

**BIOLOGISCHE REINIGING VAN GROND VERVUILD MET GASOLIE
EN RUWE OLIE VOLGENS DE LANDFARMING-METHODE**

J. Hoeks, J. Harmsen en M. Pennings

RAPPORT 33

INSTITUUT VOOR CULTUURTECHNIEK EN WATERHUISHOUDING (ICW)

POSTBUS 35, 6700 AA WAGENINGEN

1988

291016

Dit onderzoek is uitgevoerd in opdracht van de Provincie Drenthe en gefinancierd door het Ministerie van Volkshuisvesting en Ruimtelijke Ordening in het kader van het Integraal Structuurplan Noorden des Lands

Copyright© 1988
Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding
Postbus 35, 6700 AA Wageningen
Tel. 08370-19100

ISSN 0921-089X

VOORWOORD

Het hier beschreven onderzoek naar de praktische toepassing van landfarming voor de biologische reiniging van vervuilde grond is uitgevoerd in opdracht van de Provincie Drenthe, die voor dit onderzoek rijkssubsidie verkreeg in het kader van het Integraal Structuurplan (ISP) Noorden des Lands. Achtereenvolgens werd subsidie verleend voor een tweetal projectvoorstellen, namelijk:

Landfarming I : behandeling van grond verontreinigd met gasolie respectievelijk ruwe olie

Landfarming II: behandeling van grond verontreinigd met polycyclische aromaten (PCA's) respectievelijk cyanides

De afbraak en analyse van ruwe olie in grond bleek echter zodanig gecompliceerd te zijn, dat besloten is hier meer onderzoek naar te verrichten dan oorspronkelijk was voorzien. Het tweede onderzoek met PCA's en cyanides is daardoor komen te vervallen, temeer daar onderzoek met PCA's ook reeds elders werd verricht en onderzoek met cyanides eerst op laboratoriumschaal uitgezocht dient te worden alvorens toepassing op semi-praktijkschaal zinvol lijkt.

Het onderzoek werd begeleid door een Begeleidingscommissie, waarin zitting hadden:

| | |
|----------------------------------|--|
| ir. H.J. Brand (tot 1-4-1986) | Provinciale Waterstaat Drenthe, Assen (voorzitter) |
| dr. F.B. van Es (sinds 1-4-1986) | idem (voorzitter) |
| drs. G. Smakman (tot 1-6-1986) | Regionale Inspectie Milieuhygiëne, Groningen |
| ir. J. Deunk (sinds 1-6-1986) | idem |
| ir. E.R. Soczo | Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne, Bilthoven |
| J. Oosthoek (tot 1-6-1987) | Vuil Afvoer Maatschappij, Wageningen |
| J. van Dommelen | Vuil Afvoer Maatschappij, Wijster |
| ir. C.A. Zewald | De Ruiters Milieutechnologie BV, Halfweg |
| dr. J.L.M. Huntjens | Laboratorium voor Microbiologie, Landbouwniversiteit, Wageningen |
| ir. R. Eleveld | Prof. Van Hall-Instituut, Groningen |
| dr. J. Hoeks | Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding, Wageningen (project- leider) |

Het onderzoek is uitgevoerd in samenwerking met de Vuil Afvoer Maatschappij (VAM) in Wijster, waar ook de proefvelden zijn aangelegd. Dit rapport beschrijft de resultaten van het laboratorium- en semi-praktijkonderzoek met betrekking tot reiniging van grond, die is vervuild met gasolie, respectievelijk ruwe olie.

INHOUD

| | blz. |
|---|------|
| IN KORT BESTEK | 1 |
| 1. INLEIDING | 3 |
| 2. OPZET VAN HET ONDERZOEK | 5 |
| 2.1. Inrichting proefterrein en algemene proefopzet | 5 |
| 2.2. Veldonderzoek | 6 |
| 2.3. Laboratoriumonderzoek | 8 |
| 2.4. Analyses | 8 |
| 3. BETROUWBAARHEID EN INTERPRETATIE VAN ANALYSEGEGEVENS | 10 |
| 3.1. Vergelijking van extractie- en analysemethoden | 10 |
| 3.2. Indampmethode voor hoogkokende componenten | 11 |
| 3.3. Standaardkeuze en definiëring van 'olie' | 12 |
| 3.4. Interpretatie van meetresultaten | 13 |
| 4. AFBRAAK VAN GASOLIE | 15 |
| 4.1. Afname van het oliegehalte in de tijd | 15 |
| 4.2. Aëratie van de grond | 16 |
| 4.3. Bemesting en uitspoeling van nutriënten | 18 |
| 4.4. Uitspoeling van olie en afbraakprodukten | 20 |
| 4.5. Conclusies | 21 |
| 5. AFBRAAK VAN RUWE OLIE | 23 |
| 5.1. Afname van het oliegehalte in de tijd | 23 |
| 5.2. Aëratie van de grond | 27 |
| 5.3. Bemesting en uitspoeling van nutriënten | 29 |
| 5.4. Uitspoeling van olie en afbraakprodukten | 31 |
| 5.5. Conclusies | 32 |
| 6. EFFECT VAN BEMESTING EN GRONDBEWERKING | 34 |
| 6.1. Bemesting | 34 |
| 6.2. Grondbewerking | 35 |

| | |
|--|----|
| 7. AFBRAAK VAN INDIVIDUËLE KOOLWATERSTOFFEN EN VORMING VAN AFBRAAKPRODUKTEN | 37 |
| 8. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN | 40 |
| LITERATUUR | 43 |
| LIJST MET BEGRIPPEN | 45 |

IN KORT BESTEK

Biologische reiniging van grond volgens de landfarming-methode is een relatief eenvoudige en goedkope reinigingsmethode voor grond verontreinigd met afbreekbare koolwaterstoffen. De vervuilde grond wordt uitgespreid op een speciaal ingericht terrein, voorzien van een bodemafdichting en een drainagesysteem, waar vervolgens de microbiologische afbraak van de verontreinigingen wordt gestimuleerd door grondbewerking en bemesting.

De toepasbaarheid van deze methode is onderzocht op proefvelden op het terrein van de Vuil Afvoer Maatschappij (VAM) in Wijster. Een humusarme zandgrond met ongeveer 1800 mg.kg^{-1} gasolie bleek na een half jaar nog circa 500 mg.kg^{-1} olie te bevatten. Dit gehalte ligt weliswaar beneden de B-waarde van 1000 mg.kg^{-1} uit de Interimwet Bodemsanering, maar voldoet nog niet aan de norm voor schone grond (A-waarde = 100 mg.kg^{-1}). De restconcentratie van 500 mg.kg^{-1} betreft kennelijk zeer moeilijk afbreekbare verbindingen, want drie jaar later is deze concentratie nog nauwelijks gedaald. Nader onderzoek naar de betekenis van deze restconcentratie voor het hergebruik van de grond lijkt gewenst.

Een humeuze tot venige grond met meer dan $15\ 000 \text{ mg.kg}^{-1}$ ruwe olie gaf aanzienlijk meer problemen. Na drie jaar ligt het oliegehalte nog steeds in de orde van $4000\text{-}5000 \text{ mg.kg}^{-1}$ (ter vergelijking: C-waarde = 5000 mg.kg^{-1}). De bepaling van het oliegehalte in deze grond bleek overigens veel problemen op te leveren, omdat ruwe olie een groot aandeel hoogkokende componenten bevat die bij de gaschromatografische analyse niet worden meebepaald. Tijdens afbraak van deze hoogkokende componenten in de grond ontstaan echter afbraakprodukten, die wel als 'olie' worden meebepaald bij de gaschromatografische analyse. Dit veroorzaakt in het voorjaar, als de afbraak weer op gang komt, een toename van het 'oliegehalte'. Ondanks deze analyseproblemen blijkt uit de zuurstofgehalten en de vorming van wateroplosbare afbraakprodukten in de grond, dat de afbraak van ruwe olie tenminste even snel verloopt als de afbraak van gasolie. Het aanvangsgehalte is echter aanzienlijk hoger waardoor het verscheidene jaren duurt alvorens deze grond voldoende gereinigd is.

Grondbewerking blijkt niet alleen van belang te zijn in verband met een goede beluchting van de grond. Een zeker zo belangrijk effect is de herver-

deling van olie, nutriënten en micro-organismen in de grond, waardoor steeds weer verse aangrijpingsoppervlakken ontstaan voor de micro-organismen.

Uitspoeling van oliecomponenten blijkt verwaarloosbaar te zijn. De oliegehalten in het drainwater liggen in de buurt van de A-waarde voor schoon grondwater ($200 \mu\text{g.l}^{-1}$). Wel is uitspoeling van zeer polaire afbraakprodukten en van nitraat geconstateerd. De afbraakprodukten, die uitspoelen met het drainwater, konden niet nader worden geïdentificeerd. Aan de hand van vloeistofchromatografisch onderzoek is wel vastgesteld dat deze stoffen veel gelijkenis vertonen met de van nature in grond voorkomende organische stoffen. Het betreft waarschijnlijk normale stofwisselingsprodukten van bacteriële activiteit.

Uitspoeling van nitraat is niet te vermijden, aangezien zelfs bij volledige benutting van de stikstof door de micro-organismen in een later stadium weer afsterving en mineralisatie van biomassa plaatsvindt, waarbij de eerder vastgelegde stikstof weer vrijkomt en uitspoelt. De uitspoeling van afbraakprodukten en nitraat zou eventueel kunnen worden voorkomen door de landfarming onder een overkapping uit te voeren.

1 . INLEIDING

Het is reeds lang bekend, dat oliecomponenten microbiologisch afbreekbaar zijn. De daarvoor benodigde micro-organismen zijn meestal wel aanwezig in de bodem. In de olieindustrie werd 15 à 20 jaar geleden al gebruik gemaakt van dit gegeven bij de reiniging van met olie verontreinigd slib. Dit slib werd dan op een perceel grond uitgespreid en vervolgens door de grond gewerkt. De microbiologische afbraak werd bevorderd door toevoeging van meststoffen. Dit procédé stond bekend onder de naam 'sludge farming' (SCHWENDIGER, 1968; DOTSON et al., 1970).

Bij de afbraak van olieproducten door micro-organismen ontstaan in eerste instantie afbraakproducten, die een meer polair karakter hebben dan de oorspronkelijke oliecomponenten. Algemeen wordt aangenomen dat voor de eerste stap in het afbraakproces moleculaire zuurstof beschikbaar moet zijn. Door de inbouw van zuurstofatomen ontstaan fenolen, catechol, alcoholen en organische zuren met OH- en COOH-groepen, waardoor deze verbindingen beter oplosbaar zijn in water dan de oliecomponenten. Dit heeft dan ook tot gevolg dat vooral afbraakproducten, meer dan de oliecomponenten zelf, uitspoelen naar het grondwater (DIETZ, 1980). Overigens betreft het hier vooral producten waarvan wordt aangenomen dat deze goed afbreekbaar zijn in de bodem, ook onder anaërobe omstandigheden.

De microbiologische aspecten van de afbraak van koolwaterstoffen zijn uitvoerig onderzocht voor een groot aantal verbindingen (SCHLEGEL, 1969). De aandacht is daarbij vooral gericht op identificatie van olie-afbrekende micro-organismen, de routes waarlangs de afbraak verloopt, de tussenproducten of metaboliëten die daarbij worden gevormd, en de meest optimale omstandigheden voor groei van de micro-organismen.

Het onderzoek naar biologische grondreiniging in het kader van bodemsanering richt zich in eerste instantie op die oliecomponenten, waarvan reeds bekend is dat ze goed afbreekbaar zijn. Bij de methode van 'landfarming' wordt de verontreinigde grond uitgespreid in een laag van 30-40 cm dikte op een speciaal daarvoor ingericht terrein, waarbij de afbraak wordt gestimuleerd met behulp van grondbewerking en bemesting. In vergelijking met andere grondreinigingsmethoden is landfarming vooral aantrekkelijk omdat het een relatief goedkope methode is en bovendien de verwijdering van verontreinigingen op natuurlijke wijze plaatsvindt, waardoor de gereinigde

grond beter geschikt is voor hergebruik.

Landfarmingsonderzoek heeft in het algemeen tot doel de omstandigheden voor biologische afbraak zodanig te optimaliseren dat de afbraak onder praktijkomstandigheden zo snel mogelijk verloopt, aangezien de afbraaksnelheid bepalend is voor de kosten van deze grondreinigingsmethode. Het hier beschreven onderzoek richt zich daarom in eerste instantie op optimalisatie van milieufactoren, zoals voedingsomstandigheden, aëratie, zuurgraad, vochtgehalte en temperatuur. Er bestaan namelijk nog vele vragen met betrekking tot de praktische uitvoering van landfarming. Dit betreft bijvoorbeeld de geschiktheid van diverse landbouwwerktuigen voor de grondbewerking, de frequentie waarmee deze grondbewerking moet plaats vinden in afhankelijkheid van de weersomstandigheden, de omvang, aard en frequentie van mestdoseringen (hoeveelheid, kunstmest en/of organische mest, nitraat- of ammoniummeststoffen) en de effecten van temperatuur en vochtgehalte onder veldomstandigheden.

Dit rapport beschrijft de resultaten van semi-praktijkonderzoek naar toepassing van de landfarming-methode voor reiniging van grond vervuild met gasolie of ruwe olie. De vervuilde grond is behandeld op een proefterrein bij de Vuil Afvoer Maatschappij (VAM) in Wijster. De opzet van het onderzoek wordt besproken in Hoofdstuk 2, waarna in de volgende hoofdstukken de resultaten aan de orde komen. Daarbij wordt relatief veel aandacht besteed aan de problemen met betrekking tot extractie en analyse van olie in grond (Hfdst. 3), omdat deze van grote invloed blijken te zijn op de gemeten oliegehalten in de grond. De afbraak van gasolie en ruwe olie wordt besproken in de Hoofdstukken 4 en 5, terwijl de effecten van bemesting en grondbewerking in Hoofdstuk 6 aan de orde komen. Naast het veldonderzoek is ook onderzoek op laboratoriumschaal uitgevoerd met de vervuilde grond van de proefvelden en met grond waaraan enkele koolwaterstoffen zijn toegevoegd (Hfdst. 7). De belangrijkste conclusies van het onderzoek zijn samengevat in Hoofdstuk 8, waarin bovendien aanbevelingen worden gegeven voor voortgezet onderzoek.

2. OPZET VAN HET ONDERZOEK

2.1. INRICHTING PROEFTERREIN EN ALGEMENE PROEFOPZET

In april 1985 is op het terrein van de VAM in Wijster een proefterrein (32x43 m) ingericht voor de landbehandeling van verontreinigde grond. Op het proefterrein is een bodemafdichting met Valéron folie (polyetheen, dikte 0,27 mm) aangebracht, waarop een circa 70 cm dikke laag goed doorlatend zand met een drainagesysteem is gelegd. Verontreiniging van het grondwater door uitspoeling van olie- en afbraakprodukten is zodoende uitgesloten. Het drainwater kan worden opgevangen en bemonsterd voor chemische analyse. Zonodig kan het drainwater worden afgevoerd naar de rioolwaterzuiveringsinstallatie. Op het proefterrein zijn twee soorten vervuilde grond in behandeling genomen, namelijk grond vervuild met gasolie afkomstig van de firma GeHa in Veenendaal (hier aangeduid als 'gasolie-grond') en grond vervuild met ruwe olie afkomstig van de NAM in Schoonebeek (meestal aangeduid als 'crude-grond'). De dikte van de laag opgebrachte vervuilde grond bedraagt circa 35-40 cm. Deze laagdikte is gekozen op grond van berekeningen, waaruit blijkt dat de aëratie van de grond over het algemeen geen problemen oplevert bij een laagdikte van 30 à 40 cm (HOEKS, 1985).

Het veld is opgedeeld in vakken waar, behalve het effect van de olie-soort, ook het effect van grasbegroeiing is onderzocht. De microbiologische afbraak is gestimuleerd door toevoeging van nutriënten in de vorm van kalkammonsalpeter en superfosfaat en door bewerking van de grond met een cultivator. Deze grondbewerking is uitgevoerd in het zomerhalfjaar met een frequentie variërend van éénmaal per maand tot éénmaal per drie maanden.

De efficiëntie van deze biologische reinigingsmethode is vastgesteld door regelmatig het oliegehalte van de grond te bepalen. Voorts geven analyses van het drainwater een indruk van de emissie van olie- en afbraakprodukten naar het grondwater en/of oppervlaktewater. De emissie naar de lucht als gevolg van vervluchtiging is niet aan de hand van metingen vastgesteld. Hiervan kan hoogstens een ruwe schatting worden gemaakt op grond van dampspanningsevenwichten en diffusie in de grond.

Het onderzoek op het proefveld is aangevuld met onderzoek op laboratoriumschaal, waarbij met name aandacht is besteed aan de invloed van verschillende milieufactoren op de afbraak van oliecomponenten en de vorming van oplosbare afbraakprodukten. Veel aandacht is ook besteed aan de methoden voor extractie en analyse van olie in grond.

