

SV-212

## Bioremediatie van HCH locaties

Eindrapportage fase II

dr. ir. A.A.M. Langenhoff (TNO-MEP)  
ir. C.G.J.M. Pijls (Tauw)  
ir. J. Boode (Tauw)

januari 2004

Gouda, SKB

### **Auteursrechten**

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze opgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen of op enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van SKB.

Het is toegestaan overeenkomstig artikel 15a Auteurswet 1912 gegevens uit deze uitgave te citeren in artikelen, scripties en boeken mits de bron op duidelijke wijze wordt vermeld, alsmede de aanduiding van de maker, indien deze in de bron voorkomt, "©"Bioremediatie van HCH locaties", januari 2004, SKB, Gouda."

### **Aansprakelijkheid**

SKB en degenen die aan deze publicatie hebben meegewerkt, hebben een zo groot mogelijke zorgvuldigheid betracht bij het samenstellen van deze uitgave. Nochtans moet de mogelijkheid niet worden uitgesloten dat er toch fouten en onvolledigheden in deze uitgave voorkomen. Ieder gebruik van deze uitgave en gegevens daaruit is geheel voor eigen risico van de gebruiker en SKB sluit, mede ten behoeve van al degenen die aan deze uitgave hebben meegewerkt, iedere aansprakelijkheid uit voor schade die mocht voortvloeien uit het gebruik van deze uitgave en de daarin opgenomen gegevens, tenzij de schade mocht voortvloeien uit opzet of grove schuld zijdens SKB en/of degenen die aan deze uitgave hebben meegewerkt.

### **Copyrights**

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording and/or otherwise, without the prior written permission of SKB.

It is allowed, in accordance with article 15a Netherlands Copyright Act 1912, to quote data from this publication in order to be used in articles, essays and books, unless the source of the quotation, and, insofar as this has been published, the name of the author, are clearly mentioned, "©"The bioremediation of HCH sites", January 2004, SKB, Gouda, The Netherlands."

### **Liability**

SKB and all contributors to this publication have taken every possible care by the preparation of this publication. However, it can not be guaranteed that this publication is complete and/or free of faults. The use of this publication and data from this publication is entirely for the user's own risk and SKB hereby excludes any and all liability for any and all damage which may result from the use of this publication or data from this publication, except insofar as this damage is a result of intentional fault or gross negligence of SKB and/or the contributors.

**Titel rapport**

Bioremediatie van HCH locaties

**SKB rapportnummer**

SV-212

Eindrapportage fase II

**Project rapportnummer**

SV-212

---

**Auteur(s)**

dr. ir. A.A.M. Langenhoff

ir. C.G.J.M. Pijls

ir. J. Boode

**Aantal bladzijden****Rapport:** 35**Bijlagen:** 25

---

**Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)**

TNO-MEP (Alette. Langenhoff, 055-5493034)

Tauw (Charlse Pijls,0570-699766)

Akzo Nobel Chemicals (Gerard Zwiep,074-2443764)

Wageningen Universiteit (Gosse Schraa,0317-483620)

---

**Uitgever**

SKB, Gouda

---

**Samenvatting**

De locatie van Akzo Nobel Hengelo is door een eerdere eigenaar verontreinigd met de alle HCH-isomeren. In batchexperimenten met materiaal van deze locatie is aangetoond dat deze verbindingen volledig biologisch afbreekbaar zijn via een sequentiële anaërobe-aërobe afbraak. Op de locatie is een bioscherm geïnstalleerd, waarin de anaërobe afbraak van HCH is gestimuleerd door de toevoeging van een elektronendonor. De aanleg van het bioscherm viel samen met de herontwikkeling van de locatie tot container terminal en beiden zijn tegelijkertijd aangelegd. Vervolgens is de infiltratie met elektronendonor gestart en zijn de biologische processen op de locatie gevolgd via een uitgebreide monitoring. Hiermee is aangetoond dat de HCH op de locatie biologisch wordt afgebroken en dat deze omzetting kan worden gestimuleerd door de toevoeging van methanol. Het aangelegde systeem is robuust, er zijn geen verstoppingen geweest, De omzetting van HCH vindt plaats en het bioscherm is op de lange termijn kosteneffectiever dan een traditioneel "Pump & Treat" systeem.

---

**Trefwoorden****Gecontroleerde termen**

bodemverontreiniging, HCH, in-situ biologische afbraak, reductieve dechlorering, substraatinfiltatie

**Vrije trefwoorden**

anaëroob-aëroob bioscherm

---

**Titel project**

Bioremediatie van HCH locaties

**Projectleiding**

TNO, Milieu, Energie en Process-innovatie, (Alette Langenhoff, 055-5493034)

---

Dit rapport is verkrijgbaar bij:

SKB, Postbus 420, 2800 AK Gouda

**Report title**  
The bioremediation of HCH sites

**SKB report number**  
SV-21-

Final report phase II

**Project report number**  
SV-21-

---

**Author(s)**  
dr. ir. A.A.M. Langenhoff  
ir. C.G.J.M. Pijls  
ir. J. Boode

**Number of pages**  
**Report:** 35  
**Appendices:** 25

---

**Executive organisation(s) (Consortium)**  
TNO-MEP (Alette. Langenhoff, 055-5493034)  
Tauw (Charlse Pijls,0570-699766)  
Akzo Nobel Chemicals (Gerard Zwiep,074-2443764)  
Wageningen Universiteit (Gosse Schraa,0317-483620)

---

**Publisher**  
SKB, Gouda

---

**Abstract**

The Akzo Nobel Hengelo site was contaminated with HCH isomers by a past owner. Batch experiments with material from the site have demonstrated that these compounds are fully biodegradable, via sequential anaerobic-aerobic degradation. A bioscreen was installed at the site, in which the anaerobic degradation of HCH was stimulated by the infiltration of an electron donor. The construction of the bioscreen coincided with the redevelopment of the site into a container terminal and both were constructed at the same time. Subsequent to this, infiltration with an electron donor was started and biological processes at the site were followed via extensive monitoring. This demonstrated that the HCH at the site is degraded biologically and that conversion can be stimulated by infiltrating methanol. The system constructed is robust and was not hampered by any blockages. HCH is being converted and the bioscreen is more cost effective in the long term than a traditional "Pump-and-Treat" system would be.

---

**Keywords**

**Controlled terms**  
HCH, in-situ biological degradation, reductive dechlorination, soil contamination, substrate infiltration

**Uncontrolled terms**  
anaerobic-aerobic bioscreen

---

**Project title**  
The bioremediation of HCH sites

**Projectmanagement**  
TNO, Milieu, Energie en Proces-  
innovatie, (Alette Langenhoff,  
055-5493034)

---

This report can be obtained by: SKB, PO Box 420, 2800 AK Gouda, The Netherlands  
Netherlands Centre for Soil Quality Management and Knowledge Transfer (SKB)

## VOORWOORD

Dit rapport is het eindrapport van de tweede fase van het onderzoek "Bioremediatie van HCH-locaties". Het project is uitgevoerd onder subsidiëring van de stichting Kennisontwikkeling en Kennisoverdracht Bodem (SKB), conform SKB opdracht nummer SV-212.

Teneinde oplossingen aan te dragen omtrent de problematiek van HCH grondwater verontreinigingen is in 1997 een consortium gevormd, bestaande uit AKZO Nobel Hengelo, TNO Milieu, Energie en Procesinnovatie, Tauw Milieu en de Landbouwuniversiteit Wageningen. In september 2000 is dit consortium begonnen met de uitvoering van een pilot naar de gestimuleerde afbraak van HCH op de locatie van Akzo Nobel Hengelo.

januari 2004

## INHOUD

		SAMENVATTING.....	VI
		SUMMARY.....	VIII
Hoofdstuk	1	INLEIDING .....	1
	1.1	Hexachloorcyclohexaan (HCH).....	1
	1.2	HCH-bodemverontreinigingen.....	1
	1.3	Biodegradatie van HCH-isomeren .....	2
	1.4	Voorkennis uit fase 1 van dit onderzoek .....	3
	1.5	Doelstelling van het onderzoek .....	4
	1.6	Leeswijzer .....	4
Hoofdstuk	2	BESCHRIJVING VAN HET BIOSCHERM.....	6
	2.1	Principe van het bioscherm.....	6
	2.2	Aanleg bioscherm .....	6
	2.3	Werkwijze infiltratie .....	9
Hoofdstuk	3	KARAKTERISATIE.....	11
	3.1	Veldkarakterisatie .....	11
	3.2	Batchexperimenten .....	11
Hoofdstuk	4	PILOT TEST.....	13
	4.1	Geohydrologische karakterisatie .....	13
	4.1.1	Tracertest.....	13
	4.1.2	2D-geo-elektrische metingen .....	13
	4.2	Dosering elektronendonor .....	14
	4.3	Monitoring .....	15
Hoofdstuk	5	RESULTATEN PILOT TEST .....	17
	5.1	Geohydrologische karakterisatie .....	17
	5.1.1	Tracertest.....	17
	5.1.2	Geo-elektrische metingen .....	18
	5.1.3	Discussie geohydrologische karakterisatie .....	18
	5.2	Monitoring verontreinigingen.....	19
	5.2.1	HCH .....	19
	5.2.2	Monochloorbeenzeeën en benzeen .....	19
	5.3	Overige verontreinigingen .....	22
	5.4	Monitoring redoxparameters .....	22
	5.4.1	Waterstof.....	22
	5.4.2	Methaan .....	22
	5.4.3	Vetzuren.....	23
	5.4.4	Overige analyses .....	23
	5.5	Discussie stimulatie biodegradatie op de locatie.....	23
Hoofdstuk	6	MODELLERING AFBRAAKPROCESSEN .....	26
	6.1	Biodegradatie HCH en evenwichtsprocessen .....	26
	6.2	Modellering .....	26
	6.3	Massabalans.....	27

Hoofdstuk	7	evaluatie van het project.....	29
	7.1	Ontwerp en bijstelling plannen .....	29
	7.2	Installatie bioscherm .....	29
	7.3	Geohydrologische karakterisatie.....	29
	7.4	Infiltratie .....	30
	7.5	Evaluatie bioscherm; Monitoring, monsternamen en interpretatie gegevens.....	30
	7.6	Kostenevaluatie .....	31
	7.7	Toepassing op andere locaties .....	32
Hoofdstuk	8	CONCLUSIES .....	33
Hoofdstuk	9	AANBEVELINGEN .....	34
		LITERATUUR .....	35
Bijlage	A	SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN DE LOCATIE	
Bijlage	B	BROMIDECONCENTRATIES OP DE LOCATIE	
Bijlage	C	SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN DE POSITIES VAN DE GEO- ELEKTRISCHE MEETLIJNEN	
Bijlage	D	CONCENTRATIES VERONTREINIGINGEN OP DE LOCATIE	
Bijlage	E	WATERSTOF-, METHAAN- EN VLUCHTIGE VETZUREN- CONCENTRATIES OP DE LOCATIE	
Bijlage	F	SULFAATCONCENTRATIES OP DE LOCATIE	
BIJLAGE	G	KOSTENVERGELIJKING TUSSEN EEN PUMP AND TREAT-VARIANT EN EEN BIOSCHERM	

## SAMENVATTING

### Bioremediatie van HCH locaties

Op een aantal locaties in het oosten van Nederland is in het verleden een bodem- en grondwaterverontreiniging met hexachloorcyclohexaan (HCH) ontstaan. Het was tot op dat moment onbekend of HCH biologisch afbreekbaar was. 'Pump and treat' was de enige saneringsoptie. Ondertussen is onder gecontroleerde omstandigheden aangetoond dat zelfs de meest recalcitrante HCH-verbinding biologisch afbreekbaar is. Daarbij komt dat er een behoefte is aan een nieuwe, meer kosteneffectieve methode voor reiniging van het grondwater. Het doel van dit SKB-project is de haalbaarheid te demonstreren van een anaëroob scherm voor in-situ biologische afbraak van HCH in verontreinigd grondwater.

Dit project is in een aantal fasen opgedeeld.

1. Van concept tot ontwerp systeem;
2. Aanleg systeem;
3. Nulsituatie bepalen;
4. Geohydrologische karakterisering met tracerinjectie en geo-elektrische metingen (6 maanden);
5. Infiltratie elektronendonor (22 maanden);
6. Evaluatie pilot.

Het concept voor de infiltratie van elektronendonor op de locatie van Akzo Nobel is aangepast aan de heersende condities op de locatie. Vanwege de samenloop van de pilot proef met de aanleg van een containerterminal op het verontreinigde terrein is de pilot proef gecombineerd met de aanleg van een full scale systeem. Hiermee kan in de toekomst het volledige heringerichte terrein worden beheerst. Op de locatie is het oostelijke gedeelte beschouwd als pilot met een intensieve monitoring (veel monitoringsfilters en regelmatige bemonstering) en het westelijke gedeelte als full scale gedeelte met een bijbehorende extensieve monitoring.

Het aangelegde systeem is specifiek voor de locatie en bestaat uit een horizontaal infiltratiesysteem, waarmee de elektronendonor aan de bodem wordt toegevoegd. In de horizontale sleuf is een goed doorlatend materiaal aangebracht met daarin twee boven elkaar aangelegde drains. De elektronendonor wordt gedoseerd in de bodem op een diepte van 12,5 tot 17,0 m +NAP (2,0 tot 6,5 m -mv).

Langs de oever met het Twentekanaal is een waterdichte damwand geplaatst, die voorkomt dat het verontreinigde grondwater in het Twentekanaal infiltreert. Een onttrekkingsdrain tussen de damwand en de oorspronkelijke oeverstrook reduceert de grondwaterdruk op de damwand. Met deze onttrekkingsdrain wordt tevens de grondwaterverontreiniging beheerst. Het geohydrologische beheerssysteem was al in werking voordat de stimulatie van de biologische afbraak van HCH (het bioscherm) op de pilot is uitgevoerd: onttrekking uit de drain is meteen na de aanleg van de vloeistofdichte damwand gestart. Als in een later stadium de werking van het bioscherm tegen zou vallen, dan blijft de bovengrondse zuivering van dit onttrokken water plaatsvinden. De geohydrologische onttrekking in het bioscherm is daarmee multifunctioneel: zowel toepasbaar voor het bioscherm als voor een geohydrologische beheersing.

Vervolgens is een geohydrologische karakterisatie met behulp van tracer injectie en geo-elektrische metingen uitgevoerd. De grondwaterstroming die aan de hand van de tracer-test is bepaald, bedraagt 30 m/jr. De geo-elektrische metingen gaven een veel langzamere grondwaterstroming, nl. 5 m/jr. In principe zijn geo-elektrische metingen geschikt om de verspreiding van een contrastrijk infiltraat te monitoren. De voorwaarden om deze metingen succesvol uit te voeren



ren (beperkte natuurlijke variatie in geleidbaarheid in het grondwater, beperkte invloed van andere storende activiteiten) waren in dit project helaas moeilijk haalbaar, wat de interpretatie van de gegevens bemoeilijkt. Het was wel de eerste keer dat er ervaring is opgedaan met permanente geo-elektrische meetlijnen en dit is met succes uitgevoerd.

De elektronendonor (methanol) is in de bodem geïnfiltreerd vanuit de opslagtanks van tankauto's. Vanwege het proefondervindelijke karakter van de infiltratie en de hoge investeringskosten voor een doseerinstallatie, was dit voor de pilot een prima oplossing. Uit tracer metingen is gebleken dat het gebruikte infiltratiesysteem zorgt voor een goede verspreiding van de elektronendonor op de locatie. Verder heeft het systeem geen last gehad van verstoppingen. Dit ontwerp kan voor meerdere locaties worden toegepast, waar een anaërobe zone gecreëerd moet worden en de verbindingen mogelijk slecht oplosbaar zijn.

Tijdens de uitgebreide monitoring op de locatie is vervolgens aangetoond dat de omzetting van HCH tot monochloorbenzeen en benzeen in het veld mogelijk is. In het project is veel aandacht besteed om te bewijzen dat HCH biologisch wordt omgezet en dat deze omzetting wordt gestimuleerd door de toevoeging van methanol. Op de locatie van Akzo Nobel was al sprake van natuurlijke afbraak van HCH en het was erg belangrijk om aan te tonen dat de toevoeging van methanol een versnelde omzetting geeft. Door tussentijdse evaluaties, aanpassing van het infiltratieregime, het uitgebreide monitoringsschema en de lange looptijd van de fase "dosering elektronendonor" (bijna 2 jaar), is dit mogelijk gebleken. Hierdoor is in dit project aangetoond dat de biologische omzetting van HCH kan worden gestimuleerd door de toevoeging van methanol aan het grondwater.

De toegevoegde elektronendonor is in het veld afgebroken tot meerdere tussenproducten, onder andere waterstof, methaan en vetzuren. Hierbij komen direct of in een later stadium elektronen vrij, die nodig zijn voor de dechlorering van HCH. Deze verbindingen zijn ook op ruime afstand van de infiltratiedrains aangetroffen, wat duidt op een goed invloedsgedebied van de toegevoegde elektronendonor.

De overgang van de anaërobe naar de aërobe zone is door de herontwikkelingen op de locatie niet in-situ uitgevoerd maar on site. De on site behandeling van het grondwater bestaat uit een aërobe waterzuivering van Akzo Nobel en is in dit project verder niet bekeken.

Tenslotte is een kostenevaluatie uitgevoerd, waarbij een conventionele techniek ("Pump and Treat") is vergeleken met een bioscherm, waarbij zowel de anaërobe fase als de aërobe fase in-situ worden uitgevoerd. Hierbij is de locale situatie bij Akzo Nobel als uitgangspunt genomen. De installatiekosten van een Pump en Treat zijn iets geringer dan de kosten van het bioscherm. De jaarlijkse kosten van het bioscherm zijn echter op de lange termijn beduidend lager. De jaarlijkse kosten van de waterzuivering is met name de post waar de kostenbesparing bij het biologische systeem wordt gehaald.

## SUMMARY

### The bioremediation of HCH sites

In the past, soil and groundwater at a number of sites in the East Netherlands became contaminated with hexachlorocyclohexane (HCH). Up to that time, it was unknown whether HCH was biologically degradable. 'Pump-and-treat' was the only remediation option available. However, it has now been demonstrated, under controlled conditions, that even the most recalcitrant HCH compound is biologically degradable. Added to this discovery is the demand for a new, more cost effective way of treating groundwater. The aim of this SKB project is to demonstrate the feasibility of an anaerobic screen for the in-situ biological degradation of HCH in contaminated groundwater.

This project has been divided up into a number of phases.

1. From concept to system design;
2. System construction;
3. Zero-characterisation;
4. Geohydrological characterisation with tracer injection and geo-electrical measurements (6 months);
5. Electron donor infiltration (22 months);
6. Pilot evaluation.

The concept for electron donor infiltration at the Akzo Nobel site has been modified in line with conditions at the site. Due to the coincidence of the pilot test with the construction of a container terminal on the site contaminated, the test was combined with the construction of a full-scale system. In the future, it will be possible to use this to manage the entire redeveloped site. The eastern part of the site is regarded as the pilot area and is subject to intensive monitoring (numerous monitoring filters and regular sampling), while the western part is regarded as the full-scale section, where extensive monitoring has been put in place.

The system constructed is specific to the site and consists of a horizontal infiltration system used to add the electron donor to the soil. A permeable material has been placed in the horizontal duct, which contains two drains, one on top of the other. Infiltration of the electron donor into the soil occurs at a depth varying from 12.5 m to 17.0 m +NAP (2.0 m to 6.5 m bgs).

An impermeable sheetpile wall has been constructed alongside the bank of the Twentekanaal. This prevents the infiltration of contaminated groundwater into the Twentekanaal. An extraction drain situated between the sheetpile wall and the original section of bank reduces groundwater pressure on the sheetpile wall and is also used to control groundwater contamination. The geohydrological management system used was already operational before stimulation of the biological degradation of HCH (the bioscreen) in the pilot area was carried out: extraction from the drain was commenced immediately after construction of the impermeable sheetpile wall. If, at a later stage, the effect of the bioscreen proves disappointing, the above-ground treatment of the water extracted will, nevertheless, be continued. As such, geohydrological extraction in the bioscreen is multifunctional: it can be used for both the bioscreen and geohydrological control.

The above was followed by a geohydrological characterisation, involving tracer injection and geoelectrical measurements. The groundwater flow determined by means of the tracer test is equal to 30 m/year. The geo-electrical measurements taken showed a far slower groundwater flow, i.e. 5 m/year. In principle, geo-electrical measurements can be used to monitor the infiltration of a high-contrast infiltrate. Unfortunately, the conditions necessary for the successful completion of these measurements (limited natural variation in groundwater conductivity, the limited

influence of other disruptive activities) were hard to achieve in this project, which makes it more difficult to interpret data. However, it was the first time that permanent geo-electrical survey lines had been used and these measurements were taken successfully.

The electron donor (methanol) was infiltrated into the soil from tanker storage tanks. Due to the experimental nature of the infiltration and the high investment costs involved in the purchase of a dosing installation, this was an ideal solution for the pilot. Tracer measurements have shown that the infiltration system used ensures the proper diffusion of the electron donor at the site. In addition, the system was not hampered by any blockages. This design can be also used for other sites where anaerobic zones are to be created and where compounds may be poorly soluble.

During the extensive monitoring carried out on the site, it was demonstrated that the conversion of HCH into monochlorobenzene and benzene is possible in the field. During the project, much attention was paid to proving that HCH is converted biologically and that conversion is promoted by the infiltration of methanol. At the Akzo Nobel site, HCH was already being degraded naturally and it was very important to demonstrate that the infiltration of methanol results in accelerated conversion. This proved possible by means of interim evaluations, adjustment of the infiltration regime, an extensive monitoring schedule and the protracted duration of the "electron donor infiltration" phase (almost 2 years). As a result, the project could be used to demonstrate that the biological conversion of HCH can be promoted by the infiltration of methanol into the groundwater.

In the field, the electron donor infiltrated degraded into a number of intermediate products, including hydrogen, methane and fatty acids. Electrons necessary for HCH dechlorination are also released, immediately or at a later stage. These compounds have also been found a considerable distance from the infiltration drains, which points to a good zone of influence by the electron donor infiltrated.

Due to redevelopments on the site, the transition from an anaerobic to an aerobic zone was not carried out in-situ but on site. The on-site treatment of the groundwater consists of aerobic water treatment by Akzo Nobel and has not been examined further in this project.

Finally, a cost evaluation was carried out, comparing a conventional ("Pump-and-Treat") technique with the bioscreen technique, as part of which both the anaerobic phase and the aerobic phase are carried out in-situ. The local situation applicable for Akzo Nobel was taken as the starting point. The installation costs involved as part of a Pump-and-Treat solution are slightly lower than the costs involved in the bioscreen technique. However, the annual costs applicable for the bioscreen are significantly lower in the long term. When opting for the biological system, cost savings are particularly possible in terms of the annual costs involved for water treatment.

# HOOFDSTUK 1

## INLEIDING

### 1.1 Hexachloorcyclohexaan (HCH)

Bij de productie van het bestrijdingsmiddel lindaan ( $\gamma$ -hexachloorcyclohexaan,  $\gamma$ -HCH) ontstaan 5 isomeren (figuur 1). Alleen  $\gamma$ -HCH ( $\pm 13\%$ ) heeft een insecticidenwerking.

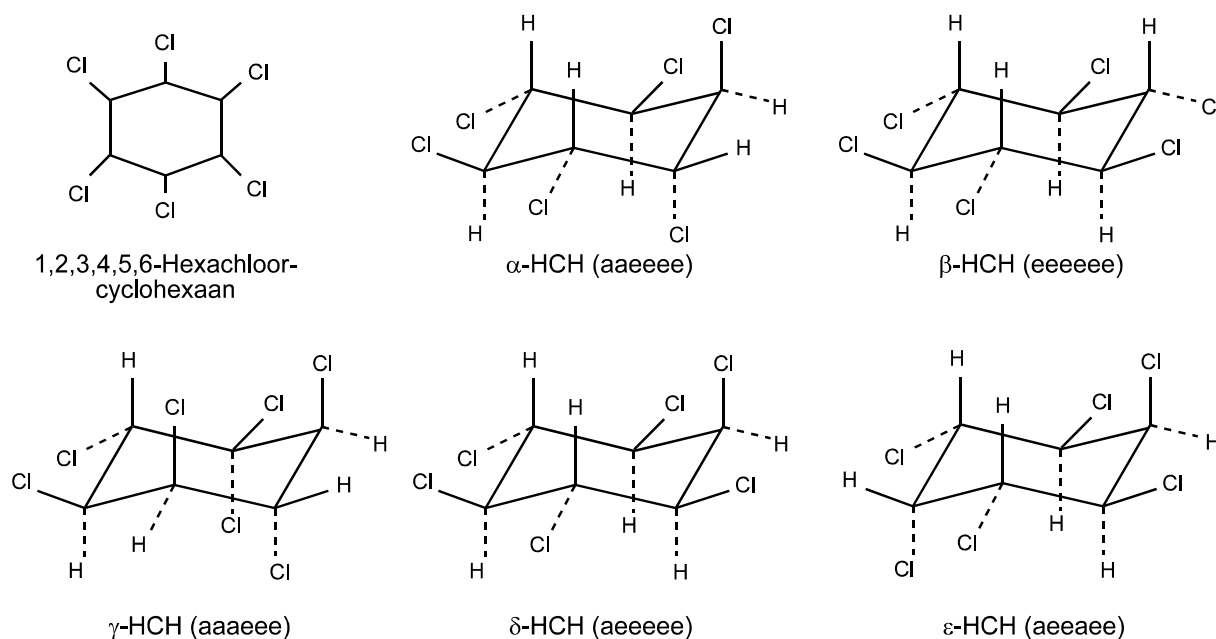


Fig. 1. De isomeren van hexachloorcyclohexaan.

Aanvankelijk heeft men het totale mengsel van de HCH-isomeren als insecticide gebruikt. Hierdoor zijn alle HCH-isomeren in het milieu aangetroffen, wat milieuhygiënisch onwenselijk is. Om deze problemen te vermijden, is men overgegaan tot het winnen van het werkzame lindaan ( $\gamma$ -HCH) uit het mengsel van isomeren. Ernstige verontreiniging (diffuus en in hot spots) van bodem en grondwater in Nederland (o.a. Overijssel), maar ook in het voormalig Oostblok (o.a. Bitterfeld), Spanje, Frankrijk, Italië en Duitsland is ontstaan door het storten van de overige isomeren, die bij de productie werden gevormd.

### 1.2 HCH-bodemverontreinigingen

De isomeren van hexachloorcyclohexaan (HCH) staan bekend als persistente verbindingen in de bodem. In 1977 is de eerste met HCH verontreinigde bodem aangetroffen [7]. Inmiddels zijn er in Nederland op meer dan 100 locaties HCH-verontreinigingen in bodem en/of grondwater gevonden [1]. Een aantal van deze locaties is inmiddels gedeeltelijk gesaneerd: de toplaag is verwijderd en veelal opgeslagen in depot en/of thermisch of extractief gereinigd. In praktisch alle gevallen bestaat nog een aanzienlijke grondwaterverontreiniging (HCH's en afbraakproducten, zoals chloorfenolen en chloorbenzenen).

