NN31545.1206

NOTA 1206 juni 1980

Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding
Wageningen

SLUDGE FARMING

Een methode van landbehandeling om olieprodukten microbiologisch af te breken

M. ten Holder

Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatiemiddelen, dus geen officiële publikaties.
Hun inhoud varieert sterk en kan zowel betrekking hebben op een eenvoudige weergave van cijferreeksen, als op een concluderende discussie van onderzoeksresultaten. In de meeste gevallen zullen de conclusies echter van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek nog niet is afgesloten.
Bepaalde nota's komen niet voor verspreiding buiten het Instituut in aanmerking

CENTRALE LANDBOUWCATALOGUS
0000 0009 8703

VOORWOORD

In het kader van mijn studie aan de RHLS te Groningen, differentiatie Landbouw-Milieu, heb ik een 3-maands stage gelopen bij het Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding (ICW) te Wageningen.

Dit verslag is een van de tastbare resultaten van deze stage. Tevens vormt dit verslag mijn afstudeer-opdracht.

Ook langs deze weg wil ik met name mijn direkte stage-begeleider J. Hoeks bedanken voor de goede begeleiding. Dank ben ik ook verschuldigd aan J. Harmsen en A. van den Toorn voor hun adviezen bij het praktische werk, de plezierige werksfeer en hun, soms op de proef gestelde, verdraagzaamheid.

Tot slot wil ik al diegenen die op een of andere manier aan de totstandkoming van dit verslag hebben bijgedragen, daarvoor bedanken.

Michael ten Holder

I N H O U D

	blz.
1. INLEIDING EN SAMENVATTING	1
2. SLUDGE FARMING	2
2.1. Inleiding	2
2.2. Samenstelling en eigenschappen van olie	3
2.3. Effekten van olieverontreiniging van de bodem	4
2.4. Afbraak van olie in de bodem	6
2.5. Praktijk voorbeelden	13
2.6. Conclusies	15
3. PROEFOPZET EN RESULTATEN	15
3.1. Afbraak van ruwe olie	15
3.1.1. Omschrijving van de proef	15
3.1.2. Analyse methode	17
3.1.3. Resultaten	19
3.2. Kolomproeven	29
3.2.1. Proefopzet	29
3.2.2. Analyse methoden	30
3.2.3. Resultaten	31
4. DISCUSSIE EN CONCLUSIES	38
5. LITERATUUR	40
BIJLAGEN	
Bijlage 1: Samenstelling van de oplosbare fractie van een lichte huisbrandolie	42
Bijlage 2: Principe van de Sapromat	44
Bijlage 3: Bepaling van het oliegehalte in water	46
Bijlage 4: Berekening van de gewenste laagdikte bij sludge-farming	48
Bijlage 5 t/m 15: Gaschromatogrammen	50

1. INLEIDING EN SAMENVATTING

In januari 1979 scheurde een oliepijpleiding nabij Vlake in Zeeland, waardoor ongeveer 2000 m^3 grond sterk verontreinigd raakte met ruwe olie. Dit vormde de aanleiding om proeven te doen om meer en beter inzicht te krijgen in de afbraak van olie in de grond.

Tevens was dit ongeval aanleiding om een literatuur-studie te doen over sludge-farming. De resultaten hiervan hebben hun weerslag gevonden in hoofdstuk 2. Hierin wordt een beschouwing gegeven over zaken die betrekking hebben op de effekten van olieverontreiniging op bodem en gewassen, op de afbraak van olie en de faktoren die daarop van invloed zijn, op de mogelijke gevolgen van afbraak op onder andere de grondwaterkwaliteit, en tenslotte worden een aantal praktijkervaringen met sludgefarming besproken.

In hoofdstuk 3 volgt de bespreking van de opzet en resultaten van de uitgevoerde proeven. Een van de konklusies die in hoofdstuk 4 getrokken wordt, is dat een bemestingsgift van circa 1000 kg N/ha en circa 600 kg P_2O_5/ha aan een met 5 gewichtsprocenten verontreinigde grond een optimale afbraak geeft. Op grond van de gemeten zuurstofkonsumptie kon berekend worden dat een dergelijke grond bij toepassing van de sludge-farming methode uitgesmeerd dient te worden in een laag niet dikker dan 26,4 cm, in verband met de anders al snel optredende anaerobie.

Uit kolomproeven is gebleken dat met name bij een verontreiniging met lichte olie (bijvoorbeeld huisbrandolie HBO I) de kans op verontreiniging van het grondwater zeer groot is en een afdoend drainage systeem voor afvoer van verontreinigd perkolatie-water op z'n minst vereist is.

Een algemene konklusie die uit het gehele onderzoek getrokken kan worden is dat sludge-farming een zeer geschikte methode ter verwijdering van olieverontreinigingen in de grond kan zijn, mits de nodige voorzorgsmaatregelen met betrekking tot verontreiniging van grond- en oppervlaktewater genomen worden. Tenslotte kan opgemerkt worden dat verder onderzoek voor optimalisering van de afbraakprocessen, zoals naar de meest geschikte N/P verhouding, noodzakelijk is.

2. SLUDGE-FARMING

2.1. Inleiding

In de afgelopen dertig jaar is het verbruik van olieprodukten in de geïndustrialiseerde gebieden van de wereld snel toegenomen. In West-Europa bijvoorbeeld is het verbruik gestegen van 62 . 10^6 ton in 1950 tot 495. 10^6 ton in 1968.

Niet alleen de industriën maken op grote schaal gebruik van aardolie produkten, ook de elektriciteits centrales, het sterk toegenomen autoverkeer en de huishoudens verbruiken grote hoeveelheden olie. Met dit toegenomen verbruik is het winnen, transporteren, raffineren en verhandelen van olieprodukten sterk toegenomen en daarmee ook de kans op verontreinigingen door olie. Het is welhaast onvermijdelijk dat er af en toe aanzienlijke hoeveelheden olie in het milieu vrijkomen. Hierbij hoeven we alleen maar te wijzen op de ongelukken met mammoet tankers. Dit betreft dan verontreiniging van zeewater en stranden. Daarnaast heeft men ook op het vasteland te maken met dreigende olieverontreinigingen van bodem en grondwater. Dit als gevolg van ongelukken met tankwagens, breuken of lekken in pijpleidingen of korrosie van in de bodem aanwezige opslagtanks. De gevolgen van een dergelijke verontreiniging kunnen zeer ernstig zijn. Hoewel olie slechts in zeer geringe mate oplosbaar is, (alkanen lossen zeer slecht op, aromaten en meer polaire produkten lossen beter op (10,4 - 12,5 mg/l, VAN GESTEL, 1979)), kan het bij een koncentratie in de grootte orde van ppb's grondwater al ongeschikt maken voor drinkwaterbereiding vanwege smaak en geurbederf.

Vooral waterwingebieden zijn wat dit betreft dus uitermate kwetsbaar, zo kwetsbaar zelfs dat men in Groningen de risiko's die de vestiging van een benzinestation bij de Punt (waterwingebied) met zich meebrengt, onaanvaardbaar achtte (KIEFT e.a., 1979).

Sludge-farming is een methode van landbehandeling die tot doel heeft oliehoudend slib dat bij olieraffinaderijen vrijkomt uit afvalwaterbassins, door mikrobiële afbraak onschadelijk te maken voor het milieu. Daarnaast wordt de term land-farming gebruikt, voor hetzelfde procedé maar heeft dan betrekking op met olie verontreinigde grond.

Landbehandeling, dit wil zeggen het gebruik van land voor de verwerking van organische afvalstoffen, is een aloude praktijk. Sinds jaar en dag worden plantaardige en dierlijke afvalstoffen op het land gebracht en hebben daar hun vaak gunstige invloed op de groei van planten. Deze methode lijkt ook voor het onschadelijk maken van olieachtige afvalstoffen en de behandeling van olieverontreiniging in de grond perspektieven te bieden.

Hieronder worden een aantal aspekten en praktijkervaringen van sludge- en land-farming nader beschouwd.

2.2. Samenstelling en eigenschappen van olie

Olie is een mengsel van zeer vele koolwaterstoffen in een steeds wisselende samenstelling. Deze koolwaterstoffen bestaan voornamelijk uit alkanen, cyclo-alkanen en aromaten. Binnen elke groep komen stoffen voor met verschillende ketenlengtes, vertakkingsgraden, aantallen benzeenringen, aantal dubbele bindingen e.d. (LEXMOND, 1976).

Olie in vloeibare vorm zal, wanneer het gemorst wordt op de grond, hierin wegzakken, en wel zo diep totdat of de restverzadiging of het grondwater bereikt wordt. Restverzadiging is het gehalte aan olie in de grond waarbij stroming van de olie door de grond net niet meer optreedt. Wanneer olie het grondwater bereikt, zal het zich daar verder als een pannekoek over uitspreiden.

De in water oplosbare, voornamelijk polaire (GESTEL, 1979) oliekomponenten zullen door perkolerend regenwater meegevoerd worden naar het grondwater en kunnen dan met de grondwaterstroom verspreid

worden. In het algemeen is de koncentratie van deze koolwaterstoffen echter zeer laag (zie bijlage 1).

Hiernaast kan evenwel ook adsorptie van deze olie komponenten aan bodemdeeltjes voorkomen. VAN GESTEL (1979) vond dat uit een waterige oplossing van huisbrandolie 23 mg olie per kg humeus zand kan worden geadsorbeerd.

Vluchtige komponenten kunnen via de gasfase van de bodem ontsnappen naar de atmosfeer. Deze komponenten kunnen dan ook de zuurstofhuishouding in de bodem beïnvloeden, waardoor zij indirekt effekt hebben op planten. Aangezien deze komponenten meestal goed oplosbare aromaten zijn, kunnen zij echter ook, wanneer zij meegenomen worden door perkolerend regenwater, het grondwater verontreinigen.

2.3. Effekten van olieverontreiniging in de bodem

Hierboven werd reeds genoemd het ongeschikt worden van grondwater voor drinkwaterbereiding als een van de effekten van olieverontreiniging. Dit is het gevolg van oplosbare oliekomponenten die met doorsijpelend regenwater worden meegevoerd naar het grondwater. In zeer lage koncentraties kunnen zij smaak- en geurbederf veroorzaken in het grondwater. Een drempelwaarde voor het oliegehalte voor geur of smaak is voor drinkwaterbereiding onmogelijk vast te stellen. Afhankelijk van de koolwaterstoffen wordt gesteld dat die grens ligt tussen 1 liter olie op 10^6 liter water en 1 liter olie op 10^9 liter water. De Europese richtlijn voor de kwaliteit van drinkwater geeft een toelaatbare koncentratie van 1 liter olie op 10^8 liter water.

Bij een normale bedrijfsvoering wordt op het Gemeentelijk Waterbedrijf Groningen enig chloor aan het water toegevoegd in verband met desinfektie. Indien het water nu met olie verontreinigd is, kan chloor met fenolen en benzeen sterk onaangenaam ruikende verbindingen vormen. De reukdrempel-waarden van deze gechloreerde koolwaterstoffen zijn een faktor 10^2 à 10^4 ongunstiger dan van de oorspronkelijke koolwaterstoffen. Bovendien zijn fenolen en benzeen kankerverwekkende stoffen, die hun uitwerking mogelijk al hebben bij blootstelling aan koncentraties die lager zijn dan de reuk- en smaakgrens. Met deze

zaken dient ernstig rekening gehouden te worden bij het leggen van olieleidingen/-tanks in een waterwingebied (KIEFT e.a., 1979).

Hiernaast zal olieverontreiniging voor de bodemflora een ernstige verstoring en voor gewassen een groeiremming kunnen betekenen. In de meeste gevallen zullen mikro-organismen niet meteen aangepast zijn aan het gebruik van olieachtige koolwaterstoffen als voedselbron. Zodra zij echter aangepast zijn, zullen zij zich wel weer kunnen ontwikkelen. Tegelijk hiermee zal het zuurstofverbruik toenemen, waardoor een anaerobe toestand kan ontstaan, temeer omdat door afsluiting van bodemporiën door olie zuurstofdiffusie in de grond wordt tegengegaan. Deze anaerobe toestand zal een remmende werking op de groei van gewassen hebben.

GUDIN (1978) merkt op dat verschillende soorten gewassen verschillende gevoeligheden voor olie hebben. Zo neigen planten te overheersen die atmosferische stikstof binden (bijvoorbeeld lucerne) en die ondiep wortelen en daardoor minder last van anaerobie zullen hebben (bijvoorbeeld klaver). Dergelijke gewassen kunnen het herstelproces in de grond na een olieverontreiniging versnellen.

HUSEINOV (1960) vond dat een aantal organische zuren uit petroleum afval een stimulerende werking op plantegroei vertoonden. Zo gaven zwakke oplossingen van naftaleen zuur een signifikante toename van de wortellengte van katoen, komkommer, uien en wintertarwe te zien.

De hoeveelheid schade en het tijdsduureffekt zijn afhankelijk van de grootte van het verontreinigde gebied en de mate van verzadiging van de grond met olie. Olie die niet verder doordringt dan de bouwvoor, zal binnen 1 à 2 jaar door grondbewerking verdwijnen. Pure giftigheid van olie als zodanig zal, zodra de vluchtige komponenten ontweken zijn, met name voor de levensvatbaarheid van zaad geen rol meer spelen. Die vluchtige verbindingen dringen namelijk gemakkelijk de zaden binnen en doden de kiem (PLICE, 1948).

EDIGAROVA (1963) toonde aan dat olieachtige stoffen een gunstig effekt op de bodem kunnen hebben, als deze maar in de juiste hoeveelheden aanwezig zijn.

Veldobservaties door de jaren heen hebben menigeen overtuigd van het feit dat na een eerste nadelige invloed van olieverontreiniging

op de gewassen, de bodem en het planteleven terugkeren in een toestand die zelfs beter is dan daarvoor. Dit verschijnsel wordt aan vele mechanismen toegeschreven, maar eensgezindheid schijnt er te bestaan over een versterkte mikro-biologische aktiviteit die de bodemstruktuur verbetert en zeer waarschijnlijk stikstof uit de atmosfeer vastlegt.

Het feitelijke oliegehalte van de bodem waarbij schade duidelijk begint te worden is nog niet eenduidig vastgesteld, maar ligt waarschijnlijk in de buurt van 1 kg olie/m^2. De symptomen van schade aan planten door olieverontreiniging komen overeen met die van extreem gebrek aan nutrienten. Een dergelijk gebrek zou het gevolg kunnen zijn van een verstoring van de wateropname door wortels (SCHWENDINGER, 1968). Een andere mogelijkheid is een tekort aan stikstof doordat bakteriën dit bij de afbraak van de olie in celmateriaal vastleggen.

2.4. Afbraak van olie in de bodem

De lichte komponenten in de olie (ketenlengte van C_8 tot C_{12}) zijn relatief goed oplosbaar in water, zijn vluchtig en gewoonlijk gemakkelijk biologisch afbreekbaar. Deze komponenten zullen voor het merendeel verwijderd kunnen worden door eenvoudigweg te beluchten.

De zware onoplosbare oliekomponenten zullen slechts zeer langzaam afgebroken worden door de mikro-organismen in de bodem. In het algemeen wordt gesteld dat van deze komponenten weinig nadelige effekten te verwachten zijn.

De oliekomponenten met een intermediair molekuulgewicht (ketenlengte plusminus 20 C-atomen), die vooral in lichte brandstofolie, dieselolie en ruwe olie voorkomen, blijken het gemakkelijkst afbreekbaar. Zij leveren dan ook als gevolg van de betere oplosbaarheid van de geoxideerde afbraakprodukten, het grootste gevaar op voor de grondwaterkwaliteit. Alkanen (paraffines) met gestrekte ketens zijn het gemakkelijkst afbreekbaar. Deze afbreekbaarheid vermindert drastisch zodra die ketens meer vertakt zijn. Aromatische verbindingen worden ook redelijk gemakkelijk afgebroken maar minder snel dan de onvertakte alkanen. Cyclo-alkanen blijken heel moeilijk afbreekbaar te zijn (SCHWENDINGER, 1968).

