
RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEU
BILTHOVEN

Rapport nr. 728518004

**In situ biorestauratie van een met olie
verontreinigde bodem:
Resultaten van het onderzoek in ongestoorde
grondkolommen.**

A.J. Scheuter en R. van den Berg
maart 1996

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van het Directoraat Generaal Milieubeheer, Directie Bodem, opdrachtbevestiging 122858 d.d. 12 oktober 1984, thans deelproject 715202 "in situ biorestauratie Asten".

Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Postbus 1, 3720 BA BILTHOVEN.
Tel: 030 - 274 33 50 Fax: 030 - 274 44 19

VERZENDLIJST

1	Directeur van de directie Bodem - mr. A.B. Holtkamp.
2	plv. Directeur-Generaal Milieubeheer - dr.ir. B.C.J. Zoeteman.
3	Ir. D.H. Eikelboom, TNO-IMW.
4	Ing. A. van Lier, Gem. Tech. Dienst O.-Brabant.
5	Ir. W. van de Kerkhof.
6	Dr. D. Janssen, R.U. Groningen afdeling Biochemie.
7	Drs. G. Krajenbrink, Stichting Waterleidinglaboratorium Oost.
8	Ir. F.A.M. Swinkels, Inspectie Milieuhygiëne Eindhoven.
9	Ing. A. Glissenaar, Interlox Chemie B.V.
10	W. van Eck, Gemeente Asten.
11	Depot Nederlandse Publicaties en Nederlandse Bibliografie.
12	Directie RIVM.
13	Dr.ir. T. Schneider.
14	Ir. F. Langeweg.
15	Ir. J. Corver.
16	Ir. E. Sôczo.
17	Dr.ir. F.A. Swartjes.
18	Dr.ir. J.J.B. Bronswijk
19	Ir. H.J. van de Wiel.
20	Drs. A.K.D. Liem.
21	D. Wever.
22 t/m 23	Auteurs.
24	Bibliotheek LBG.
25	Bureau Rapportenregistratie.
26	Hoofd Bureau Voorlichting en Public Relations.
27 t/m 28	RIVM bibliotheek.
29 t/m 49	Bureau Rapportenbeheer.

INHOUDSOPGAVE

VERZENDLIJST	2
INHOUDSOPGAVE	3
LIJST VAN FIGUREN	5
LIJST VAN TABELLEN	7
VOORWOORD	9
SUMMARY	10
SAMENVATTING	11
1 INLEIDING	12
2 MATERIALEN EN METHODEN	14
2.1 Gebruikte kolommen	14
2.2 Steekprocedure	14
2.3 Bedrijfsvoering van de kolommen	16
2.4 Uitgevoerde metingen	19
2.4.1 Inleiding: waarom wat meten?	19
2.4.2 Debietmeting	21
2.4.3 Tracerexperiment	22
2.4.4 Analyse van benzinecomponenten	22
2.4.4.1 Watermonsters	22
2.4.4.2 Grondmonsters	23
2.4.5 Zuurstof	23
2.4.6 Peroxyde	24
2.4.7 Zuurgraad (pH)	24
2.4.8 Nitraat, nitriet, fosfaat en ammonium	24
2.4.9 Opgelost totaal, organisch en anorganisch koolstof	25
2.5 Ontmantelingscriteria	25
2.6 Ontmantelingsprocedure	26
2.7 Voortgezet onderzoek met de kolommen 4 en 5	26
3 RESULTATEN EERSTE PERIODE	27
3.1 Vergelijkbaarheid van de kolommen	27
3.1.1 Debiet	27
3.1.2 Tracerproef	28
3.1.3 Uitgangssituatie verontreinigingen	30
3.2 Nutriënten	31
3.2.1 Ammonium, nitraat en nitriet	31
3.2.2 Fosfaat	32
3.2.3 Zuurgraad (pH)	33
3.2.4 Zuurstoftoevoer	33
3.3 Benzine	35
3.3.1 Resterende hoeveelheden	36
3.3.2 Uitspoeling van benzine	37
3.3.3 Uitspoeling van individuele benzinecomponenten	38
3.3.4 Opgelost organisch koolstof (DOC)	41
3.3.5 Massabalansen en microbiologische verwijdering van benzine ...	42

3.3.6	Zuurstofopname	45
3.3.7	Inbouw in de biomassa	46
3.3.8	Koloniegetal	48
3.3.9	Anaerobe afbraak	49
4	RESULTATEN TWEEDE PERIODE	50
4.1	Benzine	50
4.1.1	Resterende hoeveelheden	50
4.1.2	Omzettingsproces	51
4.1.3	Verdamping	52
4.1.4	Opgelost koolstof	53
4.1.5	Zuurstofopname	54
4.1.6	Stikstofopname	55
4.2	Reproductie eerdere resultaten	57
5	DISCUSSIE	58
5.1	Bepaling begingehaltes	58
5.2	Onderlinge vergelijkbaarheid kolommen	58
5.3	Microbiële afbraakproces	58
5.3.1	Aerobe en anaerobe omzettingen	58
5.3.2	Toevoer waterstofperoxyde	59
5.3.3	Recirculatie	60
5.4	Uitspoelingsproces	60
5.5	Resterende hoeveelheden	60
5.6	Massabalans	62
5.7	Uitvoer van de experimenten	64
5.7.1	Proefopstelling	64
5.7.2	Meetmethode	64
6	CONCLUSIES	66
	LITERATUUR	69
BIJLAGE 1	Bedrijfsvoering kolommen	70
BIJLAGE 2	Overzicht van de individuele componenten	71
BIJLAGE 3	Redoxpotentialen	72
BIJLAGE 4	Percolatiedebiet in de kolommen 1 tot en met 5 in de eerste periode	73
BIJLAGE 5	Tracerexperiment	74
BIJLAGE 6	Het verloop van de ammonium-, nitraat-, nitriet- en fosfaatconcentratie in het influent en effluent	75
BIJLAGE 7	Verloop van de pH in de kolommen 1 tot en met 6	85
BIJLAGE 8	Verloop zuurstofconcentratie	86
BIJLAGE 9	Eindgehalten individuele componenten in de kolommen	88
BIJLAGE 10	Benzine- en opgelost organisch-koolstofconcentratie in het effluent	90
BIJLAGE 11	Massabalansen voor de individuele componenten en benzine per kolom	92
BIJLAGE 12	Gehaltes van de componenten van groep II	95
BIJLAGE 13	Opgelost koolstof (DIC, DOC en DC) in de tweede periode	96

LIJST VAN FIGUREN

Fig. nr.	Titel	Bladzijde
1	Schematische weergave van de steekprocedure.	15
2	Schematische voorstelling van de opzet van de experimenten.	20
3	Doseringsregime van waterstofperoxyde bij kolom 3.	34
4	Relatieve cumulatieve hoeveelheid benzine uitgespoeld bij de kolommen 1 tot en met 6.	38
5	Vergelijking relatieve hoeveelheden aan individuele componenten die uitgespoeld zijn tussen de zes kolommen.	39
6a,b,c,d	Massabalansen van de individuele componenten van de kolommen 1, 2, 3 en 6.	44
7	Koloniegetallen op verschillende hoogten in de kolommen 1, 2, 3 en 6 aan het eind van de eerste periode.	48
8	Massabalansen van de individuele componenten van de kolommen 4 en 5.	52
9	DOC in effluent van de kolommen 4 en 5.	53
10	Hoeveelheid benzine per dag verdampt.	53
11	Doseringsregime van waterstofperoxyde bij kolom 4 gedurende de tweede periode.	54

LIJST VAN FIGUREN IN BIJLAGEN

Fig. nr.	Titel	Bladzijde
b1	Schematische voorstelling bedrijfsvoering kolommen 1 tot en met 5.	70
b2	Schematische voorstelling bedrijfsvoering kolom 6.	70
b3a,b,c,d,e	Percolatiedebiet in de kolommen 1 tot en met 5 gedurende 187 dagen.	73
b4a,b,c,d,e,f	Doorbraakcurven van chloride in de kolommen 1 tot en met 6.	74
b5a,b,c,d,e	Ammonium-, nitraat-, nitriet-, totaal-stikstof- en fosfaatconcentratie in influent en effluent van kolom 1.	75
b6a,b,c,d,e	Ammonium-, nitraat-, nitriet-, totaal-stikstof- en fosfaatconcentratie in influent en effluent van kolom 2.	76
b7a,b,c,d,e	Ammonium-, nitraat-, nitriet-, totaal-stikstof- en fosfaatconcentratie in influent en effluent van kolom 3.	77
b8a,b,c,d,e	Ammonium-, nitraat-, nitriet-, totaal-stikstof- en fosfaatconcentratie in influent en effluent van kolom 4.	78
b9a,b,c,d,e	Ammonium-, nitraat-, nitriet-, totaal-stikstof- en fosfaatconcentratie in influent en effluent van kolom 5.	79
b10a,b,c,d,e	Ammonium-, nitraat-, nitriet-, totaal-stikstof- en fosfaatconcentratie in influent en effluent van kolom 6.	80
b11a,b,c,d,e	Ammonium-, nitraat-, nitriet-, totaal-stikstof- en fosfaatconcentratie in influent en effluent van kolom 4 gedurende de tweede periode.	81
b12a,b,c,d,e	Ammonium-, nitraat-, nitriet-, totaal-stikstof- en fosfaatconcentratie in influent en effluent van kolom 5 gedurende de tweede periode.	82
b13a,b,c,d,e,f	pH in influent en effluent van de kolommen 1 tot en met 6.	85
b14a,b,c,d,e,f	Zuurstofconcentratie in effluent en op de tappunten in de kolommen 1 tot en met 6 gedurende de eerste periode.	86
b15a,b	Zuurstofconcentratie in influent, effluent en op de tappunten in de kolommen 4 en 5 gedurende de tweede periode.	87
b16a,b,c,d,e,f	Benzineconcentratie in effluent en cumulatieve hoeveelheid in de kolommen 1 tot en met 6 gedurende 187 dagen.	90
b17a,b,c,d,e	Opgelost organisch koolstof in effluent van de kolommen 1 tot en met 5 gedurende 187 dagen.	91
b18a,b,c,d,e,f	Verloop van opgelost koolstof (DIC, DOC en DC) in influent, effluent en op tappunten in de kolommen 4 en 5 gedurende de tweede periode.	96

LIJST VAN TABELLEN

Tabelnr.	Titel	Bladzijde
1	Hoogte en massa van de grond in de kolommen.	16
2	Samenstelling van het gebruikte kunstmatige regenwater en de gebruikte fosfaatbuffer.	17
3	Overzicht van de toegepaste variabelen.	17
4	Gemiddeld debiet gedurende 187 dagen door de kolommen 1 tot en met 5.	27
5	Drukverlies over de kolommen 1 tot en met 6, gemeten bij vrije uitstroming uit de kolom.	28
6	Berekening van de porositeit uit de kolomgegevens en de doorbraak van chloride.	29
7	Gemiddelde gehalten aan individuele componenten en benzine [mg.kg^{-1} droge stof] aan het begin van de experimenten.	30
8	Percentage individuele componenten in benzine en de verhouding tussen de aromaten en alifaten aan het begin van de experimenten.	30
9	Totaal-stikstofconcentratie in het in- en effluent gedurende 187 dagen.	31
10	Hoeveelheid fosfaat die vastgelegd wordt in de kolom, het fosfaat-bindend-vermogen en de tijd tot fosfaatdoorslag voor alle kolommen.	32
11	Totale zuurstofhoeveelheden die aan de kolommen toegevoerd en in de kolommen geconsumeerd zijn na 187 dagen met de foutmarges.	35
12	Resterende hoeveelheden benzinecomponenten na 187 dagen (absoluut en relatief ten opzichte van de beginhoeveelheden).	36
13	Totaal uitgespoelde hoeveelheid benzine per kolom na 187 dagen.	37
14	Uitgespoelde hoeveelheden benzinecomponenten na 187 dagen en relatieve uitgespoelde hoeveelheden (t.o.v. beginhoeveelheden).	39
15	Aantal dagen waarin de concentratie in het effluent van de aangegeven componenten lager is geworden dan $5 \mu\text{g.l}^{-1}$.	40
16	Richtingscoëfficiënt van het verloop van de concentraties in het effluent als functie van de tijd.	40
17	Gemineraliseerde hoeveelheden benzinecomponenten en relatieve gemineraliseerde hoeveelheden (t.o.v. beginhoeveelheden) gedurende 187 dagen in de kolommen 1, 2, 3 en 6.	43
18	Zuurstofinput met foutgrens per kolom en theoretische afgebroken hoeveelheid benzine, vergeleken met de hoeveelheid berekend uit de massabalans na 187 dagen.	45
19	Berekende hoeveelheid benzine omgezet door de micro-organismen waarvan de koolstof is geïncorporeerd in het celmateriaal op basis van de berekende stikstofopname na 187 dagen in de kolommen 1 tot en met 6, waarvan tevens het opgenomen percentage ten opzichte van de totale gedoseerde hoeveelheid wordt gegeven en de fout.	47
20	Gemeten kolonieggetallen vergeleken met berekende op basis van de stikstofopname in de kolommen 1, 2, 3 en 6 na 187 dagen.	49

Tabelnr.	Titel	Bladzijde
21	Resterende hoeveelheden benzinecomponenten na 354 dagen (absoluut en relatief t.o.v. beginhoeveelheden) in de kolommen 4 en 5.	50
22	Hoeveelheden gemineraliseerde benzine over de gehele proefperiode en de geschatte hoeveelheden voor de tweede periode in de kolommen 4 en 5.	51
23	Hoeveelheden benzine aan het begin en eind, hoeveelheden benzine die uitgespoeld en gemineraliseerd zijn en de gemineraliseerde hoeveelheden berekend op basis van de zuurstof- en stikstofopname.	63

LIJST VAN TABELLEN IN BIJLAGEN

b1	Gemiddelde, maximale en minimale gemeten nitraatconcentratie in influent en effluent.	83
b2	Gemiddelde, maximale en minimale gemeten nitrietconcentratie in influent en effluent.	83
b3	Gemiddelde, maximale en minimale gemeten ammoniumconcentratie in influent en effluent.	83
b4	Gemiddelde, maximale en minimale gemeten fosfaatconcentratie in influent en effluent.	84
b5	Gemiddelde, maximale en minimale concentratie aan totaal-stikstof in influent en effluent.	84
b6	Restgehaltenes [mg.kg^{-1} droge stof] van individuele benzinecomponenten per kolom in de laag op 0 tot 20 cm gerelateerd aan de streefwaarden.	88
b7	Restgehaltenes [mg.kg^{-1} droge stof] van individuele benzinecomponenten per kolom in de laag op 20 tot 40 cm gerelateerd aan de streefwaarden.	88
b8	Restgehaltenes [mg.kg^{-1} droge stof] van individuele benzinecomponenten per kolom in de laag op 40 tot 60 cm gerelateerd aan de streefwaarden.	89
b9	Massabalans voor kolom 1. Blanco.	92
b10	Massabalans voor kolom 2.	92
b11	Massabalans voor kolom 3. Toevoeging waterstofperoxyde.	93
b12	Massabalans voor kolom 4. Toevoeging initieel acetaat, na 200 dagen waterstofperoxyde en overgeschakeld op recirculatie.	93
b13	Massabalans voor kolom 5. Toevoeging extra nitraat, na 200 dagen overgeschakeld op recirculatie.	94
b14	Massabalans voor kolom 6. Recirculatie.	94
b15	Gehaltes [mg.kg^{-1} droge stof] van componenten van groep II, gemiddeld over de gehele lengte van de kolom voor de proef.	95
b16	Gehaltes [mg.kg^{-1} droge stof] van componenten van groep II, gemiddeld over de gehele lengte van de kolom na de proef.	95
b17	Percentage resterend [%] van componenten van groep II, gemiddeld over de gehele lengte van de kolom na de proef.	95

VOORWOORD

Het project "in situ biorestauratie van een met olie verontreinigde bodem" is onderverdeeld in verschillende fasen. Na het literatuuronderzoek en laboratoriumexperimenten is een onderzoek uitgevoerd met behulp van ongestoorde kolommen, dat in dit rapport beschreven wordt. Het onderzoek is uitgevoerd ter voorbereiding op de praktijksanering.

De kolomexperimenten zijn gestart in juni 1987 en beëindigd in december 1988. Nadat de experimenten afgerond waren, is gestart met de rapportage. De eerste conceptrapportage van de hand van Jos Verheul kwam in de loop van 1989 beschikbaar. Na het kolommenonderzoek moest veel aandacht besteed worden aan de opstart van de praktijksanering, zodat de rapportage vertraagde. Daarna leidden meerdere personeelwisselingen tot verdere vertraging. Desalniettemin meenden wij dat een vastlegging van de resultaten waardevol en zinvol was. Daarom is dit rapport alsnog ten einde gebracht.

Aan het onderzoek is door verschillende personen meegewerkt. De kolommen zijn gestoken door Simon van den Berg en Jos Verheul en beiden hebben ook de bedrijfsvoering in het lab gedaan. Analyse van de monsters, zowel water- als grondmonsters, is uitgevoerd door P. Slingerland (RIVM-LOC), Mw. E. Smit (RIVM-LAC) en E. van Welie (RIVM-LBG). Daarnaast zijn de vaste fase benzineanalyses uitgevoerd door MT-TNO, begeleid door D.H. Eikelboom.

Bij deze willen de auteurs deze personen hartelijk bedanken voor de door hen geleverde bijdragen aan het onderzoek.

SUMMARY

Column experiments were carried out for the project "in situ bioremediation of an oil-polluted subsoil". The experiments were aimed at examining the possibility of remediating soil in situ with the help of microorganisms. The six undisturbed columns were filled at a location contaminated with petrol in Asten (the province of North Brabant). The soil consists of (very) fine sand with clay lenses. Different nutrients were applied to the columns to examine the effect on the activity of the microorganisms. The effect of the oxygen source, supply of acetate and recirculation of the effluent water on the course and rate of the remediation was also examined.

During the experiments the columns were fully saturated with water by percolating them with artificial rainwater. The first column served as a blank and extra nutrients (nitrogen and phosphate) were supplied to the other five columns via the percolating water. In column 2 only these nutrients were supplied, whereas in column 3 hydrogen peroxide was also supplied, in column 4 sodium acetate and in column 5 nitrate. The effluent water was recirculated in column 6, while no other nutrients were supplied. After 187 days the experiments in the columns 1, 2, 3 and 6 were stopped, with columns 4 and 5 kept in operation in order to perform further experiments. For these experiments both columns 4 and 5 were changed to perform effluent recirculation. Hydrogen peroxide was also supplied to column 4. After 354 days these columns were dismantled.

From the results the petrol components can be shown to be eliminated from the soil by leaching and degradation carried out by microorganisms, the relative importance of the process depending on the additions. The columns were cleaned, first where the percolation water enters the column.

Almost all the oxygen supplied was used in the columns. Aerobic conversions are concluded to have taken place. In column 5 a large amount of nitrogen was used in the column. Probably conversions under anaerobic conditions took place in this column due to the nitrate supply. It is not clear if this took place in the other columns.

The lowest residues of petrol components were found in columns 3 and 4, in which hydrogen peroxide was supplied. Nevertheless the largest amount of petrol was dissipated in column 5. Whether this is caused by anaerobic conversions during the first phase of the experiments or by recirculation during the second phase is not known. Good results were achieved in column 6, in which only the effluent was recirculated.

The residues of petrol components in the lower part of the columns were below the detection limit in all columns, except column 1. Only in column 4 was this also found in the upper part.

The best results were achieved in the columns in which hydrogen peroxide was supplied and in the columns where the effluent water was recirculated. Since the operation time in columns 4 and 5 was the longest, the results in these columns were better by comparison than columns 3 and 6, respectively. It is not certain, however, that the Dutch target values will be met in all columns.

The research shows in situ bioremediation to be a promising technique for the remediation of soil with oil compounds. Further development of this technique through large-scale bioremediation is recommended.

SAMENVATTING

In het kader van het onderzoeksproject "in situ biorestauratie van een met olie verontreinigde bodem" zijn kolomexperimenten uitgevoerd. De experimenten werden uitgevoerd om de mogelijkheid na te gaan met behulp van micro-organismen de bodem te reinigen, zonder dat de grond hiervoor afgegraven wordt. De experimenten zijn uitgevoerd in zes ongestoorde grondkolommen, die gestoken zijn op een met benzine verontreinigde lokatie te Asten (Noord-Brabant). De bodem bestaat uit fijn tot zeer fijn zand met kleilensjes. Door aan de kolommen verschillende nutriënten toe te voeren, is onderzocht welke omstandigheden de activiteit van de micro-organismen gunstig beïnvloeden. Bovendien is de invloed van de zuurstofbron (luchtzuurstof, waterstofperoxyde en nitraat), acetaatdosering en recirculatie op het verloop en de snelheid van de reiniging onderzocht.

Tijdens de experimenten waren de kolommen volledig verzadigd met water doordat ze van onder naar boven doorspoeld werden met kunstmatig regenwater. De eerste kolom heeft als blanco gediend en aan de andere vijf kolommen zijn extra nutriënten (stikstof en fosfaat) toegevoerd via het percolatiewater. Aan kolom 2 zijn alleen deze nutriënten gedoseerd, terwijl daarnaast aan kolom 3 waterstofperoxyde gedoseerd is, aan kolom 4 natriumacetaat en aan kolom 5 nitraat. Bij kolom 6 is het effluentwater gerecirculeerd. Na 187 dagen zijn de experimenten in de kolommen 1, 2, 3 en 6 gestopt, maar de kolommen 4 en 5 zijn in bedrijf gehouden voor vervolgexperimenten. Beide kolommen zijn hiervoor omgeschakeld op effluentrecirculatie. Bovendien is aan kolom 4 waterstofperoxyde gedoseerd. Na in totaal 354 dagen zijn ook deze kolommen ontmanteld.

Uit de resultaten is gebleken dat de benzinecomponenten via uitspoeling en door microbiële omzettingen uit de bodem kunnen verdwijnen, afhankelijk van de toevoegingen. De grond is het eerst gereinigd waar het percolatiewater de kolom binnentreedt.

Vrijwel alle toegevoerde zuurstof werd in de kolommen gebruikt; er vonden aerobe omzettingen plaats. Bij kolom 5 bleef een grote hoeveelheid stikstof achter in de kolom. Waarschijnlijk vonden in deze kolom ten gevolge van de nitraatdosering ook omzettingen plaats onder anaerobe omstandigheden. Het is niet duidelijk of dit ook in de andere kolommen opgetreden is.

Bij de kolommen 3 en 4, waaraan waterstofperoxyde gedoseerd was, zijn de laagste gehalten aan minerale olie teruggevonden bij de ontmanteling. Toch is bij kolom 5 de grootste hoeveelheid benzine verdwenen. Het is echter niet bekend of dit veroorzaakt is door de anaerobe omzettingen tijdens de eerste fase van de experimenten of door recirculatie tijdens de tweede fase. Ook bij kolom 6, waarbij alleen het effluent gerecirculeerd is, zijn goede resultaten geboekt.

Bij alle kolommen, met uitzondering van kolom 1, zijn onderin de kolom gehalten aan individuele componenten gevonden beneden de detectiegrens. Alleen bij kolom 4 is dit ook bovenin de kolom gevonden.

De beste resultaten werden verkregen in de kolommen waaraan peroxyde gedoseerd werd of waarbij het effluentwater gerecirculeerd werd. Echter kan niet met zekerheid gesteld worden dat de streefwaarden overal gehaald zouden kunnen worden.

Uit het onderzoek is gebleken dat in situ biorestauratie een veelbelovende techniek is voor de sanering van bodemverontreinigingen met olieproducten. Verdere ontwikkeling van deze techniek door middel van een praktijksanering is aan te bevelen.

1 INLEIDING

Voor de vele gevallen van bodemverontreiniging waarmee Nederland sinds de tachtiger jaren is geconfronteerd, en de daarmee gepaard gaande grondwaterverontreiniging, zijn diverse saneringsmethoden ontwikkeld. De klassieke methoden zijn gebaseerd op het afgraven van de grond waarna sanering plaatsvindt. In de meeste gevallen moet ook nog een aparte grondwaterzuivering worden uitgevoerd.

Aan het afgraven van grond kleven veel nadelen. De belangrijkste nadelen zijn de hoge kosten die het met zich meebrengt en de noodzakelijke afbraak van gebouwen indien de verontreiniging zich hieronder bevindt. Daarom wordt naar mogelijkheden gezocht vervuilde grond in situ, dat is ter plekke, te reinigen.

Veel verontreinigende organische stoffen zijn biologisch afbreekbaar. Micro-organismen kunnen deze verontreinigende stoffen omzetten tot koolstofdioxide en water. De voordelen van deze methode zijn dat geen schadelijke producten overblijven en dat de bodemstructuur en het bodemleven gehandhaafd blijven. Dit laatste is niet het geval bij chemische en thermische reinigingstechnieken.

Combinatie van een in situ en een biologische reinigingsmethode wordt 'in situ biorestauratie' genoemd. Hoewel ten tijde van de uitvoering van dit onderzoek op een aantal plaatsen met deze methode werd geëxperimenteerd, was nog weinig onderzoek gedaan naar de haalbaarheid en procesmatige kanten van biologische in situ saneringen.

In oktober 1984 heeft het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer aan het RIVM in samenwerking met TNO opgedragen de technische en financiële haalbaarheid van in situ biorestauratie te onderzoeken (opdrachtbrieven DGM1264259 en DGM3004265). Het onderzoek is in drie fasen onderverdeeld, namelijk:

- 1 literatuuronderzoek en selectie van een geschikte proeflokatie;
- 2 laboratoriumonderzoek, pilotonderzoek (kolommen) en nader onderzoek van de geselecteerde lokatie;
- 3 sanering op lokatie.

Het literatuuronderzoek (Eikelboom, 1985) wees uit dat in situ biorestauratie een in principe haalbare techniek zou zijn, zeker voor de goed afbreekbare olieverbindingen en daarom is na keuze van de lokatie, een bodemverontreiniging met benzine als gevolg van een tanklekkage onder een benzinepompstation te Asten (N.Br.), het onderzoek van fase 2 gestart. De laboratoriumexperimenten (Van den Berg et al., 1987) hebben goede verwachtingen gewekt ten aanzien van de haalbaarheid van de nieuwe reinigingsmethode 'in situ biorestauratie'. Daarom is besloten ook de volgende stap van de tweede fase, het kolommenonderzoek uit te voeren. Dit rapport geeft een beschrijving van dit onderzoek.

Het doel van deze kolomstudie is om meer proceskundige informatie te verkrijgen over in situ biorestauratie. Daarnaast moet op basis van de verkregen gegevens worden beslist of het zinvol is de techniek verder te ontwikkelen door onderzoek aan een op te starten praktijksanering.

De onderzoeksvragen van deze experimenten zijn gericht op:

- verificatie van de laboratoriumresultaten;
- effecten van opschaling;
- invloed van de bodemstructuur op het proces;
- effect van waterstofperoxyde als zuurstofbron.

Naast verificatie van de laboratoriumresultaten wordt de invloed van de bedrijfsvoering onderzocht, de rol van nitraat in het afbraakproces, het verbruik van nutriënten, welk einddoel van de sanering haalbaar is en hoe de bioactiviteit zich ontwikkelt. Het onderzoek kent ook een aantal beperkingen. Op de eerste plaats is het beperkt gebleven tot het saneren van een benzineverontreiniging in zandgrond. Andere typen verontreiniging en/of grondsoorten zijn niet onderzocht. Ook is niet onderzocht welke afbraakprodukten eventueel ontstaan. De koolstof-, stikstof- en fosfaatverhoudingen, evenals de toxicologische effecten van benzinecomponenten op micro-organismen, zijn in het laboratoriumonderzoek al aan de orde geweest (Van den Berg et al., 1987) en worden in dit kolomonderzoek niet aan een nadere beschouwing onderworpen. Ook is slechts ten dele ingegaan op de biologische beschikbaarheid van de benzine voor de micro-organismen.

2 MATERIALEN EN METHODEN

2.1 Gebruikte kolommen

Voor het onderzoek is gebruik gemaakt van zes roestvaststalen kolommen, die bestaan uit een cilinder, een voetstuk en een bovenstuk. De cilinder heeft een lengte van 70 cm en een diameter van 20 cm en is voorzien van flenzen aan de boven- en onderzijde, zodat met behulp van tappunten het voet- en bovenstuk eenvoudig bevestigd kunnen worden.

Het voetstuk is voorzien van een filterplaat waarop filtergrind wordt aangebracht ter ondersteuning van de bovenstaande grondkolom. Hiermee wordt tegengegaan dat een deel van de slibfractie zal uitspoelen waardoor verstoppingen kunnen optreden, zoals ook voorgekomen is tijdens het laboratoriumonderzoek (Van den Berg et al., 1987). In het voetstuk is tevens de influentleiding gemonteerd. Via het bovenstuk van de kolom wordt stikstof over de bovenzijde van de grondkolom geleid om de gasstromen uit de kolom te kunnen meten.

2.2 Steekprocedure

Uit onderzoek van de proeflokatie te Asten is gebleken dat de bodem bestaat uit zeer fijn zand met kleilensjes. In de laag tussen 280 en 350 cm-maaiveld bevinden zich de hoogste benzinegehaltenes (Verheul et al., 1988a). Dit maakt de grond uit deze laag het meest geschikt om te gebruiken voor de experimenten. Het is noodzakelijk de experimenten uit te voeren met ongestoorde grond, dat betekent dat de structuur en eigenschappen van de grond niet veranderd mogen worden om de praktijksituatie zo goed mogelijk te simuleren. Op deze manier wordt met de experimenten het saneringsproces in de praktijk zo goed mogelijk nagebootst. Omdat deze eisen aan de grond gesteld worden, worden de kolommen volgens onderstaande methode gevuld.

Om die grond beschikbaar te laten komen waarin de hoogste gehaltenes aan vervuiling gevonden worden, moet op de lokatie in Asten een gat gegraven worden van 5 x 5 m en een diepte van 280 cm. De kolommen kunnen vervolgens gevuld worden met ongestoorde grond door de cilinders in de grond te drukken. Hiertoe wordt het voetstuk van de kolom vervangen door een steekrand.

In eerste instantie is voor het steken gebruik gemaakt van de methode van het Fysisch-Geografisch en Bodemkundig Laboratorium van de Universiteit van Amsterdam, waarbij met behulp van een vrachtwagenkrik getracht wordt de cilinders de grond in te duwen. Maar omdat de ondergrond in Asten zeer compact is, is op deze wijze alleen kolom 1 gestoken. De overige kolommen zijn gestoken met behulp van de ter plaatse aanwezige graafmachine. De hydraulische arm van deze machine is benut om de kolommen de grond in te drukken.

Tijdens het steken is het belangrijk om de kolommen exact recht te houden. Het verloop van de steekprocedure is schematisch weergegeven in Fig. 1.

Er kunnen geen grondmonsters genomen worden van de grond in de kolommen om het begingehalte aan verontreiniging vast te stellen. Indien deze monsters wel genomen zouden worden, zou de grond niet meer ongestoord zijn voor aanvang van de experimenten.

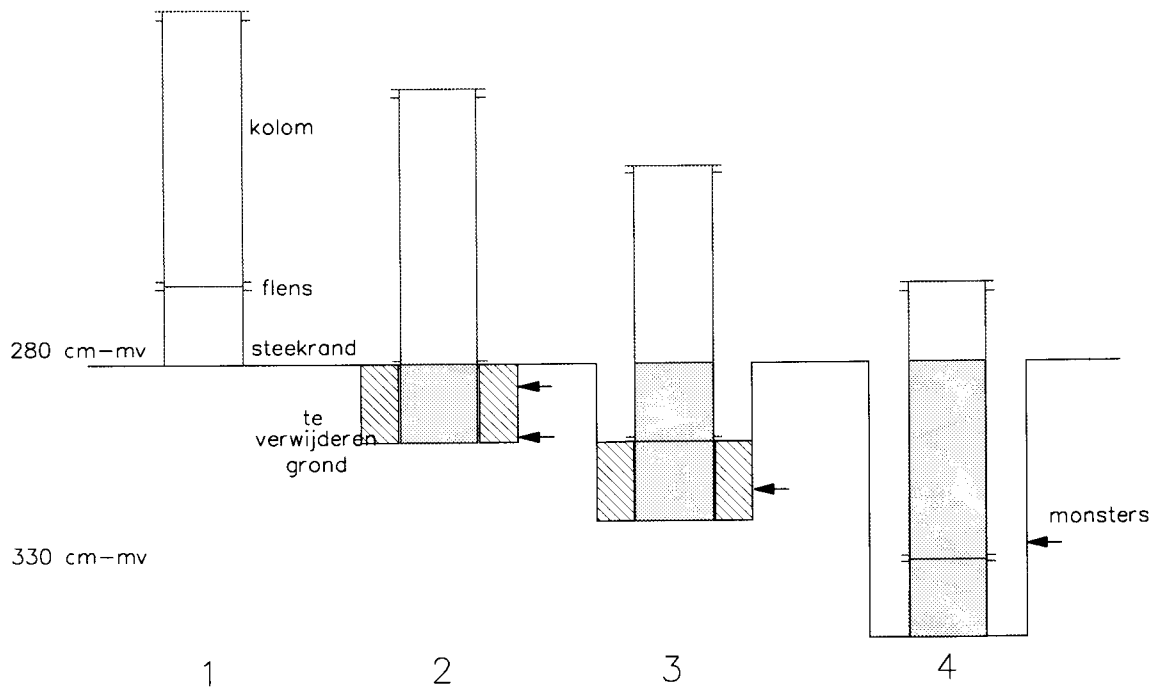


Fig. 1 Schematische weergave van de steekprocedure.

Daarom worden tijdens het steken om de 20 cm diepte monsters genomen rond de cilinder. De plaatsen van monsternamen zijn in Fig. 1 met de pijltjes aangegeven. Van deze monsters wordt niet alleen het totaal-benzinegehalte vastgesteld, maar worden tevens de gehalten van de individuele componenten bepaald die in Bijlage 2 genoemd zijn. Aangenomen wordt dat deze gehalten representatief zijn voor de gehalten in de kolom.

Bij het steken wordt de kolom met circa 50 cm grond gevuld. De kolom wordt daarna van boven aangevuld met schoon zand, waarbij tussen het schone en het verontreinigde zand aluminiumfolie wordt gedaan. Vervolgens wordt een stuk plastic over de kolom gespannen waarna op de flens een metalen plaat wordt bevestigd. De kolom kan daarna omgedraaid worden om de steekrand te verwijderen. Over de onderzijde wordt achtereenvolgens aluminiumfolie en plastic gedaan waarna ook hier een metalen plaat op de flens kan worden bevestigd. De kolommen worden recht naar het laboratorium vervoerd.

In Tabel 1 is een overzicht opgenomen van de hoeveelheden grond per kolom, gemeten door gewichtsbepaling.

Tabel 1. Hoogte en massa van de grond in de kolommen.

Kolom	Grond	
	Hoogte [cm]	Massa [kg]
1	47	25.7
2	45	25.0
3	55	30.8
4	53	26.0
5	56	27.4
6	53	30.3

2.3 Bedrijfsvoering van de kolommen

Op basis van de resultaten van de laboratoriumexperimenten (Van den Berg et al., 1987) is een opzet voor de bedrijfsvoering van de kolommen voorgesteld. In Bijlage 1 zijn twee schematische figuren hiervan opgenomen. Besloten is tot het inzetten van zes kolommen, die alle onder verschillende omstandigheden in bedrijf genomen zijn om de invloed van deze omstandigheden op het verloop van de reiniging te onderzoeken. De temperatuur en het percolatiedebiet zijn echter voor alle kolommen gelijk gehouden. Om een constante temperatuur te waarborgen zijn de kolommen op het laboratorium in een klimaatkamer bij 10°C opgesteld. Hoewel een hogere temperatuur gunstig zal zijn voor de biologische activiteit, is dit de gemiddelde bodemtemperatuur waarbij de reiniging in de praktijk zich ook af zal spelen.

Percolatiedebiet

Gestreefd is naar een maximaal percolatiedebiet om hiermee zoveel mogelijk zuurstof toe te voeren. Geschat wordt dat maximaal een debiet van 750 ml.h⁻¹ ingesteld kan worden. Dit is bepaald uit een geschatte k-waarde voor de grond van 0.4 m.d⁻¹.

Percolatie van de kolommen geschiedt continu van beneden naar boven om te garanderen dat de grond totaal verzadigd is met water. Bij het laboratoriumonderzoek was namelijk vastgesteld dat onverzadigde omstandigheden tot lagere omzettingssnelheden leiden (Van den Berg et al., 1987).

Het transport van water zorgt als nevenfunctie voor een goede verdeling van de verontreiniging, de micro-organismen en de aan het percolatiewater toegevoegde nutriënten in de kolom. Dit zal de microbiologische afbraak van de verontreiniging ten goede komen. Bovendien zal de verontreiniging gedeeltelijk uit de grond spoelen met het uitgaande water.

Als basismedium voor de percolatie wordt kunstmatig regenwater gebruikt. In Tabel 2 staat de samenstelling van het gebruikte kunstmatige regenwater.

