

# Afbraak benzeen stimuleren met nitraat of chloraat

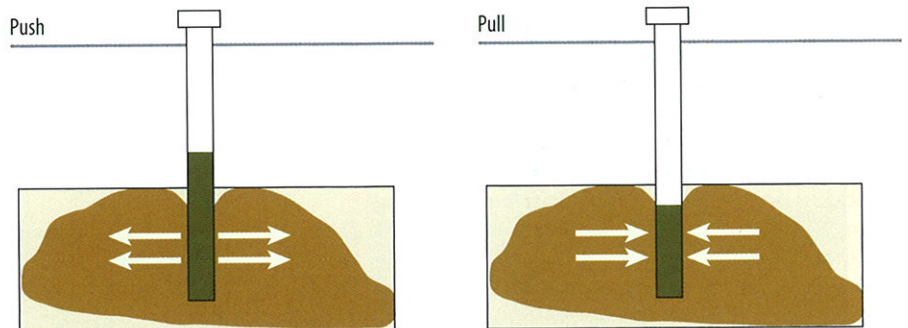
**Verontreinigingen met BTEX zijn hardnekkig door de aanwezigheid van het moeilijk afbreekbare benzeen. Er zijn veldexperimenten uitgevoerd om de afbraak van benzeen onder anaerobe condities te onderzoeken met nitraat of chloraat als elektronen-acceptor.**

DR. IR. A.A.M. LANGENHOFF

BTEX (benzeen, toluen, ethylbenzeen en xyleen) zijn wereldwijd een belangrijke groep verontreinigingen in de bodem. Ook in Nederland vormen deze stoffen op circa 35 procent van alle verontreinigde locaties een probleem. Benzeen is de stof die daarbij bepalend is; van de BTEX-verbindingen is het de meest mobiele en meest toxische, en de meest langzaam afbreekbare component onder anaerobe condities. Toch is de anaerobe bioremediatie van dit soort verbindingen een aantrekkelijke techniek wanneer in de verontreinigde bodems anaerobe condities heersen. Als het mogelijk is een breed toepasbare in-situ methode zonder zuurstof te ontwikkelen, zou dit een veel simpeler, betrouwbaarder en dus goedkopere techniek zijn.

## Experimenten

Bij eerder onderzoek leek de in-situ bioremediatie van anaerobe bodems die zijn verontreinigd met BTEX te stagneren, omdat er bij 90 procent van die locaties van nature geen anaerobe afbraakactiviteit voor benzeen aanwezig leek te zijn. Meerdere studies uit de afgelopen jaren duiden echter op de anaerobe afbraak van ben-



## PUSHPULL-EXPERIMENT

Schematische weergave van een pushpull-experiment. Tijdens de push-fase wordt een hoeveelheid grondwater met één of meerdere toevoegingen via een peilbuis in de grond gebracht. Na verloop van tijd wordt gedurende de pull-fase grondwater uit dezelfde peilbuis aan de grond onttrokken.

zeen. Uit batchexperimenten met grond en grondwater van de Flebo-locatie in Hoogezand is anaerobe afbraak van benzeen vastgesteld onder invloed van nitraat. Afbraak trad daarbij pas op na een lagfase (adaptatietijd voor de micro-organismen) van 25 tot 75 dagen. Dit was de basis om vervolgens een succesvol veldexperiment op deze locatie te starten naar de afbraak van benzeen met nitraat als elektronen-acceptor.