2.2. VELDONDERZOEK

Het proefveld is ingedeeld in vier veldjes van elk $8 \times 43 = 344 \text{ m}^2$ oppervlakte met een gescheiden drainafvoer:

- veldje 1A - gasolie-grond, met grasvegetatie
- veldje 1B - gasolie-grond, braakliggend
- veldje 2A - crude-grond, met grasvegetatie (met onkruid)
- veldje 2B - crude-grond, braakliggend (met onkruid)

De activiteiten en frequentie van bemesting en grondbewerking zijn weergegeven in Tabel 1.

De eerste grondbewerking is uitgevoerd met een vrij grote triltand-cultivator. Het was de bedoeling om de grondbewerking over de gehele laagdikte van 35-40 cm uit te voeren. Door de vele stenen in de grond kon de werkdiepte echter niet meer zijn dan circa 15 cm. Later is de grondbewerking uitgevoerd met een kleine cultivator en een tuinbouwtrekker. Ook toen kon de bewerking niet dieper dan ongeveer 15 cm plaatsvinden, omdat de trekker onvoldoende trekkracht had of ging slippen. Voor een optimale grondbewerking is het wenselijk dat de stenen verwijderd worden voor het opbrengen van de grond. Ook zal vrij zware apparatuur moeten worden ingezet om de grond over de volle diepte te kunnen bewerken.

De grond en het drainwater zijn ongeveer eens per vier weken bemonsterd en geanalyseerd. De grond werd bemonsterd door met een gutsboor acht monsters per veldje te nemen. De verontreinigde grond werd over de gehele laagdikte bemonsterd. Van deze monsters werd vervolgens per veldje een mengmonster samengesteld.

Het drainwater werd opgevangen in een glazen flesje, dat geheel werd gevuld om contact met lucht tijdens transport en opslag te vermijden. Er is gekozen voor glazen bemonsteringsflesjes, omdat glas geen organische stoffen afgeeft en geen zuurstof doorlaat.

Op het proefveld zijn verder de zuurstofgehalten in de grond gemeten. Per veldje werd een meetpunt ingericht waar het zuurstofgehalte op drie diepten kon worden gemeten (15, 30 en 50 cm diepte). De bodemtemperatuur is op twee diepten (30 en 45 cm) gemeten.

Tabel 1. Overzicht van de activiteiten op het landfarmingsproefveld bij de VAM in Wijster

| Datum | Activiteit | Behandelde veldjes | Nadere omschrijving* |
|-------------|-------------------------|--------------------|-------------------------------------|
| <u>1985</u> | | | |
| mrt-apr | aanleg proefvelden | | |
| 16-04 | opbrengen crude-grond | 2A,2B | 415,42 ton crude-grond |
| 19-04 | oplevering proefvelden | | |
| 29-05 | opbrengen gasolie-grond | 1A,1B | 381,74 ton gas-oliegrond |
| 4-07 | grondbewerking | 1A,1B,2A,2B | triltandcultivator |
| | bemesting | 1A,1B,2A,2B | 50 kg KAS en 50 kg super per veldje |
| | inzaaien gras | 1A,2A | |
| 20-08 | grondbewerking | 1B,2B | cultivator |
| 3-10 | grondbewerking | 1B,2B | cultivator |
| | bemesting | 1A,1B,2A,2B | 50 kg KAS en 25 kg super per veldje |
| | grasmaaien | 1B | bekalkt met 100 kg kalk |
| | | 1A,2A | gras afgevoerd |
| <u>1986</u> | | | |
| 28-05 | grondbewerking | 1B,2B | cultivator |
| | bemesting | 1B,2B | 50 kg KAS en 25 kg super per veldje |
| | grasmaaien | 1A,2A | gras afgevoerd |
| <u>1987</u> | | | |
| 22-04 | grondbewerking | 1B,2B | cultivator |
| | bemesting | 2A,2B | 25 kg KAS en 25 kg super per veldje |
| | grasmaaien | 1A,2A | gras afgevoerd |
| 5-06 | grondbewerking | 2B | cultivator en frees |
| | grasmaaien | 2A | gras afgevoerd |
| 2-07 | grondbewerking | 1B,2B | cultivator |
| | grasmaaien | 1A,2A | gras afgevoerd |
| 22-07 | grondbewerking | 2B | cultivator |
| | grasmaaien | 2A | gras afgevoerd |
| 10-09 | grondbewerking | 1B,2B | cultivator en frees |
| | grasmaaien | 1A,2A | gras afgevoerd |
| 21-10 | grondbewerking | 1B,2B | cultivator |
| | grasmaaien | 1A,2A | gras afgevoerd |

* bemesting: KAS=kalkammonsalpeter, super=superfosfaat
grondbewerking met tuinbouwwerktuigen (werkdiepte ca. 15 cm)

2.3. LABORATORIUMONDERZOEK

Als aanvulling op het veldonderzoek is in samenwerking met de Afdeling Microbiologie van de Landbouwniversiteit Wageningen een laboratoriumonderzoek uitgevoerd naar de snelheid waarmee ruwe olie en gasolie in de grond worden afgebroken in afhankelijkheid van bemesting, grondbewerking en temperatuur. Ook is onderzoek verricht naar de afbraak van enkele individuele koolwaterstoffen (hexadecaan, tetradecaan, cyclohexaan, o-xyleen, naftaleen en anthraceen) en de afbraakprodukten die daarbij worden gevormd.

De afbraak van ruwe olie en gasolie is bestudeerd aan de hand van potproeven (circa 2,5 kg grond per pot) en Sapromat-proeven. De Sapromat is een apparaat voor de bepaling van het biochemisch zuurstofverbruik van watermonsters. Het apparaat is echter ook zeer goed te gebruiken voor het continue registreren van het zuurstofverbruik in verontreinigde grond (circa 100 gram grond per vaatje). Met behulp van de Sapromat is ook het effect van mengen van crude-grond en gasolie-grond op de afbraaksnelheid onderzocht.

Het onderzoek naar afbraakprodukten bleek veel praktische problemen op te leveren, omdat olie vele verschillende koolwaterstoffen bevat. Daarom is dit onderzoek uitgevoerd met individuele componenten. Met name is onderzoek verricht naar de groeisnelheid van een naftaleen-splitsende bacterie en naar de afbraakprodukten die bij de afbraak van naftaleen worden gevormd. Voor gedetailleerde informatie over de opzet van het laboratoriumonderzoek wordt verwezen naar doctoraalonderzoeken van A.J. BOEKHOLD (1987) en A.E. BOEKHOLD (1987).

2.4. ANALYSES

De grondmonsters zijn onderzocht op het totaal oliegehalte, terwijl waterextracten van de grond zijn geanalyseerd met betrekking tot pH, TOC, NO₃, Cl en PO₄. Dezelfde analyses zijn ook uitgevoerd in het drainwater.

Voor de olieanalyses is aanvankelijk de hexaan/GC-methode gebruikt. (GC = gaschromatograaf). Daarbij worden de grondmonsters geëxtraheerd met hexaan volgens de continue extractiemethode met behulp van een Soxhlet-apparaat. Het hexaanextract wordt vervolgens ingedampt in een Kuderna-Dänish apparaat en gaschromatografisch op olie geanalyseerd, gebruik makend van een gepakte kolom, en later van een wide bore kolom. De temperatuur van

het injectiegedeelte van de gaschromatograaf bedroeg 300°C, terwijl de kolomtemperatuur opliep met 15°C. min⁻¹ van 65°C naar 300°C. De temperatuur van de vlamionisatiedetector (FID) was 325°C.

Sinds december 1985 zijn de olieanalyses echter steeds uitgevoerd volgens twee methoden, te weten de hierboven beschreven hexaan/GC-methode met hexaan-extractie volgens de Soxhlet-methode en GC-analyse en de VPR-methode met aceton/pentaaan-extractie door middel van schudden en GC-analyse (VPR = Voorlopige Praktijk Richtlijn, Min. VROM). Bij deze laatste methode wordt aceton gebruikt om het bodemvocht te verwijderen, zodat een betere extractie van de olie met pentaan wordt bereikt. Het blijkt dat de oliegehalten volgens de VPR-methode daardoor hoger uitvallen dan de oliegehalten bepaald volgens de hexaan/GC-methode.

Ten einde meer inzicht te krijgen in het effect van de extractie- en analysemethoden op het gevonden oliegehalte is tevens een onderzoek uitgevoerd met enkele grondmonsters die volgens verschillende methoden zijn geëxtraheerd en geanalyseerd. De hierbij gebruikte methoden zijn:

- extractie met hexaan volgens de Soxhlet-methode en gaschromatografische analyse (hexaan/GC);
- extractie met tetra volgens de Soxhlet-methode en gaschromatografische analyse (tetra/GC);
- extractie met tetra door middel van schudden en analyse volgens de infrarood(IR)-methode (tetra/IR, NEN-methode voor water, toegepast op grond);
- extractie met aceton en pentaan door middel van schudden en analyse volgens de gaschromatografische methode (VPR, Voorlopige Praktijk Richtlijn in het kader van bodemsaneringen, Ministerie van Volksgezondheid, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer (VROM)).

De analyses in de waterextracten van de grond en in het drainwater zijn uitgevoerd volgens de algemeen gebruikte methoden op het laboratorium van het ICW. De analyses van de waterextracten zijn omgerekend naar gehalten per kg grond, terwijl de analyses in het drainwater zijn opgegeven als concentraties in mg per liter. Incidenteel is het drainwater ook onderzocht op de aanwezigheid van aromaten, fenolen en totaal gehalte aan minerale olie.

3. BETROUWBAARHEID EN INTERPRETATIE VAN ANALYSEGEGEVENS

3.1. VERGELIJKING VAN EXTRACTIE- EN ANALYSEMETHODEN

Het belangrijkste doel van het onderzoek was uiteraard om vast te stellen hoe snel de olie in de grond wordt afgebroken en op welke termijn de grond weer als schoon kan worden beschouwd. Een belangrijk gegeven daarbij is de afname van het oliegehalte in de tijd. De bepaling van het oliegehalte in grond is echter nog volop in discussie en het blijkt ook dat er grote verschillen in uitkomst bestaan tussen de verschillende extractie- en analysemethoden. Tabel 2 geeft hiervan een voorbeeld en laat zien dat het hoogste gehalte ongeveer zes keer hoger is dan het laagste gehalte.

Bekend is dat de IR-methode minder geschikt is voor humeuze en venige gronden, omdat ook humusachtige stoffen bijdragen aan de IR-absorptie (zie ook OUBOTER en WARBOUT, 1988). Dit euvel is slechts ten dele op te heffen door aan het extract floriciel toe te voegen, waardoor de polaire organische stoffen (overigens ook polaire olieafbraakprodukten!) worden verwijderd. De hogere gehalten volgens de IR-methode kunnen dus deels veroorzaakt zijn door de aanwezigheid van humusachtige verbindingen.

Uit het onderzoek van OUBOTER en WARBOUT (1988) blijkt ook dat toevoeging van water aan het extractiemiddel, hetgeen min of meer vergelijkbaar is met de aanwezigheid van bodemvocht in het monster, een belangrijke reductie van het extractierendement veroorzaakt. De hogere gehalten volgens de aceton/pentaaan-methode (Tabel 2) duiden er op dat dankzij het gebruik

Tabel 2. Effect van extractie- en analysemethoden op het gevonden oliegehalte in een humeus grondmonster met ruwe olie.

GC = gaschromatografie

IR = Infra Rood

| Extractiemiddel | Extractiemethode | Analyse | Oliegehalte (mg.kg ⁻¹) |
|------------------|------------------|---------|---------------------------------------|
| Hexaan | Soxhlet | GC | 1 400 |
| Tetra | Soxhlet | GC | 1 340 |
| Tetra | Soxhlet | IR | 8 400 |
| Tetra | schudden | IR | 3 600 |
| Aceton+pentaaan* | schudden | GC | 7 800 |

* VPR-methode VROM

van aceton, ter verwijdering van water, het extractierendement hoger ligt. De analyse vindt hier, evenals bij de hexaan-methode, plaats met behulp van gaschromatografie. Bij gaschromatografie worden overigens alleen die componenten bepaald die vluchtig zijn in het temperatuurbereik van de gaschromatograaf, meestal tot circa 300°C. Bij de IR-methode zullen de hoogkokende koolwaterstoffen mogelijk wel bepaald worden, althans voor zover deze extraheerbaar zijn en niet met florisisil worden weggenomen. De keuze van het extractiemiddel en de analysemethode dienen dus eigenlijk afhankelijk gesteld te worden van de aard van de oliecomponenten in de grond.

3.2. INDAMPMETHODE VOOR HOOGKOKENDE COMPONENTEN

Een nadeel van de GC-methode is, dat hoogkokende oliecomponenten, die pas boven 300°C vervluchtigen, niet geanalyseerd worden omdat ze in het injectiegedeelte en in de kolom achterblijven. Nader onderzoek van HOEKSTRA-VAN DRUMPT (pers. meded., 1986, ICW, Wageningen) heeft aangetoond dat een aanzienlijk deel van de koolwaterstoffen in het extract niet vluchtig is bij temperaturen beneden 300°C. Bij droogdampen van enkele hexaanextracten op een waterbad bleek het oliegehalte, bepaald als indamprest, circa 2,2 keer hoger te zijn dan het oliegehalte bepaald volgens de GC-methode. Overigens kan de indamprest naast olie, ook nog natuurlijke organische stoffen als wassen, vetten en looizuren bevatten. Zo is gebleken dat 0,5 tot 1% van de organische stof in veengronden extraheerbaar is met ethanol (OTTEN, 1985). De crude-grond met een organische-stofgehalte van circa 8% bevat ongeveer 10 g.kg⁻¹ met hexaan extraheerbare stoffen, die bij 300°C niet vluchtig zijn. Dit is aanzienlijk meer dan volgens OTTEN (1985) te verwachten is, zodat de indamprest grotendeels moet bestaan uit olieprodukten.

Voor twee monsters van de veldjes 2A en 2B, genomen op 17 juni 1986, was het gemiddelde oliegehalte volgens de indampmethode 11 230 mg.kg⁻¹ en volgens de GC-methode slechts 5070 mg.kg⁻¹. Bij verhitting tot 300°C bleek de indamprest af te nemen tot 9546 mg.kg⁻¹, er trad dus slechts 15% gewichtsverlies op. Tijdens het indampen op het waterbad zijn dus al veel vluchtige verbindingen verloren gegaan. Het gehalte aan zware oliecomponenten, die niet vluchtig zijn beneden 300°C, bedraagt dus 9546 mg.kg⁻¹. Dit deel wordt zeer waarschijnlijk niet of slechts voor een klein deel gemeten met de GC-methode. Als wordt aangenomen dat de componenten, die vluchtig

Tabel 3. Totaal gehalte aan ruwe olie, berekend als som van de gehalten verkregen bij GC-analyse en de gehalten bij droogdampen van het extract (GC=gaschromatografie). Veldje 2A heeft grasbegroeiing, veldje 2B heeft geen grasbegroeiing

| Datum | Veldje | Extractie- middel | Oliegehalte (mg.kg ⁻¹) | | |
|----------|--------|----------------------|------------------------------------|-------------------------|--------|
| | | | GC-methode | droogdamprest* 300°C | totaal |
| 28-05-86 | 2B | aceton/pentaaan | 5 936 | 9 245 | 15 181 |
| 17-06-86 | 2A | aceton/pentaaan | 8 281 | 6 380 | 14 661 |
| | 2A | hexaan | 5 655 | 8 287 | 13 942 |
| | 2B | aceton/pentaaan | 8 173 | 6 735 | 14 908 |
| | 2B | hexaan | 4 486 | 10 804 | 15 290 |
| | 2A | aceton/pentaaan | 5 013 | 9 125 | 14 135 |
| 12-08-86 | 2B | aceton/pentaaan | 3 693 | 7 056 | 10 749 |

* 85% van droogdamprest na indampen op waterbad (ontleend aan een experiment met twee hexaanextracten dd. 17-06-86)

zijn beneden 300°C, bepaald zijn met de GC-methode (totaal 5070 mg.kg⁻¹), terwijl de zware componenten, die pas vluchtig worden boven de 300°C, bepaald zijn via de indampmethode (totaal 9546 mg.kg⁻¹), dan moet het totale oliegehalte, zoals dit is geëxtraheerd met hexaan, circa 14 616 mg.kg⁻¹ hebben bedragen. Waarschijnlijk is deze schatting aan de hoge kant omdat er enige overlap zal zijn tussen de GC-methode en de indampmethode.

De indampmethode is toegepast voor totaal zeven monsters, die zijn geëxtraheerd met zowel hexaan als aceton/pentaaan en vervolgens gaschromatografisch zijn onderzocht. Het totale oliegehalte, berekend volgens de boven aangegeven methode, ligt voor de meeste monsters in dezelfde orde van grootte (Tabel 3). Uit deze tabel blijkt dat de werkelijke oliegehalten een factor 2 a 3 groter kunnen zijn dan de oliegehalten gemeten volgens de GC-methode.

3.3. STANDAARDKEUZE EN DEFINIËRING VAN 'OLIE'

Een belangrijk aspect bij de analyse betreft ook de keuze van de standaard omdat deze onder meer bepalend is voor het oliegehalte. In het hier uitgevoerde onderzoek is de oorspronkelijke olie als standaard genomen. Bij de aanvang van het onderzoek was dit juist, omdat de samenstelling van de olie in de bodem sterk leek op de oorspronkelijke olie. Doordat de olie gedurende

het landfarmingsproces van samenstelling verandert, is na verloop van tijd de vergelijking met de oorspronkelijke olie niet meer terecht.