In het buitenland bestaan nog vele omvangrijke met HCH's vervuilde locaties, met name in Duitsland, Frankrijk en Spanje. De behoefte aan goedkope en effectieve reiniging van met HCH vervuilde grond en grondwater is in die landen nog vele malen groter dan in Nederland [4]. Biologische reiniging is in principe één van de alternatieven waarmee de problemen van met HCH's verontreinigde bodem en grondwater op kosteneffectieve wijze kunnen worden aange-

pakt. Biologische reiniging werd tot voor kort niet als haalbaar aangemerkt, vanwege de biologische recalcitrantie van een aantal isomeren.

### 1.3 Biodegradatie van HCH-isomeren

Veel onderzoek is uitgevoerd naar de biodegradatie van  $\alpha$ - en  $\gamma$ -HCH. Volledige microbiële mineralisatie van  $\alpha$ - en  $\gamma$ -HCH onder aërobe omstandigheden tot concentraties beneden de interventiewaarden is mogelijk [3]. Snelle omzetting van deze isomeren treedt ook op in slurry-systemen en onder anaërobe condities [2 en 3].

In tegenstelling tot  $\alpha$ -HCH en  $\gamma$ -HCH zijn  $\beta$ -HCH en  $\delta$ -HCH veel moeilijker afbreekbaar.  $\beta$ -HCH komt in bijna alle met HCH's vervuilde grond en grondwater in hoge concentraties voor. Hierdoor werd aangenomen dat biologische reiniging van deze grond niet mogelijk is. Uit literatuuronderzoek en eigen laboratoriumonderzoek van TNO en WUR is echter gebleken dat alle HCH-isomeren biologisch volledig omgezet kunnen worden. Hiervoor zijn anaërobe condities nodig omdat  $\beta$ -HCH alleen onder anaërobe condities kan worden afgebroken.

De anaërobe afbraak van HCH verloopt via een dihalo-eliminatie, een proces waarbij 2 chlooratomen worden afgesplitst waarbij lager gechloteerde aromaten ontstaan. Dit geeft achtereenvolgens de intermediären tetrachloorcyclohexeen (TeCCH), dichloorcyclohexadien (DCCH) en benzeen. Tijdens de laatste stap kan DCCH ook een dehydrohalogenatie ondergaan, wat monochloorbenzeen (MCB) oplevert (figuur 2). Het is niet duidelijk of bij deze omzetting ook andere chloorbenzenen of chloorfenolen ontstaan. Met name de chloorfenolen kunnen ook een rol spelen bij de aërobe omzetting van HCH.

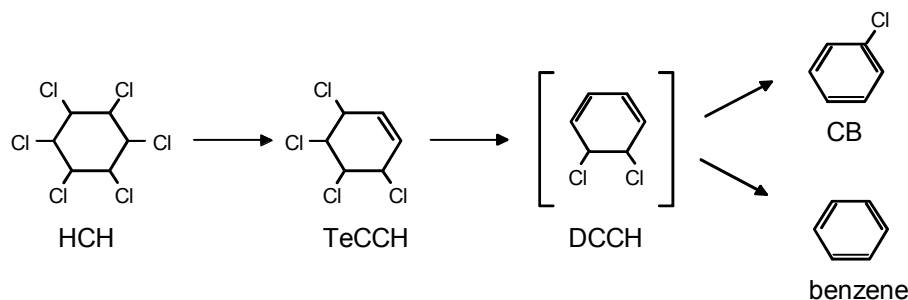


Fig. 2. De anaërobe afbraakroute van HCH.

Voor de anaërobe omzetting van HCH naar de lager gechloteerde aromaten zijn elektronen nodig. Tijdens de dihalo-eliminatie-reacties worden 2 chloride atomen van het molecuul vervangen door 2 waterstofatomen en hier zijn 4 elektronen bij nodig. Verbindingen die de elektronen kunnen leveren worden elektronendonoren genoemd en dit zijn verbindingen zoals vluchtige vetzuren, methanol, melasse, suikers etc. Ook van nature aanwezige verbindingen in de bodem kunnen dienst doen als elektronenacceptor, waardoor natuurlijke/intrinsieke afbraak van dergelijke gechloteerde verbindingen op kan treden. In veel verontreinigde bodems kan natuurlijke afbraak van de gechloteerde verbindingen optreden, maar is de afbraak vaak niet snel genoeg om de gechloteerde verbindingen binnen afzienbare tijd om te zetten in niet schadelijke verbindingen. In dergelijke situaties kan de anaërobe omzetting worden gestimuleerd door extra elektroendonoren toe te voegen (gestimuleerde afbraak).

Voor dechloreringsreacties wordt de concentratie aan waterstof (H<sub>2</sub>) gebruikt als maat voor het optreden van intrinsieke afbraak. Waterstof vormt een goede indicator van de *in-situ* redoxomstandigheden en dechloreringsconditie tijdens biologische saneringsprocessen omdat:

- het een zeer kort levend intermediair is en de H<sub>2</sub> concentratie in het grondwater dus nagenoeg onmiddellijk reageert op veranderende beschikbaarheid van elektronendonoren en acceptoren;
- reductie van de verschillende elektronenacceptoren geassocieerd is met specifieke ranges van de H<sub>2</sub> concentratie.

Is de waterstofconcentratie in het grondwater te laag, dan is dit een teken dat de condities niet gunstig zijn voor dechloreringsreacties en dat extra elektronendonor moet worden toegevoegd. Over het algemeen wordt gesteld dat minimaal 1 nM H<sub>2</sub> nodig is voor de dechlorering van verbindingen zoals tetrachlooretheen (PER) of trichlooretheen (TRI) (tabel 1). Over de minimale benodigde concentratie voor de dechlorering van HCH is nog niets bekend.

Tabel 1. Range van empirisch opgestelde waterstof (H<sub>2</sub>) concentraties die indicatief zijn voor het optreden van verschillende redoxprocessen (5).

Waterstof (nM)	Redoxproces
< 0,1	nitraatreductie
0,2 tot 0,8	ijzer(III)-reductie
1 tot 4	sulfaatreductie
> 1	reductieve dechlorering
5 tot 20	methanogenese

Uit deze ranges van waterstofconcentraties en bijbehorende redoxprocessen is te zien dat er een competitie op zal treden tussen de verschillende elektronenacceptoren voor de beschikbare waterstof. Met name bij een waterstofconcentratie tussen 1 en 4 nM zal er een competitie optreden tussen sulfaat reductie en dechloreringsprocessen.

De uiteindelijke eindproducten van de anaërobe HCH afbraak zijn benzeen en MCB. Deze verbindingen kunnen niet (MCB) tot langzaam (benzeen) onder anaërobe condities worden afgebroken. Wel is een snelle omzetting onder aërobe condities mogelijk, zodat uiteindelijk kooldioxide en/of methaan de eindproducten van de volledige omzetting zijn [8, 12, 13 en 15].

Uit het voorgaande volgt dat een redox sequentie (anaëroob-aëroob) nodig is om tot volledige afbraak van HCH te komen. De eerste stap is de (gestimuleerde) anaërobe omzetting van HCH tot benzeen en monochloorbenzeen, gevolgd door actieve aërobe afbraak van benzeen en MCB.

De toepassing van dit concept biedt goede perspectieven bij in-situ reiniging van met HCH's verontreinigd grondwater met behulp van bioschermen en intrinsieke biodegradatie. Andere toepassingen (full-site in-situ bioremediatie, en on-site biopile behandeling van met HCH's verontreinigde grond en baggerspecie) kunnen voor bepaalde omstandigheden ook interessant zijn.

#### 1.4 Voorkennis uit fase 1 van dit onderzoek

In fase 1 van dit project is het effect van de redox sequentie op de afbraak van HCH onderzocht. Verder zijn de mogelijkheden voor toepassing van in-situ grondwatersanering bepaald. De natuurlijke afbraak van HCH en de afbraakproducten monochloorbenzeen en benzeen zijn in het laboratorium getest. Daarnaast zijn gestimuleerde afbraakvarianten onderzocht. De uitkomsten hiervan zijn gebruikt bij de selectie van de meest haalbare saneringsvariant voor de locatie van Akzo Nobel Chemicals.

### Karakterisering van de locatie

Uit het karakteriseringsonderzoek blijkt dat intrinsieke afbraakprocessen een belangrijke rol spelen. Vanwege de verontreinigingssituatie en de geohydrologie lijkt een beheersing van de verontreiniging van HCH en de afbraakproducten noodzakelijk. Op de locatie wordt HCH omgezet onder anaërobe omstandigheden, maar de intermediairen lijken moeilijk afbreekbaar onder deze condities. Intrinsieke anaërobe afbraak van HCH in combinatie met aërobe stimulatie van benzeen en MCB omzetting lijkt hier de oplossing.

### Batchexperimenten

De afbreekbaarheid van HCH is bestudeerd in batchexperimenten. Uit deze experimenten is gebleken dat de afbraak van HCH gestimuleerd wordt door de toevoeging van elektronendonor. De dechlorering trad ook op zonder toevoeging van elektronendonor, maar de toevoeging van een elektronendonor versnelde de HCH afbraak.

### Saneringsvariant

Ten slotte is een aantal mogelijke saneringsvarianten verder uitgewerkt. De aanleg van een bioscherm lijkt voor het terrein van Akzo Nobel Chemicals te Hengelo een kansrijk alternatief voor de beheersing van het grondwater. Een pilot onderzoek op veldschaal heeft hierbij de voorkeur, omdat de full scale uitvoering van een sequentieel anaëroob/aëroob bioscherm voor HCH grondwaterverontreinigingen voor zover bekend nog niet in de praktijk is uitgevoerd [8].

## 1.5 Doelstelling van het onderzoek

Het doel van de hier beschreven fase II van dit project is om de demonstratie van de haalbaarheid van een anaëroob bioscherm voor de afbraak van HCH op de locatie van Akzo Nobel Chemicals B.V. te Hengelo. Specifieke doelen hierbij zijn:

- Kan de anaërobe afbraak van HCH worden gestimuleerd?
- Kan de elektronendonor voldoende worden verspreid op de locatie, waarbij moet worden gelet op de effectiviteit van het infiltratiesysteem en de afbraak van toegevoegde elektronendonor?
- Wat is de kosteneffectiviteit van een bioscherm ten opzichte van een conventionele geohydrologische beheersing?
- Is de omslag van anaërobe naar aërobe zone goed mogelijk?

## 1.6 Leeswijzer

Dit eindrapport beschrijft de resultaten, interpretaties en evaluatie van het project Bioremediatie van HCH locaties, fase II.

De planning van het project qua aanleg, infiltratie en monitoring staat in onderstaande tabel.

Tabel 2. Overzicht van de infiltratie en monitoringsrondes in de tijd weergegeven.

	jaar 2001												jaar 2002												jaar 2003											
Maand	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Codes					A0	B1	B2	B3	B4	B5	B6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29		
Afronding bioscherm	■																																			
Aanleg asfaltlaag				■																																
Infiltratie												■			■			■				■														
Meetrondes					■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

Codes:

- A0 Nulmeting
- B1 t/m B6 Geohydrologische karakterisatie
- C7 t/m C27 Infiltratie elektronendonor op het oostelijke gedeelte (pilot) en eenmaal op het westelijke gedeelte en monitoring

In het project zijn de volgende fases uitgevoerd:

1. Van concept tot ontwerp systeem;
2. Aanleg systeem;
3. Nulsituatie bepalen;
4. Geohydrologische karakterisering met tracerinjectie en geo-elektrische metingen (6 maanden);
5. Infiltratie elektronendonor (22 maanden);
6. Evaluatie pilot.

In hoofdstuk 2 staat de beschrijving van het aangelegde bioscherm, gevolgd door een nadere karakterisatie van de locatie (hoofdstuk 3). Dit wordt gevolgd door een beschrijving van de uitgevoerde pilot (hoofdstuk 4) en de resultaten ervan (hoofdstuk 5). Hoofdstuk 6 geeft vervolgens de modellering die is uitgevoerd, gevolgd door een evaluatie van het project (hoofdstuk 7), de conclusies (hoofdstuk 8) en aanbevelingen (hoofdstuk 9).

Nadere gegevens staan beschreven in de verschillende deelrapportages van dit project [6, 9 t/m 12 en 16].



### BESCHRIJVING VAN HET BIOSCHERM

#### 2.1 Principe van het bioscherm

Het bioscherm heeft tot doel om in de watervoerende laag onder de bron van de verontreinigingen in de deklaag een zone te creëren waarin de HCH verontreinigingen worden afgebroken, die uit de haard van de verontreinigingen uitlogen. Voorkomen moet worden dat HCH verontreinigingen het Twentekanaal belasten. Er is gekozen om een scherm onder de bron aan te leggen dat parallel ligt aan het Twentekanaal.

Vanwege de samenloop van de pilotproef met de aanleg van een containerterminal op het verontreinigde terrein is de pilot proef gecombineerd met de aanleg van een full scale systeem. Hiermee kan in de toekomst het volledige heringerichte terrein worden beheerst.

#### 2.2 Aanleg bioscherm

Het gedeelte van het Akzo Nobel terrein dat is geselecteerd als proef- en full scale locatie voor de biologische afbraak van HCH is heringericht. Een groot gedeelte van het verontreinigde terrein is door aannemer KWS voorzien van een vloeistofdichte verharding voor de isolatie van de aangebrachte AVI-slakken stabilisatielaag, die nodig is voor de realisatie van een container terminal overslag (het CTT terrein, Combi Terminal Twente).

Voor de proef is het oostelijke gedeelte beschouwd als pilot locatie met een intensieve monitoring (veel monitoringsfilters en regelmatige bemonstering) en het westelijke gedeelte als full scale gedeelte met een bijbehorende extensieve monitoring, zie figuur 3 en bijlage A.

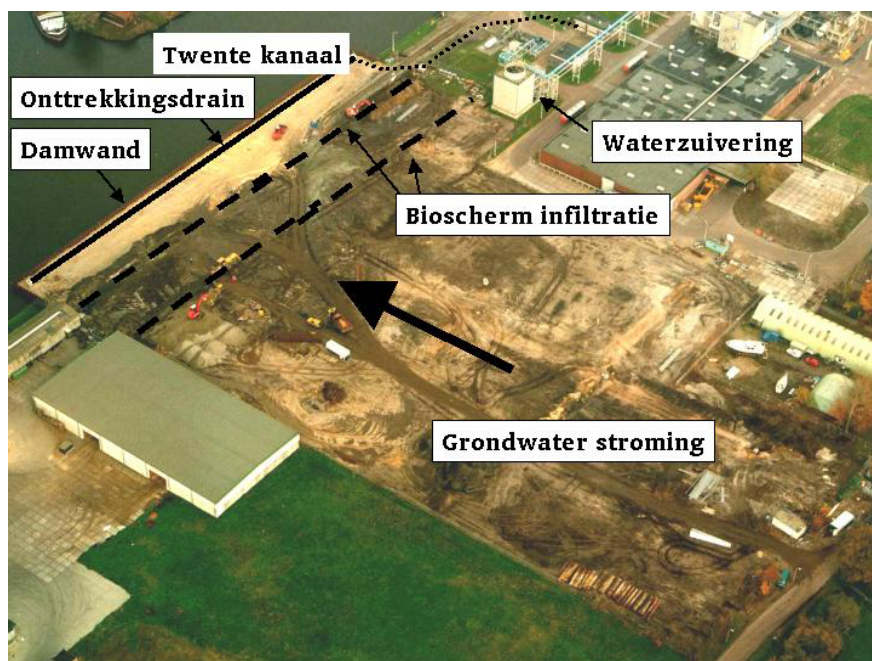


Fig. 3. Bovenaanzicht op de locatie tijdens de aanleg van het bioscherm en container terminal.

Langs de oever met het Twentekanaal is een waterdichte damwand geplaatst, die voorkomt dat het verontreinigde grondwater in het Twentekanaal infiltreert. De damwand dient tevens als aanlegkade voor containerschepen. Een onttrekkingsdrain tussen de damwand en de oorspronkelijke oeverstrook moet de grondwaterdruk op de damwand reduceren. Met deze onttrekkingsdrain wordt tevens de grondwaterverontreiniging beheerst. Vanuit deze onttrekkingsdrain wordt het grondwater naar een waterzuiveringsinstallatie gepompt. Na zuivering op HCH, benzeen en MCB wordt het onttrokken water geloosd op het bedrijfsriool van Akzo (figuur 4).

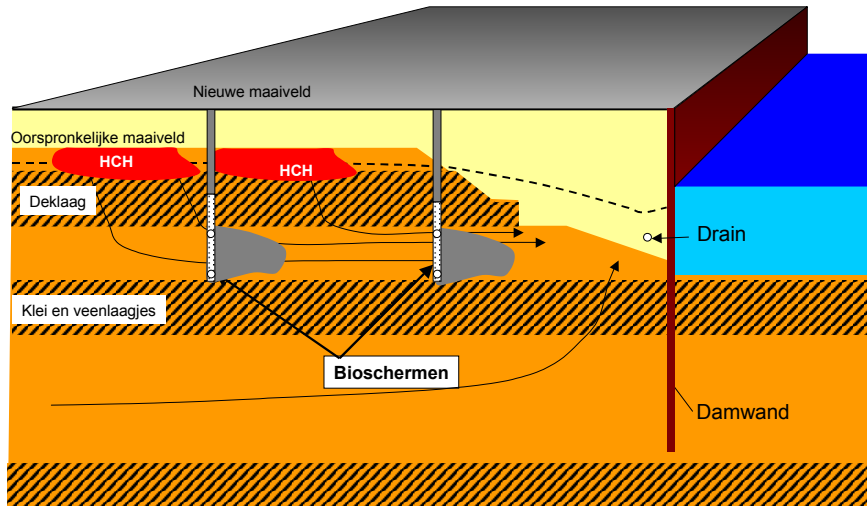


Fig. 4. Schematische weergave van het infiltratiesysteem.

Het geohydrologische beheerssysteem was al in werking voordat de stimulatie van de biologische afbraak van HCH (het bioscherm) op de pilot is uitgevoerd: onttrekking uit de drain is meteen na de aanleg van de vloeistofdichte damwand gestart. Als in een later stadium de werking van het bioscherm tegenvalt, dan blijft de bovengrondse zuivering van dit onttrokken water plaatsvinden. De geohydrologische onttrekking in het bioscherm is daarmee multifunctioneel: zowel toepasbaar voor het bioscherm als voor een geohydrologische beheersing.

Er is gekozen voor een horizontaal infiltratiesysteem om de elektronendonor aan de bodem toe te voegen. Dit is een systeem waarbij in een horizontale sleuf een goed doorlatend materiaal wordt aangebracht (figuur 5).

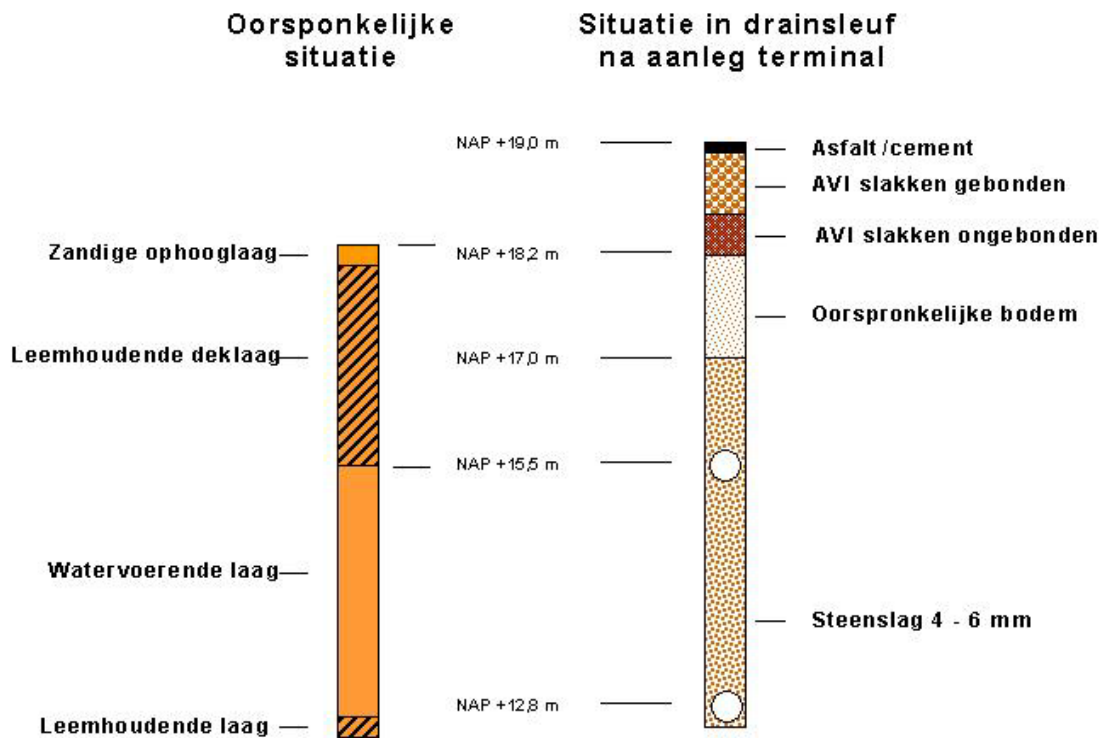


Fig. 5. Bodemopbouw van het infiltratiesysteem.

Op twee niveaus zijn in de sleuf HDPE drains aangebracht voor de infiltratie van elektronendonor (figuur 6). De elektronendonor wordt gedoseerd in de bodem op een diepte van 12,5 tot 17,0 m +NAP (2,0 tot 6,5 m -mv).

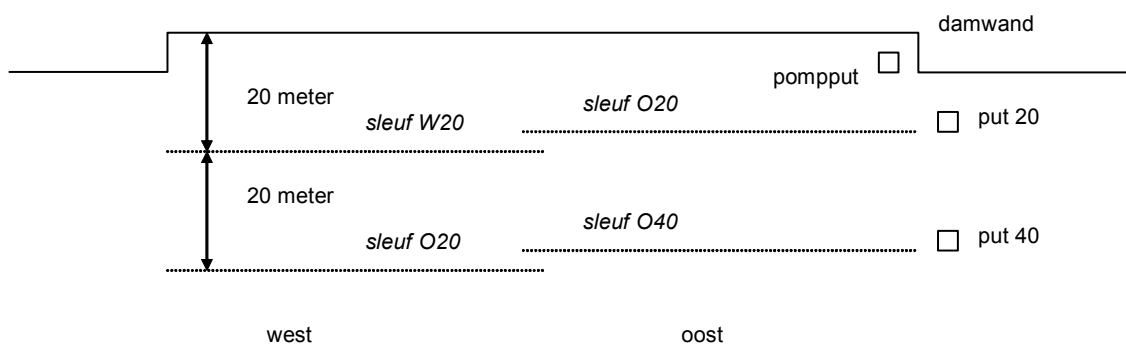


Fig. 6. Bovenaanzicht situering sleuven.

Het horizontale infiltratiescherm bestaat over de gehele lengte van het terrein (145 m) uit 2 aparte sleuven van elk 85 m (met een beperkte overlap). Hierdoor wordt het terrein opgesplitst in 2 delen, waarbij de oostzijde als pilot dient (meer monitoringsfilters en intensieve monitoring) en de westzijde als full scale (extensieve monitoring), zie bijlage A. Door de splitsing in tweeën kan de concentratie en type elektronendonor per intensief en extensief gedeelte worden gevarieerd.

Er zijn twee horizontale infiltratie schermen aangebracht voor de injectie van elektronendonor (op 20 en 40 m van de damwand). Hierdoor bereikt de elektronendonor een zo groot mogelijk gebied en kunnen onzekerheden wat betreft de stroomsnelheid van het grondwater worden opgevangen. Aan weerszijden van beide infiltratieschermen zijn inspectieputten, doorspuitvoorzieningen en aansluitpunten naar een doseersysteem aangebracht.

### 2.3 Werkwijze infiltratie

Bij de infiltratie wordt voor de pilot proef geen gebruik gemaakt van een vaste doseerinstallatie, maar wordt het infiltratiewater na menging met methanol en nutriënten in de bodem geïnfiltreerd vanuit de opslagtanks van tankauto's. Vanwege het proefondervindelijke karakter van de infiltratie en de hoge investeringskosten voor een doseerinstallatie, was dit voor de pilot een prima oplossing.

Om de anaërobe afbraak van HCH te stimuleren is in eerste instantie gekozen voor een 3 maanden durende infiltratie met elektronendonor op het pilot gedeelte in de twee oostelijke drains (O20 en O40). De oplossing is met zuurstofarm (0,75-1,25 mg O<sub>2</sub>/l) gedestilleerd proceswater in een tankauto met een totale inhoud van ongeveer 33 m<sup>3</sup> aangemaakt. Dit komt vrijwel overeen met het porievolume van de infiltratiesleuf. Het water is onder vrij verval vanuit de tankauto naar een pomp van de bedrijfsbrandweerwagen van Akzo Nobel geleid vanwaar het water in de infiltratiedrains is gepompt (figuur 7).



Fig. 7. Infiltratie m.b.v. tankwagen en bedrijfswagen brandweer Akzo Nobel.

Het water wordt in stap 1 geïnfiltreerd in de bovenste drain (figuur 8) totdat het infiltratiewater in de retourleiding boven is gedetecteerd. Het infiltratiewater heeft zich dus over de gehele lengte van de drain verspreid. Het water bevindt zich nu over de gehele lengte van de drain in de sleuf, maar is alleen aanwezig in en direct rondom de drain.

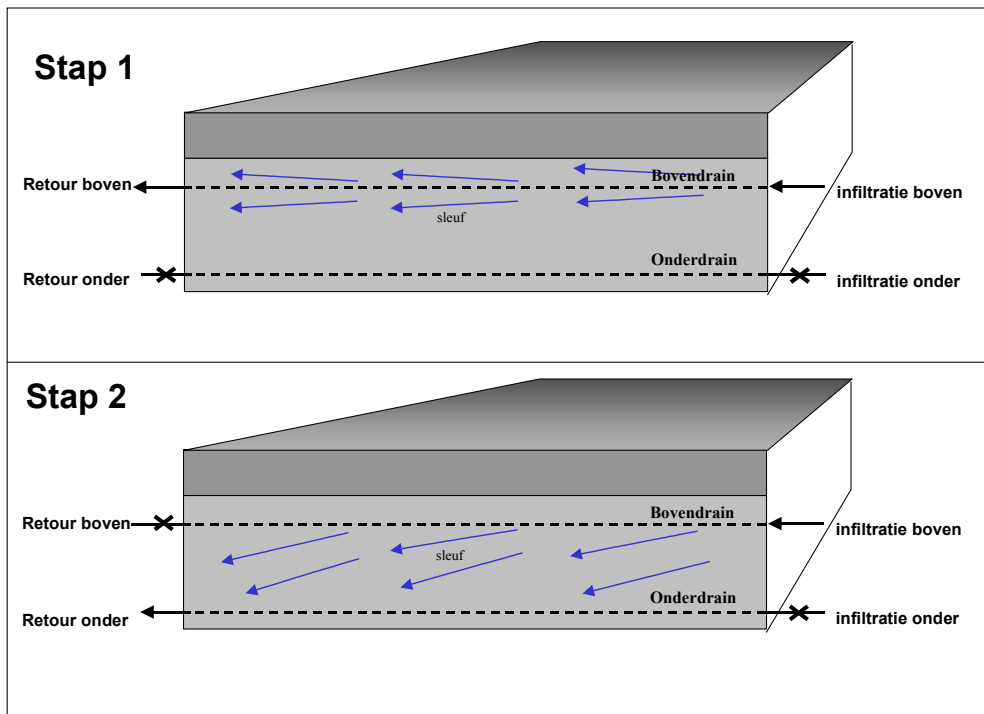


Fig. 8. Zijaanzicht situering drains.

