

NOBIS 97-1-08
BIOREMEDIATIE VAN HCH-LOCATIES

Fase 1: Deelresultaat 1-1, 1-2 en 1-3: 'State of the art', 'Selectie van locaties' en 'Karakterisering van locaties'

ir. M.A. van Aalst-van Leeuwen (TNO-MEP)
ir. M.H.A. van Eekert (LUW-Microbiologie)
ir. H.C. van Liere (TNO-MEP)
ir. C.G.J.M. Pijls (Tauw Milieu)
dr.ir. H.H.M. Rijnaarts (TNO-MEP)
dr.ir. G. Schraa (LUW-Microbiologie)
ing. E.J. Schrier (Tauw Milieu)

februari 1999

Gouda, CUR/NOBIS

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 CUR/NOBIS.

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 - Fase 1: Deelresultaat 1-1, 1-2 en 1-3: 'State of the art', 'Selectie van locaties' en 'Karakterisering van locaties'", februari 1999, CUR/NOBIS, Gouda."

Aansprakelijkheid

CUR/NOBIS 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 CUR/NOBIS 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 CUR/NOBIS 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 CUR/NOBIS.

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, "©"Bioremediation of HCH locations - Phase 1: Part 1-1, 1-2 and 1-3: 'State of the art', 'Selection of sites' and 'Characterization of sites'", February 1999, CUR/NOBIS, Gouda, The Netherlands."

Liability

CUR/NOBIS 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 CUR/NOBIS 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 CUR/NOBIS and/or the contributors.

Titel rapport

Bioremediatie van HCH-locaties
Fase 1: Deelresultaat 1-1, 1-2 en 1-3: 'State of the art', 'Selectie van locaties' en 'Karakterisering van locaties'

CUR/NOBIS rapportnummer

97-1-08

Project rapportnummer

97-1-08 fase 1, deel 1-1, 1-2 en 1-3

Auteur(s)

ir. M.A. van Aalst-van Leeuwen
ir. M.H.A. van Eekert
ir. H.C. van Liere
ir. C.G.J.M. Pijls
dr.ir. H.H.M. Rijnaarts
dr.ir. G. Schraa
ing. E.J. Schrier

Aantal bladzijden

Rapport: 94

Bijlagen: 50

Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)

AKZO Nobel Hengelo (ing. G.A.J. Zwiep, 074-2443764)
Provincie Overijssel (ing. G. de Jong, 0384-252404)
TNO-MEP (dr.ir. A.A.M. Langenhoff, 055-5493034)
TNO-NITG (dr.ir. C.B.M. te Stroet, 015-2697160)
Tauf Milieu (ir. C.G.J.M. Pijls, 0570-6999111)
Landbouwwuniversiteit Wageningen (dr.ir. G. Schraa, 0317-483620)

Uitgever

CUR/NOBIS, Gouda

Samenvatting

In opdracht van NOBIS wordt een implementatieproject uitgevoerd inzake de afbraak van hexachloorcyclohexaan (HCH), monochloorbenzeen (MCB) en benzeen op verschillende met HCH's verontreinigde locaties. Het doel van dit project is om een combinatie van intrinsieke en gestimuleerde HCH-bioremediatie in detail op biotechnologische en economische haalbaarheid te onderzoeken. Bij gebleken haalbaarheid zal deze bioremediatie verder worden ontwikkeld en op veldschaal worden gedemonstreerd.

In deelresultaat 1-1 van het project wordt een 'state of the art' beschreven van de kennis op het gebied van biologische afbreekbaarheid van HCH (aëroob en anaëroob) en de bioremediatie van verontreinigde locaties. Daarnaast is in deelresultaat 1-2 een definitieve selectie gemaakt van geschikte studielocaties in de provincie Overijssel en in deelresultaat 1-3 zijn deze locaties gekarakteriseerd.