Al rond de eeuwwisseling was bekend dat in de bodem een overvloed aan mikro-organismen voorkomt die ruwe olie of delen daarvan kan aantasten. Vele genera van bakteriën, actinomyceten en schimmels zijn hiertoe in staat. Vooralsnog is het een vraag of deze mikro-organismen hiervoor een geschikt enzymsysteem hebben of deze door aanpassing vormen zodra zij met olie in aanraking komen (SCHWENDINGER, 1968).

Een belasting van buitenaf (bijvoorbeeld een olielekkage) zal voor dat moment de bodem veranderen, maar indien deze niet direkt opnieuw belast wordt, zal zij zich geleidelijk aan onder invloed van mikrobiële aktiviteit herstellen tot de oorspronkelijke bodem. Dit herstelproces duurt zeer lang. Eén van de redenen hiervan is de al snel optredende zuurstofloosheid ten gevolge van de afbraak (oxydatie) van de olie, waardoor de aerobe mikro-organismen niet meer kunnen funktioneren. De anearobe mikro-organismen, die dat wel kunnen, blijken minder goed in staat te zijn oliemolekulen af te breken, bovendien bedraagt de snelheid van hun metabolisme slechts 10% van die van de aerobe mikro-organismen (SCHWENDINGER, 1968).

Hieronder zal puntsgewijs ingegaan worden op het afbraakmechanisme, de faktoren die van invloed zijn op afbraak en de mogelijke gevolgen van de afbraak.

Afbraakmechanisme

De afbraak van alifatische koolwaterstoffen (alkanen) verloopt voornamelijk via de β-oxydatie (SCHLEGEL, 1974). Het eindstandige C-atoom wordt geoxydeerd onder invloed van het enzym oxygenase. Voor deze reaktie is molekulaire zuurstof vereist. Na deze eerste oxydatiestap, waarbij peroxiden, alkoholen en carbonzuren gevormd worden, is voor verdere oxydatie van de alifaten geen molekulaire zuurstof meer vereist; de overige omzettingen kunnen dus ook onder anaerobe omstandigheden plaatsvinden. Zoals uit fig. 1 blijkt wordt bij dit reaktieverloop acetyl Co enzym A gevormd; dit wordt in de stofwisseling van het organisme opgenomen, waarbij het uiteindelijk tot CO_2 geoxydeerd wordt of in het celmateriaal wordt ingebouwd.

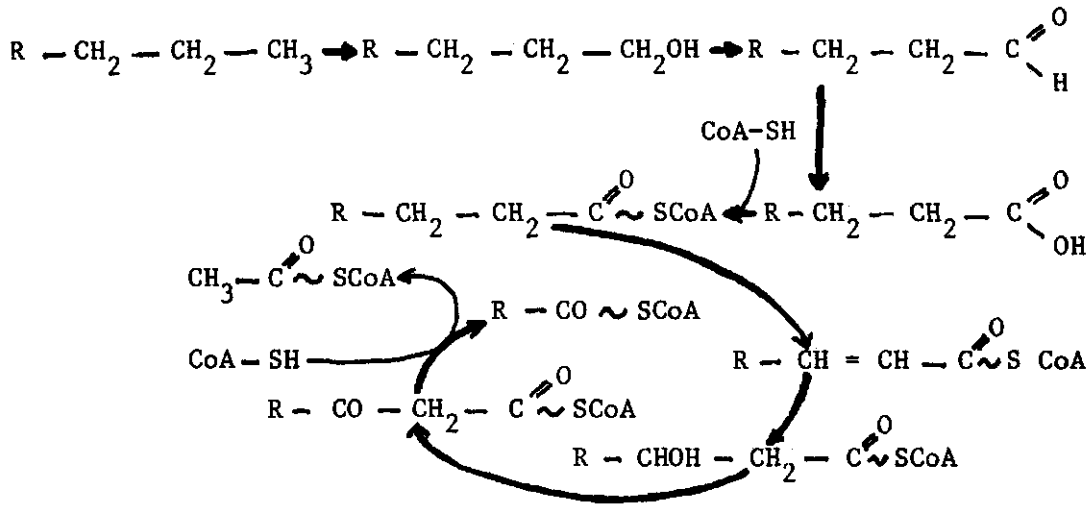


Fig. 1. Afbraak van alkanen via β-oxydatie

Aromatische en polycyclische koolwaterstoffen worden blijkbaar allereerst tot aromatische ringen afgebroken, die omgevormd worden tot ortho- of para dihydroxyfenyl derivaten. Het openbreken van de ringen leidt tot alifatische zuren die verder in de stofwisseling opgenomen kunnen worden. Voor dit openbreken is zuurstof benodigd; de zuurstof wordt mogelijk ook gebruikt voor de hydroxylering van de ringen als voorbereiding op de openbreking, maar is in ieder geval nodig voor de openbreking van de ring zelf (zie fig. 2 a en b) (SCHLEGEL, 1974).

Fig. 2a.

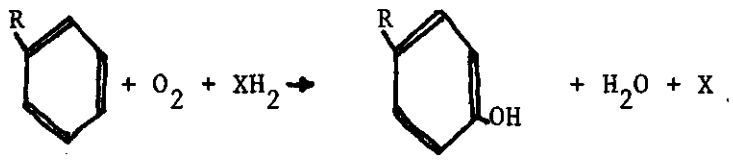


Fig. 2b.

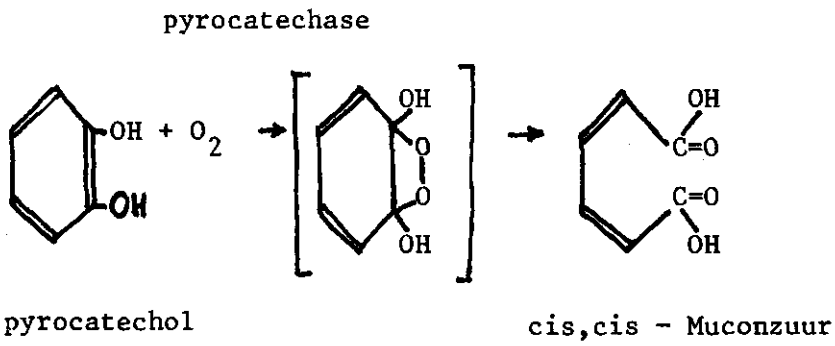


Fig. 2. Eén van de mogelijke splitsingstypen bij de afbraak van aromaten

Uit het bovenstaande blijkt dat zuurstof een belangrijke faktor bij de afbraak van koolwaterstoffen is. Er zou bovendien een direkt verband bestaan tussen de verbruikte zuurstof en de verdwenen organische stof als alle ingebrachte organische stof volledig zou worden geoxydeerd; voor de oxydatie van CH_4 geldt dan de vergelijking:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 210 \text{ Kcal}$$

Door meting van de verbruikte zuurstof zou in dit geval eenvoudig te berekenen zijn hoeveel organische stof er verdwenen is. Zuurstof in de bodem kan echter een limiterende faktor zijn zodat weinig koolwaterstoffen volledig afgebroken worden of veel koolwaterstoffen slechts gedeeltelijk. Deze gedeeltelijke afgebroken verbindingen zijn in het algemeen beter oplosbaar dan de oorspronkelijke en kunnen daarom gemakkelijker uit het bodemprofiel verdwijnen met het perkolerende regenwater. Uit deze beschouwingen is op te maken dat er geen éénduidig verband behoeft te bestaan tussen enerzijds het zuurstofverbruik en anderszijds het verdwijnen van organische koolstof (SOMERS, 1976).

De bij de aerobe afbraak gebruikte zuurstof wordt aangevuld vanuit de lucht door gasdiffusie en regen. Wanneer dit onvoldoende gebeurt, zal zuurstofloosheid op gaan treden. Hierbij kunnen onder andere de volgende energieleverende omzettingen plaatsvinden (brutoreaktievergelijkingen)

$$4\ CH_3.CH_2.COOH + 2\ H_2O \rightarrow 4\ CH_3.COOH + CO_2 + 3\ CH_4$$

$$2\ C_6H_{12}O_6 \rightarrow 6\ CO_2 + 6\ CH_4$$

$$4\ C_{15}H_{26}O_6 + 22\ H_2O \rightarrow 23\ CO_2 + 37\ CH_4$$

$$2\ CH_2NH_2.COOH + CH_3.CH\ NH_2.COOH + 2H_2O \rightarrow 4\ CO_2 + 3\ CH_4 + 3\ NH_3$$

Bij deze anaerobe processen komen zeer kwalijk ruikende stoffen vrij zoals zwavelwaterstof en daarvan afgeleide mercaptanen, bijvoorbeeld:

$$2HOOC.CH_2.CHOH.COOH+H_2SO_4 \rightarrow 2\ CH_3.COOH+4\ CO_2+2\ H_2O+H_2S$$

Onder anaerobe omstandigheden is ook denitrificatie mogelijk (SOMERS, 1971).

Bakteriën

Daar anaerobe omstandigheden, die bij olieverontreinigingen in de grond vaak optreden, niet ideaal zijn voor koolwaterstof-oxyderende mikro-organismen om hun metabolisme te veranderen, zal de aanpassing veel tijd vergen. Een manier om van dit nadeel af te komen is het enten van de grond met bakteriestammen die in het laboratorium op minerale olie zijn opgekweekt. Hierbij zal, vanwege de vele verschillende verbindingen in olie, een mengsel van bakteriën waarschijnlijk meer effektief zijn dan één enkele soort. Het geslacht Pseudomonas blijkt 66% van de koolwaterstof-oxydatoren uit te maken. Als overige olie-aktieve bakteriën worden genoemd: Bacillus, Streptomyas, Achromobacter, Flavobacter (DOTSON e.a., 1970) en Micrococcus en Alcaligenes (ELAZARI-VOLCANIE, 1943). Bovendien is gebleken dat een groot aantal schimmelsoorten kunnen groeien op olieverontreinigde grond.

JOBSON e.a. (1973) konstateerde dat toevoeging van olie verbruikende bakteriën een licht versnelde opname van n-alkaan komponenten met ketenlengte C_{20} tot C_{25} tot gevolg had.

Gist

Uit proeven die LEKTOMÄKI en NIEMELÄ (1975) uitvoerden, bleek heel duidelijk een afbraak-stimulerend effekt van de toevoeging van brouwerij-gist op te treden. Dit gist behoefde daarvoor overigens niet levend en aktief te zijn. Een en ander wees op een sneller beschikbaar komen van voedingsstoffen voor koolwaterstof-assimilerende bakteriën.

Beluchting

Zoals uit het voorgaande reeds gebleken is, is de faktor beluchting van de olieverontreinigde grond van grote invloed op de afbraakprocessen. Middels beluchting zal dus voortdurend voldoende zuurstof

in de bodem aanwezig moeten zijn.

Bij beluchting door middel van grondbewerking vindt tevens menging van grond en olie plaats waardoor het oppervlak, waarop bakteriën met name de wasachtige en zware oliesoorten kunnen aanvallen, groter wordt.

Bemesting

De aerobe bakteriën hebben naast organische stof voor hun groei ook stikstof en fosfaat nodig met daarbij kleine hoeveelheden K, Ca, S, Mg, Fe en Mn.

SCHWENDINGER (1968) meldde dat uit zijn proeven de toename van de CO_2-produktie proportioneel leek te zijn aan de bemesting. De anorganische nutriënten kunnen dus beperkende faktoren bij de afbraak zijn en toevoeging van deze nutriënten zal de afbraak dan vergroten.

Proeven van JOBSON e.a. (1973) toonden aan dat het gehalte aan n-verzadigde komponenten in olieverontreinigde grond door behandeling met kunstmest sterk afnam. Het betrof voornamelijk komponenten met een middelmatige ketenlengte, dit wil zeggen C_{18}-C_{29}.

DIBBLE en BARTHA (1978) vonden als meest geschikte toe te voegen hoeveelheden stikstof en fosfaat ten opzichte van C de verhoudingen: C : N = 60 : 1 en C : P = 800 : 1 (N : P = 13 : 1). Als meest geschikte stikstofbron vonden zij ureumformaldehyde, hierbij trad namelijk geen verlies van N met het lekwater op.

SCHWENDINGER (1968) vond daarentegen een stikstof-fosfaatverhouding van 2,3 : 1 (gewichtshoeveelheden). Vermoedelijk zal het verschil tussen beide vermeldingen te herleiden zijn tot een verschillende voedingstoestand van de gebruikte grond.

Temperatuur

BEERSTECHER (1954) bepaalde dat 30°C voor de incubatie van de meeste koolwaterstof-oxyderende organismen optimaal is. Een relatief konstante temperatuur schijnt van belang te zijn voor een snelle aanwas van bakteriën. Gebleken is dat beneden 5°C vrijwel geen afbraak meer plaatsvindt, daarboven neemt de afbraaksnelheid met de temperatuur toe tot het optimum bereikt is (BEGEMAN, 1978).

Bekend is dat voor veel groeiprocessen een temperatuursdaling van 10°C gepaard gaat met een afname van de aktiviteit met een faktor 2 à 3. De oxydatie van methaan in de grond blijkt echter nog veel sterker afhankelijk te zijn van de temperatuur. In het trajekt van 20,5°C tot 13,5°C nam het O_2-verbruik af met een faktor 4 à 5 (HOEKS, 1972).

pH

De pH beïnvloedt de oplosbaarheid en de adsorptie van koolwaterstoffen. De pH is tevens van belang voor de aktiviteit van enzymen, zo heeft elk enzym zijn optimum pH. Voor de meeste olieafbrekende organismen is pH < 6 nadelig.

De meest gunstige pH-omgeving voor de aktiviteit van de bakteriën zou pH 7,5 tot 7,8 zijn (DIBBLE en BARTHA, 1979).

Bodemvochtigheid

Van belang voor de afbraak van olie is de toestand van het bodem-water systeem op het moment van de verontreiniging. Als de grond vlak voor de verontreiniging nat is geworden, is het negatief effekt groter dan wanneer de grond bijvoorbeeld een week daarvoor bevochtigd was (SCHWENDINGER, 1968). Dit houdt verband met de snel optredende anaerobie in een met water verzadigde grond.

Gevolgen van de afbraak

In eerste instantie heeft de afbraak van olie tot gevolg dat de olie binnen kortere of langere tijd uit de bodem is verdwenen. De afbraak levert namelijk CO_2, dat via de gasfase kan ontwijken en celmateriaal en tussenprodukten, die met doorsijpelend regenwater kunnen worden verwijderd uit de bouwvoor.

Meestal vindt er geen volledige oxydatie plaats, maar worden alleen tussenprodukten gevormd. Dit zijn vaak sterke reuk- en smaakstoffen en zijn meestal vrij goed oplosbaar. Wanneer deze stoffen met perkolerend regenwater worden meegevoerd naar het grondwater, zullen zij, daar aangekomen, vanwege de anaerobe omstandigheden slechts zeer langzaam door de mikro-organismen worden omgezet.

Tijdens het transport met het grondwater zullen zij vrijwel onveranderd blijven. Juist deze sekundaire effekten van olieverontreinigingen kunnen tot op grote afstand van de bron en ook tot zeer lange tijd na het begin van de verontreiniging merkbaar zijn (PWN-rapport, 1975).

DIBBLE en BARTHA (1979) vonden bij hun lysimeterproeven met 5 gewichts-% olie verontreinigde grond, geen oorspronkelijke niet aangetaste koolwaterstoffen in het lekwater. Wel konstateerden zij een lichte toename van totaal organisch koolstof in het lekwater ten gevolge van biologische afbraak. Zij bepaalden dat 1 à 2% van de afbraak produkten door lekwater uit de bodem verwijderd wordt.