Tabel 2. Samenstelling van het gebruikte kunstmatige regenwater en de gebruikte fosfaatbuffer.

regenwater			buffer		
component	[mg/l]	[mmol/l]	component	[mg/l]	[mmol/l]
Na ⁺	3.6	0.16	KH ₂ PO ₄ Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	34	0.25
SO ₄ ²⁻	12.1	0.13		44	0.25
Ca ²⁺	1.6	0.04			
NO ₃ ⁻	4.9	0.08			
NH ₄ ⁺	3.7	0.2			
Cl ⁻	3.8	0.11			

Het effluent wordt via twee één liter monsterflessen afgevoerd. Op deze manier kunnen op elk gewenst tijdstip monsters van het effluentwater genomen worden ter analyse op benzinecomponenten en andere parameters. Tevens worden poreuze cups aangebracht op drie diepten in de kolom gerekend vanaf de bovenzijde: 27, 48 en 62 cm. Deze cups dienen ter bemonstering van het poriewater en zijn voorzien van een Luer-aansluiting, zodat de cups direct met een injectiespuit kunnen worden bemonsterd. Het analyseprogramma omvat: totaal opgelost koolstof (DC) en opgelost organisch koolstof (DOC), zuurgraad (pH), redoxpotentiaal, zuurstofconcentratie, nitraat-, nitriet-, ammonium-, sulfaat- en fosfaatconcentratie en het koloniegetal.

Nutriënten

De verschillende kolommen worden doorspoeld met water waarin verschillende anorganische stoffen opgelost zijn, om de invloed van deze stoffen op het verloop van de reiniging te onderzoeken. De keuze voor de toe te voeren anorganische stoffen is gemaakt op basis van de resultaten van het laboratoriumonderzoek (Van den Berg et al., 1987), waarin bleek dat nutriënten de microbiële activiteit stimuleerden. In Tabel 3 wordt een overzicht gegeven van de variabelen in de bedrijfsvoering van de kolommen.

Tabel 3. Overzicht van de toegepaste variabelen.

Kolom	Regenwater	Fosfaat + Stikstof	Peroxyde	Acetaat	Nitraat	Recirculatie
1 blanco	+	-	-	-	-	-
2 nutriënten	+	+	-	-	-	-
3 peroxyde	+	+	+	-	-	-
4 acetaat	+	+	-	+	-	-
5 nitraat	+	+	-	-	+	-
6 recirculatie	+	+	-	-	-	+

Bij alle kolommen wordt het percolatiewater continu doorborreld met lucht, om zo de maximale hoeveelheid zuurstof in het water te laten oplossen. Bij de heersende temperatuur is de maximale zuurstofconcentratie 10 à 11 mg.l⁻¹.

Zoals uit Tabel 3 op te maken is, worden geen anorganische stoffen toegevoerd aan het influent van kolom 1. Deze kolom fungeert als blanco. Het effect van uitsluitend rondpompen wordt hiermee onderzocht.

In kolom 2 wordt de pH geoptimaliseerd door een fosfaatbuffer, waarvan de pH 6.9 is bij 10°C, toe te voeren. De buffer dient tevens als fosfaatbron. In totaal wordt 15.4 mg P.l⁻¹ toegevoerd. Stikstof wordt gedoseerd als ammoniumnitraat met een concentratie van 12.5 mg N.l⁻¹ in het percolatiewater. Deze hoeveelheden zijn berekend op basis van de tijdens het laboratoriumonderzoek gevonden optimale C:N:P verhouding van 100:10:10 en een afbraaksnelheid van 1200 mg C per dag in de kolommen. Dit laatste komt overeen met ongeveer 40 mg C.kg⁻¹.d⁻¹, hetgeen de maximale afbraaksnelheid is die in het laboratoriumonderzoek is gevonden. De gemiddelde afbraaksnelheid in laatst genoemd onderzoek lag op 10 mg C.kg⁻¹.d⁻¹. Verwacht wordt dat de afbraaksnelheid in kolommen hoger ligt dan in de batchproef, omdat bij continu doorstroomde systemen geen ophoping van tussenprodukten of andere remmende factoren kan optreden. Aan de kolommen 3 tot en met 6 wordt ditzelfde basismedium toegevoegd.

Aan kolom 3 wordt waterstofperoxyde toegevoegd, dat in aanwezigheid van oxydeerbaar materiaal snel zal ontleden onder afsplitsing van zuurstof. Onderzocht wordt of de extra hoeveelheid zuurstof die op deze manier vrijkomt de mineralisatieprocessen versnellen. Dosering van de peroxyde vindt plaats met een perfusor die een geconcentreerde peroxydeoplossing bevat. Deze oplossing wordt on-line in de influentleiding gebracht. Door verdunning met het influentmedium ontstaat de gewenste concentratie waterstofperoxyde. In verband met adaptatie van de micro-organismen aan peroxyde zal de concentratie langzaam opgevoerd moeten worden. Gestart wordt met een peroxydeconcentratie van 10 mg.l⁻¹, die geleidelijk opgevoerd wordt tot 200 mg.l⁻¹. De concentratie in het influent kan aangepast worden aan de in het poriewater en effluent gemeten zuurstofconcentraties.

Aan kolom 4 wordt gedurende de eerste zes dagen van het experiment natriumacetaat gedoseerd als extra koolstofbron om de ontwikkeling van de biomassa in de grond te stimuleren. De acetaat wordt gedoseerd met een perfusor waarin een geconcentreerde natriumacetaat-oplossing aanwezig is van 266 g.l⁻¹. Bij een doseersnelheid van 1.2 ml.h⁻¹ en een debiet door de kolom van 400 ml.h⁻¹ betekent dit een influentconcentratie van 800 mg.l⁻¹.

Aan kolom 5 wordt nitraat gedoseerd als alternatieve zuurstofbron. Hoewel tijdens het laboratoriumonderzoek (Van den Berg et al., 1987) is gebleken dat toepassing van nitraat als zuurstofbron geen positieve resultaten oplevert, wordt het hier toch onderzocht op grond van de goede resultaten die hiermee in Duitsland zijn behaald (Batterman en Werner, 1984).

Het nitraat wordt toegevoegd als kaliumnitraat in een concentratie van 860 mg.l⁻¹. Dit laatste komt overeen met 528 mg NO₃⁻.l⁻¹.

Omdat recirculatie in de praktijk vrijwel zeker zou worden toegepast, wordt bij kolom 6 het effluent gerecirculeerd. Na beluchting wordt het effluent over een zandfilter geleid om ijzercomplexen en andere deeltjes te verwijderen. Na een tweede beluchting wordt het effluent opnieuw de kolom ingevoerd (zie Fig. b2 uit Bijlage 1). De achterliggende gedachte van recirculatie is dat het opnieuw toevoeren van reeds geoxydeerde en dus

makkelijker afbreekbare componenten, bijvoorbeeld gevormde bio-emulsifiers, een positief effect heeft op de biomassa-ontwikkeling. Bovendien is het niet noodzakelijk het effluent te zuiveren omdat uitgespoelde componenten opnieuw aangeboden worden. Tevens vindt een lager verbruik van nutriënten plaats en herinfiltratie van mogelijk uitgespoelde micro-organismen.

In de opstartfase zullen de kolommen zeer langzaam worden verzadigd om luchtinsluiting zoveel mogelijk te voorkomen. Het eerste effluent zal vermoedelijk vrij produkt bevatten. Dit wordt nauwkeurig gemeten. Vervolgens wordt begonnen met de toevoer van nutriënten en waterstofperoxyde.

2.4 Uitgevoerde metingen

2.4.1 Inleiding: waarom wat meten?

Een micro-organisme kan gezien worden als een miniatuur chemische reactor waarbinnen een groot aantal enzymgekatalyseerde reacties plaatsvindt. Hierdoor wordt celmateriaal opgebouwd en komen afvalstoffen vrij.

De micro-organismen in de grond zullen in aanwezigheid van genoeg organisch materiaal en nutriënten deze organische stof (in dit geval de benzinecomponenten) oxyderen. Dit levert het organisme energie op dat ze kunnen gebruiken voor hun groei. Tijdens de oxydatie vindt elektronenoverdracht plaats aan elektronenacceptoren. Zuurstof zal vaak als eerste elektronenacceptor dienen, omdat dit molecuul in natuurlijke systemen de hoogste affiniteit voor elektronen heeft. Wanneer alle zuurstof is verbruikt, moet de populatie naar andere mogelijke elektronenacceptoren uitzien. Energetisch gezien is de volgende beste acceptor nitraat, gevolgd door mangaan en ijzer. In Bijlage 3 wordt een overzicht gegeven van de redoxreacties die op kunnen treden in het microbiologisch gekatalyseerde systeem met de bijbehorende redoxpotentialen.

De microbiologische activiteit in de grond is afhankelijk van de milieuomstandigheden. Zo spelen de beschikbaarheid van nutriënten en de om te zetten componenten een belangrijke rol. Tevens is de activiteit afhankelijk van de temperatuur en de pH.

Bemonstering van bodemmateriaal is slechts destructief mogelijk en daarom is de beginsituatie (ten aanzien van de benzineverontreiniging) aan de hand van monsters genomen rond de gestoken kolom ingeschat. Aangenomen wordt dat deze gehalten representatief zijn voor de begingehalten in de kolom. De eindsituatie is bepaald door bemonstering van het daadwerkelijke bodemmateriaal in de kolom. Door de percolatie van water door het grondpakket zal een deel van de benzinecomponenten uitspoelen. Door het verloop van de concentratie in het effluent in de tijd te volgen, kan met behulp van het debiet de absoluut uitgespoelde hoeveelheid bij benadering berekend worden. Aan het eind van de experimenten kan voor iedere kolom een massabalans worden opgesteld. Hieruit kan de hoeveelheid bepaald worden die door de micro-organismen is omgezet.

In Fig. 2 worden de metingen rond de experimenten schematisch weergegeven.

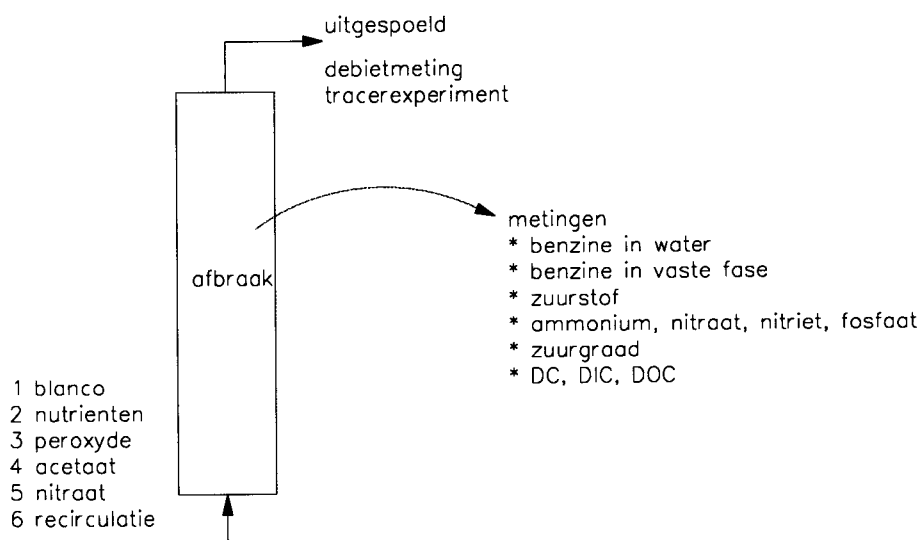


Fig. 2 Schematische voorstelling van de opzet van de experimenten.

Om de vergelijkbaarheid van de kolommen te toetsen zijn een aantal basale zaken als debiet en doorlatendheid bepaald. Met behulp van een tracerproef kunnen de stroombanen van het grondwater door het grondpakket onderzocht worden. De belangrijkste reden om deze proef uit te voeren in de kolommen is om verschillen in de bodemstructuur tussen de kolommen te onderzoeken.

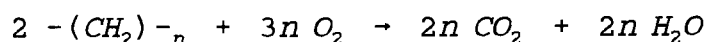
Er bestaat geen methode om de microbiologische activiteit in de grond eenvoudig te meten. Voor bestaande methoden moeten grondmonsters genomen worden en dat is niet mogelijk bij deze opzet. Alleen via indirecte methoden kan gekeken worden of mineralisatiereacties door de micro-organismen uitgevoerd worden. Er moet gezocht worden naar aanwijzingen voor het optreden van microbiologische afbraak die in het percolatiewater door metingen geconstateerd kunnen worden.

Zoals hierboven staat beschreven, treedt verbruik van elektronenacceptor op indien micro-organismen mineralisatiereacties uitvoeren. De afbraak door aerobe micro-organismen verloopt sneller dan door anaerobe. Bovendien is in de eerste stap van de omzetting van koolwaterstoffen de aanwezigheid van moleculaire zuurstof een noodzaak. Omdat bij deze experimenten het grondpakket volledig verzadigd is met water moet de hoeveelheid opgelost zuurstof in het influentwater maximaal zijn om toch voldoende zuurstof toe te voeren. Metingen van de zuurstofconcentratie in het effluentwater tonen aan of zuurstof al dan niet opgenomen wordt door de micro-organismen. Het zuurstofprofiel over de lengte van de kolom (vastgesteld in de tappunten) verschaft informatie over het tijdstip van een eventuele zuurstofdoorbraak, dat optreedt wanneer geen zuurstof meer opgenomen wordt door de micro-organismen.

Extra zuurstof kan aan het percolatiewater toegevoegd worden met behulp van een zuurstofdrager. In deze experimenten is hiervoor waterstofperoxyde gebruikt. Waterstofperoxyde is in staat zuurstof af te splitsen wanneer oxydeerbaar materiaal aanwezig is. Door de peroxydeconcentratie in de waterfase te bepalen kan de extra hoeveelheid zuurstof die toegevoerd wordt, afgeschat worden.

In afwezigheid van zuurstof is nitraat de eerstvolgende meest gunstige elektronenacceptor (zie Bijlage 3). Nitraatverbruik zou ook kunnen wijzen op microbiologische afbraak.

Indien de benzinecomponenten volledig omgezet worden door de micro-organismen, ontstaat koolstofdioxyde. Onderstaande reactievergelijking beschrijft volledige mineralisatie.



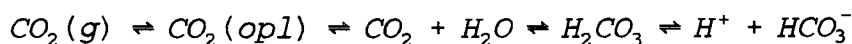
Aan de hand van de hoeveelheid geproduceerde koolstofdioxyde kan dus bepaald worden hoeveel benzine is gemineraliseerd door de micro-organismen. Deze hoeveelheid kan bepaald worden door het opgelost anorganisch koolstof te meten.

Hoewel meting van het opgelost organisch koolstof meer zegt over uitspoeling dan over de activiteit van micro-organismen is dit ook een interessante parameter. In het percolatiewater kunnen naast de benzinecomponenten ook afbraakproducten oplossen.

Voor de opbouw van celmateriaal hebben de micro-organismen koolstof, stikstof, fosfor en zwavel nodig. In het celmateriaal komt een gemiddelde massaverhouding C:N:P:S van 50:14:3:1 voor. Met uitzondering van koolstof (in de vorm van benzinecomponenten) dat door de micro-organismen opgenomen kan worden via mineralisatie van de benzinecomponenten, zijn deze elementen niet in voldoende mate in de bodem aanwezig. Door aan verschillende kolommen deze elementen wel of niet aan te bieden, wordt onderzocht of deze elementen een invloed hebben op de verwijdering van benzine uit de grond.

Bepaling van het verbruik van deze elementen geeft een aanwijzing voor de groei van de biomassa. Wanneer een stikstofoverschot gemeten wordt, is het mogelijk dat micro-organismen afsterven.

Een pH-daling kan veroorzaakt worden door de vorming van zure afbraakproducten bij de biodegradatie. De vorming van koolstofdioxyde kan ook verzuring van het percolatiewater veroorzaken. Onderstaand reactieschema geeft de verschillende stappen.



Bij te sterke afwijkingen van de optimale pH, die rond pH 7 ligt, neemt de activiteit van de micro-organismen af (Van den Berg et al., 1987). Om een optimale pH in stand te houden wordt de fosfaatbuffer toegevoegd.

2.4.2 Debietmeting

De grootte van het door de kolommen gevoerde debiet kan op een eenvoudige manier bepaald worden. Het percolatiewater van de kolommen wordt opgevangen in vaten en gewogen wanneer ze vol zijn. Hieruit kan het effluentdebiet bepaald worden door de hoeveelheid water te delen door de tijd waarin het vat volloopt. Op deze manier wordt het debiet verkregen in $ml \cdot h^{-1}$.

Gebaseerd op de resultaten van een pompproef is berekend dat een debiet van $750 \text{ ml} \cdot h^{-1}$ ingesteld zou kunnen worden (Verheul et al, 1988).

2.4.3 Tracerexperiment

De tracerproeven zijn bij alle kolommen uitgevoerd voordat het percolatiedebiet verhoogd werd. Aan het influent van de kolommen wordt 500 mg.l⁻¹ natriumchloride toegevoegd, dat overeenkomt met 324 mg.l⁻¹ chloride. Voor deze concentratie is gekozen omdat deze significant afwijkt van de concentratie in het basismedium. De chloride wordt potentiometrisch bepaald (Lagas et al., 1986). Chloride is een geschikte stof voor tracerproeven omdat het niet adsorbeert aan de gronddeeltjes of op enige andere manier uit het systeem kan verdwijnen. Daarbij is de chlorideconcentratie eenvoudig te bepalen.

De effluenten worden met tussenpozen van enkele uren bemonsterd en geanalyseerd. Indien de chlorideconcentratie in het effluent gaat stijgen wordt de tijd tussen de monstername en de analyse verkort tot een half uur. Als vanzelfsprekend wordt het effluentwater bij kolom 6 niet gerecirculeerd tijdens de proef. Voor aanvang van het experiment worden monsters van het effluent genomen die als blanco dienen. Tijdens de proef wordt de chlorideconcentratie in de influentvaten ook enkele malen gecontroleerd.

2.4.4 Analyse van benzinecomponenten

Met de term benzine wordt een mengsel van alifatische en aromatische koolwaterstoffen aangeduid. Van een aantal van deze componenten worden de concentraties in de tijd gevolgd (Bijlage 2), echter niet van alle. Tevens wordt van ieder monster de totaalbenzineconcentratie bepaald. Aan de hand van het verloop van de verschillende concentraties kan bepaald worden in welke hoeveelheden de individuele componenten uitspoelen.

2.4.4.1 Watermonsters

Extractie en extractierendement

Een halve tot een liter water wordt geëxtraheerd met 5 tot 10 ml zwavelkoolstof waaraan als interne standaard volledig gedeutereerd ethylbenzeen wordt toegevoegd. De extractie vindt plaats in de monsterfles door gedurende minimaal een uur het monster intensief te schudden. Het CS₂-extract kan direct worden geïnjecteerd op een gaschromatograaf met een vlam-ionisatiedetector en een on-column-injectiesysteem. De capillaire kolom moet een zodanig scheidend vermogen hebben dat meta- en paraxyleen volledig gescheiden worden.

Gebaseerd op de extractie met de interne standaard is berekend dat het extractierendement boven 85% ligt. Een tweestapsextractie is dus niet nodig en niet wenselijk met het oog op verdere verdunning van de monsters. Afhankelijk van de chromatografische condities zal de detectiegrens tussen de 1 en 5 µg.l⁻¹ liggen. De eenduidige identificatie van benzeen is op grond van uitsluitend deze methode niet mogelijk.

Ijkmengsel en interne standaard

Het ijkmengsel en de interne standaarden worden gemaakt door de oorspronkelijke stoffen op te lossen in een concentratie van ongeveer 1 g in 100 ml methanol (voorzover deze stoffen oplossen in methanol). De eindverdunning wordt bereikt door deze stoffen nog eens een factor 1000 te verdunnen met het gewenste oplosmiddel.

Gaschromatografische analyse

Er wordt gebruik gemaakt van een Carlo Erba gaschromatograaf (95300 MGA) met een on-column autosampler (AS 550). De capillaire scheidingskolom (type HP-PONA) wordt voorafgegaan door circa 2 m van een goed geactiveerde voorkolom zonder coating (de zogenaamde retention gap). De injectietemperatuur bedraagt 40°C en het temperatuurprogramma loopt in drie intervallen met toenemende opwarmingssnelheid op naar een eindtemperatuur van 320°C. De combinatie van CS₂ als oplosmiddel met een lage FID-respons maakt het mogelijk ook een aantal vluchtige verbindingen volledig te scheiden van de oplosmiddelpiek.

Gegevensverwerking

De gegevensverwerking vindt plaats met behulp van het chromatografie softwarepakket van Nelson (V 4.1). De kwantificering gebeurt aan de hand van de interne standaard (D₁₀-ethylbenzeen). De kwantitatieve analyse vindt plaats door regelmatig een externe ijkstandaard te chromatograferen met alle te identificeren componenten en het systeem hierop nauwkeurig af te stemmen. Doordat regelmatig verschuivingen optreden in de retenties blijft visuele controle hierop noodzakelijk en zal het gecompliceerde benzinepatroon in enkele gevallen mogelijk problemen geven bij de identificatie. Regelmatige controle met de ijkstandaard is dus onontbeerlijk.

2.4.4.2 Grondmonsters

Extractie

30 à 40 gram natte grond wordt gedurende 16 uur geëxtraheerd in een Soxhletapparaat met zwavelkoolstof (CS₂). Het CS₂-extract wordt aangevuld tot 50 ml. Nadat CS₂ uitgedampt is, worden de grondmonsters gedurende een uur gedroogd bij 104°C en vervolgens teruggewogen voor het bepalen van de in behandeling genomen hoeveelheid droge stof.

Analyse

Het CS₂-extract wordt gaschromatografisch geanalyseerd. Hierbij wordt gebruik gemaakt van een apolaire kolom en een vlam-ionisatiedetector. Identificatie van de pieken vindt plaats op basis van retentietijden die vergeleken worden met standaardoplossingen. De kwantificering wordt uitgevoerd met externe standaarden. De chromatogrammen worden opgeslagen in een datasysteem.

2.4.5 Zuurstof

De zuurstofconcentratie in influent en effluent wordt tenminste éénmaal per week gemeten. Daarnaast kan de concentratie in het water in de kolom regelmatig gemeten worden via de tappunten die bevestigd zijn in de wand van de kolom. Met deze resultaten kan het zuurstofprofiel over de lengte van de kolom bepaald worden.

De in het water opgeloste zuurstof wordt gemeten met een Kent zuurstofmeter (EIL 7130). Vanaf 65 dagen is gemeten met de WTW-meter (OXI 191). De zuurstofmeters worden geijkt door demiwater met lucht te verzadigen en bij de heersende druk en temperatuur uit een tabel af te lezen welke zuurstofconcentratie daarbij hoort. Vervolgens kan de meter op de betreffende waarde ingesteld worden. De Kent-meter wordt op nul gesteld door

demiwater te doorborrelen met stikstof (15 min) en vervolgens natriumsulfiet toe te voegen waardoor het water volledig zuurstofloos wordt. De WTW-meter heeft een standaard nul-instelling.

2.4.6 Peroxyde

De peroxydeconcentraties in de waterfase van kolom 3 en later van kolom 4 (zie Paragraaf 2.7) worden bepaald met de Merckoquant 10011 Peroxid-Test van Merck. Met deze strookjes wordt semikwantitatief de concentratie vrij peroxyde bepaald. Aflezing van de concentratie geschiedt door verkleuring van de teststrookjes. De te onderscheiden concentraties zijn 0, 1, 3, 10, 30 en 100 mg.l⁻¹ peroxyde.

2.4.7 Zuurgraad (pH)

Een pH-meter van Metrohm (E 632) voorzien van een combinatie-elektrode wordt gebruikt voor de meting. Voor een goede meting is het noodzakelijk de meter voor ieder gebruik te ijken op pH 4 en pH 7. De meter kan worden afgelezen op één decimaal nauwkeurig.

2.4.8 Nitraat, nitriet, fosfaat en ammonium

De concentraties van nitraat, nitriet, fosfaat en ammonium worden bepaald in het influent en effluent. Analyse van deze componenten vindt plaats met een autoanalyser-systeem. Nitraat, nitriet en fosfaat worden bepaald op een GTPC-systeem van Technicon; ammonium op een autoanalyser II-systeem eveneens van Technicon.

Nitraat wordt gereduceerd tot nitriet door het monster over een koper/cadmium kolom te leiden. Nitriet reageert vervolgens met sulfanilzuur tot een diazoverbinding. Deze verbinding vormt vervolgens met N-1-naphtyl-ethyleendiaminedihydroxychloride een paars gekleurde verbinding. Hiervan wordt de absorptie gemeten in een colorimeter. Met een ijklijn wordt vervolgens de nitraat- en nitrietconcentratie berekend.

Ammonium vormt met natriumsalicylaat, natriumnitroprusside en natriumhypochloriet in een gebufferd medium van pH 12.8 tot 13 een groengekleurde verbinding. De extinctie hiervan wordt gemeten in een colorimeter bij 660 nm. Met een ijklijn wordt de concentratie ammonium berekend.

In zuur milieu vormen fosfaationen met een antimoon/molybdaatoplossing na reductie met ascorbinezuur een blauwgekleurde oplossing. De extinctie hiervan wordt gemeten bij 660 nm in een colorimeter. Met een ijklijn wordt de concentratie fosfaat berekend.

2.4.9 Opgelost totaal, organisch en anorganisch koolstof

Er is een aantal methoden om de hoeveelheid opgelost koolstof in water te bepalen. De totale hoeveelheid opgelost koolstof (DC) kan bepaald worden en tevens het opgeloste organisch koolstof (DOC) en opgeloste anorganisch koolstof (DIC). De totale hoeveelheid koolstof is opgebouwd uit het organisch koolstof en het anorganisch koolstof; er geldt: $DC = DOC + DIC$. DIC komt overeen met de koolstofdioxyde-concentratie, en is van deze drie de meest interessante parameter voor deze experimenten.

Doordat het belang van deze parameters in eerste instantie niet ingezien is, zijn ze pas in de vervolg experimenten met de kolommen 4 en 5 systematisch geanalyseerd (zie ook 2.7). Tot die tijd lag het accent op de analyse van de benzinecomponenten.

Influent, effluent en poriewater werden gedurende de eerste fase van het onderzoek slechts incidenteel gemeten. Tijdens de vervollexperimenten, dat wil zeggen na de omschakeling van de kolommen 4 en 5 (zie 2.7), werd wekelijks geanalyseerd op DC, DOC en DIC.

Het opgeloste koolstof wordt bepaald met een Dorhman DC-80 Carbon Analyzer. In een doorstroomreactievat wordt 250 μ l monster geïnjecteerd. In dit reactievat komt het monster in een milieu van kaliumpersulfaat/fosforzuur, zuivere zuurstof en uv-licht. De in het water aanwezige koolstof wordt daardoor omgezet in koolstofdioxyde. De koolstofdioxyde wordt door een infrarood-detector geleid en met een ijklijn kan vervolgens het koolstofgehalte worden bepaald. Met de hier beschreven methode wordt dus het totaal opgeloste koolstof bepaald (DC).

Het anorganische koolstof wordt gemeten door de monsters in hetzelfde apparaat te injecteren, maar nu met de UV-lamp uitgeschakeld. Het monster komt dan in zuur milieu waardoor het opgeloste koolstofdioxyde wordt uitgeblazen. Vervolgens levert DC minus DIC de concentratie aan organisch koolstof (DOC) in het monster op.

2.5 Ontmantelingscriteria

Om te bepalen wanneer de proef zou moeten worden beëindigd, is een aantal voorwaarden geformuleerd.

Doorbraak van zuurstof in het effluent duidt op beëindiging van de aerobe afbraakprocessen en is daarmee een belangrijk criterium voor ontmanteling van de kolommen. Lage koolstofgehalten in het effluent (benzine en DC) duiden erop dat het uitspoelingsproces gestopt is. Hoewel dat nog niet betekent dat de afbraakprocessen in de grond ook beëindigd zijn ten gevolge van volledige afbraak van de beschikbare koolstof, is dit wel een indicatie dat de benzinegehalten in de grond lager geworden zijn. Als derde criterium geldt de door afbraak verwijderde hoeveelheid benzine. Deze hoeveelheid kan op theoretische basis worden berekend aan de hand van de hoeveelheid ingebrachte zuurstof. Dit moet echter wel gecontroleerd worden met behulp van de massabalans die aan het eind is opgesteld. Als vierde voorwaarde is gesteld dat bij de ontmanteling van één kolom ook andere kolommen moeten worden ontmanteld.

Op basis van deze voorwaarden zijn de kolommen 1, 2, 3 en 6 na 187 dagen ontmanteld. Aangenomen werd dat de kolommen 4 en 5 geen ander resultaat hadden opgeleverd dan kolom 2. Om deze reden zijn de kolommen 4 en 5 in bedrijf gehouden voor vervollexperimenten, zie hiervoor paragraaf 2.7.

2.6 Ontmantelingsprocedure

De kolommen 1, 2, 3 en 6 zijn eerst aan de bovenzijde aangevuld met schoon zand. Vervolgens zijn de kolommen omgedraaid om uit te kunnen lekken. Uitlekken dient tegen de stromingsrichting in plaats te vinden om eventuele vermenging van vuil met schoon poriewater te voorkomen. Na 24 uur zijn de voetstukken van de kolommen verwijderd en is begonnen met de bemonstering van de vaste fase. Om de 10 cm zijn monsters genomen ter bepaling van het gehalte aan benzinecomponenten, ijzer en vocht. De monsters voor de analyse van benzine zijn in een glazen pot gedaan voorzien van een schroefdeksel met aluminiumfolie. De potten zijn bewaard bij -20°C tot het moment van analyse. De monsters ter bepaling van het ijzer- en vochtgehalte zijn in plastic monsterzakjes bewaard.

2.7 Voortgezet onderzoek met de kolommen 4 en 5

Op basis van eerste resultaten is aangenomen dat uit de kolommen 2, 4 en 5 vergelijkbare hoeveelheden benzine zijn verdwenen. Goede resultaten zijn geboekt met de kolommen 3 en 6, waar respectievelijk dosering van peroxyde en recirculatie is toegepast. Daarom is besloten het onderzoek voort te zetten met de kolommen 4 en 5. Na 70 dagen zijn beide kolommen omgebouwd op recirculatie, terwijl in kolom 4 daarbij ook waterstofperoxyde wordt gedoseerd. Het hoofddoel van deze vervolggexperimenten is te onderzoeken of de eerdere resultaten kunnen worden gereproduceerd. Ook wordt onderzocht of de combinatie van toevoer van peroxyde en recirculatie gunstig is voor het afbraakproces. Hierbij wordt getracht een betere balansstudie te maken aan de hand van metingen van het opgelost organisch en anorganisch koolstof.

Ontmanteling heeft 167 dagen na het ontmantelen van de kolommen 1, 2, 3 en 6 plaatsgevonden volgens dezelfde methode als beschreven in Paragraaf 2.6., nadat voldaan werd aan de criteria uit Paragraaf 2.5.

3 RESULTATEN EERSTE PERIODE

3.1 Vergelijkbaarheid van de kolommen

Voordat ingegaan kan worden op de resultaten van de kolomexperimenten is het zinvol om de onderlinge vergelijkbaarheid van de kolommen na te gaan, gezien het feit dat er geen duplo-experimenten zijn uitgevoerd. Om de resultaten te kunnen vergelijken, dienen de kolommen zowel qua bodemkarakteristieken als qua verontreinigingsgraad met elkaar overeen te stemmen. De onderlinge vergelijkbaarheid wordt onderzocht aan de hand van de resultaten van de debietmetingen, de tracerproef en de verontreinigingssituatie.

3.1.1 Debiet

Uit de geschatte k-waarde voor de grond in Asten is berekend dat een debiet van 750 ml.h⁻¹ ingesteld zou kunnen worden. Tot dag 111 is dit debiet echter niet gehaald. Hierna is het wel mogelijk gebleken het debiet te verhogen en zijn zelfs hogere debieten gehaald. In Tabel 4 staan de gegevens van het gemiddelde debiet vermeld. Uit deze resultaten blijkt dat een constant en door alle kolommen gelijk debiet mogelijk is.

Tabel 4. Gemiddeld debiet gedurende 187 dagen door de kolommen 1 tot en met 5.

Kolom	Debiet [ml.h ⁻¹]	
	dag 12-111	dag 112-187
1	552 ± 64	1003 ± 234
2	521 ± 77	889 ± 129
3	505 ± 77	894 ± 103
4	518 ± 78	889 ± 76
5	487 ± 62	902 ± 84

Uitschieters in het debiet, door bijvoorbeeld technische storingen, zijn niet meegerekend in het gemiddelde maar wel aangegeven in de figuren in Bijlage 4 (Fig. b3). De inregelperiode is eveneens bij de berekeningen buiten beschouwing gelaten.

Uit de gegevens van Tabel 4 blijkt dat de gemiddelde debieten niet meer dan 10% van elkaar verschillen, met uitzondering van kolom 1 in de periode na de verhoging van het debiet. De normale fluctuaties rond het ingestelde debiet zijn veroorzaakt door de gehanteerde meetmethode (zie 2.4.1).

De snelheid waarmee het water door de kolom percoleert, is van invloed op de uitspoeling en beschikbaarheid van de benzinecomponenten. Omdat er geen significante verschillen zijn in het percolatiedebiet tussen de kolommen onderling, kunnen eventuele verschillen in het uitspoelingsproces dus niet hierdoor veroorzaakt worden. Door verschillen in de porositeit kan de filtersnelheid, de snelheid *in* de poriën, overigens wel verschillen (zie Hoofdstuk 3.2) en de uitspoeling beïnvloeden.

Een indicatie voor de porositeit en de bereikbaarheid van de benzinecomponenten in het grondpakket door het percolatiewater wordt gegeven door de weerstand over de kolom. Deze weerstand wordt bepaald door het drukverschil te meten in de stijgbuis van de kolom. Voor aanvang van de tracerproef zijn deze stijghoogten gemeten bij vrije uitstroom uit de kolom. In Tabel 5 staan de resultaten vermeld.

Tabel 5. Drukverlies over de kolommen 1 tot en met 6, gemeten bij vrije uitstroming uit de kolom.

Kolom	Drukverlies [cm wk]	Debiet [ml.hr ⁻¹]
1	12	485
2	31	495
3	32	485
4	27	495
5	40	370
6	56	465

Het drukverlies is gemiddeld ongeveer 35 cm waterkolom. Bij kolom 1 wordt een veel lagere waarde gemeten. Een hoge porositeit van de grond is daar mogelijk een verklaring voor. Uit de tabel blijkt dat bij kolom 6 een veel hogere waarde gemeten wordt, terwijl kolom 5 op het moment van meting met een laag debiet doorstroomd wordt. Het percolatiedebiet is van invloed op het gemeten drukverlies; bij een hoger debiet zal deze waarde ook hoger liggen. Gemeten is dat bij de verhoging van het debiet de druk op kan lopen tot maximaal 100 cm waterkolom (voor kolom 2 en 6).

3.1.2 Tracerproef

Een tracerproef levert informatie over de porositeit van de grond in de kolommen. De porositeit geeft informatie over de bodemstructuur in de kolommen. Deze structuur mag tussen de kolommen onderling niet al te sterk verschillen om onderling vergelijkbaar te zijn.

Bepaald is na hoeveel tijd de chlorideconcentratie in het effluent gelijk is geworden aan de concentratie in het influent. In Bijlage 5 zijn deze doorbraakcurven voor de verschillende kolommen gegeven. De porositeit van het grondpakket in de kolommen wordt berekend uit de filtersnelheid en het ingestelde debiet volgens onderstaande vergelijking:

$$\Theta = \frac{V}{v}$$

Hierin is:

Θ = porositeit

V = ingestelde debiet

v = filtersnelheid

[-]

[cm.hr⁻¹]

[cm.hr⁻¹]

De filtersnelheid v volgt uit het quotiënt van de lengte van de grondkolom l en de tijd dat de helft van de chloride is doorgebroken, $t_{1/2}$:

$$v = \frac{l}{t_{1/2}}$$

In Tabel 6 zijn de gegevens en de berekende waarden weergegeven.

Tabel 6. Berekening van de porositeit uit de kolomgegevens en de doorbraak van chloride.

Kolom	V [cm.hr ⁻¹]	$t_{1/2}$ [hr]	l [cm]	v [cm.hr ⁻¹]	Θ [%]
1	1.4	ca. 14	47	3.4	41
2	1.6	9.4	45	4.8	33
3	1.7	9.7	55	5.7	29
4	1.5	12.4	53	4.3	35
5	1.6	11.9	56	4.7	34
6	1.6	10.8	53	4.9	33

Uit het tracerexperiment en de gegevens van Tabel 6 blijkt dat kolom 1 een aanmerkelijk hogere porositeit heeft dan de andere kolommen. Dit resultaat komt overeen met het resultaat van de drukverliesmetingen: bij kolom 1 werd de laagste waarde voor het drukverlies gemeten. Mogelijk is kolom 1 juist op een stuk grover materiaal gestoken of treedt een effect op dat te wijten is aan de manier waarop de kolom gestoken is. Deze kolom is namelijk als enige volgens een andere methode gestoken.

Een hogere porositeit kan gevolgen hebben voor het reinigingsproces; door betere beschikbaarheid van de benzinecomponenten kan het uitspoelingsproces beter verlopen. Tevens kan het omzettingsproces hierdoor versneld worden. Uit de resultaten blijkt echter dat absoluut gezien niet meer benzine uitspoelt bij kolom 1, maar relatief gezien wel. Opmerkelijk is dat uit deze kolom veel alifaten verdwijnen (zie Hoofdstuk 3.3).

De porositeit is ook bepaald op het bodemanalytische laboratorium van het RIVM. Hier is met behulp van gestoken pF-cilinders bepaald dat de porositeit 35% bedraagt op een diepte van 300 cm-maaiveld. Met uitzondering van de porositeit in kolom 1 komt dit goed overeen.

3.1.3 Uitgangssituatie verontreinigingen

In Tabel 7 worden de gemiddelde gehalten aan verontreiniging in de kolommen aan het begin van de experimenten gegeven.

Tabel 7. Gemiddelde gehalten aan individuele componenten en benzine [mg.kg^{-1} droge stof] aan het begin van de experimenten.