Het probleem van de standaard kan worden opgelost door uit te gaan van een eenduidige standaard en daaraan gekoppeld een eenduidige definitie van het begrip 'olie'. PENNING'S et al. (1987) stellen voor het oliegehalte te definiëren als: "De met freon extraheerbare fractie koolwaterstoffen, die bij de gaschromatografische condities zoals beschreven door PENNING'S (1987) qua retentietijd overeenkomen met n-alkanen met 10 tot 40 koolstofatomen". Daarbij wordt uitgegaan van een standaard die volledig in het te integreren gebied ligt, bijvoorbeeld een 1:1 mengsel van met stikstof uitgeblazen dieselolie en motorolie. De methode wordt momenteel nog nader onderzocht en is in NNI (Nederlands Normalisatie Instituut)-verband nog in discussie.

Bij deze methode wordt dus alleen een fractie van de olie bepaald, die qua retentietijd overeenkomt met de C10-C40 alkanen. Lagere vluchtige koolwaterstoffen en ook de hogere niet-vluchtige koolwaterstoffen blijven buiten beschouwing bij deze methode. De oliegehalten bepaald met ruwe olie als standaard blijken gemiddeld met 0,69 vermenigvuldigd te moeten worden om het gehalte aan koolwaterstoffen in het traject C10-C40 te krijgen. Aangezien in het hier beschreven onderzoek alle oliegehalten zijn gemeten met als standaard gasolie respectievelijk ruwe olie zijn deze gehalten gehanteerd in dit rapport en heeft geen omrekening naar de nieuwe standaard plaatsgevonden, tenzij anders vermeld.

3.4. INTERPRETATIE VAN MEETRESULTATEN

Zoals reeds eerder vermeld zijn de oliegehalten bepaald volgens de hexaan/GC-methode en later ook volgens de VPR-methode, waarbij als standaard gasolie respectievelijk ruwe olie is gebruikt. De problemen, zoals deze bijvoorbeeld tot uiting komen in het verloop van het gehalte aan ruwe olie in de tijd (zie par. 3.3), zijn waarschijnlijk ten dele terug te voeren op problemen bij de extractie van vochtige grond en problemen bij de GC-analyse als gevolg van de aanwezigheid van hoogkokende oliecomponenten in de ruwe olie.

Gezien de moeilijkheden bij de bepaling van het oliegehalte in grond, is het wenselijk om ook via andere metingen een indruk te krijgen van de olieafbraaksnelheid. Op laboratoriumschaal is het gebruikelijk om het zuurstofverbruik en/of de koolzuurproductie vast te stellen als maat voor de af-

braaksnelheid. Onder veldomstandigheden is de bepaling van het zuurstofverbruik technisch gezien lastiger, zodat meestal volstaan wordt met meting van zuurstofgehalten op verschillende diepten. Overigens is uit het zuurstofprofiel een redelijke schatting te geven van het zuurstofverbruik in de grond. Ook de TOC-bepalingen in een waterextract van de grond kunnen informatie geven over het optreden van afbraak. Toename van het TOC-gehalte wijst op de vorming van polaire afbraakprodukten en dit betekent dus dat afbraak van olie plaatsvindt. Uiteraard geven de zuurstofmetingen en de TOC-bepalingen niet meer dan aanvullende informatie naast de olieanalyses. Niettemin kunnen dergelijke aanvullende gegevens van groot belang zijn als twijfel bestaat over de betrouwbaarheid van de olieanalyses.

4. AFBRAAK VAN GASOLIE

4.1. AFNAME VAN HET OLIEGEHALTE IN DE TIJD

De afbraak van de gasolie is vanaf het begin meteen goed op gang gekomen. Het oliegehalte van de vervuilde grond, gemeten volgens de hexaan/GC-methode, bedroeg bij aanvang van de proef circa 1800 mg.kg^{-1} droge grond. In ongeveer 5 maanden is dit gehalte gedaald tot circa 400 mg.kg^{-1} (Fig. 1). Dit gehalte ligt ruim beneden de B-waarde van 1000 mg.kg^{-1} , zoals deze door het Ministerie van VROM wordt gehanteerd als richtlijn voor nader onderzoek in het kader van de Interimwet Bodemsanering. De halveringstijd, dat is de tijd waarin de concentratie tot de helft terug loopt, bedraagt ongeveer twee maanden tijdens het zomerseizoen. Er bestaan slechts geringe verschillen tussen veldje 1A met begroeiing en veldje 1B zonder begroeiing.

De na maanden resterende olieproducten zijn waarschijnlijk niet gemakkelijk af te breken. Wel is in het voorjaar van 1986 een kleine stijging van het oliegehalte waargenomen. In 1987 ligt het oliegehalte nog steeds in de orde van $400\text{-}650 \text{ mg.kg}^{-1}$. De stijging van het oliegehalte in het voorjaar moet waarschijnlijk worden toegeschreven aan afbraak van hoogkokende oliecomponenten, die zelf niet worden meebepaald bij de GC-analyse maar waarvan

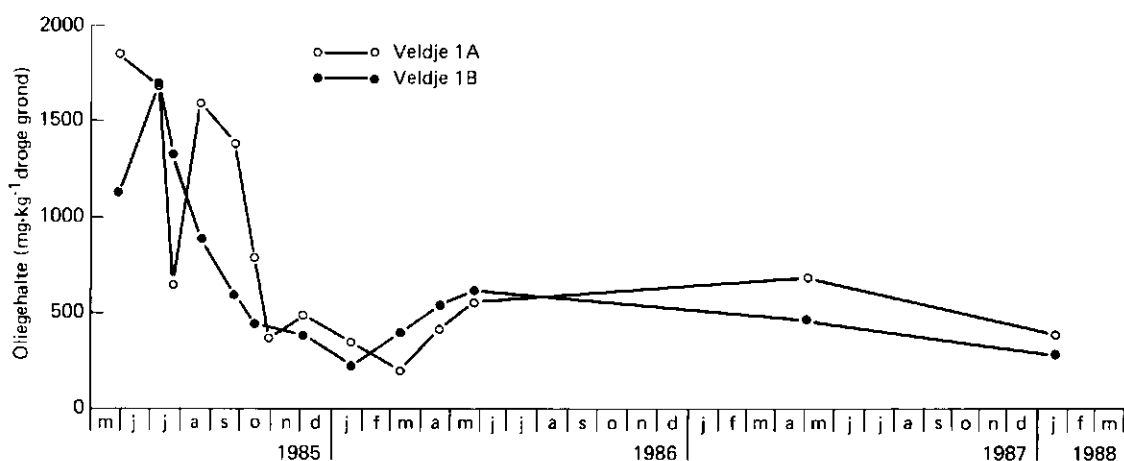


Fig. 1. Verloop van het oliegehalte (mg.kg^{-1}) in de gasolie-grond als functie van de tijd met de hexaan/GC-methode: Veldje 1A heeft grasbegroeiing, veldje 1B geen begroeiing. De tijdstippen, waarop grondbewerking en bemesting zijn uitgevoerd, zijn vermeld in Tabel 1

Tabel 4. Oliegehalten in bovenlaag (0-20 cm) en onderlaag (20-40 cm) en in de onderliggende drainzandlaag op de veldjes 1A en 1B, gemeten op 15-01-88. Veldje 1A heeft grasbegroeiing, veldje 1B heeft geen begroeiing

| Laag | Oliegehalte (mg.kg ⁻¹ droge grond) | |
|----------------------|---|-------------|
| | hexaan/GC-methode | VPR-methode |
| <u>Veldje 1A</u> | | |
| Bovenlaag (0-20 cm) | 435 | 523 |
| Onderlaag (20-40 cm) | 357 | 562 |
| Drainzandlaag | - | 50 |
| <u>Veldje 1B</u> | | |
| Bovenlaag (0-20 cm) | 298 | 616 |
| Onderlaag (0-20 cm) | 272 | 981 |
| Drainzandlaag | - | 47 |

de afbraakprodukten vermoedelijk wel bijdragen aan het gemeten oliegehalte. Overigens is de fractie hoogkokende componenten in gasolie zeer klein, vandaar dat de stijging in het voorjaar ook gering is. In januari 1988 is het oliegehalte op de beide veldjes gedaald tot 300-400 mg.kg⁻¹ droge grond.

Op 15-01-88 is het oliegehalte van de boven- en onderlaag afzonderlijk bepaald. De resultaten zijn vermeld in Tabel 4, de weergegeven oliegehalten zijn in dit geval ook bepaald volgens de VPR-methode. Op veldje 1A is het verschil gering, de gehalten liggen in de orde van 500-600 mg.kg⁻¹. Op veldje 1B, waar de gehalten in de orde van 600-1000 mg.kg⁻¹ liggen, is een duidelijker verschil tussen boven- en onderlaag geconstateerd. De gehalten liggen voor beide veldjes hoger dan de eindwaarden in Figuur 1. Dit wordt veroorzaakt door de verschillende extractiemethoden. De extractie met aceton/pentaan (VPR-methode) geeft doorgaans een beter extractierendement dan de extractie met hexaan, vooral in natte grond. In de onderliggende zandlaag is vrijwel geen olie aangetroffen. Het gehalte is hier kleiner dan 100 mg.kg⁻¹ en ligt maar net boven de detectiegrens.

4.2. AËRATIE VAN DE GROND

De gemeten zuurstofgehalten in de grond (Tabel 5) laten zien, dat met name gedurende het eerste zomerhalfjaar sprake is van een sterke afname van het

Tabel 5. Zuurstofgehalten (vol.%) in de grond als functie van de diepte (cm) op de veldjes 1A en 1B met gasolie-grond. Veldje 1A heeft grasbegroeiing, veldje 1B heeft geen begroeiing

| Datum | Zuurstofgehalten (vol.%) | | | | | |
|----------|--------------------------|-------|-------|-----------|-------|-------|
| | veldje 1A | | | veldje 1B | | |
| | 15 cm | 30 cm | 50 cm | 15 cm | 30 cm | 50 cm |
| 9-07-85 | 13 | 6 | 2,5 | 19 | 16,5 | 15 |
| 23-07-85 | 8,5 | 3 | 1,5 | 18 | 15 | 13 |
| 20-08-85 | 8 | 3,5 | 0,5 | 15 | 10 | 3 |
| 3-09-85 | 10,5 | 5 | 2,5 | 18 | 10 | 4 |
| 23-09-85 | 11 | 6 | 2,5 | 18 | 12 | 6 |
| 3-10-85 | 18,5 | 15 | 12 | 19 | 16,5 | 12 |
| 29-10-85 | 19 | 18 | 15 | 20,5 | 19,5 | 18 |
| 4-12-85 | 20,5 | 16,5 | 13 | - | - | - |
| 22-01-86 | 20 | 15 | 9 | 20 | 18 | 15 |
| 13-03-86 | 20 | 18,5 | 15 | - | - | - |
| 22-04-86 | 20,5 | 19,5 | 17 | - | - | - |
| 28-05-86 | 20,5 | 20 | 19,5 | - | - | - |
| 17-06-86 | 21 | 20 | 18,5 | 21 | 20,5 | 20 |

zuurstofgehalte met de diepte. Dit wijst er op dat veel zuurstof wordt verbruikt in de grond bij de afbraak van de gasolie. Begin oktober 1985 stijgt het zuurstofgehalte sterk, en het blijft daarna ook hoog tijdens het voorjaar en de zomer van 1986. De geringe stijging van het oliegehalte in het voorjaar van 1986 (zie Fig. 1) zou kunnen wijzen op de vorming van afbraakproducten. Deze afbraak heeft echter niet geleid tot zuurstofverbruik van enige betekenis.

Zoals blijkt uit Figuur 1 is in 1986 en 1987 weinig afbraak van de olie meer opgetreden. Dit wordt inderdaad bevestigd door het zuurstofverloop in de bodem. In het najaar van 1985 zijn de zuurstofgehalten in de bodem gestegen als gevolg van enerzijds het afnemende oliegehalte maar anderzijds ook de dalende bodemtemperatuur in het najaar. In het voorjaar 1986 daalt het zuurstofgehalte echter niet meer bij stijgende bodemtemperatuur. Dit betekent dat de dan nog resterende olieproducten in de grond slecht afbreekbaar zijn. Deze restverontreiniging veroorzaakt geen extra zuurstofverbruik meer. De grond kan dus op grond van het zuurstofverbruik als 'schoon' worden aangemerkt, hoewel het oliegehalte nog wel duidelijk boven de A-waarde van 100 mg.kg^{-1} (referentiewaarde) ligt. Of de grond inderdaad als 'schoon' kan worden beschouwd hangt ook samen met het hergebruik van de grond.

Gezien het verloop van de oliegehalten (Fig. 1) en de zuurstofgehalten (Tabel 5) tijdens het eerste halfjaar lijkt de conclusie gerechtvaardigd dat met de grondbewerking op veldje 1B een betere beluchting en iets snellere afbraak van de olie is gerealiseerd. Op veldje 1A zijn de zuurstofgehalten lager, waarschijnlijk als gevolg van de hier aanwezige grasvegetatie.

Uit het laboratoriumonderzoek is gebleken dat zelfs bij voldoende beluchting de grondbewerking een stimulerend effect heeft op de olieafbraak (zie Hfdst. 6). Een belangrijk neveneffect is waarschijnlijk dat door menging van olie en grond verse aangrijpingsoppervlakken ontstaan voor de bacteriën. Als deze hypothese juist is, betekent dit dat de grondbewerking zo frequent mogelijk moet plaatsvinden, liefst elke week en over de gehele diepte van de laag verontreinigde grond.

4.3. BEMESTING EN UITSPOELING VAN NUTRIËNTEN

De concentraties van enkele in water oplosbare stoffen in de grond en de concentraties van deze stoffen in het drainwater zijn weergegeven in Tabel 6. Er zijn geen significante verschillen geconstateerd tussen het begroeide veldje 1A en het braakliggende veldje 1B.

De pH-H₂O van de gasolie-grond is vrij laag (in de orde van pH 4,5-5,0) maar dit is kennelijk geen belemmering geweest voor de olieafbraak. Wel is op veldje 1B op 3-10-85 een bekalking uitgevoerd, maar dit resulteerde pas in januari 1986 in een merkbare verhoging van de pH. Op dat moment was de gasolie al grotendeels afgebroken, zodat het pH-effect niet meer tot uiting is gekomen in de afbraaksnelheid. Bij de laatste meting op 4-05-87 blijkt de pH toch weer laag te zijn (pH 4,3).

De beschikbaarheid van stikstof en fosfaat is zeer waarschijnlijk niet limiterend geweest voor de bacteriegroei. Tijdens het eerste jaar vindt in september/oktober 1985 nog enige uitspoeling van fosfaat plaats. Nitraatuitspoeling is waargenomen gedurende het gehele eerste onderzoeksjaar mei 1985 tot mei 1986, waarbij de concentraties in het drainwater in de orde van 50-200 mg.l⁻¹ NO₃ liggen. Op veldje 1A met grasbegroeiing liggen de nitraatconcentraties in het drainwater gemiddeld lager dan op het braakliggende veldje 1B. Vermoedelijk wordt dit verschil veroorzaakt door de opname van stikstof door de grasvegetatie. De constatering, dat aanzienlijke nitraatuitspoeling optreedt, is in overeenstemming met onderzoeksresultaten van GRONTMIJ (1986).