2.5. Praktijk voorbeelden

Diverse raffinaderijen in de Verenigde Staten hebben de sludgefarming methode al uitgeprobeerd en toegepast. Zo heeft Humble Oil, Bayton, Texas hier ongeveer 20 jaar ervaring mee. Bij hen werd het olieslib één à twee jaar opgeslagen voor de ontwatering, waarna het over grasland werd uitgespreid en bemest met kalk (voor de geschikte pH), 56 kg N/ha en 67 kg P/ha.

De laag ter dikte van 10-12 cm bevatte ongeveer 10 kg olie per m^2. Zodra het olieslib droog genoeg was werd het de grond in gewerkt. Binnen een jaar werd de normale grasbedekking bereikt.

De gemiddelde temperatuur in juli is daar 28°C en in januari nog 12°C. Gevolg is dat de afbraak gedurende een langere periode van het jaar kan plaatsvinden dan in de koudere gebieden.

De Shell Raffinaderij in Houston, Texas, begon in 1961 met de toepassing van deze methode. Het olieslib werd tot een ongeveer 15 cm dikke laag met grond vermengd en elke 1 of 2 weken met een bulldozer losgemaakt. Na 3 tot 9 maanden was het afgebroken tot een bruine, brosse grond, waarvan men vond dat het ver genoeg was afgebroken om er opnieuw olieslib aan toe te voegen. Vochtgehalte, bodemtemperatuur en de typen koolwaterstoffen bleken enkele van de meest belangrijke faktoren die van invloed waren op de afbraak. Men deed hier proeven waaruit een afbraaksnelheid bepaald werd die varieerde van 80 tot 960 mg olie/cc grond/maand. Deze snelle afbraak werd gemeten bij een gehalte aan olie in de grond van 23% (gewichts-). (DOTSON et.al., 1970).

In Amsterdam is Mobiloil sinds 1972 bezig proeven te nemen met sludge-farming. De olie-afval werd over een stuk, goed gedraineerde grond uitgespreid in twee laagdiktes: 10-15 cm en 20-30 cm. In variërende hoeveelheden werden hier kunstmest en stalmest aan toegevoegd. Het stuk grond werd tot een diepte van 40 cm omgeploegd. Gedurende de zomermaanden werd de grond ongeveer eenmaal per maand losgemaakt (c.q. belucht), in de wintermaanden gebeurde dit niet. De gemiddelde temperatuur in januari is 2°C en in juli 17,4°C. De bodem bestond uit arme zandgrond met neutrale pH.

Gewasproeven met lupine en haver gaven na één zomer- en één winterseizoen op de 10 à 15 cm laag met een oliegehalte van 2 à 2,5% een goede opkomst te zien.

Op een ander veld werd olieslib in een laagdikte van 10-15 cm aangebracht en bemesting gegeven met 800 kg NPK (12 - 10 - 18) en 50 m^3 stalmest. Het veld werd tot een diepte van 20 cm omgeploegd en één winterperiode met rust gelaten. In het voorjaar werd begonnen met het maandelijks omgooien van de grond. Door deze behandeling bleek het oliegehalte in 6 maanden van 5,5 tot 2,9 gewichts-% terug te lopen. Dit betekent een afbraaksnelheid van 47% in één groeiseizoen.

Gedurende de proefperiode werd geen besmetting met olie/olieachtige stoffen van het grondwater ontdekt. Evenmin kon olie aangetoond worden in de sloot langs het proefveld.

Op grond van deze proeven werd bij Mobil Oil een kostenberekening gemaakt voor de gevonden optimale verhoudingen, dit wil zeggen oliegehalte van de grond, hoeveelheid kunstmest en stalmest en dergelijke. Men kwam uit op een bedrag van *f* 29,-/m^3 olieslib (exclusief de pacht van de grond) (1974).

Een andere mogelijkheid voor de verwijdering van olie uit de grond is verbranding in de Vuilverbrandingsovens in het Botlek gebied. Deze energie verslindende mogelijkheid is echter veel duurder, namelijk *f* 110,--/m^3 olieslib (inclusief de transportkosten) volgens SMIT (1974).

2.6. Conclusies

Diverse onderzoekers, SCHLEGEL (1974), DIBBLE en BARTHA (1979), concluderen dat wanneer grond met olieverontreinigingen in een geschikte omgeving en op een deskundige wijze wordt behandeld, de kans op besmetting van het grondwater gering is. Men zal de grond niet met zeer grote hoeveelheden olie mogen belasten omdat dan al snel de residuverzadiging van die grond overschreden wordt. Men zal een goede drainage aan dienen te leggen die eventueel vrije olie alsook het met olie produkten besmette perkolatiewater moet afvoeren naar een afvoerbassin.

Uit de literatuur is gebleken dat vooral de beluchting en de bemesting van grote invloed zijn op een snelle afbraak van de olie. In het algemeen kan men stellen dat gezien de tot nu toe waargenomen, geringe gevaren en de geringe kosten die sludge-farming met zich meebrengt, deze methode voor verwijdering van olieverontreinigingen in de grond alle aandacht verdient voor verdere optimalisering en toepassing.

3. PROEFOPZET EN RESULTATEN

3.1. Afbraak van ruwe olie

3.1.1. Omschrijving van de proef

Van de verontreinigde grond uit Vlake werden monsters voor de proeven genomen. Om een betere luchtdoorlatendheid te verkrijgen werd de grond 1:1 vermengd met humusarm zand. De mikrobiële afbraak van de olie in de grond werd gevolgd met behulp van de Sapromat (zie bijlage 2). Bij de afbraak wordt, zoals in 2.4 besproken is, zuurstof uit de lucht verbruikt en koolzuur geproduceerd en aan de lucht afgegeven. Doordat de koolzuur in dit geval geadsorbeerd wordt aan natron kalk, zal er een onderdruk ontstaan in het afgesloten systeem van de Sapromat, waardoor het zuurstofproduktie mechanisme in werking treedt. Er wordt telkens net zoveel zuurstof geproduceerd als nodig is om de onderdruk op te heffen, zo wordt de aerobe toestand voortdurend

gehandhaafd. De hoeveelheid geproduceerde zuurstof wordt elektronisch geregistreerd en tegelijk met een recorder grafisch weergegeven.
Om te onderzoeken welke invloed stikstof- en fosfaatbemesting heeft op de afbraakprocessen, werden in verschillende hoeveelheden en verhoudingen stikstof en fosfaat aan een eerste serie grondmonsters toegevoegd (tabel 1). In deze serie werd tevens een niet met olie verontreinigd monster van dezelfde grondsoort als referentie opgenomen (monsternr. 6).

Naar aanleiding van de resultaten van de eerste serie werd een tweede ingezet waaraan hogere bemestingsgiften werden gegeven (zie tabel 2). Toen na verloop van enige tijd de zuurstofkonsumptie afnam, werd aan diverse potten een extra bemesting gegeven (zie 3.1.3), om na te gaan of dit effekt oplevert en hoe groot dit effekt is. Ook werd het effekt van losmaken van de grond bepaald.
De temperatuur waarbij de proeven werden uitgevoerd werd door middel van een waterbad konstant op 20°C gehouden.

Tabel 1. Bemestingsgiften aan de 1e serie grondmonsters

Monster-nummer	Gewicht monster (g)	mg $NaNO_3$	kg N/ha*	mg KH_2PO_4	kg P_2O_5/ha*
1	100	0	0	0	0
2	100	41	200	3,8	120
3	100	82	400	7,6	240
4	100	164	800	15	480
5	100	82	400	0	0
6	100	0	0	0	0

*De N- en P_2O_5-giften per hektare werden berekend op basis van een bouwvoor van 20 cm en soortelijk gewicht van de grond van 1,5 g/cm^3

Tabel 2. Bemestingsgiften aan de 2e serie grondmonsters

Monster nr.	Gewicht monster (g)	mg $NaNO_3$	kg N/ha*	mg KH_2PO_4	kg P_2O_5/ha*
1	99,8	164	800	15	480
2	100,1	246	1200	22,6	720
3	101,4	328	1600	30,2	960
4	101,2	410	2000	38	1200
5	100,2	164	800	30,2	960
6	102,9	0	0	0	0

*De N- en P_2O_5-giften per hectare werden berekend op basis van een bouwvoor van 20 cm en soortelijk gewicht van de grond van 1,5 g/cm^3

De COD en TOC van de water extrakten werden bepaald om als maat te dienen voor de mogelijke grondwater verontreiniging door de olie of de afbraakprodukten daarvan. Naarmate de verontreiniging voor een groter deel veroorzaakt wordt door de afbraak- of wel oxydatie-produkten zal de COD/TOC verhouding kleiner worden, omdat er bij gelijkblijvend TOC minder C-atomen geoxideerd behoeven te worden dus de COD lager is. Uit deze verhouding kunnen dus konklusies getrokken worden ten aanzien van het aandeel van afbraakprodukten in de verontreiniging als tenminste rekening wordt gehouden met de bijdrage van de organische stof van de grond.

Het nitraat-stikstof en orthofosfaat gehalte werden bepaald om te onderzoeken in welke mate deze voor de afbraak verbruikt worden.

3.1.2. Analyse methode

Het uitgangsmateriaal en de grondmonsters, na afloop van de proef, werden deels geëxtraheerd met water en deels met n-hexaan. De extraktie met water werd uitgevoerd om na te gaan of afbraak van olie beter in water oplosbare organische bestanddelen oplevert en zo ja in welke mate.

Ongeveer 40 gr. van elk grondmonster werd gedurende 1 uur met 100 ml gedestilleerd water geschud. Vervolgens werden bij de eerste

serie proeven de mengsels gefiltreerd over een büchnertrechter (filter 616 MN-Düsen) bij een druk van 16 mm kwik. Na nog driemaal filtreren over een Whatman GF/C-filter werden geheel heldere oplossingen verkregen.

Bij de tweede serie proeven werd op dezelfde wijze tewerk gegaan. Grond (ca. 25 gr) en water (100 ml) werden echter in een centrifuge bij 3000 toeren gedurende 3 minuten van elkaar gescheiden. Het super natant werd vervolgens 1 maal over een grof filter (nr. 595) en 2 maal over GF/C-filter gefiltreerd. De zo verkregen heldere oplossingen werden in maatkolven aangevuld tot 100 ml. In deze oplossingen werden COD (NEN-voorschrift 3335-5.3), het totaal organisch koolstof (instrukties bij Beckman TOC Analyzer Model 915A), nitraatstikstof (NEN-voorschrift 3235-6.4) en Ortho-fosfaat (NEN-voorschrift 3235-8.2) bepaald.

De extraktie van de grond met n-hexaan werd uitgevoerd om het oliegehalte daarvan voor en na de proef te bepalen. De extraktie werd uitgevoerd met behulp van het Soxhlet-apparaat. Hierbij werd ongeveer 40 gram van het monster geëxtraheerd met circa 200 ml n-hexaan. Na afkoeling werd het hexaan-extrakt overgebracht in een 250 ml maatkolf en met zuiver n-hexaan tot de streep aangevuld. De zo verkregen hexaanoplossing was zonder verdere behandeling geschikt voor analyse met de gaschromatograaf. Voor deze analyses werd dezelfde kolom en hetzelfde programma gebruikt als VAN GESTEL (1979) voor zijn analyses gebruikt heeft.

Met behulp van de op de gaschromatograaf aangesloten integrator werd de piekoppervlakte bepaald van de stoffen die tussen 5 en 33 minuten na injektie de kolom verlieten. Door de piekoppervlakte van een standaardoplossing kan op eenvoudige wijze het oliegehalte van het monster berekend worden. Hiervoor werd de volgende formule gebruikt:

$$K = \frac{P_m}{P_s} \times \frac{V_s}{V_m} \times C_s \times \frac{V_e}{G_m} \times 1000 \quad \text{mg olie/kg grond}$$

K = mg olie/kg grond

P_m, P_s = piekoppervlakte van monster respectievelijk de standaard oplossing

V_m, V_s = ingespoten volume (µl) van het monster respectievelijk standaardoplossing

C_s = koncentratie van standaardoplossing (mg olie/ml)

V_e = totaal volume van de monsteroplossing (ml)

G_m = gewicht van het grondmonster (g)

1000 = 1000 g/kg grond

3.1.3. Resultaten

Extractie met water.

De bepalingen van COD en TOC in het waterige extrakt van de eerste serie monsters leverden de in tabel 3 opgenomen resultaten.

Tabel 3. Bepalingen van COD en TOC in waterige extrakten van 1e serie monsters, in relatie met de bemestingsgift

Monsternr.	COD (mg O_2/l)	TOC (ppm C)	COD/TOC	kg N/ha	kg P_2O_5/ha
1	102,5	40	2,56	0	0
2	72,6	49	1,48	200	120
3	222,1	82	2,71	400	240
4	491,3	163	3,01	800	480
5	299,0	82	3,65	400	0
6 (zonder olie)	72,6	15	4,84	0	0

Uit de gegevens van COD en TOC bepalingen blijkt dat het extrakt meer opgeloste organische stof bevat naarmate de bemestingsgift groter is geweest. Afbraak van organische stoffen heeft blijkbaar een betere oplosbaarheid van de produkten daarvan tot gevolg.

Als de COD-waarde van monster 1 beschouwd wordt als uitbijter, kan uit fig. 3 voor een N/P-verhouding van 3,8 een vrijwel lineair verband afgelezen worden zowel tussen COD en N-gift als tussen TOC en en N-gift.

De TOC-waarden voor monsters 3 en 5, die dezelfde N-gift kregen, zijn gelijk, ondanks het feit dat monster 5 geen fosfaat kreeg toegediend. De COD-waarden van deze monsters verschillen echter behoorlijk. Dit zou er op kunnen wijzen dat in aanwezigheid van fosfaat de organische stof vollediger wordt afgebroken en in het effluent meer kortere koolstoffen ketens aanwezig zullen zijn dan bij afwezigheid van fosfaat.

Van het verloop van de COD/TOC verhoudingen met de bemesting valt aan de hand van de gegevens in tabel 3 weinig te zeggen. Monster 6 heeft een zeer hoge COD/TOC-verhouding, wat kan betekenen dat er veel oxydeerbare koolstofatomen in de niet verontreinigde grond aanwezig zijn ten opzichte van het totaal aantal koolstofatomen.

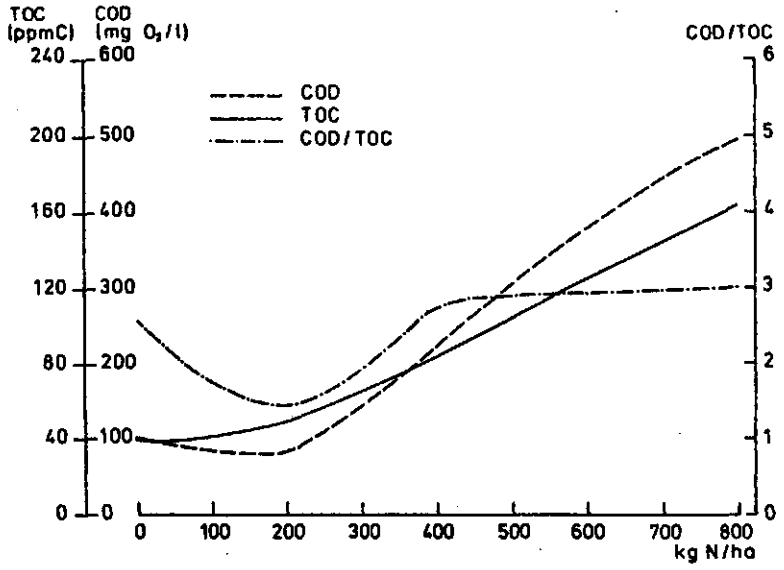


Fig. 3. Het effekt van de N-gift op de COD, TOC en COD/TOC-verhouding bij een N/P-verhouding van 3,8 (1e serie)

Uit tabel 4 blijkt dat de toegediende hoeveelheid van het goed oplosbare zout $NaNO_3$* nagenoeg geheel door de mikro-organismen is verbruikt of omgezet is in onoplosbare verbindingen. Alleen in monster 5 is nog duidelijk $NaNO_3$ overgebleven. Dit is vermoedelijk niet verbruikt wegens het fosfaattekort.