	Kolom 1	Kolom 2	Kolom 3	Kolom 4	Kolom 5	Kolom 6
Tolueen	205	227	257	340	387	420
Ethylbenzeen	76	75	87	116	124	127
p+m-Xyleen	307	300	353	467	517	537
1,3,5-TMB	70	69	76	103	111	109
Propylbenzeen	39	38	44	57	60	59
Naftaleen	51	53	51	74	85	73
Octaan	29	28	35	45	48	49
Decaan	21	20	23	29	31	30
Dodecaan	11	11	11	14	16	14
Benzine	3800	3800	4200	5800	6200	6100

Uit Tabel 7 blijkt dat de begingehaltes rond de interventiewaarde liggen. Voor enkele individuele componenten zoals toluene en p+m-xyleen wordt de interventiewaarde met een factor 6 overschreden. In enkele kolommen komen de begingehaltes goed met elkaar overeen, terwijl de verschillen tussen andere kolommen erg groot zijn. De verhoudingen waarin de individuele componenten in de vaste fase aanwezig zijn aan het begin van het experiment zijn echter wel onderling vergelijkbaar. In Tabel 8 worden de percentages gegeven van de individuele componenten per kolom, gerelateerd aan de in die kolom aanwezige totale hoeveelheid benzine. Tevens wordt de verhouding gegeven tussen de onderzochte aromatische en alifatische componenten.

Tabel 8. Percentage individuele componenten in benzine en de verhouding tussen de aromaten en alifaten aan het begin van de experimenten.

	Kolom 1	Kolom 2	Kolom 3	Kolom 4	Kolom 5	Kolom 6
Tolueen	5.6	5.8	6.0	5.8	6.2	6.9
Ethylbenzeen	2.1	2.0	2.1	2.0	2.0	2.1
p+m-Xyleen	8.2	7.8	8.4	8.1	8.3	8.8
1,3,5-TMB	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Propylbenzeen	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Naftaleen	1.3	1.4	1.2	1.3	1.4	1.2
Octaan	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Decaan	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5
Dodecaan	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2
Aromat/Alifaten	12.5	12.6	12.5	13.0	13.5	14.1

Geconcludeerd kan worden dat de kolommen onderling goed vergelijkbaar zijn. Bij de interpretatie van de resultaten moet echter rekening gehouden worden met de grotere porositeit in kolom 1 en het feit dat de begingehaltes in de kolommen niet gelijk zijn, maar de verhoudingen van de individuele componenten ten opzichte van totaal-benzine wel.

3.2 Nutriënten

Onder nutriënten worden die stoffen verstaan die aan de kolommen toegevoegd worden om de groei van de micro-organismen te bevorderen. In dit hoofdstuk worden allereerst de resultaten van de dosering van ammoniumnitraat als stikstofbron en fosfaat als fosforbron besproken. Tevens wordt het verloop van de zuurgraad (pH) besproken. Hoewel zuurstof niet onder de nutriënten gerekend mag worden, wordt het hier besproken omdat het ook toegevoerd wordt om het mineralisatieproces te bevorderen.

3.2.1 Ammonium, nitraat en nitriet

De nutriënten die in het influentwater worden gedoseerd, zijn ammoniumnitraat en fosfaat. Omdat zowel ammonium als nitraat gedoseerd worden, kan verwacht worden dat nitriet ook aanwezig is. Daarom zijn in het influent- en effluentwater deze concentraties regelmatig gemeten. Het verloop van de concentraties in de verschillende kolommen wordt gegeven in Bijlage 6, in de Figuren b5 tot en met b12. In Tabel 9 worden de gegevens voor de totaal-stikstofconcentratie in het in- en effluent samengevat, waarvan de figuren ook in Bijlage 6 gegeven zijn.

Tabel 9. Totaal-stikstofconcentratie in het in- en effluent gedurende 187 dagen.

Kolom	Influent [mg N.l ⁻¹]			Effluent [mg N.l ⁻¹]		
	gem.	max.	min.	gem.	max.	min.
1	4.4	24.0	0.06	3.7	11.0	0.9
2	15.6	22.9	1.0	13.7	19.5	0.1
3	15.6	22.9	1.0	12.6	17.4	0.1
4	15.6	22.9	1.0	12.6	21.2	0.1
5	102.7	148.4	1.0	95.7	131.1	0.1
6	11.5	38.4	0.2	11.9	28.8	0.1

Aan kolom 1 wordt alleen stikstof toegevoegd via het kunstmatige regenwater. Aan de kolommen 2, 3, 4 en 6 wordt extra stikstof toegevoerd via de buffer, terwijl aan kolom 5 nog extra nitraat toegevoerd wordt.

De gemiddelde stikstofconcentratie in het effluent bij kolom 6 is hoger dan in het influent. Dit wordt veroorzaakt doordat een veel hogere nitraatconcentratie gemeten wordt in het effluent ten opzichte van het influent in de periode van 60 tot 90 dagen, waardoor de uitgaande concentratie totaal-stikstof veel hoger is dan de ingaande. Omdat het percolatie-water wordt gerecirculeerd, wordt dit grote verschil tussen de in- en uitgaande concentratie

niet verwacht. Meetfouten veroorzaken dit grote verschil waarschijnlijk. In Tabel 20 staan de fouten gegeven in de bepaling van de hoeveelheid stikstof dat door de micro-organismen opgenomen is.

Bij alle kolommen wordt in het percolatiewater nitriet gevonden, hoewel deze stof niet gedoseerd wordt. De aanwezigheid van nitriet wordt veroorzaakt door oxydatie van ammonium onder aerobe omstandigheden of door denitrificatie van nitraat onder anaerobe omstandigheden. Nitriet verdwijnt ook snel weer; het reageert vrijwel meteen verder.

3.2.2 Fosfaat

Tijdens het experiment is de dosering van buffer verhoogd, om de pH van het effluentwater te verhogen. De gedoseerde hoeveelheid fosfaat is op deze manier bijna verdubbeld. Bij alle kolommen is de fosfaatconcentratie in het effluentwater na een korte periode gelijk geworden aan de concentratie in het influent. In het begin blijft vrijwel alle gedoseerde fosfaat achter in de kolom; de concentratie in het effluentwater is zeer laag. In deze periode wordt het fosfaat in de kolommen vastgelegd. Met name in de grond aanwezige ijzer- en aluminiumhydroxyden zijn verantwoordelijk voor het vastleggen van fosfaat. Op het moment dat de hele kolom verzadigd is met fosfaat begint de concentratie in het effluentwater op te lopen. Binnen enkele dagen wordt deze concentratie gelijk aan die in het influentwater. Omdat de concentratie ineens oploopt en niet geleidelijk, wordt geconcludeerd dat de kolommen frontsgewijs verzadigd worden met fosfaat.

In Tabel 10 wordt de hoeveelheid fosfaat gegeven die in de kolom achterblijft. Tevens wordt het fosfaatbindend-vermogen van de grond in de kolommen bepaald en wordt de tijd gegeven voordat fosfaat doorslaat.

Tabel 10. Hoeveelheid fosfaat die vastgelegd wordt in de kolom, het fosfaatbindend-vermogen en de tijd tot fosfaatdoorslag voor alle kolommen.

	Kolom 1	Kolom 2	Kolom 3	Kolom 4	Kolom 5	Kolom 6
Hoeveelheid [mg]	-	803	1102	900	1203	859
Bindend-vermogen [mg P.kg ⁻¹ grond]	-	32.1	35.8	34.6	43.9	28.3
Tijd [dagen]	-	14	16	14	16	30

Uit deze tabel blijkt dat het fosfaatbindend-vermogen van de grond gemiddeld ongeveer 35 mg P.kg⁻¹ grond is. Het bindend-vermogen van de grond zal nog iets hoger liggen, omdat fosfaat ook na doorslag nog gebonden wordt. Bij de praktijksanering zal hiermee rekening gehouden moeten worden.

Opvallend is dat het ongeveer twee keer zo lang duurt voordat fosfaat doorslaat in kolom 6. Van deze kolom is het debiet niet gemeten. Mogelijk ligt het debiet lager dan aangenomen is. Indien het debiet lager is, blijft echter ook minder fosfaat achter in de kolom en wordt het fosfaatbindend-vermogen lager. Hiervoor wordt bij deze kolom nu ook al de laagste waarde gevonden.

3.2.3 Zuurgraad (pH)

De pH beïnvloedt de microbiële activiteit en daarom is het van belang dit regelmatig te meten, zodat aanpassingen gedaan kunnen worden om de optimale pH in stand te houden. Het verloop van de pH in het influent- en effluentwater is weergegeven in Bijlage 7 in Fig. b13.

De pH in kolom 1 is lager dan in de andere kolommen. Aan het influent van deze kolom wordt geen buffer toegevoerd. De pH van het effluent van kolom 6 is iets, maar niet significant hoger dan van de kolommen 2 tot en met 5. Toevoeging van de buffer verbetert dus het verloop van de pH; de pH wordt rond het optimum gehouden.

Toch blijkt uit de resultaten dat de pH's in de effluenten enkele tienden lager liggen dan die in de influenten. Ook in dit gebufferd systeem kunnen kleine pH-veranderingen zichtbaar niet voorkomen worden. Deze kleine veranderingen kunnen een groot effect hebben op de microbiologische activiteit. De oorzaak van een lagere pH van het effluent kan gezocht worden in het ontstaan van zure afbraakproducten tijdens de omzettingen van benzine door de micro-organismen.

De pH van het effluentwater aan het begin, tot ongeveer 20 dagen, is erg laag. De grond is erg zuur maar door het percoleren met water worden de zure stoffen langzaam uit de grond gespoeld. Zure stoffen zijn altijd aanwezig in natuurlijke bodems. Doordat deze verontreiniging al lange tijd in de bodem aanwezig was, is door de microbiologische afbraak hiervan de hoeveelheid zure producten toegenomen. Verzuring van de bodem heeft echter meestal tot gevolg dat de micro-organismen hun activiteit verliezen.

3.2.4 Zuurstoftoevoer

Om de microbiologische activiteit te stimuleren wordt aan alle kolommen zuurstof toegevoerd via het percolatiewater. Het influentwater wordt doorborreld met lucht alvorens het door de kolom percoleert.

Alleen aan kolom 3 wordt extra zuurstof toegevoerd in de vorm van waterstofperoxyde. In de beginfase is 10 mg.l^{-1} gedoseerd, dat geleidelijk verhoogd is tot 100 mg.l^{-1} (zie Fig. 3).

De concentratie is niet verder verhoogd om twee redenen: hogere concentraties kunnen toxisch zijn en zijn misschien niet zinvol omdat in water van 10°C maximaal 50 mg zuivere zuurstof per liter op kan lossen. Daardoor zal de afgesplitste zuurstof als gasbellen in de bodem voorkomen. Deze gasbellen kunnen de poriën verstoppen of ongebruikt de bodem verlaten, waarmee kostbare peroxyde verloren gaat (Downey et al., 1988).

Door een verdunningsfout is gedurende een aantal dagen 500 mg.l^{-1} in het percolatiewater gedoseerd in plaats van 50 mg.l^{-1} . Nadelige effecten hiervan zijn niet direct waargenomen.

Bij alle kolommen is het effluent na 20 dagen pas zuurstofloos. Dit wijst op een adaptatietijd die de micro-organismen nodig hebben voordat het afbraakproces goed op gang komt en alle beschikbare zuurstof wordt verbruikt.

De zuurstofconcentratie in het influent is bij alle kolommen 10 à 11 mg.l^{-1} . In Bijlage 8 wordt in Fig. b14 het verloop van de gemeten zuurstofconcentraties op de tappunten en in het effluentwater voor alle kolommen gegeven. Hieruit blijkt dat de zuurstofconcentratie in de effluenten van de kolommen 1, 2, 4, 5 en 6 gedurende de gehele bedrijfsperiode laag

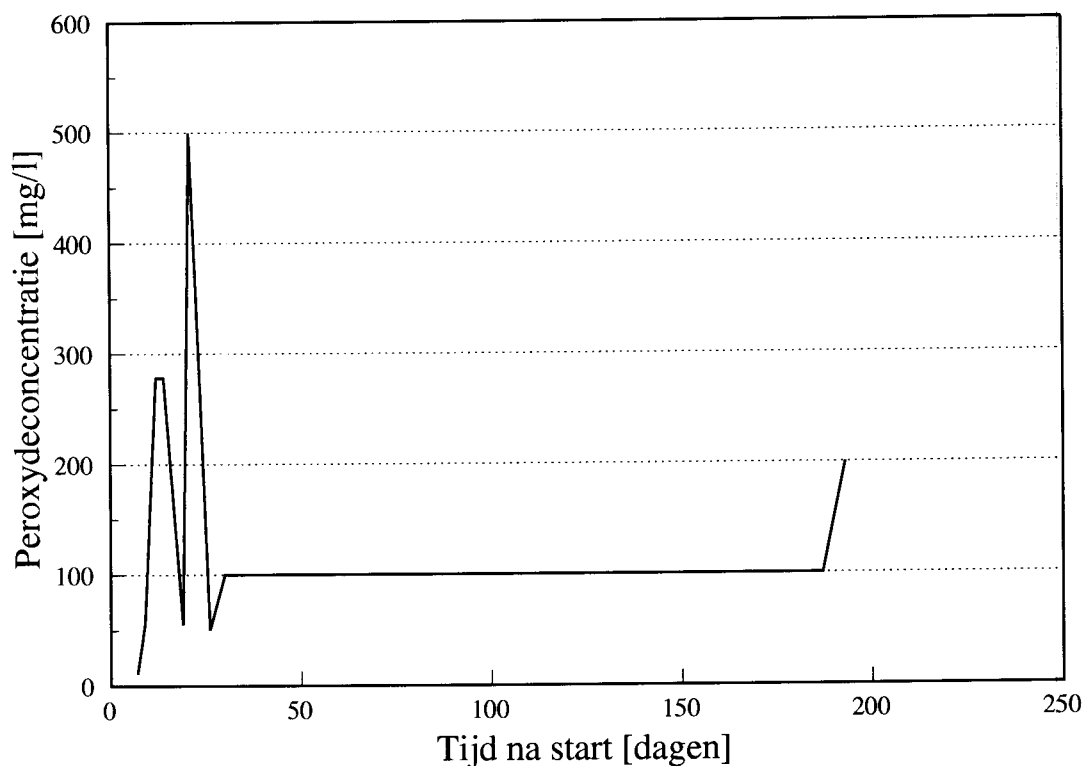


Fig. 3 Doseringsregime van waterstofperoxyde bij kolom 3.

gebleven zijn. Nergens is volledige doorbraak van zuurstof geconstateerd. Wel is na 156 dagen zuurstofdoorbraak gemeten op 62 cm in kolom 1 en in kolom 6. De concentraties die gemeten zijn, zijn respectievelijk 10 mg.l^{-1} en 7 mg.l^{-1} .

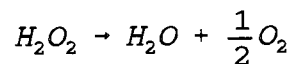
Het zuurstofverloop in kolom 3 vertoont een betrekkelijk gelijkmatig beeld, zoals te zien is in Fig. b14c. Zoals verwacht kan worden op grond van de hogere zuurstofinput treedt bij deze kolom wel doorbraak van zuurstof op. Op een diepte van 62 cm in de kolom is dit geconstateerd na ongeveer 30 dagen. Hier zijn zuurstofconcentraties gemeten van 20 mg.l^{-1} . Na 90 dagen is doorbraak opgetreden op 48 cm diepte en na 150 dagen op 27 cm. Na 180 dagen is het effluent volledig aerob geworden.

Uit het zuurstofverloop wordt geconcludeerd dat de zuurstof via een front door de kolom beweegt. Onderin de kolom wordt eerst alle zuurstof opgenomen. Hier vinden de microbiologische omzettingen plaats en neemt het benzinegehalte af. Pas wanneer het gehalte laag genoeg geworden is en daardoor ook de microbiologische activiteit, wordt zuurstof getransporteerd naar hogere lagen. Dit is ook een deel van de verklaring voor de lage eindgehalten aan benzine onderin de kolom in vergelijking met de lagen er boven, zie Paragraaf 3.3.1.

De afwijkende waarden die enkele malen gemeten zijn, zijn waarschijnlijk het gevolg van onnauwkeurigheden in de gevolgde meetprocedure. Het is niet eenvoudig gebleken om monsters te nemen en daarbij te voorkomen dat zuurstof uit de omgevingslucht toetreedt. Gesteld kan worden dat alle monsters waarin minder dan 1 mg zuurstof per liter aanwezig is, met de hier gehanteerde methode zuurstofloos zijn.

Tevens moet vermeld worden dat na 65 dagen een ander type zuurstofmeter in gebruik is genomen. Deze meter heeft verscheidene keren problemen met de standaard nul-instelling gegeven.

Met behulp van de gemeten zuurstofconcentraties en de debieten kan berekend worden hoeveel zuurstof aan de kolom is toegevoerd en hoeveel is afgevoerd. Hieruit kan de hoeveelheid zuurstof berekend worden die gebruikt is door de micro-organismen. Tabel 11 geeft deze hoeveelheden voor alle kolommen. Aan kolom 3 wordt niet alleen zuurstof toegevoerd dat vanuit de lucht in het influentwater is opgelost, maar wordt tevens waterstofperoxyde gedoseerd. Voor de ontleding van peroxyde geldt:



Hieruit kan berekend worden dat uit 100 mg peroxyde 47 mg zuurstof ontstaat.

Tabel 11. Totale zuurstofhoeveelheden die aan de kolommen toegevoerd en in de kolommen geconsumeerd zijn na 187 dagen met de foutmarges.

Kolom	Toegevoerd [g]	Geconsumeerd [g]	Foutmarges [%]
1	37	34	9
2	31	28	10
3	196	186	11
4	17	15	12
5	30	26	10
6	31	28	11

Uit Tabel 11 blijkt eveneens dat vrijwel alle zuurstof nuttig gebruikt is. Aan de hand van de hoeveelheden zuurstof die in de kolom geconsumeerd zijn en waarvan wordt aangenomen dat deze hoeveelheden door de micro-organismen opgenomen zijn, kan worden berekend hoeveel benzine omgezet is. Dit is uitgewerkt in Paragraaf 3.3.7. Hierbij wordt aangenomen dat alle zuurstof gebruikt wordt voor de afbraak van benzine. Een foutenanalyse geeft kleine foutmarges.

3.3 Benzine

Het uiteindelijke resultaat dat van de experimenten verlangd wordt, is dat de benzinegehalten in de grond lager zijn geworden en dat de verwachting gewekt is dat de gehalten in de praktijk tot onder het niveau van de streefwaarden kunnen komen.

Met behulp van de gehalten in de vaste fase en het concentratieverloop in het effluentwater, kan een massabalans worden opgesteld, waarna conclusies kunnen worden getrokken over het uitspoelingsproces en de microbiologische verwijdering van de benzine uit de grond.

3.3.1 Resterende hoeveelheden

In Tabel 12 worden de hoeveelheden benzine en de individuele componenten gegeven die na beëindiging van de experimenten in de grond achtergebleven zijn voor de kolommen 1, 2, 3 en 6. Met de kolommen 4 en 5 zijn verdere experimenten gedaan; de eindhoeveelheden van deze kolommen worden in paragraaf 4.1.1 gegeven. In Bijlage 12 staan tabellen met de resultaten voor de componenten uit groep II.

Tabel 12. Resterende hoeveelheden benzinecomponenten na 187 dagen (absoluut en relatief ten opzichte van de beginhoeveelheden).

	Kolom 1		Kolom 2		Kolom 3		Kolom 6	
	[mg]	[%]	[mg]	[%]	[mg]	[%]	[mg]	[%]
Tolueen	159	3	205	3	54	1	128	1
Ethylbenzeen	76	4	114	5	52	2	82	2
p+m-Xyleen	125	2	189	2	51	1	101	1
1,3,5-TMB	113	6	228	11	114	5	150	5
Propylbenzeen	52	5	75	7	24	2	36	2
Naftaleen	141	11	203	13	60	4	112	5
Octaan	523	66	644	79	139	13	404	29
Decaan	224	41	481	84	61	8	227	26
Dodecaan	206	79	342	108	80	23	160	39
Benzine [g]	30	30	48	44	12	9	27	15

Uit de tabel blijkt dat in kolom 3 de minste benzine teruggevonden wordt (9%). In alle kolommen zijn de aromatische verbindingen: toluen, ethylbenzeen en p+m-xyleen, in grote mate uit de grond verwijderd. In alle gevallen resteert ten hoogste 5%. Grote verschillen treden op wanneer de alifaten: octaan, decaan en dodecaan, vergeleken worden. Van deze componenten is uit kolom 3 de grootste hoeveelheid verwijderd. In kolom 6 is ongeveer 60% van de alifaten verwijderd. Uit kolom 1 is meer octaan en decaan verwijderd dan dodecaan, terwijl deze componenten nauwelijks verwijderd zijn uit kolom 2.

In Bijlage 9 staan tabellen met daarin de gehalten die in de verschillende lagen in de kolom teruggevonden zijn. Hieruit blijkt dat grote verschillen gevonden worden tussen de verschillende lagen. In alle gevallen worden onderin de kolom lage gehalten gevonden voor alle componenten. De gehalten in de lagen erboven zijn veel hoger. Bij kolom 3 worden in de laag tussen 20 en 40 cm diepte ook redelijk lage gehalten gevonden. Hieruit blijkt duidelijk dat de grond in de stroomrichting van het percolatiewater gereinigd wordt; daar waar het water en dus ook zuurstof het eerst komt, wordt de grond het eerst schoon. In de meer naar boven gelegen lagen zijn de gehalten aan aromaten al lager geworden, terwijl de gehalten van de alifatische verbindingen nog hoog zijn. Dat de aromaten eerder uit de grond verwijderd worden, blijkt ook uit Tabel 12.

Kolom 2 is de enige kolom waarin in de laag van 40 tot 60 cm nog hogere gehalten gevonden worden. Er is weinig verschil met de gehalten die gevonden worden in de laag van 20 tot 40 cm. Dit verschil is er wel in vergelijking tot de gehalten die in de bovenste laag gevonden worden.

3.3.2 Uitspoeling van benzine

Met behulp van de resultaten van de gemeten benzineconcentraties in het effluentwater en de gemeten debieten kan voor iedere kolom de uitgespoelde hoeveelheid benzine berekend worden. Dit wordt weergegeven in Tabel 13. In Bijlage 10 worden voor iedere kolom de figuren (Fig.b16a,b,c,d,e,f) gegeven waarin zowel de benzineconcentratie in het effluent als de cumulatieve hoeveelheid die uitgespoeld is, staan weergegeven.

Tabel 13. Totaal uitgespoelde hoeveelheid benzine per kolom na 187 dagen.

Kolom	Aanwezig op t=0 [g]	Uitgespoeld [g]	[%]
1	101	66	65
2	109	61	56
3	133	63	47
4	142	63	44
5	176	63	36
6	175	50	29

De totaal uitgespoelde hoeveelheden benzine zijn bij de kolommen 1 tot en met 5 van dezelfde orde van grootte. Bij kolom 6 is ongeveer 20% minder benzine uitgespoeld. Dat de uitgespoelde hoeveelheden bij de kolommen 1 tot en met 5 ongeveer hetzelfde bedragen, is opmerkelijk omdat de hoeveelheden benzine in de kolommen bij het begin van de experimenten verschillen vertonen. In Fig. 4 worden voor iedere kolom de relatieve cumulatieve hoeveelheden die uitspoelen, gegeven. Dit is de hoeveelheid benzine die uitspoelt ten opzichte van de hoeveelheid die aanwezig is aan het begin van het experiment.

Uit Fig. 4 blijkt dat verschillen tussen de kolommen optreden wanneer de uitgespoelde hoeveelheid ten opzichte van de oorspronkelijke hoeveelheid aanwezig gezien wordt. Bij iedere kolom spoelen ongeveer dezelfde hoeveelheden benzine uit, terwijl de relatieve hoeveelheden verschillen, omdat dit bepaald wordt door het percolatiedebiet. Uit het laboratoriumonderzoek is ook naar voren gekomen dat bij een hoger debiet meer benzine uitspoelt (Van den Berg et al., 1987). Dit wordt veroorzaakt door een betere doorstroming van de poriën bij een hogere stroomsnelheid in de kolom waardoor meer benzine kan uitspoelen. Dit betekent dat wanneer ondanks verschillende hoeveelheden benzine bij een constant debiet gelijke hoeveelheden uitspoelen, de uitspoeling in dergelijke gevallen geheel door de oplosbaarheid en oplossnelheid van benzine wordt bepaald, en niet door de aanwezige gradiënt.

Uit Fig. 4 blijkt dat een belangrijk deel van het totaal ($\pm 20\%$) in de eerste twee weken uitspoelt. Waarschijnlijk wordt dit veroorzaakt door vrij produkt dat aan het begin nog aanwezig is. De concentraties in het effluentwater die in deze periode gemeten worden zijn erg hoog; deze liggen tussen 400 en 500 mg.l^{-1} , zie Fig. b16a,b,c,d,e in Bijlage 10. De concentraties dalen echter snel en na twaalf dagen zijn ze bij alle kolommen ongeveer 20 mg.l^{-1} , hetgeen gedurende de verdere proefperiode weinig afneemt. Wanneer de kolommen gestopt worden, worden nog steeds concentraties gemeten die tussen 10 en 20 mg.l^{-1} liggen. Hieruit wordt geconcludeerd dat het uitspoelingsproces nog niet ten einde is.

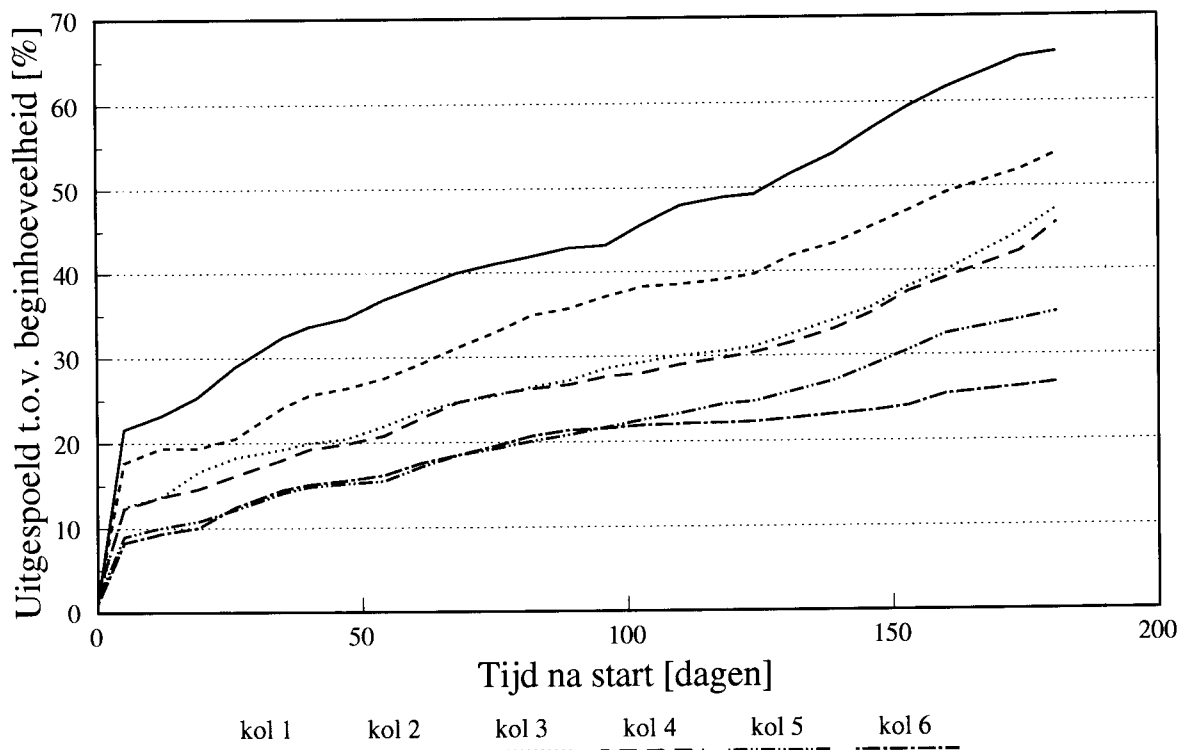


Fig. 4 Relatieve cumulatieve hoeveelheid benzine uitgespoeld bij de kolommen 1 tot en met 6.

Omdat in iedere kolom ongeveer dezelfde hoeveelheden uitspoelen wordt geconcludeerd dat dit proces niet vertraagd wordt door microbiologische omzettingen. Om de verwijdering te versnellen is het daarom nuttig de microbiologische activiteit tevens te stimuleren.

3.3.3 Uitspoeling van individuele benzinecomponenten

In Tabel 14 en Fig. 5 wordt een overzicht gegeven van de hoeveelheden individuele benzinecomponenten die uitgespoeld zijn. Zowel de absolute als relatieve hoeveelheden die uitspoelen, moeten onderzocht worden voordat uitspraken gedaan kunnen worden over de mate waarin de verschillende componenten uitspoelen.

Tabel 14. Uitgespoelde hoeveelheden benzinecomponenten na 187 dagen en relatieve uitgespoelde hoeveelheden (ten opzichte van de beginhoeveelheden).

	Kolom 1		Kolom 2		Kolom 3		Kolom 4		Kolom 5		Kolom 6	
	[mg]	[%]	[mg]	[%]	[mg]	[%]	[mg]	[%]	[mg]	[%]	[mg]	[%]
Tolueen	4758	85	4371	69	4065	51	3870	47	4441	41	4986	41
Ethylbenzeen	1371	66	1676	78	1095	40	1418	49	1606	46	1792	49
p+m-Xyleen	4078	49	4270	50	4385	40	4486	39	4376	30	4953	32
1,3,5-TMB	1188	64	1262	64	1221	51	1202	47	1147	37	871	28
Propylbenzeen	229	22	189	17	103	8	229	16	212	12	245	15
Naftaleen	796	61	1204	80	852	53	880	48	973	40	1055	51
Octaan	25	3	13	2	23	2	16	1	15	1	15	1
Decaan	51	9	17	3	37	5	20	3	20	2	20	2
Dodecaan	44	17	17	5	17	5	17	5	15	3	15	4

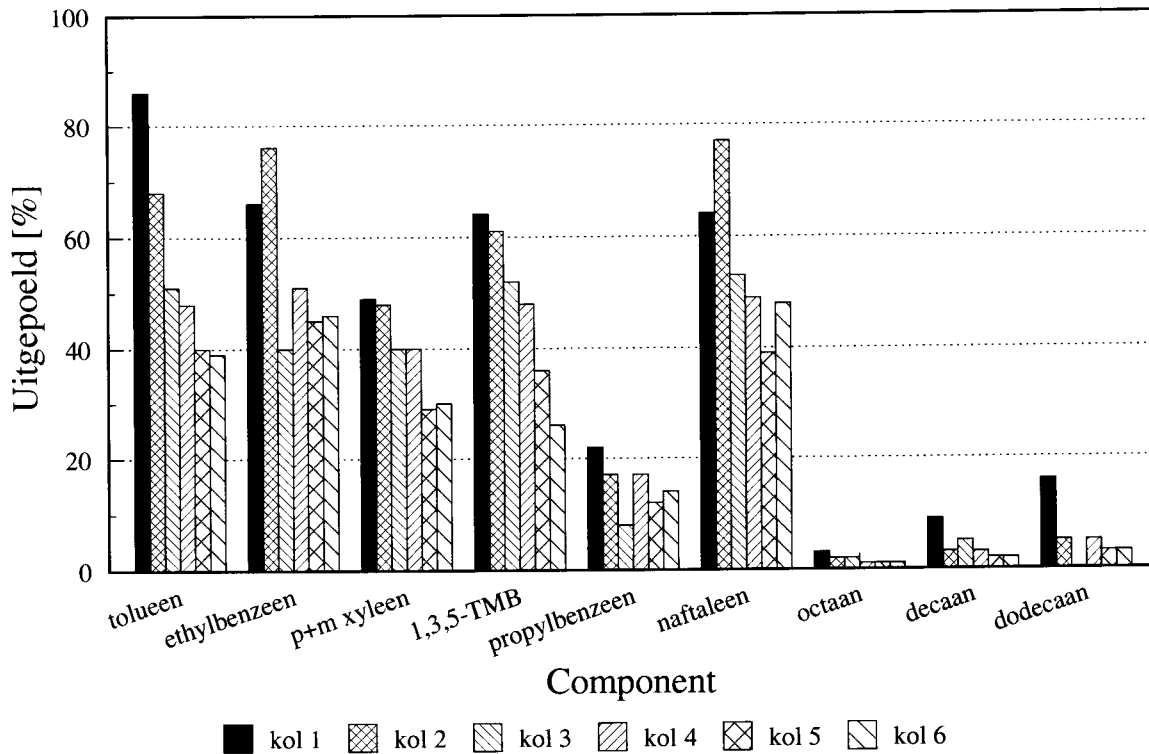


Fig. 5 Vergelijking relatieve hoeveelheden aan individuele componenten die uitgespoeld zijn tussen de zes kolommen.

Uit Tabel 14 en Fig. 5 blijkt dat de vluchtige aromaten sterk uitspoelen, terwijl de alifaten nauwelijks uitspoelen. Zoals in Hoofdstuk 2.3 is opgemerkt, wordt benzeen niet in de tabel opgenomen, hoewel het een belangrijke component is, die waarschijnlijk ook in grote hoeveelheden zal uitspoelen. De reden hiervoor ligt in de analysemethode van de watermonsters. De benzeenpiek valt samen met de piek van een andere component, vermoedelijk cyclohexeen, waardoor de benzeenconcentratie sterk overschat wordt. Gedurende de proefperiode is het niet mogelijk gebleken dit probleem op te lossen. Benzeen blijft derhalve buiten beschouwing.

De vluchtige aromaten zijn goed oplosbaar in water in tegenstelling tot de alifaten. De aromaten zullen hierdoor via het uitspoelingsproces beter verwijderd kunnen worden dan de alifaten. Om te kijken hoe snel dit proces verloopt wordt bepaald hoe snel de concentraties in het effluent afnemen. In Tabel 15 wordt de tijd gegeven waarbinnen de verschillende concentraties in het effluent lager geworden zijn dan $5 \mu\text{g.l}^{-1}$. Het verloop van de effluentconcentraties is hiervoor ook belangrijk. Daarom worden in Tabel 16 de richtingscoëfficiënten gegeven van de grafieken van de concentratie in de tijd. Een hoge negatieve richtingscoëfficiënt geeft aan dat er een grote afname van de concentratie plaatsvindt binnen korte tijd.

Tabel 15. Aantal dagen waarin de concentratie in het effluent van de aangegeven componenten lager is geworden dan $5 \mu\text{g.l}^{-1}$.

	Kolom 1	Kolom 2	Kolom 3	Kolom 4	Kolom 5	Kolom 6
Tolueen	35	54	47	40	54	54
Ethylbenzeen	96	103	82	96	119	110
p+m-Xyleen	100	124	118	112	124	119
1,3,5-TMB	160	- ¹	- ¹	- ¹	- ¹	- ¹
Propylbenzeen	146	110	68	119 ²	119 ²	119 ²
Naftaleen	118	132	118	119	132	124

- 1) Spoelt na 181 dagen nog steeds uit.
- 2) Fluctuaties aan het einde van de uitspoelperiode.

Tabel 16. Richtingscoëfficiënt van het verloop van de concentraties in het effluent als functie van de tijd.

	Kolom 1	Kolom 2	Kolom 3	Kolom 4	Kolom 5	Kolom 6
Tolueen	- 358	- 317	- 345	- 394	- 395	- 241
Ethylbenzeen	- 56	- 58	- 66	- 38	- 54	- 31
p+m-Xyleen	- 209	- 168	- 199	- 287	- 241	- 158
1,3,5-TMB	- 17	- 1.4	-	- 30	- 18	- 11
Propylbenzeen	- 6	- 5.2	- 6.0	- 4.6	- 4.6	- 2.6
Naftaleen	- 21	- 5.9	- 5.1	- 48	- 25	- 14
Octaan	- 0.16	- 0.16	- 0.16	- 0.15	- 0.15	- 0.16
Decaan	- 0.11	- 0.16	- 0.16	- 2.9	- 2.9	- 0.16
Dodecaan	- 0.17	- 0.16	- 0.16	- 0.16	- 0.16	- 0.16

Uit bovenstaande tabellen kan geconcludeerd worden dat tolueen snel uitspoelt. Uit Tabel 14 is al bekend dat een groot deel van de in de grond aanwezige tolueen via dit proces hieruit verdwijnt; de Tabellen 15 en 16 laten zien dat dit in korte tijd gebeurt en dat daarbij een zeer grote concentratieafname plaatsvindt. De concentratie van ethylbenzeen in het effluentwater is ook binnen korte tijd lager dan $5 \mu\text{g.l}^{-1}$, maar de negatieve richtingscoëfficiënten zijn veel lager. Behalve dat deze component minder uitspoelt, wordt dit ook veroorzaakt door de lagere hoeveelheden aanwezig aan het begin. Voor p+m-xyleen worden weer hoge richtingscoëfficiënten gevonden. Toch blijkt uit Tabel 14 dat via het

uitspoelingsproces minder dan de helft van de oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid is verwijderd. Ook duurt het langer voordat de concentratie van $5 \mu\text{g.l}^{-1}$ in het effluentwater bereikt is.

Van de overige componenten kan gesteld worden dat 1,3,5-trimethylbenzeen in redelijke hoeveelheden uitspoelt, maar dit geen snel proces is. Waarschijnlijk komt deze component door zijn matige wateroplosbaarheid continu beschikbaar in de waterfase. Slechts een kleine fractie propylbenzeen verdwijnt uit de kolommen via dit proces, dat langzaam gaat, terwijl naftaleen weer in een veel hogere mate uitspoelt en iets sneller. Octaan, decaan en dodecaan worden erg langzaam uitgespoeld en slechts een kleine hoeveelheid zie Tabel 14). Deze componenten zijn dan ook nauwelijks in water oplosbaar.