Tabel 6. Concentraties van in water oplosbare stoffen in de grond (in mg.kg⁻¹) en in het drainwater (in mg.l⁻¹) voor de veldjes 1A en 1B. Beide veldjes zijn vervuild met gasolie. Veldje 1A heeft grasbegroeiing, veldje 1B heeft geen begroeiing

| Datum | pH | Concentraties in grond (mg.kg ⁻¹) | | | | | pH | Concentraties in drainwater (mg.l ⁻¹) | | | | |
|------------------|-----|---|-----|-----------------|-----------------|-----|-----|---|-----|-----------------|-----------------|-----|
| | | PO ₄ | Cl | NO ₃ | SO ₄ | TOC | | PO ₄ | Cl | NO ₃ | SO ₄ | TOC |
| Veldje 1A | | | | | | | | | | | | |
| 23-07-85* | - | - | 123 | 124 | 126 | 158 | 7,1 | - | 30 | 0 | 358 | 71 |
| 20-08-85 | - | - | - | - | - | - | - | - | 14 | 104 | 606 | - |
| 3-09-85 | 5,0 | - | - | - | - | - | 6,4 | - | 20 | 68 | 456 | 89 |
| 24-09-85 | 5,1 | 2,3 | 124 | 71 | 191 | 143 | 6,9 | 0,9 | - | - | - | 68 |
| 3-10-85 | - | - | - | - | - | - | 6,7 | 0,7 | - | - | - | 68 |
| 15-10-85* | 4,3 | 0,2 | 70 | 486 | 229 | 111 | 6,6 | 0,8 | 51 | 108 | - | 111 |
| 29-10-85 | - | - | - | - | - | - | - | <0,1 | 97 | 73 | 245 | 36 |
| 18-12-85 | - | - | - | - | - | - | - | <0,1 | 59 | 165 | 201 | 21 |
| 22-01-86 | 4,9 | 0,7 | 68 | 56 | 91 | 175 | 6,5 | <0,1 | 76 | 79 | 138 | 28 |
| 8-04-86 | - | - | - | - | - | - | 6,5 | - | - | - | - | 95 |
| 22-04-86 | 6,3 | 14,7 | 76 | 0 | 55 | 75 | - | - | 151 | 65 | 148 | 89 |
| 28-05-86 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 72 |
| 17-06-86 | - | - | - | - | - | - | 7,4 | - | - | - | - | 51 |
| 4-05-87 | 4,1 | - | 15 | 20 | 38 | 81 | 6,7 | - | 6 | 7 | 52 | 18 |
| Veldje 1B | | | | | | | | | | | | |
| 23-07-85* | - | - | 79 | 405 | 436 | 111 | 7,0 | - | 49 | 9 | 425 | 64 |
| 20-08-85 | - | - | - | - | - | - | - | - | 21 | 162 | 492 | - |
| 3-09-85 | 4,8 | - | - | - | - | - | 6,1 | - | 41 | 127 | 357 | 110 |
| 24-09-85 | 5,0 | 3,4 | 73 | 0 | 86 | 133 | 6,6 | 1,3 | - | - | - | 68 |
| 3-10-85 | - | - | - | - | - | - | 6,9 | 1,1 | - | - | - | 68 |
| 15-10-85* | 4,4 | 0,3 | 66 | 431 | 119 | 75 | 6,5 | 1,1 | 48 | 124 | - | 140 |
| 29-10-85 | 4,7 | - | - | - | - | - | - | <0,1 | 50 | 98 | 266 | 78 |
| 18-12-85 | - | - | - | - | - | - | - | <0,1 | 43 | 204 | 199 | 30 |
| 22-01-86 | 6,9 | 0,2 | 51 | 85 | 131 | 131 | 6,4 | <0,1 | 74 | 150 | 139 | 32 |
| 8-04-86 | - | - | - | - | - | - | 6,6 | - | 121 | 42 | 144 | 100 |
| 22-04-86 | 6,0 | 8,9 | 30 | 0 | 42 | 94 | - | - | 137 | 114 | 160 | 89 |
| 28-05-86 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 84 |
| 17-06-86* | - | - | - | - | - | - | 6,5 | - | - | - | - | 71 |
| 4-05-87 | 4,3 | - | 10 | 18 | 15 | 123 | 6,5 | - | 7 | 7 | 60 | 7 |

* eerste analyses na bemesting (zie Tabel 1)

De C:N:P verhouding bedroeg na de eerste bemesting op 4-07-85 ongeveer 225:10:3, uitgaande van een aanvangsoliegehalte van ongeveer 1800 mg.kg^{-1} (d.i. circa $1530 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ C}$). Aannemend dat de C:N:P verhouding van bacteriecelmateriaal ongeveer 100:10:1 is en dat circa 50% van het substraat wordt gebruikt voor de opbouw van bacteriecelmateriaal, dan zou de C:N:P verhouding in de grond 200:10:1 mogen zijn (HOEKS, 1988). Dit zou betekenen dat bij de eerste bemesting al vrijwel voldoende stikstof en fosfaat is toegediend voor een optimale C:N:P verhouding. De tweede bemesting op 3-10-85 is dus waarschijnlijk niet meer nodig geweest. Hoewel na de eerste bemesting nog geen sprake is van overmatige bemesting treedt in augustus en september 1985 toch uitspoeling van nitraat op. De uitgestrooide meststof is wel ondergewerkt met een cultivator, maar een homogene verdeling zal daarbij niet bereikt zijn. Daardoor wordt de toegediende meststof waarschijnlijk inefficiënt benut, zodat een deel kan uitspoelen. Met een frequent uitgevoerde grondbewerking kan een betere verdeling van de meststof door de grond worden bereikt waardoor waarschijnlijk minder kans op uitspoeling bestaat.

Op de lange duur zal echter altijd uitspoeling van nitraat plaatsvinden omdat de stikstof, die is vastgelegd in het bacteriecelmateriaal, na kortere of langere tijd weer vrijkomt bij de mineralisatie van afgestorven bacteriecellen.

4.4. UITSPOELING VAN OLIE EN AFBRAAKPRODUKTEN

In eerder uitgevoerd onderzoek is reeds aangetoond door TEN HOLDER (1980) en VAN GESTEL (1981) dat afbraak van olie leidt tot vorming van in water oplosbare afbraakprodukten. Uit dat onderzoek bleek, dat het gehalte aan in water oplosbare organische stoffen stijgt naarmate de afbraaksnelheid sneller verloopt, wat bijvoorbeeld het geval is na toediening van meststoffen.

Op de proefvelden resulteert de afbraak van de gasolie eveneens in de vorming van afbraakprodukten. Dit blijkt uit de toename van het totaal organisch koolstofgehalte (TOC) in het drainwater tot 110 à 140 $\text{mg.l}^{-1} \text{ C}$ (Fig. 2). In de wintermaanden loopt het TOC-gehalte sterk terug tot 20 à 30 $\text{mg.l}^{-1} \text{ C}$, enerzijds omdat de olieafbraak vrijwel tot stilstand komt (afname oliegehalte, lage temperatuur) en anderzijds omdat extra uitspoeling en

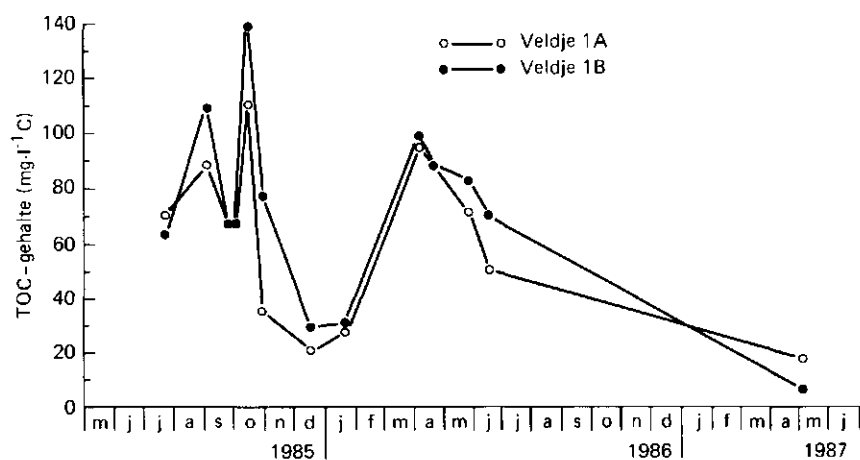


Fig. 2. Verloop van het gehalte aan oplosbare organische stoffen in het drainwater, gemeten als totaal opgelost organisch koolstof (TOC-gehalte in $\text{mg.l}^{-1} \text{C}$), als functie van de tijd. Veldje 1A heeft grasbegroeiing en Veldje 1B geen begroeiing

verdunding optreedt door het neerslagoverschot in de winter. In april 1986 is een stijging van het TOC-gehalte waargenomen, gevolgd door een daling in de daarop volgende zomermaanden. Vermoedelijk hangt dit samen met het opnieuw op gang komen van bacterie-activiteit in het voorjaar. Zoals reeds in Hoofdstuk 4.1. is aangegeven leidt deze afbraak in het voorjaar tot een toename van het gemeten oliegehalte in de grond.

Uitspoeling van oliecomponenten blijkt gering te zijn. De gehalten aan minerale olie in het drainwater liggen onder de B-waarde van $200 \mu\text{g.l}^{-1}$. GRONTMIJ (1987) vermeldt vergelijkbare waarden betreffende een landfarmingsonderzoek in Erp.

4.5. CONCLUSIES

De afbraak van gasolie in de grond verloopt zeer snel met een geschatte halfwaarde-tijd van ongeveer twee maanden. Niettemin blijft een restconcentratie van circa 500mg.kg^{-1} achter, die vrijwel niet meer afneemt gedurende de volgende twee jaren. Dit gehalte ligt nog ruim boven norm voor schone grond (A-waarde = 100mg.kg^{-1}), zoals aangegeven in de Interimwet

Bodemsanering. Niet duidelijk is of een dergelijke restconcentratie beperkingen oplegt aan het hergebruik van de grond. Kennelijk betreft het hier zeer moeilijk afbreekbare verbindingen. Ook is het mogelijk dat de oplosbaarheid van deze verbindingen zo gering is dat de beschikbaarheid voor de micro-organismen limiterend is voor verdere afbraak. Het lijkt wenselijk om na te gaan of door toevoeging van detergenten de oplosbaarheid en mobiliteit van deze restprodukten kan worden verhoogd.

5. AFBRAAK VAN RUWE OLIE

5.1. AFNAME VAN HET OLIEGEHALTE IN DE TIJD

Het gehalte aan ruwe olie in de crude-grond vertoont een merkwaardig verloop in de tijd (zie Fig. 3). Na een aanvankelijke afname blijft het oliegehalte gedurende de zomer van 1985 min of meer constant. In najaar en winter lopen de oliegehalten vervolgens terug om in het voorjaar van 1986 weer toe te nemen. De oliegehalten zijn dan zelfs hoger dan in de voorafgaande zomer 1985. Een soortgelijke stijging, maar dan veel minder extreem,

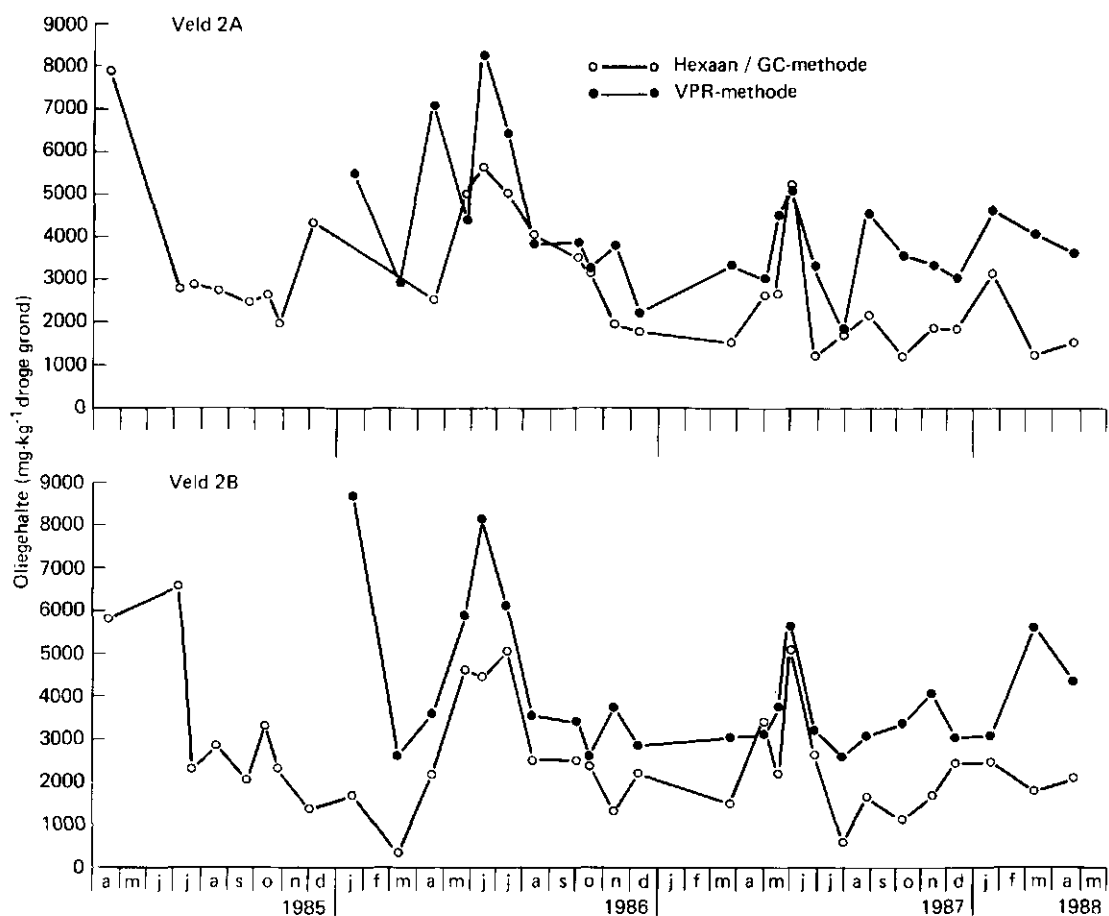


Fig. 3. Verloop van het oliegehalte in de crude-grond, gemeten volgens de hexaan-GC methode en volgens de aceton/pentaaan-GC methode, als functie van de tijd. Veldje 2A heeft grasbegroeiing, veldje 2B geen begroeiing. De tijdstippen, waarop grondbewerking en bemesting zijn uitgevoerd, zijn vermeld in Tabel 1

is ook waargenomen bij de gasolie-grond. In het daarop volgende najaar daalt het oliegehalte weer om vervolgens in het voorjaar van 1987 opnieuw te stijgen tot ongeveer hetzelfde niveau als in de voorgaande jaren (circa 5000 mg.kg^{-1}). Het gehalte volgens de VPR-methode (extractie met aceton/pentaan) is duidelijk hoger dan volgens de hexaan/GC-methode, wat er op duidt dat dankzij het gebruik van aceton ter verwijdering van water een beter extractierendement wordt bereikt. Overigens vertoont het oliegehalte volgens de VPR-methode een vergelijkbaar verloop in de tijd.

Gezien de reeds eerder genoemde problemen met betrekking tot de extractie en analyse en ook gezien het verloop van het 'oliegehalte' moet worden vastgesteld dat Figuur 3 geen juist beeld geeft van de afname van het werkelijke oliegehalte in de grond. Niettemin lijkt het er op dat aan het eind van het derde seizoen het 'oliegehalte' gemeten volgens de GC-methode gemiddeld lager is dan bij aanvang van de proef.

In Hoofdstuk 3 is reeds aangegeven dat de problemen bij de olie bepaling worden veroorzaakt door problemen bij de extractie (vochtgehalte van de grond) en bij de GC-analyse (hoog-kokende componenten). Het werkelijke oliegehalte van de crude-grond ligt dan ook belangrijk hoger dan de analyses weergeven. Volgens de gegevens in Tabel 3, waarbij het oliegehalte is bepaald op grond van de GC-methode in combinatie met de indampmethode, zou het oliegehalte in juni 1986 in de orde van $14\ 000 \text{ mg.kg}^{-1}$ liggen. Het oorspronkelijke oliegehalte van de crude-grond is dan ook naar verwachting aanmerkelijk hoger dan de $6000\text{-}8000 \text{ mg.kg}^{-1}$, bepaald volgens de hexaan/GC-methode. Eerdere analyses van de crude-grond, zoals deze wordt aangevoerd bij de VAM in Wijster, wijzen zelfs op totaal gehalten van $25\ 000\text{-}35\ 000 \text{ mg.kg}^{-1}$ (volgens NEN-methode voor water met tetra-extractie en IR-analyse).

De schommelingen in het gemeten oliegehalte en vooral de toename in het voorjaar moeten worden toegeschreven aan afbraak van lange C-ketens met een hoog kookpunt, die zelf niet worden meebepaald bij de GC-methode omdat ze pas vluchtig worden boven 300°C . Door afbraak worden hieruit echter afbraakproducten met kortere ketens gevormd, die waarschijnlijk beter extraheerbaar en tevens vluchtiger zijn, waardoor ze bij de GC-analyse bijdragen aan het totaal oliegehalte. Wanneer de afbraak in het voorjaar weer op gang komt kan dit dus leiden tot een toename van het 'oliegehalte'.

In december 1987 en januari 1988 is het oliegehalte (VPR-methode) in de bovenlaag gedaald tot $1750\text{-}3000 \text{ mg.kg}^{-1}$ terwijl het in de onderlaag (20-40 cm) nog $4500\text{-}6700 \text{ mg.kg}^{-1}$ is (Fig. 4). Met name in de bovenste 20 cm van

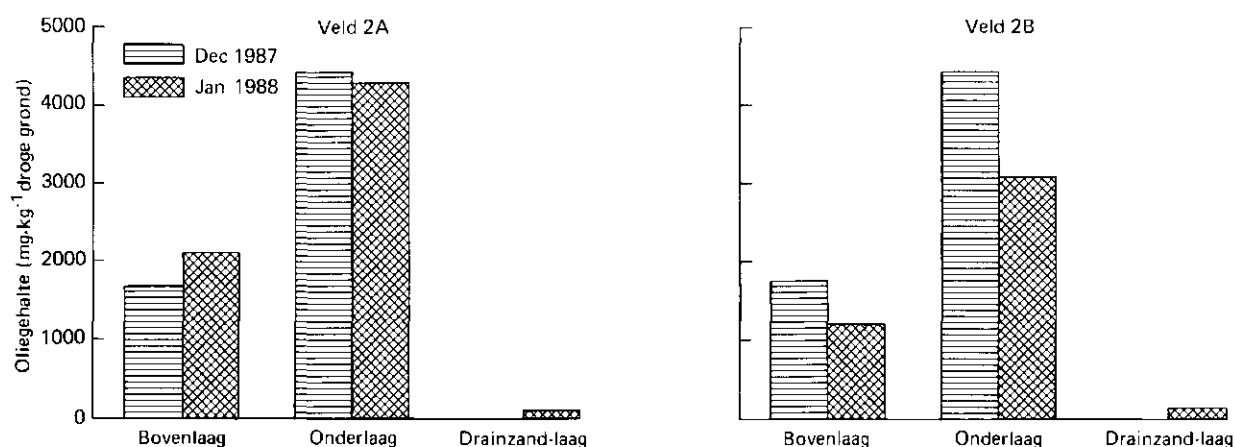


Fig. 4. Oliegehalten van de bovenlaag (0-20 cm) en de onderlaag (20-40 cm) op de veldjes 2A en 2B, gemeten in december 1987 en januari 1988 volgens de VPR-methode. Ook de oliegehalten van de daaronderliggende drainzand-laag (40-50 cm) zijn weergegeven. Veldje 2A heeft grasbegroeiing, veldje 2B heeft geen grasbegroeiing

de laag is het oliegehalte flink gedaald, maar ook op veldje 2B met grondbewerking ligt het gehalte nog ruim boven de B-waarde. In de onderlaag is het oliegehalte aanzienlijk hoger, en de olie in deze laag heeft ook nog enigszins het karakter van de oorspronkelijke olie, zo blijkt uit de gaschromatogrammen (Fig. 5).