*Oplosbaarheid van $NaNO_3$: 92,5 g/100cc bij 25°C

Voor het eveneens goed oplosbare zout KH_2PO_4* geldt nagenoeg hetzelfde, met uitzondering van de monsters 2 en 5. Merkwaardig hierbij is dat fosfaat kon worden aangetoond in monster 5 waaraan totaal geen fosfaat werd toegediend.

Tabel 4. Bemestingsgiften en resten daarvan na afbraak per 100 g grond

Monsternr.	Gift (mg $NaNO_3$)	Rest (mg $NaNO_3$)	Gift (mg KH_2PO_4)	Rest (mg KH_2PO_4)
1	0	0,30	0	0
2	41	0,18	3,8	0,45
3	82	0,41	7,6	0
4	164	0,72	15,0	0
5	82	6,27	0	0,36 (?)
6	0	3,99	0	0

In tabel 5 staan de resultaten van de COD- en TOC-bepalingen voor de tweede seriemonsters vermeld. Hierin zijn ook de bij de start toegevoegde hoeveelheden stikstof en fosfaat opgenomen, omdat de invloed hiervan op COD en TOC belangrijker zal zijn geweest dan die van de later toegevoegde extra bemestingsgiften.

Tabel 5. Bepaling van COD en TOC in de waterige extrakten van de tweede serie monsters, in relatie met de bemestingsgiften

Monster	COD (mg O_2/l)	TOC (ppmC)	COD/TOC	kgN/ha	kg P_2O_5/ha
1	426	62	6,9	800	480
2	451	125	3,6	1200	720
3	463	124	3,7	1600	960
4	627	125	5,0	2000	1200
5	610	132	4,6	800	960
6	152	52	2,9	0	0

*Oplosbaarheid van KH_2PO_4: 33 g/100cc bij 25°C

Uit deze tabel blijkt bij 2000 kg N/ha en 1200 kg P_2O_5/ha een maximale hoeveelheid COD vrij te komen. De TOC bereikt bij 1200 kg N/ha en 720 kg P_2O_5/ha, N/P verhouding van 3,8, vrijwel de maximale waarde. Uit de hoge TOC-waarde van monster 5 blijkt dat een verlaging van de N/P-verhouding een verhoging van de TOC tengevolge heeft (zie ook fig. 4).

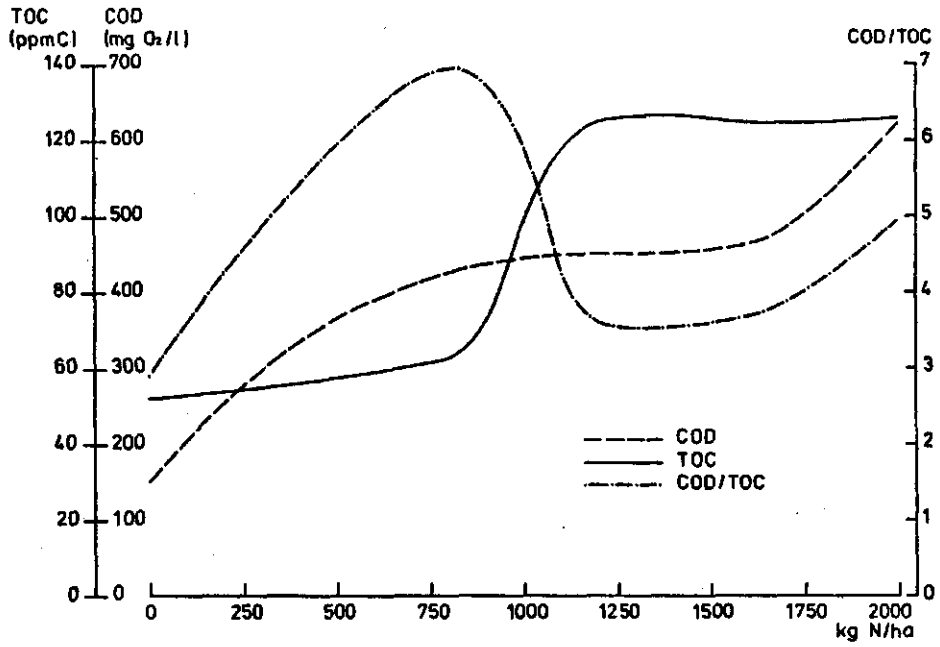


Fig. 4. Het effekt van de N-gift op de COD, TOC en COD/TOC-verhouding bij een N/P-verhouding van 3,8 (2e serie)

De COD/TOC-verhouding neemt aanvankelijk toe met de bemestingsgift, wat wijst op een minder vergaande oxydatie. Bij vergelijking van monster 1 en 5 (beide 800 kg N/ha) blijkt dat een verhoging van de fosfaatgift een verlaging van de COD/TOC-verhouding veroorzaakt bij een verhoging van COD en TOC. Door de fosfaat toevoeging verloopt de afbraak blijkbaar efficienter.

Uit de analyse gegevens van tabel 6 blijkt dat de lagere N-giften vrijwel geheel zijn gekonsumeerd, terwijl van de hogere giften een nog aanzienlijke hoeveelheid is overgebleven. In alle monsters blijkt

het fosfaatgehalte betrekkelijk laag te zijn. Dit kan er op wijzen, dat in die gevallen waar nog stikstof over is, fosfaat in het minimum was.

Tabel 6. Bemestingsgiften* en resten daarvan na afbraak per 100 gram grond

Monster	N-gift (mg $NaNO_3$)	Rest (mg $NaNO_3$)	P-gift (mg KH_2PO_4)	Rest (mg KH_2PO_4)
1	164	0,46	30,2	1,08
2	246	3,56	22,6	0,91
3	656	38,96	45,2	1,91
4	410	36,83	52,8	0,60
5	492	23,02	30,2	1,80
6	0	0,32	0	0
uitgangs-materiaal	0	0,09	0	0

*Dit zijn het uiteindelijk gegeven totaal aan bemestingsgiften
Monster 1 kreeg 15 mg KH_2PO_4 extra
" 3 " 328 mg $NaNO_3$ en 15 mg KH_2PO_4 extra
" 4 " 15 mg KH_2PO_4 extra
" 5 " 328 mg $NaNO_3$ extra

Extraktie van grondmonsters met n-hexaan

De gaschromatogrammen die bij de eerste serie monsters behoren, zijn met die van de standaardoplossing van ruwe olie in hexaan opgenomen in de bijlagen 5 tot en met 11. Het chromatogram behorend bij monster 6 (bijlage 10) laat zien dat er nagenoeg geen (in hexaan oplosbare) komponenten in het monster aanwezig waren. Op grond hiervan en het feit dat er nauwelijks van zuurstof opname i.c. afbraak sprake is geweest (zie bespreking: verloop van zuurstofkonsumptie), werd bij de beoordeling van de overige chromatogrammen geen rekening gehouden met een eventuele bijdrage van organische stof uit de grond zelf.

Wanneer het chromatogram van monster 1 vergeleken wordt met die van de standaardoplossing, blijkt dat de meeste oliekomponenten hierin

terug te vinden zijn. Dit geldt ook voor monster 5, zij het wat minder duidelijk. In de chromatogrammen van monsters 2 en 3 kunnen de lichtere komponenten (keten < 15 C-atomen) nauwelijks of niet meer worden teruggevonden. Uit het chromatogram van monster 4, die de hoogste bemestingsgift kreeg, blijken de oliekomponenten tot en met de C_{22}-keten zo goed als verdwenen te zijn en blijken de zwaarste komponenten nog vrijwel onveranderd aanwezig.

Uit dit verloop van grond met een lage naar grond met een hoge bemestingsgift blijkt dat in de eerste plaats de lichtste komponenten worden afgebroken en later de zwaardere. Met behulp van de door de integrator gegeven piekoppervlakten werden de oliegehalten van de grondmonsters berekend. Deze oliegehalten staan hieronder in tabel 7 vermeld. Wanneer het oliegehalte van monster 2 buiten beschouwing wordt gelaten, blijkt een duidelijke afname van het oliegehalte in de grond bij hogere bemesting op te treden.

Uit het lagere oliegehalte van monster 5 die geen fosfaat kreeg toegediend, maar waarin overigens wel fosfaat werd aangetoond, blijkt dat er meer olie is afgebroken dan in monster 3 die evenveel N, maar bovendien ook P kreeg toegediend.

Voor het uitgangsmateriaal werd een oliegehalte van circa 32 g/kg grond gevonden (DEN DEKKER, 1979). Er kunnen verschillende oorzaken mogelijk zijn voor het feit dat dit gehalte zo laag is: het niet homogeen zijn van de gebruikte grond en afwijkende omstandigheden tijdens de bepaling.

Tabel 7. Berekende oliegehalten van de eerste serie grondmonsters na een afbraakperiode van 20 dagen en de bijbehorende bemestingsgiften

Monster	g olie/kg grond	kg N/ha	kg P_2O_5/ha
1	50,6	0	0
2	34,5*	200	120
3	48,1	400	240
4	28,9	800	480
5	41,9	400	0
6	2,3	0	0

*De hexaanoplossing van dit monster is bij de Soxhlet extraktie vrijwel geheel droog gedampt

In tabel 8 treft men de oliegehalten aan, die na 90 dagen van afbraak in de Sapromat in de tweede serie grondmonsters werden bepaald.

Tabel 8. Berekende oliegehalten van de tweede serie grondmonsters na een afbraakperiode van 90 dagen en de bemestingsgiften*

Monster	g olie/kg grond	kg N/ha	kg P_2O_5/ha
1	15,6	800	480
2	13,8	1200	720
3	30,7	1600	960
4	20,6	2000	1200
5	24,7	800	960
6	41,5	0	0
uitgangs-materiaal	48,9	-	-

*De resterende olie wordt hier in relatie gebracht met de bemestingsgiften die bij het begin van de proef gegeven werden, omdat verondersteld wordt dat de extra bemestingsgiften naar verhouding weinig invloed gehad zullen hebben (vgl. ook fig. 6).

Uit deze gegevens (zie ook de figuren 5 en 6) blijkt dat de grootste afbraak van olie optreedt bij circa 1000 kg N/ha (bij N/P = 3,8). Uit de gegevens van monster 5 blijkt dat een verlaging van de N/P-verhouding of een negatief effekt of een relatief gering positief effekt kan hebben.

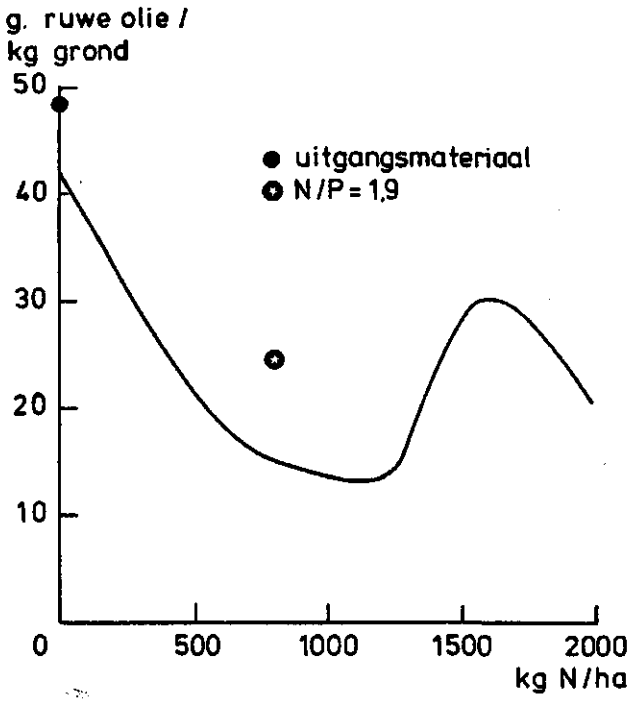


Fig. 5. Het effekt van N-bemesting op de afbraak van ruwe olie in de grond na 90 dagen(N/P = 3,8)

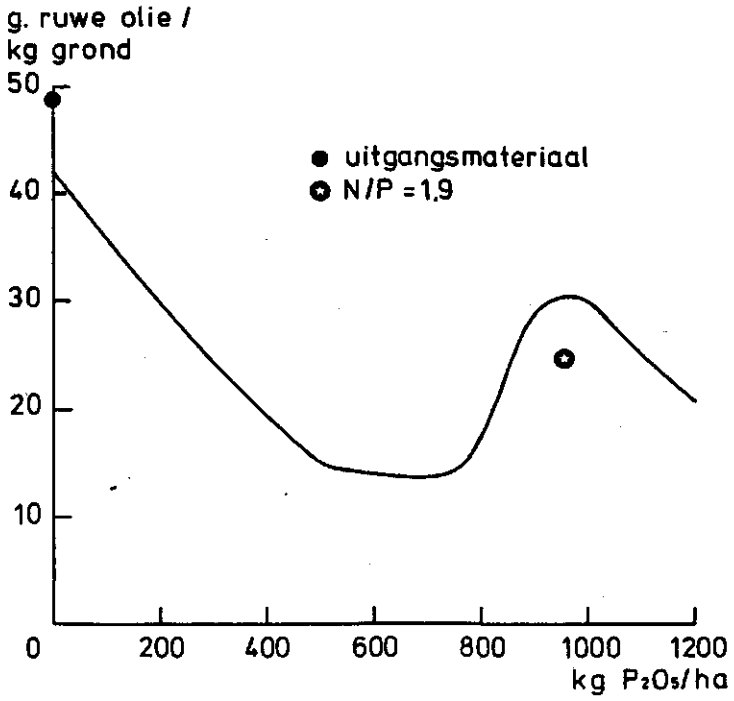


Fig. 6. Het effekt van P-bemesting op de afbraak van ruwe olie in de grond, na 90 dagen (N/P = 3,8)

Verloop van de zuurstofkonsumptie

Het verloop van de zuurstofkonsumptie gedurende de 20 dagen dat de eerste serie proeven gelopen heeft, is weergegeven in fig. 7. Hieruit blijkt duidelijk dat een hogere bemestingsgift een groter zuurstofverbruik tot gevolg heeft. Een verdubbeling van de bemesting betekent echter niet dat ook de zuurstofkonsumptie verdubbeld wordt.

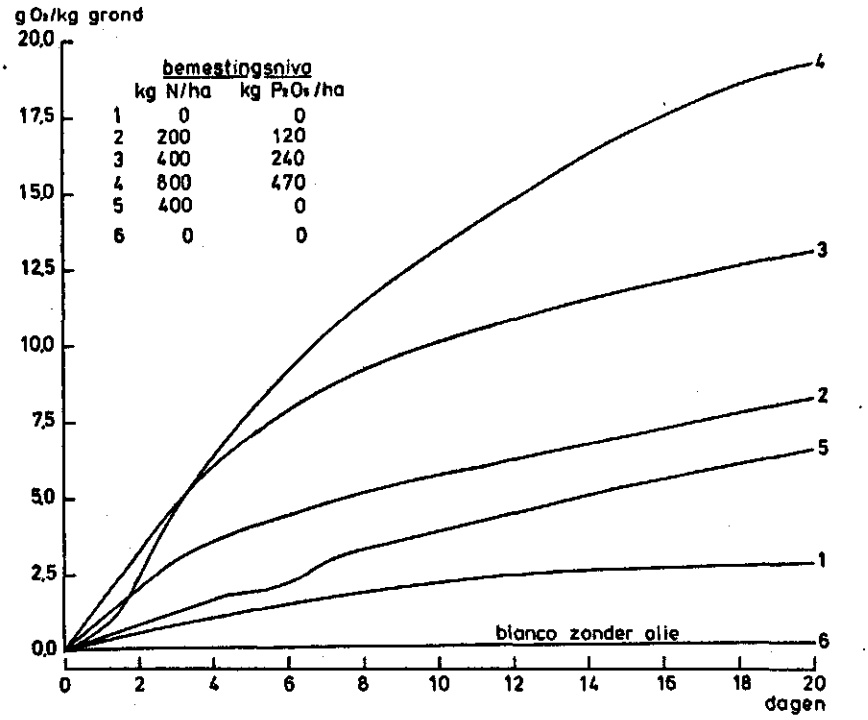


Fig. 7. Invloed van N- en P-bemesting op de zuurstofkonsumptie van met olie verontreinigde grond (1e serie)

Wanneer de zuurstofkonsumptie van monster 2 vergeleken wordt met die van monster 5, valt op te merken dat een stikstofbemesting van 400 kg N/ha zonder fosfaatgift een lager zuurstofverbruik te zien geeft dan een bemesting van 200 kg N/ha mèt fosfaatbemesting.
De aanwezigheid van fosfaat lijkt daarom een belangrijke faktor voor de afbraak te zijn.