Indien de kolommen onderling vergeleken worden, blijkt dat ondanks de grote verschillen in oorspronkelijk aanwezige hoeveelheden, de uitgespoelde hoeveelheid van een component bij alle kolommen van dezelfde grootte te zijn (Tabel 14). Omdat de debieten waarmee de kolommen doorspoeld worden niet veel van elkaar verschillen, kan geconcludeerd worden dat het uitspoelingsproces wordt gelimiteerd door de 'beschikbaarheid' van de benzinecomponenten. Deze 'beschikbaarheid' zal te maken hebben met de oplosbaarheid van de verschillende componenten in water en de wijze waarop de benzinecomponenten in de vaste fase aanwezig zijn.

Relatief gezien blijken de grootste hoeveelheden uit te spoelen bij kolom 1 en 2. Aan deze kolommen zijn geen extra nutriënten toegevoegd, behalve de fosfaatbuffer aan kolom 2. Hierdoor zullen de micro-organismen zich in deze kolommen minder kunnen ontwikkelen en zal microbiologische afbraak geen grote rol spelen. Direct hiermee hangt samen dat een grotere hoeveelheid kan uitspoelen. Als de hoeveelheid omgezette benzine vergeleken wordt tussen de verschillende kolommen (zie Paragraaf 3.3.6), blijkt inderdaad dat het mineralisatieproces een kleinere rol speelt in de kolommen 1 en 2 in vergelijking met de kolommen 3 en 6.

3.3.4 Opgelost organisch koolstof (DOC)

Het opgeloste organische koolstof zal bestaan uit opgeloste benzinecomponenten, opgeloste afbraakprodukten en overige organische produkten uit de grond. De resultaten van metingen in het effluentwater geven bij alle kolommen hetzelfde verloop te zien, zoals te zien is in Fig b17. Bij het begin van het experiment worden zeer hoge concentraties gemeten die liggen tussen 300 en 400 mg.l^{-1} . Na enige dagen is de concentratie gedaald naar ongeveer 20 mg.l^{-1} , wat gedurende de verdere periode ook gemeten wordt.

Ter controle wordt het opgelost organisch koolstof vergeleken met de benzineconcentratie in het effluentwater. In Bijlage 10 wordt in de figuren b16 en b17 het verloop van beide weergegeven voor alle kolommen. Hieruit blijkt dat de benzineconcentratie ongeveer gelijk is aan het opgeloste organisch koolstof. Wanneer de totale hoeveelheid organisch koolstof in het effluent over de gehele periode berekend wordt, blijkt deze hoeveelheid voor alle kolommen gelijk te zijn aan de hoeveelheid uitgespoelde benzine.

Hieruit kan geconcludeerd worden dat de uitgespoelde afbraakprodukten, die gevormd worden tijdens één van de vele omzettingstappen van het mineralisatieproces, ook tot benzine gerekend worden bij de analyse. Ook blijken niet veel andere organische produkten uit de bodem met het percolatiewater uit de kolommen te spoelen.

3.3.5 Massabalansen en microbiologische verwijdering van benzine

De hoeveelheid benzine die verdwijnt via omzettingsprocessen die door de micro-organismen uitgevoerd worden, kan alleen via een massabalans bepaald worden. Aan de hand van de zuurstofopname wordt vervolgens gecontroleerd of de omgezette hoeveelheden hiermee overeenkomen. De activiteit van de micro-organismen wordt gerelateerd aan de stikstofopname; voor hun groei nemen de organismen namelijk stikstof op. Door deze groei zal ook een deel van het organische koolstof in het celmateriaal van de biomassa ingebouwd zijn. Bovendien zijn koloniegetallen bepaald op verschillende diepten in de kolommen nadat deze ontmanteld waren. De koloniegetallen geven een indicatie van het aantal bacteriekolonien in de grond en dus mogelijk van de activiteit in de verschillende lagen.

Massabalans

Een massabalans is de balans van de situatie aan het begin en het eind van de experimenten en geeft een overzicht van de wegen waarlangs de benzine uit de grond verdwijnt. Onderstaande vergelijking geeft de massabalans in formulevorm:

$$M_i = M_l + M_r + M_d$$

Hierin is:

M_i = de oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid benzine;

M_l = de uitgespoelde benzine;

M_r = de achtergebleven hoeveelheid benzine;

M_d = de benzine afgebroken door de micro-organismen.

In Tabel 17 wordt een overzicht gegeven van de hoeveelheden benzine die per kolom afgebroken (M_d) zijn. Deze hoeveelheden zijn berekend op basis van bovenstaande vergelijking. In Tabel 17 worden de gegevens van de kolommen 4 en 5 niet teruggevonden, omdat deze kolommen langer in bedrijf zijn gehouden. De afgebroken hoeveelheden zijn berekend na beëindiging van de tweede periode en staan in Tabel 22 in het volgende hoofdstuk.

Aangenomen wordt dat na 187 dagen in de kolommen 4 en 5 ongeveer dezelfde hoeveelheden benzine door de micro-organismen omgezet zijn als in kolom 2. Aan deze kolommen is acetaat en extra nitraat toegevoerd. Aangenomen wordt dat, gezien het totaal van de resultaten, de dosering van deze stoffen geen grote invloed op de microbiologische activiteit heeft gehad. In Paragraaf 3.3.7 wordt in twijfel getrokken of dit ook voor nitraat aangenomen mag worden. Hoewel er minder zuurstof toegevoerd is bij kolom 4, dat wel een grote invloed heeft op de microbiologische activiteit, wordt deze aanname gedaan zodat een indicatie gegeven kan worden voor de voortgang van het mineralisatieproces.

Tabel 17. Afgebroken hoeveelheden benzinecomponenten en relatieve afgebroken hoeveelheden (ten opzichte van de beginhoeveelheden) gedurende 187 dagen in de kolommen 1, 2, 3 en 6.

	Kolom 1		Kolom 2		Kolom 3		Kolom 6	
	[mg]	[%]	[mg]	[%]	[mg]	[%]	[mg]	[%]
Tolueen	660	12	1730	27	3861	48	6938	58
Ethylbenzeen	624	30	349	16	1580	58	1760	48
p+m-Xyleen	4081	49	4124	48	6652	60	10341	67
1,3,5-TMB	541	29	496	25	1042	44	2091	67
Propylbenzeen	757	73	839	76	1245	91	1405	83
Naftaleen	378	29	99	7	701	43	918	44
Octaan	240	30	162	20	936	85	993	70
Decaan	272	50	77	13	636	87	617	71
Dodecaan	11	4	0	0	245	72	232	57
Benzine [g]	5	5	0.5	0.4	58	44	98	56

Omdat veel van de toluen, ethylbenzeen, p+m-xyleen, 1,3,5-trimethylbenzeen en naftaleen uitgespoeld is, worden kleinere hoeveelheden afgebroken. Toch kan geconcludeerd worden dat deze componenten biologisch goed afbreekbaar zijn, mede doordat slechts kleine hoeveelheden teruggevonden zijn aan het eind van de experimenten.

Het belangrijkste proces waardoor propylbenzeen uit de grond verdwijnt, is het omzettingproces door de micro-organismen. Zelfs in kolom 1 waaraan geen extra nutriënten worden toegevoegd, wordt relatief gezien een grote hoeveelheid van deze component omgezet.

In de kolommen 3 en 6 wordt een groot deel van de octaan, decaan en dodecaan afgebroken, hoewel deze componenten nagenoeg onoplosbaar zijn in water. Snelle afbraak is mogelijk indien de micro-organismen de component snel afbreken. Door de maximale gradiënt kan weer een kleine hoeveelheid van de component oplossen, wat dan opnieuw beschikbaar komt voor de micro-organismen.

Als een vergelijking tussen de verschillende kolommen gemaakt wordt, blijkt duidelijk dat de toevoeging van nutriënten van invloed is op het omzettingproces door de micro-organismen. De resultaten van de kolommen 1 en 2 zijn slechter dan die van de andere kolommen. Aan kolom 1 zijn helemaal geen nutriënten toegevoerd en aan kolom 2 alleen stikstof en de fosfaatbuffer. Opmerkelijk is dat in kolom 1 veel naftaleen en decaan omgezet is. Hiervoor is geen verklaring gevonden.

Bij kolom 3 worden erg hoge afbraakpercentages gevonden. Hieruit wordt geconcludeerd dat toevoeging van waterstofperoxyde, en dus extra zuurstof, zeer goede afbraak van benzine geeft. Wanneer zuurstof in grote mate beschikbaar is, heeft dit dus een positief effect op de mineralisatie. De beschikbaarheid van zuurstof is bepalend voor de snelheid van het mineralisatieproces.

In deze kolom worden de laagste gehalten aan benzine teruggevonden na beëindiging van het experiment, maar hier worden absoluut gezien niet de grootste hoeveelheden door de micro-organismen omgezet. Zowel voor totaal-benzine als de individuele componenten worden bij kolom 6 grotere hoeveelheden omgezet. Waarschijnlijk wordt dit veroorzaakt

doordat bij lage gehalten andere factoren een rol gaan spelen.

Bij kolom 6 is alleen het effluentwater gerecirculeerd. Dit geeft eveneens goede verwijderingspercentages. Op basis van de zuurstoftoevoer is dit niet direct verklaarbaar (zie Paragraaf 3.3.6).

In onderstaande figuren wordt voor de individuele componenten inzichtelijk gemaakt in welke mate deze component uitspoelt, achterblijft of afgebroken wordt in de kolom.

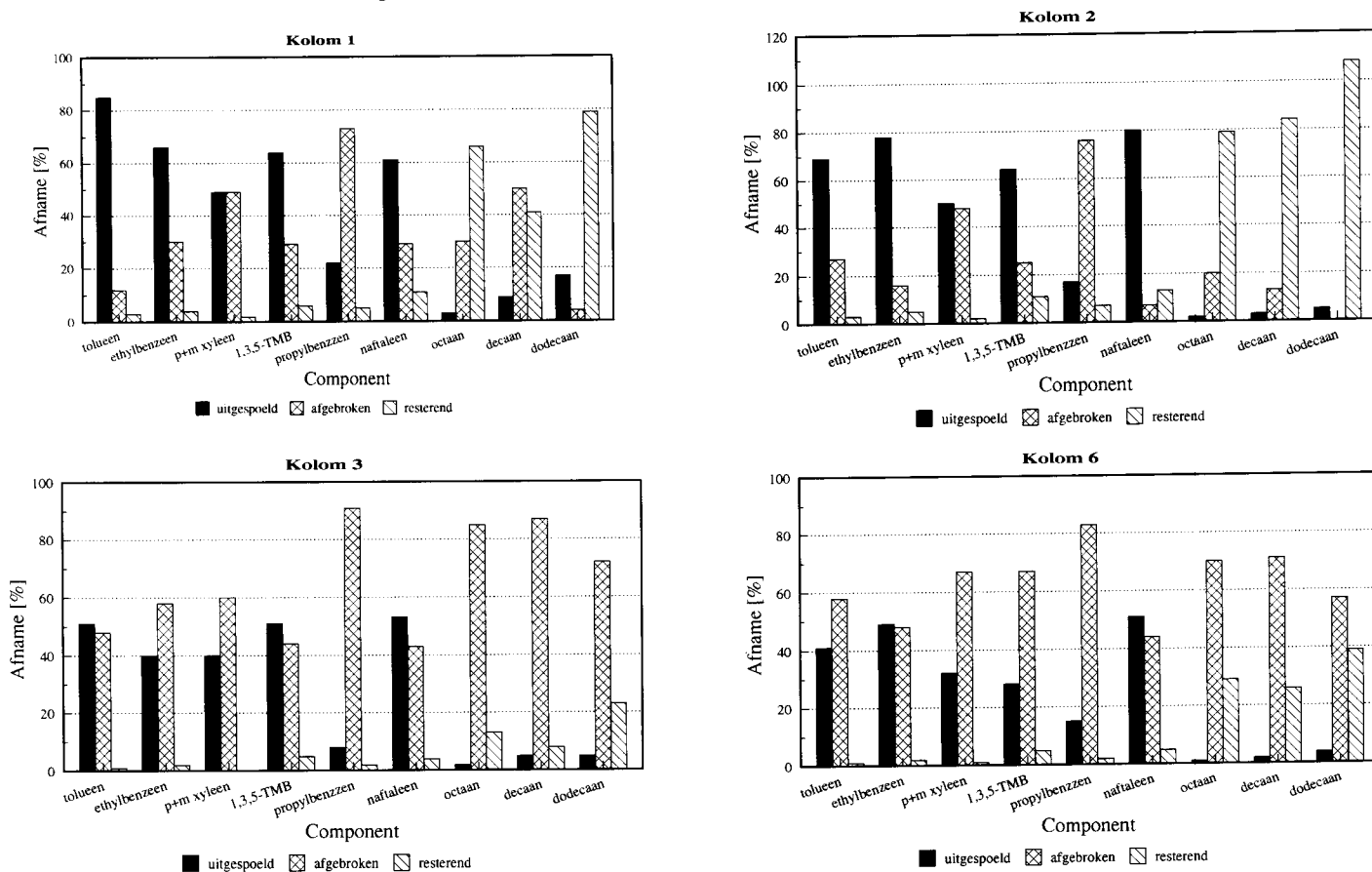


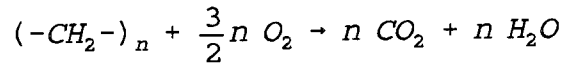
Fig. 6a,b,c,d Massabalansen van de individuele componenten van kolommen 1, 2, 3 en 6.

In Bijlage 11 worden in de Tabellen b7 tot en met b12 de massabalansen gegeven die opgesteld zijn voor zowel benzine als voor de individuele componenten.

Een opvallend resultaat wordt verkregen voor de kolommen 1 en 2: de hoeveelheid totaalbenzine dat door de micro-organismen omgezet wordt, is lager dan de som van de individuele componenten. Bij deze kolommen wordt veel meer benzine teruggevonden dan individuele componenten. Een verklaring hiervoor kan gelegen zijn in het feit dat de individuele componenten weliswaar omgezet worden, maar niet volledig. De tussenproducten die bij de mineralisatie ontstaan worden niet meer meegerekend bij de individuele componenten, maar vallen mogelijk wel onder de componenten waaruit benzine bestaat. Bij de andere kolommen, waaraan peroxyde gedoseerd is of gerecirculeerd is, treedt dit verschijnsel niet op. Een andere verklaring kan zijn dat de beginhoeveelheden, die bepaald zijn aan de hand van monsters die rondom de kolom genomen zijn, niet overeenkomen met de werkelijke hoeveelheden in de kolom.

3.3.6 Zuurstofopname

Voor de mineralisatie van benzine hebben de meeste organismen in de eerste stap moleculaire zuurstof nodig (voor het oxygenase-enzym). Onderstaande reactievergelijking geeft de verhouding waarin benzine en zuurstof aanwezig moeten zijn voor volledige mineralisatie. Hierbij wordt er vanuit gegaan dat benzine bestaat uit CH₂-eenheden.



Hieruit kan berekend worden dat voor de afbraak van 1 gram benzine 3.4 gram zuurstof nodig is. Met behulp van dit gegeven kan berekend worden hoeveel benzine theoretisch gemineraliseerd kan zijn op basis van de hoeveelheid zuurstof die aan de kolom is toegevoerd. De theoretische hoeveelheid benzine die afgebroken kan zijn, kan vervolgens vergeleken worden met de hoeveelheid die bepaald is uit de massabalans. De resultaten van deze berekening staan in Tabel 18.

Tabel 18. Zuurstofinput met foutgrens per kolom en de theoretische afgebroken hoeveelheid benzine, vergeleken met de hoeveelheid berekend uit de massabalans na 187 dagen.

Kolom	O ₂ -input	Fout	Theoretische benzine-afbraak		Afbraak massabalans	
	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]
1	34	9	10	10	8 ¹	8
2	28	10	8	7	8 ¹	7
3	186	11	55	42	58	44
4	15	12	4	3	10 ²	7
5	26	10	8	4	13 ²	7
6	28	11	8	4	98	56

- 1) Dit betreft de som van de individuele componenten, omdat deze hoger is dan totaal-benzine.
- 2) Aangenomen wordt dat relatief gezien dezelfde hoeveelheid benzine is omgezet als in kolom 2. De exacte hoeveelheid is niet bepaald omdat de kolommen na 187 dagen nog niet ontmanteld zijn.

Uit de tabel blijkt dat de verschillen in de theoretische en berekende hoeveelheid benzine niet gewijt kunnen worden aan ingeslopen fouten bij de bepaling van de zuurstofopname. Bij de kolommen 1, 2 en 3 verschillen de theoretische en berekende hoeveelheid benzine die afgebroken is, niet veel van elkaar. Aan kolom 3 wordt voldoende zuurstof toegevoerd om volledige omzetting te bewerkstelligen, zodat kleine verschillen verwacht worden. Bij de berekening van de benzineafbraak in de kolommen 4 en 5 na de eerste periode wordt kolom 2 als uitgangspunt genomen. Hierdoor is het verschil tussen de theoretische en berekende hoeveelheid omgezette benzine ook bij deze kolommen niet zo groot. Voor kolom 5 bestaan echter twijfels of kolom 2 als uitgangspunt genomen kan worden (zie Paragraaf 4.1.6).

Bij kolom 6 wordt in de praktijk een veel grotere hoeveelheid benzine omgezet dan wat berekend is op basis van de toegevoerde hoeveelheid zuurstof. Hierbij moet opgemerkt worden dat de hoeveelheid in de kolom achtergebleven zuurstof niet precies berekend kan worden omdat het debiet niet gemeten is. Het grote verschil kan echter niet alleen hieraan geweten worden (zie foutgrens). Er zijn drie mogelijke verklaringen.

Ten eerste kan benzine onder anaerobe in plaats van onder aerobe omstandigheden omgezet worden door de biomassa. Zuurstof wordt dan niet gebruikt als elektronenacceptor, maar, zoals uit Bijlage 3 blijkt, nitraat. Dit is echter niet aannemelijk omdat slechts weinig stikstof opgenomen is (zie Paragraaf 3.3.7).

Ten tweede wordt er bij de berekening van de theoretische waarden van uitgegaan dat benzine volledig omgezet wordt tot koolstofdioxyde. Mogelijk ontstaan partiële oxydatieproducten die niet tot de groep van benzinecomponenten behoren. Omdat minder benzine teruggevonden wordt in de analyseresultaten lijkt het alsof deze componenten afgebroken zijn, terwijl dit slechts gedeeltelijk gebeurd is. Wanneer zuurstof niet gebruikt wordt voor verdere afbraak, kan dit gebruikt worden in de eerste afbraakstappen van de benzinecomponenten waardoor dus meer benzine verdwijnt. Indien over lange tijdsperiodes gemeten zou worden, zou er een kleiner verschil bestaan tussen de theoretische en uit de massabalans bepaalde hoeveelheid gemineraliseerde benzine. Over lange tijdsperiodes wordt de benzine namelijk volledig gemineraliseerd, tenzij de afbraakproducten tussentijds uitspoelen. Het ontstaan van partiële afbraakproducten zou echter tot gevolg hebben dat de concentratie aan opgelost organisch koolstof hoger is dan de benzineconcentratie in het percolatiewater. Tussen deze concentraties zijn echter weinig verschillen geconstateerd, zodat deze verklaring niet waarschijnlijk is (zie Paragraaf 3.3.4).

Ook is het mogelijk dat gevormde producten uitspoelen zonder dat deze opgemerkt worden bij de analyse. In dat geval wordt veel minder benzine gemineraliseerd dan uit de massabalans berekend wordt.

3.3.7 Inbouw in de biomassa

Uit de stikstofbalansen over de kolom kan de hoeveelheid bepaald worden die is achtergebleven in de kolom. Want hoewel er slechts kleine concentratieverschillen tussen de in- en effluenten zijn, blijken die in de effluenten toch structureel lager te zijn. Uitzondering hierop is de periode van dag 60 tot 90 bij kolom 6. In Paragraaf 3.2.1 is hier al op ingegaan.

Voor de berekening wordt aangenomen dat alle stikstof die achtergebleven is in de kolommen, is opgenomen door de micro-organismen en geïncorporeerd in hun celmateriaal. Dat nitraat ook gebruikt kan worden als elektronenacceptor en dat stikstof uit het systeem kan verdwijnen doordat stikstofgas gevormd wordt, is via de metingen niet aangetoond en wordt derhalve buiten beschouwing gelaten. Gemiddeld is de massaverhouding C:N:P in het celmateriaal gelijk aan 50:14:3 (Schlegel, 1986). De opgenomen hoeveelheid stikstof kan via deze verhouding gerelateerd worden aan de hoeveelheid gemineraliseerde benzine waarvan de koolstofatomen in het celmateriaal zijn ingebouwd. In onderstaande tabel is dit berekend. Tevens wordt de hoeveelheid opgenomen stikstof bepaald ten opzichte van de in totaal gedoseerde hoeveelheid (%) en wordt de fout in de bepaling van de opgenomen hoeveelheid stikstof gegeven. Bij kolom 6 is de periode van 60 tot 90 dagen buiten beschouwing gelaten.

Tabel 19. Berekende hoeveelheid benzine omgezet door de micro-organismen waarvan de koolstof is geïncorporeerd in het celmateriaal op basis van de berekende stikstofopname na 187 dagen in de kolommen 1 tot en met 6, waarvan tevens het opgenomen percentage ten opzichte van de totale gedoseerde hoeveelheid stikstof wordt gegeven en de fout.

Kolom	Stikstof [mg]	[%]	Fout [%]	Koolstof [mg]	Benzine [g]	[%]
1	1675	13	1202	5982	7	88
2	3020	7	31	10786	13	163
3	5462	12	20	19507	23	40
4	4706	10	23	16807	20	200
5	17292	6	12	61757	72	554
6	3278	7	69	11707	14	14

Bij de berekende hoeveelheid benzine wordt tevens het percentage gegeven ten opzichte van de afgebroken hoeveelheid die bepaald is uit de massabalans van benzine. Vanzelfsprekend is de hoeveelheid waarvan de koolstof gebruikt wordt voor de opbouw van celmateriaal slechts een deel van de hoeveelheid die gemineraliseerd is. Een ander deel wordt gebruikt voor de energievoorziening waarbij de organische stof geoxydeerd wordt naar koolstofdioxyde. Bij de kolommen 2, 4 en vooral 5 blijkt echter uit de opgenomen stikstof dat voor de hoeveelheid koolstof die geïncorporeerd is, een veel grotere hoeveelheid benzine omgezet zou moeten zijn dan de hoeveelheid bepaald uit de massabalans. Hierbij moet aangetekend worden dat de kolommen 4 en 5 na 186 dagen niet gestopt zijn en dat de hoeveelheid afgebroken benzine afgeschat is op basis van resultaten in kolom 2. Omdat in kolom 5 extra nitraat gedoseerd wordt, bestaat de mogelijkheid dat in deze kolom anaerobe omzettingen plaatsvinden, waarbij nitraat wordt omgezet in stikstofgas. Dit gas kan gemakkelijk uit het systeem verdwijnen zonder dat het geanalyseerd wordt. Hier wordt verder op ingegaan in Paragraaf 3.3.9. Indien deze omzetting opgetreden is, is minder stikstof gebruikt voor de opbouw van celmateriaal.

Bij kolom 5 wordt na 105 dagen na de start een zeer groot verschil gemeten tussen de stikstofconcentratie in het in- en effluent. De voorafgaande concentratie in het influent is vrijwel gelijk aan de effluentconcentratie na 105 dagen. Indien slechts korte tijd voor de meting de concentratie in het influent verhoogd is (bijvoorbeeld doordat een nieuwe doseeroplossing is aangemaakt), kan dit grote verschil verklaard worden door de verblijftijd in de kolom. Deze bedraagt ongeveer 8 uur. Indien aangenomen wordt dat het verschil tussen in- en effluentconcentratie 0.5 mg N.l^{-1} is, wordt berekend dat 11090 mg stikstof achtergebleven is in de kolom. Hoewel dit een reductie van 36% is, blijft ook dan een zeer grote hoeveelheid stikstof achter in de kolom.

De fout in de berekende stikstofopname is bepaald door een analysefout van 0.1 mg.l^{-1} aan te nemen en een fout bij de bepaling van het debiet van 50 ml.h^{-1} . Bij de kolommen 1 en 6 blijken zeer grote fouten in de stikstofopname aanwezig te zijn. Bij kolom 1 wordt dit veroorzaakt door de lage stikstofconcentraties in het percolatiewater. Een kleine fout in de analysemethode heeft hierdoor grote gevolgen. Bij kolom 6 wordt de grote fout veroorzaakt door de metingen in de periode van dag 60 tot 90 die bij de foutenanalyse niet buiten beschouwing is gelaten. Bij kolom 5 wordt geen grote fout bepaald in de stikstofopname. De grote hoeveelheid verdwenen stikstof is hier dus niet aan te wijten. Deze kleine fout ondersteunt de conclusie dat waarschijnlijk anaerobe omzettingen zijn opgetreden.

3.3.8 Koloniegetal

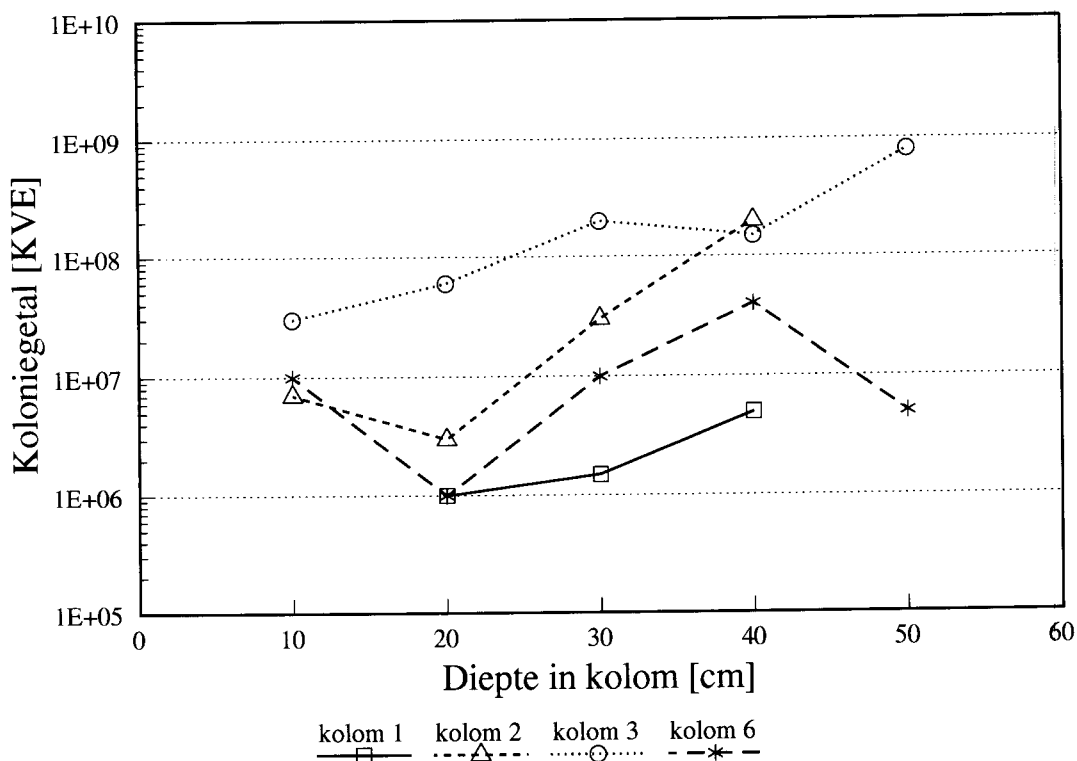


Fig. 7 Koloniegetallen op verschillende hoogten in de kolommen 1, 2, 3 en 6 aan het eind van de eerste periode.

Het koloniegetal is een maat voor het aantal bacteriën dat in de grond gevonden wordt en daarmee voor de activiteit van de biomassa. Voor de kolommen 1, 2, 3 en 6 is het koloniegetal bij de beëindiging van de experimenten bepaald op verschillende hoogten in de kolom. De grootste koloniegetallen worden gevonden in kolom 3. In deze kolom wordt extra zuurstof gedoseerd in de vorm van waterstofperoxyde, dat de groei van de micro-organismen bevordert. Voor alle kolommen geldt dat onderin de grootste getallen gevonden worden. Dit bevestigt dat ook voor het mineralisatieproces geldt dat de kolom in de richting waarin het percolatiewater stroomt, gereinigd wordt.

De gemeten koloniegetallen kunnen globaal gecontroleerd worden aan de hand van de door de micro-organismen opgenomen hoeveelheid stikstof. Aangenomen wordt dat het micro-organisme bolvormig is, ongeveer $2 \mu\text{m}$ groot en voor 14% uit stikstof bestaat. Via het volume van de micro-organismen kan berekend worden dat deze ongeveer $3.35 \cdot 10^{-14}$ kg weegt, dat overeenkomt met $4.7 \cdot 10^{-15}$ kg stikstof. In Tabel 20 worden het gemeten aantal koloniën vergeleken met het berekende aantal op basis van de stikstofopname in de kolommen. (Het gemeten aantal koloniën in de kolom is bepaald uit de koloniegetallen.)

Tabel 20. Gemeten koloniegetallen vergeleken met berekende op basis van de stikstofopname in de kolommen 1, 2, 3 en 6 na 187 dagen.

Kolom	Stikstofopname [mg]	Berekend	Gemeten
1	1675	$3.6 \cdot 10^{11}$	$7.1 \cdot 10^{10}$
2	3020	$6.4 \cdot 10^{11}$	$1.9 \cdot 10^{12}$
3	5462	$1.2 \cdot 10^{12}$	$9.2 \cdot 10^{12}$
6	3278	$7.0 \cdot 10^{11}$	$3.8 \cdot 10^{11}$

Uit de tabel wordt geconcludeerd dat het berekende en gemeten aantal koloniën redelijk met elkaar overeenkomen. Bij de kolommen 1 en 6 ligt het berekende aantal hoger en bij de kolommen 2 en 3 het gemeten aantal.

3.3.9 Anaerobe afbraak

Anaerobe afbraak van benzinecomponenten kan plaatsvinden op plaatsen die voldoende vochtig zijn, waar geen of nauwelijks zuurstof aanwezig is, maar wel nitraat. In de kolommen lijken ook anaerobe omzettingen op te treden. Hiervoor bestaan de volgende aanwijzingen:

- * Zuurstof beweegt zich als een front door de kolom en is pas in de loop van de tijd beschikbaar op hogere delen in de kolom (zie Bijlage 8). In de kolommen 2, 4, 5 en 6 blijven de concentraties vanaf 27 cm in de kolom gedurende de gehele periode laag.
- * In de kolommen wordt een hoge stikstofopname gemeten. Indien alle stikstof gebruikt zou worden voor de opbouw van celmateriaal, zou een veel hogere benzineafbraak verwacht worden.

In de kolommen 1, 3, 5 en 6 worden lagere nitraatconcentraties gevonden in het effluentwater vergeleken met het influentwater. Bij kolom 6 zijn de meetpunten op dag 74 en 85 niet meegerekend. In de kolommen 2 en 4 is de nitraatconcentratie tot 60 dagen na de start lager, maar wordt daarna hoger in het effluentwater. Bij alle kolommen worden lagere ammoniumconcentraties gevonden in het effluentwater, terwijl bij de kolommen 2 en 4 na dag 60 het verschil in concentratie in het in- en effluentwater veel groter wordt. Ammonium kan opgenomen worden door de micro-organismen, maar ook oxyderen tot nitraat onder aerobe omstandigheden. Indien dit laatste optreedt, zou de nitraatconcentratie in de kolom toe moeten nemen, hetgeen alleen gemeten wordt bij kolom 2 en 4 na dag 60. De afname in de nitraatconcentratie bij de kolommen 1, 3, 5 en 6 en bij de kolommen 2 en 4 tot dag 60 zou veroorzaakt kunnen zijn door opname door de micro-organismen voor incorporatie in het celmateriaal of door anaerobe omzettingen. Hierbij zou stikstofgas ontstaan kunnen zijn, maar dit is niet gecontroleerd.

Indien het ontstaan van stikstofgas gemeten zou zijn, zou met zekerheid gesteld kunnen worden dat anaerobe omzettingen plaatsvinden. Deze conclusie kan nu niet met zekerheid getrokken worden, maar is gebaseerd op aanwijzingen.

4 RESULTATEN TWEEDE PERIODE

Na afloop van de eerste proefperiode die na 187 dagen beëindigd is, is besloten de kolommen 4 en 5 nog niet te ontmantelen, maar hiermee verdere experimenten uit te voeren.

Bij kolom 6 is in de eerste periode veel benzine verdwenen, terwijl geen extra zuurstof gedoseerd werd of extra nutriënten, maar alleen het effluentwater gerecirculeerd werd. Door de kolommen 4 en 5 om te schakelen op effluentrecirculatie, wordt geverifieerd of bij deze kolommen ook goede resultaten verkregen worden. Bovendien wordt getracht een verklaring hiervoor te vinden. In kolom 4 wordt waterstofperoxyde gedoseerd, vanwege de goede resultaten in kolom 3. De extra nitraatdosering bij kolom 5 is niet gecontinueerd.

4.1 Benzine

Voordat omgeschakeld is op recirculatie zijn geen benzinegehalten in de grond bepaald. Er kan niet precies bepaald worden hoeveel benzine in de eerste periode uit de grond verwijderd is en hoeveel in de tweede periode. Bij de interpretatie van de resultaten van de benzinegehalten die in de grond zijn achtergebleven, moet hiermee rekening worden gehouden.

4.1.1 Resterende hoeveelheden

In Tabel 21 wordt de hoeveelheid benzine gegeven die in de kolommen na het beëindigen van het experiment teruggevonden is. Tevens wordt dit uitgesplitst naar de verschillende componenten.

Tabel 21. Resterende hoeveelheden benzinecomponenten na 354 dagen (absoluut en relatief ten opzichte van de beginhoeveelheden) in de kolommen 4 en 5.

	Kolom 4		Kolom 5	
	[mg]	[%]	[mg]	[%]
Tolueen	20	1	119	1
Ethylbenzeen	55	2	85	2
p+m-Xyleen	55	0	83	1
1,3,5-TMB	55	2	99	3
Propylbenzeen	55	4	129	8
Naftaleen	48	3	158	7
Octaan	47	4	296	22
Decaan	46	6	173	20
Dodecaan	46	13	146	33
Benzine [g]	4	3	17	10

Uit bovenstaande tabel blijkt dat uit beide kolommen een grote hoeveelheid benzine is verdwenen. Zoals ook waargenomen is bij de kolommen die na de eerste periode gestopt en ontmanteld zijn, verdwijnen de aromatische verbindingen sneller uit de grond dan de alifatische. In kolom 5 worden nog redelijke hoeveelheden van de alifatische componenten teruggevonden. In kolom 4 is het reinigingsproces verder gevorderd dan in kolom 5. Dit verschil is mogelijk veroorzaakt door de extra zuurstof die aan kolom 4 in de vorm van waterstofperoxyde is toegevoerd. Kolom 3 die na de eerste periode gestopt is, heeft op deze manier ook extra zuurstof ter beschikking gekregen. Het eindresultaat is hier ondanks de kortere duur toch nog beter dan in kolom 5.

Vergelijking van kolom 5 met kolom 6 laat een beter resultaat zien voor de eerste, dat waarschijnlijk te danken is aan de langere bedrijfsduur. Op de resultaten van kolom 5 wordt nog apart teruggekomen in Paragraaf 4.1.2.

Ook hier blijkt dat de kolommen gereinigd worden in de stroomrichting van het percolatie-water; bovenin de kolom worden de grootste benzinegehaltenes gevonden.

4.1.2 Omzettingsproces

Tabel 22 geeft van de individuele componenten de hoeveelheden die gedurende de gehele periode 'verdwenen' zijn, berekend uit de massabalans. Tevens worden in deze tabel de hoeveelheden omgezette benzine in de tweede periode gegeven. Deze hoeveelheden zijn bepaald uit de aanname dat gedurende de eerste periode het mineralisatieproces in de kolommen hetzelfde verlopen is als die in kolom 2 en dat relatief gezien dezelfde hoeveelheid is gemineraliseerd als in kolom 2. Aan de hand van het verbruik van zuurstof en de produktie van koolstofdioxyde wordt gecontroleerd of deze hoeveelheden werkelijk in de tweede periode door de biomassa omgezet zijn en deze aanname juist is.

Tabel 22. Hoeveelheden verdwenen benzine over de gehele proefperiode en de geschatte hoeveelheden voor de tweede periode in de kolommen 4 en 5, bepaald uit de massabalans.

	Gehele periode				Tweede periode			
	Kolom 4		Kolom 5		Kolom 4		Kolom 5	
	[mg]	[%]	[mg]	[%]	[mg]	[%]	[mg]	[%]
Tolueen	4350	53	6622	58	2094	25	3337	31
Ethylbenzeen	1392	49	1801	52	925	32	1231	35
p+m-Xyleen	6928	60	10122	69	1417	12	3116	21
1,3,5-TMB	1284	51	1889	60	649	26	1106	35
Propylbenzeen	1122	80	1364	80	53	4	67	4
Naftaleen	900	49	1276	53	780	43	1118	46
Octaan	1052	94	1047	77	831	75	778	57
Decaan	650	91	692	78	554	77	573	65
Dodecaan	289	82	278	63	289	82	278	63
Benzine [g]	75	52	96	55	75	52	96	54

Uit de tabel blijkt dat bij kolom 5 grotere absolute hoeveelheden verdwijnen dan bij kolom 4, terwijl aan kolom 5 minder zuurstof is toegevoerd dan aan kolom 4. Dit werd ook waargenomen bij vergelijking tussen de kolommen 3 en 6 na de eerste periode. Procentueel gezien blijft de afbraak bij kolom 5 van de alifaten achter bij kolom 4.