Door afbraak verandert het karakter van de olie. Dit blijkt duidelijk uit Figuur 6, waar drie chromatogrammen zijn weergegeven van achtereenvolgende tijdstippen.

De onderlaag is bij de grondbewerking niet meegenomen, omdat de grondbewerking niet dieper dan 15 à 20 cm kon worden uitgevoerd. Het duidelijk hogere oliegehalte in de onderlaag toont aan dat de grondbewerking zo mogelijk over de gehele diepte van de verontreinigde laag moet worden uitgevoerd om een optimale afbraak van de olie te bewerkstelligen. Bij deze grond speelt bovendien mee, dat de structuur van de grond slecht was en regelmatig verslemping optrad, waardoor de zuurstofhuishouding in de onderste laag niet optimaal was. De onderliggende drainerende zandlaag bevat praktisch geen olie, uitspoeling van pure olie treedt dus vrijwel niet op.

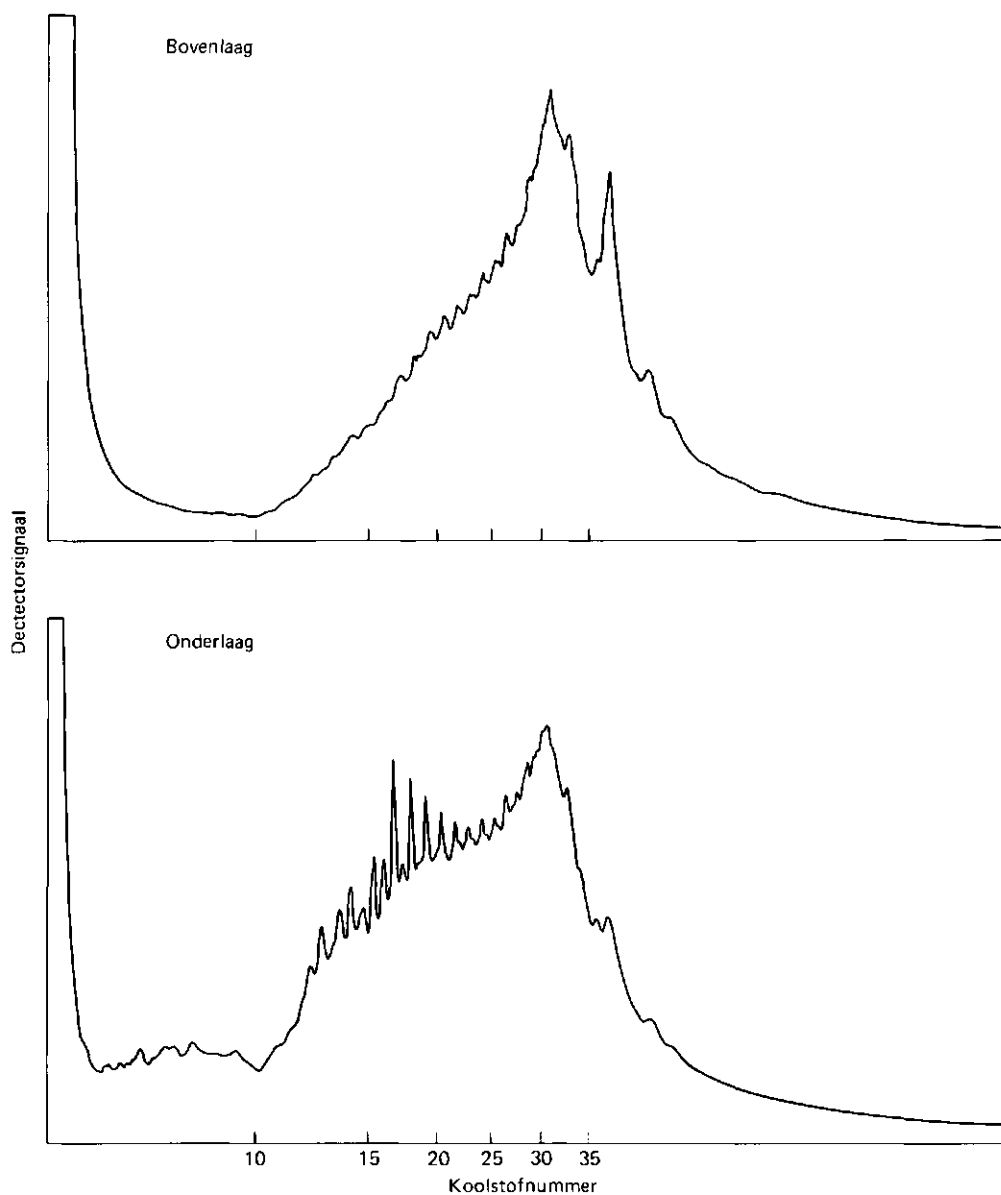


Fig. 5. Gaschromatogrammen van de olie in de onder- en de bovenlaag op veldje 2B, gemeten op 15 jan. 1988. Het chromatogram van de oorspronkelijke olie is gegeven in Figuur 6. A: bovenlaag; B: onderlaag. In het chromatogram van de onderlaag zijn nog duidelijk pieken van alkanen herkenbaar, zoals deze ook voorkomen in de oorspronkelijke olie. In het chromatogram van de bovenlaag zijn deze alkanen door afbraak geheel verdwenen. In het chromatogram is het effect van afbraak in de bovenlaag te zien als een afkalving van de berg aan de linker zijde terwijl de hogere koolwaterstoffen rechts in het chromatogram aanwezig blijven

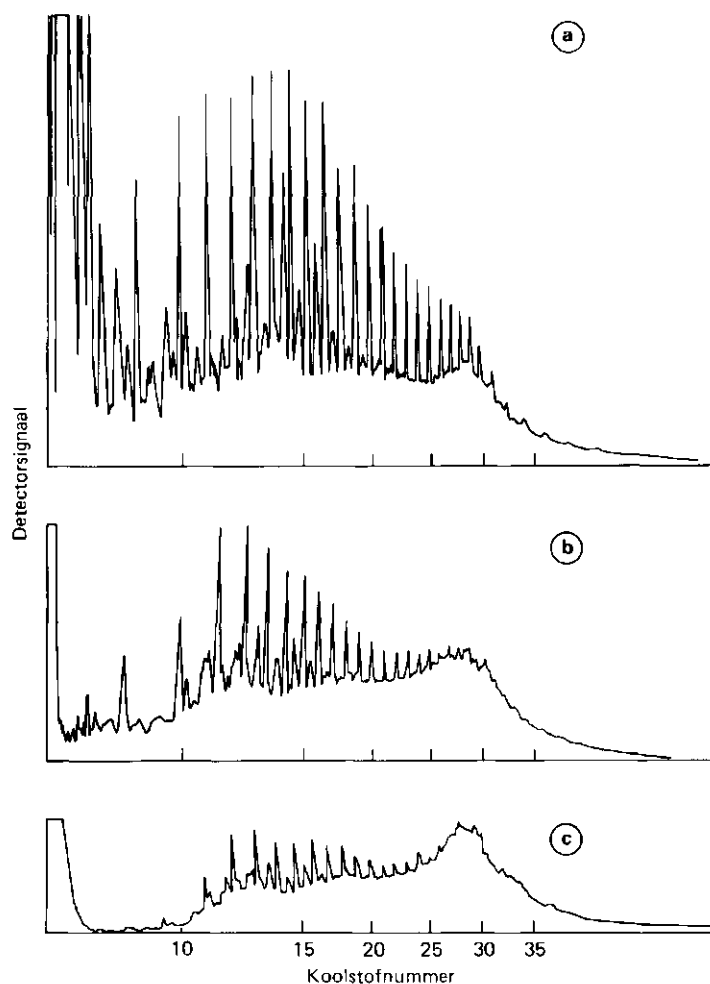


Fig. 6. Veranderingen in het gaschromatogram van de geëxtraheerde olie uit grondmonsters van veldje 2B als gevolg van afbraak. A: oorspronkelijke olie; B: na 61 dagen; C: na 423 dagen. In de tijd gezien verdwijnen de pieken van de alkanen geleidelijk. Met name de gemakkelijker afbreekbare koolwaterstoffen in het traject C10 tot C25 verdwijnen, terwijl de hogere koolwaterstoffen (C25 en hoger) achterblijven in de grond

3.2. AËRATIE VAN DE GROND

In Hoofdstuk 3 werd reeds opgemerkt dat het nuttig kan zijn om ook andere metingen te verrichten om vast te stellen of er afbraak optreedt. Aan de hand van de gemeten zuurstofgehalten in de grond (Tabel 7) kan worden geconcludeerd dat er wel degelijk afbraak plaatsvindt op de veldjes 2A en 2B, ook al komt dit niet duidelijk tot uiting in een afname van het oliegehalte. Op 50 cm diepte liggen de zuurstofgehalten in de orde van 0-5 vol.%.

Tabel 7. Zuurstofgehalten (vol.%) in de grond als functie van de diepte (cm) op de veldjes 2A en 2B. Beide veldjes zijn vervuild met ruwe olie (crude-grond). Veldje 2A heeft grasbegroeiing, veldje 2B heeft geen grasbegroeiing

| Datum | Zuurstofgehalten (vol.%) | | | | | |
|------------|--------------------------|-------|-------|-----------|-------|-------|
| | veldje 2A | | | veldje 2B | | |
| | 15 cm | 30 cm | 50 cm | 15 cm | 30 cm | 50 cm |
| 9-07-85 | 14 | 12 | 5 | 16 | 6,5 | - |
| 23-07-85 | 15,5 | 9 | 3 | 16 | 7,5 | - |
| 20-08-85 | 10 | 4,5 | 2,5 | * | 9 | - |
| 3-09-85 | 7 | 2 | 0 | 20 | 17 | - |
| 23-09-85 | 7,5 | 4 | 0 | 20 | 16 | - |
| 15-10-85 | 8 | 5 | 2 | 17,5 | 7,5 | 2,5 |
| 29-10-85 | 16 | 10 | 0,5 | 18 | 11 | 2,5 |
| 4-12-85 | 1 | 0,5 | 0 | * | 4 | 4 |
| 22-01-86 | 3 | 4 | * | - | - | - |
| 13-03-86 | 15 | 11 | 2 | * | * | * |
| 22-04-86 | 19 | 17 | 8 | * | 17 | * |
| 28-05-86 | 20,5 | 17 | 4 | 19,5 | 17,5 | 5 |
| 17-06-86 | 19 | 12,5 | 5 | 20,5 | 19 | 18 |
| 5-07-86 | 19,5 | 16 | 4 | 21 | 19,5 | 12 |
| 12-08-86 | 20 | 17 | 3,5 | 21 | 20 | 11,5 |
| 1-10-86 | * | 15 | 4 | 20,5 | 12 | 4,5 |
| 16-10-86 | 20 | 15 | 4,5 | 20 | 13 | 4,5 |
| 12-11-86 | 21 | 16 | 5 | 21 | 14 | 3 |
| 11-12-86 | 5 | 3 | 2 | 9 | 9 | 8 |
| 25-03-87 | 20 | 17 | * | 20 | 20 | 17 |
| 4-05-87 | 20 | 17 | * | 20 | 20 | 17 |
| 18-05-87 | 20 | 19,5 | 6 | 19,5 | 19,5 | 19,5 |
| 2-06-87 | 20,5 | 20 | 5 | 20,5 | 20,5 | 19 |
| 29-06-87 | 14 | 4,5 | * | 2 | 1 | 0 |
| 31-07-87 | 19 | 13,5 | 18 | 16 | 17 | 12 |
| 28-08-87 | 20 | 19 | * | 13 | 20 | 18 |
| 9-10-87 ** | 14 | 13,5 | 5,5 | 18 | 9 | 3 |
| 9-11-87 | 20,5 | 11 | 10 | 2 | 0 | 10 |
| 7-12-87 | 18,5 | 10 | 10 | 18 | 13 | 8 |
| 15-01-88 | 14 | 19 | 20 | 12 | 16 | 7 |
| 3-03-88 | 19 | 20 | 13 | 17,5 | 17 | 13,5 |

* Meetbuis verstopt met water

** Vanaf deze datum zijn de zuurstofmetingen m.b.v de Stiboka-sonde uitgevoerd (STIBOKA. Stichting voor Bodemkartering-Wageningen)

Hierbij moet wel worden opgemerkt dat deze venige grond aanmerkelijk vochtiger was dan de gasolie-grond op de veldjes 1A en 1B, zodat de diffusiecoëfficiënt hier naar verwachting kleiner is. In de winterperiode was de grond enkele keren zo nat, dat geen bodemluchtmonster kon worden aangezogen. De doorlatendheid van de grond is waarschijnlijk gering aangezien op veldje 2B plasvorming optrad in de winterperiode.

De constatering, dat met name in het groeiseizoen veel zuurstof wordt verbruikt in de grond en afbraakprodukten in het drainwater terecht komen (Par. 5.4), wijst er op dat afbraak van de ruwe olie plaatsvindt. De zuurstofgehalten in de grond en de TOC-gehalten van het drainwater liggen in dezelfde orde van grootte als op de veldjes 1A en 1B met gasolie-grond. Hieruit blijkt temeer dat de gemeten oliegehalten in de crude-grond geen goed beeld geven van de werkelijke olieafbraak.

5.3. BEMESTING EN UITSPOELING VAN NUTRIËNTEN

De concentraties van enkele in water oplosbare stoffen in de grond en de concentraties van deze stoffen in het drainwater zijn weergegeven in Tabel 8.

Tabel 8. Concentraties van in water oplosbare stoffen in de grond (in mg.kg^{-1}) en in het drainwater (in mg.l^{-1}) voor de veldjes 2A en 2B. Beide veldjes zijn vervuild met ruwe olie (crude-grond). Veldje 2A heeft grasbegroeiing, veldje 2B heeft geen begroeiing

| Datum | pH | Concentraties in grond (mg.kg^{-1}) | | | | | pH | Concentraties in drainwater (mg.l^{-1}) | | | | |
|------------------|-----|--|-----|-----------------|-----------------|-----|-----|--|-----|-----------------|-----------------|-----|
| | | PO ₄ | Cl | NO ₃ | SO ₄ | TOC | | PO ₄ | Cl | NO ₃ | SO ₄ | TOC |
| Veldje 2A | | | | | | | | | | | | |
| 19-04-85 | - | - | 482 | 0 | 304 | - | 6,5 | - | - | - | - | - |
| 23-07-85* | 7,0 | - | 302 | 467 | 451 | 183 | 6,7 | - | 248 | 0 | 482 | 98 |
| 1-08-85 | 6,6 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 20-08-85 | - | - | - | - | - | - | - | - | 388 | 176 | 373 | - |
| 3-09-85 | 6,7 | - | - | - | - | - | 6,6 | - | - | 194 | 527 | 100 |
| 24-09-85 | 6,8 | 2,2 | 122 | 0 | 153 | 155 | 6,3 | 0,9 | - | - | - | 64 |
| 3-10-85 | - | - | - | - | - | - | 6,5 | 0,7 | - | - | - | 64 |
| 15-10-85* | 7,1 | 1,7 | 184 | 302 | 374 | 184 | 6,5 | 0,7 | - | - | - | 135 |
| 29-10-85 | - | - | - | - | - | - | - | <0,1 | 175 | 126 | 188 | 56 |
| 18-12-85 | - | - | - | - | - | - | - | 0,3 | 134 | 153 | 148 | 26 |
| 22-01-86 | - | 1,8 | 110 | 50 | 239 | 285 | 6,3 | <0,1 | 120 | 37 | 91 | 20 |
| 8-04-86 | - | - | - | - | - | - | 6,3 | - | - | 25 | 147 | 126 |
| 22-04-86 | 6,6 | 5,4 | 76 | 0 | 55 | 148 | - | - | - | 34 | 179 | 136 |
| 28-05-86 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 17-06-86 | 6,7 | - | 28 | 1 | 77 | 104 | - | - | - | - | - | - |
| 15-07-86 | 6,8 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 12-08-86 | 6,9 | - | 24 | 6 | 71 | 149 | - | - | - | - | - | - |
| 1-10-86 | 7,1 | - | 68 | 15 | 485 | 109 | 6,9 | - | - | - | - | - |
| 16-10-86 | 6,9 | - | 236 | 45 | 690 | 331 | - | - | - | - | - | - |