Uit de vergelijking van de zuurstofkonsumptie van monster 6 met die van monster 1 kan de konklusie getrokken worden dat het zuurstofverbruik in de monsters voornamelijk het gevolg is van de olieverontreiniging.

De tweede serie grondmonsters gaf het in fig. 8 weergegeven verloop van de zuurstofkonsumptie te zien. De zeer trage start die alle monsters maken is naar alle waarschijnlijkheid het gevolg van een vochttekort in de grond. Na 5 dagen werd daarom aan alle monsters 5 ml water toegevoegd zonder dat dit tegelijk met de grond vermengd werd. Dit laatste zal de vertraging van de reaktie, die overigens zeer duidelijk was, veroorzaakt hebben.* Uit het verdere verloop blijkt dat er relatief weinig verschillen optreden tussen de monsters met (hoge) bemesting. Bij de eerste serie monsters waren de verschillen relatief gezien aanzienlijk groter.

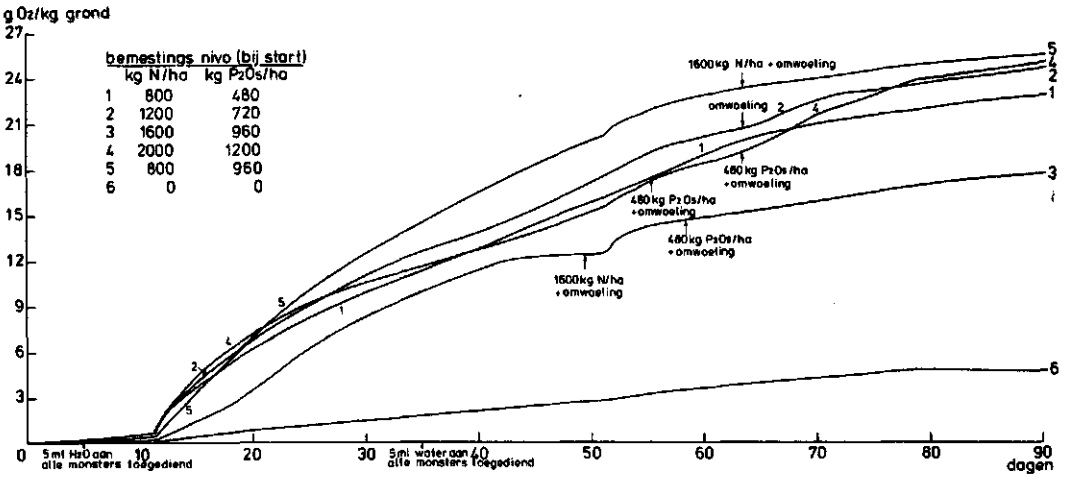


Fig. 8. Invloed van N- en P-bemesting op de zuurstofkonsumptie van met olie verontreinigde grond (2e serie)

Gedurende de proef werden aan diverse monsters extra bemestingen gegeven en vond tegelijkertijd beluchting (omwoeling) plaats. Aan de monsters 3 en 5 werd 1600 kg N/ha extra gegeven (zie fig. 8), alleen monster 3 lijkt hierop te reageren, en dan nog heel weinig. Aan de monsters 1, 3 en 4 werd een extra bemesting met 480 kg P_2O_5/ha gegeven. Ook hier reageren de monsters niet of nauwelijks op.

*35 dagen na de start werd alsnog 5 ml water aan alle monsters toegediend, hier werd echter in geen enkel monster op gereageerd, zoals uit fig. 8 blijkt

Monster 4 reageert nog het sterkst met een lichte stijging van de O_2-konsumptie. Wanneer nu het effekt van de beluchting op de zuurstofkonsumptie van monster 2 bekeken wordt, namelijk een lichte stijging ervan, zouden de genoemde effekten van de overige behandelingen alleen al aan de omwoeling toegeschreven kunnen worden. Uit de grafiek kan een werkingsduur van dit effekt van circa 10 dagen worden afgelezen.

Op grond van de gegevens over het zuurstofverbruik van de eerste en tweede serie monsters kan met enige voorzichtigheid gekonkludeerd worden dat een bemesting van circa 800 kg N/ha en 480 kg P_2O_5/ha de meest optimale gift is voor de afbraak van olieverontreiniging in de grond.

3.2. Kolomproeven

3.2.1. Proefopzet

Om een beeld te krijgen van de afbraak van olie in de grond werden naast de sapromat-proeven kolomproeven ingezet. Deze proeven werden gestart door VAN GESTEL (1979) en door schrijver dezes voortgezet. Na mijn vertrek heeft mej. van Drumpt zich hierover ontfermd en doet dit tot op heden nog.

Er werden drie kolommen met niet-verontreinigde klei uit Vlake gevuld (fig. 3 uit verslag van VAN GESTEL) (fig. 9).

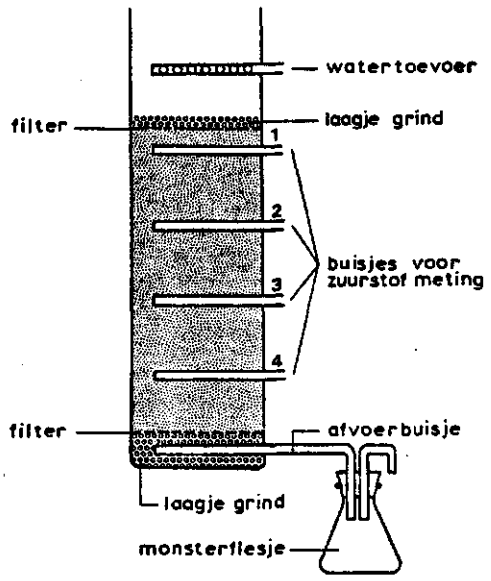


Fig. 9. Opbouw van een grondkolom

Op kolom I werd 30,0117 g ruwe olie uit Vlake gebracht, op kolom II 22,6506 g HBO I (huisbrandolie) en kolom III fungeerde als blanko. Om het moment van doorbraak te bepalen werd ± 1 g NaCl op de kolommen gestrooid. De kolommen werden aanvankelijk 4 x per uur met 1,5 ml water beregend (dit komt bij 10 cm Ø van de kolom neer op 18,3 mm/dag). Na 5 weken werd dit veranderd in 1 x per uur 1,5 ml water. De monsterflessen werden in de eerste 5 weken 3 à 4 maal per week vervangen door lege flessen. Van alle zo verkregen effluenten werd het gewicht, pH, geleidbaarheid en het chloridegehalte bepaald. Met behulp van het chloridegehalte is een doorbraakkurve te konstrueren, en aan de hand van pH en geleidbaarheid is iets te zeggen over veranderende omstandigheden in de kolom. Om een indruk te krijgen van de mate waarin olie door het perkolatiewater wordt meegevoerd, werden de oliegehalten van een aantal effluenten bepaald met gaschromatografie. Later werd dit afgewisseld met bepaling van COD en TOC.

Het zuurstofgehalte op verschillende diepten in de kolom werd aanvankelijk elke dag gemeten met behulp van een zuurstofmeter om een indruk te krijgen van waar zich de afbraakprocessen afspelen.

De temperatuur werd konstant gehouden op 11°C met uitzondering van 4 dagen toen de temperatuur opliep tot 20°C. Toen na 3 weken echter bleek dat de verwachte daling van het zuurstofgehalte uitbleef, werd de temperatuur verhoogd tot 21,5°C om het proces wat te versnellen.

3.2.2. Analyse methoden

Het oliegehalte in het kolomeffluent werd bepaald aan de hand van de door van Gestel beschreven werkwijze (bijlage 3). Naast bepaling van het oliegehalte door middel van hexaanextraktie werd deze ook uitgevoerd door middel van extraktie met chloroform, omdat hier waarschijnlijk meer en ook andere (meer)polaire oliekomponenten in oplossen. Hierbij werd dezelfde werkwijze gevolgd als hierboven vermeld.

De COD werd bepaald volgens NEN-voorschrift nr. 3335-5.3 terwijl de TOC-bepaling uitgevoerd werd volgens de instrukties behorende bij de Beckman TOC analyzer model 915A.

3.2.3. Resultaten

Het zuurstofverloop in kolom I

Bij deze kolom is een duidelijk temperatuureffekt zichtbaar door de hele kolom heen, zie fig. 10. De temperatuursverhogingen hebben beide keren een daling van het zuurstofgehalte tot gevolg.

Het terugbrengen van de beregening van 1000 ml/week naar 250 ml/week heeft een stijging van het zuurstofgehalte tot gevolg. Doordat de bodem minder vochtig wordt, kan er mogelijk meer zuurstofdiffusie plaatsvinden. Vermoedelijk daalt het zuurstofgehalte hierna weer vanwege de afbraakprocessen. Na ongeveer 60 dagen vindt er door de hele kolom heen weer een stijging van het zuurstofgehalte plaats. Dit wordt snel gevolgd door een daling ervan tot een vrijwel anaerobe toestand voor de meetpunten lager dan 12 cm in de kolom. Ook het bovenste meetpunt (2 cm onder de oppervlakte) blijft nog een relatief laag zuurstofgehalte houden, hetgeen wijst of op afbraakaktiviteiten, of een zeer geringe zuurstofdiffusie.

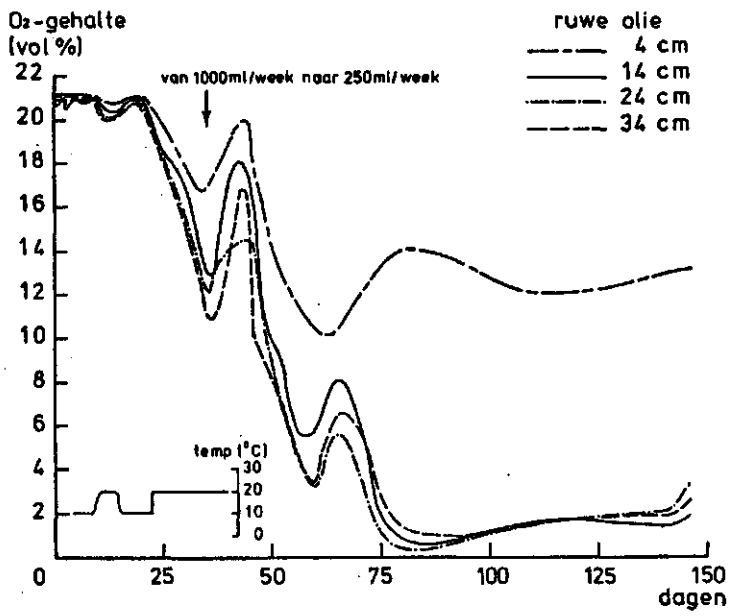


Fig. 10. Verloop van het zuurstofgehalte op verschillende diepten in kolom I (ruwe olie)

Verloop van het zuurstofgehalte in kolom II (zie fig. 11).

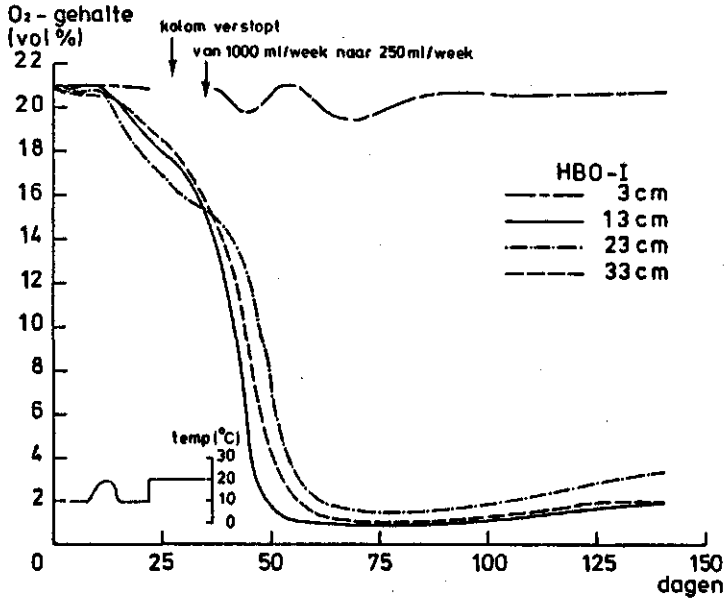


Fig. 11. Verloop van het zuurstofgehalte op verschillende diepten in kolom II (huisbrandolie)

Dit verloop is in het begin vrij grillig, maar vertoont na de eerste temperatuursstijging een gestadige daling. Alleen het bovenste meetpunt blijft, omdat dit punt door inklinking van de grond vrijwel aan de oppervlakte was komen te liggen, net onder het verzadigingspunt schommelen.

Wat eerder dan bij kolom I het geval was, bereikten de overige meetpunten een laagste zuurstofgehalte van 1 - 1,5% O_2 na ongeveer 70 dagen. Onder deze omstandigheden zal er niet veel materiaal (aeroob) worden afgebroken of zal er een veel langzamer verlopende anaerobe afbraak plaatsvinden.

Verloop van het zuurstofgehalte in kolom III (fig. 12)

Het O_2-gehalte verloopt evenals bij kolom II grillig. Door de temperatuurstijging na 22 dagen wordt de zuurstofkonsumptie duidelijk gestimuleerd en het zuurstofgehalte in de kolom blijft van dat moment snel dalen. Mogelijke oorzaak hiervan is het feit dat de grond bovenin de kolom vrij dicht is, waardoor de zuurstofdiffusie belemmerd kan zijn. Het voortdurende vrij lage zuurstofgehalte bij het

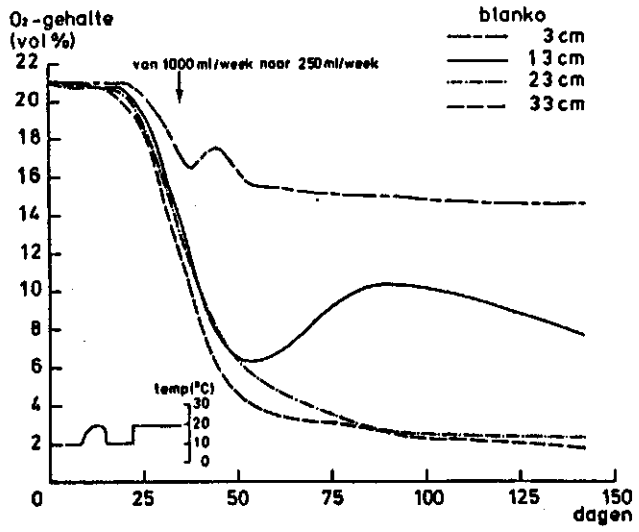


Fig. 12. Verloop van het zuurstofgehalte op verschillende diepten in kolom III (blanco)

bovenste meetpunt wijst eveneens in de richting van belemmerde zuurstofdiffusie. Op 13 cm diepte (meetpunt 2) stijgt na 50 dagen het zuurstofgehalte weer, waaruit blijkt dat er toch zuurstof-diffusie plaatsvindt.