Op een andere locatie zijn meerdere 'push-pull'-experimenten uitgevoerd. Hierbij wordt grondwater met één of meerdere toevoegingen via een peilbuis in de grond gebracht (push). Na verloop van tijd wordt water uit dezelfde peilbuis aan de grond onttrokken gedurende de pull-fase en kan een massabalans worden opgesteld. Hiermee zijn de afbraakprocessen in het grondwater en de bodem te kwantificeren. Tussen de injectie- en onttrekkingsfase zit de rustperiode en tijdens het verblijf van de geïnjecteerde oplossing in de bodem zijn regelmatig grondwatermonsters genomen om de benzeenafbraak te volgen. In dit geval is een oplossing in de bodem gebracht van gedeuteerd benzeen ( $C_6D_6$ : de waterstofatomen van het molecuul zijn vervangen door waterstofatomen met een dubbele moleculaire massa - D, deuterium -, dus het is geen  $C_6H_6$  - maar  $C_6D_6$ -molecuul), een tracer (bromide) en een elektronenacceptor (nitraat of chloraat).

## Blanco

Allereerst is een pushpull-experiment uitgevoerd waarbij een anaerobe oplossing van benzeen en bromide aan het anaerobe grondwater is toegevoegd. Na zeven weken verblijftijd in de bodem is de pull-fase uitgevoerd. Van het toegevoegde benzeen en bromide was respectie-

velijk 95 en 110 procent terug te vinden in de opgepompte oplossing. Dit geeft aan dat er zonder de toevoeging van een elektronendonor geen afbraak van benzeen optrad en dat er geen massabalans kon worden opgesteld.

## Nitraat

Vervolgens is een pushpull-experiment uitgevoerd met benzeen en bromide, en met nitraat als elektronenacceptor. Gedurende de verblijftijd in de bodem zijn de concentraties van benzeen, bromide en nitraat in de verschillende peilbuizen gemeten en vergeleken met gemodelleerde waarden als er alleen sprake zou zijn van verspreiding en verdunning van het toegevoegde benzeen. De gemeten benzeenconcentraties in het veld waren lager dan de gemodelleerde waarden. Hieruit kan men afleiden dat er sprake is van biologische afbraak. Daarnaast daalden ook de concentraties nitraat in het grondwater. Er werd meer nitraat omgezet dan voor de omzetting van benzeen nodig zou zijn. Dit wijst erop dat ook andere verbindingen in de bodem in aanwezigheid van nitraat worden omgezet. Met stabiele verbindingsspecifieke isotopen-analyses aan het koolstof- en waterstofatoom van benzeen in de grondwatermonsters is een significante koolstof- en waterstof-fractionering van respectievelijk 1 en 8 promille aangetoond. Deze fractionering treedt alleen op bij biologische omzetting en toont aan dat benzeen biologisch is omgezet.

## Chloraat

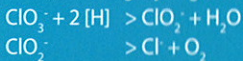
Bij het laatste pushpull-experiment is chloraat ( $ClO_3$ ) gebruikt als elektronenacceptor. Bij de biologische omzetting van chloraat wordt zuurstof gevormd. Voor de omzetting van chloraat is een koolstofbron nodig en dat kan een van na-

## IN 'T KORT - ONDERZOEK

- Veel verontreinigde locaties niet van nature geschikt voor anaerobe afbraak benzeen
- Experimenten met toevoeging van nitraat of chloraat als elektronenacceptor
- Met nitraat zijn lage omzettingssnelheden te zien bij afbraak benzeen
- Omzettingssnelheid benzeen met chloraat vergelijkbaar met aerob omzettingproces

## CHLORAATREDUCTIE

De reactievergelijking voor chlooraatreductie is:

