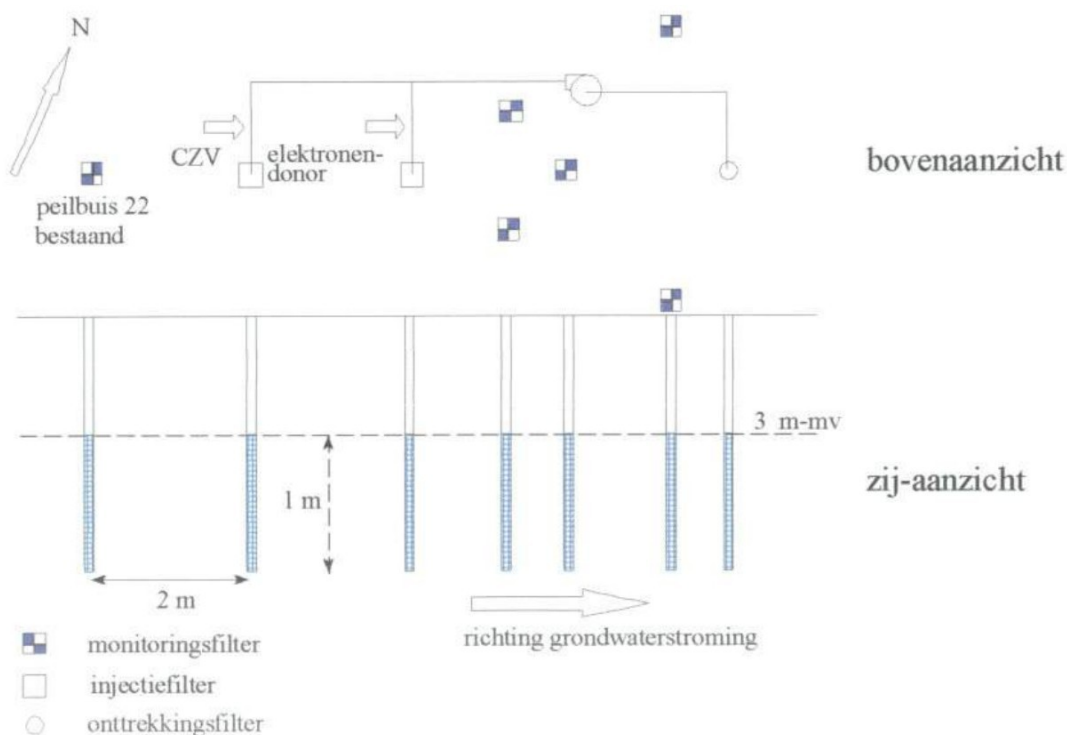
3.1 UITGANGSSITUATIE

De directe omgeving van peilbuis 22 in de stoep van de Mortel was sterk vervuild. In het ondiepe grondwater zijn hier in het verleden gehalten PER aangetroffen van meer dan 100.000 $\mu\text{g/l}$. Tijdens de eerste boring, die op 20 juli 1999 is gezet om monsters te nemen voor het uitvoeren van het laboratoriumonderzoek en om de lokale situatie verder te beoordelen werd in peilbuis 22 nog een gehalte van 93.000 $\mu\text{g/l}$ aangetroffen (Tabel 2). Wel viel het volgende op. Het proefsysteem zou tot een diepte van 7 m-mv worden geïnstalleerd. Om die reden werd ook de monitoring peilbuis tot de diepte geplaatst. Het hieruit onttrokken grondwater bleek echter vrijwel schoon te zijn. Op 4 m-mv was een dunne donkerkleurige band aangetroffen, die als scheidende laag zal zijn opgetreden. Om die reden is ervoor gekozen het systeem niet aan te leggen tot 7 m-mv maar tot 4 m-mv (net boven de scheidende laag).

In de omgeving van peilbuis 22 was ook een grondverontreiniging aanwezig, die vooral geconcentreerd was in een humeuze band op 0,4 - 0,7 m-mv. Op 7 februari 2000 is deze laag bemonsterd. Er was daarin nog 20 mg/kg PER en 0,38 mg/kg TRI aanwezig.

3.2 AANLEG EN BEHEER

Het systeem is aangelegd in overeenstemming met onderstaand schema.



3.3 VERLOOP

Bij het uitvoeren van de proefsanering zijn de volgende problemen opgetreden.

- Op de voor de proef uitgekozen lokatie bleek op 4 m-mv een scheidende laag aanwezig, waarboven het grondwater sterk was verontreinigd en eronder nauwelijks. Er is toen besloten het systeem ondieper aan te leggen en wel in de bovenste meter van het grondwater.
- De grondwaterstand, die bij de aanleg van het systeem zich nog op ca 3 m-mv bevond, is in het najaar sterk verlaagd tot ca 3,85 m-mv medio december. Aangezien het systeem was aangelegd tot een diepte van 3,9 m-mv om de waargenomen scheidende laag niet te doorboren, zijn er grote problemen opgetreden bij het onttrekken van grondwater. Bij het plaatsen "liepen" de peilbuizen goed en er waren geen voorzieningen getroffen voor slechtlopende peilbuizen.
- In oktober bij de start van de proef was de grondwaterstand al sterk gedaald. Geofox heeft toen 3,62 m-mv gepeild.
- In februari was de grondwaterstand weer toegenomen. Op dat moment was de verontreiniging echter al sterk afgenomen, waardoor er geen relevante informatie meer kon worden verkregen (Tabel 3). Deze daling betrof niet alleen de directe omgeving van peilbuis 22, maar ook het gehalte aan PER in het grondwater in de 40 m verderop gelegen peilbuis 23 is sterk afgenomen.