Uit de figuren 10, 11 en 12 kan gekonkludeerd worden dat de mikrobiële aktiviteiten zich waarschijnlijk vooral in de bovenste 10 cm van de kolommen afspelen. Kwantitatief is er ten aanzien van de afbraak niets te zeggen omdat het zuurstofgehalte bepaald wordt door zowel zuurstofdiffusie als zuurstofkonsumptie. Wel kan opgemerkt worden dat de zuurstofdiffusie na de vermindering van de beregening (van 1000 ml/week naar 250 ml/week) zal zijn toegenomen en daarmee de zuurstofkonsumptie.

Uitspoeling van olie komponenten

In fig. 13 is het verloop van de uitspoeling van ruwe olie (c.q. ruwe olie-achtige stoffen) uit kolom I en blanko kolom III weergegeven. Hetzelfde maar dan voor de uitspoeling van huisbrandolie uit kolom II met kolom III als blanko, is weergegeven in fig. 14.

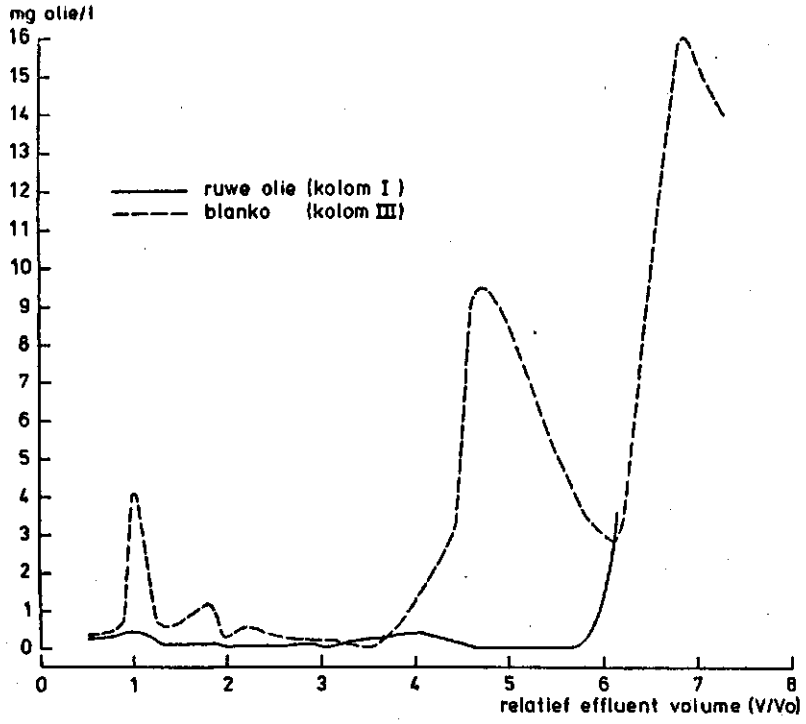


Fig. 13. Het verloop van de uitspoeling van ruwe olie uit kolom I in vergelijking met de blanko - kolom III

Er blijkt, dat na 3,5 maal doorspoelen van het poriënvolume, een opmerkelijk verschil is ontstaan tussen de uitspoeling van kolom I en die van kolom III. De blanko-kolom III geeft de hoogste uitspoeling te zien. Dit verschil wordt wellicht veroorzaakt of door een toevallig hoger organisch stofgehalte van kolom III ten opzichte van kolom I, of de afbraak van de organische stof in kolom I wordt geremd door de ruwe olie.

De afbraak van ruwe olie begint pas goed te verlopen na 5,5 maal doorspoelen van het poriënvolume. Tegelijkertijd vindt er echter een sterke uitspoeling van organisch materiaal uit de blanko-kolom III plaats. Dit kan er op wijzen dat er geen ruwe olie uitspoelt, maar organisch materiaal dat van oorsprong in de grond aanwezig is. Dit vermoeden wordt versterkt door het feit dat de chromatogrammen van de effluenten uit beide kolommen sterk op elkaar gelijken (zie bijlage 13 en 15). Dit is tevens aanleiding om te stellen dat er gedurende de gehele perkolatieperiode relatief weinig tot geen ruwe olie aantoonbaar uit kolom I is gespoeld.

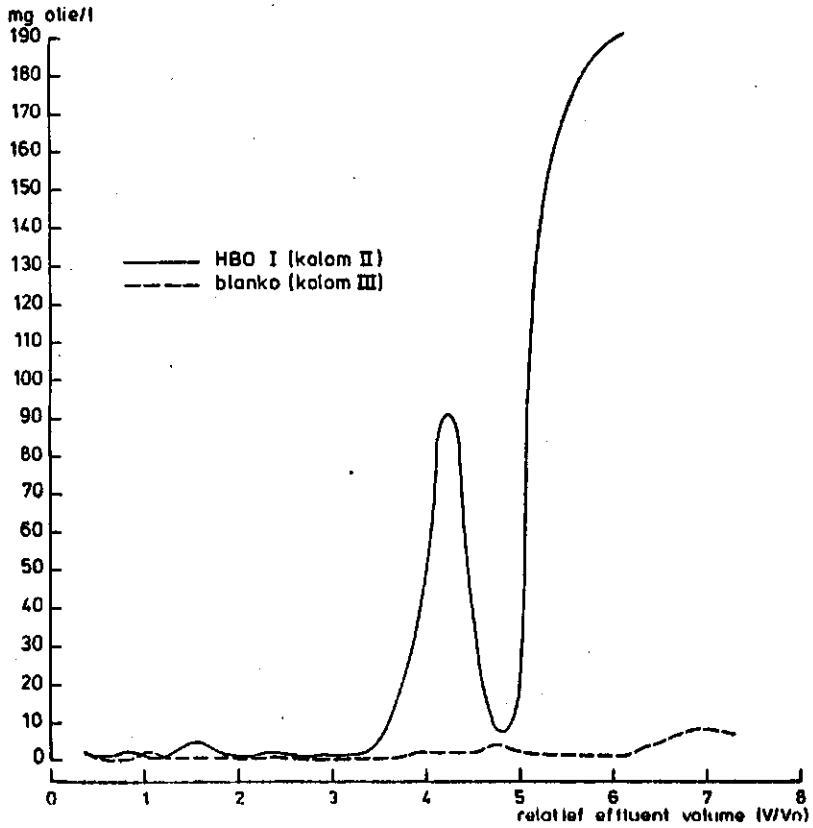


Fig. 14. Het verloop van de uitspoeling van huisbrandolie (HBO I) uit kolom II in vergelijking met de blanko, kolom III

Kolom II geeft in vergelijking met kolom III een geheel ander beeld te zien. Ook hier komt de uitspoeling van organisch materiaal pas goed op gang na circa 3,5 maal doorspoelen van het poriënvolume. Dan spoelt er een eerste fraktie organische stoffen, waarschijnlijk HBO I (= huisbrandolie), uit kolom II. De hoge koncentratie die hierbij gemeten werd, is mogelijk te verklaren uit het feit, dat afbraakprodukten, die meer polair zijn, beter oplosbaar zijn dan de uitgangsstoffen. Hierna volgt een zeer sterke stijging van het oliegehalte in het effluent van kolom II totdat er van af REV (relatief effluent volume) 5,7 zelfs een laagje pure HBO I werd aangetroffen. Blijkbaar is HBO I zo weinig viskeus en adsorbeert zo weinig aan de gronddeeltjes dat het nagenoeg onveranderd (vergelijk bijlage 12 met bijlage 14), enigszins vertraagd door de bodem heen loopt.

Naast of in plaats van het oliegehalte, werden ook COD en TOC van een aantal eflluent monsters bepaald. Resultaten hiervan staan vermeld in tabel 9, bovendien is het COD/TOC-verloop met de tijd grafisch weergegeven in fig. 14.

Tabel 9. Gekorrigeerde oliegehalten*, COD en TOC van de effluenten uit kolom I, II en III

Dagnummer	111	125	139	152
KOLOM I				
mg ruwe olie/l	-	0	-	-
COD	95	136	141,5	147,7
TOC	23,3	40,0	48,0	55,5
KOLOM II				
mg HBO I/l	-	183**	191**	-
COD	114,5	152,4	390,2	187,4
TOC	31,0	59,5	197,5	114,5
KOLOM III***				
mg ruwe olie/l	-	16	14	-
mg HBO I/l	-	8	7	-
COD	72	34,8	41,4	31,4
TOC	19,5	10,5	35	9,5

*De bepaling van het oliegehalte werd gestoord door de aanwezigheid van ftalaten, weekmakers in de gebruikte plastic materialen. De hier vermelde oliegehalten zijn hiervoor gekorrigeerd. De bepalingen van dagnr. 0 t/m 110 werden door VAN GESTEL (1979) verricht.

**Op deze monsters werd een laagje pure HBO I aangetroffen

***Kolom III is de blanko waaraan geen olie werd toegevoegd. De hieruitspoelende organische stoffen zijn uitgedrukt als mg ruwe olie respectievelijk huisbrandolie

Uit fig. 15 blijkt voor de kolommen I en II de verhouding COD/TOC met de tijd af te nemen. Hieruit kan de konklusie getrokken worden dat er bij een bepaalde lengte van de koolstofketen minder C-atomen te

oxyderen zijn ofwel dat er steeds meer en/of kleinere afbraak-produkten in de effluenten voorkomen. Dit zou kunnen wijzen op een aanpassing van de mikro-flora in de grond, waardoor een verdergaande afbraak mogelijk wordt.

Voor het verloop van de COD/TOC verhouding bij kolom III geldt aanvankelijk hetzelfde maar wijkt er later sterk vanaf. Een duidelijke aanleiding hiervoor is niet aan te geven.

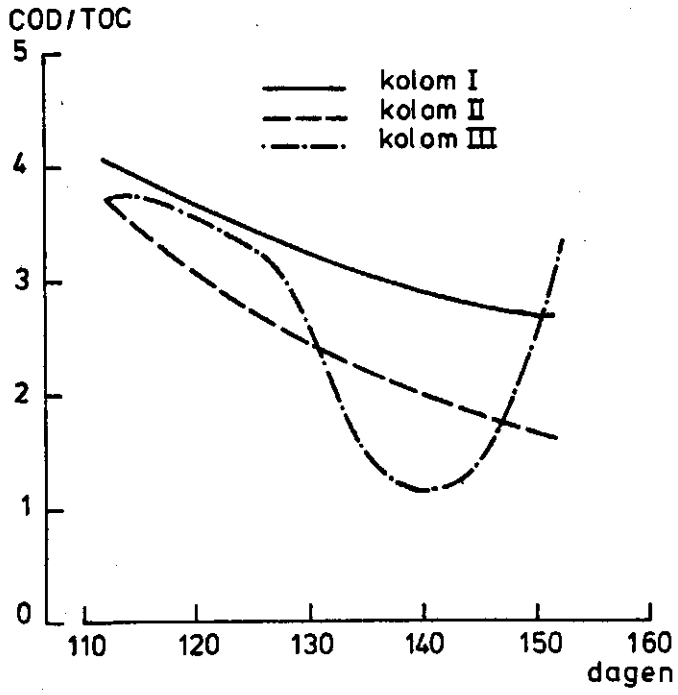


Fig. 15. Het verloop van de COD/TOC-verhouding met de tijd

In tabel 10 staan de oliegehalten in een paar effluenten vermeld die bepaald zijn door middel van extraktie met chloroform. Vergelijking met de in tabel 9 vermelde waarde laat meteen zien dat met chloroform veel meer olie-achtige produkten geëxtraheerd worden.

Tabel 10. Gekorrigeerde oliegehalten in kolom effluenten bepaald door middel van chloroform-extraktie

Dagnummer	125	139
Kolom I : mg ruwe olie/l	0	-
Kolom II : mg HBO I/l	248*	396*
Kolom III: mg ruwe olie/l	105	-
mg HBO I/l	48	-

*Op deze monsters werd een laagje pure HBO I aangetroffen

4. DISCUSSIE EN CONCLUSIES

Uit de sapromat proeven is gebleken dat de hoeveelheid in water oplosbare organische stof toeneemt naarmate de bemesting met stikstof en fosfaat stijgt, tot een maximum bij ongeveer 2000 kg N/ha. Algemeen kan daarom gesteld worden dat naarmate er meer bemesting gegeven wordt, de kans op verontreiniging van het grondwater groter wordt. De verwachting ten aanzien van de verhouding COD/TOC was dat deze in de loop van de tijd zou afnemen in verband met het door de afbraak korter worden van de koolstofketens. Dit wordt door de resultaten echter niet bevestigd.

Optimale afbraak vindt plaats bij een bemesting met circa 1000 kg N/ha en circa 600 kg P_2O_5/ha (N/P = 3,8). De hier gebruikte N/P-verhouding werd niet proefondervindelijk vastgesteld; het verdient dus aanbeveling om daar verder onderzoek naar te doen. Bij de hierboven vermelde bemesting aan een met 5% olie verontreinigde grond bij 20°C werd een afbraak van 68% van de olie in 90 dagen bepaald.

Bij een dergelijk hoge stikstof- en fosfaat-gift die hier eenmaal werd toegediend, zal in de praktijk bij de uitvoering van land- of sludgefarming op den duur rekening gehouden moeten worden met mogelijke uitspoeling van stikstof en fosfaat. Dit lijkt in tegenspraak met het feit dat er in de sapromat monsters geen of zeer weinig nitraat en fosfaat werd teruggevonden, maar door afsterven van mikro-organismen kunnen deze later weer vrijkomen.

Uit het zuurstofverloop bleek dat een éénmalige toevoeging van circa 5% water aan de vrij droge monsters van de 2e serie (vochtgehalte van 2%) positief werkte op de aktiviteit van de mikro-organismen.

Uit de resultaten van de zuurstofkonsumptieproeven en de bepalingen van de oliegehalten van de grondmonsters, blijkt, dat niet zonder meer konklusies ten aanzien van de hoeveelheid afgebroken olie getrokken mogen worden uit zuurstofmetingen alleen.

Uit de kolomproeven is gebleken dat bij een temperatuur van 11°C de mikrobiële aktiviteit vrij laag tot nihil is. Bij 21°C blijken op een diepte van circa 12 cm en dieper na ongeveer 40 dagen zeer zuurstofarme tot zuurstofloze omstandigheden te zijn ontstaan. Het

lijkt daarom zeer waarschijnlijk dat in de bovenste laag tot 12 cm diepte zich de grootste mikrobiële aktiviteit afspeelt.

Ook de beregening met water kan van grote invloed zijn op het zuurstofverbruik en de zuurstofaanvoer in de grond. Onder normale weersomstandigheden zal in Nederland veel minder regen vallen dan de 31 mm/week (dit is 250 ml/week/kolom), die bij de proef werd verregend. Zuurstofdiffusie zal daarom niet snel belemmerd worden door de regenval, tenzij de bovengrond door verslemping dicht slaat. In vergelijking met de blanko kolom bleek er uit de kolom I, verontreinigd met ruwe olie, weinig tot geen olie uit te spoelen. Dit was mogelijk het gevolg van een geringe afbraak. De lage zuurstofgehalten in beide kolommen moeten in dat geval veroorzaakt zijn door een geringe zuurstofdiffusie in de grond.

Het is mogelijk gebleken dat een dunne, lichte olie als HBO I vertraagd, maar vrijwel onveranderd, door de grond kan zakken. Een geringe adsorptie van de olie aan de grond kan hier de oorzaak van zijn. Deze lichte oliën kunnen zelf dus al een direkte bedreiging voor de grondwaterkwaliteit zijn.