Vervolgens wordt in stap 2 de retourleiding van de bovenste drain gesloten en de retourleiding van de onderste drain geopend. Daarmee wordt bewerkstelligd dat het infiltratiewater door de sleuf naar de onderdrain moet stromen en de sleuf over de gehele hoogte tussen de drains wordt voorzien van infiltratiewater. Na de infiltratie kan het loodrecht op het scherm stromende grondwater het infiltratiewater meevoeren in de bodem.

## HOOFDSTUK 3

### KARAKTERISATIE

#### 3.1 Veldkarakterisatie

##### *Doorlaatfactor*

De doorlaatfactor is bepaald om het opgestelde grondwatermodel te verfijnen, de gegevens omtrent de verspreidingssnelheid van de verontreinigingen te kunnen controleren en om betrouwbaardere voorspellingen te kunnen maken van het verdere verloop van de in-situ sanering.

De doorlaatfactor is bepaald door modellering van de gemeten grondwaterstanden met het rekenprogramma MODFLOW. Stroombanen en reistijden zijn berekend met het model Modpath. De doorlaatfactor is zo gevarieerd, dat het verschil tussen de gemeten en berekende stijghoogten wordt geminimaliseerd.

De door middel van de modellering gevonden doorlaatfactor en grondwaterstroomsnelheid lijkt onwaarschijnlijk hoog (doorlaatfactor 15 m/dag en gemiddelde stroomsnelheid van 100 tot 125 m/jaar). Op basis van de boorbeschrijvingen zou een doorlaatfactor van 2 tot 5 m/dag verwacht worden. Verder wijzen de tracertesten op een stroomsnelheid van 30 tot 40 m/jaar (zie ook paragraaf 4.1), terwijl nabij de grondwateronttrekkingsdrain het grondwater een stroomsnelheid van circa 90 m/jaar kan bereiken. De verklaring voor het afwijken van de doorlaatfactor is waarschijnlijk dat een onbekende hoeveelheid oppervlaktewater via de damwand naar de onttrekkingsdrain stroomt.

##### *Grondmonsters*

Tijdens het plaatsen van de peilbuizen in november en december 2000 zijn 6 bodemmonsters op een diepte van 16 m + NAP (onderzijde slecht doorlatende laag) geanalyseerd op de aanwezigheid van verontreiniging en enkele klassieke chemische parameters. In de bodemmonsters is HCH aanwezig, variërend van minder dan 1 µg/kg ds tot 4500 µg/kg ds voor de afzonderlijke isomeren. De interventiewaarde voor de som aan HCH isomeren is 2 µg/kg ds en dit wordt in alle bodemmonsters overschreden [12]. Benzeen wordt in de helft van de monsters aangetroffen (0,03 tot 3,6 mg/kg ds) en monochloorbenzeen is in vrijwel alle monsters aanwezig (0,1 tot 15 mg/kg ds). Andere verontreinigingen zoals toluen, ethylbenzeen xylenen, chloorfenolen, di- en trichloorbenzenen, zijn niet tot nauwelijks aangetroffen.

#### 3.2 Batchexperimenten

In aanvulling op de eerder uitgevoerde batchexperimenten in de vorige fase [8] zijn batchexperimenten uitgevoerd met methanol en acetaat als elektronendonor. Methanol is voor de toepassing als elektronendonor tijdens de pilot echter veel praktischer dan acetaat. Methanol is in hoge concentraties toxisch voor bacteriën, zodat er geen bacteriegroei in het infiltratiesysteem zal optreden. Tijdens de eerdere batchexperimenten in fase I is acetaat wel getest als elektronendonor maar methanol niet. Acetaat is daarom in deze batchexperimenten gebruikt om te kijken of de stimulering met methanol vergelijkbaar was met eerdere resultaten. Daarnaast zijn verschillende concentraties elektronendonor toegevoegd. De stoichiometrische hoeveelheid is toegevoegd óf een overmaat van 10 keer de berekende benodigde hoeveelheid op basis van elektronenacceptoren in het grondwater. De hypothese was dat bij een lage concentratie aan elektronendonor de competitie voor waterstof in het voordeel van de dechlorerende bacteriën wordt beslist.

De toegevoegde hoeveelheid HCH is na 4 maanden incubatie in alle batches volledig afgebroken. Tegelijkertijd zijn monochloorbenzeen en benzeen in stoichiometrische hoeveelheden geproduceerd. De toevoeging van de verschillende concentraties acetaat of methanol heeft niet geleid tot de gewenste competitie tussen sulfaatreducerende en dechlorerende bacteriën. Bij beide gebruikte concentraties aan methanol of acetaat is de elektronendonor eerst gebruikt voor de omzetting van sulfaat door sulfaatreducerende bacteriën en vervolgens voor de dechlorering van HCH.

Uit deze batchexperimenten volgt dat methanol een geschikte elektronendonor is voor de omzetting van HCH. Voor de toepassing in het veld heeft methanol als bijkomende voordelen dat het goed oplosbaar is en in hoge concentraties toxisch is voor bacteriën. Vanaf welke concentratie methanol toxisch is voor bacteriën is moeilijk te zeggen. De door ons gebruikte concentratie van 2 tot 3 g/l methanol in het infiltraat is waarschijnlijk toxisch voor de meeste bacteriën. Dit laatste belemmert bacteriële groei in de infiltratieleidingen en zorgt zo voor minder verstoppingen.



## HOOFDSTUK 4

### PILOT TEST

#### 4.1 Geohydrologische karakterisatie

Gedurende de geohydrologische karakterisatie is de verspreiding van het grondwater in kaart gebracht via tracer (bromide) analyses en geo-elektrische metingen. Daarnaast is gekeken wat het effect van de start van het infiltratiesysteem met alleen een tracer (bromide) voor effect heeft op de concentraties verontreinigingen.

##### 4.1.1 Tracertest

De eerste infiltratie met de traceroplossing om de verspreiding van het infiltraat te volgen is uitgevoerd in mei 2001. De bromide-oplossing (3 mg/l) is met zuurstofarm (0,75-1,25 mg O<sub>2</sub>/l) gedestilleerd proceswater in een tankauto met een totale inhoud van ongeveer 33 m<sup>3</sup> aangemaakt.

Een tweede infiltratie met de traceroplossing is uitgevoerd op 19 november 2001, tegelijkertijd met de eerste methanolinfiltratie. Hierbij was de bromideconcentratie van de geïnfilteerde oplossing hoger dan bij eerste infiltratie, nl. 150 mg/l ipv 3 mg/l (tabel 3).

Tabel 3. Samenstelling geïnjecteerde oplossingen

	21-05-01	19-11-01	04-03-02	27-05-02	02-09-02	14-4-03	11-8-03
Methanol (mg/l)	-	3000	2000	2000	2150	2150	2700
Ammoniumchloride (mg/l)	-	750	750	750	750	750	750
Kaliumbromide (mg/l)	3	150	-	-	-	77	61
Temperatuur (°C)	-	27,2	24,4	28,8	31,9		
Geïnfilteerd in	O40	O20, O40	O20, O40	O20, O40	O20, O40	W20, W40	O20

##### 4.1.2 2D-geo-elektrische metingen

Naast de tracertest zijn continue geo-elektrische metingen op de locatie uitgevoerd. Geo-elektrische metingen zijn gebaseerd op de detectie van veranderingen van soortelijke elektrische weerstand in de ondergrond. Met behulp van een accu en twee stroomelektrodes wordt stroom in de grond gebracht waarna het potentiaalverschil over twee potentiaalelektrodes wordt gemeten. Het potentiaalverschil, de stroomsterkte en een constante leveren vervolgens de schijnbare weerstand van de ondergrond.

Deze geo-elektrische metingen zijn alleen zinvol indien er contrasten zijn in soortelijke weerstand tussen de te onderscheiden eenheden in de bodem. Uitgaande van een gemiddelde ondergrond met fijn zand wordt op plekken langs de profielen met een volledige verdringing van het lokale grondwater (gemiddelde EC ~1000 µS/cm) door het infiltratiewater tijdens de geohydrologische karakterisatie (EC ~10 µS/cm), de weerstand van de ondergrond flink verhoogd (~100 keer). Dit contrast is ruim voldoende om met behulp van de geo-elektrische metingen zichtbaar gemaakt te kunnen worden.

Voordat het systeem in de bodem is aangelegd is een geo-elektrische testmeting uitgevoerd om na te gaan of er op de locatie factoren aanwezig zijn die de geo-elektrische metingen kunnen beïnvloeden. Zo is bijv. bepaald vanaf welke afstand de stalen damwand de metingen niet meer beïnvloedt. Tevens is deze meting gebruikt om de invloed van de aangelegde infrastructuur op de latere metingen te bepalen. Tijdens deze metingen is gebruik gemaakt van 2 elektrodes die op verschillende punten in de bodem zijn gestoken. Na de aanleg van de containerterminal was



dit niet meer mogelijk, vanwege de asfaltlaag op het terrein. Vandaar dat een netwerk van elektrodes en meetkabels in de bodem is aangelegd, voordat de asfaltlaag voor het CTT terrein is aangebracht (figuur 9).



Fig. 9. Aanleg van de permanente geo-elektrische meetlijnen.

Op de locatie zijn uiteindelijk 3 meetlijnen in de grond aangebracht (zie bijlage C). Langs elke lijn liggen 115-aderige kabels die met de elektrodes zijn verbonden. De kabels komen in de bemonsteringsput samen en via stekkers kunnen de kabels op het geo-elektrische meetinstrument worden aangesloten.

#### 4.2 Dosering elektronendonor

De infiltratie is vier keer uitgevoerd, waarna gedurende 10 maanden niet meer is geïnfiltreerd. Tenslotte is nog een keer geïnfiltreerd met methanol in de meest stroomafwaarts gelegen oostelijke drain (O20) op het pilot gedeelte. Aan het einde van het project is ook op het westelijke, full scale gedeelte eenmaal geïnfiltreerd in beide drains (W20 en W40). De samenstelling van de geïnjekteerde oplossingen voor de verschillende tijdstippen en drains staat in tabel 3, hoofdstuk 4.1.1.

Methanol is de toegevoegde elektronendonor, kaliumbromide de gebruikte tracer en ammoniumchloride is toegevoegd als extra stikstofbron, zodat geen tekort aan stikstof kan optreden.

Tijdens de eerste infiltratie op 19 november 2001 is met behulp van gemeten EC-waarden en temperatuur bepaald of de drain geheel gevuld was met de geïnfiltreerde oplossing. Hierbij is aangenomen dat de EC van het grondwater dat wordt verdrongen door de geïnfiltreerde oplossing lager is dan de EC van de oplossing. In de praktijk bleek dit verschil niet groot te zijn. Een betere methode is het monitoren van de temperatuur van het uitstromende water. De methanoloplossing heeft namelijk een significant hogere temperatuur (variërend van circa 24 tot 32 °C) dan het grondwater (circa 10-12 °C). Hierdoor is op een eenvoudige wijze te zien wanneer de drain geheel gevuld is met de geïnfiltreerde oplossing. Door het debiet van de geïnfiltreerde oplossing op bepaalde tijdstippen te meten, kan de hoeveelheid geïnfiltreerde oplossing worden bepaald.

Na 4 keer infiltratie in 2001 en 2002 is de toevoeging van elektronendonor tijdelijk beëindigd, om te bepalen wat de natuurlijke situatie is (de concentraties organische en anorganische verbindingen), zonder infiltratie van elektronendonor, zie ook hoofdstuk 5. Vervolgens is na 10 maanden nogmaals een infiltratie uitgevoerd in een oostelijke drain (O20). Dit is de drain op het oostelijke gedeelte die het dichtste bij de damwand ligt.

Verder is tijdens de laatste fase van het project (april 2003) op het westelijke gedeelte elektro-nendor toegevoegd om het effect van de infiltratie van elektronendonor te testen op dat deel van de locatie, waar de evenwichtssituatie met bovenafdichting en zonder infiltratie al langere tijd is ingesteld. Infiltratiedrain W20 is alleen in mei 2001 gebruikt om een infiltratietest uit te voeren, waarbij kanaalwater in de drain is geïnfilteerd om een indruk te krijgen van benodigde drukken, hoeveelheden, drukopbouw en benodigde tijdsduur voor de infiltratie. Op dit gedeelte van het terrein waren de concentraties HCH, benzeen en MCB stabiel geworden. HCH wordt niet tot nauwelijks in het grondwater aangetroffen en de benzeen en MCB concentraties zijn kleiner dan 1 µM. Op dit gedeelte is ook HCH in vaste vorm aanwezig. Het uitvoeren van een methanol-infiltratie is de manier om aan te tonen dat de afbraak van HCH het effect is van de stimulatie.

### 4.3 Monitoring

Gedurende de pilot zijn regelmatig monsters genomen om het effect van de infiltratie op de samenstelling van het grondwater te bepalen, met name het effect op de anaërobe omzetting van HCH in benzeen en MCB. Hierbij is het van tevoren opgestelde monitoringsschema regelmatig aangepast om in te spelen op de tussentijdse resultaten en de veranderde infiltratie.

In het begin van het project is tijdens de geohydrologische karakterisatie bekeken of door het starten van het infiltratiesysteem de stromingssnelheden in het grondwater zijn veranderd. Dit proces is gevolgd door het meten van de tracer (bromide). Dit kan van invloed zijn op verschillende processen in de bodem. Er kan een verandering optreden in chemisch/fysische processen, bijv. adsorptie en desorptie.

Doel van het starten van het infiltratiesysteem met methanol en nutriënten is het stimuleren van de microbiële afbraak van HCH. Om dit proces te volgen zijn de concentraties HCH, benzeen en MCB in het grondwater gemeten. De verwachting is dat door de stimulatie de concentraties HCH afnemen, waarbij benzeen en MCB worden gevormd, wat zich uit in stijgende concentraties benzeen en MCB.

Verder zijn er ook verschillende analyses uitgevoerd om na te gaan of door de toevoeging van de elektronendonor (methanol) de condities in de bodem gunstiger worden voor de HCH afbraak. Methanol wordt omgezet in o.a. waterstof, methaan en acetaat en deze verbindingen zijn in het veld geanalyseerd.

Waterstof vormt een goede indicator van de *in-situ* redoxomstandigheden en dechloreringsconditie tijdens biologische saneringsprocessen omdat:

- het een zeer kort levend intermediair is en de H<sub>2</sub> concentratie in het grondwater onmiddellijk reageert op veranderende beschikbaarheid van elektronendonoren en acceptoren;
- reductie van de verschillende elektronenacceptoren geassocieerd is met specifieke ranges van de H<sub>2</sub> concentratie.

Na toevoeging van methanol zal de waterstofconcentratie toenemen doordat methanol wordt afgebroken. Vervolgens zal de waterstofconcentratie geleidelijk weer dalen omdat waterstof wordt gebruikt voor dechloreringsreacties.

Uit methanol kan ook acetaat worden gevormd en acetaat wordt waarschijnlijk langzamer verbruikt dan methanol en waterstof. Hiermee zal acetaat langer op de locatie beschikbaar blijven als elektronendonor en via het grondwater op de locatie worden verspreid.

Tenslotte zijn ook enkele redoxparameters (DOC, nitraat, ijzer, sulfaat) geanalyseerd. Het DOC gehalte geeft aan of er van nature elektronendonoren aanwezig zijn, of dat extra toevoegingen nodig zijn. Ook zal het DOC gehalte na de infiltratie stijgen als gevolg van het toevoegen van een extra koolstofbron aan het grondwater.

De elektronenacceptoren nitraat, ijzer en sulfaat zullen met de gechloreerde verbindingen concurreren om de aanwezige elektronendonoren. De ervaring in andere pilots is dat deze elektronenacceptoren volledig verbruikt moeten zijn, voordat de dechloreringsprocessen op zullen treden.

### RESULTATEN PILOT TEST

#### 5.1 Geohydrologische karakterisatie

##### 5.1.1 *Tracertest*

Tijdens de eerste tracertest zijn in de periodiek genomen grondwatermonsters bromideconcentraties gemeten die rond de achtergrondwaarde van het grondwater liggen. De oorzaak van het wat hogere achtergrondgehalte is waarschijnlijk de uitloging van een geringe hoeveelheid bromide uit de AVI-slakken, tijdens het aanleggen van de bovenafdichting van de containerterminal. Hierdoor is er geen duidelijke bromidepiek waargenomen.

Tijdens de tweede tracertest zijn hogere bromideconcentraties gebruikt, waardoor deze wel te meten waren in het grondwater (bijlage B). Op basis van het verloop van de bromideconcentratie kan de stroomsnelheid van het grondwater worden bepaald. In een eerder stadium van het onderzoek zijn de stroomsnelheden bepaald met behulp van gemeten stijghoogten en met behulp van een grondwaterstromingsmodel. Op basis van een gemeten gradiënt van 1/87 m/m, een ingeschatte doorlaatfactor van 2,5 m/dag en een porositeit van 0,30 is de horizontale grondwaterstroomsnelheid berekend op 35 m/jaar.

De grondwaterstroomsnelheid die met het geijkte grondwatermodel is berekend bedraagt gemiddeld over de afstand van de zuidelijke infiltratiedrain tot het Twentekanaal 100 à 125 m/jaar.

Op basis van het verloop van de bromide concentratie zijn 2 verschillende stroomsnelheden berekend

1. Bij de oostelijke raai ('de twintigtallen') neemt de stroomsnelheid in noordelijke richting toe van circa 40 m/jaar bij de zuidelijke infiltratiedrain tot circa 90 m/jaar bij de onttrekkingsdrain.
2. De stroomsnelheid voor de westelijke raai ('de veertigtallen') zijn vergelijkbaar met de stroomsnelheden van de oostelijke raai, behalve stroomafwaarts van de zuidelijke infiltratiedrain. Daar zijn iets lagere stroomsnelheden berekend van ongeveer 30 m/jaar.

De algemeen waargenomen trend van een toenemende stroomsnelheid van het grondwater richting het Twentekanaal, kan geohydrologisch worden verklaard door een toenemende gradiënt van de stijghoogte richting het Twentekanaal. Dit is een gevolg van een afnemende verzadigde dikte nabij de onttrekkingsdrain. Deze toenemende stroomsnelheid van het grondwater richting het Twentekanaal blijkt ook uit het grondwatermodel.

De afwijkende, lagere stroomsnelheid, stroomafwaarts van de zuidelijke infiltratiedrain (raai 40-43) kan worden verklaard door een afwijkende bodemopbouw. Deze veronderstelling wordt door de uitgevoerde boringen bevestigd. Uit de boorprofielen blijkt dat ter plaatse van peilbuis 40 t/m 43 het tweede watervoerend pakket bestaat uit matig fijn zand, wat matig tot sterk ziltig is [14]. Rondom peilbuis 41 komen zelfs leembandjes voor. Een lichte bijmenging van fijn materiaal (zilt, leem) veroorzaakt een verlaging van de doorlatendheid van het materiaal. Deze bijmenging van fijnere fractie is in de overige boringen niet aangetroffen.

Door de verschillen in stroomsnelheid wordt de verspreiding van de geïnjecteerde elektronendor in de bodem bepaald door de laagste grondwaterstroomsnelheid. Dit geldt ook voor het creëren van een anaëroob milieu en het leveren van elektronen voor de omzetting van HCH.

Concluderend kan worden gezegd dat de resultaten van de tracertest redelijk overeenkomen met de resultaten van de modelberekeningen. Desondanks blijft de gevonden stroomsnelheid aan de hoge kant.

#### 5.1.2 *Geo-elektrische metingen*

Met de gemeten schijnbare weerstanden is een 2D-beeld gemaakt van de weerstandsverandering in de ondergrond als gevolg van de infiltratie. Dit geeft de verspreiding van het infiltraat weer en zodoende de elektronendonor en is een aanvulling op de tracer metingen met bromide.

Op de meetlijn die evenwijdig aan en op 2.5 m van de infiltratiedrain ligt, zijn vanaf de eerste meetronde twee zones waargenomen waarin de weerstand verhoogd is. De grootte van de weerstandverhoging, en daarmee de grootte van de EC daling, neemt toe in de tijd. Deze zones zijn geïnterpreteerd als voorkeursstroombanen van het grondwater. In de laatste meetronde bestaat de zone met de verhoogde weerstand uit vrijwel de hele lengte van de meetlijn.

De twee andere meetlijnen kruisen de infiltratiedrain loodrecht. Langs de hele lengte van de profielen zijn diverse weerstandsveranderingen waargenomen. Vlak bij de infiltratiedrain is onder deze twee lijnen een zone met een verhoogde weerstand te zien. De uitbreiding van de zone neemt zeer langzaam toe van 1,5 m tot 3 m aan weerskanten van de infiltratiedrain.

Op basis van de geo-elektrische monitoring is de horizontale verspreiding van het infiltratiewater geschat op 6 m/jr. Dit is 5 keer langzamer dan de grondwaterstroming die op basis van de grondwatermodellering en tracer berekeningen is berekend.

Verdere details over de metingen staan weergegeven in een TNO rapport [6].

#### 5.1.3 *Discussie geohydrologische karakterisatie*

Op de locatie is de stroomsnelheid op verschillende manieren bepaald:

1. In het begin van het onderzoek is een stroomsnelheid van 35 m/jaar bepaald met behulp van gemeten stijghoogten en een grondwaterstromingsmodel.
2. Op basis van het verloop van de bromideconcentratie zijn 2 verschillende stroomsnelheden berekend:
  - (a) Op het pilot gedeelte bij de oostelijk raai ('de twintigtallen') neemt de stroomsnelheid in noordelijke richting toe van circa 40 m/jaar bij de zuidelijke infiltratiedrain tot circa 90 m/jaar bij de onttrekkingsdrain.
  - (b) Op de westelijke raai van de pilot ('de veertigtallen') is de stroomsnelheid vergelijkbaar met de stroomsnelheden van de oostelijke raai, behalve stroomafwaarts van de zuidelijke infiltratiedrain. Daar zijn iets lagere stroomsnelheden berekend van ongeveer 30 m/jaar.
3. Op basis van de geo-elektrische monitoring is de horizontale verspreiding van het infiltratiewater geschat op 6 m/jr.

De algemeen waargenomen trend van een toenemende stroomsnelheid van het grondwater richting het Twentekanaal, wat ook uit het grondwatermodel naar voren komt, kan geohydrologisch worden verklaard door een toenemende gradiënt van de stijghoogte richting het Twentekanaal. Dit als gevolg van een afnemende verzadigde dikte nabij de onttrekkingsdrain.

De afwijkende, lagere stroomsnelheid, stroomafwaarts van de zuidelijke infiltratiedrain (raai 40-43) kan mogelijk worden verklaard door een afwijkende bodemopbouw. Deze veronderstelling wordt door de uitgevoerde boringen bevestigd. Uit de boorprofielen blijkt dat ter plaatse van peilbuis 40 t/m 43 het tweede watervoerend pakket bestaat uit matig fijn zand, wat matig tot sterk ziltig is [14]. Rondom peilbuis 41 komen zelfs leembandjes voor. Een lichte bijmenging van fijn materiaal (zilt, leem) veroorzaakt een verlaging van de doorlatendheid van het materiaal. Deze bijmenging van fijnere fractie is in de overige boringen niet aangetroffen.

Concluderend kan worden gezegd dat de resultaten van de tracer test redelijk overeenkomen met de resultaten van de modelberekeningen. Desondanks blijft de stroomsnelheid aan de hoge kant.

Met de geo-elektrische metingen is een stroomsnelheid berekend die 5 keer zo laag ligt dan die van de tracer test en het model. Verklaringen hiervoor staan hieronder weergegeven:

1. De twee meetlijnen die de infiltratiedrain loodrecht kruisen, liggen niet in de voorkeursstroombaan. Hierdoor is verdere verspreiding van dit water met de hogere weerstand binnen deze stroombaan waarschijnlijk.
2. Het infiltratiewater kan (deels) geo-elektrisch gemaskeerd worden door andere factoren die de geo-elektrische weerstand van het water in de ondergrond beïnvloeden:
  - (a) De grote natuurlijke variatie van de EC van het lokale grondwater;
  - (b) Andere bronnen voor EC veranderingen die zijn ontstaan na de aanleg van de infrastructuur op de locatie, bv. infiltratie van regenwater langs een "lekkende" peilbuis en uitloging van ionen uit de slakkenlaag.

## 5.2 Monitoring verontreinigingen

De ondiepe peilbuizen gaven na de aanleg van het complete systeem niet voldoende water om te kunnen bemonsteren. Door de bovenafdichting is het grondwaterpeil gedaald en zijn deze ondiepe peilbuizen in de verdere monitoring niet meer meegenomen.

### 5.2.1 HCH

Sinds de start van de infiltratie met tracer of elektronendonor zijn de HCH concentraties in het grondwater op de hele locatie afgenomen met gemiddeld 98 % (figuur 10, 11 en 12). De eindgehalten zijn in meetraai 40 onder de I-waarde en in de meetraai 20 nog een factor 1 tot 4 boven de I-waarde. Een uitschieter is nog aanwezig in filter 21 (21 µg/l HCH). De γ- en δ-isomeer zijn niet meer in meetbare concentraties aanwezig, α- en β-HCH in hele lage concentraties en alleen ε-HCH is nog aanwezig in meetbare concentraties (max. 4 µg/l), zie de overzichten van de afzonderlijke meetrondes in bijlage D.

De onttrekking vanuit de drain is gestart op het moment dat de damwand op de locatie is geplaatst en dit was zo'n 3 maanden voor de start van het bioscherm ( $t=0$ ). De HCH concentraties in de onttrekkingsdrain zijn al voor de start van het bioscherm gedaald en zijn na 95 weken 0,4 µg/l. Er zijn wel verschillen in het vóórkomen van de isomeren, voornamelijk β- en ε-HCH zijn nog aanwezig. Omdat ε-HCH niet tijdens alle meetrondes is geanalyseerd, is daar verder geen uitspraak over te doen.

### 5.2.2 Monochloorbenzeen en benzeen

Monochloorbenzeen en benzeen zijn de afbraakproducten van HCH en worden op de hele locatie aangetroffen. Zowel chloorbenzeen als benzeen zijn deels afkomstig van de afbraak van HCH, maar daarnaast is bekend dat in het verleden beide verbindingen ook als oorspronkelijke verontreiniging op de locatie aanwezig kunnen zijn geweest.

Na de toevoeging van elektronendonor is er op de locatie een stijging in de monochloorbenzeen en benzeen concentratie (enkele µg/l) te zien in de meeste peilbuizen die op de infiltratiediepte liggen o.a. peilbuis 24-2 en 24-3, zie figuur 10 en 11.