Uit Tabel 21 en de massabalans uit Bijlage 11 blijkt echter dat bij kolom 4 een kleinere hoeveelheid benzine is achtergebleven in de grond: 4 gram hetgeen overeenkomt met 3%. In kolom 5 is 17 gram, 10% achtergebleven. In kolom 4 is dus minder benzine beschikbaar voor mineralisatie dan in de andere kolom. In deze kolom treedt geen zuurstoflimitering op; uit Fig. b15a in Bijlage 8 blijkt dat de zuurstofconcentratie in het effluent na dag 130 volledig aerob is. Daarom wordt geconcludeerd dat bij lagere gehalten andere factoren een rol gaan spelen bij mineralisatie. De beschikbaarheid van zuurstof is nu niet meer de limiterende stap bij de omzettingsreacties, zoals waargenomen is bij de eerste periode, maar de beschikbaarheid van om te zetten organische stoffen. De grote hoeveelheid benzinecomponenten die verdwenen is uit kolom 5, kan niet verklaard worden op basis van de zuurstof- en stikstofopname (zie Paragraaf 3.3.7).

In Fig. 8 worden de massabalansen voor de kolommen 4 en 5 inzichtelijk gemaakt. De hoeveelheden die uitgespoeld zijn, zijn gedurende de eerste periode uitgespoeld. De omgezette hoeveelheid is zowel tijdens de eerste als tweede periode uit de kolommen verdwenen.

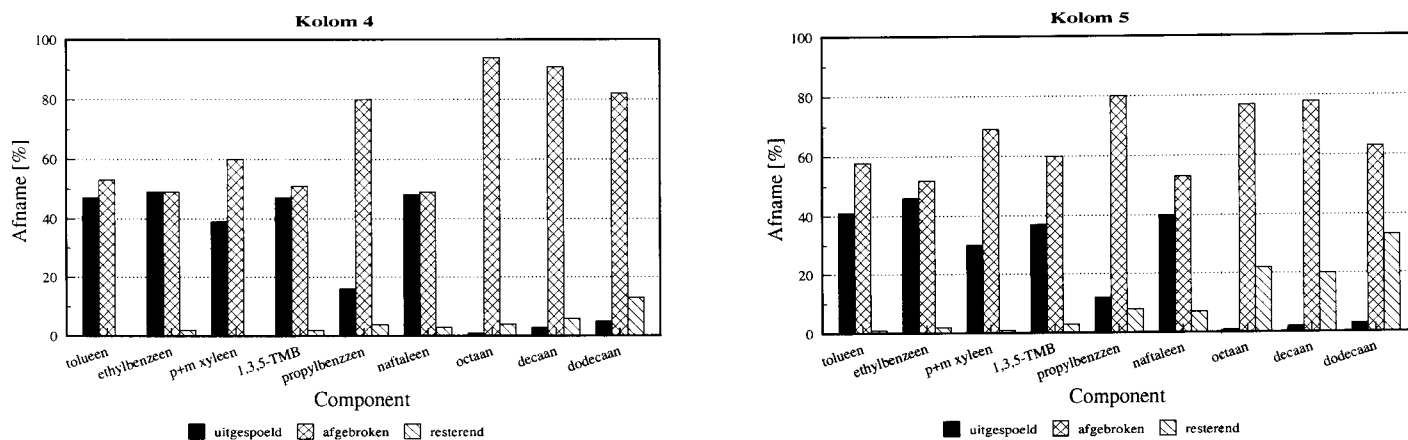


Fig. 8a,b. Massabalansen van de individuele componenten van kolommen 4 en 5.

4.1.3 Verdamping

De benzinecomponenten die met het percolatiewater uit de kolom spoelen, worden in principe weer teruggevoerd in de kolom. Zoals in de schematische voorstelling van de opstelling uit Bijlage 1 (Fig. b2) te zien is, gebeurt dit via een buffervat. Dit vat is niet afgesloten; de mogelijkheid bestaat dat benzinecomponenten hieruit verdampen.

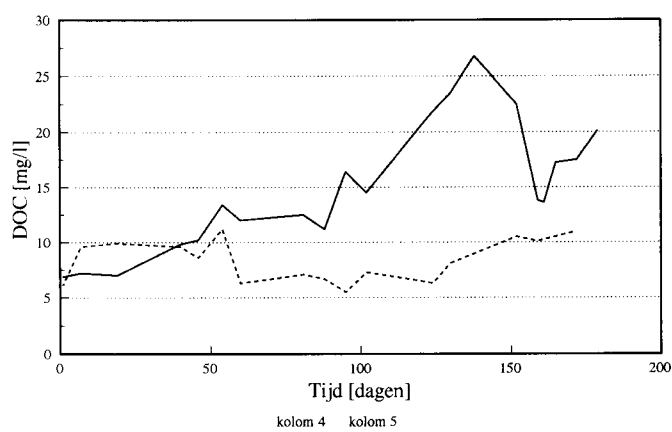


Fig. 9 DOC in effluent van de kolommen 4 en 5.

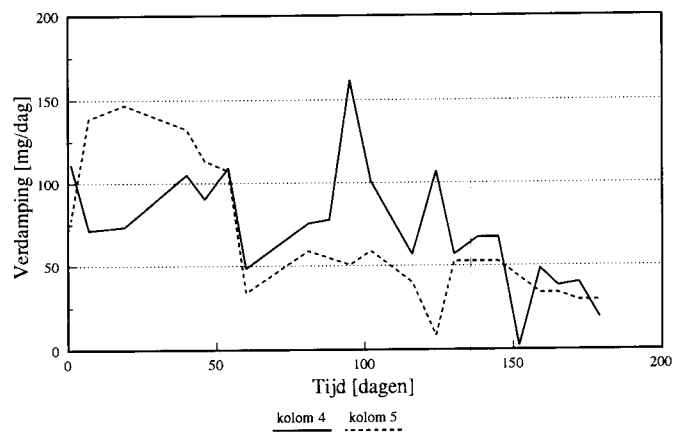


Fig. 10 Hoeveelheid benzine per dag verdampt.

Ten behoeve van de balansstudie is het opgelost organisch koolstof (DOC) gemeten in zowel het influent en het effluent als op de tappunten. In Paragraaf 3.3.4 is reeds gevonden dat het opgelost organische koolstof vrijwel gelijk is aan de gemeten benzineconcentratie. Daarom wordt hier aangenomen dat het verschil tussen het opgelost organisch koolstof in het effluent en influent gelijk is aan de hoeveelheid benzine die uit het buffervat verdampt. Op deze manier kan berekend worden dat in de tweede periode 11 gram koolstof, dat gelijk is aan 13 gram benzine bij kolom 4 uit het buffervat is verdampt. Bij kolom 5 is 10 gram koolstof of 12 gram benzine verdampt. De Fig. 9 en 10 geven het opgeloste organische koolstof in het effluentwater en de hoeveelheid benzine die per dag uit de buffervaten verdampt.

Hoewel bij kolom 4 het opgeloste organische koolstof in het effluent toeneemt in de tijd, is er een afnemende trend in de hoeveelheid benzine die per dag verdampt. Deze afnemende trend wordt ook waargenomen bij kolom 5, maar hier blijft het opgeloste organische koolstof vrijwel constant. Geconcludeerd wordt dat de vluchtige componenten uit het percolatiewater verdwijnen, terwijl de minder vluchtige hierin ophopen. Hierdoor neemt de hoeveelheid benzine die verdampt af, terwijl de benzineconcentratie in het percolatiewater toch toe kan nemen dan wel constant blijft.

In Paragraaf 4.1.4 wordt uitgebreid ingegaan op het opgelost koolstof.

4.1.4 Opgelost koolstof

In Bijlage 13 worden de metingen van het totaal opgeloste koolstof (DC), het opgeloste organische koolstof (DOC) en het opgeloste anorganische koolstof (DIC) in Fig. b18 weergegeven. De metingen van kolom 4 en 5 vertonen grote verschillen. Bij kolom 4 wordt veel meer koolstof in het percolatiewater gevonden dan bij kolom 5. Het totaal opgeloste koolstof vertoont bij kolom 4 een continue stijging tot 35 mg.l^{-1} op dag 135 na de start, terwijl deze concentratie bij kolom 5 slechts weinig stijgt tot ongeveer 12 mg.l^{-1} . Dit betekent dat bij kolom 4 uitspoeling van omgezette producten en om te zetten componenten plaatsvindt, terwijl in kolom 5 deze producten en componenten niet aanwezig zijn. Toch worden in kolom 5 lage eindgehalten teruggevonden. Mogelijk is een deel van de benzine in kolom 5 in de eerste periode door anaerobe omzettingen verdwenen. Dit kan

echter slechts een deel van de verwijderde benzine verklaren, zoals blijkt uit Paragraaf 4.1.6. Voor de lage eindgehalten in kolom 6 in de eerste periode is ook geen verklaring gevonden.

Bij kolom 4 neemt de concentratie aan opgelost anorganisch koolstof, dat overeenkomt met de koolstofdioxydeconcentratie, hoger in de kolom toe en in het effluentwater (Fig b18a). Hieruit wordt geconcludeerd dat de biodegradatie van benzinecomponenten op hoger gelegen plaatsen optreedt. De benzine in het onderste deel van de kolom is al verwijderd tijdens de eerste periode.

Het opgeloste anorganisch koolstof bereikt een maximum na ongeveer 100 dagen. Op tappunt 48 vindt hierna een snelle daling plaats. Deze daling is minder snel op tappunt 27 en nog langzamer in het effluentwater. Het opgeloste anorganische koolstof beweegt zich dus net als zuurstof als een front door de kolom in de percolatierichting. Deze overeenkomst is niet verrassend omdat zuurstof wordt opgenomen en omgezet naar koolstofdioxyde op die plaats waar de biomassa actief is.

In kolom 5 wordt ook meer opgelost anorganisch koolstof gevonden in het bovenste deel van de kolom, maar de concentratie is veel lager dan bij kolom 4.

4.1.5 Zuurstofopname

Alleen aan kolom 4 is in de tweede periode extra zuurstof toegevoerd via dosering van waterstofperoxyde in het influentwater. Onderstaande figuur geeft het verloop van de dosering van peroxyde in deze kolom.

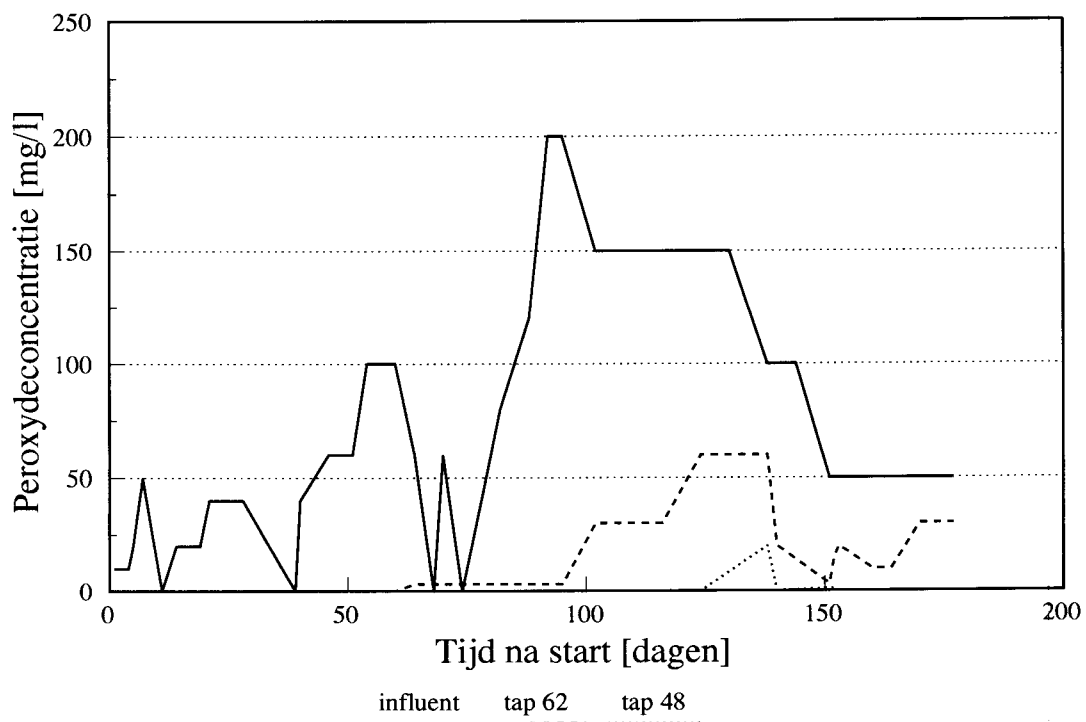


Fig. 11 Doseringsregime van waterstofperoxyde bij kolom 4 in de tweede periode.

De concentratie in het influentwater is geleidelijk opgevoerd tot 100 mg.l^{-1} na 54 dagen in de tweede periode. Hierna werden hoge zuurstofconcentraties gemeten in het effluentwater; de peroxydosering is verlaagd om het rendement van het peroxydegebruik hoog te houden. Na 74 dagen is de dosering continu verhoogd tot 200 mg.l^{-1} op dag 92. Toen drie dagen later in de kolom onontlede peroxyde gemeten werd, is de peroxydosering wederom teruggedraaid. De concentratie is op dag 138 verlaagd tot 100 mg.l^{-1} in het influentwater. Hierna neemt de concentratie aan onontlede peroxyde in de kolom af, maar stijgt de zuurstofconcentratie in het effluentwater. Daarom is op dag 151 de peroxydeconcentratie in het influent verder verlaagd tot 50 mg.l^{-1} .

Hoewel de zuurstofmetingen grote variaties vertonen vanwege de peroxydosering is duidelijk dat al vanaf het begin hoge zuurstofconcentraties te vinden zijn op 62 cm in de kolom (Bijlage 8, Fig. b15a). Dit kan verklaard worden door het reeds gedeeltelijk 'schoon' zijn van het onderste deel van de kolom na de eerste periode. De zuurstofconcentratie op hogere plaatsen in de kolom vertoont een daling tot dag 25 na het omschakelen. Omdat de kolommen 70 dagen hebben gestaan voordat begonnen is met de recirculatieproeven kan de biomassa voor een deel gedeactiveerd zijn. Het duurt een korte tijd voordat de micro-organismen weer alle aangeboden zuurstof opnemen. Dit wordt ook waargenomen bij kolom 5 (Fig. b15b).

Na ongeveer 100 dagen loopt de zuurstofconcentratie op een diepte van 48 cm in de kolom op en na circa 130 dagen op een diepte van 27 cm. Dit wijst erop dat de micro-organismen onderin de kolom eerst alle beschikbare zuurstof gebruiken en dat de zuurstofconcentratie zich als een front door de kolom naar boven verplaatst. Dit lijkt ook te betekenen dat de gereinigde grond achter het front te vinden is.

Met behulp van het geschatte debiet van 750 ml.h^{-1} en de gemeten concentraties in influent en effluent, wordt bepaald dat in kolom 4 ongeveer 130 gram zuurstof is achtergebleven en 31 gram in kolom 5. Dit is respectievelijk 88% en 89% van de totale hoeveelheid zuurstof die aan de kolommen is toegevoerd in de tweede periode. Het komt overeen met de volledige mineralisatie van respectievelijk 38 en 9 gram benzine.

In totaal, dus over beide periodes, is aan de kolommen 4 en 5 respectievelijk 145 en 57 gram zuurstof toegevoerd, met behulp waarvan in totaal 42 en 17 gram benzine volledig gemineraliseerd kan zijn. Uit de massabalansen van beide kolommen blijkt dat respectievelijk 75 en 96 gram benzine verdwenen is.

In het geval van kolom 4 is dus bijna twee keer zoveel benzine microbiologisch afgebroken als verwacht op basis van de zuurstofinput. Het verschil bij kolom 5 is nog groter; ongeveer vijf keer meer dan verwacht. Deze grote verschillen werden ook gevonden bij kolom 6 in de eerste periode. Niet bekend is waardoor dit veroorzaakt wordt.

4.1.6 Stikstofopname

In Bijlage 6 staan in de figuren b11 en b12 de gemeten concentraties aan ammonium, nitraat, nitriet en totaal-stikstof in in- en effluent weergegeven voor de kolommen 4 en 5 in de tweede periode.

Net als voor de berekening van de zuurstofopname, kan de hoeveelheid stikstof die in de kolommen is achtergebleven moeilijk bepaald worden omdat het debiet niet bekend is. Deze wordt gesteld op 750 ml.h^{-1} . Omdat in de tweede periode slechts beperkte metingen gedaan zijn, wordt aangenomen dat de concentraties in de tussenliggende tijd constant zijn geweest. De stikstofopname in de tweede periode kan niet apart gezien worden van de opname in de eerste periode. De hoeveelheid die tijdens de eerste periode vastgelegd is, heeft namelijk een directe invloed gehad op de ontwikkeling en activiteit van de micro-organismen. Deze invloed werkt door in de tweede periode.

Uit de berekening blijkt dat 2.9 gram stikstof achtergebleven is in kolom 4 na ontmanteling. Ervan uitgaande dat de micro-organismen deze hoeveelheid in hun celmateriaal hebben geïncorporeerd, dan is ook 10.4 gram koolstof geïncorporeerd, waarvoor 12.1 gram benzine is omgezet.

Gedurende de tweede periode is stikstof vrijgekomen, want na de eerste periode was 4.7 gram stikstof achtergebleven. Ongeveer 1% van de gedoseerde hoeveelheid stikstof is opnieuw vrijgekomen. De biomassa is dus afgenomen, waardoor tevens de activiteit van de micro-organismen afgenomen is. In deze kolom worden lage benzinegehalten teruggevonden. Hoewel nog niet alle benzine uit de kolom is verdwenen, neemt de biomassa af. Hieruit blijkt dat de snelheid van de mineralisatieprocessen bij lage gehalten verandert.

Bij de ontmanteling van kolom 5 wordt berekend dat over de gehele proefperiode 30 gram stikstof is opgenomen. Dit is ongeveer 13% van de gedoseerde hoeveelheid. Dit komt overeen met 107 gram koolstof en 125 gram benzine.

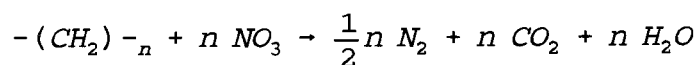
Met behulp van de massabalans wordt berekend dat in totaal slechts 96 gram benzine uit de kolom verdwenen is. Waarschijnlijk is dus niet alle opgenomen stikstof gebruikt voor de opbouw van celmateriaal.

Anaerobe omzettingen

In kolom 5 zijn misschien anaerobe omzettingen opgetreden, hoewel dit niet met zekerheid geconcludeerd kan worden, omdat niet gecontroleerd is op het ontstaan van stikstofgas. Indien anaerobe omzettingen bij kolom 5 zijn opgetreden in de eerste periode, geldt de aanname niet meer dat relatief gezien dezelfde hoeveelheid benzine is omgezet door de micro-organismen als in kolom 2.

De hoeveelheid benzinecomponenten die via denitrificatie uit de bodem verdwenen is, kan berekend worden indien aangenomen wordt hoeveel stikstof door de micro-organismen is gebruikt voor de opbouw van celmateriaal.

In kolom 5 is over de gehele periode ongeveer 30 g stikstof achtergebleven in de kolom. Stel dat, net als bij kolom 4, de hoeveelheid stikstof die in het celmateriaal is ingebouwd 3 g bedraagt, dan is 27 g stikstof gebruikt bij anaerobe omzettingen. Anaerobe omzettingen van benzine verlopen volgens onderstaande vergelijking:



Hieruit kan berekend worden dat 27 g benzine anaeroob omgezet kan zijn. Uit de zuurstofopname is berekend dat in totaal 17 g benzine onder aerobe omstandigheden is omgezet, dus in totaal is 44 g benzine door de micro-organismen omgezet. Deze hoeveel-

heid is minder dan de helft van de hoeveelheid die berekend is op basis van de massabalans. Geconcludeerd wordt dat net als bij kolom 6 in de eerste periode, de grote hoeveelheid verdwenen benzine niet verklaard kan worden op grond van microbiologische omzettingen. Niet bekend is welk proces verantwoordelijk is voor de lage gehalten die teruggevonden worden in de grond na beëindiging van de experimenten.

4.2 Reproductie eerdere resultaten

In de eerste periode zijn zeer goede resultaten geboekt met kolom 6. Aan deze kolom zijn geen extra nutriënten buiten stikstof en fosfaat toegevoerd, maar is het effluent gerecirculeerd. Met behulp van de tweede serie experimenten die in de kolommen 4 en 5 uitgevoerd zijn, is gekeken of hier ook goede resultaten verkregen worden die toegeschreven kunnen worden aan de recirculatie van het percolatiewater. Uit de resultaten blijkt inderdaad dat door recirculatie goede resultaten worden verkregen, ook wanneer geen extra zuurstof toegevoerd wordt zoals bij kolom 5. Indien geen extra zuurstof wordt toegevoerd, blijken vooral de goed afbreekbare benzinecomponenten te verdwijnen. Alifaten blijven achter in de kolom.

De lage gehalten kunnen bij de kolommen 4 en 5, net als bij kolom 6, niet verklaard worden aan de hand van de zuurstoftoevoer (en stikstofopname). Indien de benzine niet volledig afgebroken wordt, zodat veel partiële oxidatieproducten ontstaan, zou dit terug te vinden moeten zijn in hoge concentraties aan opgelost organisch koolstof (DOC). Deze concentratie is echter niet bijzonder hoog, hoewel dit niet met de benzineconcentratie vergeleken kan worden omdat in de tweede periode geen monsters genomen zijn van het percolatiewater ter analyse van benzine. Wel is duidelijk dat de concentratie aan opgelost organisch koolstof in kolom 5 veel lager is dan in kolom 4. Hieruit kan dus ook niet afgeleid worden dat in kolom 5 een grote hoeveelheid benzine is omgezet. Welk proces verantwoordelijk is voor het verdwijnen van de benzinecomponenten bij toepassing van recirculatie, is niet bekend. Hier wordt in Hoofdstuk 5.3.3 nader op ingegaan.

Balansstudie

Tijdens deze experimenten is het totale koolstof en het anorganische koolstof gemeten om na te gaan of het mogelijk is aan de hand van de resultaten een balansstudie te doen. Echter geldt ook hiervoor dat de grootte van het debiet bekend moet zijn om precieze hoeveelheden te kunnen berekenen.

Indien een constant debiet aangenomen wordt van $750 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$, wordt berekend dat in kolom 4 en 5 respectievelijk 19 en 5 gram koolstofdioxide geproduceerd is. Dit komt overeen met de volledige omzetting van respectievelijk 22 en 6 gram benzine waarbij 75 en 19 gram zuurstof verbruikt is.

De hoeveelheid zuurstof die opgenomen is, is bij beide kolommen groter: in kolom 4 is 130 gram opgenomen en in kolom 5 is 31 gram zuurstof door de micro-organismen opgenomen. Berekend wordt dat respectievelijk 58% en 63% van de opgenomen hoeveelheid zuurstof terug wordt gevonden in de produktie van koolstofdioxide. Op basis hiervan kan niet geconcludeerd worden dat met behulp van deze bepalingen goede balansstudies gedaan kunnen worden. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt door onvolledige mineralisatiereacties. Metingen van het opgeloste anorganische koolstof geven een indicatie van de mate waarin de mineralisatie verlopen is.

5 DISCUSSIE

Het doel van de kolomstudie was het verkrijgen van proceskundige informatie van in situ biorestauratie op grond waarvan besloten kan worden of een praktijksanering technisch haalbaar is. Echter niet alle resultaten kunnen verklaard worden. In dit hoofdstuk wordt hier nader op ingegaan. De invloed van de dosering van waterstofperoxyde en recirculatie van het percolatiewater wordt nader beschouwd evenals de meetmethode.

5.1 Bepaling begingehaltes

De begingehaltes zijn bepaald uit monsters die rondom de kolom genomen zijn. Hierbij bestaat de kans dat deze gehalten niet de situatie in de kolommen aangeven. De monsters zijn echter rondom de gehele kolom genomen. Zo is geprobeerd de fout te minimaliseren. Het is niet mogelijk een grootte van de fout aan te geven.

5.2 Onderlinge vergelijkbaarheid kolommen

Omdat geen duplometingen uitgevoerd zijn, is het voor de interpretatie van de resultaten zeer belangrijk dat de kolommen onderling vergelijkbaar zijn. Deze zijn goed vergelijkbaar (debiet, uitspoeling, porositeit, verhouding individuele componenten), behalve voor de begingehaltes. Hiertussen bestonden grote verschillen.

Dit heeft echter niet tot interpretatieproblemen geleid. Wel is hierdoor duidelijk geworden dat de verwijderingsprocessen bij lage gehalten langzamer verlopen dan bij hoge gehalten. In totaal is bij kolom 5 namelijk meer benzine verwijderd dan bij kolom 4, terwijl hier lagere gehalten gevonden worden (zie Paragraaf 4.1.2).

5.3 Microbiële afbraakproces

Zowel uit metingen als balansberekeningen voor benzine en de individuele componenten blijkt dat de micro-organismen omzettingsreacties uitvoeren waarbij benzine verdwijnt. Niet bij alle kolommen wordt de benzine volledig omgezet tot koolstofdioxyde, zoals in Paragraaf 3.3.7 besproken is. Dit blijkt vooral in die kolommen op te treden waar geen extra zuurstof wordt toegevoerd of waar slechts korte tijd geëxperimenteerd is.

5.3.1 Aerobe en anaerobe omzettingen

Tijdens de kolomexperimenten is duidelijk aangetoond dat zuurstof uit het percolatiewater verdwijnt, en voor de mineralisatie van benzinecomponenten gebruikt wordt. Of nitraat ook als elektronenacceptor gebruikt wordt, kan niet geconcludeerd worden, omdat niet gecontroleerd is of stikstofgas ontstaat. De stikstof die uit de kolommen verdwijnt wordt hoogst waarschijnlijk gebruikt voor opbouw van celmateriaal van de biomassa.

Toch is er een aantal aanwijzingen voor anaerobe omzettingen. Ten eerste is minder nitraat teruggevonden in de kolommen dan de hoeveelheid die gedoseerd wordt. De nitraatconcentratie zou zelfs hoger kunnen worden door oxydatie van ammonium onder aerobe

omstandigheden, maar is bij alle kolommen lager. Opname in de biomassa is mogelijk, hoewel uit literatuur (Schlegel, 1986) blijkt dat micro-organismen bij voorkeur ammonium gebruiken voor de opbouw van hun celmateriaal.

In kolom 5, waar extra nitraat toegevoerd wordt, is het aannemelijk dat anaerobe afbraak van benzinecomponenten plaatsgevonden heeft. Indien alle verdwenen stikstof in het celmateriaal geïncorporeerd is, zou hiervoor meer benzine nodig zijn dan de totale hoeveelheid die uit de kolom verdwenen is.

Ten tweede is de verdwenen hoeveelheid benzine in de kolommen hoger dan op basis van de zuurstofinput berekend wordt. Dit zou een aanwijzing kunnen zijn dat anaerobe omzettingen optreden. Het zou echter ook verklaard kunnen worden door het niet volledig verlopen van de omzettingsreacties. Indien de omzettingsprodukten bij de analysemethode niet onder benzine gerekend worden, lijkt het of de componenten volledig uit de kolom verdwenen zijn. Dit kon echter, als het gevolg van het ontbreken van voldoende DOC-metingen, niet bevestigd worden.

Aerobe en anaerobe omzettingen kunnen gelijktijdig, maar op verschillende plaatsen in de kolom optreden, afhankelijk van de omstandigheden die ter plekke heersen.

Aerobe omzettingen zijn sneller dan anaerobe. Dit wordt afgeleid uit de gehalten in de vaste fase die bij de ontmanteling na de eerste periode lager zijn onderin de kolom. Op deze plaats is tevens voldoende zuurstof beschikbaar geweest. Op hogere plaatsen in de kolom, waar eventueel anaerobe omzettingen opgetreden zijn, worden hogere benzinegehalten gevonden.

Het is dus zinvol vooral aerobe omzettingen te stimuleren. In Paragraaf 5.3.2 wordt hier op ingegaan.

5.3.2 Toevoer waterstofperoxyde

Ten aanzien van de zuurstofconcentratie doet zich een opmerkelijk feit voor in alle kolommen. Zuurstof beweegt zich als een front door de kolom. Wanneer extra zuurstof toegevoerd wordt in de vorm van waterstofperoxyde voltrekt dit proces zich sneller.

De toevoer van waterstofperoxyde heeft een positief effect op het verloop van de afbraak. Zoals blijkt uit de resultaten van kolom 3 wordt meer benzine door de micro-organismen omgezet. Geconcludeerd mag worden dat de zuurstof die door het peroxyde afgesplitst wordt, nuttig gebruikt wordt.

Tijdens het tweede deel van de experimenten is waterstofperoxyde gedoseerd in het influent van kolom 4. In deze kolom worden erg lage resterende benzinegehalten gevonden. Bovendien is hier meer koolstofdioxyde geproduceerd dan in kolom 5. Ook hieruit kan het gunstige effect dat waterstofperoxyde heeft op de reiniging, afgeleid worden.

Indien onvoldoende zuurstof aanwezig is, wordt het mineralisatieproces vertraagd; de beschikbare hoeveelheid zuurstof is dus de limiterende factor in dit proces. Op het moment dat lage gehalten aan benzine gevonden worden in de grond gaat dit echter niet meer op, zoals blijkt uit de resultaten van kolom 4.

Zuurstof kan in voldoende mate aan de kolommen toegevoerd worden door dosering van peroxyde. Omdat de peroxydeconcentratie in het infiltratiewater gelimiteerd is vanwege toxiciteit, kan de zuurstoftoevoer verhoogd worden door verhoging van het debiet.

5.3.3 Recirculatie

Bij kolom 6 in de eerste periode en de kolommen 4 en 5 in de tweede zijn experimenten uitgevoerd waarbij het percolatiewater gerecirculeerd is. Uit de resultaten van deze kolommen blijkt dat recirculatie een gunstig effect heeft op de reiniging. Bij al deze kolommen is meer benzine verdwenen dan op basis van de totale zuurstofinput (en stikstofinput bij kolom 5) verklaard kan worden. Het is niet duidelijk welk mechanisme verantwoordelijk is voor de lage restgehaltenes.

Een deel van de verdwenen benzine zou uit het buffervat verdampt kunnen zijn. Het buffervat wordt intensief belucht, hetgeen verdamping in de hand werkt. Op basis van het verschil in opgelost organisch koolstof tussen het effluent en influent is de hoeveelheid die verdampt is, bepaald. Toch blijft bij kolom 4 nog 8 g (11%) benzine over dat uit de kolom verwijderd is, maar dat niet verklaard kan worden, en bij kolom 5 is dit 28 g (29%).

Een mogelijke verklaring ligt in de verhoogde concentraties aan organische stoffen in het percolatiewater die bijvoorbeeld door ophoping van bio-emulsifiers veroorzaakt kan worden. Dit zal de groei van de micro-organismen bevorderen, en dus tevens hun activiteit. Deze verklaring wordt echter niet ondersteund door de metingen van het opgelost koolstof bij kolom 5: in de tweede periode werden bij deze kolom erg lage concentraties aan opgelost koolstof gevonden.

Na deze experimenten blijft dus onzekerheid bestaan over de manier waarop het recirculeren van percolatiewater een positieve invloed heeft op de reiniging.

5.4 Uitspoelingsproces

Het uitspoelingsproces speelt een belangrijke rol bij de verwijdering van benzinecomponenten uit de kolommen. Vooral vluchtige aromaten spoelen sterk uit, alifaten nauwelijks. De hoeveelheid die uitgespoeld is, bleek afhankelijk te zijn van het percolatiedebiet. Het gehalte van benzinecomponenten in de kolommen beïnvloedde de uitspoeling niet. Beïnvloeding van dit proces kan dus geschieden door het percolatiedebiet te verhogen.

Betwijfeld wordt echter of het uitspoelingsproces zo'n groot aandeel zou moeten hebben. Misschien zijn lagere eindgehaltenes te bereiken indien het percolatiewater gerecirculeerd wordt. Dit is een voorzichtige conclusie van de recirculatie-experimenten met kolom 6 in de eerste en de kolommen 4 en 5 in de tweede periode.

5.5 Resterende hoeveelheden

Hoewel de experimenten afgebroken zijn alvorens de grond geheel schoon was, zijn in enkele kolommen toch lage benzinegehaltenes gevonden op het moment dat de experimenten gestaakt zijn. Vooral onderin de kolom zijn lage gehaltenes gevonden. De grond wordt namelijk in de richting waarin het percolatiewater stroomt, gereinigd. Zowel mineralisatie als uitspoeling vinden het eerst plaats waar het percolatiewater de kolom binnentreedt. Hoewel onderin de kolom lage gehaltenes gevonden zijn, worden de streefwaarden over het algemeen nog niet gehaald.

Toch heeft het zuurstoffront zich bij deze kolommen al naar boven verplaatst. Dit betekent dat de biologische activiteit onderin de kolom afgenomen is. Waarschijnlijk wordt dit

veroorzaakt door lage benzineconcentraties in de waterfase, en dus een lage biologische beschikbaarheid.

Zowel bij kolom 4 als bij kolom 5 wordt onderin de kolom niet veel zuurstof meer opgenomen, zodat betwijfeld wordt of de streefwaarden gehaald zouden zijn als langere tijd geëxperimenteerd zou zijn.

Sanering tot de gehalten die behaald zijn onderin de kolom is mogelijk. De hogere gehalten hoger in de kolom zouden verlaagd kunnen worden tot de gehalten in de onderste laag van de kolom indien de kolommen langer in bedrijf zouden zijn gehouden.

Saneringsduur

Direct na de ontmanteling van de kolommen werd op basis van een snelle evaluatie van de resultaten de volgende conclusie getrokken:

"Sanering tot de A-waarde (nu: streefwaarde) moet op grond van dit onderzoek haalbaar worden geacht binnen een tijdsbestek van circa één jaar."

Deze conclusie heeft tot de verwachting geleid dat de praktijksanering na een jaar afgerond zou kunnen worden. Dit is echter niet bewaarheid geworden (Wever et al., 1993; Scheuter et al., 1995).

Op basis van de in dit rapport beschreven interpretatie van de resultaten, kan deze conclusie niet getrokken worden. De streefwaarden zijn ook bij de kolommen 4 en 5, die na 454 dagen gestopt zijn, niet allemaal gehaald. Duidelijk is dat het verwijderingsproces langzamer verloopt bij lage gehalten. De benodigde saneringstijd kan dus niet bepaald worden door een lineaire extrapolatie toe te passen op de analyseresultaten van de grondmonsters.

Getracht is met behulp van een opgesteld model de tijd te berekenen die nodig is om de streefwaarden in de kolommen te bereiken. Het model gaat uit van frontsgewijze reiniging. Het maakt gebruik van metingen van de benzine- en zuurstofconcentratie in het percolatiewater om de uitgespoelde en omgezette hoeveelheden te berekenen. Met deze hoeveelheden wordt het gehalteverloop in vier verschillende lagen in de kolom bepaald.

Het model kan het gehalteverloop in de kolommen 1 tot en met 4 goed simuleren, maar het verloop in de kolommen 5 en 6 niet. Het is namelijk niet bekend welk mechanisme bij recirculatie van het percolatiewater de lage restgehalten tot gevolg heeft.

In de periode nadat de kolommen gestopt zijn, is het verloop van de benzine- en zuurstofconcentratie in het effluentwater niet bekend. Deze moet afgeschat worden om de saneringsduur te bepalen. Dit is echter moeilijk en grote spreidingen in de duur ontstaan bij een verschillend verloop in deze concentraties: voor kolom 1 wordt een saneringsduur berekend tussen 470 en 1400 dagen, voor kolom 2 tussen 450 en 1400 dagen, voor kolom 3 tussen 260 en 800 dagen en voor kolom 4 tussen 400 en 700 dagen. Aangezien bij de kolommen 5 en 6 onbekende factoren bij de benzineverwijdering een rol spelen is voor deze kolommen geen saneringsduur bepaald.

De bepaling van de saneringsduur met behulp van het model is afhankelijk van de begingehalten. Hierdoor worden voor de verschillende kolommen verschillende tijden berekend. De saneringsduur voor de praktijksanering kan op basis van deze resultaten niet goed voorspeld worden. Dit wordt niet alleen veroorzaakt door de grote spreiding, maar ook door opschalingsproblemen die de saneringsduur in de praktijk zeker zullen verlengen. Wel kan hieruit geconcludeerd worden dat de conclusie die direct na de experimenten getrokken is, niet gefundeerd is op de meetresultaten van de kolomexperimenten.

5.6 Massabalans

Tabel 23 is een samenvattende massabalans. Hierin zijn voor alle kolommen naast de hoeveelheden, bepaald in de vaste fase aan het begin en eind, en de totale hoeveelheden die uitgespoeld en gemineraliseerd zijn, weergegeven. Bovendien staat weergegeven hoeveel benzine gemineraliseerd is op basis van de zuurstof- en stikstofopname. De kolommen 4 en 5 zijn uitgesplitst naar eerste en tweede periode, respectievelijk a en b. Aangenomen wordt dat bij kolom 5 in de eerste periode denitrificatie is opgetreden.