Op grond hiervan en het feit dat de afbraak van olie bij de sapromatproeven een verhoging van de COD in de waterextrakten tot gevolg had, lijkt het zonder meer een vereiste om bij de uitvoering van sludge- of landfarming een goed funktionerend drainage-systeem aan te leggen. Dit systeem zou verontreinigd perkolatiewater af moeten voeren naar bijvoorbeeld een opslag- of beluchtingsbassin vanwaar uit het eventueel als beregeningswater bij het sludgefarmingsproces gebruikt kan worden.

Wanneer nu op grond van de gevonden zuurstofkonsumptie een laagdikte berekend wordt waarin nog juist geen anaërobie voorkomt, komt men op een dikte van 26,4 cm uit (berekening zie bijlage 4) voor de hier gebruikte grond (met 5% olie verontreinigd mengsel van klei en zand (1:1). Als een dikkere laag wordt aangebracht zal na 14 uur de grond dieper dan 26,4 cm anaeroob worden (bijlage 4) en zal beluchting nodig zijn.

5. LITERATUUR

BEERSTECHER, E., Jr., 1954. Petroleum Microbiology. Elsevier Press, Inc. Houston, Texas, 375

BEGEMAN, E., 1978. Transport en afbraak van olie in bodem- en grondwater. Nota ICW 1056, Wageningen

BLAKEBROUGH,N., PH.J. GARNER, A.H. KNAP, J.M. RAISBECK and D. HEPPELL, 1976. Aerobic degradation of hydrocarbons in soil: significance of an initial rise in oxygen uptake rate following contamination with oil. J. appl. Chem. Biotechnol. vol. 26, p 550-558

CONCAWE report no. 9/71. 'Migration of oil in soil'

CONCAWE report no. 3/79. 'Protection of groundwater against oil-contamination'

COOPER, R.E. and H.G. HEDRICK, 1976. Activity of soil bacteria on petroleum waste adjacent to an active oil well. Soil science vol. 122, no. 6, p. 1331-338

DIBBLE, J.T. and R. BARTHA, 1979. Leading aspects of oil sludge biodegradation in soil. Soil science, vol. 127 no. 6, p. 365-370

DOTSON, G.K., R.B. DEAN, B.A. KENNER and W.B. COOKE, 1970. Land-spreading, a conserving and non-polluting method of disposing of oily wastes. Presented at Fifth International Water Pollution Research Conference and Exhibition in San Francisco. July 26-August 1, 1970. Published by US department of the interion Federal Water Quality Administration, Cincinnatti

EDIGAROVA, N.N. 'Behaviour of organic substances of Petroleum in the soil' Neft Udobr Stimulyatory sborn Akad Nank, Azerbaidzhan SSR 1963, 190.7

ELAZARI-VOLCANI, B., 1943. Bacteria in the bottom sediments of the Dead Sea. Nature (London) 152:274-275

GESTEL, C.A.M. VAN, 1979. Transport en afbraak van olie in bodem en grondwater (2). Nota ICW 1119, Wageningen

GUDIN, 1978. Geciteerd in Concawe Report nr. 3/79

HOEKS, J., 1972. Effect of leaking natural gas on soil and vegetation in urban areas. Agric. Res. Rep. 778, Pudoc, Wageningen

HOEKS, J., 1974. Ophoping van laaggelegen gronden met gekomposteerde afvalstoffen. Effect op de bodemaëratie (interne mededeling)

HUSEINOV, D.M., 1960. The influence of organic compounds of petroleum origin upon the growth of roots and crop capacity of agricultural plants. Transactions of 7th International Congres of Soil Science 3, 253

JOBSON, A., M. McLAUGHLIN, F.D. COOK and D.W.S. WESTLAKE, 1973. Effect of amendments on the microbial utilization of oil applied to soil. Appl. Microbiol. vol. 27, no. 1, p 166-171

KAPPELER, TH., 1976. Über dem mikrobiellen Abbau der wasserlöslichen Heizöl El-fraktion im Grundwasser. Abhandlung zur Erlangerung des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften der Erdgenossischen Technischen Hochschule, Zurich. Diss. 5688. Juris Druck und Verlag, Zürich

KIEFT, J.W. en A.I.A. SOPPE, 1979. Problemen bij de opslag van vloeibare aardolieprodukten in een waterwingebied. Rapport, nr. 946, van het Gemeentelijk Waterbedrijf Groningen

LEKTOMÄKI, M. and S. NIEMELÄ, 1975. Improving Microbial Degradation of oil in soil. Ambio, vol. 4 no. 3, p.126-129

PWN-rapport 'Grondwaterverontreiniging nabij pompstation Laarderhoogt' 1975

PLICE, M.J., 1948. Some effects of crude petroleum on soil fertility. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 13, 413-16

SCHWENDINGER, R.B., 1968. Reclamation of soil contaminated with oil. Journal of the institute of petroleum. vol. 54 nr. 535, p 182-197

SCHLEGEL, H.G., 1974. Algemeine Mikrobiologie. Georg. Thieme Verlag, Stuttgart

SMIT, W.A.J., 1974. Oily sludge farming in Amsterdam. Report of Mobil oil, Technical department in Amsterdam. file nr. 673

SOMERS, J.A., 1971. Verontreiniging van bodem en grondwater door aardolie producten (milieuverontreiniging/21) Intermediair 7 (1971) 23: 33,35,37,39

——— 1976. 'Bodemverontreiniging door olie'. Het zuurstofverbruik van koolwaterstoffen in de bodem. Instit. voor Milieuhygiëne en Gezondheidstechniek. T.N.O. Rapport A 81

. Samenstelling van de oplosbare fractie van een lichte huisbrandolie. De oplossing is bereid door 1 liter water te schudden met 1 ml olie (KAPPELER, 1976)

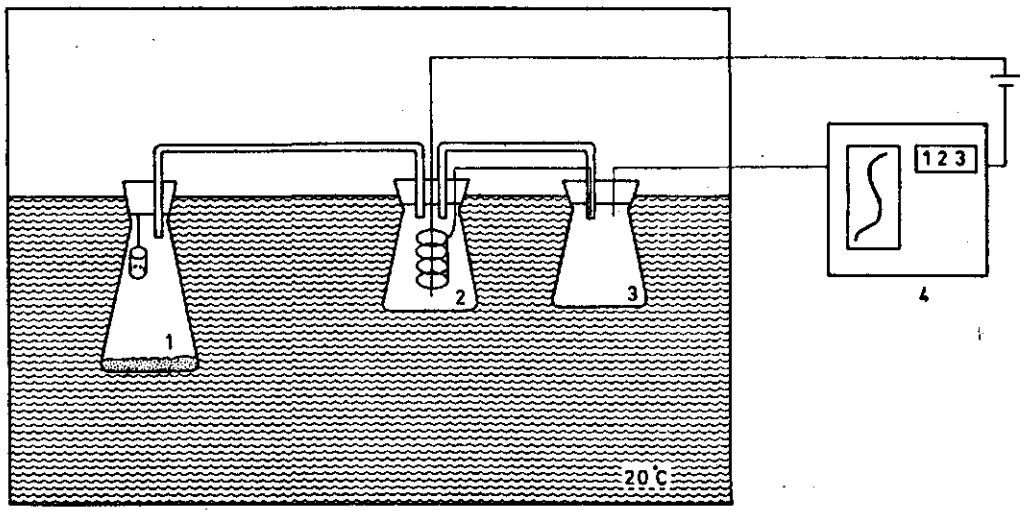
Nr.	Verbinding	Concentratie (µg/l H_2O)
1	Toluol	75,2
2	Aethylbenzol	53,2
3	m/p-Xylol	181,4
4	o-Xylol	136,5
5	i-Propylbenzol	12,0
6	n-Propylbenzol	25,3
7	1-Aethyl-3-methylbenzol	84,1
8	1-Aethyl-4-methylbenzol	72,7
9	1,3,5-Trimethylbenzol	66,5
10	1-Aethyl-2-methylbenzol	111,9
11	1,2,4-Trimethylbenzol	302,5
12	sec. Butylbenzol	2,9
13	1,2,3-Trimethylbenzol	145,3
14	X	9,5
15	Indan	27,2
16	1,3-Diäthylbenzol	9,0
17	X	16,6
18	n-Butylbenzol 1,4-Diäthylbenzol	13,9
19	1,3-Dimethyl-5-äthylbenzol 1,2-Diäthylbenzol	22,7
20	X	20,6
21	X	5,7
22	1,4-Dimethyl-2-äthylbenzol	19,0
23	1,3-Dimethyl-4-äthylbenzol+X	38,4
24	1,2-Dimethyl-4-äthylbenzol	21,4
25	1,3-Dimethyl-2-äthylbenzol	1,7
26	1,2-Dimethyl-3-äthylbenzol	14,6
27	1,2,4,5-Tetramethylbenzol	9,6
28	1,2,3,5-Tetramethylbenzol n-C 11	20,5
29	X	3,6
30	X	13,8
31	1,2,3,4-Tetramethylbenzol	40,2
32	1,2,3,4-Tetrahydronaphtalin	11,2
33	Naphtalin	117,6
34	1,3-Dimethyl-5-tert.butylbo	5,6
35	X n-C 12	4,9
36	X	6,1
37	2-Methylnaphtalin	77,3
38	1-Methylnaphtalin n-C 13	67,0
39	C 2 Naphtalin	1,7
40	C 2 Naphtalin	5,5

41	C 2 Naphtalin	5,9
42	C 2 Naphtalin	4,7
43	1,4-Dimethylnaphtalin	22,8
44	2,3-Dimethylnaphtalin	21,3
45	C 2 Naphtalin	7,9
46	C 2 Naphtalin	3,2
	n-C 14	
47	C 3 Naphtalin	1,7
	n-C 15	
	Totaal	1941,6

Bijlage 2.

PRINCIPE VAN DE SAPROMAT

De Sapromat is in de eerste plaats ontwikkeld als instrument voor de bepaling van BOD in watermonsters. Het werd in deze proef gebruikt om de zuurstofkonsumptie in een hoeveelheid grond te bepalen. In onderstaande figuur is schematisch weergegeven uit welke onderdelen de Sapromat is opgebouwd.



In een op 20°C gehouden waterbad zijn drie van de buitenlucht afgesloten vaten aangebracht, die door middel van slangen in open verbinding met elkaar staan.

In vat 1 wordt een afgewogen hoeveelheid grond gebracht. Het vaatje dat aan de stop is bevestigd, wordt gevuld met natronkalk met indikator, die aangeeft wanneer het natronkalk verzadigd is met koolzuur.

Vat 2 bevat een oplossing van kopersulfaat waarin twee elektroden steken. Een van de twee elketroden staat in kontakt met vat 3 waarin een zoutoplossing is gebracht. In deze zoutoplossing steekt nog een tweede elektrode die verbonden is met een recorder.

De hier gebruikte Sapromat bevat 6 eenheden van deze drie vaten. Alle zes eenheden zijn op dezelfde recorder aangesloten die simultaan zowel cijfermatig als grafisch het verloop van de zuurstofkonsumptie in de zes eenheden kan registreren.

Het principe van de Sapromat is als volgt:
In vat 1 wordt bij de afbraak van organisch materiaal door bakteriën

zuurstof verbruikt en kooldioxyde afgegeven aan de omgeving. Doordat de koolzuur door de natronkalk wordt geadsorbeerd zal er een onderdruk ontstaan, niet alleen in vat 1 maar ook in de andere vaten.
In vat 3 zorgt de onderdruk voor het stijgen van het vloeistofniveau in de buis die in de oplossing steekt. Zodra de elektrode, die zich in die buis bevindt, in aanraking komt met de zoutoplossing, kan er een stroom gaan lopen. Door deze stroom vindt er elektrolyse plaats in de kopersulfaat oplossing in vat 2, waarbij zuurstof wordt ontwikkeld volgens:

$$2\ Cu^{++} + 4e \rightarrow 2\ Cu$$
$$2\ H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$$

$$2\ Cu^{++} + 2H_2O \rightarrow 2Cu + O_2 + 4H^+$$

zodoende wordt voortdurend de gekonsumeerde zuurstof aangevuld met verse zuurstof en blijven de omstandigheden gedurende de proef gelijk. De stroom die de elektrolyse veroorzaakt, wordt gemeten, omgerekend naar mg O_2 per liter en getalsmatig en grafisch weergegeven op de recorder.

Voor de hier verrichte proeven moest mg O_2 per liter nog omgerekend worden naar mg O_2 per kg grond.

Bijlage 3

BEPALING VAN HET OLIEGEHALTE IN WATER

- Zorg er voor dat alle glaswerk schoon is. Spoel achtereenvolgens met water, aceton (daarna goed drogen) en hexaan. Vermijd het gebruik van plastic stoppen, slangen en dergelijke.
- Breng 100-250 ml van het watermonster in een scheitrechter.
- Voeg hieraan 15 ml hexaan toe, en schud ca. 3 min. Laat ± 15 min. ontmengen en tap daarna de hexaanfractie af. Herhaal dit nog 4 maal.
- Verzamel de hexaanfracties in een erlenmeyer met glazen stop. (- Breng het extract, indien er nog waterdruppels in aanwezig zijn, over in de scheitrechter en spoel de erlenmeyer met een beetje hexaan schoon. Voeg ook de spoelhexaan toe aan de scheitrechter. Schud de hexaanfractie nog een keer, en laat weer ontmengen. Na enige tijd is al het water bezonken, en de hexaanfractie kan worden afgetapt).
- Breng het extract samen met een kooksteentje over in een Kuderna--Dänisch-apparaat, en damp voorzichtig in op een waterbad tot ca. 5 ml. Weeg vooraf het droge puntbuisje met het kooksteentje!
- Plaats het puntbuisje met het extract in water van kamertemperatuur en damp verder in tot 0,3 ml met stikstofgas. Bepaal dit volume door weging (s.g. hexaan ≈ 0,66).
- Spuit 5 µl van het extract in de gaschromatograaf.

Instelling van de gaschromatograaf:

- gaschromatograaf	Packard Becker 417
- detektor	FID
- kolom	6 ft x 1/8" roestvrijstaal gevuld met 5% OV-1 op chromosorb W, AW, DMCS 80-100 mesh.
- dragergas	N_2 30 ml/min
- temperatuur	kolom op 75°C gedurende 5 min, dan naar 300°C met 10°C/min tenslotte nog 10 min. op 300°C
- gassen	waterstof 30 ml/min lucht 300 ml/min
- papiersnelheid	10 mm/min
- range	100
- attenuation	afhankelijk van de concentraties variërend

- Het piekoppervlak wordt gemeten met behulp van een integrator
- Het piekoppervlak wordt vergeleken met dat van een standaardoplossing die een bekende hoeveelheid olie in hexaan bevat

Bijlage 4.