| Datum | pH | Concentraties in grond (mg.kg ⁻¹) | | | | | pH | Concentraties in drainwater (mg.l ⁻¹) | | | | |
|------------------|-----|---|-----|-----------------|-----------------|-----|-----|---|-----|-----------------|-----------------|-----|
| | | PO ₄ | Cl | NO ₃ | SO ₄ | TOC | | PO ₄ | Cl | NO ₃ | SO ₄ | TOC |
| 12-11-86 | 7,0 | 3,2 | 159 | 0 | 702 | 451 | - | - | - | - | - | - |
| 11-12-86 | 7,0 | 5,4 | 154 | 0 | 542 | 427 | 6,5 | <0,1 | 997 | 339 | 1110 | 87 |
| 25-03-87 | 7,1 | - | - | - | - | 177 | 6,5 | - | - | - | - | 20 |
| 4-05-87* | 5,8 | - | 45 | 115 | 160 | 49 | 6,3 | - | 280 | 30 | 142 | 28 |
| 18-05-87 | 6,2 | - | 43 | 235 | 188 | 62 | 6,1 | - | 144 | 75 | 87 | 23 |
| 2-06-87 | 6,9 | - | 13 | 23 | 189 | 60 | 7,2 | - | 230 | 9 | 163 | 70 |
| 29-06-87 | 6,5 | - | 20 | 45 | 73 | 44 | 8,0 | - | 174 | 63 | 78 | 95 |
| 31-07-87 | 7,2 | - | 10 | 0 | 49 | 130 | 6,5 | - | 94 | 54 | 180 | 125 |
| 28-08-87 | 6,1 | - | 9 | 0 | 133 | 204 | 7,6 | - | 130 | 62 | 144 | 24 |
| 9-10-87 | 6,1 | - | 13 | 0 | 71 | 171 | 6,7 | - | 89 | 7 | 202 | 87 |
| 9-11-87 | 6,7 | - | 8 | 0 | 107 | 76 | 6,4 | - | 268 | 0 | 232 | 184 |
| 7-12-87 | 7,0 | - | 10 | 0 | 77 | 85 | 6,6 | <0,1 | 121 | 0 | 118 | 129 |
| 15-01-88 | 7,2 | - | 10 | 13 | 449 | 42 | 7,5 | <0,1 | 58 | 4 | 396 | 31 |
| 3-03-88 | 7,2 | - | 11 | 0 | 317 | 53 | 6,5 | <0,1 | 44 | 0 | 402 | 26 |
| Veldje 2B | | | | | | | | | | | | |
| 19-04-85 | 7,1 | 0,8 | 468 | 0 | 267 | - | 6,5 | - | - | - | - | - |
| 23-07-85* | 6,9 | - | 297 | 339 | 498 | 163 | 6,8 | - | 235 | 14 | 372 | 85 |
| 1-08-85 | 6,6 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 20-08-85 | - | - | - | - | - | - | - | - | 416 | 134 | 363 | - |
| 3-09-85 | 6,6 | - | - | - | - | - | 6,3 | - | 473 | 140 | 422 | 114 |
| 24-09-85 | 7,0 | 1,8 | 120 | 0 | 157 | 143 | 6,6 | 1,2 | - | - | - | 64 |
| 3-10-85 | - | - | - | - | - | - | 6,3 | 0,9 | - | - | - | 80 |
| 15-10-85* | 7,3 | - | 154 | 76 | 287 | 198 | 6,5 | 0,6 | - | - | - | 125 |
| 29-10-85 | - | - | - | - | - | - | - | <0,1 | 169 | 95 | 199 | 54 |
| 18-12-85 | - | - | - | - | - | - | - | <0,1 | 142 | 250 | 169 | 41 |
| 22-01-86 | 7,7 | - | 100 | 21 | 135 | 516 | 6,5 | <0,1 | 113 | 94 | 104 | 30 |
| 8-04-86 | - | - | - | - | - | - | 6,4 | - | - | 40 | 134 | 153 |
| 22-04-86 | 6,6 | 2,3 | 48 | 0 | 84 | 121 | - | - | - | 50 | 169 | 184 |
| 28-05-86 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 17-06-86* | 6,4 | - | 6 | 154 | 66 | 87 | - | - | - | - | - | - |
| 15-07-86 | 6,8 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 12-08-86 | 6,8 | - | 87 | 108 | 79 | 117 | - | - | - | - | - | - |
| 1-10-86 | 7,0 | - | - | - | - | 433 | - | - | - | - | - | - |
| 16-10-86 | 7,0 | 7,4 | 93 | 0 | 514 | 199 | - | - | - | - | - | - |
| 12-11-86 | 6,9 | 5,5 | - | - | - | 482 | - | - | - | - | - | - |
| 11-12-86 | 6,9 | 3,7 | 140 | 105 | 546 | 508 | 6,6 | <0,1 | 770 | 461 | 1161 | 135 |
| 25-03-87 | 7,3 | - | - | - | 180 | - | 6,6 | - | - | - | - | 31 |
| 4-05-87* | 6,2 | - | 20 | 43 | 148 | 76 | 6,1 | - | 28 | 8 | 105 | 30 |
| 18-05-87 | 6,4 | - | 13 | 54 | 135 | 176 | 6,1 | - | 40 | 11 | 182 | 29 |
| 2-06-87 | 7,2 | - | 13 | 66 | 99 | 23 | 7,5 | - | 57 | 23 | 186 | 126 |
| 29-06-87 | 7,7 | - | 149 | 4 | 57 | 30 | 7,0 | - | 34 | 209 | 175 | 142 |
| 31-07-87 | 7,1 | - | 257 | 5 | 42 | 100 | 6,6 | - | 27 | 466 | 289 | 180 |
| 28-08-87 | 6,2 | - | 3 | 0 | 104 | 77 | 6,2 | - | 13 | 261 | 166 | 20 |
| 9-10-87 | 7,0 | - | 3 | 8 | 62 | 204 | 6,3 | - | 22 | 417 | 251 | 44 |
| 9-11-87 | 7,0 | - | 1 | 0 | 120 | 84 | 6,4 | - | 29 | 400 | 345 | 212 |
| 7-12-87 | 6,8 | - | 2 | 10 | 59 | 83 | 6,6 | <0,1 | 17 | 29 | 209 | 189 |
| 15-01-88 | 7,1 | - | 7 | 0 | 118 | 32 | 7,1 | <0,1 | 9 | 27 | 690 | 47 |
| 3-03-88 | 7,1 | - | 5 | 0 | 295 | 33 | 6,6 | <0,1 | 6 | 11 | - | 35 |

* eerste analyses na bemesting (zie Tabel 1)

De uitspoeling van nitraat met het drainwater is ook hier aanzienlijk en is waarschijnlijk het gevolg van inefficiënte benutting van de toegediende stikstof en mineralisatie van organische stof in de vorm van dode bacteriemassa. De concentraties in het drainwater lopen op tot 200 à 250 mg.l⁻¹ NO₃, in het tweede en derde jaar zelfs tot meer dan 400 mg.l⁻¹ NO₃.

De C:N:P verhouding was na de eerste bemesting ongeveer 250:3:1 en na de tweede bemesting ongeveer 170:4:1. Dit betekent dat de stikstof- en fosfaatvoorziening niet optimaal zijn, zeker niet als men bedenkt dat het werkelijke oliegehalte waarschijnlijk belangrijk hoger is dan gemeten. De sulfaatgehalten in het drainwater liggen in dezelfde orde van grootte als bij de veldjes 1A en 1B en zijn het gevolg van de toediening van superfosfaat, waarin als nevenbestanddeel CaSO₄ voorkomt.

De chloridegehalten van het drainwater zijn nogal hoog omdat gebleken is dat de crude-grond vrij veel zout bevat. Uit eerder onderzoek bleek dat dit vooral in de vorm van NaCl aanwezig is. Uitspoeling van fosfaat is, evenals op de veldjes 1A en 1B, gering dankzij de sterke vastlegging van fosfaat in de grond. Overigens is de fosfaatconcentratie in de grond niet limiterend geweest, gezien het gehalte van 2 mg.kg⁻¹ wateroplosbaar fosfaat in de grond.

5.4. UITSPOELING VAN OLIE EN AFBRAAKPRODUCTEN

De toename van de TOC-gehalten in het drainwater tot 125 à 135 mg.l⁻¹ C tijdens het eerste jaar (Tabel 8) wijst er op dat afbraak van olie en vorming van in water oplosbare afbraakproducten plaatsvindt. Na afname van het TOC-gehalte in de winter als gevolg van uitspoeling en verminderde afbraak bij lage temperatuur stijgt het TOC-gehalte van het drainwater in het voorjaar weer tot 100 à 200 mg.l⁻¹ C.

De uitspoeling van minerale olie met het drainwater is gering. Het Zuiveringsschap Drenthe heeft op 24-05-85 het drainwater bemonsterd en vond daarin een oliegehalte van 150 µg.l⁻¹. De crude-grond lag toen ruim een maand op het veld. Het gevonden oliegehalte ligt beneden de B-waarde voor grond- en oppervlaktewater welke 200 µg.l⁻¹ bedraagt. Benzeen was niet detecteerbaar (0,3 µg.l⁻¹) en de concentraties van toluen en xyleen lagen beneden de detectiegrens (< 0,2 µg.l⁻¹). Op 23-07-85, 29-10-85 en 22-01-86 is het drainwater via een polariteitsscreening met behulp van vloeistofchromatografie onderzocht op de aanwezigheid van aromaten en fenolen. De

aromaten benzeen, toluen en m-xyleen waren niet aantoonbaar. Evenmin konden fenolen worden aangetoond. Wel werden enkele pieken aangetroffen in het chromatogram, waarvan niet kon worden vastgesteld welke verbindingen het betrof. Uit de plaats in het chromatogram is afgeleid dat dit pieken zijn van zeer polaire verbindingen, die niet onderscheiden kunnen worden van natuurlijk voorkomende stoffen in water. In januari 1988 werd een piek waargenomen met dezelfde retentietijd en polariteit als xyleen. De grootte van de piek kwam overeen met $90 \mu\text{g.l}^{-1}$. Het oliegehalte bedroeg toen echter $145 \mu\text{g.l}^{-1}$ en in het gaschromatogram kon geen xyleen worden waargenomen. Dit betekent dat de gevonden piek afkomstig moet zijn van een andere stof, die niet nader geïdentificeerd kon worden.

5.5. CONCLUSIES

Concluderend kan worden gesteld dat de afbraak van ruwe olie goed verloopt, al komt dit niet goed tot uitdrukking in de afname van de gemeten oliegehalten. Het oorspronkelijke oliegehalte is waarschijnlijk nogal hoog (waarschijnlijk meer dan $15\ 000 \text{ mg.kg}^{-1}$ en op grond van de IR-metingen zoals uitgevoerd in opdracht van de VAM mogelijk zelfs $30\ 000 \text{ mg.kg}^{-1}$), waardoor reiniging in een seizoen niet haalbaar is. In de loop van ruim drie jaren lijkt het oliegehalte inderdaad gedaald te zijn, met name in de bovenste 20 cm van het regelmatig bewerkte veldje 2B. Het karakter van de olie verandert zeer duidelijk door de afbraak. De oliecomponenten met relatief korte C-ketens worden vrij snel afgebroken en uiteindelijk blijven alleen de componenten met vertakte en ook langere C-ketens achter. Het kost vermoedelijk veel tijd om de resterende hogere koolwaterstoffen af te breken.

De uitspoeling van oliecomponenten is gering. In de drainzandlaag is geen significante verhoging van het oliegehalte gevonden. Ook in het drainwater zijn vrijwel geen oliecomponenten aangetroffen. Wel worden polaire afbraakprodukten gevormd die in het drainwater terechtkomen en een verhoging van de TOC veroorzaken. Incidenteel zijn resten van minder polaire stoffen aangetroffen. Identificatie van de afzonderlijke componenten bleek niet goed mogelijk te zijn zonder geavanceerde analysetechnieken. In het onderzoek van GRONTMIJ (1987) zijn door de Keuringsdienst voor Waterleidingartikelen (KIWA) drainwatermonsters uitvoerig onderzocht met de

Purge & Trap en GC/MS methode waarbij met name alcoholen en alkanonen werden aangetroffen. Hoewel deze stoffen waarschijnlijk geen problemen veroorzaken lijkt het gewenst het drainwater via een zuiveringsinstallatie af te voeren, zolang er nog onzekerheden blijven bestaan met betrekking tot de chemische samenstelling en toxiciteit van het drainwater.

6. EFFECT VAN BEMESTING EN GROND- BEWERKING

6.1. Bemesting

Het laboratoriumonderzoek heeft aangetoond, dat bemesting met stikstof en fosfaat duidelijk stimulerend werkt bij de afbraak van olie. Na bemesting volgt exponentiële groei van de bacteriepopulatie, waarbij stikstof en fosfaat worden vastgelegd in het bacteriecelmateriaal (Fig. 7). Bij de afbraak van ruwe olie in de crude-grond bleek tijdens deze fase circa 33% van het substraat te worden verbruikt voor de synthese van celmateriaal, terwijl circa 67% van de olie wordt verademd om de hiervoor benodigde energie te verkrijgen. Na de exponentiële groeifase volgt een fase van stationaire groei en afsterving. In deze fase vindt geen vastlegging van nutriënten meer plaats. De benodigde stikstof en fosfaat moeten daarom worden toegediend in de fase van exponentiële groei, die vaak betrekkelijk kort duurt. Daarna neemt de omvang van de bacteriepopulatie geleidelijk af door afsterving van bacteriecellen. De eerder vastgelegde nutriënten komen deels vrij bij de mineralisatie van dode bacteriemassa en kunnen uitspoelen met het percolerende regenwater. In deze fase is nog wel sprake van een duidelijk verhoogd zuurstofverbruik vanwege de afbraak van organische stof in de vorm van dode bacteriemassa. Het totale zuurstofverbruik tot aan het moment dat

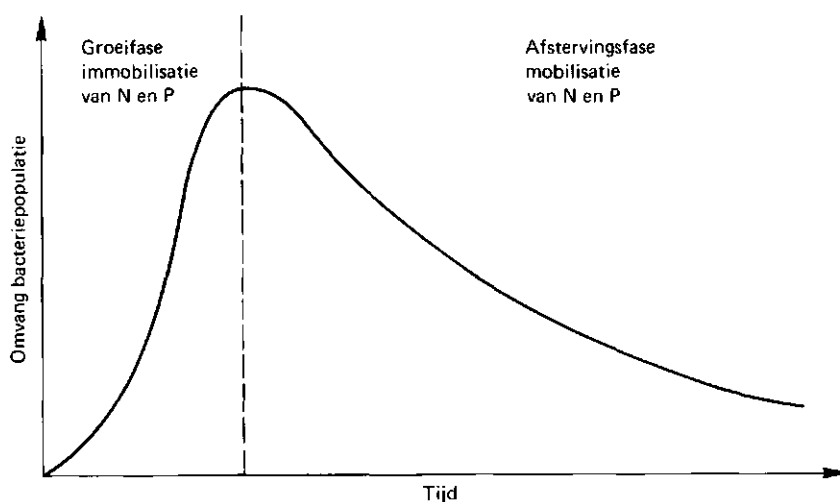


Fig. 7. Schematische weergave van de groei van een bacteriepopulatie in relatie met immobilisatie en mineralisatie van nutriënten

het zuurstofverbruik weer een normaal peil heeft bereikt bleek ongeveer gelijk te zijn aan de hoeveelheid zuurstof, die nodig is voor volledige afbraak van de olie tot CO_2 en H_2O .

Er is geen duidelijk verschil tussen nitraat- en ammoniummeststoffen geconstateerd, hoewel verwacht zou mogen worden dat ammonium gemakkelijker kan worden ingebouwd in bacterie-eiwit. In tegenstelling tot de veldexperimenten is bij het laboratoriumonderzoek een zeer snelle afname van het oliegehalte van 7000 mg.kg^{-1} tot circa 750 mg.kg^{-1} geconstateerd in een tijdsbestek van ongeveer een maand. Aangenomen dat hier bij de hexaanextractie en de GC-analyse dezelfde problemen optreden als eerder gesignaleerd dan betekent dit dat het gemeten oliegehalte betrekking heeft op gemakkelijk afbreekbare oliecomponenten en afbraakprodukten, welke na bemesting kennelijk zeer snel worden afgebroken. Aan het eind van het experiment moet het grootste deel van de olie dan nog in de grond aanwezig zijn in de vorm van hoogkokende componenten, die niet worden gedetecteerd bij de GC-analyse.

De laboratoriumexperimenten met de gasolie-grond wijzen er op dat de oorspronkelijke grond reeds een hoeveelheid stikstof bevatte, want ook zonder bemesting trad hier al behoorlijke afbraak op. Een deel van deze grond was op de locatie in Veenendaal al enige tijd behandeld volgens de landfarming-methode en was dus al bemest. Deze grond is tesamen met de overige afgegraven grond afgevoerd naar Wijster en op het proefveld gebracht. Bij hoge stikstofdosering bleek in deze grond remming van de olieafbraak op te treden, mogelijk als gevolg van te hoge zoutconcentraties in de bodem waardoor de activiteit van de bacteriepopulatie wordt geremd. Ook in de veldsituatie is een te hoge dosering gegeven, want hier bedroeg de C:N verhouding ongeveer 10 na de tweede bemesting terwijl de optimale verhouding 20 à 25 bedraagt.