Uit Tabel 23 blijkt dat de verschillen tussen de gemineraliseerde hoeveelheden en deze hoeveelheden op basis van de opgenomen zuurstof en stikstof groot zijn. Bij de kolommen 1 en 2 en in mindere mate kolom 3 is op basis van de zuurstof- en stikstofopname meer benzine gemineraliseerd, terwijl dit bij de kolommen 4, 5 en 6 juist andersom is. Bij deze kolommen is het effluentwater gerecirculeerd. In de paragrafen 3.3.6, 3.3.7 en 4.1.5 zijn verklaringen gegeven voor de grote verschillen. Geconcludeerd kan worden dat de gemineraliseerde hoeveelheid benzine niet eenvoudig bepaald kan worden uit de zuurstof- en stikstofopname.

De hoeveelheid benzine die omgezet is in koolstofdioxyde (DIC) bij de kolommen 4 en 5 is niet gelijk aan de uit de zuurstofopname berekende hoeveelheid. De mineralisatiereacties zijn dus nog niet volledig verlopen, zoals ook al geconcludeerd is in Paragraaf 4.2.

Toch wordt in Paragraaf 5.7 onderbouwd dat bepaling van de zuurstof- en stikstofopname een goede indicatie geeft van de hoeveelheid benzine die respectievelijk omgezet en in het celmateriaal geïncorporeerd is. Ook is DIC-meting nuttig ten behoeve van de balansstudie.

Tabel 23. Hoeveelheden benzine [g] aan het begin en eind, hoeveelheden benzine die uitgespoeld en gemineraliseerd zijn en de gemineraliseerde hoeveelheden berekend op basis van de zuurstof- en stikstofopname.

Hoeveelheden [g]	kolom 1	kolom 2	kolom 3	kolom 6	kolom 4a	kolom 4b	kolom 5a	kolom 5b
Begin	101	109	133	175	142		176	
Eind	30	48	12	27		4		17
Uitgespoeld Verdampt	66	61	63	50	63	13	63	12
"Verdwenen"	5	0.5	58	98		75		96
Zuurstof → benzine	34 10	28 8	186 55	28 8	15 4	130 38	26 8	31 9
Stikstof (inbouw) → benzine	1.7 7	3.0 13	5.5 23	3.3 14	4.7 20	-1.8 -8	4.7 20	-1.8 -8
Stikstof (denitr.) → benzine	----	----	----	----	----	----	12.6 13	14.5 14
Totaal	17	21	78	22	24	30	41	15
DIC-uit → benzine						19 22		5 6

5.7 Uitvoer van de experimenten

Tijdens de experimenten en na de uitwerking van de resultaten bleken op een aantal punten onzekerheden te bestaan over het reinigingsproces. Indien de experimenten anders uitgevoerd zouden zijn, zou hier meer duidelijkheid over zijn verkregen. In onderstaande paragrafen wordt nader ingegaan op de punten waarin de experimenten tekort geschoten zijn.

5.7.1 Proefopstelling

Er is gewerkt met zes kolommen. Eén kolom heeft als blanco gediend, aan vier andere kolommen zijn verschillende nutriënten toegevoerd en bij de laatste is het percolatiewater gerecirculeerd.

In de eerste periode zijn geen duplo-experimenten uitgevoerd. Hierdoor kon niet met zekerheid gezegd worden of de goede resultaten, die verkregen zijn in de kolommen waar waterstofperoxyde is toegevoerd en waar het percolatiewater gerecirculeerd is, te danken zijn aan de manier van uitvoering of aan toeval. Daartoe zijn in de tweede periode de recirculatieproeven voortgezet met twee kolommen waarvan verwacht werd dat de toevoer van nutriënt gedurende de eerste periode geen invloed op de reiniging heeft gehad. Bovendien is in deze periode aan één kolom waterstofperoxyde gedoseerd. Omdat geen grondmonsters genomen konden worden in verband met de vereiste dat de grond ongestoord moest zijn, is niet gecontroleerd of deze nutriënten werkelijk geen invloed op de reiniging hebben gehad. Vooral in het geval van kolom 5, waaraan nitraat als nutriënt is toegevoerd, heeft dit tot onzekerheden in de interpretatie van de resultaten geleid. Er kan niet met zekerheid gezegd worden of door anaerobe omzettingen gedurende de eerste periode of door recirculatie gedurende de tweede periode de grootste hoeveelheid benzine is omgezet.

Aanbevolen wordt om geen verdere experimenten onder andere omstandigheden met de kolommen uit te voeren zonder bepaling van de gehalten in de vaste fase. Hierdoor ontstaan te veel onzekerheden in de interpretatie van de resultaten. Het is nuttig de experimenten in duplo uit te voeren.

5.7.2 Meetmethode

Bij deze kolomexperimenten zijn veel metingen verricht. De meeste zijn gedaan aan het percolatiewater omdat metingen in de grond tot gevolg zou hebben gehad dat deze niet meer ongestoord is in de resterende periode. Dit laatste is een vereiste bij deze proeven. Toch zijn ook een aantal metingen niet uitgevoerd, waarvan de resultaten het inzicht in de verschillende processen sterk zou hebben vergroot. In het percolatiewater zijn de zuurstofconcentratie, concentratie van de verschillende nutriënten, zuurgraad (pH), benzineconcentratie en het opgeloste koolstof (DC, DIC en DOC) gemeten.

Zuurstofconcentratie

Ten bate van de balansstudie is het zeer nuttig de zuurstofconcentratie in het influent en effluent te meten. De zuurstofopname die hieruit berekend kan worden, voldoet goed als

indicatie van de hoeveelheid gemineraliseerde benzine. De gemeten zuurstofconcentratie op de tappunten geeft inzicht in de plaats in de kolom waar de zuurstof opgenomen wordt en dus waar de mineralisatiereacties zich afspelen.

Nutriëntconcentratie

Omdat voor de mineralisatiereacties nutriënten, met name stikstof, onontbeerlijk zijn, kan ook op basis van de gemeten concentraties het verloop van deze omzettingen gevolgd worden. Aan de hand van de hoeveelheid vastgelegd stikstof kunnen uitspraken gedaan worden over de activiteit van de biomassa en kan afgeschat worden hoeveel benzine omgezet is. Bepalingen van het koloniegetal kan dit bevestigen.

Indien nitraat als elektronenacceptor gebruikt wordt, kan, afhankelijk van de redoxpotentiaal, stikstofgas of ammonium ontstaan. Dat de eerste ontstaat, is het meest waarschijnlijk. Er is echter niet gecontroleerd of en in welke hoeveelheden stikstofgas ontstaat. Hierdoor blijft onzeker of anaerobe afbraak opgetreden is bij deze experimenten.

Aanbevolen wordt meer aandacht te besteden aan de bepaling van de koloniegetallen. Bovendien zou door meting van de stikstofgasproductie het gebruik van stikstof voor de inbouw in de biomassa of als elektronenacceptor onderscheiden kunnen worden.

Opgelost koolstof (DC, DIC en DOC)

In de eerste periode zijn het opgelost organisch en anorganisch koolstof (DOC en DIC) niet bepaald. Hierdoor kan niet gecontroleerd worden of de verschillen die ontstaan tussen de hoeveelheid gemineraliseerde benzine die berekend is op basis van de zuurstofopname en de berekende hoeveelheid uit de massabalans, veroorzaakt worden door het niet volledig verlopen van de mineralisatiereacties. Indien de productie aan koolstofdioxide berekend zou kunnen worden met behulp van de DIC-metingen, zou hier uitsluitsel over gegeven kunnen worden. Uit de tweede periode, waarin dit wel gemeten is, blijkt dat hierdoor een betere balansstudie mogelijk is. Er bestaan echter ook nog onzekerheden of de meting goed verlopen is.

Het is aan te bevelen zowel het opgelost organisch koolstof als het anorganisch koolstof regelmatig te meten.

Overig

De debieten zijn niet gemeten in de kolommen waar het percolatiewater gerecirculeerd is. Hier kunnen alleen schattingen voor gegeven worden. Hierdoor ontstaan onzekerheden in de berekeningen van de zuurstof- en nutriëntopname door de micro-organismen.

Bovendien is niet zeker dat alle uitgespoelde benzine ook weer teruggevoerd wordt in de kolom. Het buffervat tussen de effluent- en influentleiding, is open zodat verdamping van de benzinecomponenten mogelijk is. Bovendien is dit vat doorborreld met lucht dat de verdamping vergroot. De hoeveelheid benzine die verdampt is is niet bekend.

Aanbevolen wordt met behulp van een andere methode het debiet te meten in de kolommen waarbij het percolatiewater gerecirculeerd wordt. Bovendien wordt aanbevolen verdamping tegen te gaan bij de recirculatieproeven door het systeem gesloten te houden. Indien hierdoor problemen optreden bij de beluchting van het percolatiewater wordt aanbevolen het afgas te controleren op benzinecomponenten, zodat de verdampte hoeveelheid bepaald kan worden.

6 CONCLUSIES

Ten aanzien van de experimenten wordt geconcludeerd:

- de conclusies zijn geldig voor zandige bodems;
- experimenten met behulp van ongestoorde kolommen blijken een goede methode voor het op semi-technische schaal onderzoeken van verwijdering van (organische) verontreinigingen uit de bodem;
- de kolommenstudie heeft bijgedragen aan het verkrijgen van veel proceskundige informatie over in situ biorestauratie;
- doordat de kolommen 4 en 5 na de eerste periode niet ontmanteld zijn, is niet bekend geworden welke invloed de acetaat- en nitraatdosering op de reiniging gehad hebben.

Ten aanzien van de reiniging wordt geconcludeerd:

- de reiniging vindt plaats in de percolatierichting; onderin de kolom, waar het percolatiewater de kolom in komt, worden lagere gehalten gevonden dan bovenin;
- zuurstof beweegt zich door de kolom als een front; het wordt direct door de micro-organismen opgenomen op de plaats waar het de kolom binnentreedt en wordt pas naar een hogere laag getransporteerd wanneer de activiteit van de micro-organismen in de laag eronder afneemt;
- uit metingen van het opgeloste anorganische koolstof in de tweede periode wordt geconcludeerd dat koolstofdioxide zich ook als een front door de kolom beweegt; dit bevestigt bovenstaande conclusies;
- zowel uitspoeling als omzetting door de micro-organismen dragen bij aan de verwijdering van benzine uit de kolommen; uitspoeling is afhankelijk van het percolatiedebiet en omzetting van de toegevoegde stoffen;
- op basis van de zuurstof- en stikstofopname bij kolom 4 in de tweede periode wordt geconcludeerd dat de verwijderingsprocessen bij lagere gehalten trager verlopen; de biobeschikbaarheid is bij deze kolom limiterend geworden;
- het wordt betwijfeld of de streefwaarden voor alle componenten bereikt kunnen worden; onderin kolom 4 worden nog gehalten gevonden boven de streefwaarden, terwijl uit de verplaatsing van het zuurstoffront geconcludeerd wordt dat hier niet veel zuurstof meer opgenomen wordt en uit de stikstofopname dat de biomassa afneemt;
- de aanname dat in de kolommen 4 en 5 in de eerste periode relatief evenveel benzine is omgezet als in kolom 2 is waarschijnlijk niet juist geweest; dit heeft tot problemen geleid bij de interpretatie van de resultaten na de tweede periode.

Ten aanzien van uitspoeling wordt geconcludeerd:

- de grootste hoeveelheid benzine spoelde in de eerste tien dagen uit, waarna de concentratie vrijwel constant bleef;
- hoewel bij de kolommen verschillende beginhoeveelheden benzine aanwezig waren, zijn ongeveer gelijke hoeveelheden uitgespoeld bij de kolommen 1 tot en met 5; gemiddeld 63 gram; bij kolom 6 is 50 gram uitgespoeld vanwege de recirculatie;
- uitspoeling van benzine is niet afhankelijk van de aanwezige hoeveelheid benzine, maar van het percolatiedebiet; niet bekend is of dit ook opgaat bij lage gehalten in de grond;
- aromatische componenten spoelen sterk uit; alifaten spoelen vrijwel niet uit, evenals componenten als cyclohexaan;
- door uitspoeling alleen kunnen de streefwaarden waarschijnlijk niet gehaald worden of zal hier een zeer lange tijd voor nodig zijn.

Ten aanzien van microbiële omzettingen wordt geconcludeerd:

- grote verschillen bestaan in de hoeveelheden die omgezet zijn: bij de kolommen 1 en 2 is slechts weinig benzine omgezet, terwijl meer dan 50% van de aanwezige benzine is afgebroken bij de kolommen 3, 4, 5 en 6, waaraan peroxyde gedoseerd en/of waarbij het percolatiewater gerecirculeerd is;
- aromaten zijn goed biologisch afbreekbaar maar spoelen voor het grootste deel uit; indien extra zuurstof wordt toegevoegd wordt een grotere hoeveelheid van deze componenten omgezet ten opzichte van de hoeveelheid uitgespoeld;
- alifaten worden nauwelijks afgebroken in de kolommen waaraan geen peroxyde gedoseerd is of gerecirculeerd is; indien extra zuurstof wordt toegevoerd aan de kolommen, wordt ongeveer 85% van de alifaten microbiologisch afgebroken en bij recirculatie ongeveer 75%;
- vrijwel alle aan de kolom toegevoerde zuurstof wordt in de kolom door de micro-organismen gebruikt voor de omzetting van benzinecomponenten;
- de in kolom 5 achtergebleven nitraat is waarschijnlijk niet alleen gebruikt voor de inbouw in het celmateriaal van de biomassa, maar ook voor de anaerobe omzetting van benzinecomponenten; niet bekend is of dit ook in de andere kolommen optreedt;
- de benodigde hoeveelheid zuurstof is hoger dan de hoeveelheid die toegevoerd kan worden indien in het percolatiewater alleen zuurstof uit de lucht is opgelost; het is noodzakelijk een additionele zuurstofbron in het water te doseren om voldoende bodemlucht aanwezig te laten zijn.

- waterstofperoxyde is als zuurstofbron zeer geschikt voor toepassing bij biologische in situ reiniging; toevoeging hiervan versnelt het mineralisatieproces;
- uit metingen van het opgelost anorganisch koolstof in de tweede periode wordt geconcludeerd dat zuurstoftoevoer in de vorm van waterstofperoxyde het volledig verlopen van de mineralisatiereacties bevordert;
- opgelost koolstofdioxyde is een geschikte parameter om de afbraakprocessen in de bodem te volgen.

Ten aanzien van vervollexperimenten in de kolommen wordt geconcludeerd:

- de wijze van steken zoals hier uitgevoerd is zeer geschikt;
- het uitvoeren van duplo-experimenten is aan te bevelen;
- door het meten van vrijkomend stikstofgas kan de rol van nitraat bij de microbiologische afbraak onderzocht worden;
- de mechanismen die aan de verwijdering van benzine bij de recirculatieproeven ten grondslag liggen, verdienen nader onderzoek;
- door middel van meting van de concentratie aan zuurstof, opgelost organisch en anorganisch koolstof wordt balansstudie verbeterd;
- de activiteit van de micro-organismen kan afgeschat worden op basis van het koloniegetal en bepaling van de stikstofopname; aanvullende metingen zonder monsternamen zouden overwogen moeten worden, bijv. met indicatororganismen.

Ten aanzien van de opzet van de praktijksanering wordt geconcludeerd:

- op basis van de verkregen resultaten wordt vastgesteld dat het zinvol is de techniek van in situ biore restauratie verder te ontwikkelen door onderzoek aan een op te starten praktijksanering;
- op de lokatie zijn over kleine afstanden al erg grote verschillen in porositeit en verontreinigingsgraad aanwezig;
- het is noodzakelijk extra zuurstof aan de bodem toe te voeren ten bate van de omzettingen uitgevoerd door de micro-organismen; dosering van waterstofperoxyde in het infiltratiewater kan toegepast worden voor de toevoer van extra zuurstof; enige dosering van stikstof en fosfor zal in de praktijk ook nodig zijn;
- recirculatie van het effluentwater heeft een positief effect op het verloop van de reiniging; het verwijderingsmechanisme is echter niet bekend;
- de saneringsduur is op basis van deze experimenten moeilijk af te schatten;

LITERATUUR

G. Batterman und P. Werner, 1984. Beseitigung einer Untergrund kontamination mit Kohlen Wasserstoffen durch mikrobiellen Abbau. *gwf-Wasser/Abwasser* 125.H8, 366-373

R. van den Berg, D.H. Eikelboom en J.H.A.M Verheul, 1987. In situ biorestauratie van een met olie verontreinigde bodem. Resultaten van het laboratoriumonderzoek. RIVM-rapport 728518002 (RIVM, Bilthoven).

D.C. Downey, R.E. Hinchee and M.S. Westray, 1988. Enhanced biodegradation of jet fuels, Eglin AFB, USA. A case study for the NATO/CCMS pilot study on remedial action technologies for contaminated land and groundwater. Bilthoven, Nederland.

D.H. Eikelboom, 1985. In situ biorestauratie van een met olieproducten verontreinigde ondergrond. Een literatuurstudie. TNO-rapport R 85/320 (TNO, Delft).

D.H. Eikelboom en J.H.A.M Verheul, 1986. In situ biological treatment of a contaminated subsoil. Pp 686-692. In: contaminated soil [J.W.Assink and W.J. van den Brink, Eds.] Martinus Nijhoff, Dordrecht.

P. Lagas, R. van den Berg, P. van Dordrecht en H. Mesters-Bakhuys, 1986. Voorschriften bodemanalyse. RIVM-rapport 847221001 (RIVM, Bilthoven).

G.A. Lugg, 1968. Diffusion Coefficients of Some Organic and Other Vapors in Air. *Analytical Chemistry*, Vol. 40, No. 7.

D. Mackay and W.Y. Shiu, 1981. A Critical Review of Henry's Law Constants for Chemicals of Environmental Interest. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 10, No. 4.

H.G. Schlegel, 1986. *General Microbiology*. Seventh Edition. University Press, Cambridge.

J.H.A.M. Verheul, R. van den Berg en D.H. Eikelboom, 1988. In situ biorestauratie van een met olie verontreinigde bodem. Selectie, beschrijving en nader onderzoek van de proeflokatie. RIVM-rapport 728518001 (RIVM, Bilthoven).

J.H.A.M Verheul, R. van den Berg en D.H. Eikelboom, 1988. In situ biorestitution of a subsoil, contaminated with gasoline Pp. 705-715. In: contaminated soil '88 [K.Wolf, W.J. van den Brink and F.J.Colon, Eds.]. Kluwer Academic Publishers.

K. Verschuieren, 1983. *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*. Second Edition Van Nostrand Reinhold Company Inc. New York.

BIJLAGE 1 Bedrijfsvoering kolommen

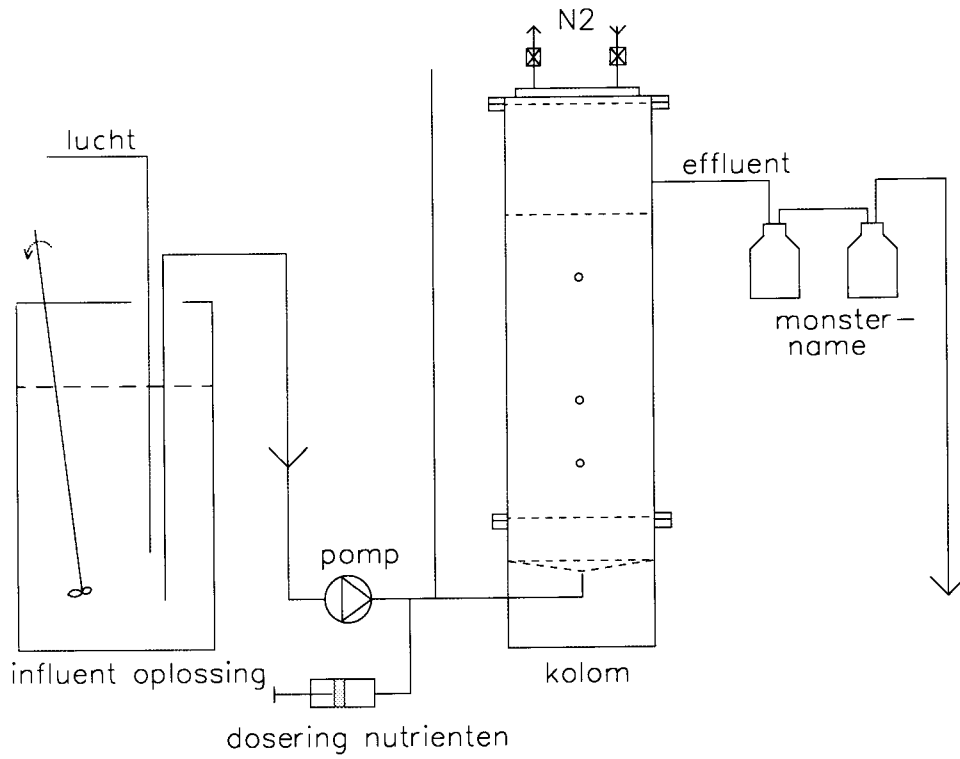


Fig. b1 Schematische voorstelling bedrijfsvoering kolommen 1 tot en met 5.

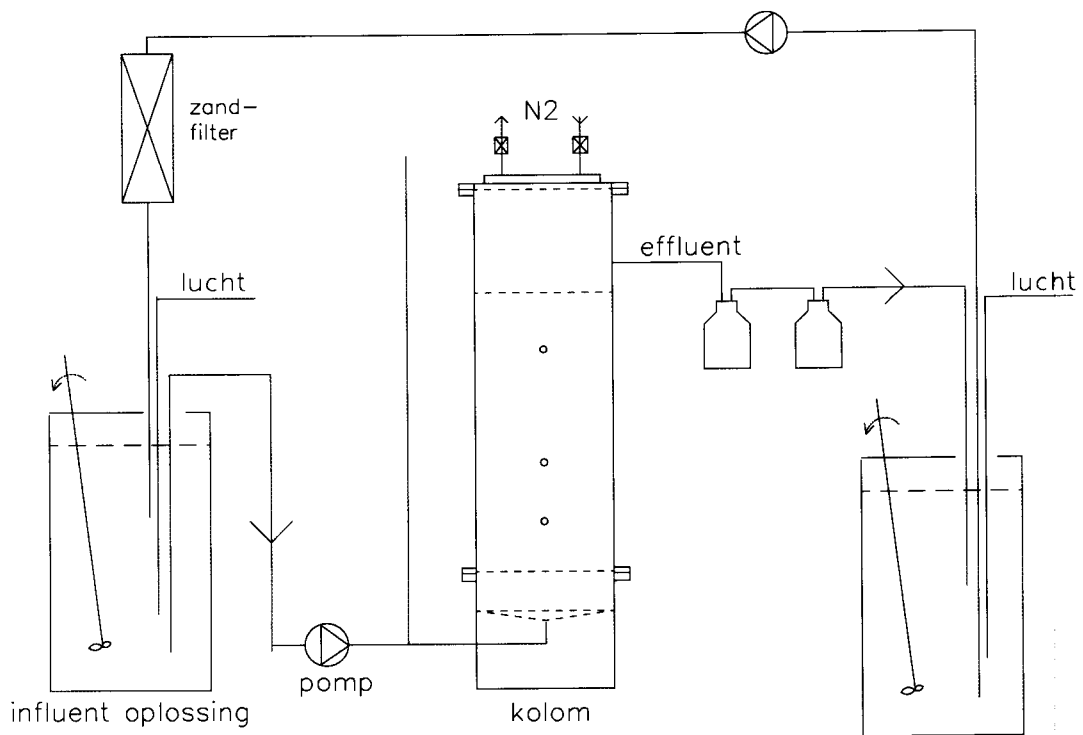


Fig. b2 Schematische voorstelling bedrijfsvoering kolom 6.

BIJLAGE 2 Overzicht van de individuele componenten

Benzine bestaat uit een scala van organische stoffen die in verschillende hoeveelheden hierin voorkomen. Bij de analyse van de bodem- en watermonsters wordt een aantal van deze componenten apart geanalyseerd. Niet alle stoffen zullen op dezelfde manier uit het grondpakket verdwijnen; door verschillen in fysische en microbiologische eigenschappen zullen sommige uitspoelen, terwijl andere gemineraliseerd worden of in de grond achterblijven. Het verloop van de concentraties en gehalten van de individuele componenten geeft inzicht hierin en tevens in de verschillende processen die een rol spelen bij de verwijdering van benzine uit grond.

De volgende componenten worden geanalyseerd in de monsters van het effluentwater:

- aromaten :
 - tolueen
 - ethylbenzeen
 - p+m xyleen
 - 1,3,5-trimethylbenzeen
 - propylbenzeen
 - naftaleen
- alifaten :
 - octaan
 - decaan
 - dodecaan

In de grondmonsters worden naast bovenstaande de volgende componenten geanalyseerd:

- benzeen
- cyclohexaan
- 2-methylhexaan
- 3-methylhexaan
- heptaan
- methylcyclohexaan
- 2-methylpentaan
- 3-methylpentaan
- n-nonaan

Bij de componenten die geanalyseerd worden in het effluentwater ontbreekt het voor bodemverontreinigingen belangrijke benzeen. Hoewel getracht werd benzeen te analyseren kon het in de waterfase met de in dit onderzoek gebruikte gaschromatografische methode niet eenduidig worden geïdentificeerd. Opgemerkt moet worden dat in de loop van de proefperiode steeds meer individuele componenten konden worden bepaald, waaronder ook benzeen. De componenten die hier vermeld staan, zijn vanaf het begin gevolgd.

BIJLAGE 3 Redoxpotentialen

Onderstaande geeft een indicatie van het potentieel van een microbiële populatie zich aan wisselende milieumomstandigheden aan te passen; dat wil zeggen afhankelijk van de elektronenacceptor zullen specifieke delen van een populatie actief worden en als gevolg daarvan ook groeien.

Als elektronenacceptor kunnen dienen:

	Redoxpotentiaal [mV]
$\frac{1}{4} O_2 + H^+ + e = \frac{1}{2} H_2O$	810
$\frac{1}{5} NO_3^- + \frac{6}{5} H^+ + e = \frac{1}{10} N_2 + \frac{3}{5} H_2O$	750
$\frac{1}{2} MnO_2 + \frac{1}{2} HCO_3^- + \frac{3}{2} H^+ + e = \frac{1}{2} MnCO_3 + H_2O$	550
$\frac{1}{8} NO_3^- + \frac{5}{4} H^+ + e = \frac{1}{8} NH_4^+ + \frac{3}{8} H_2O$	360
$FeOOH + HCO_3^- + 2 H^+ + e = FeCO_3 + 2 H_2O$	100

BIJLAGE 4 Percolatiedebiet in de kolommen 1 tot en met 5 in de eerste periode

In onderstaande figuren staat het percolatiedebiet in de kolommen 1 tot en met 5 uitgezet als functie van de tijd. Het percolatiedebiet in kolom 6 is niet gemeten vanwege de recirculatie.

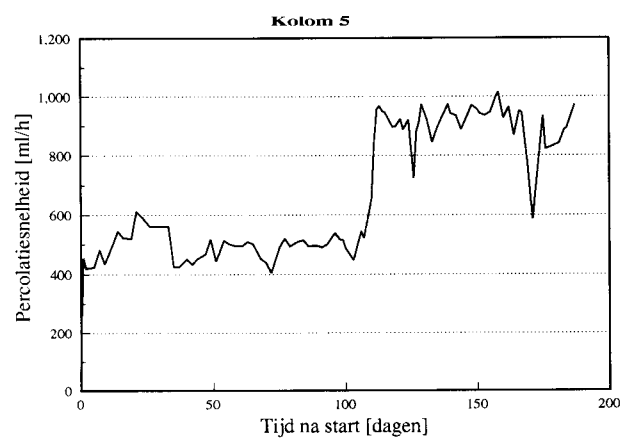
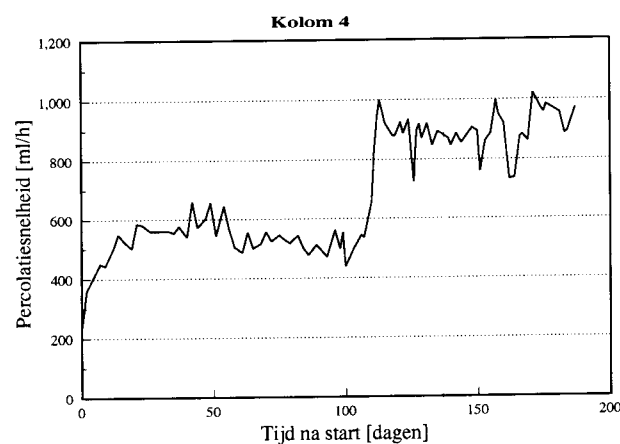
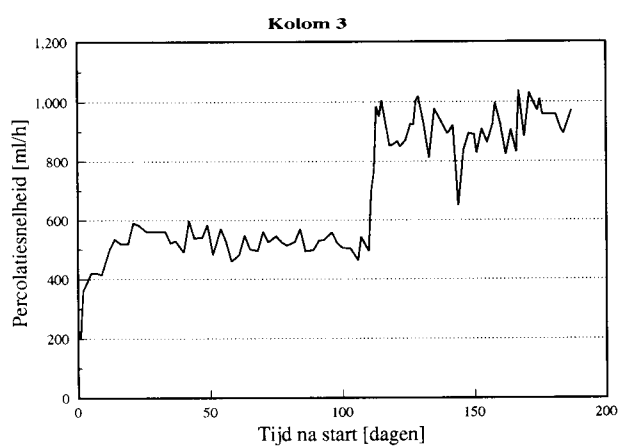
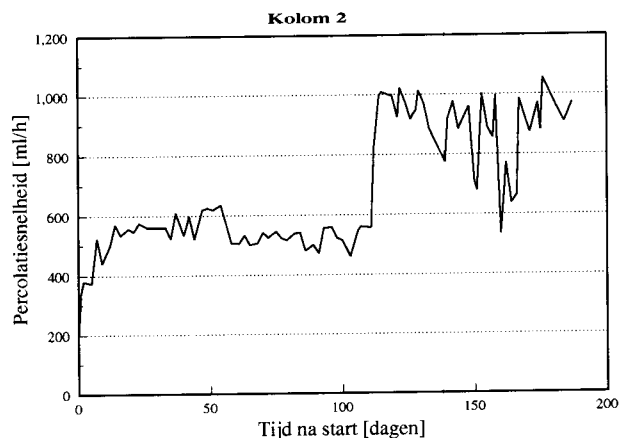
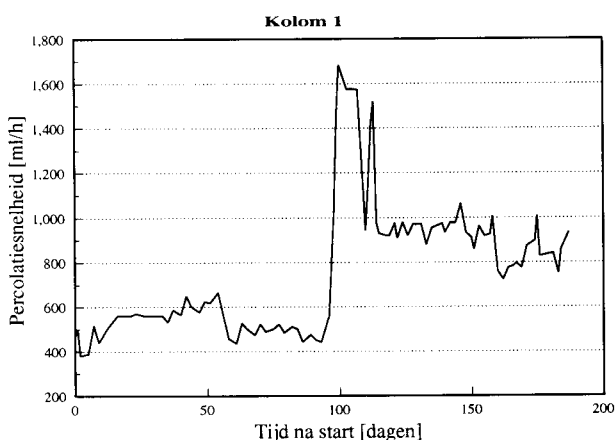


Fig. b3a,b,c,d,e Percolatiedebiet in de kolommen 1 tot en met 5 gedurende 187 dagen.

BIJLAGE 5 Tracerexperiment

In de kolommen is een tracerexperiment uitgevoerd om de porositeit van de grond in de kolommen te bepalen. Het experiment is uitgevoerd met behulp van chloride. Door chloride in een bepaalde concentratie op het influentwater te doseren en gedurende enige tijd de concentratie in het effluentwater te meten, kunnen doorbraakcurves bepaald worden. In onderstaande figuren is het verloop van de genormaliseerde chlorideconcentratie in het effluent uitgezet als functie van de tijd. Met behulp van de tijd waarin de helft van de chloride is doorgebroken kan de porositeit bepaald worden. Deze tijd wordt weergegeven in de figuur.

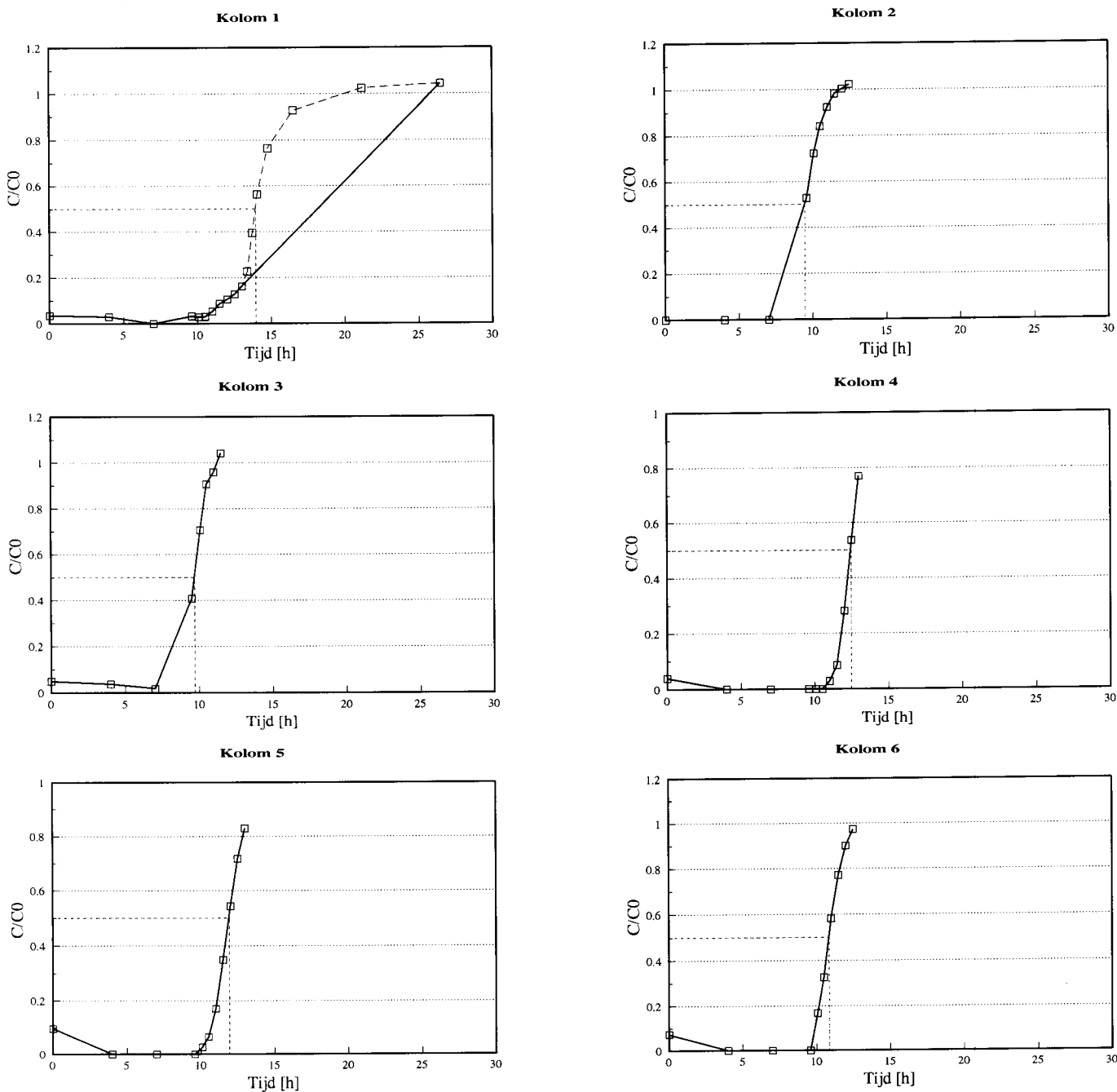


Fig. b4a,b,c,d,e,f Doorbraakcurves van chloride in de kolommen 1 tot en met 6.

BIJLAGE 6 Het verloop van de ammonium-, nitraat-, nitriet- en fosfaatconcentratie in het influent en effluent

In deze bijlage worden de figuren gegeven van zowel de ammonium, nitraat-, nitriet- en fosfaatconcentraties als de totaal-stikstofconcentratie van de kolommen 1 tot en met 6 gedurende de eerste periode en de kolommen 4 en 5 gedurende de tweede periode. Tevens worden voor deze stoffen de tabellen gegeven met de gemiddelde, maximale en minimale concentraties.