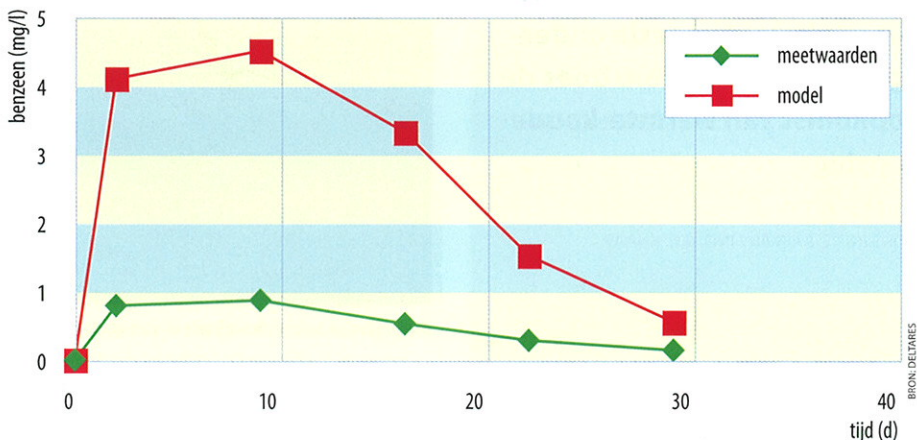
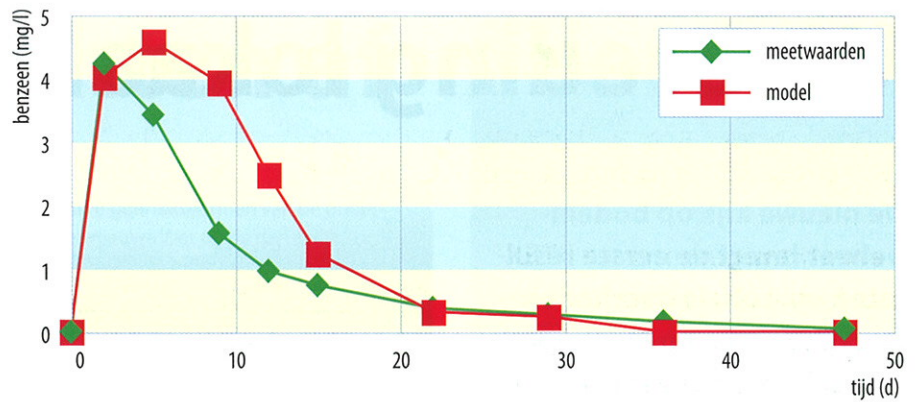


ture aanwezige koolstofverbinding zijn (bijvoorbeeld humuszuren), een extra toegevoegde koolstofbron of benzeen. Door de in-situ productie van moleculaire zuurstof in de bodem kunnen de daar aanwezige verontreinigingen via aerobe omzettingprocessen worden afgebroken. Een voordeel van chlooraat vergeleken met zuurstof is dat het goed oplosbaar is en in grote hoeveelheden (>100 g/l) aan het grondwater kan worden toegevoegd.

Na toevoeging van benzeen, bromide en chlooraat wordt chlooraat in de bodem omgezet; het wordt na 29 dagen niet meer aangetroffen in de bodem. Dit komt door verdunning in de bodem, maar ook door omzetting naar chloriet ( $\text{ClO}_2^-$ ). Chloriet is niet aangetroffen in de peilbuizen, wat aangeeft dat het verder is omgezet in zuurstof and chloride. Zuurstof is ook niet aangetroffen in de het grondwater, omdat het meteen is gebruikt als elektronenacceptor in aerobe omzettingprocessen, zoals de omzetting van benzeen.

Uit de analyses aan de peilbuizen volgt dat de gemeten benzeenconcentraties in het veld een factor 10 lager zijn dan tijdens het eerdere pushpull-experiment met nitraat als elektronenacceptor. Dit wijst erop dat benzeen is afgebroken in het grondwater. Ook zijn de gemeten concentraties vergeleken met gemodelleerde waarden. Hierbij is een verschil te zien tussen de gemeten en gemodelleerde waarden, wat bewijst dat benzeen wordt omgezet in aanwezigheid van chlooraat.