6.2. GRONDBEWERKING

Bewerking van de grond, nagebootst in potexperimenten in het laboratorium, bleek een positief effect te hebben op de zuurstofconsumptie en dus op de olieafbraaksnelheid. Zelfs als de toevoer van zuurstof niet beperkend was voor de afbraak, nam de afbraaksnelheid toe na elke grondbewerking. Dit is afgeleid uit het verloop van het zuurstofgehalte op 25 cm diepte in de pot. Als de diffusiecoëfficiënt constant verondersteld mag worden, dan is het

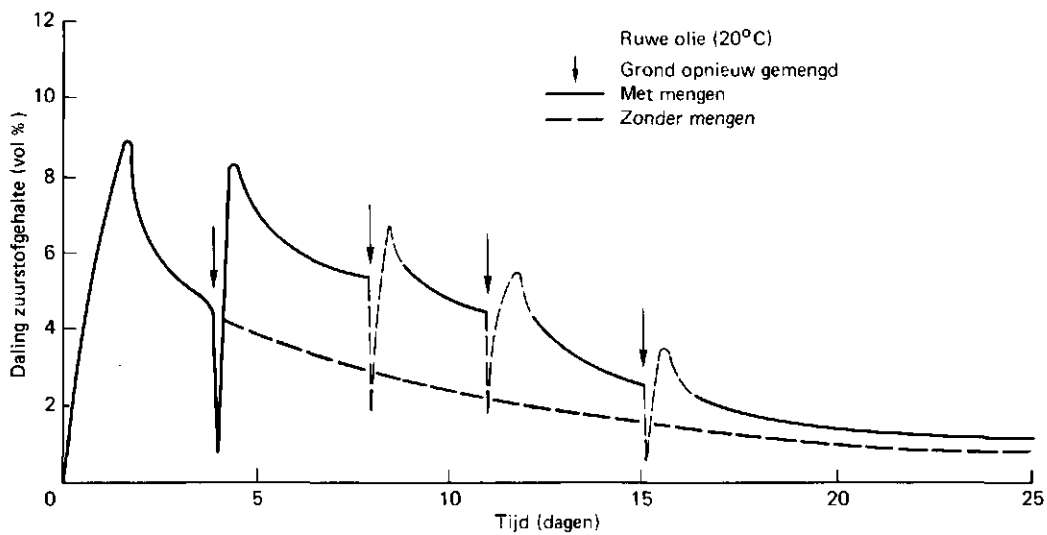


Fig. 8. Effect van mengen op het zuurstofverbruik, gemeten als daling van het zuurstofgehalte op 25 cm diepte in de pot met ruwe olie vervuilde grond, weergegeven als vol.% ten opzichte van het zuurstofgehalte in de buitenlucht

verschil tussen de zuurstofgehalten in de pot en in de buitenlucht een maat voor de zuurstofconsumptiesnelheid. In Figuur 8 is de daling van het zuurstofgehalte in de grond ten opzichte van de buitenlucht uitgezet tegen de tijd. Hieruit blijkt dat regelmatige bewerking van de grond leidt tot snellere afbraak van de olie.

Grondbewerking is dus niet alleen van belang voor het instand houden van een goede structuur en daarmee van een goede beluchting van de grond. De veronderstelling is dat het mengen van de grond tevens leidt tot een herverdeling van olie, nutriënten en micro-organismen waardoor er bij elke bewerking weer nieuwe aangrijpingsoppervlakken ontstaan voor de micro-organismen.

7. AFBRAAK VAN INDIVIDUËLE KOOLWATERSTOFFEN EN VORMING VAN AFBRAAK-PRODUKTEN

Experimenten met individuele oliecomponenten hebben aangetoond dat de alkanen tetradecaan en hexadecaan vrijwel zonder adaptatietijd direct worden afgebroken door micro-organismen in de grond. De afbraak van o-xyleen en anthraceen begon pas goed na een adaptatietijd van ongeveer twee weken (Fig. 9).

Onderzoek met een naftaleensplitsende bacterie heeft aangetoond dat milieufactoren als pH, temperatuur en zuurstoftoevoer de afbraaksnelheid van naftaleen sterk beïnvloeden. Tevens is gebleken dat deze milieufactoren invloed hebben op de hoeveelheid in water oplosbare afbraakproducten. Onder ongunstige omstandigheden, met name bij lage pH-waarden, lage temperatuur of onvoldoende zuurstofvoorziening, verloopt de afbraak trager en blijven meer afbraakproducten aanwezig, wat er op wijst dat de afbraak minder volledig verloopt (A.J. BOEKHOLD, 1987). Dit is ook onder veldomstandigheden

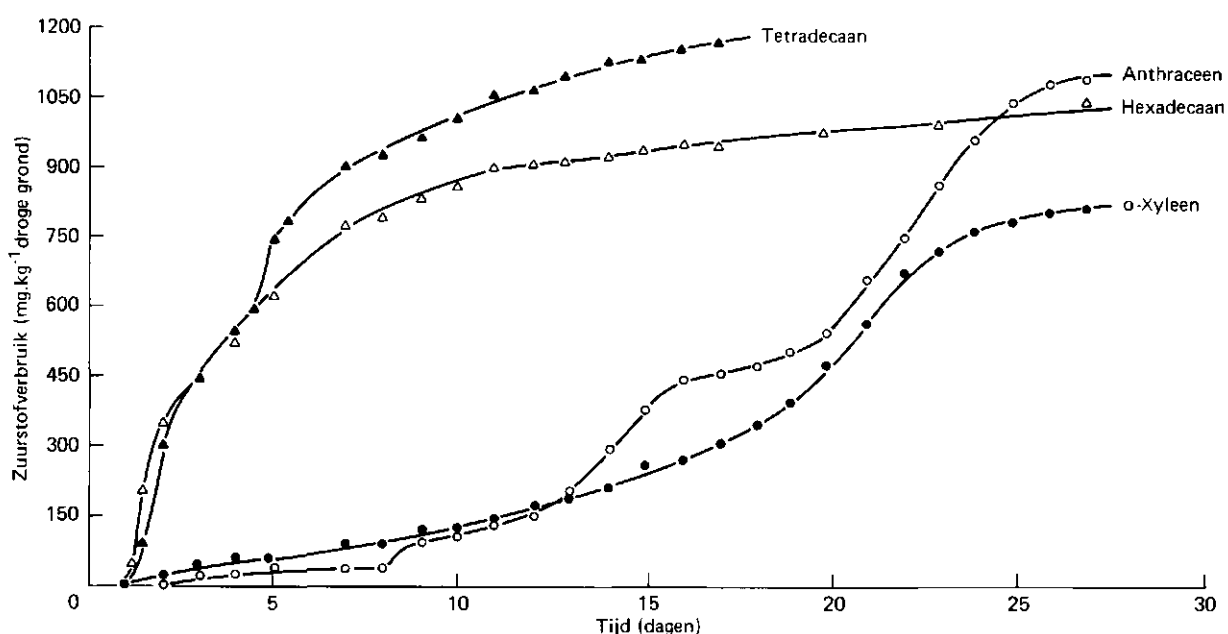


Fig. 9. Verloop van de cumulatieve zuurstofconsumptie (mg.kg^{-1}) in de tijd voor vier grondmonsters (Sinderhoevezand), die verontreinigd zijn met respectievelijk hexadecaan ($0,77 \text{ g.kg}^{-1}$), tetradecaan ($0,76 \text{ g.kg}^{-1}$), anthraceen ($1,00 \text{ g.kg}^{-1}$) en o-xyleen ($0,88 \text{ g.kg}^{-1}$); naar gegevens van A.E. BOEKHOLD (1987)

waargenomen. In het najaar, als de temperatuur daalt, neemt het gehalte aan wateroplosbare koolstof (afbraakprodukten) in de grond toe. Later in de winter en in het vroege voorjaar daalt dit gehalte weer door uitspoeling (Tabel 6 en Tabel 8). Optimalisatie van de landfarming-methode met betrekking tot de milieufactoren pH, temperatuur en zuurstofvoorziening leidt daarom tot snellere en efficiëntere afbraak met minder kans op uitspoeling van afbraakprodukten.

De vorming van afbraakprodukten tijdens de afbraak van naftaleen wordt duidelijk geïllustreerd met de HPLC-chromatogrammen van opeenvolgende tijdstippen (Fig. 10). Bij 30°C is de naftaleenpiek reeds na een dag verdwenen. Als afbraakproduct wordt dan catechol gevonden en ook een aantal zeer polaire stoffen in het traject 0-5 minuten retentietijd. Deze laatste pieken betreffen waarschijnlijk normale metabolieten en geen specifieke afbraakprodukten van naftaleen. Bij lagere temperaturen (15 en 20°C) duurde

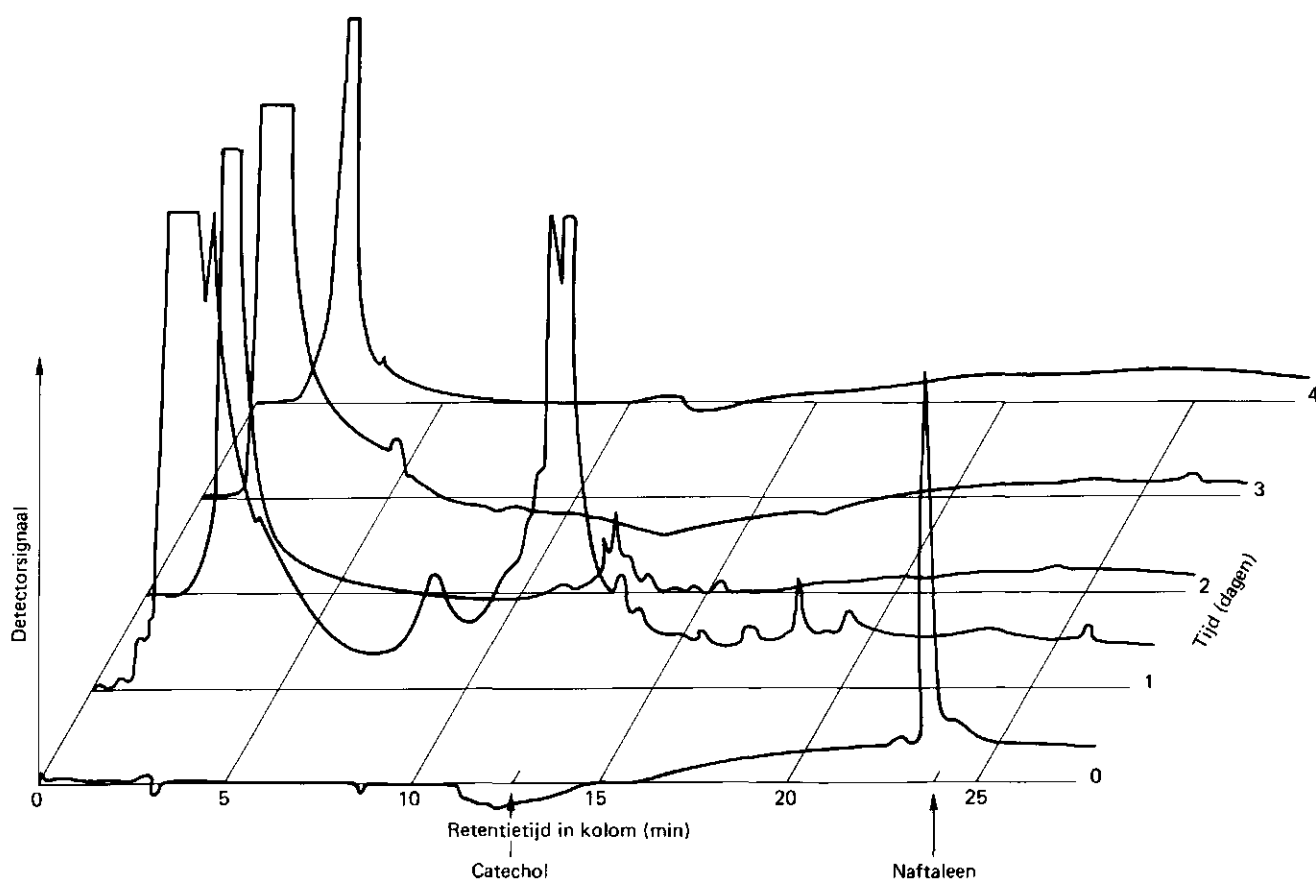


Fig. 10. HPLC-chromatogrammen van opeenvolgende dagen tijdens de afbraak van naftaleen door een reiculture van een naftaleensplitsende bacterie bij 30°C, waarbij de pieken van naftaleen en catechol zijn aangegeven; naar gegevens van A.J. BOEKHOLD (1987)

het langer (3 en 2 dagen) alvorens naftaleen geheel was verdwenen. Bovendien is hier meer accumulatie van afbraakprodukten waargenomen. De afbraak bleek ook te leiden tot een daling van de pH, vermoedelijk als gevolg van de vorming van organische zuren bij de afbraak. Ook onder veldomstandigheden lijkt de pH-H₂O van de grond tijdens het zomerhalfjaar lager te zijn dan tijdens het winterhalfjaar (Tabel 6 en Tabel 8).

8. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Uit het onderzoek is gebleken dat de biologische reiniging van de gasoliegrond relatief snel verloopt. De halveringstijd, dat is de tijd waarin de concentratie tot de helft terug loopt, bedroeg ongeveer twee maanden in de veldsituatie. Onder laboratoriumomstandigheden verliep de afbraak nog sneller en bedroeg de halveringstijd circa 20 dagen. De afbraak gaat gepaard met uitspoeling van nutriënten, voornamelijk nitraat, en polaire afbraakproducten. Dit laatste is afgeleid uit een toename van het totaal opgeloste organisch koolstof in het drainwater, aangevuld met een vloeistofchromatografisch onderzoek. De identiteit van deze afbraakproducten kon niet nader worden vastgesteld. Wel is gebleken dat de oorspronkelijke oliecomponenten nauwelijks uitspoelen. Ook zijn meestal geen aromaten en fenolen in het drainwater aangetroffen.

De biologische reiniging van de crudegrond is moeilijk te volgen aan de hand van de gemeten oliegehalten. Dit wordt veroorzaakt door problemen bij de extractie en analyse van deze ruwe olie. De extractie kan worden bemoeilijkt door een hoog vochtgehalte van de grond. Daarom geeft de aceton/pentaaan-methode volgens de Voorlopige Praktijk Richtlijn (VPR) van het Ministerie VROM betere resultaten, omdat hier het bodemvocht wordt verwijderd met behulp van aceton. Hoewel de gaschromatografische methode zeer geschikt is voor de analyse van oliecomponenten, blijken componenten die pas vluchtig worden boven 300°C niet gedetecteerd te worden. Door indamping van enkele extracten bij 300°C is gebleken dat een extract van de crudegrond een zeer grote fractie hoogkokende componenten bevat.

De problemen met de olieanalyse zijn ook besproken in een commissie van het Nederlands Normalisatie Instituut (NNI). Op voorstel van onder anderen het ICW heeft deze commissie het begrip 'olie' gedefinieerd en stelt voor hieronder te verstaan oliecomponenten en eventuele afbraakproducten, die extraheerbaar zijn met freon en bij de beschreven gaschromatografische condities een retentietijd in de kolom hebben overeenkomend met n-alkanen met 10 tot 40 C-atomen (PENNINGS et al., 1987).

Ondanks de analyseproblemen kan worden aangenomen op grond van de zuurstofmetingen in de grond en de TOC-gehalten in drainwater en waterextracten van de grond, dat de ruwe olie in de crudegrond wel wordt afgebroken. Het zuurstofverloop met de diepte suggereert dat de afbraak van de ruwe olie ten minste even snel verloopt als de afbraak van de gasolie. Wel moet opge-

merkt worden dat de crude-grond aanzienlijk natter en mogelijk slechter van structuur is, waardoor de toevoer van zuurstof geringer is geweest dan in de gasolie-grond. Omdat het oliegehalte bij aanvang veel hoger is duurt het aanzienlijk langer alvorens deze crude-grond voldoende gereinigd is. Zelfs na drie jaren ligt het oliegehalte nog niet beneden de B-waarde van 1000 mg.kg⁻¹. Door de aanvankelijk zeer hoge oliegehalten in de crude-grond is de olie in de poriën waarschijnlijk niet optimaal bereikbaar voor de bacteriën. Hierdoor en door de genoemde analyseproblemen is het niet mogelijk de afbraak met een eerste-orde reactie te beschrijven. Het opgeven van een halveringstijd is derhalve niet zinvol.

Ook bij de veldjes met crude-grond is uitspoeling van nitraat en polaire afbraakprodukten geconstateerd. Uit het laboratoriumonderzoek bleek dat de kans op uitspoeling van afbraakprodukten toeneemt als de milieuomstandigheden voor afbraak (pH, zuurstofvoorziening, temperatuur) ongunstig zijn. Uitspoeling van nitraat is vrijwel niet te vermijden, enerzijds vanwege de heterogene verdeling van de meststof in de grond en de daaruit resulterende inefficiënte benutting door de bacteriën en anderzijds door de mineralisatie van afgestorven bacteriecellen.