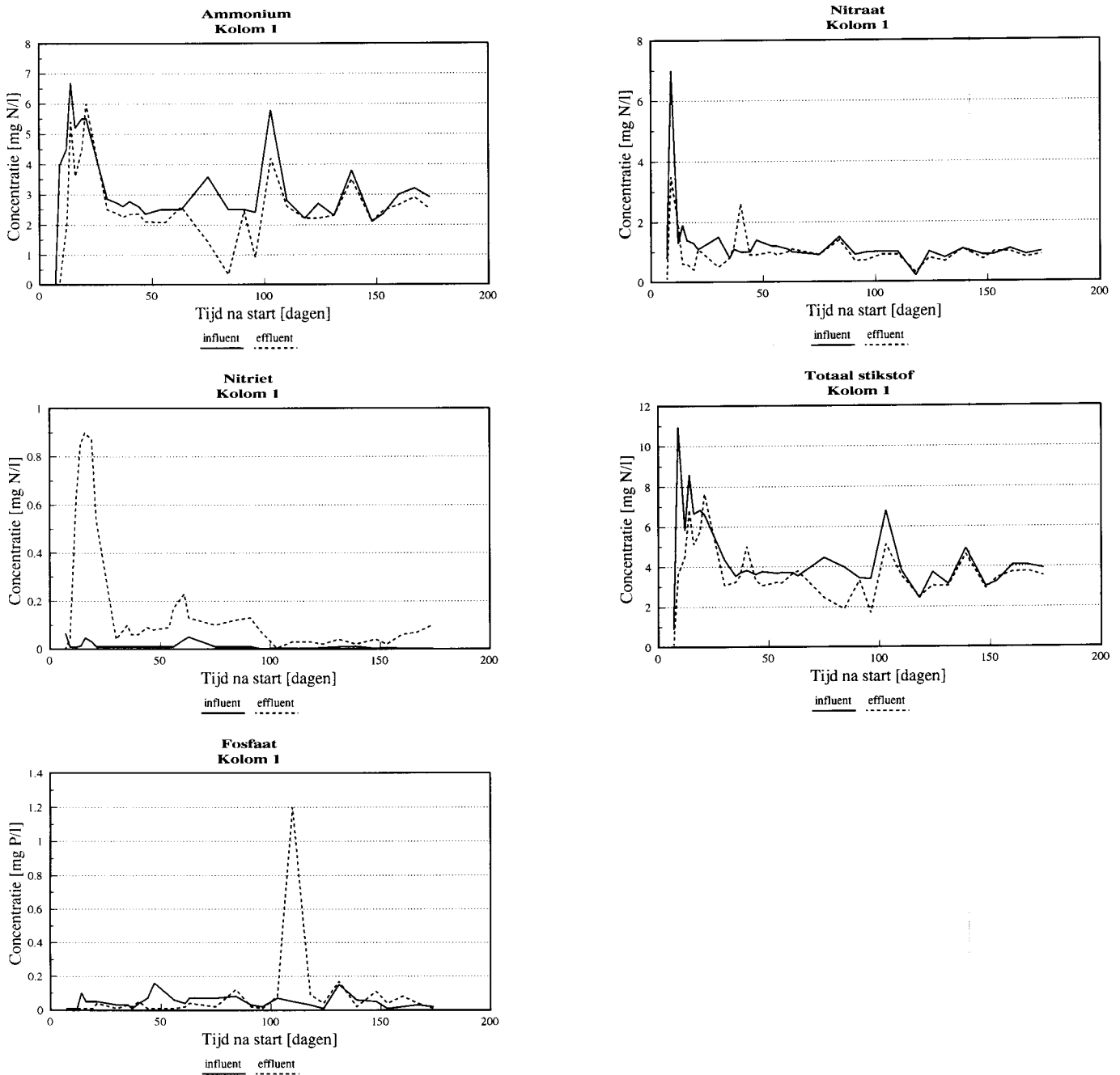


Fig. b5a,b,c,d,e Ammonium-, nitraat-, nitriet-, totaal-stikstof- en fosfaatconcentratie in influent en effluent van kolom 1.

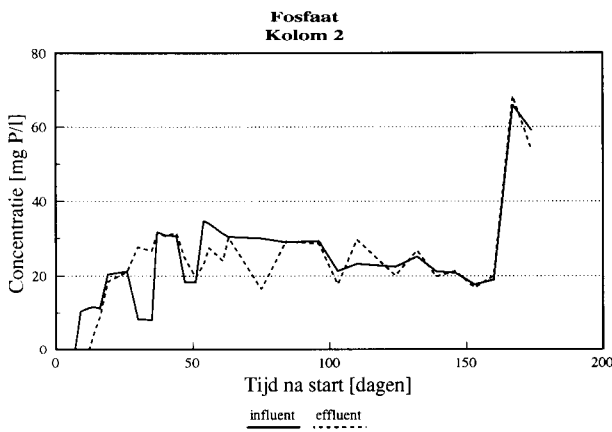
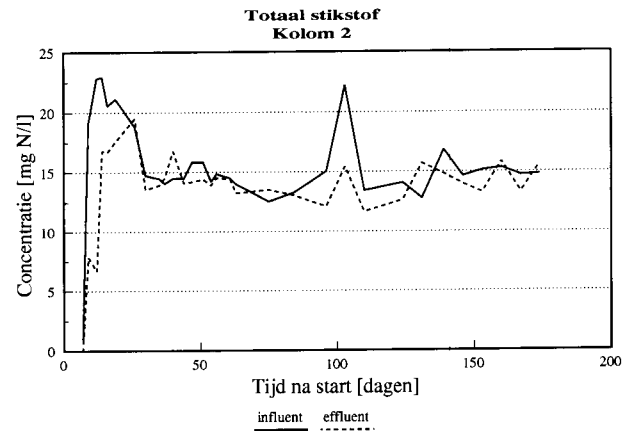
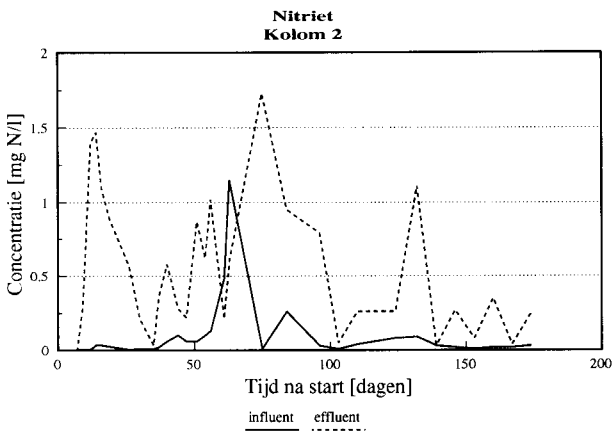
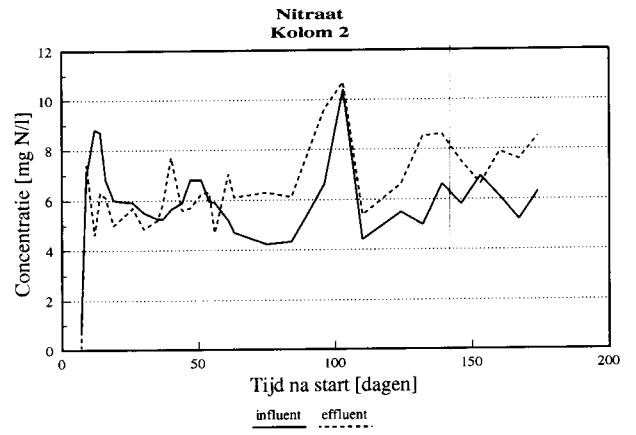
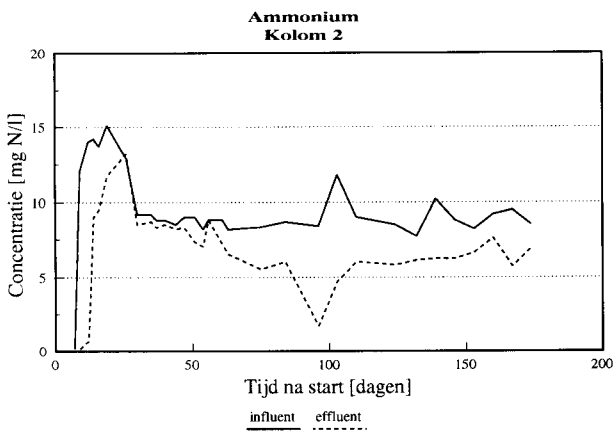


Fig b6a,b,c,d,e Ammonium-, nitraat-, nitriet-, totaal-stikstof- en fosfaatconcentratie in influent en effluent van kolom 2.

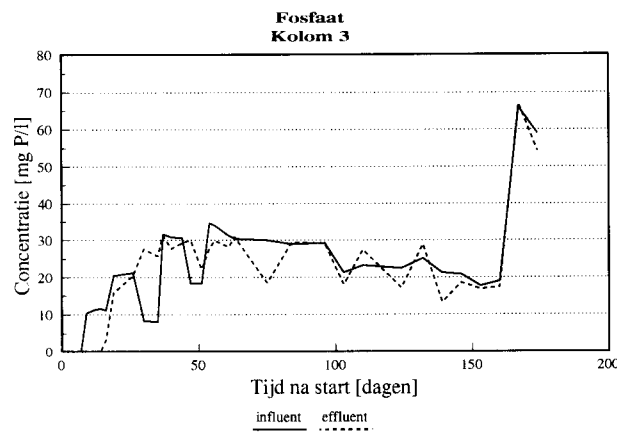
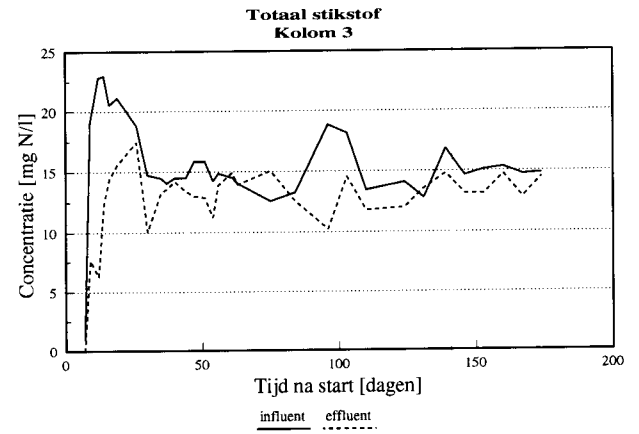
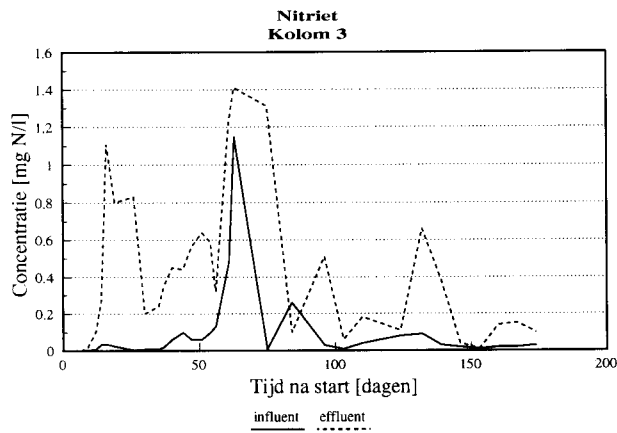
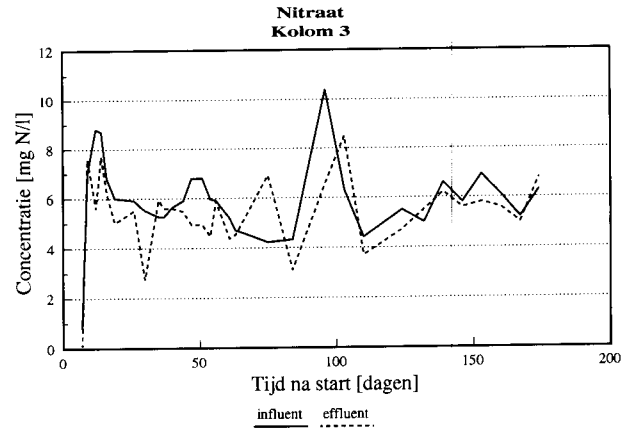
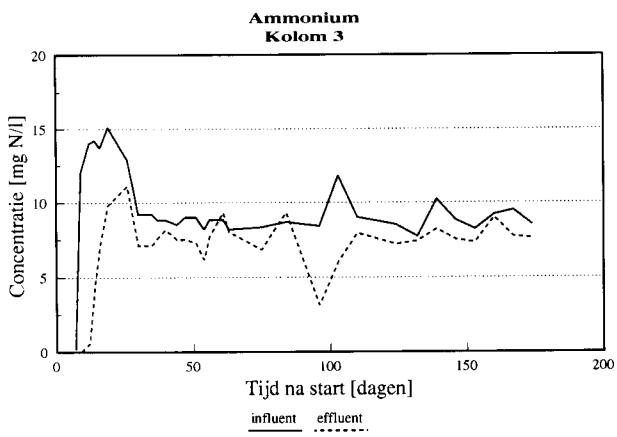


Fig. b7a,b,c,d,e Ammonium-, nitraat-, nitriet-, totaal-stikstof- en fosfaatconcentratie in influent en effluent van kolom 3.

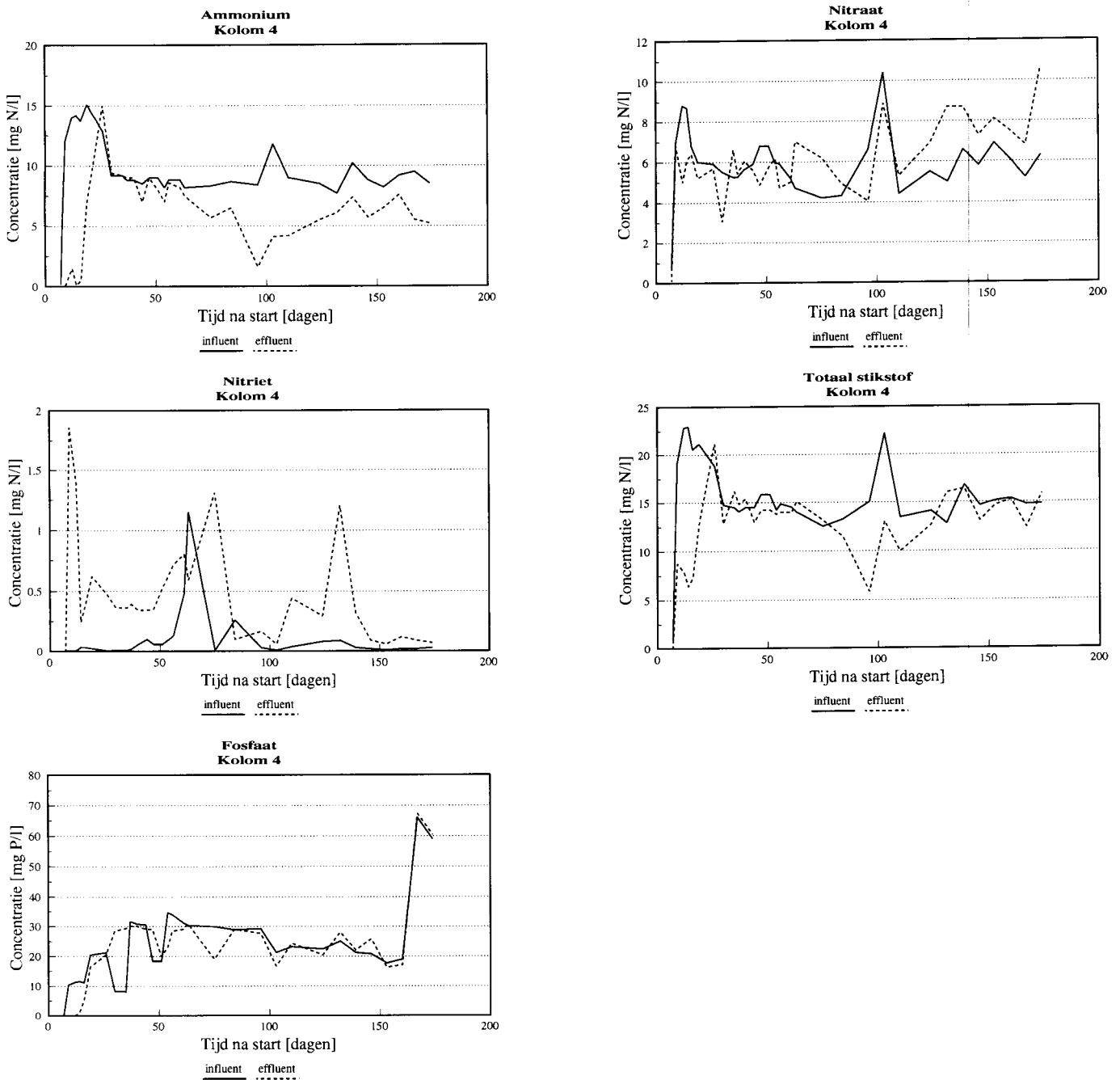


Fig. b8a,b,c,d,e Ammonium-, nitraat-, nitriet-, totaal-stikstof- en fosfaatconcentratie in influent en effluent van kolom 4.

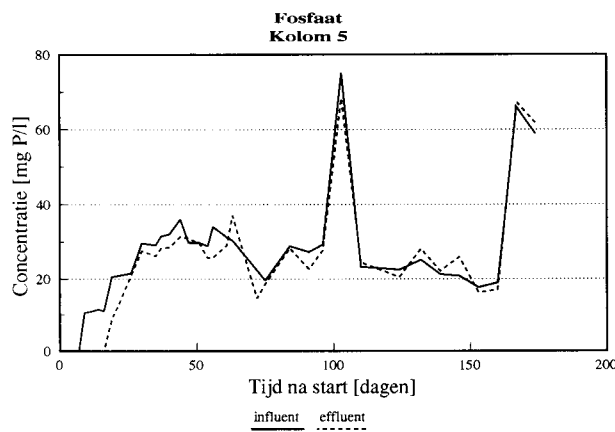
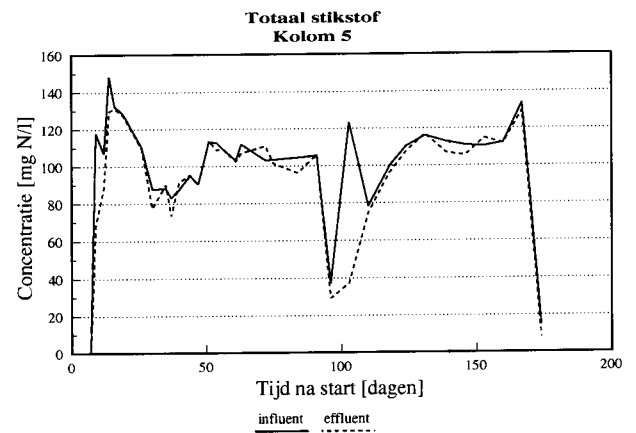
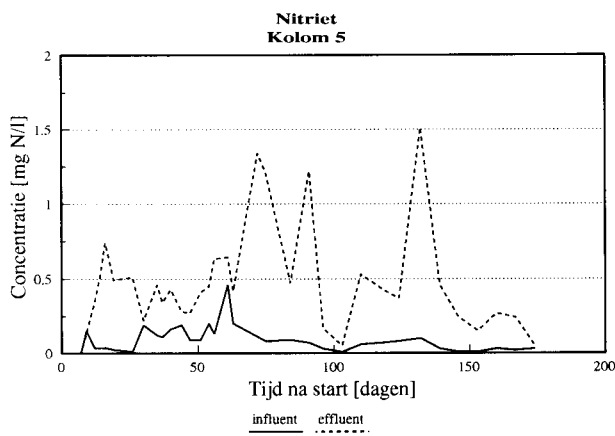
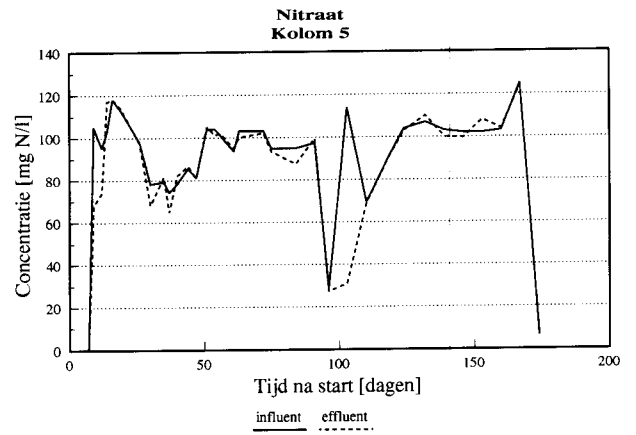
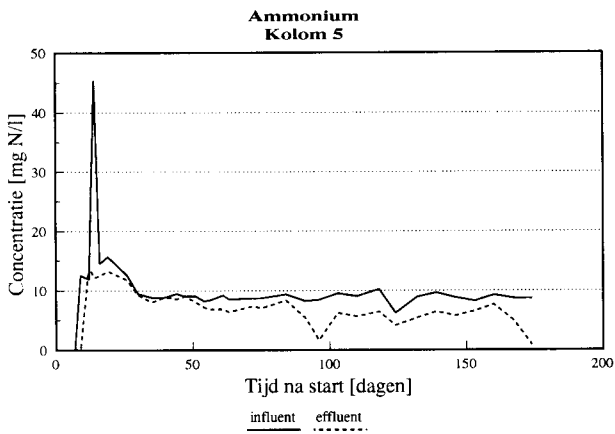


Fig. b9a,b,c,d,e Ammonium-, nitraat-, nitriet-, totaal-stikstof- en fosfaatconcentratie in influent en effluent van kolom 5.

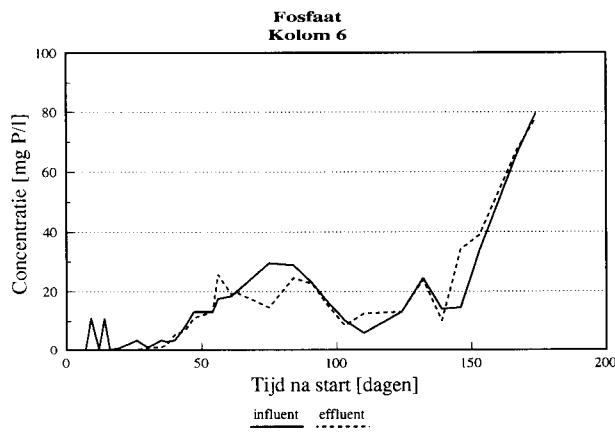
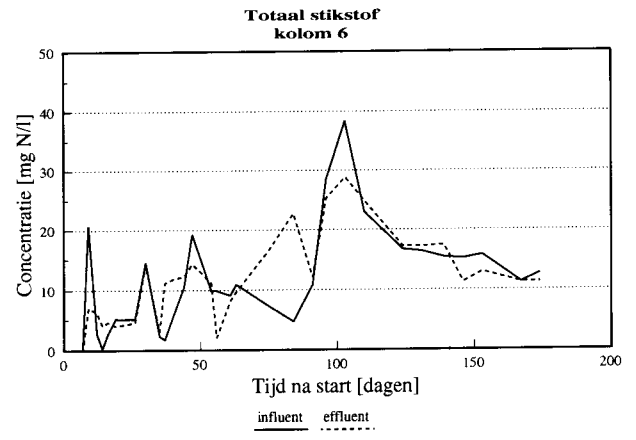
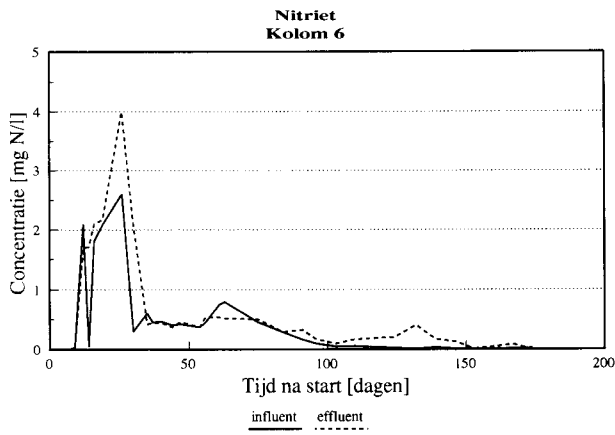
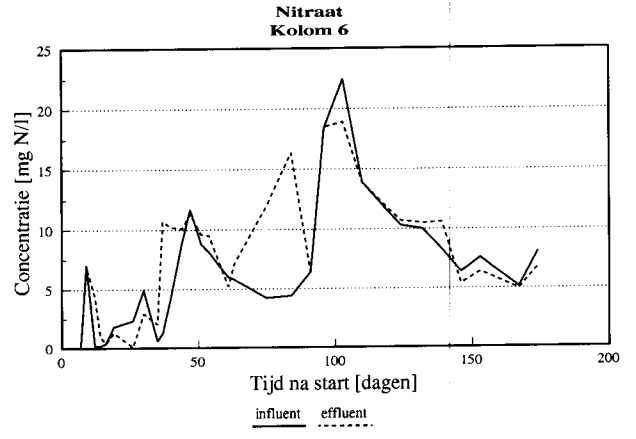
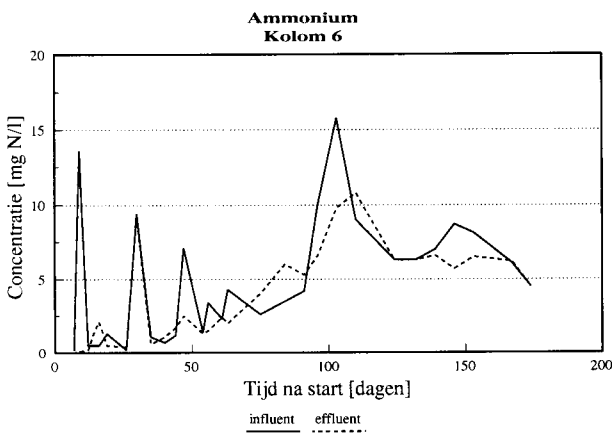


Fig. b10a,b,c,d,e Ammonium-, nitraat-, nitriet-, totaal-stikstof- en fosfaatconcentratie in influent en effluent van kolom 6.

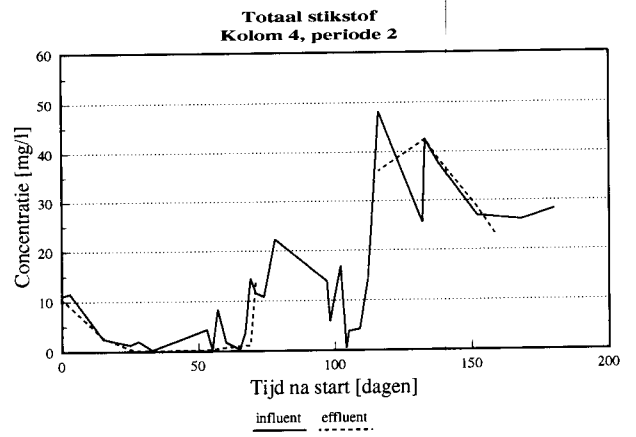
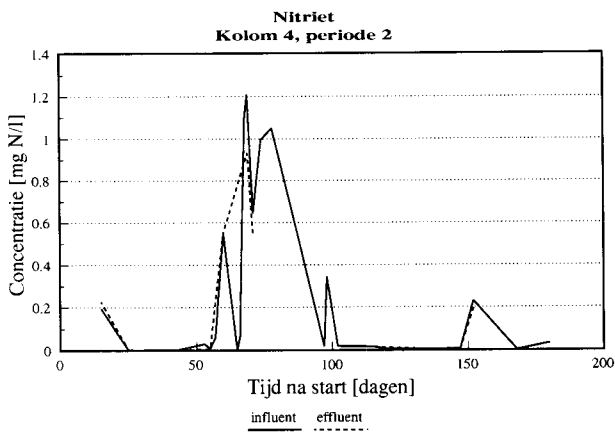
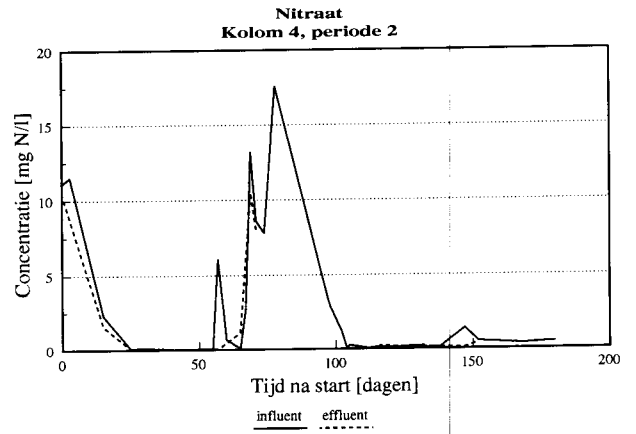
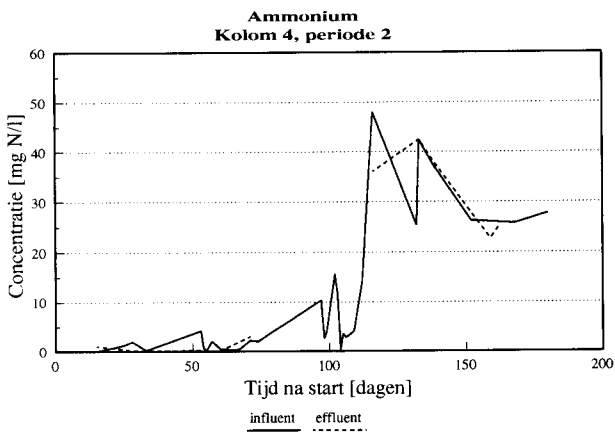


Fig. b11a,b,c,d Ammonium-, nitraat-, nitriet- en totaal-stikstofconcentratie in influent en effluent van kolom 4 gedurende de tweede periode.

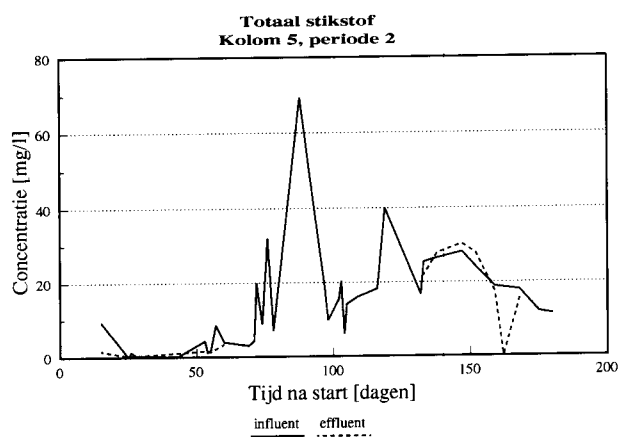
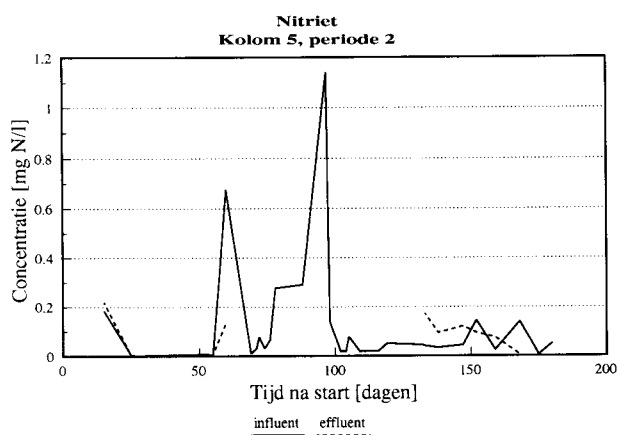
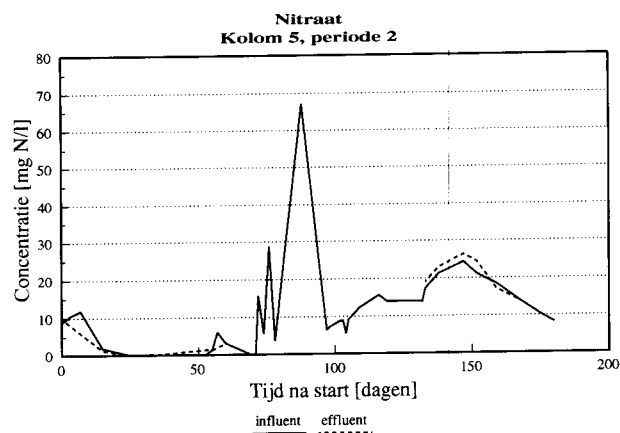
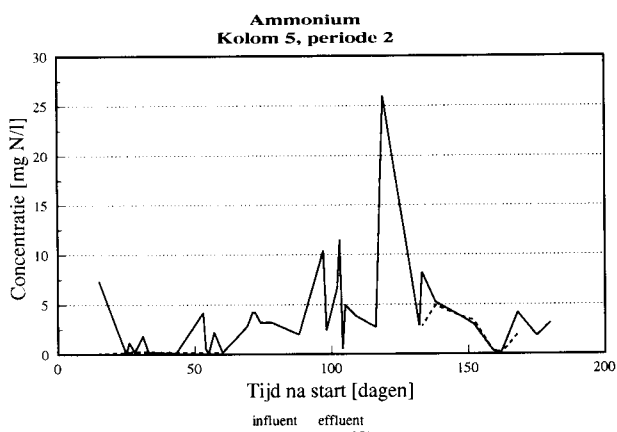


Fig. b12a,b,c,d Ammonium-, nitraat-, nitriet- en totaal-stikstofconcentratie in influent en effluent van kolom 5 gedurende de tweede periode.

Tabellen van de verschillende nutriënten waarin de gemiddelde, maximale en minimale concentraties die in het influent- en effluentwater gemeten zijn, gegeven worden.

Tabel b1. Gemiddelde, maximale en minimale gemeten nitraatconcentratie in influent en effluent.

Kolom	Influent [mg N.l ⁻¹]			Effluent [mg N.l ⁻¹]		
	gem.	max.	min.	gem.	max.	min.
1	1.3	7.0	0.2	1.0	3.5	0.1
2	5.9	10.4	0.8	6.5	10.7	0.1
3	5.9	10.4	0.8	5.4	8.5	0.1
4	5.9	10.4	0.8	6.1	10.6	0.1
5	89.9	125	0.8	85.6	124	0.1
6	6.6	22.5	0.2	7.8	18.9	0.1

Tabel b2. Gemiddelde, maximale en minimale gemeten nitrietconcentratie in influent en effluent.

Kolom	Influent [mg N.l ⁻¹]			Effluent [mg N.l ⁻¹]		
	gem.	max.	min.	gem.	max.	min.
1	0.01	0.06	0.001	0.2	0.9	0.003
2	0.1	1.2	0.004	0.5	1.7	0.004
3	0.1	1.2	0.004	0.4	1.4	0.005
4	0.1	1.2	0.004	0.5	1.9	0.004
5	0.09	0.5	0.005	0.5	1.5	0.003
6	0.5	2.6	0	0.7	4.0	0

Tabel b3. Gemiddelde, maximale en minimale gemeten ammoniumconcentratie in influent en effluent.

Kolom	Influent [mg N.l ⁻¹]			Effluent [mg N.l ⁻¹]		
	gem.	max.	min.	gem.	max.	min.
1	3.2	6.7	0.01	2.5	6.0	0.01
2	9.5	15.1	0.2	6.7	13.2	0.01
3	9.5	15.1	0.2	6.8	11.1	0.01
4	9.5	15.1	0.2	6.1	15.0	0.01
5	10.4	45.4	0.2	7.1	14.0	0.01
6	5.0	15.8	0.2	3.9	10.8	0.01

Tabel b4. Gemiddelde, maximale en minimale gemeten fosfaatconcentratie in influent en effluent.

Kolom	Influent [mg P.l ⁻¹]			Effluent [mg P.l ⁻¹]		
	gem.	max.	min.	gem.	max.	min.
1	0.05	1.1	0.02	0.07	0.2	0.01
2	24.0	66.0	0.01	23.1	68.3	0.01
3	24.0	66.0	0.01	22.8	67.0	0.01
4	24.0	66.0	0.01	23.4	67.3	0.01
5	27.6	75.2	0.01	24.6	68.3	0.01
6	16.3	79.5	0.01	15.6	77.9	0.01

Tabel b5. Gemiddelde, maximale en minimale concentratie aan totaal stikstof in influent en effluent.

Kolom	Influent			Effluent		
	gem.	max.	min.	gem.	max.	min.
1	4.4	24.0	0.06	3.7	11.0	0.9
2	15.6	22.9	1.0	13.7	19.5	0.1
3	15.6	22.9	1.0	12.6	17.4	0.1
4	15.6	22.9	1.0	12.6	21.2	0.1
5	100.1	148.4	1.0	93.1	131.1	0.1
6	11.5	38.4	0.2	11.9	28.8	0.1

BIJLAGE 7 Verloop van de pH in de kolommen 1 tot en met 6

In onderstaande figuren staat het verloop van de pH in de kolommen 1 tot en met 6 weergegeven.