Trefwoorden**Gecontroleerde termen:**

afbraak, benzeen, biodegradatie, bioremediatie, bioschermen, HCH, hexachloorcyclohexaan, linaan, monochloorbenzeen, natuurlijke afbraak, sanering

Vrije trefwoorden:

state of the art, veldkarakterisatie

Titel project

Bioremediatie van HCH-locaties

Projectleiding

TNO-MEP (dr.ir. A.A.M. Langenhoff, 055-5493034)

Dit rapport is verkrijgbaar bij:

CUR/NOBIS, Postbus 420, 2800 AK Gouda

Report title
Bioremediation of HCH locations

CUR/NOBIS report number
97-1-08

Phase 1: Part 1-1, 1-2 and 1-3: 'State of the art',
'Selection of sites' and 'Characterization of sites'

Project report number
97-1-08 phase 1, part 1-1, 1-2 and 1-3

Author(s)
ir. M.A. van Aalst-van Leeuwen
ir. M.H.A. van Eekert
ir. H.C. van Liere
ir. C.G.J.M. Pijls
dr.ir. H.H.M. Rijnaarts
dr.ir. G. Schraa
ing. E.J. Schrier

Number of pages
Report: 94
Appendices: 50

Executive organisation(s) (Consortium)
AKZO Nobel Hengelo (ing. G.A.J. Zwiep, 074-2443764)
Provincie Overijssel (ing. G. de Jong, 0384-252404)
TNO-MEP (dr.ir. A.A.M. Langenhoff, 055-5493034)
TNO-NITG (dr.ir.C.B.M. te Stroet, 015-2697160)
Tauw Milieu (ir. C.G.J.M. Pijls, 0570-6999111)
Landbouwniversiteit Wageningen (dr.ir. G. Schraa, 0317-483620)

Publisher
CUR/NOBIS, Gouda

Abstract

An implementation project is carried out by order of NOBIS with respect to the degradation of HCH (hexachlorocyclohexane) at HCH-contaminated sites. The goal of this project is to test the feasibility of intrinsic and/or stimulated biodegradation of HCH at contaminated sites.

In part 1-1 of the project, a 'state of the art' regarding the aerobic and anaerobic biodegradation of HCH and bioremediation of HCH-contaminated sites is described. Furthermore, in part 1-2 a selection of two sites in the province of Overijssel (The Netherlands) are given, and in part 1-3 these sites are characterized.

Keywords

Controlled terms:
attenuation, benzene, biodegradation, bioremediation,
bioshields, HCH, hexachlorocyclohexane, lindane, mono-
chlorobenzene, natural attenuation

Uncontrolled terms:
field characterization, state of the art

Project title
Bioremediation of HCH locations

Projectmanagement
TNO-MEP (dr.ir. A.A.M. Langenhoff,
055-5493034)

This report can be obtained by: CUR/NOBIS, PO Box 420, 2800 AK Gouda, The Netherlands
Dutch Research Programme In-Situ Bioremediation (NOBIS)

VOORWOORD

De isomeren van hexachloorcyclohexaan (HCH) staan bekend als persistente verbindingen in de bodem. Inmiddels zijn er in Nederland op meer dan 100 locaties HCH-verontreinigingen in de bodem en/of grondwater gevonden. Een aantal van die locaties zijn inmiddels geheel of gedeeltelijk gesaneerd (via opslag of thermische reiniging), maar vrijwel in alle gevallen bestaat nog een aanzienlijke grondwaterverontreiniging. In het buitenland, met name Duitsland, Frankrijk en Spanje, zijn nog vele omvangrijke met HCH's vervuilde locaties. Hieruit blijkt dat er een grote behoefte is aan een kosteneffectieve reiniging van met HCH's verontreinigde grond en grondwater. Tot voor kort was een kosteneffectieve aanpak, bijvoorbeeld door middel van in situ en on-site bioremediatie, geen alternatief vanwege de biologische recalcitrantie van een aantal isomeren. Uit recent wetenschappelijk en biotechnologisch onderzoek blijken echter alle isomeren biologisch afbreekbaar te zijn en zijn verschillende reinigings- en beheersingsvarianten als potentieel haalbaar aan te merken. Ofschoon er nu perspectieven lijken te zijn voor biologische reiniging van met HCH verontreinigde bodems en grondwater bestaan er nog een groot aantal onduidelijkheden. Allereerst is er een onvolledig inzicht in de probleemsituaties waarin nieuwe biologische toepassingen een oplossing kunnen zijn en zijn een aantal bioprocestechnologische ontwikkelingen nodig om deze technieken te kunnen implementeren. Verder is het noodzakelijk om de haalbaarheid van de HCH-bioremediatietechnieken in de praktijk te bewijzen en is er een duidelijke behoefte aan meer fundamenteel onderzoek op het gebied van HCH-biodegradatie om ook in de toekomst HCH-bioremediatietechnieken verder te kunnen verfijnen.