Uit verdere modellering volgt dat benzeen is afgebroken met een afbraakconstante van 0,1 tot 0,2  $\text{d}^{-1}$  (halfwaardetijd = 6,9 tot 3,5 da-



### BENZEENCONCENTRATIES

Gemeten en gemodelleerde benzeenconcentraties in de tijd in het infiltratiefilter tijdens een pushpull-experiment met nitraat als elektronenacceptor (boven) en chlooraat als elektronenacceptor (onder).

gen). Deze omzettingssnelheid is vergelijkbaar met de aerobe omzettingssnelheid van benzeen ( $0,33 \text{ d}^{-1}$ ) en veel hoger dan de gemiddelde afbraaksnelheid voor de anaerobe afbraak van benzeen in de bodem ( $0,003 \text{ d}^{-1}$ ). De afbraaksnelheid is bovendien vergelijkbaar met een beschreven afbraaksnelheid van een ophopingscultuur die benzeen met chlooraat kan omzetten. Na vier weken was al het toegevoegde

benzeen op de locatie omgezet en is er uiteindelijk geen pull-fase uitgevoerd.

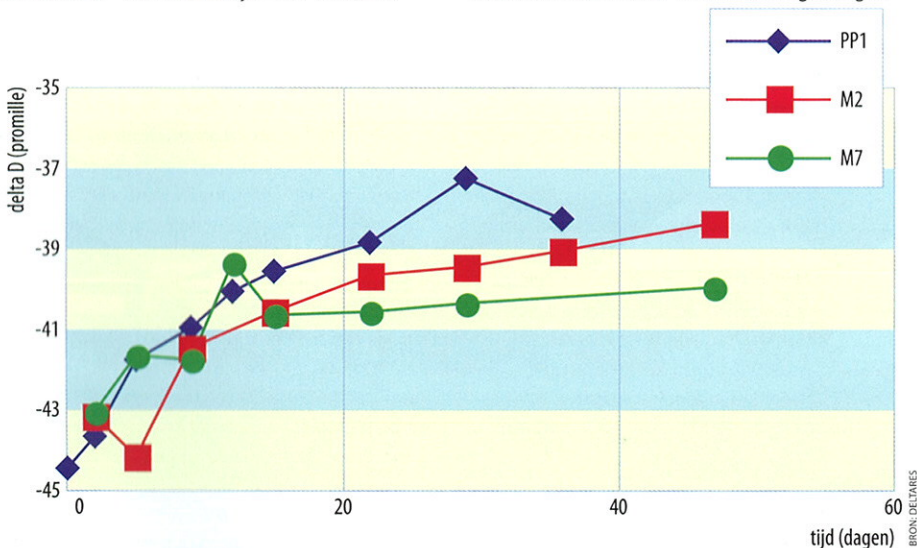
### Goed alternatief

Een pushpull-experiment heeft de afbraak van benzeen in aanwezigheid van nitraat aangetoond, met relatief lage omzettingssnelheden. De afbraak van benzeen met chlooraat als elektronenacceptor is een goed alternatief voor tot dusver bekende omzettingprocessen van benzeen op aerobe en anaerobe verontreinigde locaties.

Met chlooraat als elektronenacceptor wordt benzeen met een relatief hoge omzettingssnelheid afgebroken, die vergelijkbaar is met aerobe omzettingprocessen. Een tweede voordeel is de hoge oplosbaarheid van chlooraat, waardoor voldoende elektronenacceptor aan een verontreinigde locatie kan worden toegevoegd om hoge concentraties benzeen om te zetten.

Het gebruik van chlooraat als elektronenacceptor is interessant voor locaties waar de toevoeging van zuurstof lastig en gecompliceerd is, zoals op diepte, in grote verontreinigingspluimen of in slecht doorlatende lagen. De volledige beluchting van een locatie is hierdoor niet nodig, waardoor ongewenste neveneffecten of veranderingen in de geochemie minimaal zijn.

Alette Langenhoff is werkzaam bij Deltares, Unit Bodem en Grondwater Systemen.



### ANALYSES

Verbindingsspecifieke stabiele-isotopenanalyses aan het waterstofatoom van benzeen ( $\text{d}^2\text{D}$ ) in grondwatermonsters uit het infiltratiefilter (PP1) en enkele peilbuizen op 1 meter afstand (M2 en M7) van PP1.