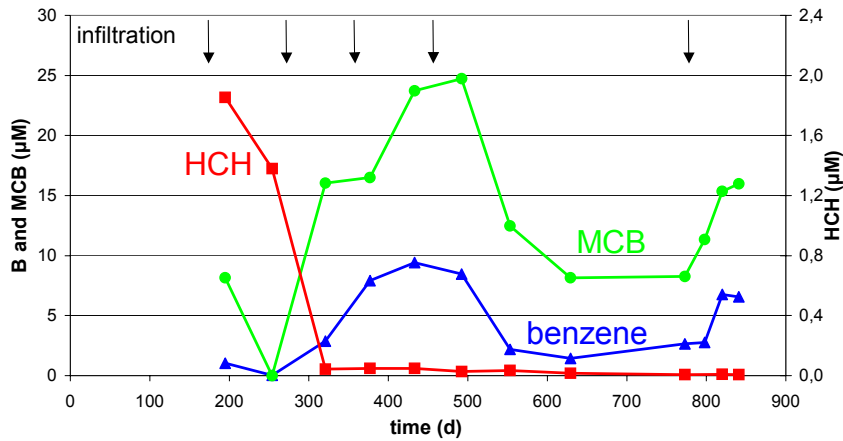


Fig. 10. Concentratie HCH, benzeen en MCB in peilbuis 24-2 op een diepte van 14,5 m +NAP.

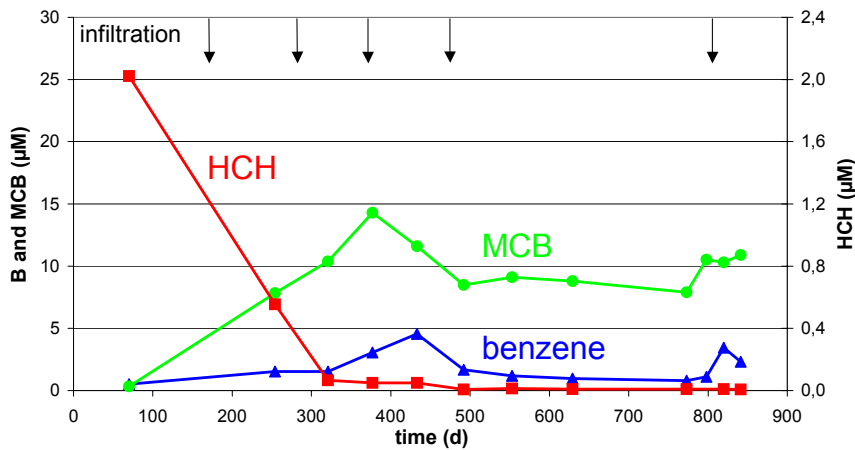


Fig. 11. Concentratie HCH, benzeen en MCB in peilbuis 24-3 op een diepte van 13 m +NAP.

Van  $t = 454$  tot  $t = 797$  dagen is er op het oostelijke gedeelte van de locatie geen infiltratie uitgevoerd. Gedurende deze periode zijn in de meeste peilbuizen de benzeen en MCB concentraties gedaald, omdat er niet voldoende elektronendonoren aanwezig was voor de omzetting van HCH in benzeen en MCB. Vervolgens is op 11 augustus 2003 ( $t = 797$ ) een laatste infiltratie uitgevoerd in O20, waarna in de peilbuizen vlakbij de infiltratiedrain de concentratie aan intermediairen is gestegen. Dit wijst op een positief effect van de toevoeging van methanol op de omzetting van HCH in benzeen en MCB. De HCH concentraties zijn op de locatie nauwelijks nog meetbaar ( $< 0,05 \mu\text{g/l}$ ), terwijl de concentraties aan intermediairen in het grondwater na stimulatie wel stijgen. Dit wijst erop dat de afbraaksnelheid van HCH groter is dan de overdrachtsnelheid van de immobiele naar de mobiele fase. Uit modellering is gebleken dat dit inderdaad ook zo is [10].

Uit de resultaten voor de verschillende peilbuizen volgt dat er geen vaste verhouding is tussen de intermediairen monochloorbenzeen en benzeen. Dit is eerder ook in batchexperimenten met materiaal van de locatie gevonden [8] en met een heel breed scala aan media en entmateriaal (Middeldorp, persoonlijke mededeling).

Verder lijkt het ook dat de molverhouding B/MCB verandert als gevolg van de stimulatie, nl. dat er relatief meer benzeen gevormd wordt als gevolg van de stimulatie. Dit klopt met de hypothese dat de vorming van chloorbenzeen vanuit HCH een chemisch proces is en de vorming van benzeen biologisch, maar dit is nooit aangetoond.

Op het westelijke gedeelte is op  $t = 678$  een infiltratie uitgevoerd, maar er is geen duidelijk effect van de infiltratie op de omzetting van HCH in benzeen en MCB zichtbaar in het verloop van de benzeen en MCB concentraties (figuur 12). Uit de latere modellering bleek dat de hoeveelheid geadsorbeerd HCH aan de bodem waarschijnlijk te laag was om ook een daadwerkelijke stijging in de concentratie te zien.

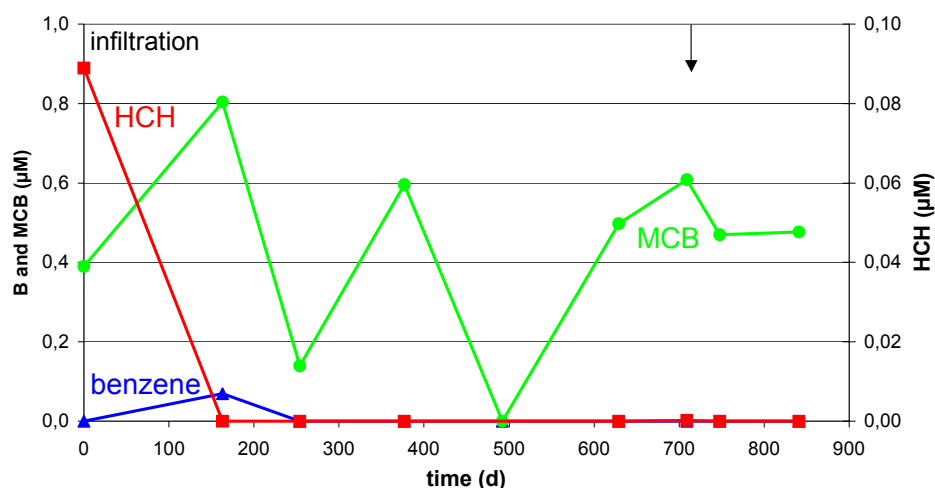


Fig. 12. Concentratie HCH, benzeen en MCB in peilbuis 61-2 op het westelijke gedeelte van de locatie op een diepte van 13 tot 15 m + NAP.

Gedurende het hele project zijn in de onttrekkingsdrain naast de HCH concentraties ook de concentraties benzeen en MCB gemeten (figuur 13). De onttrekking vanuit deze drain is gestart op het moment dat de damwand op de locatie is geplaatst en dit was zo'n 3 maanden voor de start van het bioscherm ( $t=0$ ). De HCH concentraties in de onttrekkingsdrain zijn al voor de start van het bioscherm gedaald en zijn na 95 weken 0,4  $\mu\text{g/l}$ .

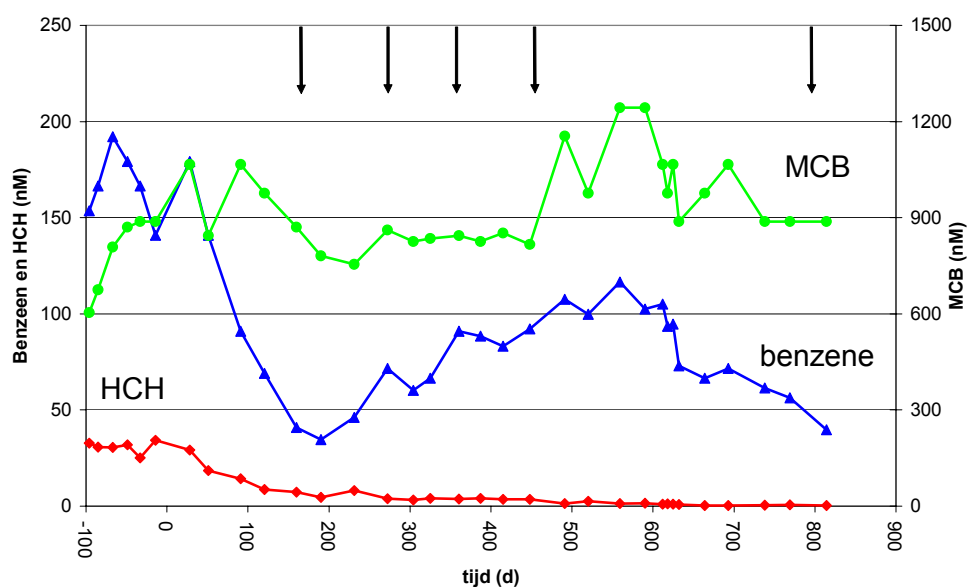


Fig. 13. Concentratie HCH, benzeen en MCB in de onttrekkingsdrain. HCH is de som van de  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - en  $\delta$ -isomeren.



In de onttrekkingsdrain komt al het grondwater van de locatie terecht. De concentraties benzeen en MCB die in de onttrekkingsdrain worden gemeten, geven daarom in feite een totaalbeeld van de locatie. In de onttrekkingsdrain is na de infiltraties een duidelijke stijging in de concentraties benzeen en MCB te zien. De concentraties MCB (rechter Y-as, max. 1200 nM) zijn hierbij veel hoger dan de concentraties benzeen (linker Y-as, max. 200 nM).

### 5.3 Overige verontreinigingen

Op het einde van het project zijn ook analyses uitgevoerd naar di-, tri- en tetrachloorbenzenen en mono-, di-, tri- en tetrachloorfenolen, omdat deze verbindingen mogelijk ook een rol spelen bij de afbraak van benzeen. Op de locatie wordt alleen 1,4-dichloorbenzeen aangetroffen in een concentratie van max. 1% van de MCB concentratie. Hieruit blijkt dat benzeen en MCB de belangrijkste intermediairen zijn bij de anaërobe afbraak van HCH.

### 5.4 Monitoring redoxparameters

Ook deze analyses zijn niet uitgevoerd op de ondiepe peilbuizen omdat ze niet meer konden worden bemonsterd.

#### 5.4.1 Waterstof

De gemeten waterstofconcentraties zijn in het begin van het project in een raai van een infiltratiedrain gemeten (peilbuis 20 t/m 23) en stijgen na een methanol infiltratie. De stijging is vooral hoog vlakbij de infiltratiedrain en neemt af naarmate de afstand tussen de peilbuis en de infiltratiedrain groter wordt (bijlage E).

Tijdens de laatste infiltratie op het oostelijke gedeelte van de locatie zijn in enkele peilbuizen nogmaals de waterstofconcentraties gemeten (figuur 14). Het gaat hierbij om peilbuizen die vlakbij de gebruikte infiltratiedrain liggen.

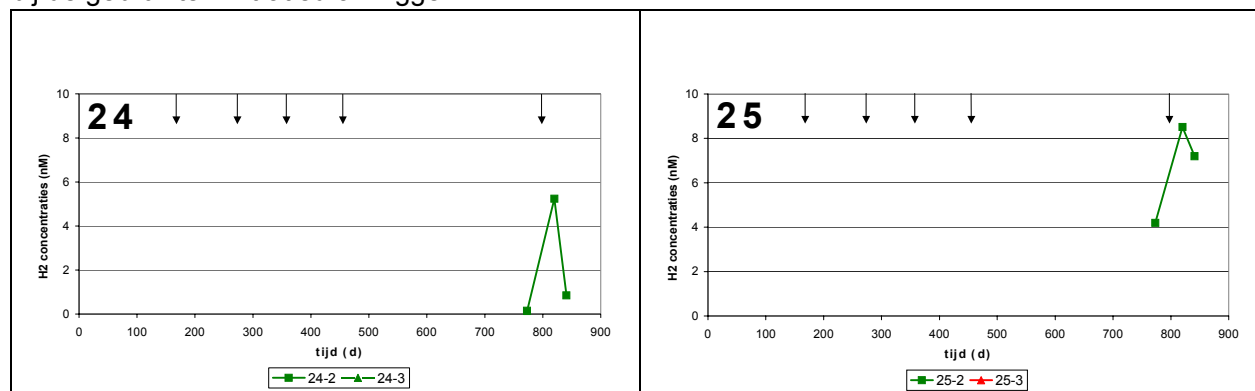


Fig. 14. Waterstofconcentraties (in nM) in enkele peilbuizen (tijdstippen van dosering elektronendonor aangegeven met pijl).

Na de toevoeging van methanol is te zien dat de waterstofconcentratie vóór de infiltratie laag was, en waarschijnlijk niet optimaal voor dechloreringsreacties. In alle vier de peilbuizen is na de infiltratie de waterstofconcentratie gestegen en neemt deze na verloop van tijd weer af, als gevolg van het verbruik van elektronen voor o.a. dechlorering van HCH. Hoe hoog de waterstofconcentratie moet zijn om de juiste condities te geven voor dechloreringsreacties van HCH is niet bekend. Wel is bekend dat voor de dechlorering van gechloreerde ethenen zoals tetrachlooretheen (PER) en trichlooretheen (TRI) een concentratie van meer dan 1 nM gunstig is [5].

#### 5.4.2 Methaan

De concentratie methaan in de bodem is na de toediening van methanol in de meeste peilbuizen gestegen (bijlage E). Methaan kan worden gevormd uit methanol en een toename van methaan duidt op een toename van de microbiële activiteit, waarbij methanol wordt afgebroken.

### 5.4.3 Vetzuren

In de laatste maanden van het project zijn ook vetzuren gemeten. Met name acetaat kan uit methanol worden gevormd en zal waarschijnlijk langzamer worden verbruikt dan methanol en waterstof. Hiermee zal acetaat langer op de locatie beschikbaar blijven en via het grondwater op de locatie wordt verspreid. Uit de analyses volgt dat acetaat snel na de infiltratie met methanol wordt teruggevonden in de filters vlakbij de drain, maar ook stroomafwaarts. Dit is gunstig, want dit betekent dat de invloedssfeer van het infiltraat niet alleen rond de infiltratiedrain ligt, maar ook verder op de locatie zorgt voor gunstigere condities voor dechloreringsreacties.

### 5.4.4 Overige analyses

#### DOC

De gehalten aan DOC in het grondwater stijgen in de loop van de tijd, met name op de diepte van de infiltratie. Dit is zoals verwacht, want door de toevoeging van methanol wordt extra DOC aan het grondwater toegevoegd. Deze stijging is het sterkste terug te vinden in de peilbuizen die vlakbij de infiltratiedrain liggen.

#### Nitraat

Nitraat is bij de nulmeting in slechts enkele peilbuizen aangetroffen, en is sindsdien niet meer op de locatie aangetroffen. Dit duidt erop dat op de locatie gereduceerde condities aanwezig zijn, en dit is gunstig voor de dechloreringsreacties.

#### IJzer

De ijzerconcentraties op de locatie schommelen tussen 5 en 15 mg/l en zijn redelijk constant.

#### Sulfaat

De sulfaatconcentraties dalen in de loop van de tijd, met name op de diepte van infiltratie (bijlage F). Of hier sulfide bij wordt gevormd, is niet duidelijk. Dit is van belang, want op termijn zou sulfide een verminderde doorlatendheid kunnen veroorzaken. De stijghoogtes blijven constant, wat erop wijst dat er (nog) geen verstopping van de bodem ontstaat. Waar de sulfide anders heen gaat dan de vorming van sulfide neerslag is niet duidelijk. De dalende sulfaatconcentraties zijn gunstig voor de dechloreringsreacties, omdat sulfaat en HCH beide het toegevoegde methanol (c.q. vrijgekomen elektronen) kunnen gebruiken. Over het algemeen wordt aangenomen dat gechloreerde verbindingen pas worden omgezet wanneer het aanwezige sulfaat is omgezet. Dit is met materiaal van deze locatie voor HCH in batches aangetoond [12].

## 5.5 Discussie stimulatie biodegradatie op de locatie

Uit de gemeten HCH, benzeen en MCB concentraties na de laatste infiltratie is duidelijk te zien dat de infiltratie met methanol een positief effect heeft op de biologische omzetting van HCH. Dit effect is vooral te zien in de peilbuizen die net achter de infiltratiedrain liggen waarin is geïnfilteerd.

Gedurende het project zijn vele discussies gevoerd over het aantonen van de biologische omzetting, het stimulerende effect van methanol en de interpretatie van alle verzamelde gegevens. Door de laatste infiltratie op het oostelijke gedeelte van de locatie is in ieder geval aangetoond dat de omzetting van HCH in benzeen en MCB een biologisch proces is en wordt gestimuleerd door de toevoeging van elektronendonoren.

Hieronder staan een aantal belangrijke punten die tijdens het project verder aandacht hebben gekregen:

1. Snelle daling HCH in grondwatermonsters

Tijdens de geohydrologische karakterisatie zijn de concentraties HCH in het grondwater al gedaald. Dit lijkt ook te komen door de aanleg van het beheerssysteem (met name de bovenafdichting) en niet alleen door biologische omzetting.

Tijdens de geohydrologische karakterisatie is in de peilbuizen 20 en 40 geen invloed van het infiltraat te verwachten, wat betekent dat in deze peilbuizen alleen het effect van het beheerssysteem een rol speelt. Deze effecten zijn de invloed van de bovenafdichting, een versnelde grondwaterstroming doordat er bij het kanaal een onttrekkingsdrain is aangelegd of een verlaagde grondwaterstand. HCH is op de locatie vnl. aanwezig in de bovenste laag van het terrein. Door de lagere grondwaterstand wordt er mogelijk minder HCH uit deze bovenste laag in het water opgelost, waardoor de concentraties HCH dalen. Ditzelfde effect, verminderde uitlozing, wordt ook veroorzaakt door de bovenafdichting van het terrein. Er sijpelt geen water meer vanaf het maaiveld van het terrein naar het grondwater. Hierdoor zal geen extra geadsorbeerd HCH uit de bovenste bodemlagen in oplossing komen en in het grondwater terug worden gevonden.

Op de rest van de locatie waar de HCH concentraties ook zijn gedaald zal een combinatie van wat hierboven is beschreven en biologische omzetting plaatsvinden. In deze peilbuizen worden ook stijgende concentraties benzeen en MCB teruggevonden, wat wijst op biologische omzettingen. HCH wordt slechts in lage concentraties teruggevonden in het grondwater, waarschijnlijk omdat de afbraaksnelheid van HCH groter is dan de overdrachtssnelheid van de immobiele naar de mobiele fase.

2. De concentraties benzeen en MCB stijgen vooral vlakbij de infiltratiedrain (met name peilbuis 24 en 44) en die verhoogde concentraties worden niet teruggevonden in de stroomafwaartse filters. Wel worden waterstof en vetzuren waargenomen op grotere afstand van de infiltratiedrain.

Hiervoor zijn meerdere oorzaken aan te wijzen:

- Vlakbij de infiltratiedrain is voldoende elektronendonor aanwezig voor de dechlorering van HCH. Die verhoogde concentraties zouden theoretisch dan ook in stroomafwaartse filters moeten worden teruggevonden, tenzij ze precies in elkaars stroombaan liggen. Dit is waarschijnlijk niet het geval.
- De hogere concentraties benzeen en MCB in peilbuis 24 en 44 ten opzichte van de rest van de locatie kunnen ook worden veroorzaakt doordat de concentratie aan immobiel HCH daar hoger is dan op de rest van de locatie. Deze laag staat via de infiltratiedrain in contact met de minder diepe bodemlaag die sterk verontreinigd is. Versnelde mobilisatie als gevolg van afbraakprocessen geeft daardoor een hogere concentratie benzeen en MCB in het grondwater.
- Een grotere beschikbaarheid van HCH kan ook ontstaan tijdens de infiltratie zelf. Door het vullen van de infiltratiedrain via de 2 boven elkaar gelegen sleuven, zal het grondwaterpeil tijdelijk stijgen. Tijdens deze stijging kan immobiel HCH uit de zwaarder vervuilde bovenlaag in het grondwater komen en worden omgezet in de gestimuleerde zone.
- Mogelijk werkt methanol als cosolvent en wordt bij het infiltratiepunt extra HCH beschikbaar gemaakt, daar waar het hoogste gehalte methanol aanwezig is.

3. De concentraties benzeen en MCB over een raai stijgen tot aan peilbuis 25, om vervolgens te dalen.

Theoretisch zou dit kunnen door biologische afbraak van benzeen en MCB na peilbuis 24. Dit klinkt echter niet waarschijnlijk omdat de anaërobe afbraak van MCB niet eerder is aangetoond. Ook lijkt de indringing van zuurstof in de bodem niet zo waarschijnlijk.

Een betere/logischere verklaring is dat er verdunning van het grondwater optreedt met water uit een ander watervoerend pakket. Waarschijnlijk komt er vanuit een diepere laag "schoon" water in het watervoerende pakket, dat voor verdunning van de concentratie zorgt. Dit effect staat beschreven in bijlage D van het eindrapport van de eerste fase [8].

4. Zoals hier boven staat beschreven in punt 2 en 3 is het verloop van de benzeen- en MCB-concentraties op de locatie variabel. De concentraties die in de onttrekkingsdrain worden gemeten, geven een totaalbeeld van de locatie, omdat daar al het grondwater uiteindelijk in terecht komt. In de onttrekkingsdrain is na de infiltraties een duidelijke stijging in de concentraties benzeen en MCB te zien.

### MODELLERING AFBRAAKPROCESSEN

#### 6.1 Biodegradatie HCH en evenwichtsprocessen

Bij de veldmetingen is geconstateerd dat in de gestimuleerde zone meer benzeen en MCB wordt gevormd, dan uit de oorspronkelijke HCH-concentratie in het grondwater is te verklaren. Verder wordt waargenomen dat de concentratie HCH in het grondwater in de gestimuleerde zone snel afneemt.

Het eerste punt kan worden verklaard door nalevering van HCH, die is geadsorbeerd aan de vaste fase. Aangenomen wordt dat HCH alleen in het grondwater afbreekt. Als er sprake zou zijn van een evenwichtsadsorptie, dan zou de HCH-concentratie in het grondwater geleidelijk afnemen (de aanvoer uit de vaste fase compenseert een deel van de afname door afbraak). Uit de tweede constatering kan worden geconcludeerd, dat de nalevering van de vaste fase naar de vloeistoffase langzaam verloopt.

Op grond hiervan wordt verondersteld dat er sprake is van niet-evenwichts adsorptie. De afbraaksnelheid van HCH in de waterfase is groter dan de overdrachtssnelheid van de immobiele fase naar mobiele fase. De concentratie HCH in de mobiele fase neemt aanvankelijk snel af, waarna het afbraakproces wordt gedomineerd door de overdracht vanuit de immobiele fase.

Om de processen te verklaren zijn een model en een massabalans opgesteld.

#### 6.2 Modelling

Het model is gebouwd met het wiskunde programma MATLAB. Bij de modellering bleek dat er veel onbekende parameters zijn, zoals de afbraakparameters, de stofoverdrachtscoëfficiënten van de immobiele naar de mobiele fase en de gehalten in de vaste fase.

Bij de modelberekeningen is aangenomen dat de eerste periode van waarnemingen is gedomineerd door het afdekken van het terrein. Hierdoor is de infiltratie van regenwater gestopt of is sterk verminderd. Daardoor is de grondwaterstand in de bovenste HCH-houdende laag verlaagd en is de uitspoeling uit deze laag naar de onder gelegen laag verkleind. Dit gedrag is tijdens de geohydrologische karakterisatie in meerdere peilbuizen aangetoond. De concentraties HCH en MCB nemen af, zonder dat daar de afbraak is gestimuleerd. Verder is aangenomen dat de afbraak van HCH stopt na de laatste infiltratie met elektronendonor. De concentraties benzeen en MCB vertonen daarna een duidelijke afname. De afbraak of afvoer van benzeen en MCB is continue verondersteld gedurende de hele periode.

In figuur 15 zijn de resultaten van de modellering van de gehalten in peilbuis 22-2 weergegeven.

## Peilbuis 22-2

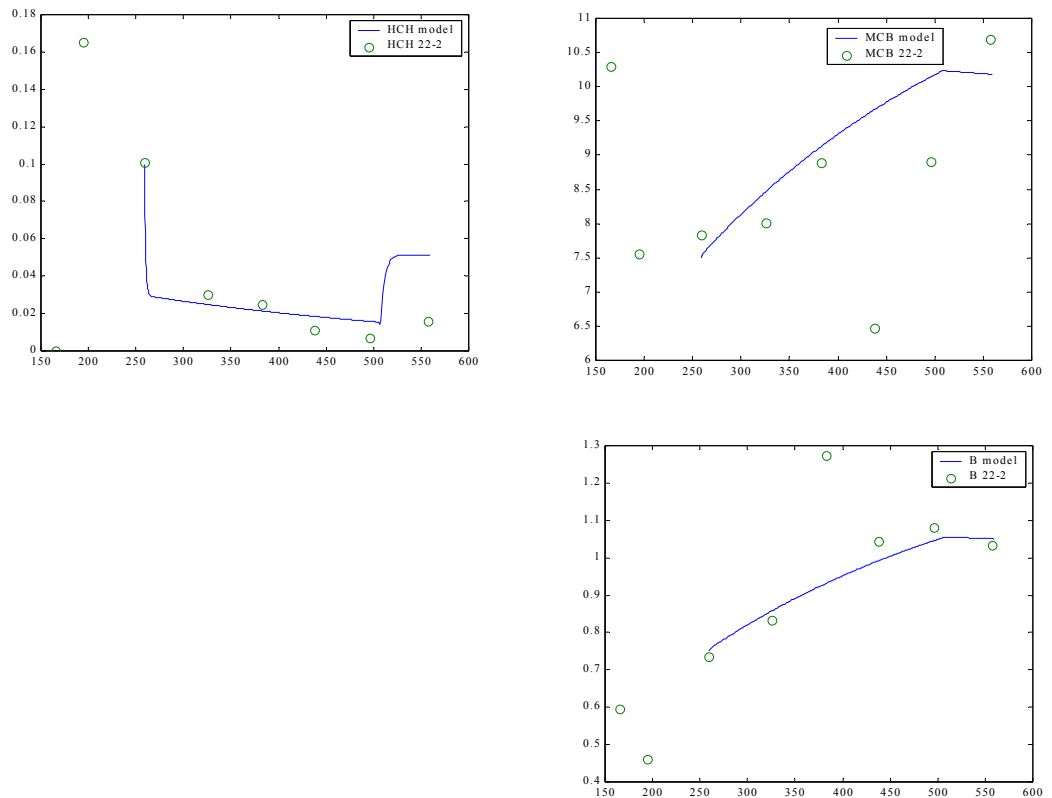


Fig. 15. Gemodelleerd (doorgetrokken lijn) en gemeten (o) verloop van de gehalten HCH, Benzeen en Monochloorbenzeen in peilbuis 22-2.

Vanwege het stoppen van de afbraak van HCH berekent het model een “rebound” of stijging van de concentratie HCH in de mobiele waterfase vanaf dag 509. De mate waarin dat gebeurt, is afhankelijk van de capaciteit of  $R$  in de immobiele fase: sterkere “rebound” bij grotere  $R$ . Deze “rebound” is in het veld niet geconstateerd. Een waarschijnlijke oorzaak is dat in het veld een relatief hoge natuurlijke afbraak van HCH plaatsvindt. Dit is ook aangetoond in de laboratorium-experimenten. Door de niet-evenwichtssituatie in het grondwater (afbraak in het water en beperkte overdrachtssnelheid van de immobiele naar de mobiele fase) blijven de HCH-gehalten in het grondwater laag.