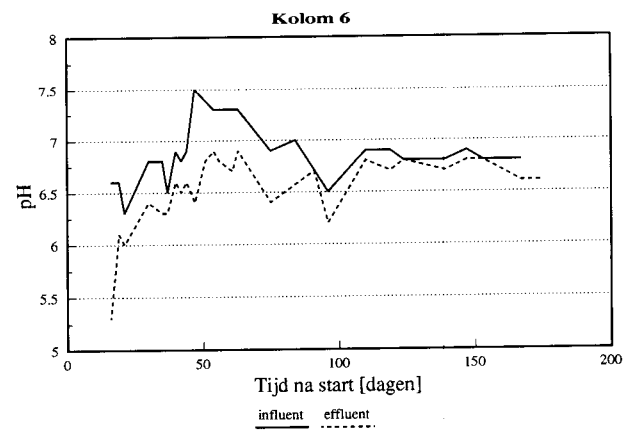
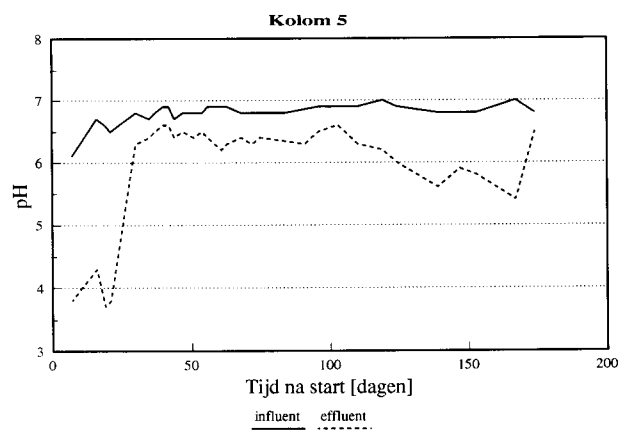
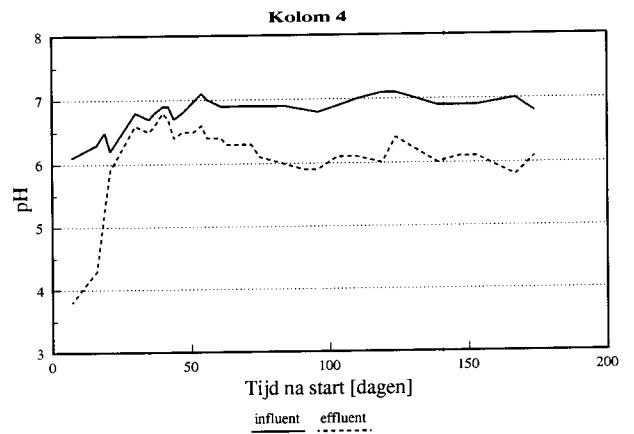
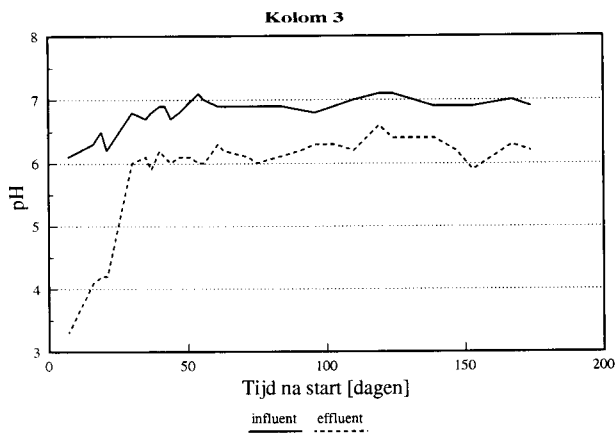
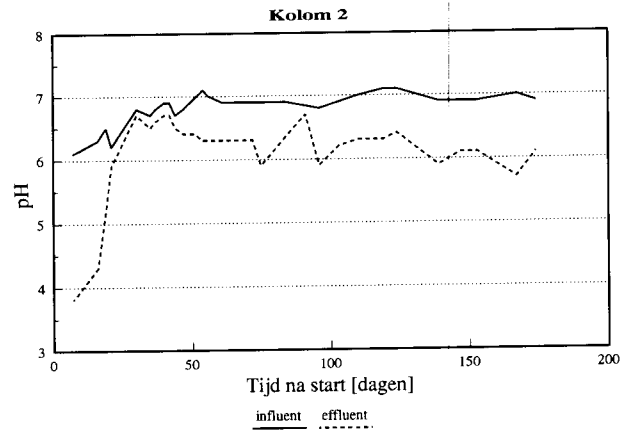
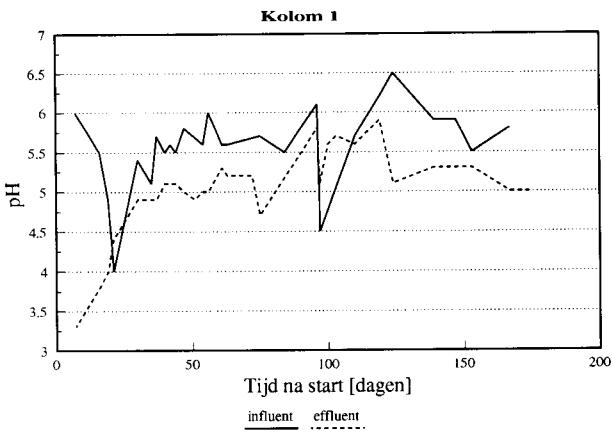


Fig. b13,b,c,d,e,f pH in influent en effluent van de kolommen 1 tot en met 6.

BIJLAGE 8 Verloop zuurstofconcentratie

In onderstaande figuren staat het verloop van de zuurstofconcentratie in zowel het effluentwater als op de tappunten in de kolommen 1 tot en met 6 uitgezet tegen de tijd in de eerste periode.

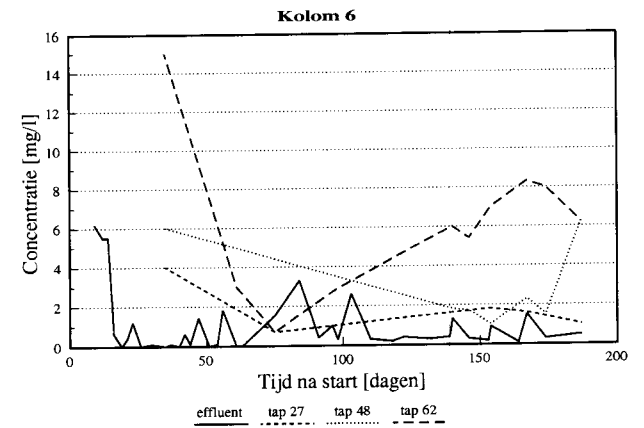
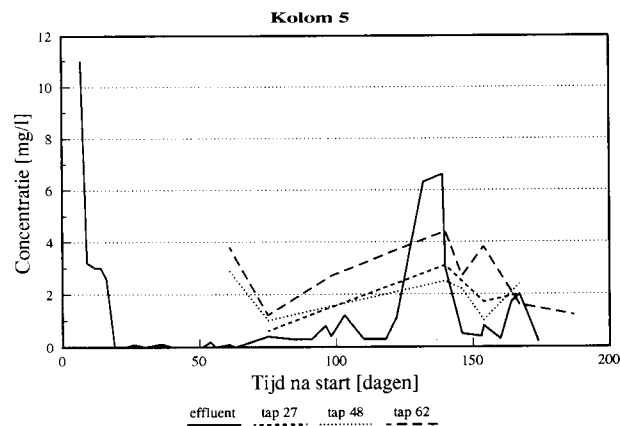
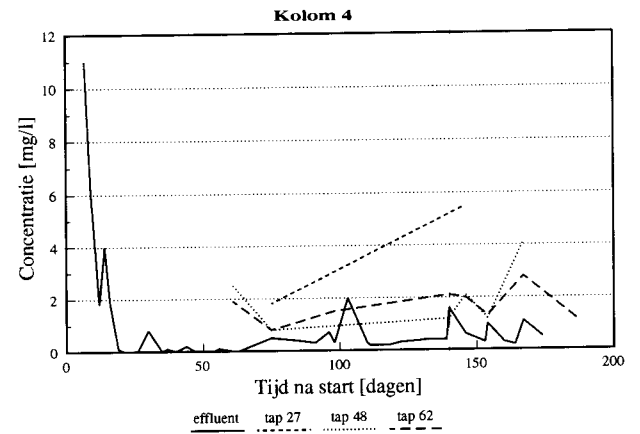
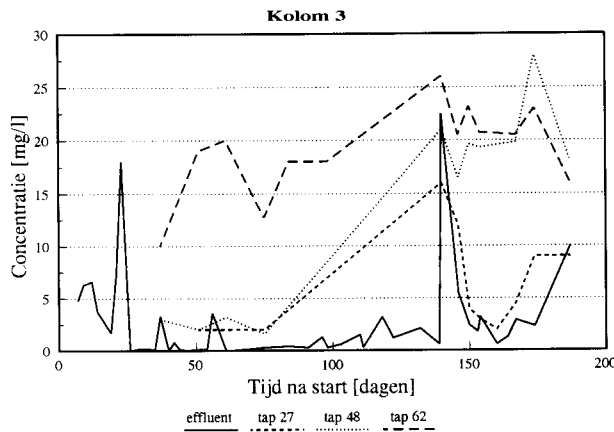
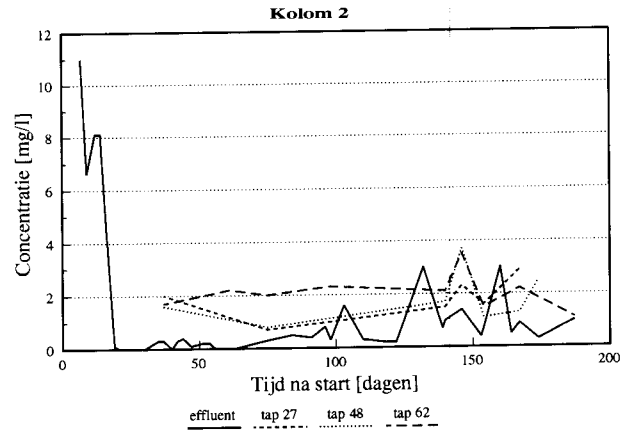
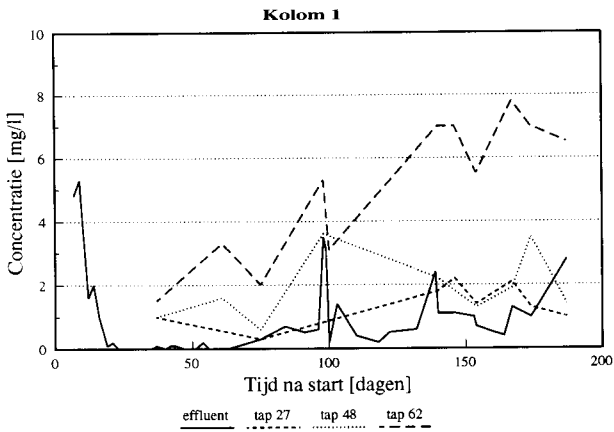


Fig. b14a,b,c,d,e,f Zuurstofconcentratie in effluent en op de tappunten in de kolommen 1 tot en met 6 gedurende de eerste periode.

In onderstaande figuren staat het verloop van de zuurstofconcentratie in zowel het effluentwater als op de tappunten in de kolommen 4 en 5 uitgezet tegen de tijd in de tweede periode.

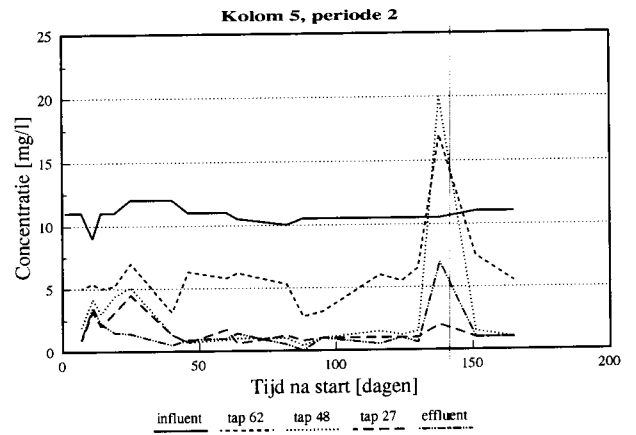
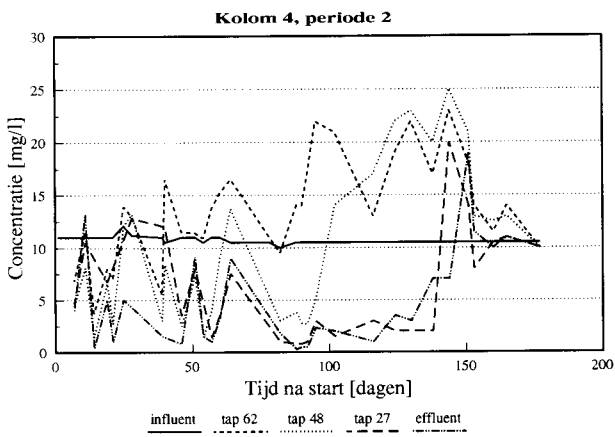


Fig. b15a,b Zuurstofconcentratie in influent, effluent en op de tappunten in de kolommen 4 en 5 gedurende de tweede periode.

BIJLAGE 9 Eindgehalten individuele componenten in de kolommen

In deze bijlage worden tabellen gegeven met de gehalten van de benzinecomponenten die aanwezig zijn in verschillende lagen in de kolommen na beëindiging van het experiment. De kolommen 1, 2, 3 en 6 zijn 187 dagen in bedrijf geweest en de kolommen 4 en 5 in totaal 354 dagen.

De aanduiding van de diepte is tegen de percolatierichting in; de laag op 0 tot 20 cm ligt dus bovenin de kolom, de laag op 40 tot 60 cm onderin.

Tabel b6. Restgehalten [mg.kg^{-1} droge stof] van individuele benzinecomponenten per kolom in de laag op 0 tot 20 cm gerelateerd aan de streefwaarden.

	Kol 1	Kol 2	Kol 3	Kol 4	Kol 5	Kol 6	Streefw
Benzeen	1.4	4.8	1.2	< 0.2	< 0.2	0.9	0.05
Tolueen	5.7	17	2.1	1.5	7.9	0.8	0.05
Ethylbenzeen	3.4	7	1.5	< 2	4.5	2.8	0.05
p+m-Xyleen	4.7	13	1.9	< 2	5.3	2.4	0.05
1,3,5-TMB	< 5	< 10	< 5	< 2	< 5	< 5	
Propylbenzeen	1.6	5	1	< 2	< 10	0.9	
Naftaleen	5.1	14	2	< 2	16	2.6	0.002
Octaan	18	53	3.6	5.7	21	9	0.2
Decaan	9.2	37	4	< 2	11	6.4	
Dodecaan	8	26	3	< 2	10	3.4	
Benzine	1400	4400	540	200	1200	720	20

Tabel b7. Restgehalten [mg.kg^{-1} droge stof] van individuele benzinecomponenten per kolom in de laag op 20 tot 40 cm gerelateerd aan de streefwaarden.

	Kol 1	Kol 2	Kol 3	Kol 4	Kol 5	Kol 6	Streefw
Benzeen	0.5	< 0.8	< 0.5	< 0.2	< 0.2	0.9	0.05
Tolueen	12	6	3.1	1.1	7.8	7.5	0.05
Ethylbenzeen	5	4	2.7	< 2	6.2	4.8	0.05
p+m-Xyleen	9	5	3.4	< 2	6.6	6	0.05
1,3,5-TMB	< 10	< 5	< 5	< 2	< 5	< 5	
Propylbenzeen	3	2	1	< 2	8.4	2	
Naftaleen	9	6	3.5	< 2	7.4	6.4	0.002
Octaan	38	19	9	1.7	19	26	0.2
Decaan	16	14	3	< 2	12	13	
Dodecaan	14	10	5	< 2	20	10	
Benzine	1050	1400	700	200	1120	1660	20

Tabel b8. Restgehalten [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ droge stof] van individuele benzinecomponenten per kolom in de laag 40 tot 60 cm gerelateerd aan de streefwaarden.

	Kol 1	Kol 2	Kol 3	Kol 4	Kol 5	Kol 6	Streefw
Benzeen	< 0.2	< 0.8	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	0.05
Tolueen	< 0.2	5.7	0.6	< 0.2	< 0.2	< 0.2	0.05
Ethylbenzeen	< 0.2	4	< 1	< 1	< 0.2	< 2	0.05
p+m-Xyleen	< 0.2	6.5	< 0.5	< 1	< 0.2	< 1.6	0.05
1,3,5-TMB	< 1	< 10	< 5	< 1	< 0.2	< 2.5	
Propylbenzeen	< 1	2.5	< 0.6	< 1	< 0.2	< 0.7	
Naftaleen	< 1	6.5	< 0.5	< 1	< 0.2	< 2	0.002
Octaan	0.3	19	< 0.8	< 1	< 0.2	< 5	0.2
Decaan	< 1	14	< 0.4	< 1	< 0.2	< 3.5	
Dodecaan	< 1	11	< 0.5	< 1	< 0.2	< 2.5	
Benzine	30	1200	85	85	10	300	20

BIJLAGE 10 Benzine- en opgelost organisch-koolstofconcentratie in het effluent

Voor de kolommen 1 tot en met 6 gedurende de eerste periode wordt in onderstaande figuren de benzineconcentratie in het effluent en de cumulatieve hoeveelheid die uitspoelt uitgezet als functie van de tijd. De uitgespoelde hoeveelheid wordt berekend uit de concentratie in het effluent en het percolatiedebiet.

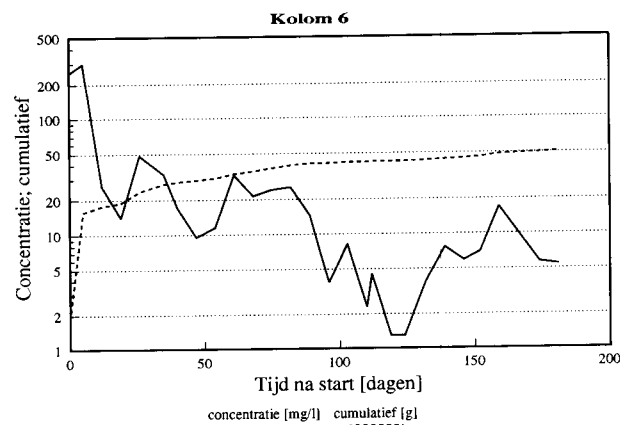
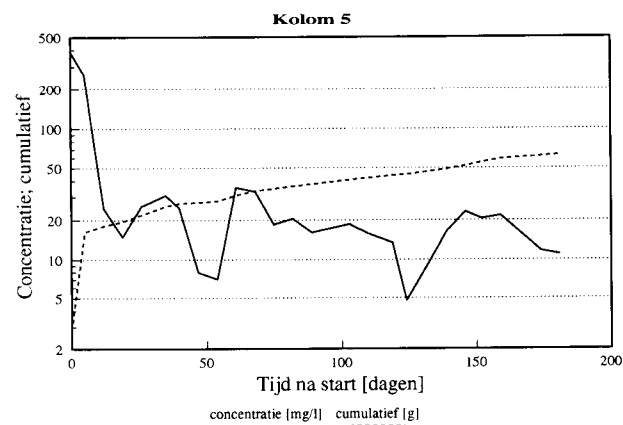
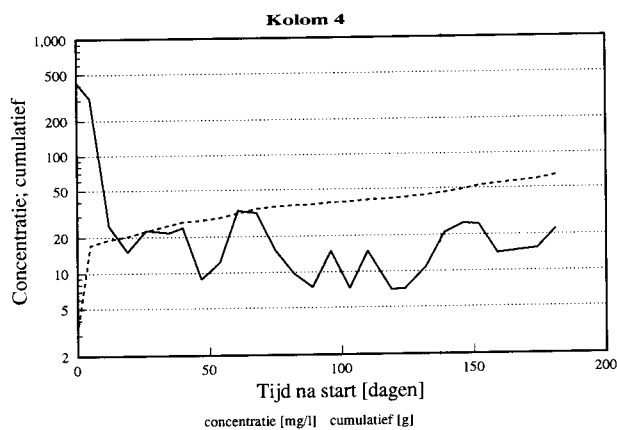
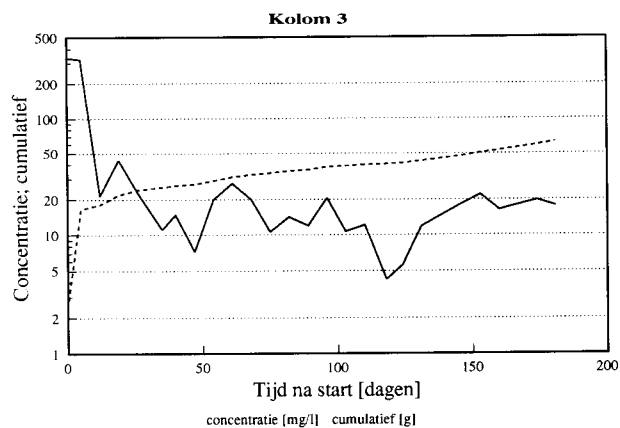
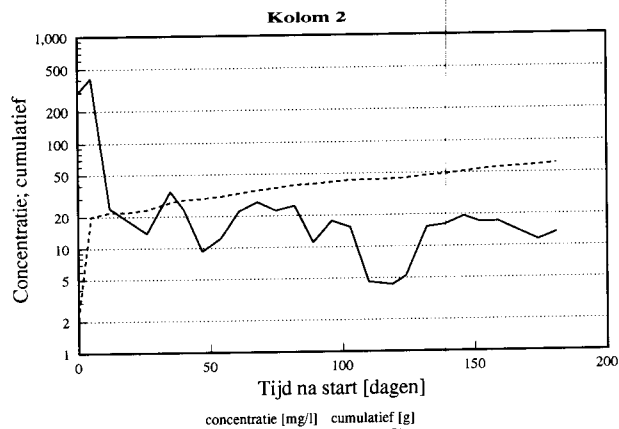
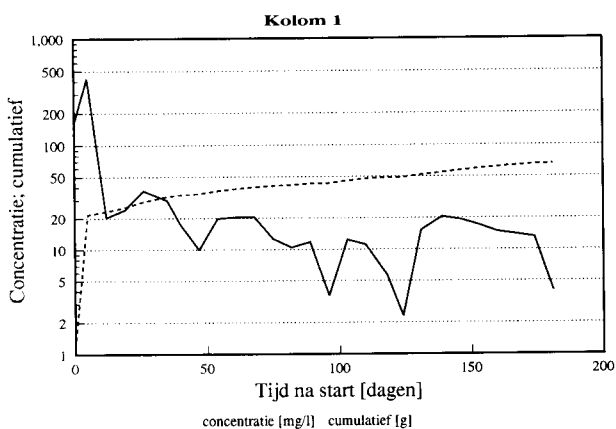


Fig. b16a,b,c,d,e,f Benzineconcentratie in effluent en cumulatieve hoeveelheid in de kolommen 1 tot en met 6 gedurende 187 dagen.

In onderstaande figuren staat het opgelost organisch koolstof gemeten in het effluent van de kolommen 1 tot en met 5 gedurende de eerste periode.

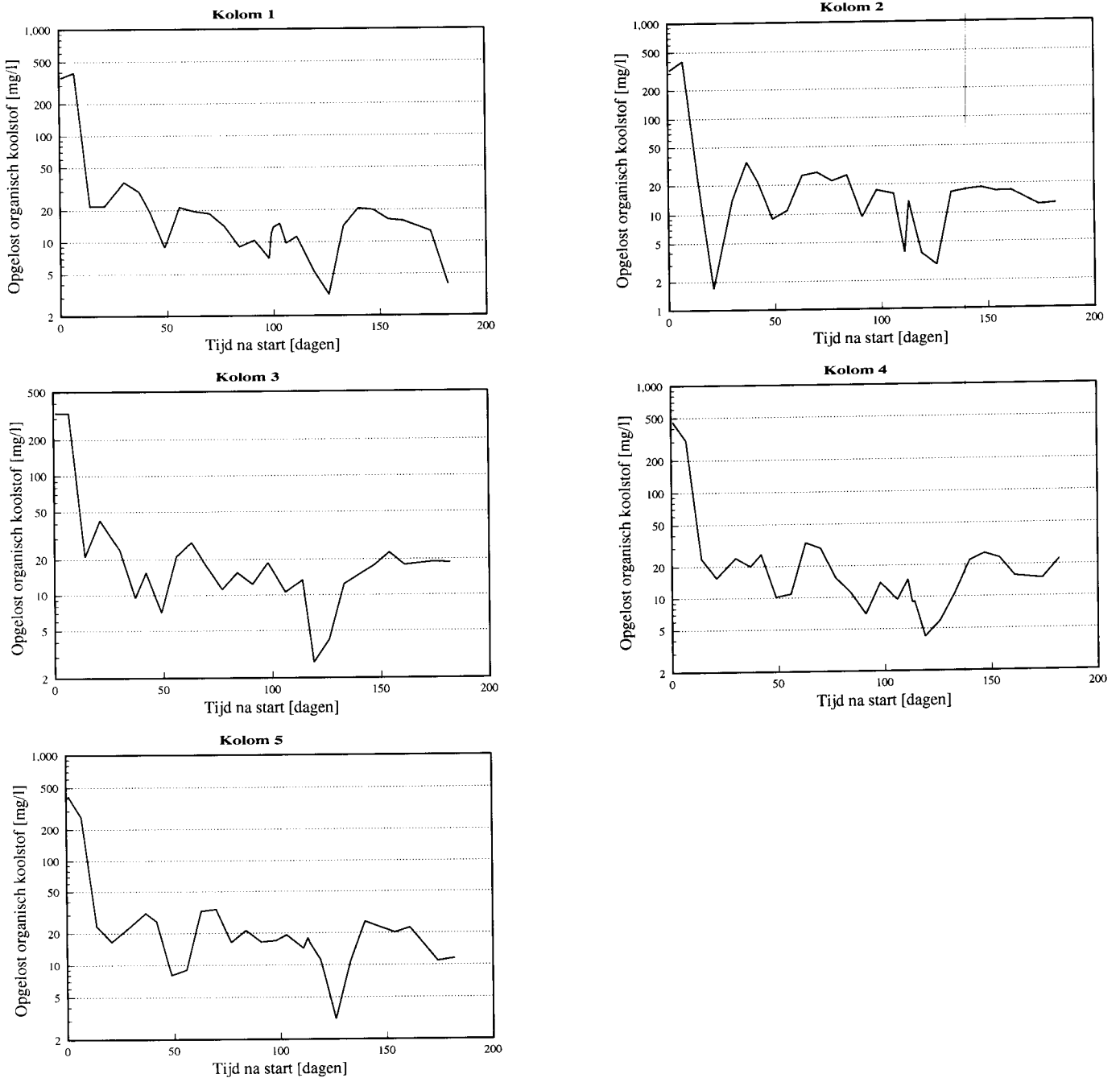


Fig. b17a,b,c,d,e Opgeïost organisch koolstof in effluent van de kolommen 1 tot en met 5 gedurende 187 dagen.

BIJLAGE 11 Massabalansen voor de individuele componenten en benzine per kolom

In deze bijlage worden de massabalansen weergegeven in tabellen en in figuren. De kolommen 1, 2, 3 en 6 zijn 186 dagen in bedrijf geweest, de kolommen 4 en 5 354 dagen.

Tabel b9. Massabalans voor kolom 1. Blanco.

	M _i	M ₁		M _r		M _d	
	[mg]	[mg]	[%]	[mg]	[%]	[mg]	[%]
Tolueen	5577	4758	85	159	3	660	12
Ethylbenzeen	2071	1371	66	76	4	624	30
p+m-Xyleen	8284	4078	49	125	2	4081	49
1,3,5-TMB	1842	1182	64	113	6	541	29
Propylbenzeen	1038	229	22	52	5	757	73
Naftaleen	1315	796	61	141	11	378	29
Octaan	788	25	3	523	66	240	30
Decaan	547	51	9	224	41	272	50
Dodecaan	261	44	17	206	79	11	4
Benzine [g]	101	66	66	30	30	5	5

Tabel b10. Massabalans voor kolom 2.

	M _i	M ₁		M _r		M _d	
	[mg]	[mg]	[%]	[mg]	[%]	[mg]	[%]
Tolueen	6306	4371	69	205	3	1730	27
Ethylbenzeen	2139	1676	78	114	5	349	16
p+m-Xyleen	8583	4270	50	189	2	4124	48
1,3,5-TMB	1986	1262	64	228	11	496	25
Propylbenzeen	1103	189	17	75	7	839	76
Naftaleen	1506	1204	80	203	13	99	7
Octaan	819	13	2	644	79	162	20
Decaan	575	17	3	481	84	77	13
Dodecaan	316	17	5	342	108	-	-
Benzine [g]	109	61	54	48	44	0.5	0.4

Tabel b11. Massabalans voor kolom 3. Toevoeging waterstofperoxyde.

	M _i	M ₁		M _r		M _d	
	[mg]	[mg]	[%]	[mg]	[%]	[mg]	[%]
Tolueen	7980	4065	51	54	1	3861	48
Ethylbenzeen	2727	1095	40	52	2	1580	58
p+m-Xyleen	11088	4385	40	51	0	6652	60
1,3,5-TMB	2377	1221	51	114	5	1042	44
Propylbenzeen	1372	103	8	24	2	1245	91
Naftaleen	1613	852	53	60	4	701	43
Octaan	1098	23	2	139	13	936	85
Decaan	734	37	5	61	8	636	87
Dodecaan	342	17	5	80	23	245	72
Benzine [g]	133	63	48	12	9	58	44

Tabel b12. Massabalans voor kolom 4. Toevoeging initieel acetaat, na 200 dagen waterstofperoxyde en overgeschakeld op recirculatie.

	M _i	M ₁		M _r		M _d	
	[mg]	[mg]	[%]	[mg]	[%]	[mg]	[%]
Tolueen	8222	3870	47	2	0	4350	53
Ethylbenzeen	2865	1418	49	55	2	1392	49
p+m-Xyleen	11469	4486	39	55	0	6928	60
1,3,5-TMB	2541	1202	47	55	2	1284	51
Propylbenzeen	1406	229	16	55	4	1122	80
Naftaleen	1828	880	48	48	3	900	49
Octaan	1115	16	1	47	4	1052	94
Decaan	716	20	3	46	6	650	91
Dodecaan	352	17	5	46	13	289	82
Benzine [g]	142	63	45	4	3	75	52

Tabel b13. Massabalans voor kolom 5. Toevoeging extra nitraat, na 200 dagen overgeschakeld op recirculatie.

	M _i	M _l		M _r		M _d	
	[mg]	[mg]	[%]	[mg]	[%]	[mg]	[%]
Tolueen	11882	4441	41	119	1	6322	58
Ethylbenzeen	3492	1606	46	85	2	1801	52
p+m-Xyleen	14581	4376	30	83	1	10122	69
1,3,5-TMB	3135	1147	37	99	3	1889	60
Propylbenzeen	1705	212	12	129	8	1364	80
Naftaleen	2407	973	40	158	7	1276	53
Octaan	1358	15	1	296	22	1047	77
Decaan	885	20	2	173	20	692	78
Dodecaan	439	15	3	146	33	278	63
Benzine [g]	176	63	36	17	10	96	55

Tabel b14. Massabalans voor kolom 6. Recirculatie.

	M _i	M _l		M _r		M _d	
	[mg]	[mg]	[%]	[mg]	[%]	[mg]	[%]
Tolueen	12034	4968	41	128	1	6938	58
Ethylbenzeen	3634	1792	49	82	2	1760	48
p+m-Xyleen	15395	4953	32	101	1	10341	67
1,3,5-TMB	3112	871	28	150	5	2091	67
Propylbenzeen	1686	245	15	36	2	1405	83
Naftaleen	2085	1055	51	112	5	918	44
Octaan	1412	15	1	404	29	993	70
Decaan	864	20	2	227	26	617	71
Dodecaan	407	15	4	160	39	232	57
Benzine [g]	175	50	29	27	15	98	56

BIJLAGE 12 Gehaltes van de componenten van groep II**Tabel b15.** Gehaltes [mg.kg^{-1} droge stof] van componenten van groep II, gemiddeld over de gehele lengte van de kolom voor de proef.

	Kol 1	Kol 2	Kol 3	Kol 4	Kol 5	Kol 6
Cyclohexaan	11	14	13	22	24	21
2-Methylhexaan	74	78	90	135	149	153
3-Methylhexaan	58	61	72	101	114	120
Heptaan	54	48	52	94	96	83
Methylcyclohexaan	42	44	50	71	77	76
2-Methylheptaan	59	61	70	100	107	110
3-Methylheptaan	66	63	78	112	116	123
n-Nonaan	19	18	22	27	28	29

Tabel b16. Gehaltes [mg.kg^{-1} droge stof] van componenten van groep II, gemiddeld over de gehele lengte van de kolom na de proef.

	Kol 1	Kol 2	Kol 3	Kol 4	Kol 5	Kol 6
Cyclohexaan	1.4	3.5	0.5	0.3	0.3	1.2
2-Methylhexaan	72	83	10	1.8	38	47
3-Methylhexaan	57	65	12	0.7	33	37
Heptaan	24	32	0.9	0.7	12	17
Methylcyclohexaan	24	39	11	0.2	3	16
2-Methylheptaan	43	61	5	1.2	25	28
3-Methylheptaan	58	80	11	4.4	36	32
n-Nonaan	12	18	2	2.7	8	8

Tabel b17. Percentage resterend [%] van componenten van groep II, gemiddeld over de gehele lengte van de kolom na de proef.

	Kol 1	Kol 2	Kol 3	Kol 4	Kol 5	Kol 6
Cyclohexaan	13	25	4.1	1.2	1.3	5.6
2-Methylhexaan	97	107	11	1.4	25	31
3-Methylhexaan	98	107	17	0.7	29	31
Heptaan	44	66	1.7	0.7	13	21
Methylcyclohexaan	57	89	22	0.3	3.6	21
2-Methylheptaan	74	100	6.7	1.2	23	26
3-Methylheptaan	88	126	14	3.9	31	26
n-Nonaan	65	100	9.0	10	29	29

BIJLAGE 13 Opgelost koolstof (DIC, DOC en DC) in de tweede periode

In onderstaande figuren staan het opgeloste anorganisch koolstof, het opgeloste organisch koolstof en het totale opgeloste koolstof als functie van de tijd. In de tweede periode zijn deze metingen in de kolommen 4 en 5 gebruikt om de massabalansen te controleren.

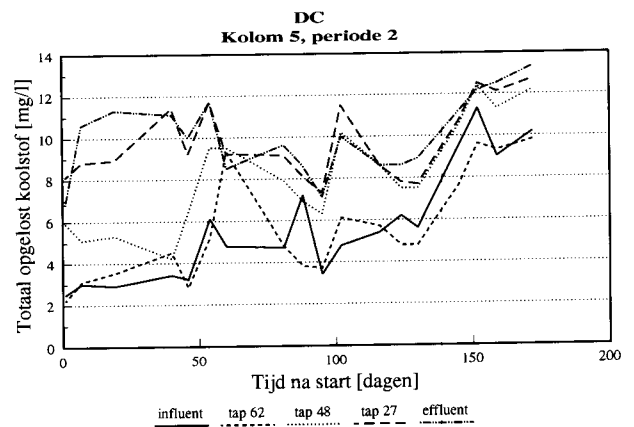
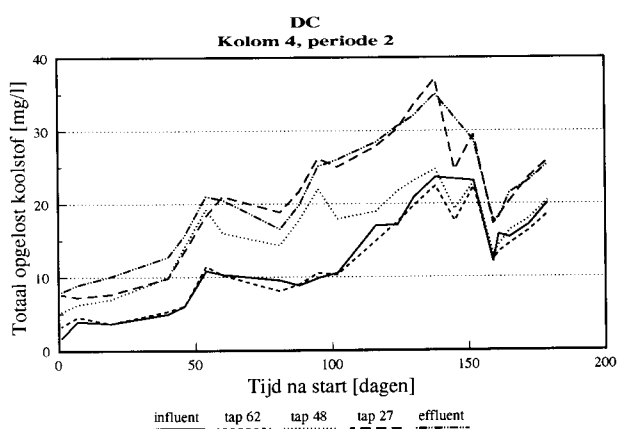
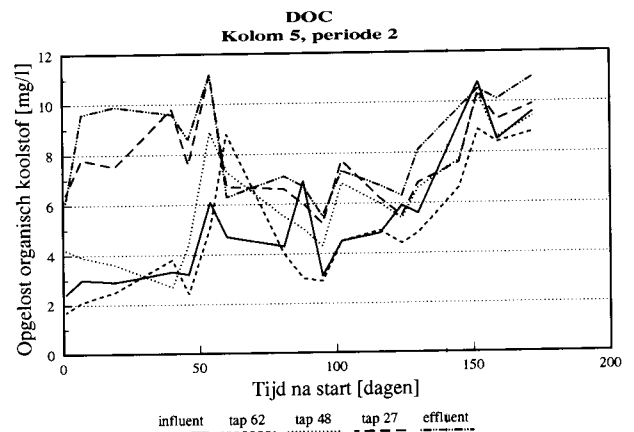
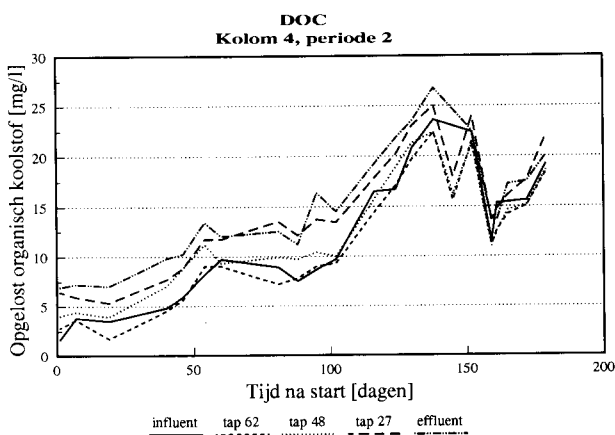
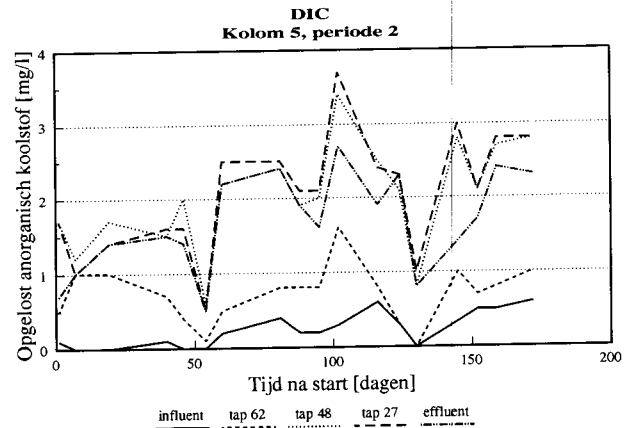
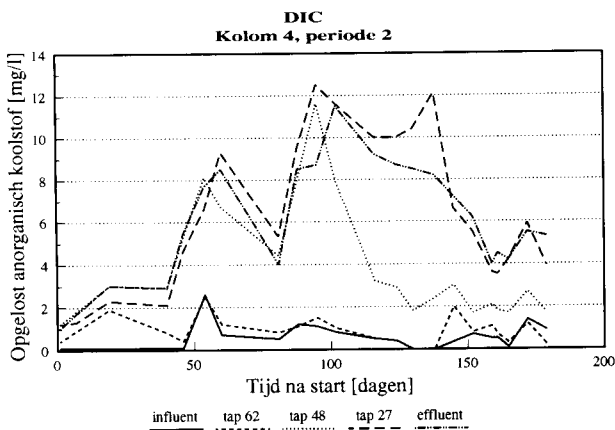


Fig. b18a,b,c,d,e,f Verloop van opgelost koolstof (DIC, DOC en DC) in influent, effluent en op de tappunten in de kolommen 4 en 5 gedurende de tweede periode.