Teneinde oplossingen aan te dragen omtrent deze problematiek is in 1997 een consortium gestart bestaande uit AKZO Nobel Hengelo, de Provincie Overijssel, TNO Milieu, Energie en Procesinnovatie, TNO-NITG, Tauw Milieu en de Landbouwwuniversiteit Wageningen. In oktober 1997 is dit consortium begonnen met de uitvoering van het door de stichting NOBIS gefinancierde project: 'Bioremediatie van HCH-locaties'.

Voor U liggen de deelresultaten 1-1, 1-2 en 1-3 van fase 1 van dit project. In deelresultaat 1-1 wordt de 'state of the art' (deel A) beschreven, gekoppeld aan een wetenschappelijke publicatie (deel B). De resultaten van de selectie en karakterisering van de studielocaties worden respectievelijk in deelresultaat 1-2 en 1-3 beschreven.

februari 1999

INHOUD

		INTEGRALE SAMENVATTING	viii
		OVERALL SUMMARY	x
Deelresultaat 1-1	STATE OF THE ART - DEEL A		
		SAMENVATTING	1
Hoofdstuk	1	ACHTERGROND HCH-PROBLEMATIEK	3
	1.1	Inleiding	3
	1.2	Geschiedenis van hexachloorcyclohexaan (HCH)	3
	1.3	Productiewijze	3
	1.3.1	Technisch HCH	3
	1.3.2	Lindaan	5
	1.4	Risico's voor volksgezondheid	5
	1.4.1	Toevoeren naar menselijk lichaam	5
	1.4.2	Humane toxiciteit	6
	1.5	Verontreinigingsproblematiek	7
	1.5.1	HCH en nevenverontreinigingen	7
	1.5.2	Probleemomvang in Nederland	7
	1.5.3	Productielocaties in buitenland	8
	1.6	Conclusie	9
Hoofdstuk	2	HCH-BODEM- EN GRONDWATERSANERING	11
	2.1	Inleiding	11
	2.2	Saneringsmogelijkheden en technieken	11
	2.2.1	Verwijdering	11
	2.2.2	In situ sanering	12
	2.2.3	Isoleren, beheersen en controleren (IBC)	13
	2.3	Knelpunten in HCH-bodemsanering en mogelijkheden voor biologische methoden	14
Hoofdstuk	3	ONTWIKKELING IN HCH-BIODEGRADATIE	15
	3.1	Laboratoriumonderzoek aan LUW	15
	3.1.1	Inleiding	15
	3.1.2	Aërobe biodegradatie van α - en β -HCH vervuilde grond	15
	3.1.3	Relatieve biochemische reactiviteit van α -, β - en γ -HCH	18
	3.1.4	Anaërobe omzetting van β -HCH en ophoping van β -HCH-afbrekende mengcultuur	18
	3.1.5	Anaërobe omzetting van HCH-isomeren door ongeadapteerd methanogeen korrelslib	20
	3.1.6	Anaërobe omzetting van α - en β -HCH in vervuilde grond	21
	3.1.7	Belangrijke vondsten	23
	3.2	Laboratoriumonderzoek bij TNO	23
	3.2.1	Inleiding	23
	3.2.2	Anaërobe omzetting van HCH-isomeren in grond, sediment en korrelslib	23