BEREKENING VAN DE GEWENSTE LAAGDIKTE BIJ SLUDGE FARMING

Voor de berekening van de laagdikte waarin de hier gebruikte grond uitgesmeerd zou moeten worden zonder dat er anaerobie optreedt, werd uitgegaan van de maximale gemeten zuurstofkonsumptie (α) in de tweede serie sapromat-proeven: 25 g O_2/kg grond/80 dagen. Dit komt overeen met:

$$\alpha = 0{,}17 \times 10^{-3} \text{ mol } O_2 \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$$

Uitgaande van een gasgevuld poriënvolume van 0,2 en een zuurstofdiffusie koëfficient in lucht van 0,2 cm^2s^{-1} kan de zuurstofdiffusie koëfficient in grond berekend worden met behulp van de formule (1):

(1) $$\frac{D_s}{D_a} = 0{,}85 \times \varepsilon_g^{2,0}$$ (BAKKER e.a., 1970)

D_s = diffusie koëfficient in de grond
D_a = " " " " lucht
ε_g = gasgevuld poriënvolume

Dit geeft: $D_s = 6{,}8 \times 10^{-3}$ cm^2 s^{-1}

Met formule (2) kan de laagdikte uitgerekend worden waarin nog net geen anaerobie optreedt (HOEKS, 1974)

(2) $$C = \frac{\alpha}{2D_s} X^2 - \frac{\alpha L}{D_s} X + C_a$$

C	= zuurstofkoncentratie op diepte X	(mol $O_2.m^{-3}$)
C_a	= " " " " X = 0	(mol $O_2.m^{-3}$)
D_s	= zuurstofdiffusie koëfficient in de grond	($cm^2.\ ^2s^{-1}$)
α	= zuurstofkonsumptie in de grond	(mol $O_2.m^{-3}.s^{-1}$)
X	= diepte met koncentratie C (cm)	
L	= totale laagdikte (cm)	

Overige gegevens:

C_a = 21% O_2 ≈ 8,7 mol O_2 m^{-3}

C = 0 mol O_2 m^{-3}

X = L

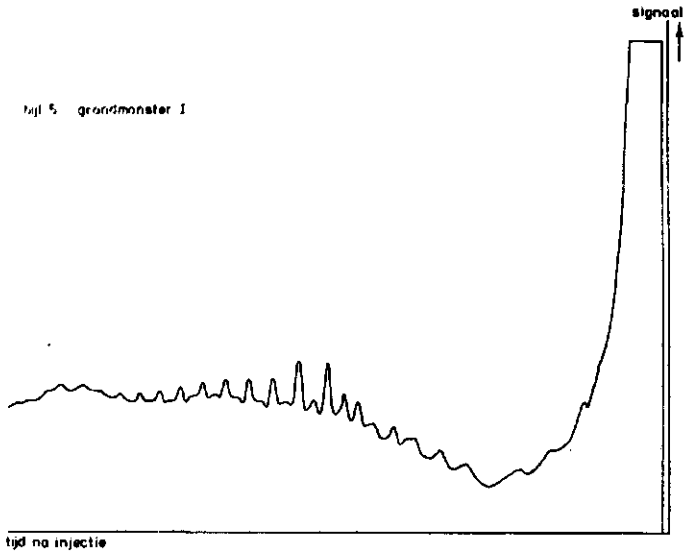
α en D_s zoals hierboven vermeld

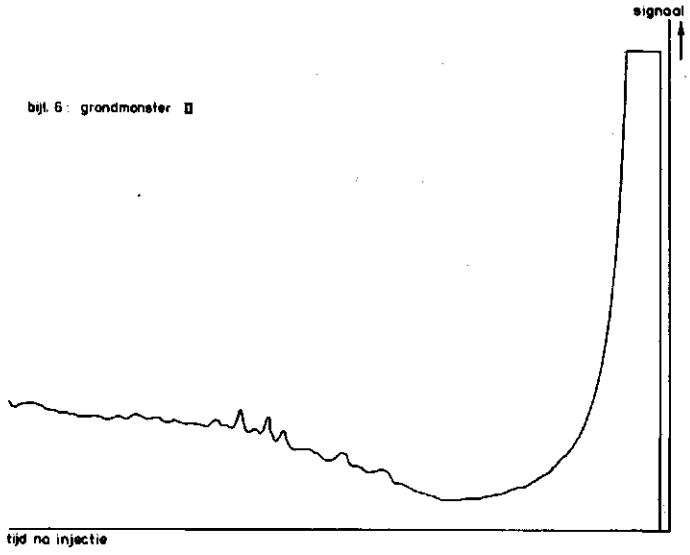
Dit resulteert in een laagdikte van 26,4 cm

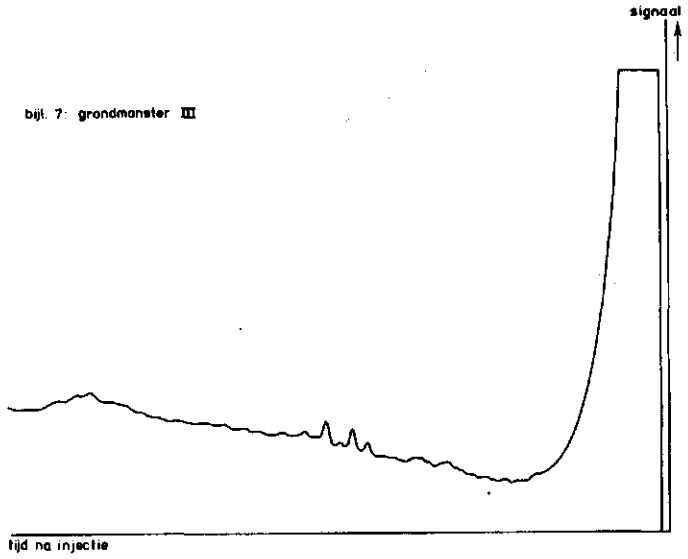
Wanneer nu de laag dikker zou worden gemaakt dan zou na ($\frac{C_a}{\alpha}$ =) 14 uur de grond, dieper dan 26,4 cm, anaeroob zijn en zou beluchting nodig worden.

LITERATUUR

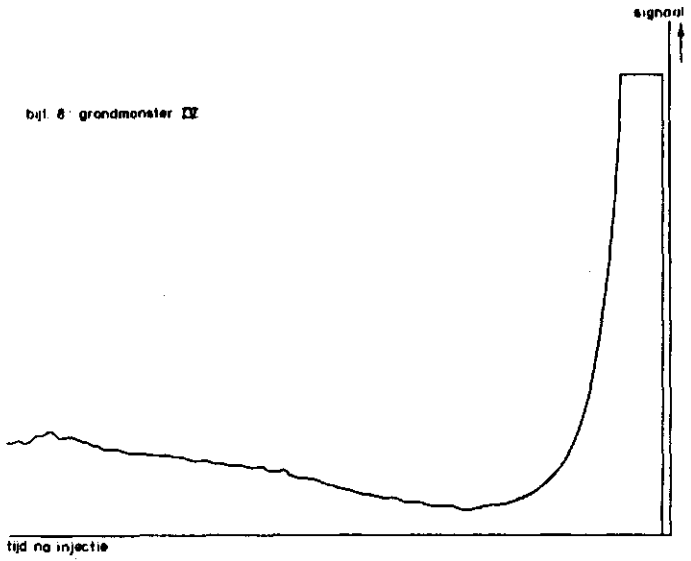
BAKKER, J.W. and A.P. HIDDING, 1970. Influence of soil structure and air content on gasdiffusion in soils. Technical bulletin ICW nr. 71, Wageningen

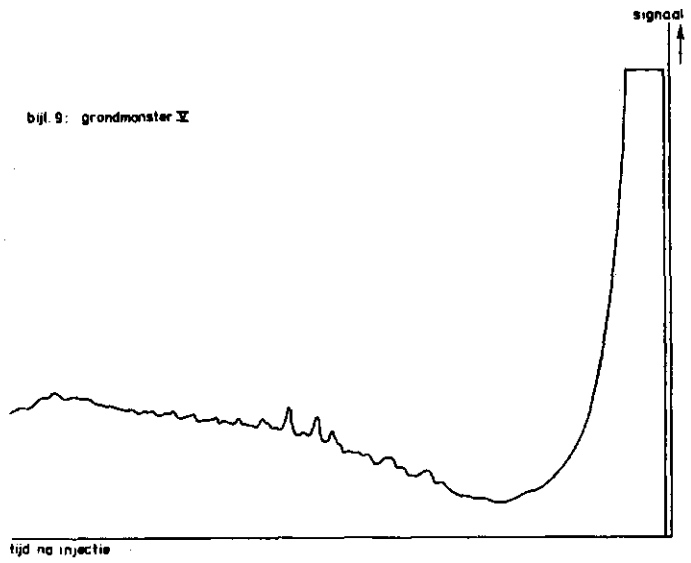


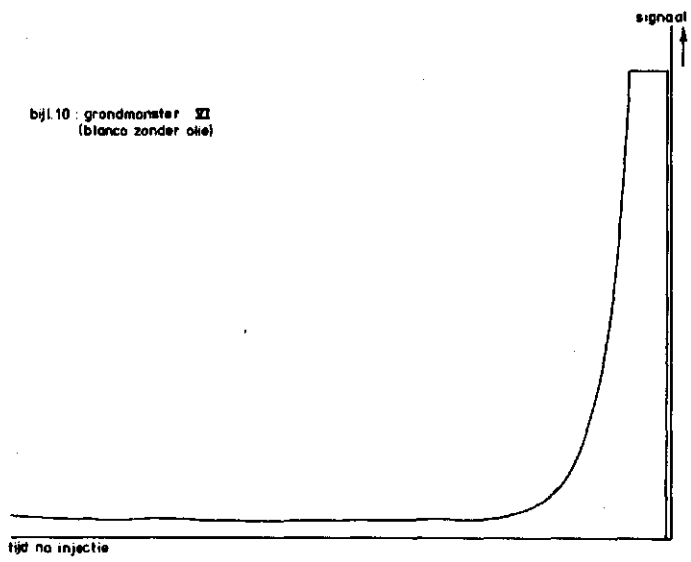




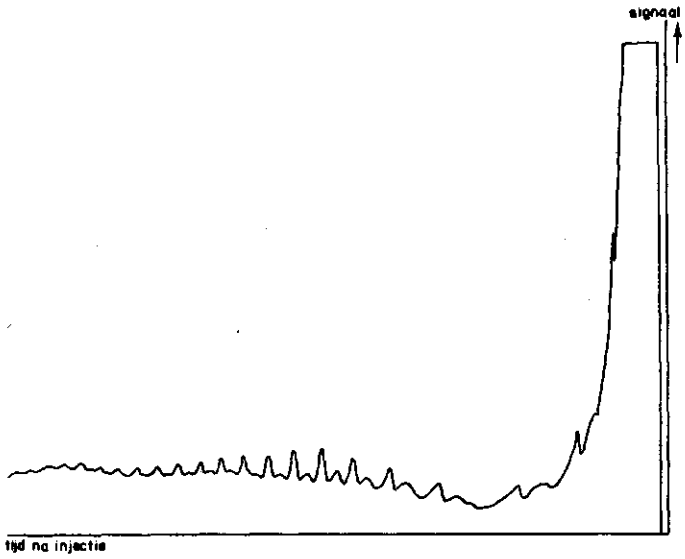
Bijlage 5t/m7. Chromatogrammen van de hexaan-extrakten van grondmonsters uit de Sapromat



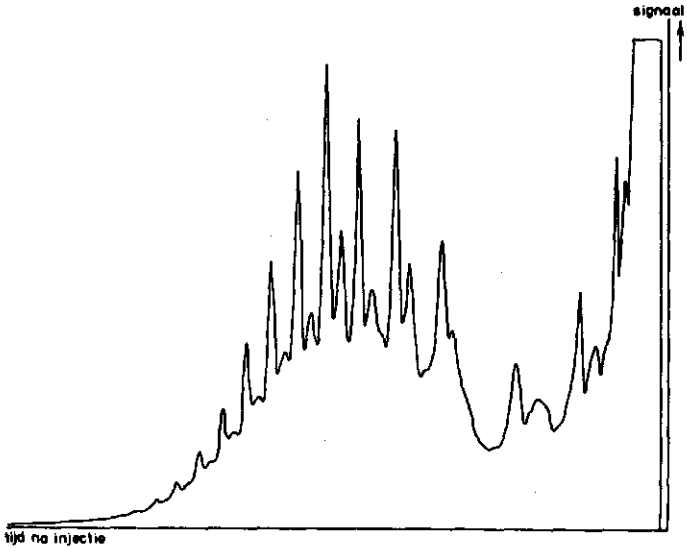




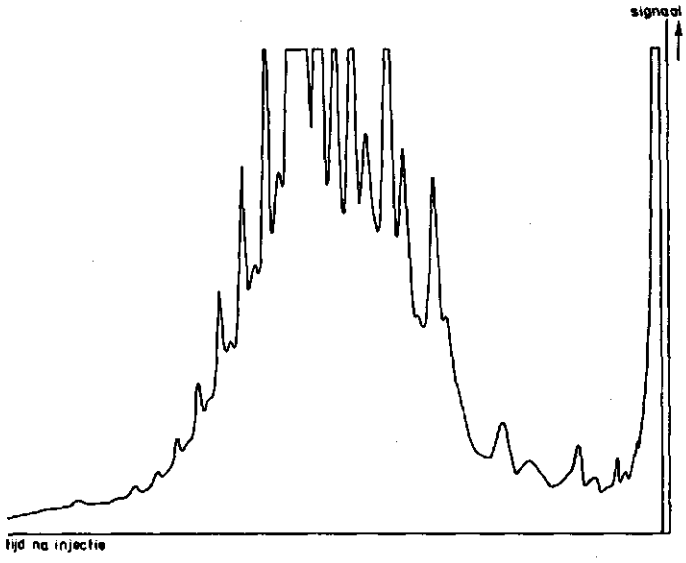
Bijlage 8t/m10. Chromatogrammen van de hexaan-extrakten van grondmonsters uit de Sapromat



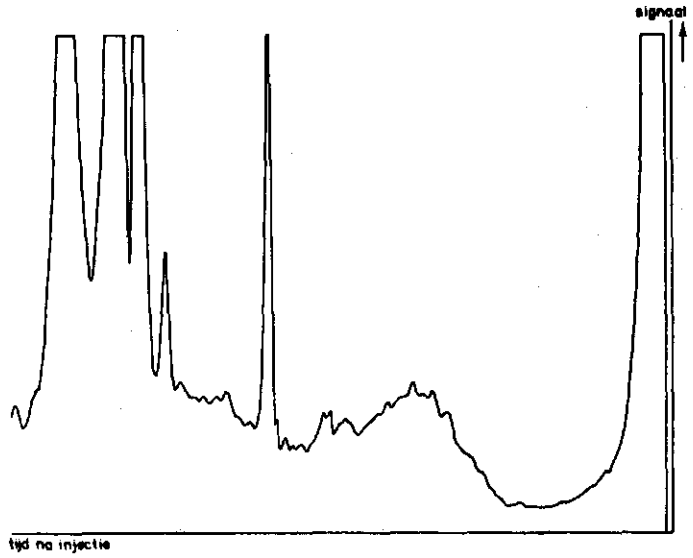
Bijlage 11. Chromatogram van een standaardoplossing van 366,7mg ruwe olie in 100ml hexaan



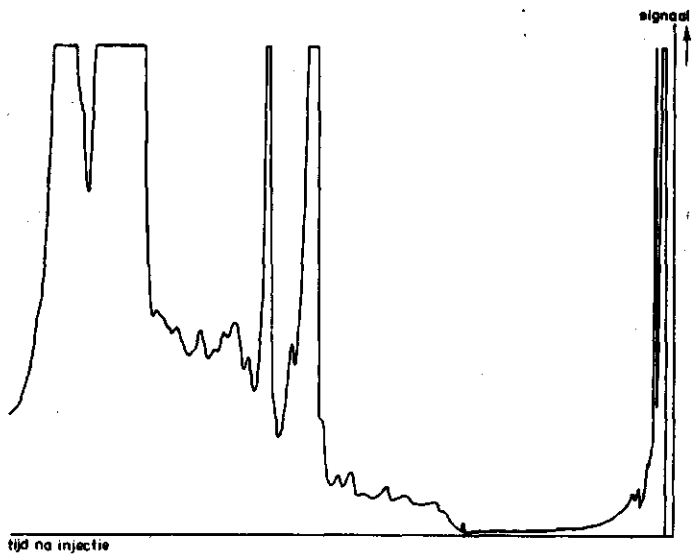
Bijlage 12. Chromatogram van een standaardoplossing van 617,5mg HBO-I in 100ml hexaan.



Bijlage 13. Chromatogram van het $CHCl_3$-extrakt van het effluent van kolom I.



Bijlage 14. Chromatogram van het hexaan-extrakt van het effluent van kolom II.



Bijlage 15. Chromatogram van het $CHCl_3$-extrakt van het effluent van kolom III.