### 6.3 Massabalans

Er is een massabalans van de pilot proef opgesteld. Hierbij is gebruik gemaakt van de gegevens van 10 peilbuizen op de locatie in de bodemlaag van 13 tot 15 m +NAP, waar de biodegradatie van HCH is gestimuleerd.

In de tabel 4 staat de massabalans in mol weergegeven.

Tabel 4. Massabalans HCH (in mol) van het pilot gebied.

	Vracht (mol)
HCH initieel	46,3
HCH initieel	46,3
HCH omgezet (benzeen en MCB productie)	37,6
HCH verwijderd via wateronttrekking	0,1
Benzeen en MCB verwijderd via wateronttrekking	31,2
Restant HCH (berekend)	-22,6
Restant HCH (gemeten)	0,9

De berekening in tabel 4 toont aan dat op basis van de massabalans er meer HCH in de bodem aanwezig moet zijn dan het initiële gehalte HCH doet veronderstellen. Voor deze afwijking is een aantal mogelijke oorzaken aan te wijzen:

- Door de natuurlijke afbraak van HCH staat het initiële HCH gehalte in het grondwater niet in evenwicht met de vaste fase, als gevolg van de beperking van de overdrachtssnelheid. Daardoor zijn de gehalten aan HCH in de mobiele fase van het grondwater lager;
- Vanwege diffusie kunnen benzeen en MCB uitgelooft zijn van de deklaag naar de watervoevende laag waar het bioscherm is aangebracht. Dit leidt tot een overschatting van de benzeen en MCB-productie.

### EVALUATIE VAN HET PROJECT

#### 7.1 Ontwerp en bijstelling plannen

In eerste instantie was het doel van het project om een pilot proef uit te voeren ten oosten van het huidige CTT terrein en de full scale op de plaats van het CTT terrein [8]. Het gebied ten oosten van het CTT terrein zou mogelijk ook herontwikkeld worden, alleen was niet bekend wanneer daar concreet iets zou gaan gebeuren. Hierdoor was dit gedeelte van het terrein geen geschikte locatie voor een pilot proef, omdat de beschikbaarheid niet was te garanderen. Daarom is besloten om de pilot proef uit te voeren op het CTT terrein zelf en te integreren met het full scale bioscherm.

Het oostelijke gedeelte van het bioscherm is gebruikt als pilot, met een intensieve monitoring (veel monitoringsfilters en regelmatige bemonstering). Het westelijke gedeelte is als toekomstig full scale scherm aangelegd, met een bijbehorende extensieve monitoring. Hiervoor zijn over de hele lengte van het CTT terrein de voorzieningen voor het bioscherm aangelegd (infiltratiedrains en monitoringsfilter), omdat er na aanleg van de containerterminal niets meer onder de grond kon worden aangelegd. De aanleg van het CTT terrein en bioscherm is tegelijkertijd door KWS uitgevoerd. Regelmatig overleg tussen KWS en het consortium was hierbij erg waardevol. Tauw heeft de aanleg van het bioscherm begeleid en de milieukundige bewaking uitgevoerd.

#### 7.2 Installatie bioscherm

Het bioscherm is tegelijkertijd met de aanleg van het CTT terrein aangelegd van november 2000 tot mei 2001. Uniek aan de aanleg van de infiltratiedrains is dat de boven elkaar gelegen drains in één werkgang zijn aangelegd. Uit ervaringen elders ("NOBIS Biohek") was bekend dat dit noodzakelijk was, omdat bij de plaatsing met twee werkgangen niet kan worden gegarandeerd dat de drains nauwkeurig boven elkaar worden geplaatst. De aanleg is uitgevoerd door KOOP met een aangepaste "sleufkist" en de werkwijze is door KOOP eerst uitgetest. Na de aanleg van de drains zijn vervolgens de peilbuizen geplaatst. De uiteindelijke afronding van de aanleg heeft langer geduurd dan gepland, omdat tijdens de aanlegperiode de bodem erg nat en instabiel was, waardoor de aanleg van de uiteindelijke afdeklaag werd bemoeilijkt.

#### 7.3 Geohydrologische karakterisatie

Voor de geohydrologische karakterisatie zijn drie verschillende methodes gevolgd; stijghoogte metingen, infiltratie met bromide en geo-elektrische metingen.

Met de eerste twee methodes is de grondwater stroomsnelheid bepaald, en deze zijn met elkaar in overeenstemming. De snelheid die echter met de geo-elektrische metingen zijn bepaald, gaven een ander beeld. In principe zijn geo-elektrische metingen geschikt om de verspreiding van een contrastrijk infiltraat te monitoren. De voorwaarden om deze metingen succesvol uit te voeren (beperkte natuurlijke variatie in geleidbaarheid in het grondwater, beperkte invloed van andere storende activiteiten) waren in dit project helaas moeilijk haalbaar, wat de interpretatie van de gegevens bemoeilijkt. Het was wel de eerste keer dat er ervaring is opgedaan met permanente geo-elektrische meetlijnen en dit is met succes uitgevoerd.

Doordat de aanleg van het systeem vertraging op heeft gelopen (de afdeklaag werd pas laat aangelegd), is de nulronde aan de watermonsters veel eerder uitgevoerd dan de nulronde van de



geo-elektrische metingen<sup>1</sup>. Dit kan ook hebben geleid tot een verschil in de metingen, want beide nulmetingen hoeven niet vergelijkbaar te zijn.

#### 7.4 Infiltratie

Voor het maken van de infiltratie-oplossing zijn chemicaliën en proceswater van Akzo Nobel gebruikt. Er is voor de pilot gekozen om de infiltratie-oplossing aan te maken in tankauto's die in het weekend op de locatie aanwezig zijn en wachten tot na het weekend op vervoer naar het westen van Nederland. Een kostenberekening heeft aangetoond dat deze doseerwijze kosteneffectief is bij een dosering van 4 keer per jaar gedurende 2 jaar. Gezien het proefondervindelijke karakter van de pilot is de elektronendonor gedurende een paar uur vanuit de tankauto in de drains gepompt. Dit bleek prima te werken.

Het bioscherm heeft geen problemen gegeven qua verstoppingen. Een vergelijkbaar ontwerp kan worden toegepast op allerlei locaties die zijn verontreinigd met gechloreerde verbindingen en waar een anaërobe zone moet worden gecreëerd.

Uit de bromide-analyses volgt dat het infiltraat zich goed over de locatie verspreidt.

#### 7.5 Evaluatie bioscherm; Monitoring, monsternamen en interpretatie gegevens

Het doel van de monitoring was om antwoord te geven op de volgende vragen:

1. Is de afname in HCH concentraties het gevolg van biologische afbraak?
2. Wordt de afbraak van HCH gestimuleerd door de toevoeging van methanol, of dient het van nature aanwezige koolstof of evt. opgebouwde bulk agv eerder methanol dosering, als elektronendonor?

Ad 1.

De concentraties HCH zijn in vrijwel alle peilbuizen binnen 6 maanden gedaald naar de detectielimiet. Deze daling is ook aangetoond in de peilbuizen die stroomopwaarts liggen van de infiltratiedrain, waar in principe geen gestimuleerde omzetting van HCH wordt verwacht. In deze stroomopwaartse peilbuizen is echter geen toename van benzeen en MCB gevonden, wat erop duidt dat in de stroomopwaartse peilbuizen de concentraties HCH door fysische processen (verminderde infiltratie regenwater ten gevolge van de bovenafdichting) zijn afgenomen en niet door biologische omzetting. De HCH verdwijning op de rest van de locatie is het gevolg van biologische afbraakprocessen.

Ad 2

Op het westelijke gedeelte is vier keer een infiltratie met methanol uitgevoerd. Tussen elke infiltratie zat een periode van 3 maanden. De HCH-concentraties daalden hierbij vrijwel vanaf het begin. Vervolgens is 10 maanden niet geïnfiltreerd om te kijken of de concentraties weer naar hun beginwaarde of in ieder geval een steady-state waarde terug keerden. Dit bleek in de meeste peilbuizen zo te zijn voor de concentraties aan benzeen en monochloorbenzeen. De HCH-concentraties bleven echter laag, vermoedelijk door natuurlijke afbraak van HCH.

In augustus 2003 is een laatste infiltratie uitgevoerd op het oostelijke gedeelte in O20. Uit de gemeten HCH en met name de stijging van de benzeen- en MCB-concentraties na de laatste infiltratie is duidelijk te zien dat de infiltratie met methanol een positief effect heeft op de biologische omzetting van HCH. Dit effect is vooral te zien in de peilbuizen die net achter de infiltratiedrain liggen waarin is geïnfiltreerd.

---

<sup>1</sup> nulmeting watermonsters 23 januari 2001, geo-elektrische nulmeting 17 mei 2001, infiltratietest 18 mei 2001, bromide infiltratie 21 mei 2001, infiltratie elektronendonor 19 nov. 2001

Het lijkt er sterk op dat het geïnfiltreerde methanol vooral in de omgeving van de infiltratiedrain wordt omgezet. Enkele omzettingsproducten zoals methaan, vetzuren en waterstof worden nog wel op een kleine afstand van de infiltratiedrain gevonden, maar niet op de hele locatie. Acetaat wordt wél in de filters vlakbij de drain teruggevonden (filters 24 en 25), maar op zo'n 10 meter afstand van de infiltratiedrain niet meer (filter 26). Dit kan komen doordat de geïnfiltreerde oplossing nog niet zo ver op de locatie is gekomen, of dat er sprake is van een beperkte invloedsgedebied van de elektronendonor op de locatie.

## 7.6 Kostenevaluatie

Voor een kostenevaluatie is het bioscherm vergeleken met een Pump and Treat variant. De situatie die is genomen is de lokale situatie bij Akzo Nobel Hengelo.

### Bioscherm

De gehalten aan HCH in het grondwater zijn momenteel dermate laag dat het water op basis van het HCH gehalte niet meer gezuiverd hoeft te worden. De afbraakproducten benzeen en monochloorbenzeen zijn echter nog aanwezig in het grondwater. Benzeen kan mogelijk op natuurlijke wijze onder de heersende anaërobe condities worden afgebroken, maar van monochloorbenzeen is bekend dat het alleen onder aërobe omstandigheden kan worden omgezet. Voor de kostenevaluatie is daarom aangenomen dat in de bodem een bioscherm wordt aangelegd dat bestaat uit de combinatie van een anaëroob bioscherm, om de afbraak van HCH te stimuleren en een aëroob bioscherm in de vorm van een luchtinjectiescherm om het gevormde benzeen en monochloorbenzeen af te breken. Beide schermen worden met een drainage in de vorm van een sleuf aangelegd.

### Pump and Treat

Als referentie is de Pump and Treat variant uitgewerkt. Daarbij is uitgegaan van een onttrekking van grondwater door middel van een beheersdrain. Het water wordt gezuiverd in een actieve kool adsorptieinstallatie met een ontijzeringsinstallatie. Water moet na de zuivering op het oppervlaktewater geloosd kunnen worden.

De kosten zijn gekapitaliseerd over een periode van 30 jaren, tegen een rentepercentage voor het bedrijfsleven van 8,9%, hetgeen op een periode van 30 jaren een contante waarde factor van 10,1 betekent. In bijlage G is een gedetailleerdere raming van de kosten opgenomen.

Tabel 5. Kostenraming van een Pump and Treat system en een bioscherm.

	Pump and Treat	Anaëroob/aëroob bioscherm
Installatie	€ 141.000,=	€ 170.000,=
Jaarlijkse kosten (gekapitaliseerd)	€ 448.000,=	€ 334.000,=
Totaal	€ 589.000,=	€ 504.000,=

Uit de kostenvergelijking blijkt dat de installatiekosten van het biologische bioscherm vergelijkbaar is met de installatie van een Pump en Treat systeem. De kosten van een Pump and Treat installatie zijn iets geringer. De jaarlijkse kosten van het bioscherm zijn echter op de lange termijn beduidend lager. De jaarlijkse kosten van de waterzuivering is met name de post waar de kostenbesparing bij het biologische systeem wordt gehaald.

In het geval van Akzo Hengelo ligt de locatie langs een oppervlaktewater, het Twentekanaal. Indien gebruik wordt gemaakt van de intrinsieke aërobe afbraakcapaciteit van het grensvlak tussen oppervlaktewater en de bodem, dan kan monochloorbenzeen en benzeen in deze zone worden afgebroken. Hierdoor is een aëroob scherm niet meer noodzakelijk en dit zal de kosten verder

verlagen. Een dergelijke saneringsstrategie is op dit moment echter nog niet bespreekbaar en daarom niet meegenomen in de kostenvergelijking. Indien toekomstig onderzoek naar de biologische activiteit op het grensvlak van oppervlakte water en bodem aërobe afbraak aantoonde, dan wordt dit concept mogelijk wel geaccepteerd en kan het als saneringstrategie worden meegenomen.

## 7.7 Toepassing op andere locaties

Het in dit project toegepaste concept is bruikbaar voor de afbraak van HCH, maar ook voor andere gechloreerde verbindingen waar een anaërobe zone moet worden gecreëerd. Het extensieve karakter van de uitgevoerde pilot is met name geschikt voor slecht oplosbare stoffen. Deze komen langzaam in het grondwater vrij en deze lage concentratie in het grondwater kan dan meteen biologisch worden omgezet. De desorptiesnelheid bepaalt dan de afbraaksnelheid.

De belangrijkste punten waar op moet worden gelet staan hieronder puntsgewijs weergegeven:

- Als de omzettingroute van de verontreiniging bekend is, dan kan de veldkarakterisatie aantonen of er al intrinsieke afbraak van de verbinding plaats vindt door het aantonen van de omzettingproducten. Dit is een eerste indicatie dat biologische afbraak van de verbinding op de locatie mogelijk is.
- Is de omzetting van de verbinding onbekend, dan zal dit eerst in het laboratorium uitgezocht moeten worden.
- Batchexperimenten in het laboratorium kunnen vervolgens aantonen of deze afbraak kan worden versneld door het toevoegen van een elektronendonor en of er andere schadelijke(re) verbindingen vrij komen bij de omzetting.
- De redoxchemie op de locatie toont aan of er van nature veel elektronenacceptoren op de locatie aanwezig zijn. Dit is van belang omdat deze samen met de gechloreerde verbindingen om de toegevoegde elektronendonor zullen concurreren. In de praktijk is gebleken dat de van nature aanwezige elektronenacceptoren eerst worden gereduceerd, voordat de gechloreerde verbindingen worden omgezet. Bij enorme hoeveelheden sulfaat kan de dimensivering van de infiltratie om deze reden erg belangrijk zijn.
- De geohydrologische karakterisatie geeft aan of de bodem doorlatend is en of de toegevoegde elektronendonor op de juiste plaats zal terecht komen.
- De verontreinigde verbindingen moeten oplosbaar zijn in het grondwater, omdat de biologische afbraak via de waterfase verloopt.
- Verder is een goede monitoring tijdens het proces van belang, om te volgen of de processen ook daadwerkelijk verlopen zoals dit van te voren is ingeschat.
- Tenslotte is het erg belangrijk hoe het bevoegd gezag tegen de toepassing aankijkt, want zij zullen in vele gevallen toestemming moeten verlenen voor de toevoeging van de elektronendonor aan het grondwater.

## HOOFDSTUK 8

### CONCLUSIES

De uitvoering van dit veldexperiment heeft aangetoond dat de omzetting van HCH tot monochloorbenzeen en benzeen in het veld mogelijk is. Op de locatie van Akzo Nobel Chemicals was al sprake van natuurlijke afbraak van HCH, maar dit project heeft aangetoond dat de biologische omzetting van HCH kan worden gestimuleerd door de toevoeging van methanol aan de locatie.

Het gebruikte infiltratiesysteem heeft gezorgd voor een goede verspreiding van de elektronendonor op de locatie. Verder heeft het systeem geen last gehad van verstoppingen. Dit ontwerp kan voor meerdere locaties worden toegepast, waar een anaërobe zone gecreëerd moet worden.

De toegevoegde elektronendonor is in het veld afgebroken tot meerdere tussenproducten, waarbij meteen of in een later stadium elektronen vrij zijn gekomen voor de dechlorering van HCH. Deze verbindingen zijn ook op ruime afstand van de infiltratiedrains aangetroffen, wat duidt op een goed invloedsgebied van de toegevoegde elektronendonor.

Een kostenvergelijking van het aangelegde bioscherm op de Akzo Nobel locatie met een geohydrologisch beheerssysteem laat zien dat het bioscherm een kostenbesparing oplevert.

De omslag van anaërobe naar aërobe zone is door de herontwikkelingen op de locatie niet in-situ uitgevoerd maar on site en is in dit project verder niet bekeken. De aërobe fase bestond uit een aërobe waterzuivering van Akzo Nobel.

## HOOFDSTUK 9

### **AANBEVELINGEN**

In dit project is aangetoond dat de anaërobe afbraak van HCH in-situ gestimuleerd kan worden. De demonstratie heeft zich gericht op de aanpak van HCHverontreinigingen in het grondwater (en aan de bodem geadsorbeerd HCH). De eindgehalten tot waar verontreinigingen kunnen worden behandeld is nog niet aangetoond. Het restgehalten aan HCH in de behandelde bodemlaag op de locatie variëren van 0 tot 2,3 µg/l in het grondwater (interventiewaarde is 1 µg/l).

De techniek is ook veelbelovend voor de aanpak van HCH dat als puur product in de grond aanwezig is en wereldwijd op meerdere productie- en opslaglocaties aanwezig is. Dit is echter nog niet getest of gedemonstreerd. Verder is er weinig bekend van de toxiciteit van hoge HCH-gehalten in grond op de anaërobe afbraakprocessen.

## LITERATUUR

1. Appelo, C. A. J., and D. Postma. 1993. *Geochemistry, groundwater and pollution*. Balke-  
ma, Rotterdam.
2. Bachmann, A., W. de Bruin, J. C. Jumelet, H. H. M. Rijnaarts, and A. J. B. Zehnder. 1988.  
Aerobic biomineralization of alfa-hexachlorocyclohexane in contaminated soil. *Applied and  
Environmental Microbiology*. 54(2):548-554.
3. Bachmann, A., P. Walet, P. Wijnen, W. de Bruin, J. L. M. Huntjens, W. Roelofsen, and A.  
J. B. Zehnder. 1988. Biodegradation of alpha- and beta-hexachlorocyclohexane in a soil  
slurry under different redox conditions. *Applied and Environmental Microbiology*. 54:143-  
149.
4. Coördinatie Commissie voor Metingen in het Milieu, C. 1995. *Metingen in het milieu in Ne-  
derland*. RIVM.
5. EPA. 1998. Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in  
ground water 600/R-98/128. United States Environmental Protection Agency.
6. Goes, B. 2002. 2D-Geo-elektrische monitoren van infiltratiewater bij Akzo, Hengelo 02-  
029B. TNO-MEP.
7. KNCV. 1987.
8. Langenhoff, A., H. Elissen, H. Rijnaarts, C. Pijls, A. Alphenaar, J. Boode, C. te Stroet, and  
M. van Zutphen. 2000. Bioremediatie van HCH locaties; Eindrapportage fase 1. CUR/SKB.
9. Langenhoff, A., C. Pijls, and A. Varkevisser. 2003. Bioremediatie van HCH locaties; Deel-  
rapportage fase 2.5.2; Monitoring R 2003/073. TNO-MEP.
10. Langenhoff, A., C. Pijls, and A. Varkevisser. 2003. Bioremediatie van HCH locaties; Deel-  
rapportage fase 2.5.3; Monitoring R 2003/. TNO-MEP.
11. Langenhoff, A. A. M., L. Bonten, and A. Varkevisser. 2002. Bioremediatie van HCH loca-  
ties; Deelrapportage fase 2.5.1; Monitoring R 2002/622. TNO-MEP.
12. Langenhoff, A. A. M., C. G. J. M. Pijls, and J. G. v. Uden. 2001. Bioremediatie van HCH  
locaties; Deelrapportage fase 2.1, 2.2 en 2.3; Aanleg systeem en nulronde metingen R  
2001/240. TNO-MEP.
13. Middeldorp, P. J. M., M. Jaspers, A. J. B. Zehnder, and G. Schraa. 1996. Biotransforma-  
tion of alpha-, beta-, gamma-, and delta-hexachlorocyclohexane under methanogenic con-  
ditions. *Environmental Science and Technology*. 30(7):2345-2349.
14. Pijls, C. G. J. M., and J. van Uden. 2001. Gefaseerde bodemsanering CTtT-terrein Akzo  
Nobel Chemicals bv te Hengelo (O) R001-3861147BRS-C01-D. Tauw.
15. Van Eekert, M. H. A., N. J. P. Van Ras, G. H. Mentink, H. H. M. Rijnaarts, A. J. M. Stams,  
J. A. Field, and G. Schraa. 1998. Anaerobic transformation of  $\beta$ -HCH by methanogenic  
granular sludge and soil microflora. *Environmental Science and Technology*. 32:3299-  
3304.
16. Van Uden, J. G., and A. A. M. Langenhoff. 2002. Bioremediatie van HCH locaties; Deel-  
rapportage fase 2.4; Geohydrologische karakterisatie R 2002/299. TNO-MEP.

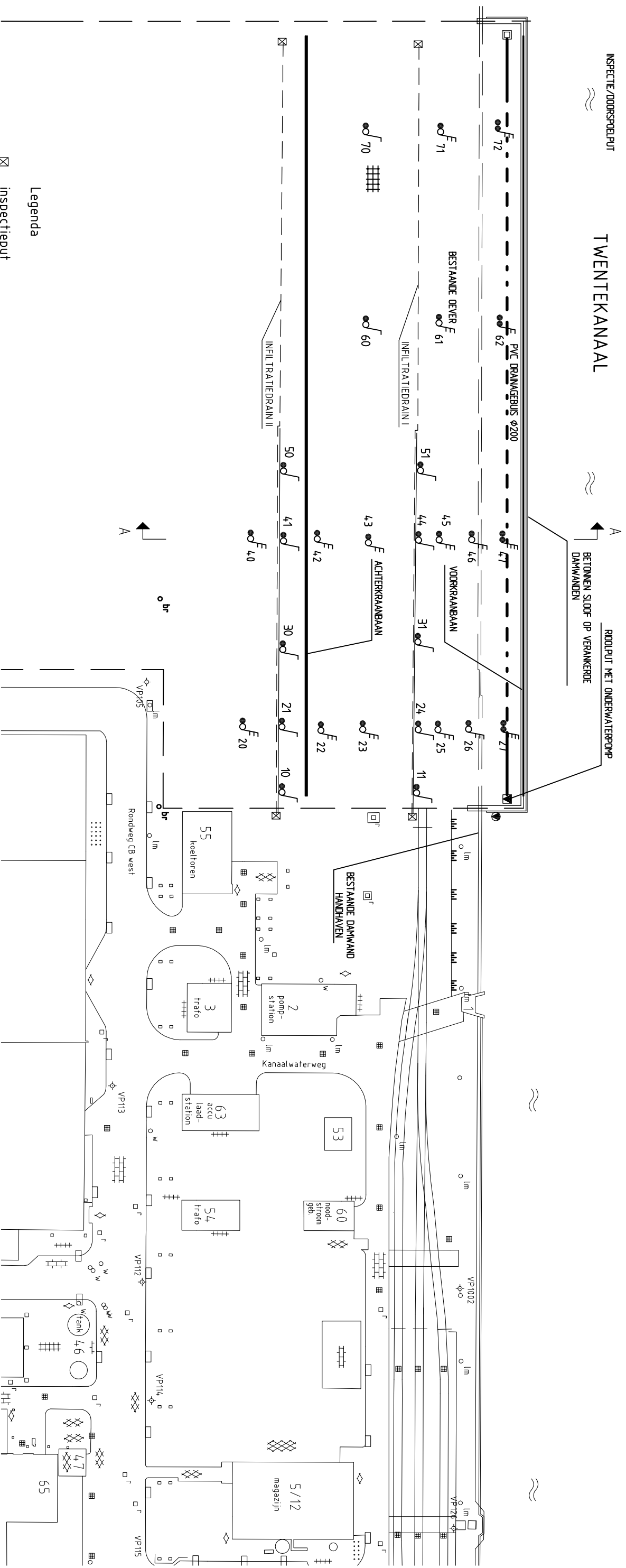
BIJLAGE A

**SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN DE LOCATIE**

# BOVEN AANZICHT

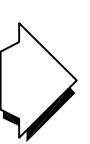
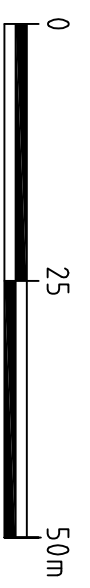
REGULIERE MONITORING  
(FULL-SCALE AANPAK)

INTENSIEVE MONITORING  
(PILOT PLANT)



## Legenda

- ☒ inspectieput
- drain (blind)
- drain (geperforeerd)
- peilbuis 1 filter 13-15 m+ NAP
- peilbuis 3 filters, 16,8-17,5, 13-15 en 6-8 m+ NAP
- peilbuis 4 filters, 15,5-16,5, 13-14, 8-9 en 5-6 m+ NAP

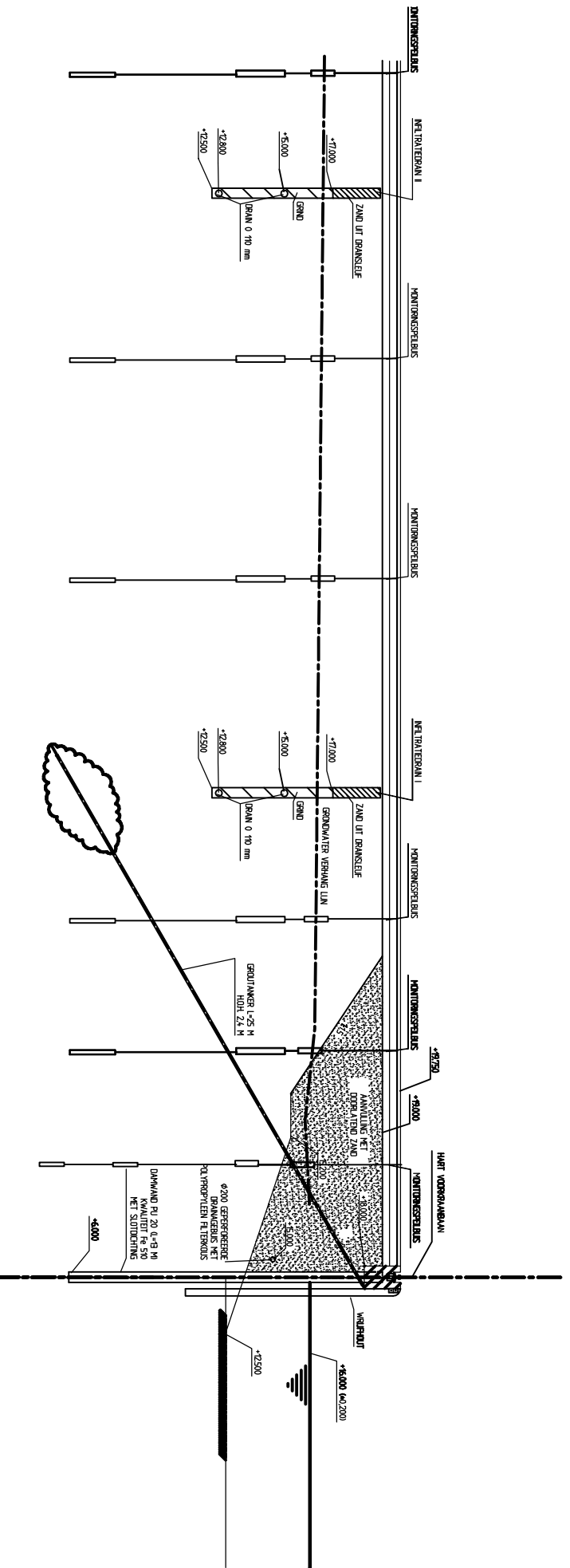


<b>Opdrachtgever</b>		<b>Schaal</b>		<b>Status</b>	
AKZO NOBEL CHEMICALS		1 : 750		DEFINITIEF	
<b>Project</b>		<b>Formaat</b>		<b>Projectnummer</b>	
VOORONTWERP		A3		3765083	
<b>Onderdeel</b>		<b>Datum</b>		<b>Tekeningsnummer</b>	
BOVEN AANZICHT		07-02-03		101	
		<b>Gelek. SPH</b>			
		<b>Geec. AJA</b>			