	3.2.3	Anaërobe afbraak van β -HCH door ongeadapteerd methanogeen korrelslib	26
	3.2.4	Belangrijke vondsten	27
	3.3	Overzicht onderzoek HCH-biodegradatie bij LUW en TNO	27
Hoofdstuk	4	NIEUWE HCH-BIOREMEDIATIECONCEPTEN	29
	4.1	Inleiding	29
	4.2	Volledige biologische mineralisatie	29
	4.3	In situ beheersing	30
	4.4	Full-site remediatie	32
	4.5	On-site biopile behandeling	32
Hoofdstuk	5	TOELICHTING OP KNELPUNTEN EN ONDERZOEKSVRAGEN NOBIS-PROJECT 'BIOREMEDIATIE VAN HCH-LOCATIES'	33
	5.1	Inleiding	33
	5.2	Doel van het project	33
	5.3	Knelpunten en onderzoeksvragen van het project	33
		LITERATUUR	37
Bijlage	A	LAB-SCALE GRONDREINIGINGSTECHNIEKEN	
Bijlage	B	FULL-SCALE GRONDREINIGINGSTECHNIEKEN	
Bijlage	C	IN SITU SANERING	
Bijlage	D	ISOLEREN, BEHEERSEN EN CONTROLEREN (IBC)	
Bijlage	E	LITERATUUR	
Deelresultaat 1-1		WETENSCHAPPELIJKE PUBLICATIE - DEEL B	
		SUMMARY	41
Chapter	1	INTRODUCTION	43
Chapter	2	EXPERIMENTAL SECTION	45
	2.1	Chemicals	45
	2.2	Granular sludge	45
	2.3	Transformation of β -HCH by granular sludge under methanogenic conditions in batch experiments	45
	2.4	Experiments with soil contaminated with α - and β -HCH under methanogenic conditions	45
	2.5	Abiotic transformation of HCH by methanogenic sludge and in contaminated soil	46
	2.6	Analytical methods	46
Chapter	3	RESULTS AND DISCUSSION	47
	3.1	Transformation of β -HCH by unadapted granular sludge	47

	3.2	The ratio of chlorobenzene and benzene production (CB : B ratio) in the β -HCH transformation by the methanogenic sludge	49
	3.3	The effect of the redox condition on the transformation of β -HCH	50
	3.4	Transformation of α - and β -HCH by endogenous micro-organisms in contaminated soil	51
Chapter	4	ACKNOWLEDGMENTS	53
		REFERENCES	55
Deelresultaat 1-2 en 1-3 SELECTIE VAN LOCATIES EN KARATERISERING VAN LOCATIES			
		SAMENVATTING	59
Hoofdstuk	1	INLEIDING	61
Hoofdstuk	2	BESCHRIJVING, SELECTIE EN KARAKTERISATIEPLAN STUDIELOCATIES (FASE 1-2)	63
	2.1	Algemeen	63
	2.2	AKZO Nobel Chemicals (CB-west) Hengelo	64
	2.2.1	Locatiebeschrijving	64
	2.2.2	Selectie proef(studie)locatie	65
	2.2.3	Conceptueel plan toepassing bioremediatie	66
	2.2.4	Karakterisatieplan proeflocatie	66
	2.3	Oude Hengelose Dijk (OHD)	68
	2.3.1	Algemeen Heideweg-locaties	68
	2.3.2	Handelskade-locatie	68
	2.3.3	Selectie locatie	69
	2.3.4	Locatiebeschrijving Oude Hengelose Dijk	70
	2.3.5	Conceptueel plan toepassing bioremediatie	71
	2.3.6	Karakterisatieplan	71
Hoofdstuk	3	RESULTATEN KARAKTERISATIE (FASE 1-3)	73
	3.1	Algemeen	73
	3.2	AKZO Nobel Chemicals (CB-west) Hengelo	73
	3.2.1	Uitvoering veldwerk en analyses	73
	3.2.2	Resultaten grond	73
	3.2.3	Resultaten grondwater	75
	3.3	Oude Hengelose Dijk (OHD)	78
	3.3.1	Uitvoering veldwerk en analyses	78
	3.3.2	Resultaten grond	79
	3.3.3	Resultaten grondwater	81
Hoofdstuk	4	INTERPRETATIE RESULTATEN	83
	4.1	Algemeen	83
	4.2	AKZO Nobel Chemicals (CB-west) Hengelo	83
	4.3	Oude Hengelose Dijk	86
	4.4	Algemene conclusies biodegradatie HCH-locaties	87
Hoofdstuk	5	ONDERZOEKSVRAGEN	89