Grondbewerking dient frequent te worden uitgevoerd om een optimale verdeling van olie, nutriënten en bacteriën te realiseren. Voorkomen moet worden dat structuurbederf optreedt. Daarom mag de grondbewerking alleen worden uitgevoerd bij gunstige weersomstandigheden, wanneer de grond niet te nat is.

De mestdosering dient te worden vastgesteld aan de hand van een bepaling van de C:N:P verhouding in de grond en de optimale C:N:P verhouding voor de bacteriegroei, welke voor olieafbraak in de grond ruwweg 250:10:3 bedraagt. Bij lage oliegehalten (tot 2500 mg.kg⁻¹) kunnen de meststoffen in één keer worden toegediend, bij hogere gehalten kan dit beter in meer doseringen plaatsvinden omdat anders tijdelijk remming van de bacteriegroei kan optreden door te hoge zoutgehalten in het bodemvocht. Het verloop van het stikstofgehalte in de grond is in dit geval bepalend wanneer de volgende dosering moet worden gegeven.

Samenvattend kan worden geconcludeerd dat de landfarming-methode bij uitstek geschikt is om grond vervuild met relatief lichte oliesoorten, zoals huisbrandolie en gasolie, te reinigen. Voor zwaardere oliesoorten, zoals ruwe olie, vergt het biologische reinigingsproces veel tijd. Waarschijnlijk is deze tijd aanzienlijk te bekorten als het proces niet in de buitenlucht maar onder meer geconditioneerde omstandigheden, bijvoorbeeld in een plastic tuinbouwkas, plaatsvindt. Met name in de koude winterperiode

zal dan de grondtemperatuur hoger blijven waardoor meer afbraak kan plaatsvinden in voor- en najaar. Ook het vochtgehalte van de grond en de uitspoeling van nutriënten en afbraakprodukten zijn dan beter beheersbaar.

Op grond van het hier uitgevoerde semi-praktijkonderzoek kunnen de volgende aanbevelingen worden gedaan ten aanzien van voortgezet onderzoek:

- Voortzetting van onderzoek naar extractie- en analysemethoden voor de bepaling van het oliegehalte in grond en de betekenis hiervan voor de normen in het kader van bodemsanering is gewenst;
- Opstellen van stofbalansen, waarbij duidelijk moet zijn welke componenten bij de analyse wel en niet worden bepaald en waarbij zeker is gesteld dat in alle uitgaande stromen naar bodem, water en lucht dezelfde componenten worden gemeten;
- Het effect van grondbewerking en bemesting kan waarschijnlijk het best worden vastgesteld in lysimeters of laboratoriumproeven aan de hand van het zuurstofverbruik in de grond;
- Emissie van vluchtige componenten is moeilijk meetbaar in veldstudies en kan daarom beter op laboratoriumschaal of in kleine lysimeters worden vastgesteld;
- Uitvoering van de landfarming onder een overkapping, bijvoorbeeld in een plastic tuinbouwkas, kan een gunstig effect hebben op de bodemtemperatuur, en dus op de afbraaksnelheid, terwijl ook de uitspoeling van nutriënten en afbraakprodukten in dit geval geminimaliseerd kan worden; kwantificering van deze effecten in relatie tot de extra kosten is gewenst;
- Ontwikkeling van controlemethoden en -maatregelen in verband met de beheersing van het afbraakproces tijdens landfarming; -onderzoek naar de betekenis van restconcentraties in de orde van 500 mg.kg^{-1} olie in verband met hergebruik van de gesaneerde grond.

L I T E R A T U U R

- BOEKHOLD, A.E. 1987. Biologische reiniging van met olie verontreinigde grond. Verslag van een onderzoek naar de afbraak van olie in grond. Nota 1757. ICW, Wageningen, 55 pp.
- BOEKHOLD, A.J. 1987. Afbraak van olie en oliecomponenten door micro-organismen. Verslag van een onderzoek naar de afbraak van o.a. naftaleen door een reiculture. Nota 1759. ICW, Wageningen, 93 pp.
- DE RUITER/IWACO. 1987. Optimaliseringsonderzoek microbiologische reinigingstechnieken. Eindrapport, deel A (RH/KB/870311). De Ruiter Milieutechnologie b.v., Halfweg, 40 pp.
- DIETZ, D.N. 1980. The intrusion of polluted water into a groundwater body and the biodegradation of a pollutant. Proc. Nat. Conf. 'Control of Hazardous Material Spills', Louisville, Kentucky (USA).
- DOTSON, G.K., R.B. DEAN, B.A. KENNER and W.B. COOKE. 1970. Landspreading, a conserving and non-polluting method of disposing of oily wastes. Proc. 5th Internat. Water Poll. Res. Conf., San Francisco, US Dept. Fed. Water Quality Adm., Cincinnati.
- GESTEL, C.A.M. VAN. 1981. Land-farming. Een methode om met olie verontreinigde grond te verwerken. Nota 1259. ICW, Wageningen, 49 pp.
- GRONTMIJ. 1986. Proefproject Landfarming Erp. Rapport Afdeling Geotechniek (Doc. 2156F), Grontmij n.v., Zeist, 35 pp.
- 1987. Aanvullend onderzoek proefproject landfarming Erp. Rapport Afdeling Geotechniek (Doc. Gt1.72), Grontmij n.v., De Bilt, 23 pp.
- HOEKS, J. 1985. Biologische reiniging van vervuilde grond volgens de 'landfarming' methode. PATO-Cursus 'Bodemverontreiniging met olie, preventie en sanering'. TU, Delft, 15 pp.
- 1988. Onderzoekservaringen met landfarming. Procestech. 4 (2): 17-21.
- HOLDER, M. TEN. 1980. Sludge farming. Een methode van landbehandeling om olieproducten microbiologisch af te breken. Nota 1206. ICW, Wageningen, 49 pp.
- OTTEN, W. 1985. Nader onderzoek naar oxydatie van veengronden, literatuuroverzicht en metingen aan veenmonsters. Nota 1620. ICW, Wageningen, 95 pp.

-
- OUBOTER, P.S.H. en J. WARBOUT. 1988. Een vergelijking tussen verschillende methodes om het gehalte aan minerale olie in grond te bepalen. *H₂O* 21(1): 14-19
- PENNINGS, M. 1987. De invloed van kolomkeuze en de wijze van integreren bij de gaschromatografische bepaling van 'minerale olie'. Nota 1824. ICW, Wageningen, 13 pp.
- , J. HARMSSEN en M. VAN LEEUWEN. 1987. Bepaling van het gehalte aan niet vluchtige koolwaterstoffractie afkomstig van minerale olie met behulp van gaschromatografie en infrarood-spectrometrie. Nota 1823. ICW, Wageningen, 19 pp.
- SCHLEGEL, H.G. 1969. *Algemeine Mikrobiologie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart. p. 317-325 (Abbau von Kohlenwasserstoffe)
- SCHWENDIGER, R.B. 1968. Reclamation of soil contaminated with oil. *J. Inst. Petroleum* 54: 182-197.

LIJST MET BEGRIPPEN

| | |
|-------------------|---|
| A-waarde | Referentiewaarde voor het gehalte van een verontreinigende stof in een niet-verontreinigd grond- of grondwatermonster, zoals vermeld in de toetsingstabel voor de beoordeling van bodemverontreiniging in het kader van de Interimwet Bodemsanering |
| Afbraakprodukten | Stoffen, die ontstaan bij onvolledige mineralisatie van organische verontreinigingen |
| B-waarde | Toetsingswaarde ten behoeve van (nader) onderzoek in het kader van de Interimwet Bodemsanering |
| C-waarde | Toetsingswaarde ten behoeve van sanering(sonderzoek) in het kader van de Interimwet Bodemsanering |
| C10 | n-alkaan met een ketenlengte van 10 C-atomen |
| Crude-grond | Grond vervuild met ruwe olie (Engels 'crude') |
| Extractiemiddel | Oplosmiddel voor het extraheren van olie uit grond (bijvoorbeeld: hexaan, pentaan, freon) |
| Extraheren | Behandeling van grond met een oplosmiddel ten einde daaruit de olie te verwijderen |
| Florisil | Stof ter verwijdering van polaire verbindingen uit het extract |
| Gaschromatogram | Grafiek, waarin het detectorsignaal is weergegeven als functie van de retentietijd (= verblijftijd) in de kolom |
| Gasolie | Mengsel van koolwaterstoffen, waarbij de vluchtigheid grotendeels tussen die van de n-alkanen C10 en C30 ligt |
| Gasolie-grond | Grond vervuild met gasolie |
| GC-methode | Detectie met behulp van gaschromatografie |
| Hexaan/GC-methode | Extractie van olie met hexaan en analyse volgens gaschromatografische methode |
| IR-methode | Detectie met behulp van Infra-Rood spectrofotometrie |
| Kalkmeststof | Kalkmergel, bevattend 54 gew.% CaO en 5% MgO |
| KAS | Kalkammonsalpeter, bevattend NH_4NO_3 met nevenbestanddeel CaSO_4 (26 gew.% N) |

| | |
|---------------|---|
| Land-farming | Behandeling van vervuilde grond op een speciaal daartoe ingericht perceel grond volgens normale landbouwmethoden (bemesting, grondbewerking, eventueel met teelt van gewassen) |
| Metabolieten | Afbraakprodukten of stofwisselingsprodukten, die door micro-organismen worden uitgescheiden bij de afbraak van organische verontreinigingen |
| Mineralisatie | Volledige afbraak van organische verontreinigingen tot koolzuur, waterdamp en anorganische zouten |
| Oliegehalte | Het gehalte aan olie in water of grond, zoals dat wordt vastgesteld volgens een bepaalde methode van extractie en analyse (in dit rapport meestal volgens de hexaan/GC-methode en de VPR-methode) |
| Ruwe olie | Mengsel van vluchtige en niet-vluchtige koolwaterstoffen, waarbij het aantal koolstofatomen per molecuul varieert van minder dan 10 tot meer dan 40 |
| Super | Superfosfaat, bevattend $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (18 gew.% P_2O_5 , oplosbaar in water) |
| TOC | Total organic carbon: het gehalte aan totaal opgeloste organische koolstof in een watermonster (mg.l^{-1} C) |
| VPR-methode | Voorlopige Praktijk Richtlijn met betrekking tot de bepaling van olie in grond, waarbij de extractie plaatsvindt met aceton en pentaan en de analyse volgens gaschromatografische methode |

OVERZICHT VERSCHENEN RAPPORTEN

| Nr | Auteur(s) + Titel | Prijs (Hfl) |
|-----|--|-------------|
| 1. | Sprik, J.B. en G.H. Horst. 1982. Onderzoek naar capaciteitsnormen voor diepploegen bulldozers en hydraulische graafmachines. | 15,- |
| 2. | Nieuwenhuis, G.J.A. en C.L. Palland. 1982. Verdamping van een aardappelgewas en de meting daarvan via remote sensing | 10,- |
| 3. | Hoeks, J. en G.J. Agelink. 1982. Onderzoek naar mogelijkheden om de infiltratie van regenwater in een afvalstort te verminderen. | 5,- |
| 4. | Alderwegen, H.A. van. 1982. Planning van openluchtrecreatievoorzieningen bij voorbereiding van landinrichtingsprojecten | * |
| 5. | Rijtema, P.E. et al. 1982. Bemesting, waterhuishouding, perceelscheidingen en landbouw. Commentaar op een RIN-rapport. | 5,- |
| 6. | Harmsen, J. en H. van Drumpt. 1982. Conservering van watermonsters. | 5,- |
| 7. | Ernst, L.F. 1983. Wegzijging en kwel; de grondwaterstroming van hogere naar lagere gebieden. | 7,50 |
| 8. | Steenvoorden, J.H.A.M. en M.J. de Heus. 1984. Fosfaatbalansstudies en de bijdrage van diffuse bronnen. | 7,50 |
| 9. | Wijk, A.L.M. van. 1984. Landbouwkundige aspecten van ontwatering in veenweidegebieden. Commentaar op een literatuuranalyse. | 5,- |
| 10. | Beuving, J. 1984. Vocht- en doorlatendheidskarakteristieken, dichtheid en samenstelling van bodemprofielen in zand-, zavel, klei- en veengronden. | 7,50 |
| 11. | Weerd, B. van der en L.F. Ernst. 1984. Een prognose van het effect van een peilverhoging in het Philippinekanaal (Zeeland) op de grondwaterstand in de aangrenzende polders. | 7,50 |
| 12. | Werkgroep nitraatuitspoeling in waterwingebieden. 1985. Nitraatproblematiek bij grondwaterwinning in Nederland. Onderzoek naar alternatieve maatregelen. | 12,50 |
| 13. | Wilde, J.G.S. de. 1984. Dammen van riet, heide of boomschors als perceelverbinding in veenweidegebieden. | 10,- |
| 14. | Kemmers, R.H. en P.C. Jansen. 1985. Stikstofmineralisatie in onbemeste half-natuurlijke graslanden. | 7,50 |
| 15. | Bakel, P.J.T. van. 1985. Effecten van peilbeheer in het gebied 'De Monden' (Drenthe). | 15,- |
| 16. | Wilde, J.G.S. de. 1985. Rekenmodel en produktienormen voor grondtransport met getrokken en zelfrijdende dumpers. | 10,- |
| 17. | Projectteam Remote Sensing Studieproject Oost-Gelderland. 1985. Onderzoek naar de mogelijkheden van operationele toepassing van remote sensing technieken in de landbouw en het natuurbeheer. Eindrapport. | 12,50 |
| 18. | Wösten, J.H.M., M.H. Bannink en J. Beuving. 1987. Waterretentie- en doorlatendheidskarakteristieken van boven- en ondergronden in Nederland: de Staringreeks. | 10,- |

| Nr | Auteur(s) + Titel | Prijs (Hfl) |
|-----|--|-------------|
| 19. | Rijtema, P.E., C.W.J. Roest en J. Pankow. 1986. Onderzoek naar de waterbalans van vuilstortplaatsen. | 20,- |
| 20. | Bakker, J.W., F.R. Boone en P. Boekel. 1987. Diffusie van gassen in grond en zuurstofdiffusiecoëfficiënten in Nederlandse akkerbouwgronden. | 15,- |
| 21. | Hoeks, J., A.H. Ryhiner en J. van Dommelen. 1987. Onderzoek naar de praktische uitvoerbaarheid van bovenafdichting op afvalstortterreinen. | 25,- |
| 22. | Bronswijk, J.J.B. en J.J. Evers-Vermeer. 1987. Krimpkarakteristieken van kleigronden in Nederland. | 12,50 |
| 23. | Adriaanse, P.I. 1987. Hydrologische veranderingen in natuurgebieden: Overzicht van benodigde gegevens, analysemethoden en modellen. | 12,50 |
| 24. | Bruin, A.H. de, A. van Hoorn en C.F. Jaarsma. 1988. Ontwikkeling van een methode ter bepaling van het gebruik van openluchtrecreatie-projecten. | 30,- |
| 25. | Bogaard, E.A.J.M. van den en J. Hoeks. 1988. Milieu-effecten en milieutechnische maatregelen betreffende de stortplaats Linne/Montfort. | 25,- |
| 26. | Drent, J., J.G. Kroes en P.E. Rijtema. 1988. Nitraatbelasting van het grondwater in het zuidoosten van Noord-Brabant. | 20,- |
| 27. | Berkhout, J.A.A., J. Huygen, S. Azzali and M. Menenti. 1988. MARS definition study results of the preparatory phase. | 30,- |
| 28. | Van der Hulst, S.H.M. en J. Hoeks. 1988. Effecten van vuilstortplaats De Dukenburg op het natuurreservaat De Bruuk in Groesbeek. | 25,- |
| 29. | Vink, L.W. en J.B.H.M. van Gils. 1988. Methode voor registratie van grondgebruik en structuurkenmerken van bedrijven en gebieden met tuinbouw onder glas (in druk). | |
| 30. | Jansen, E.J. 1988. Invloed van de landbouw op de kwaliteit van oppervlaktewater (in druk). | |
| 31. | Wijk, A.L.M. van en R.A. Feddes. 1988. Effecten van grondsoort en ontwatering op gewasopbrengst. Een modelsimulatie over 30 jaren van de opbrengst van aardappelen en zomergraan op acht bodemprofielen bij 15 combinaties van ontwateringsdiepte en -intensiteit (in druk). | |
| 32. | Mankor, J. en R.H. Kemmers. 1988. 'ECONUM' een model voor de simulatie van de stikstof- en fosfaathuishouding op standplaatsen met half-natuurlijke vegetaties onder invloed van het grondwater (in druk). | |
| 33. | Hoeks, J., J. Harmsen en M. Pennings. 1988. Biologische reiniging van grond vervuild met gasolie en ruwe olie volgens de landfarming-methode. | 15,- |

***Uitverkocht**

De RAPPORTEN zijn te bestellen door storting van het verschuldigde bedrag op giro 817672 t.n.v. ICW, Wageningen, onder vermelding van de gewenste publicatie en het aantal exemplaren. Toezending geschiedt na ontvangst van het bedrag.