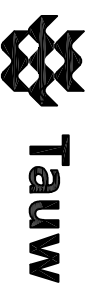


Postbus 133  
7400 AC Deventer  
Telefoon (0570) 89 99 11  
Fax (0570) 89 96 66





<b>Opdrachtgever</b>		<b>Schaal</b>		<b>Status</b>	
AKZO NOBEL CHEMICALS		1 : 250		DEFINITIEF	
<b>Project</b>		<b>Formaat</b>		<b>Projectnummer</b>	
VOORONTWERP		A4		3765083	
<b>Onderdeel</b>		<b>Datum</b>		<b>Tekeningnummer</b>	
DOORSNED E A-A		24-01-00		102	
		<b>Gelek.</b>			
		SPH			
		<b>Geac.</b>			
		KLW			



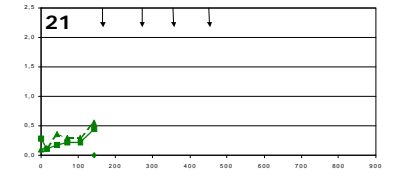
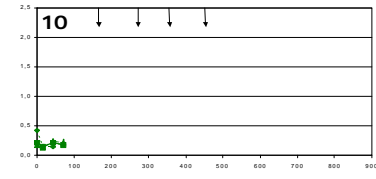
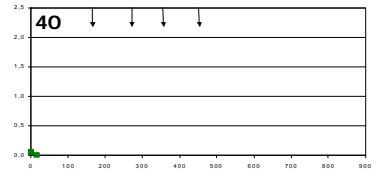
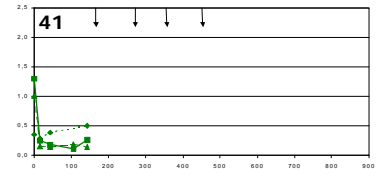
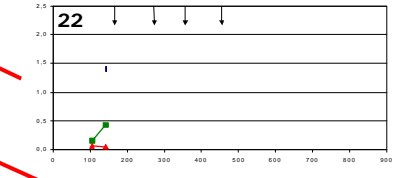
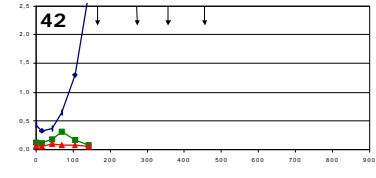
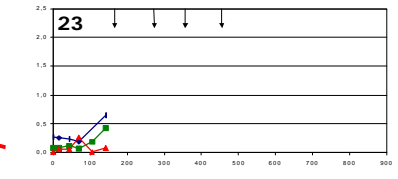
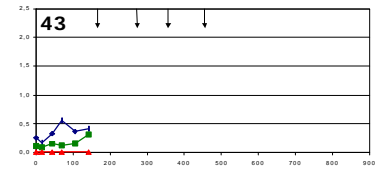
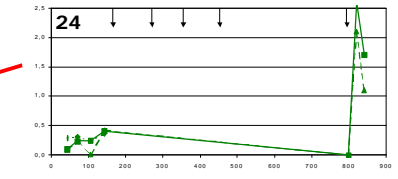
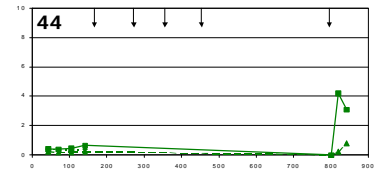
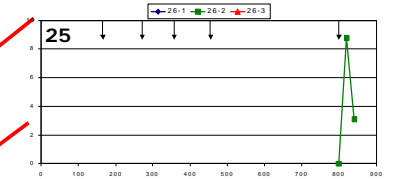
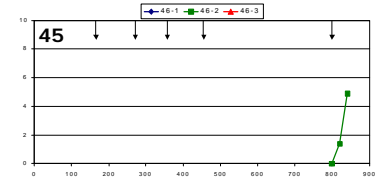
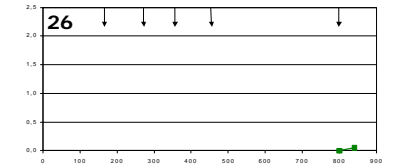
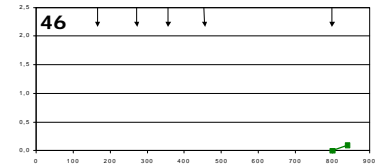
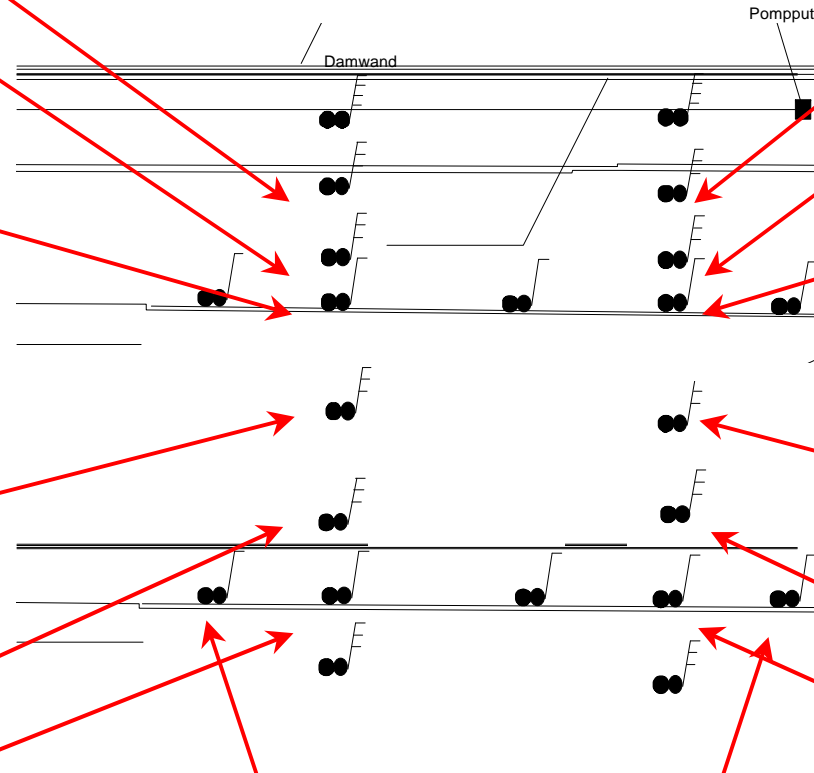
Postbus 133  
 7400 AC Deventer  
 Telefoon (0570) 69 99 11  
 Fax (0570) 69 96 66

BIJLAGE B

**BROMIDECONCENTRATIES OP DE LOCATIE**

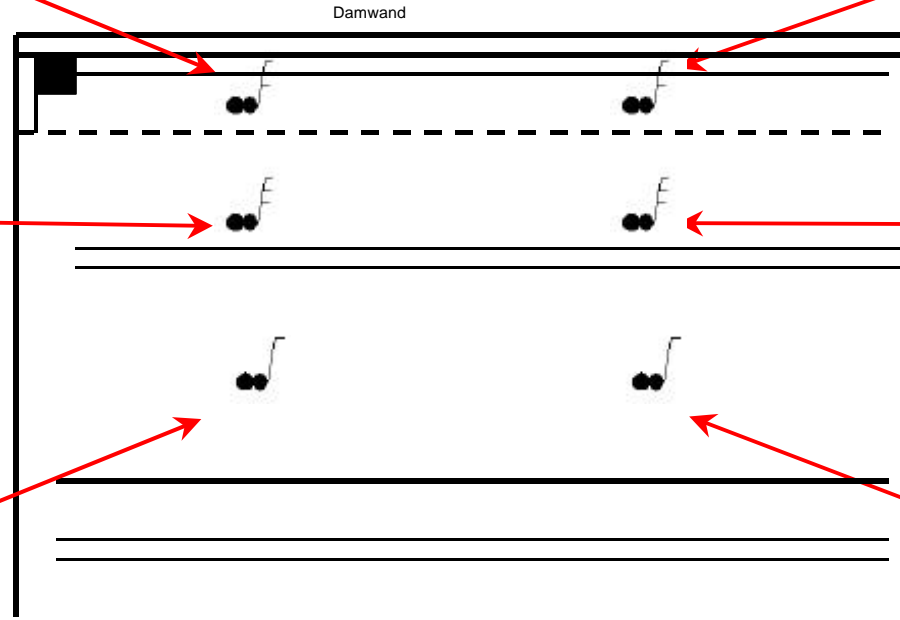
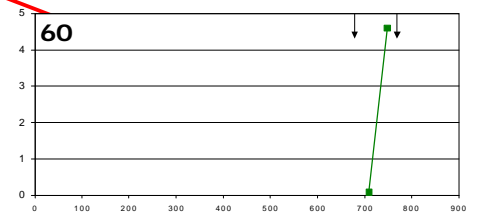
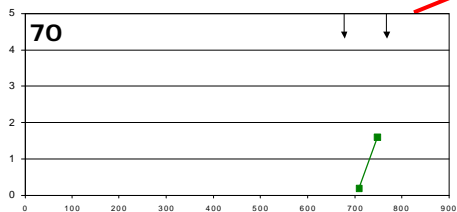
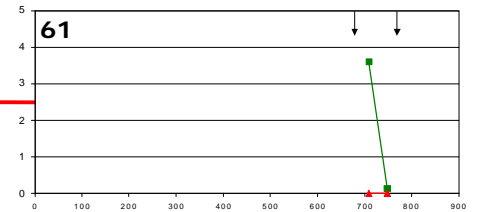
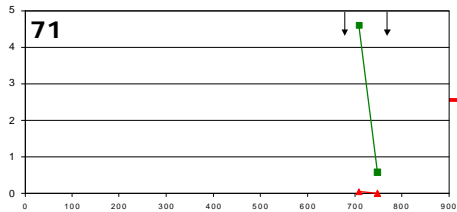
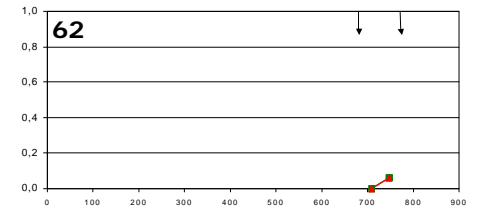
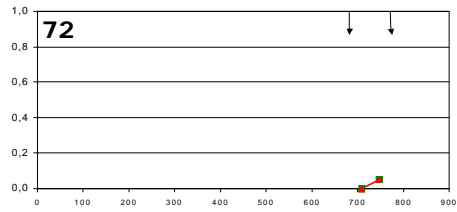
# Bromide (mg/l)

Infiltratie op  
t = 167 d  
272 d  
356 d  
454 d  
797 d



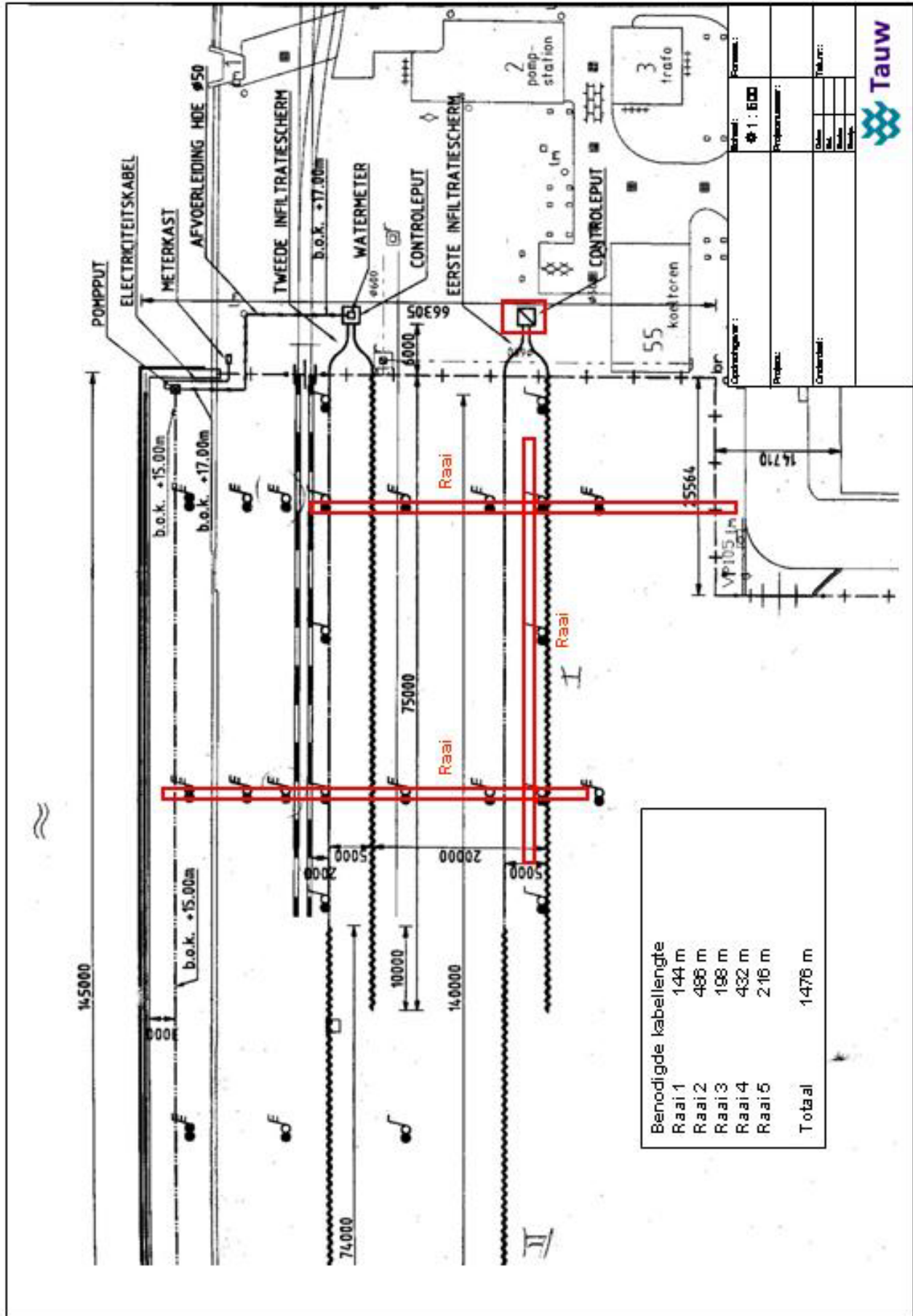
# Bromide (mg/l)

Infiltratie op  
t = 678 d  
769 d



BIJLAGE C

**SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN DE POSITIES VAN DE  
GEO-ELEKTRISCHE MEETLIJNEN**



Benodigde kabellengte	
Raai 1	144 m
Raai 2	486 m
Raai 3	198 m
Raai 4	432 m
Raai 5	216 m
<b>Totaal</b>	<b>1476 m</b>

BIJLAGE D

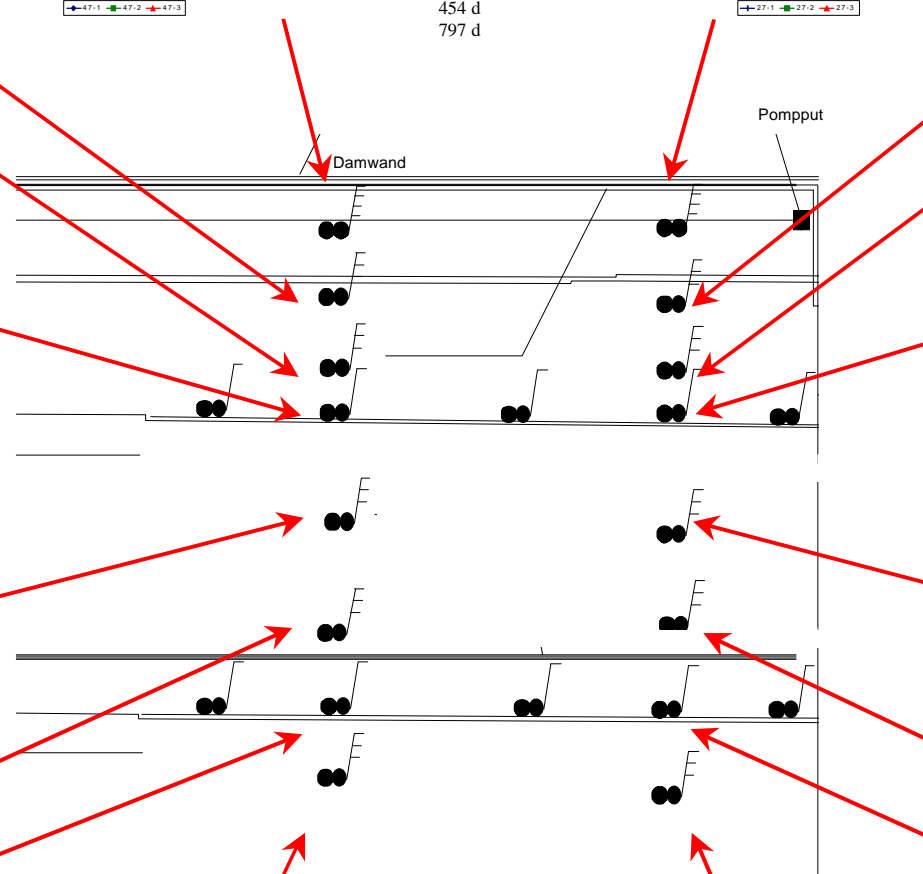
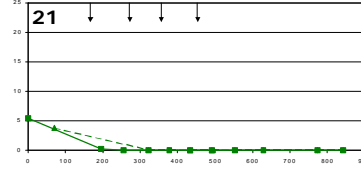
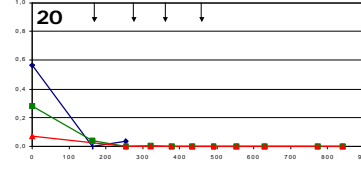
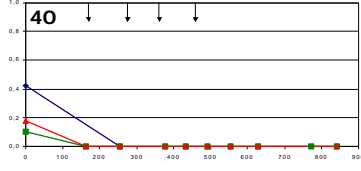
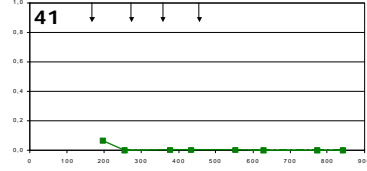
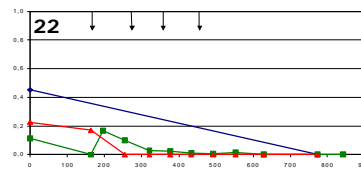
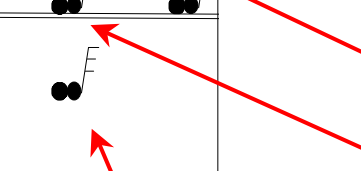
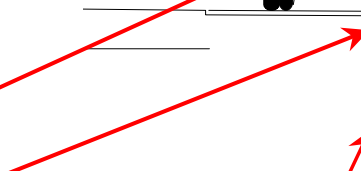
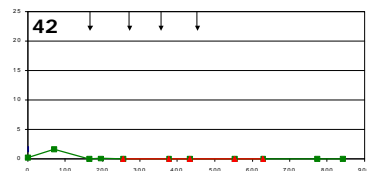
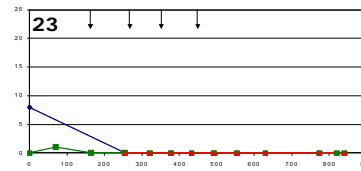
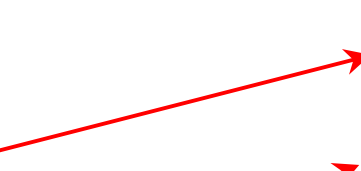
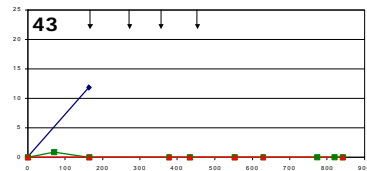
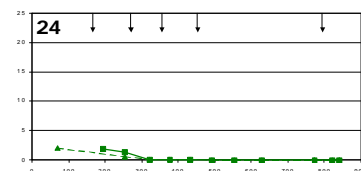
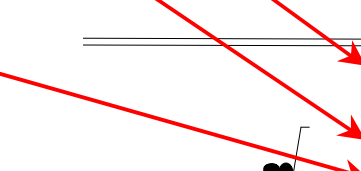
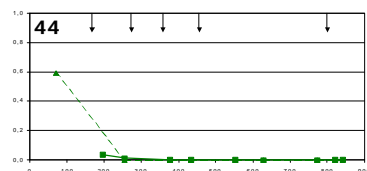
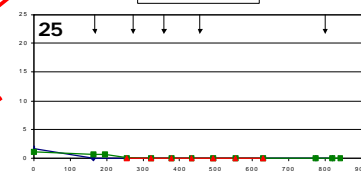
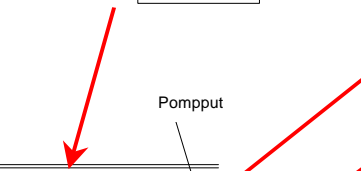
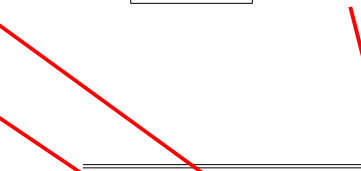
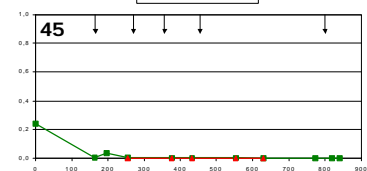
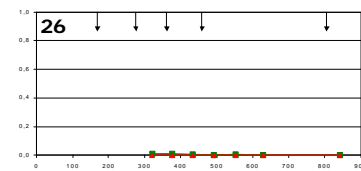
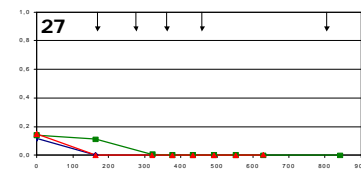
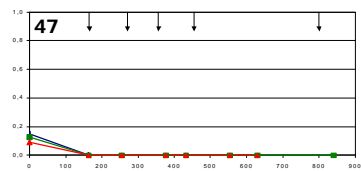
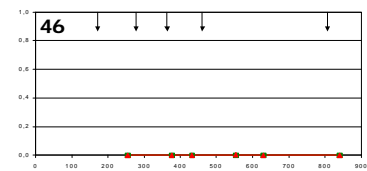
**CONCENTRATIES VERONTREINIGINGEN OP DE LOCATIE**