In Tabel 2 is het verloop van de gehalten in peilbuis 22 in de tweede helft van 1999 en begin 2000 weergegeven. Tevens is het gehalte in het diepere grondwater (tot 7 m-mv) aangegeven. In Tabel 3 zijn de verdere gegevens m.b.t. het proefgebied gegeven.

De gehalten in peilbuis 22 zijn in de periode na juli 1999 sterk afgenomen. Het is niet helemaal duidelijk of deze trend al eerder was ingezet, omdat de waargenomen gehalten enigszins wisselend waren.

Tabel 2 Verloop van de gehalten aan VOCI in peilbuis 22

Verbinding	voor juli 1999	21 juli 1999		oktober 1999	7 febr. 2000
		pb 22	pb A *)		
PER	150.000	93.000	15	47.000	1000
TRI		< 200	< 1		160
cis-DCE		< 1000	< 1		380
VC		< 500	< 9,5		< 0,5
chloroform		< 200	< 0,2		0,8

*) peilbuis tot 7 m-mv op 2 m van peilbuis 22

Tabel 3 Gehaltes in het grondwater in het proefgebied en in de directe omgeving (µg/l)

component	proefgebied 14-12-1999	proefgebied 07-02-200	Pb301 (17 m-mv)	Pb 23 *) op ca 40 m van Pb 22
PER	440	< 0,2	280	250
TRI	100	40	11	150
cis-DCE	280	33	14	320
VC	-	< 0,5	< 0,5	0,5
chloroform	0,5	0,8	0,2	0,6

*) Het gehalte PER in peilbuis 23 was in oktober 1999 nog 3300 µg/l.

De verontreiniging in het diepere grondwater is t.o.v. begin 1999 enigszins toegenomen. Het is niet duidelijk of er een samenhang is met de afname van de gehaltes in het ondiepe grondwater.

Gezien enerzijds de problemen, die zijn ontstaan bij het uitvoeren van de veldproef en anderzijds de sterke afname van de grondwatergehaltes ook buiten het proefgebied moet worden geconcludeerd dat omgevingsfactoren de oorzaak zijn van het verdwijnen van de verontreiniging.

4 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Uit het laboratorium- en veldonderzoek kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

1. Micro-organismen noodzakelijk voor de uitvoering van een anaërobe in-situ-sanering van de met PER verontreinigde bodem zijn aanwezig en kunnen worden gestimuleerd.
2. De snelheid van de dehalogenering is in aanwezigheid van een geschikte elektronendonor aanzienlijk (> 90 % in 3 maanden).
3. Er moet rekening worden gehouden met een aanlooperperiode, omdat eerst nitraat moet worden weggenomen en dan de dehalogenering nog op gang moet komen.
4. De in-situ-sanering van een dergelijk geval kan bij een voldoende voorziening met elektronendonor in enkele jaren worden afgerond.
5. Door een afname van het grondwaterniveau is in de proef gebrek aan water ontstaan. Dit is mede veroorzaakt doordat de proef op een geringere diepte is aangelegd dan waarvan oorspronkelijk was uitgegaan in verband met het ontbreken van verontreiniging op een grotere diepte.
6. Er is een sterke afname opgetreden van het verontreinigingsniveau in het betrokken gebied, die niet aan de veldproef kunnen worden toegeschreven.

In het licht van deze sterke verandering van de verontreinigingssituatie in dit gebied zou voorafgaand aan het ontwerpen van een saneringssysteem met behulp van een bijvoorbeeld een mobiele GC en PID-metingen een controle op de nu bekende situatie moeten worden uitgevoerd.

BIJLAGE A:

OVERZICHTSKAART



LEGENDA

- peilbuis
- minifilter
- sondering + minifilter

- Datum plaatsing peilbuizen/minifilters :
1 Geofox B.V. (maart 1994)
10 t/m 13 Geofox B.V. (mei 1994)
22 t/m 34 Oranjewoud (mei 1995)
A t/m K Tukkers (febr.-apr. 1995)
100 t/m 135 Geofox B.V. (nov. 1995)
X + Y Provincie N.B. (dec. 1996)
200 t/m 232 Geofox B.V. (juni-sept. 1997)

Projectnr.: 93134/BH

Project: Mortel e.o.
Eersel

Datum: 06-10-97 Plot: Auto

Gew.: Gew.:

Bijlage: 2B Situatieschets met
peilbuizen en
minifilters