# HCH (µM)

Infiltratie op  
t = 167 d  
272 d  
356 d  
454 d  
797 d

Pompput

Damwand



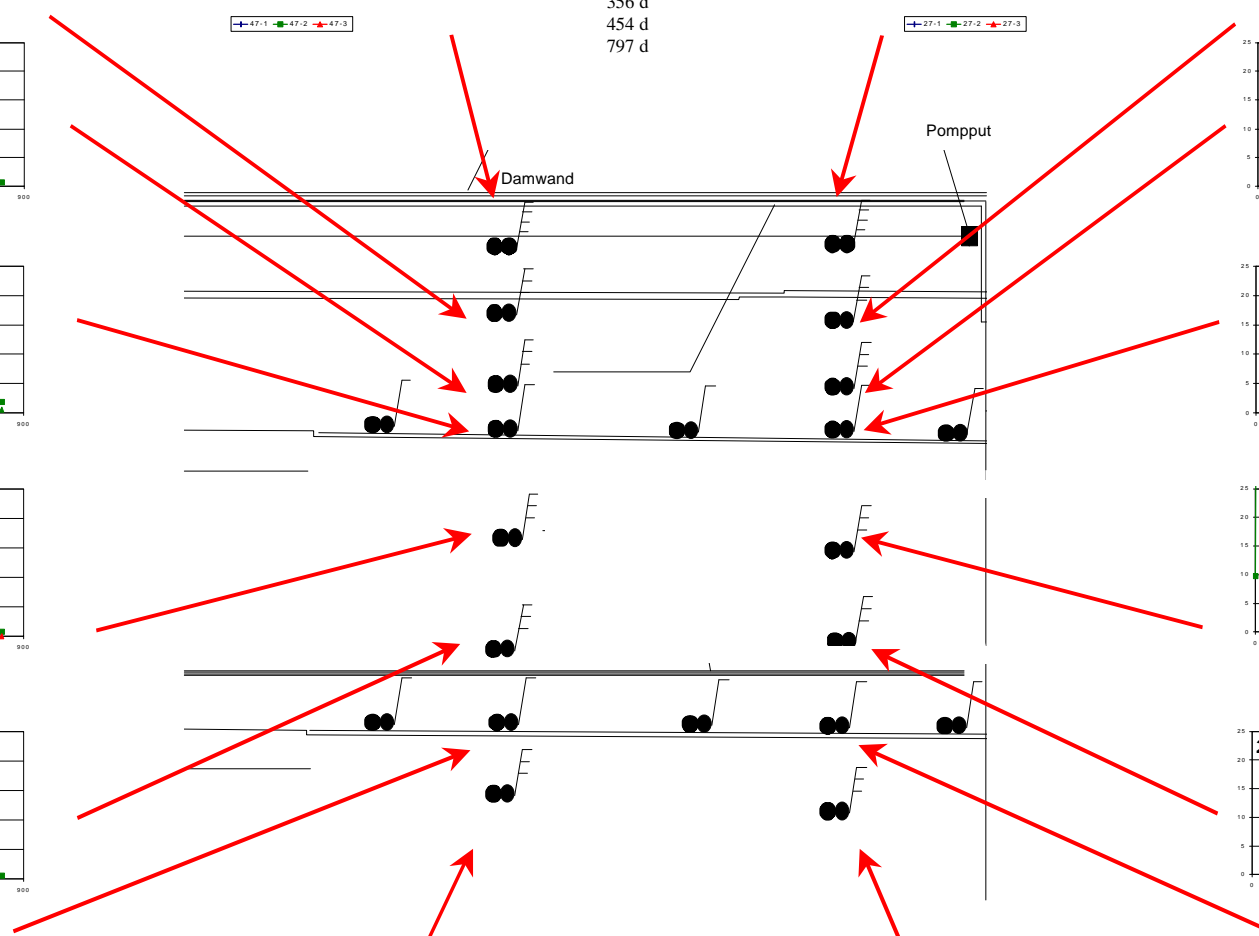
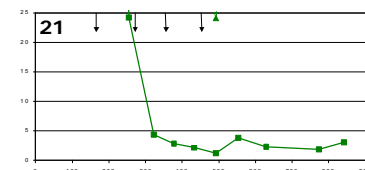
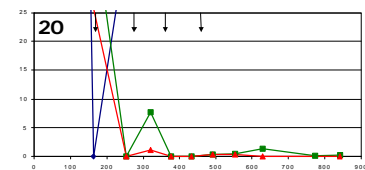
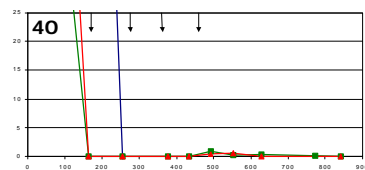
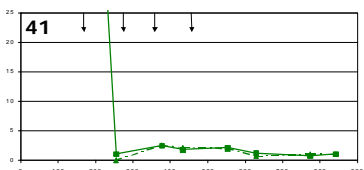
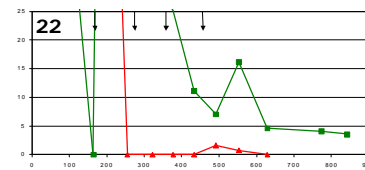
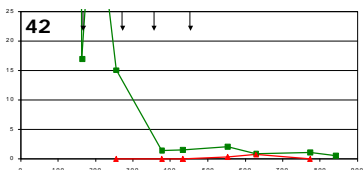
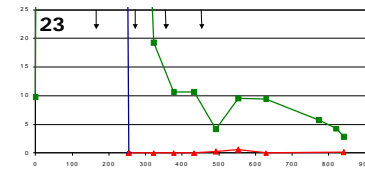
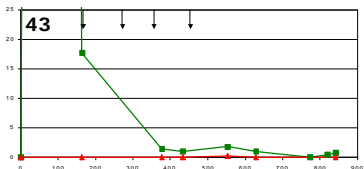
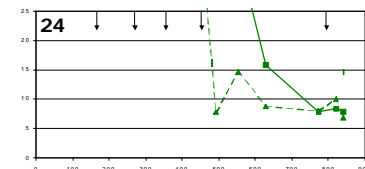
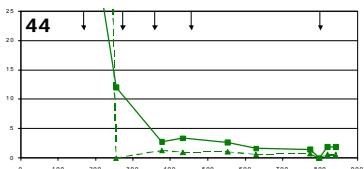
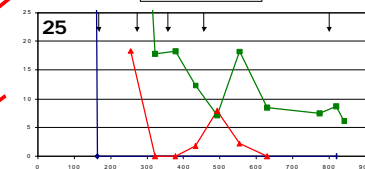
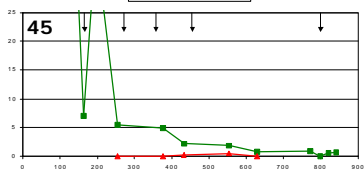
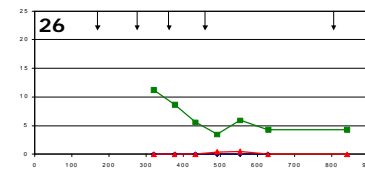
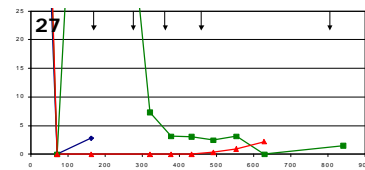
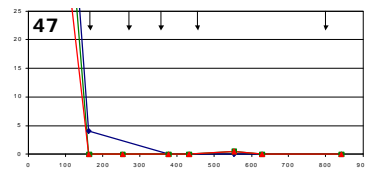
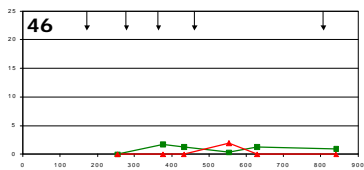


# HCH (nM)

Infiltratie op  
t = 167 d  
272 d  
356 d  
454 d  
797 d

Pompput

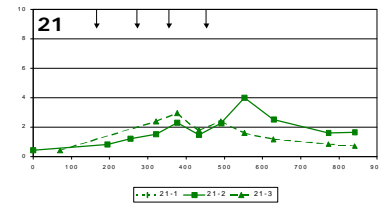
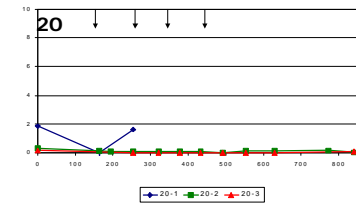
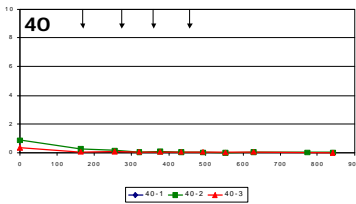
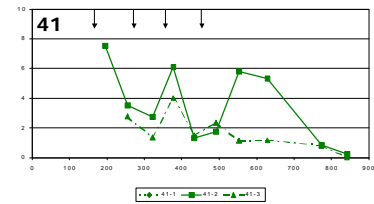
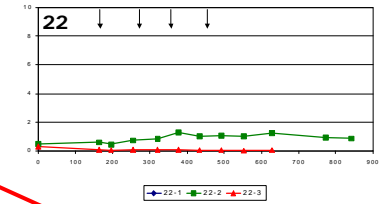
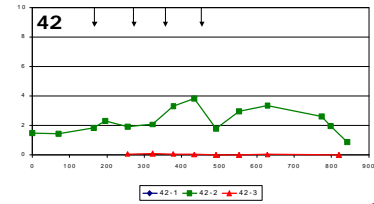
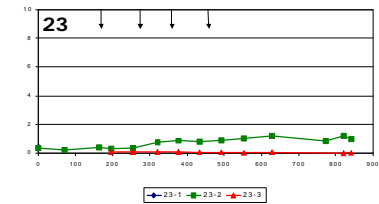
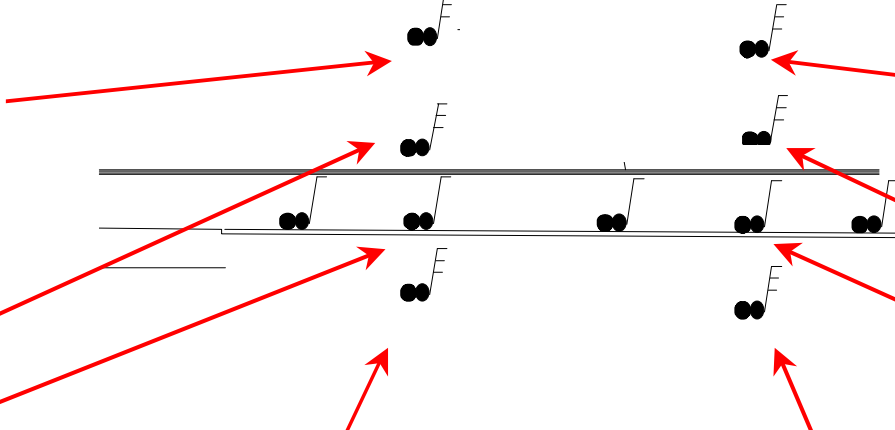
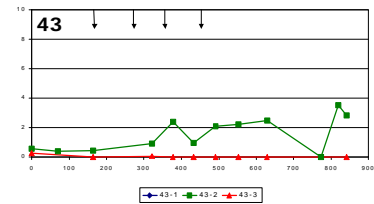
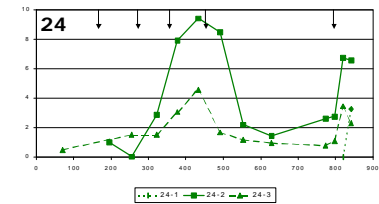
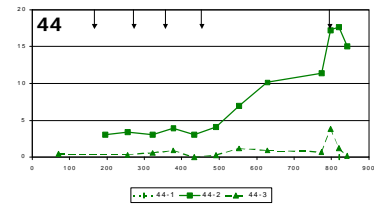
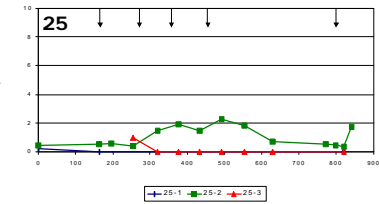
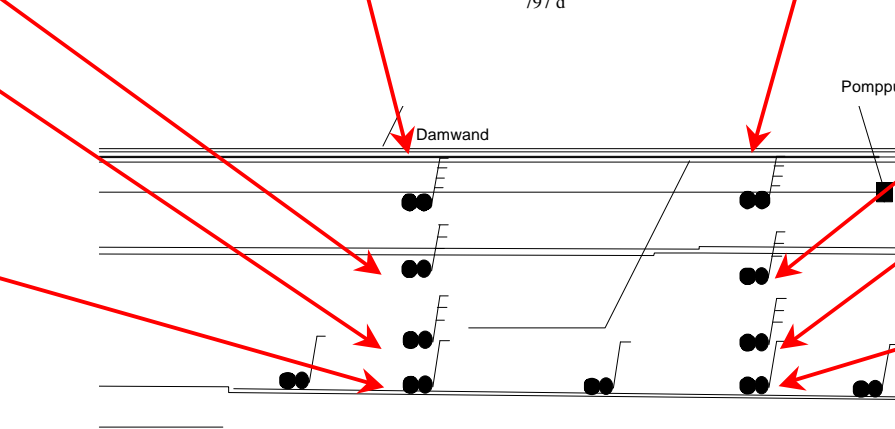
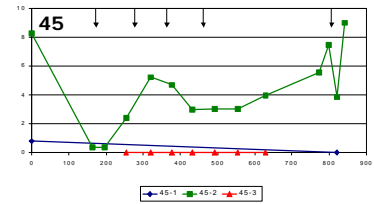
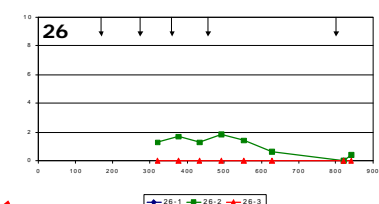
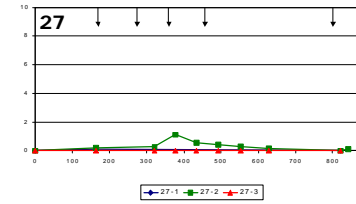
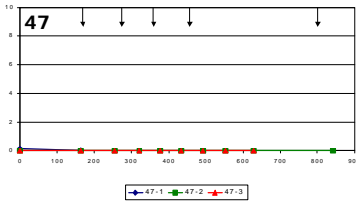
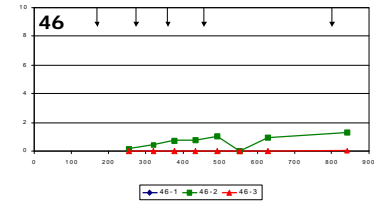
Damwand





# Benzeen ( $\mu\text{M}$ )

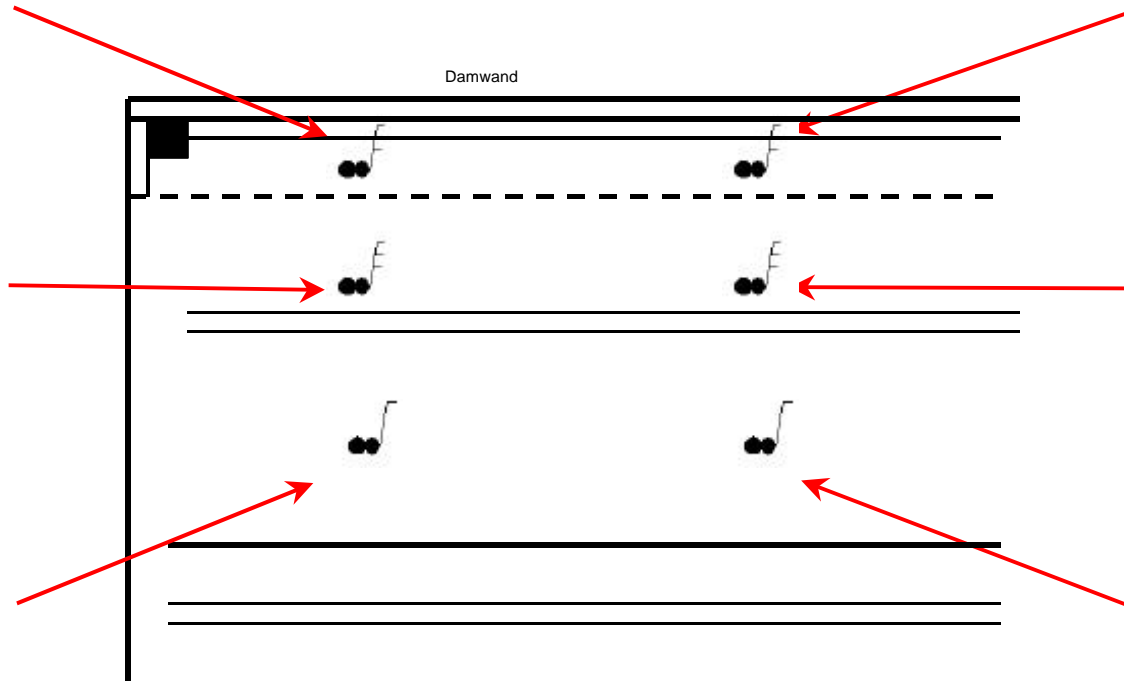
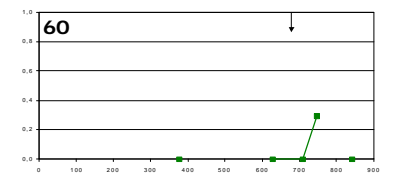
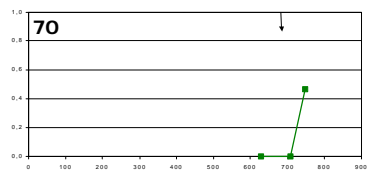
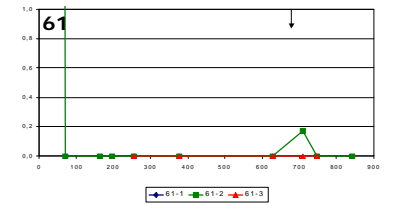
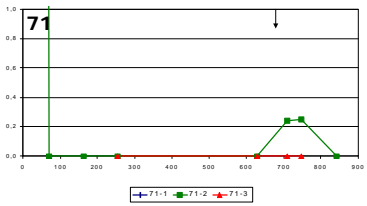
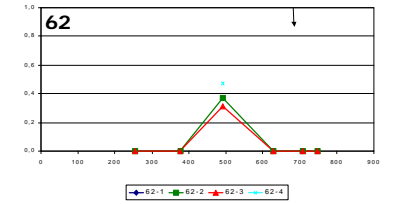
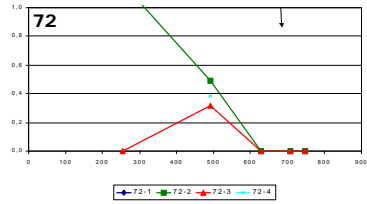
Infiltratie op  
t = 167 d  
272 d  
356 d  
454 d  
797 d





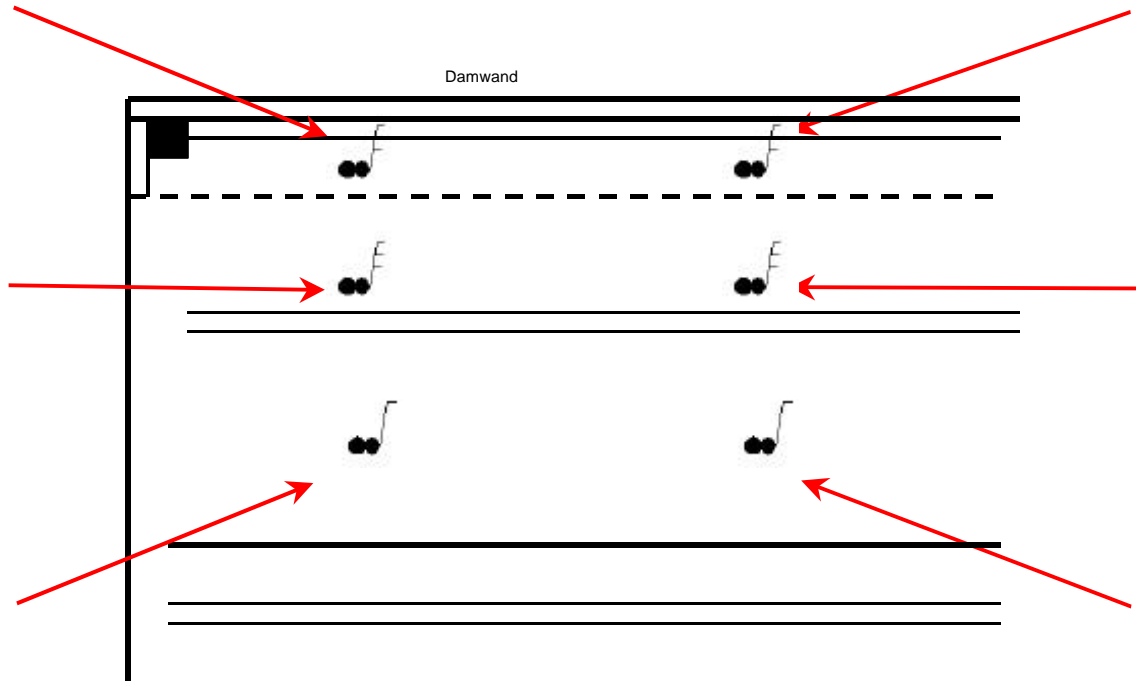
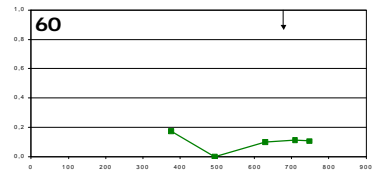
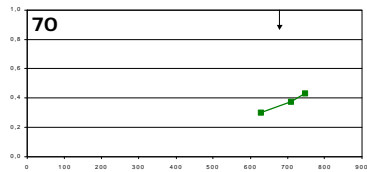
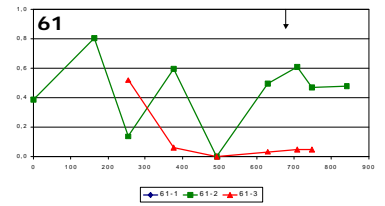
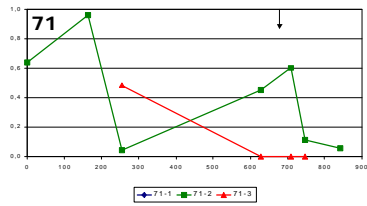
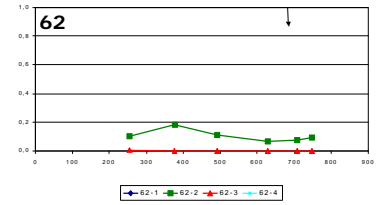
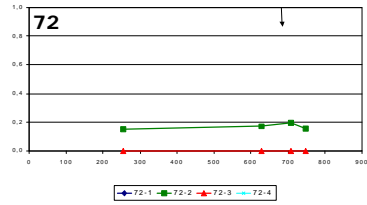
# HCH (nM)

Infiltratie op  
t = 678 d



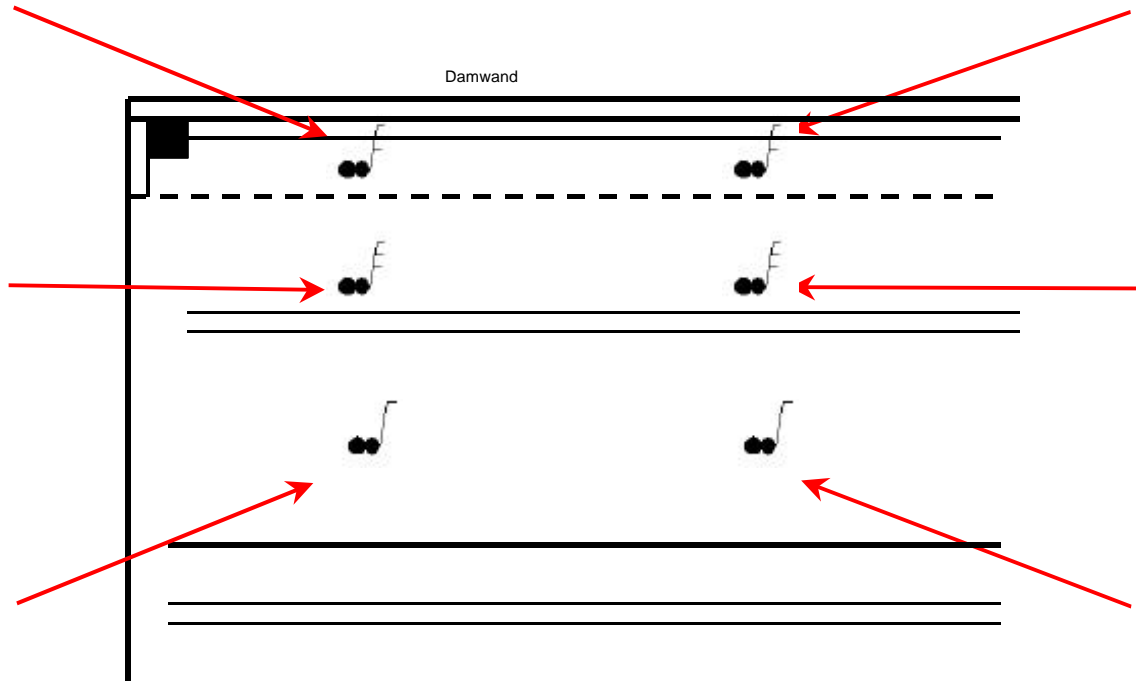
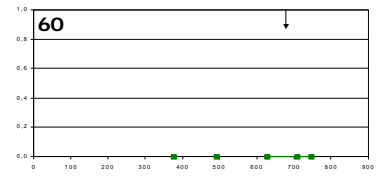
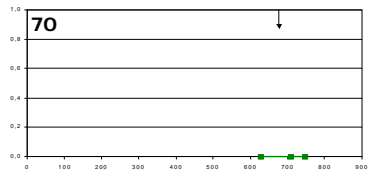
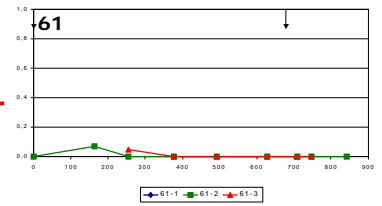
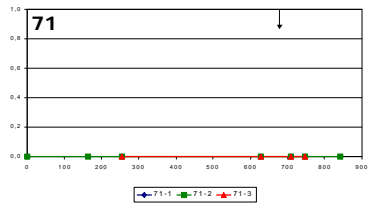
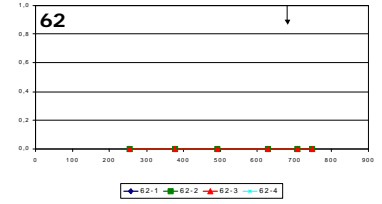
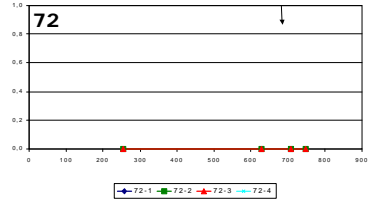
# Monochloor benzeen ( $\mu\text{M}$ )

Infiltratie op  
 $t = 678 \text{ d}$



# Benzeen ( $\mu\text{M}$ )

Infiltratie op  
 $t = 678$  d



BIJLAGE E

**WATERSTOF-, METHAAN- EN VLUCHTIGE VETZUREN-  
CONCENTRATIES OP DE LOCATIE**

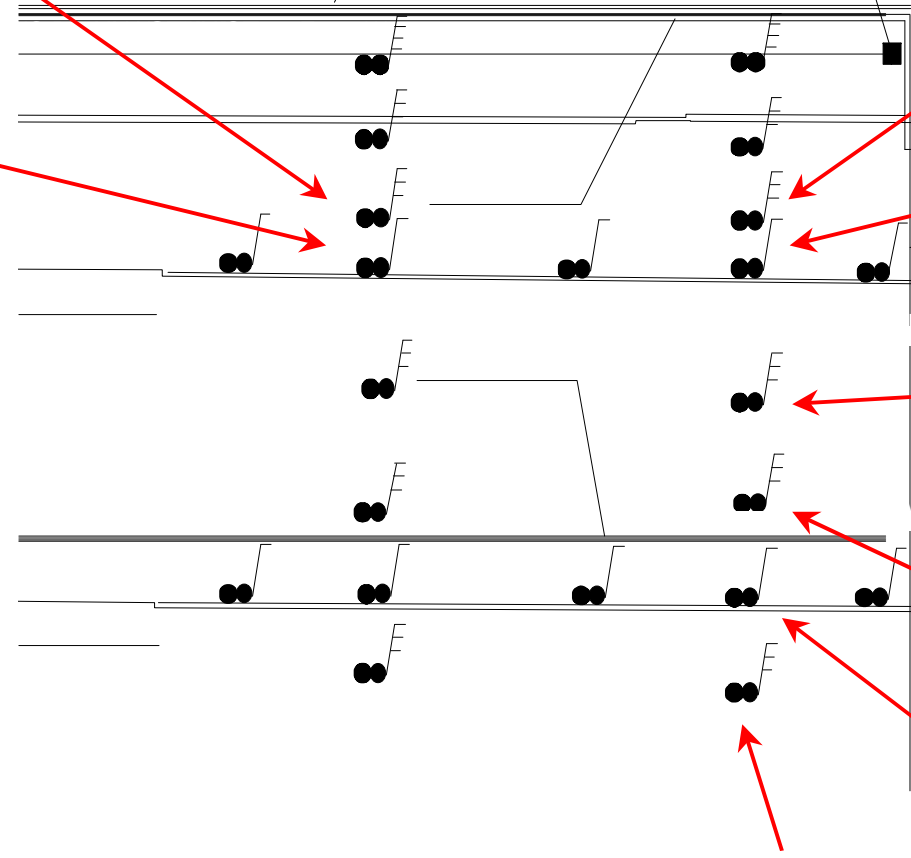
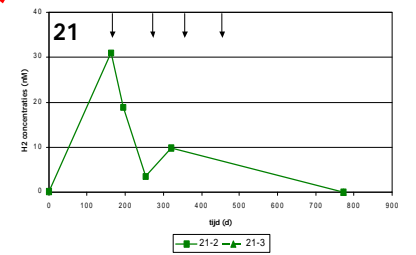
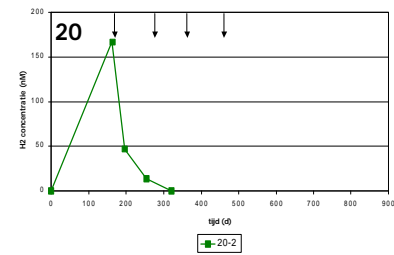
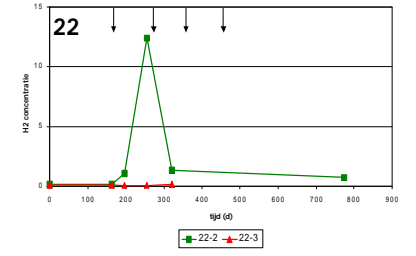
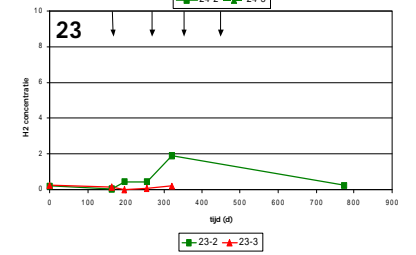
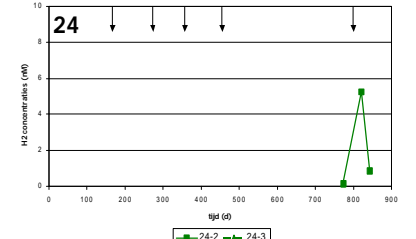
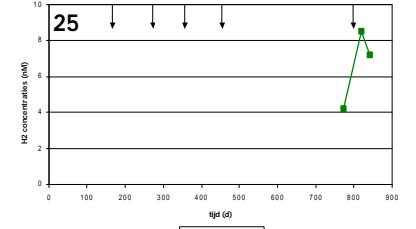
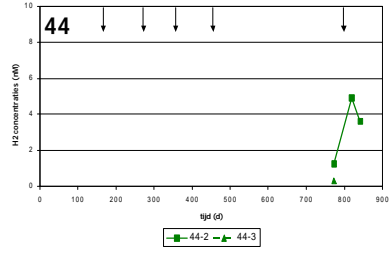
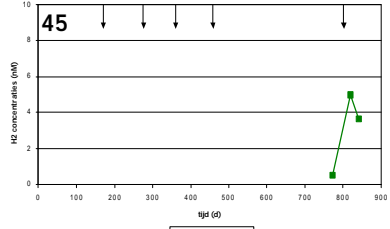


# H<sub>2</sub> (nM)

Infiltratie op  
 t = 167 d  
 272 d  
 356 d  
 454 d  
 797 d

Damwand

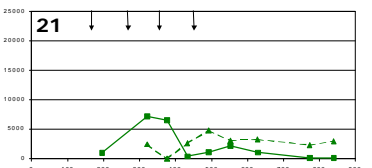
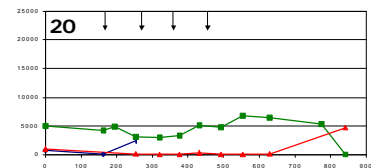
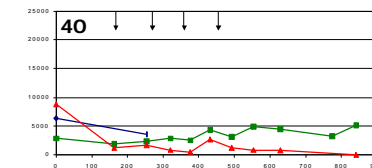
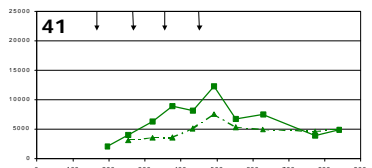
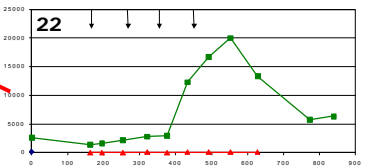
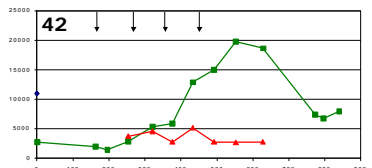
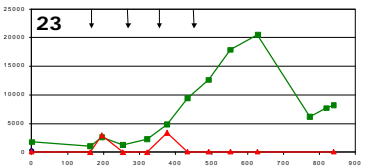
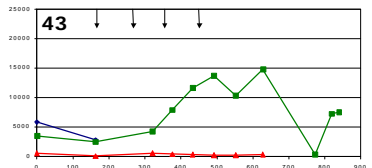
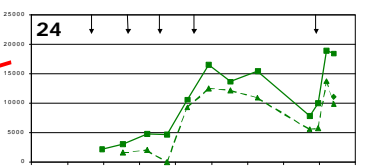
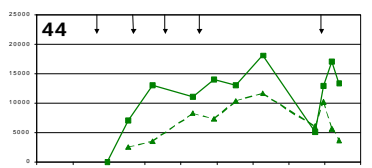
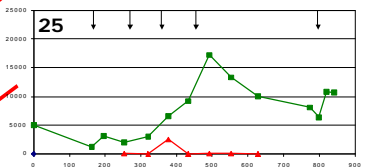
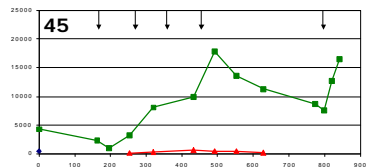
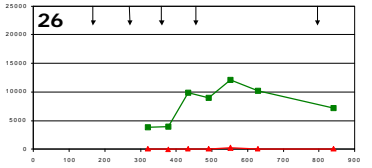
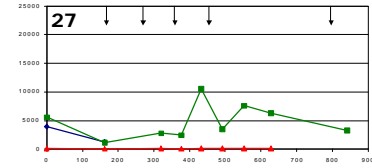
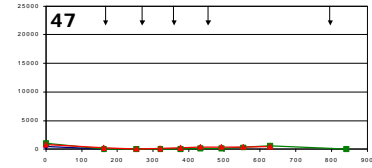
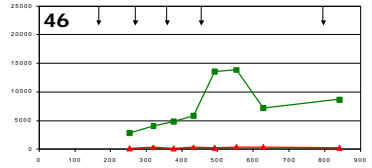
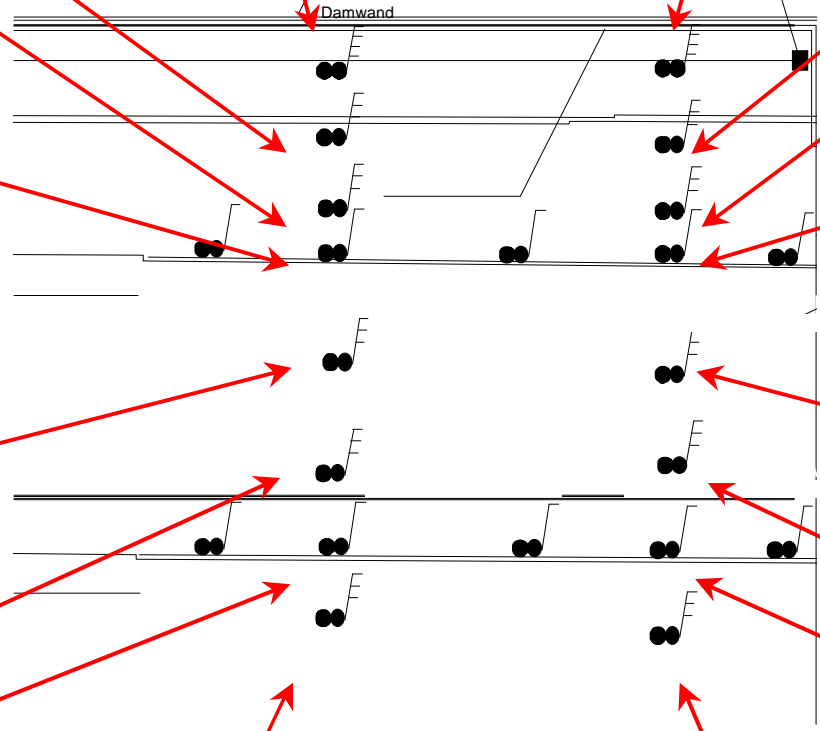
Pompput



# CH<sub>4</sub> (µg/l)

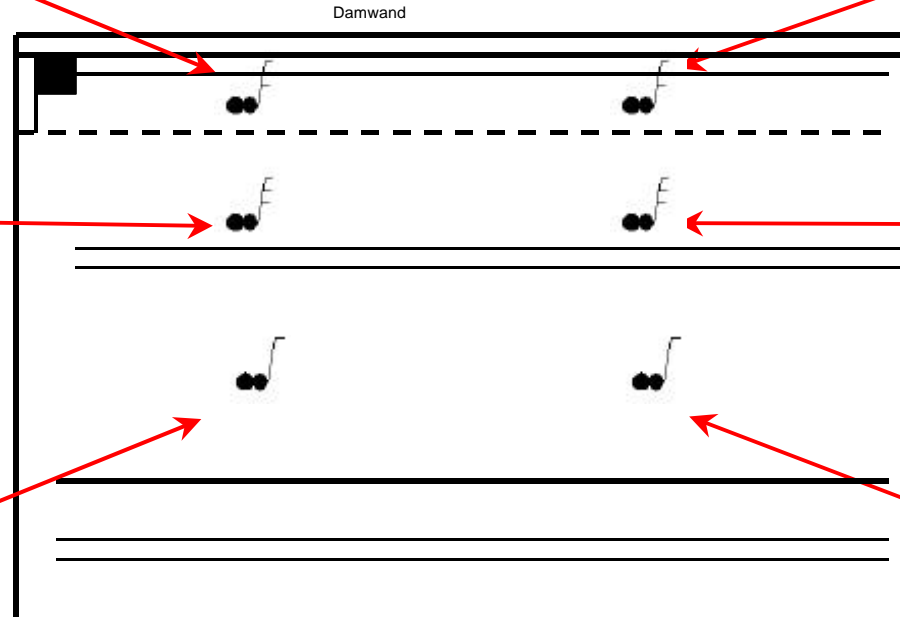
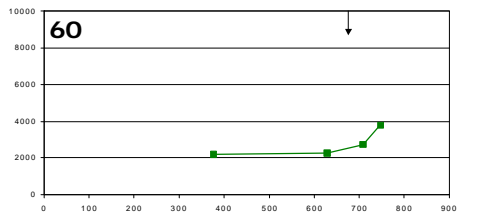
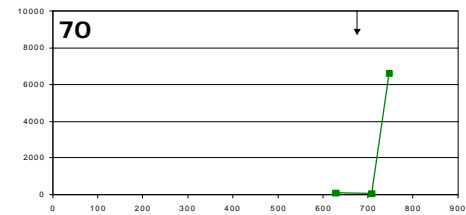
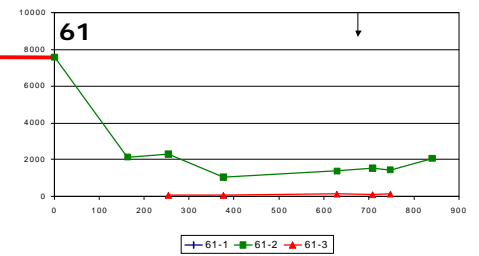
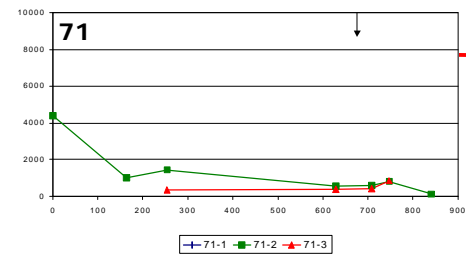
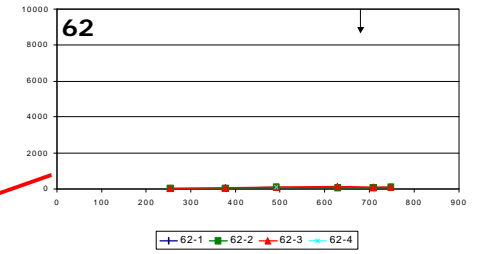
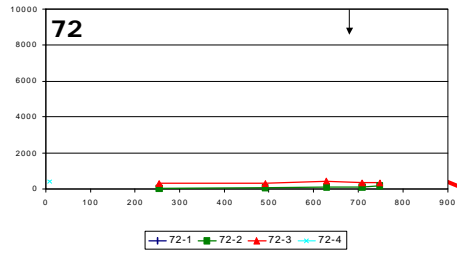
Infiltratie op  
t = 167 d  
272 d  
356 d  
454 d  
797 d

Pompput



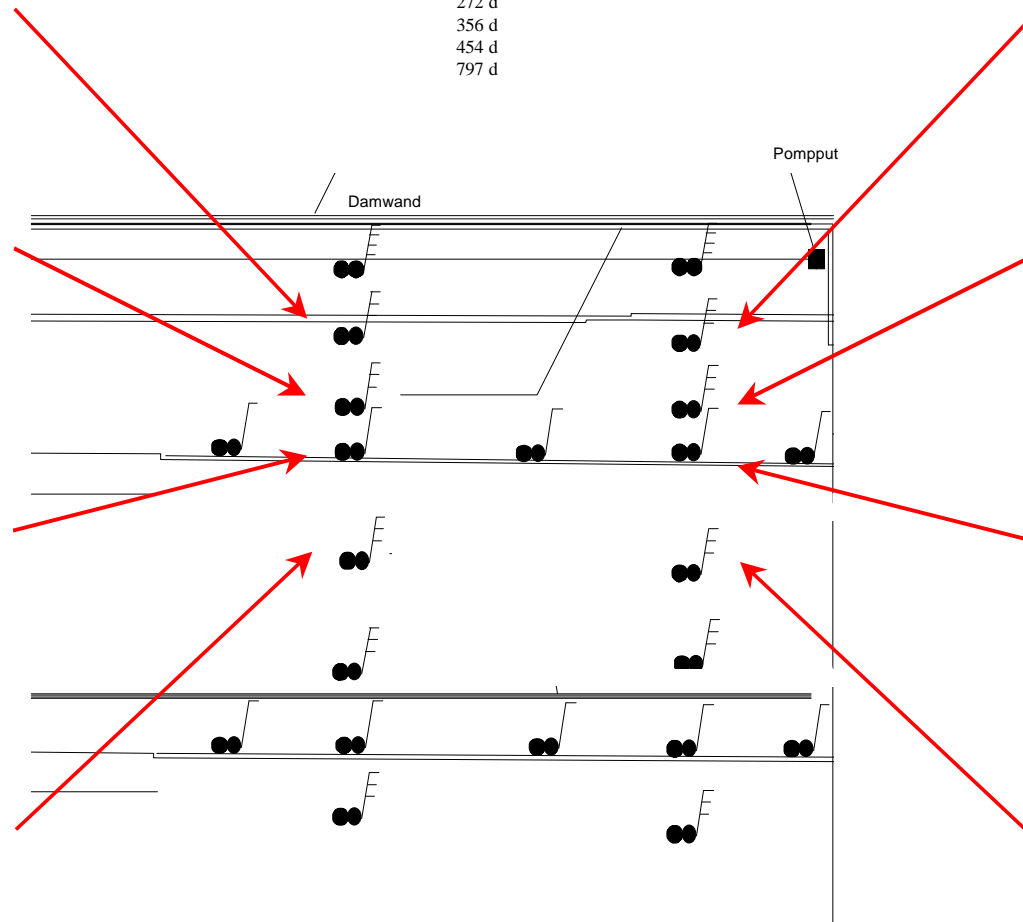
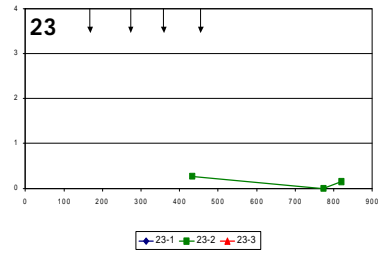
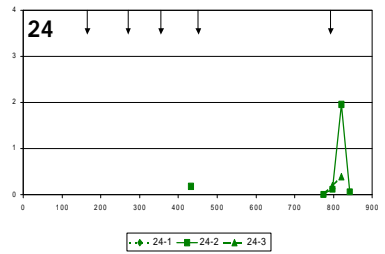
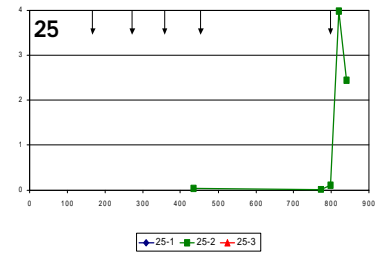
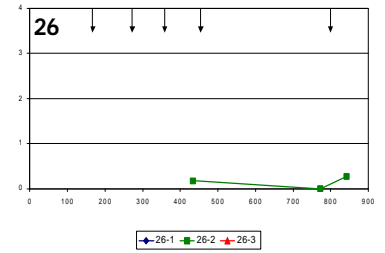
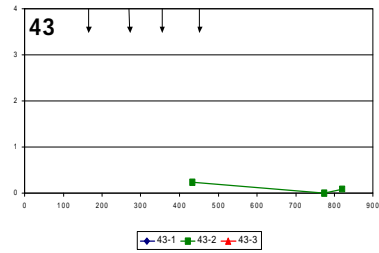
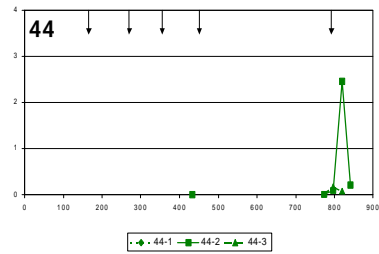
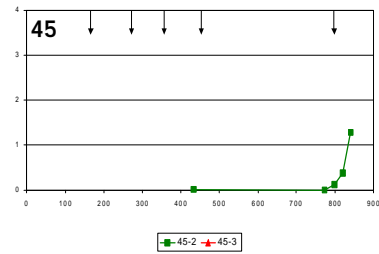
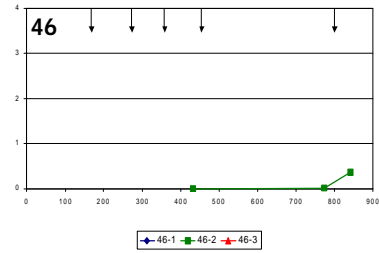
# CH<sub>4</sub> (µg/l)

Infiltratie op  
t = 678 d



# Vetzuren (mM)

Infiltratie op  
 t = 167 d  
 272 d  
 356 d  
 454 d  
 797 d



BIJLAGE F

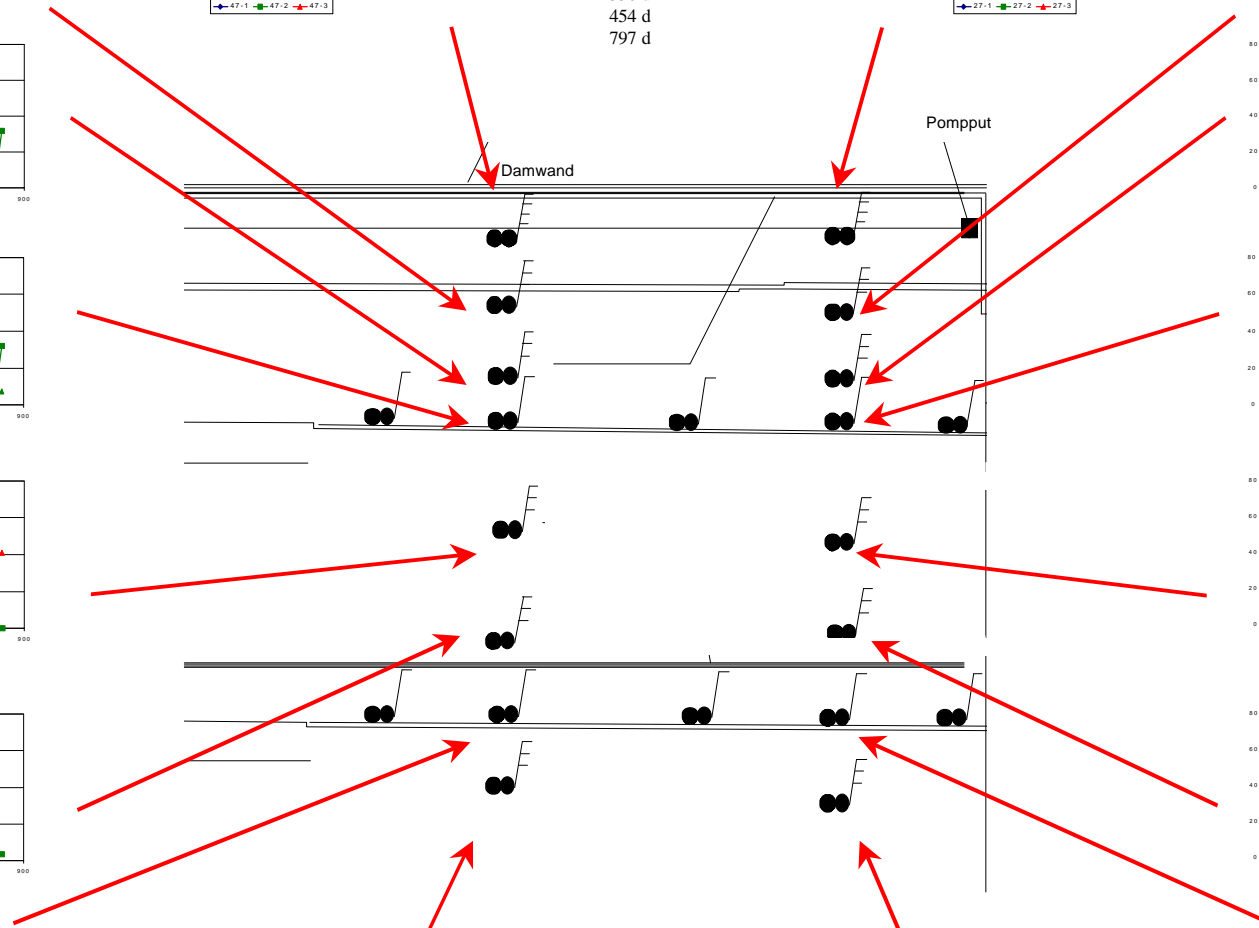
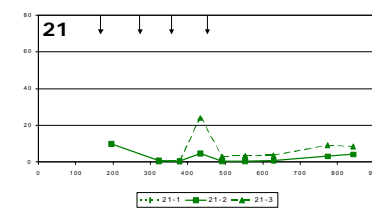
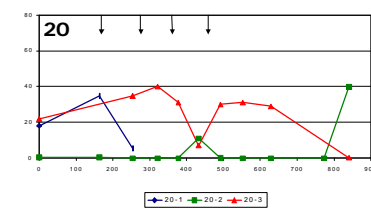
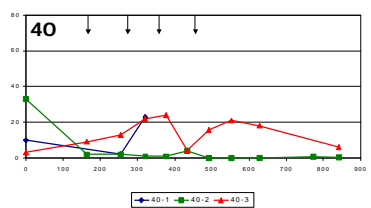
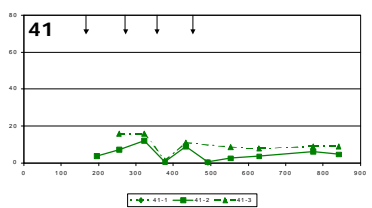
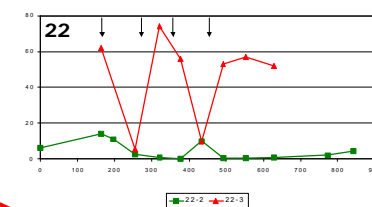
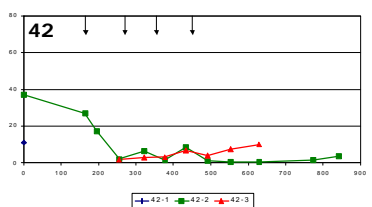
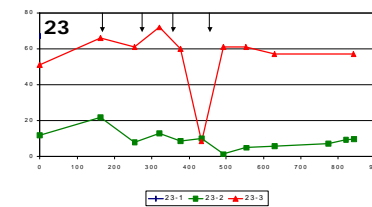
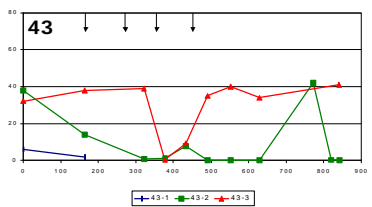
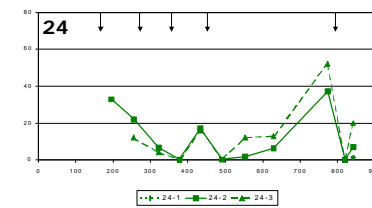
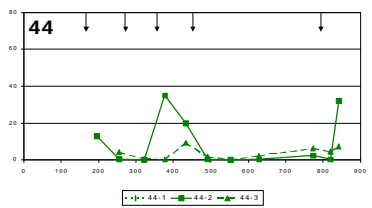
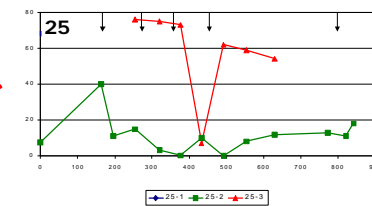
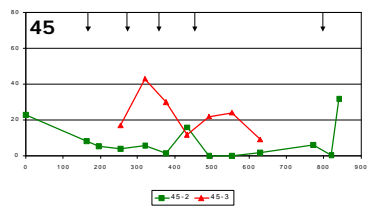
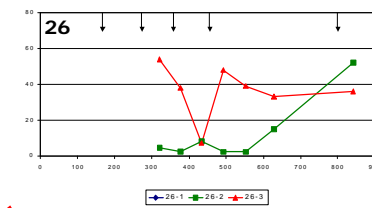
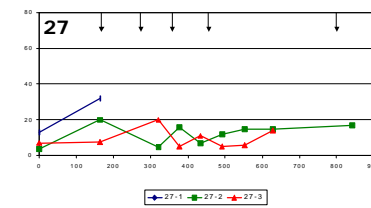
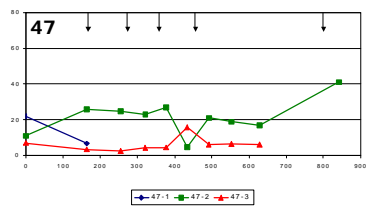
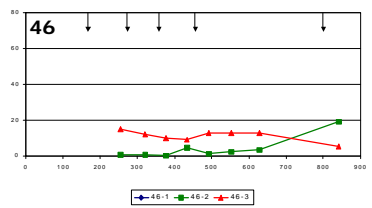
**SULFAATCONCENTRATIES OP DE LOCATIE**

# Sulfaat (mg/l)

Infiltratie op  
t = 167 d  
272 d  
356 d  
454 d  
797 d

Pompput

Damwand



BIJLAGE G

**KOSTENVERGELIJKING TUSSEN EEN PUMP AND TREAT-VARIANT  
EN EEN BIOSCHERM**

**Pump and Treat**

Installatiekosten		
150 m drainage	€	45.000,=
Gebouw	€	20.000,=
Waterzuivering	€	56.000,=
Pompput	€	20.000,=
Totaal installatiekosten		€ 141.000,=
Jaarlijkse kosten		
Afschrijving systeem bovengronds (30 jr)	€	4.800,=
Instandhouden onttrekking	€	2.600,=
Instandhouden waterzuivering	€	18.000,=
Milieukundig toezicht	€	19.000,=
Totaal jaarlijkse kosten		€ 44.400,=

**Bioscherm**

Installatiekosten		
150 m bioscherm anaeroob	€	45.000,=
150 m bioscherm anaeroob	€	45.000,=
Gebouw	€	20.000,=
Doseerinstallatie	€	45.000,=
Persluchtinstallatie	€	15.000,=
Totaal installatiekosten		€ 170.000,=
Jaarlijkse kosten		
Afschrijving systeem bovengronds (30 jr)	€	4.800,=
Dosering	€	8.000,=
Instandhouden compressor	€	2.000,=
Milieukundig toezicht	€	18.300,=
Totaal jaarlijkse kosten		€ 33.100,=