	5.1	Algemeen	89
	5.2	Combinaties natuurlijke en gestimuleerde afbraak (bioschermen)	89
	5.3	AKZO Nobel Chemicals (CB-west) Hengelo	90
	5.4	Oude Hengelose Dijk	92
	5.5	Onderzoeksvragen fase 1-4	94
Bijlage	A	SITUERING STUDIELOCATIES	
Bijlage	B	VERONTREINIGINGSSITUATIE UIT VOORAFGAANDE BODEMONDERZOEKEN	
Bijlage	C	BODEMOPBOUW LOCATIES	
Bijlage	D	ANALYSERESULTATEN VAN GROND EN GRONDWATER AKZO NOBEL CHEMICALS	
Bijlage	E	ANALYSERESULTATEN VAN GROND EN GRONDWATER OUDE HENGELOSE DIJK	
Bijlage	F	BEMONSTERINGSMETHODEN EN CONSERVERINGS- METHODEN GROND EN GRONDWATER	

INTEGRALE SAMENVATTING

Bioremediatie van HCH-locaties

Op een aantal locaties in het oosten van Nederland is in het verleden een bodem- en grondwaterverontreiniging met 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 kosten-effectieve methode voor reiniging van het grondwater. Het doel van dit NOBIS-project is om te onderzoeken wat de biotechnologische en economische haalbaarheid is van een biologische in situ sanering van een met HCH vervuilde locatie.

Het HCH-project is daarvoor in een vijftal fasen opgedeeld. Dit rapport omvat fase 1-1, 1-2 en 1-3.

- 1-1 State of the art literatuuronderzoek.
- 1-2 Selectie van locaties.
- 1-3 Karakterisering van locaties.
- 1-4
 - a. Laboratoriumonderzoek naar biotechnologische haalbaarheid van de in situ sanering.
 - b. Modelleringsonderzoek naar de verwijdering van HCH en afbraakproducten op de Oude Hengelose Dijk.
- 1-5 Economische haalbaarheid van de in situ sanering.

Uit het state of the art literatuuronderzoek in fase 1-1 is gebleken dat alle HCH-isomeren biologisch volledig kunnen worden omgezet. De omzetting van HCH vindt in twee stappen plaats. HCH wordt via benzeen (B), monochloorbenzeen (MCB) en chloorfenol (CF) omgezet naar kool-dioxide en/of methaan. Uit het literatuuronderzoek blijkt dat de redoxomstandigheden een grote invloed hebben op het verlopen van de biologische afbraak. Vooral nog lijkt het erop dat een redoxsequentie anaëroob-aëroob aanwezig moet zijn om tot volledige afbraak van HCH te komen. Deze redoxsequentie kan van nature aanwezig zijn of kan door stimuleringsmaatregelen worden aangelegd.

In fase 1-2 zijn twee locaties geselecteerd waar HCH-verontreinigingen in het grondwater zijn aangetroffen. De eerste locatie ligt op het terrein van AKZO Nobel Chemicals, waar in het verleden HCH is geproduceerd, de tweede locatie ligt op een voormalige HCH-opslagplaats, de Oude Hengelose Dijk.

Van beide studielocaties is in fase 1-3 een eerste veldkarakterisatie uitgevoerd. Daarvoor zijn grond- en grondwatermonsters van beide locaties genomen en geanalyseerd op onder andere:

- 1. de verontreinigingen HCH, monochloorbenzeen, benzeen, chloorfenol;
- 2. de redoxchemie: O_2 , NO_3^- , $Fe(III)/Fe(II)$, SO_4^{2-}/S^{2-} en CH_4 ;
- 3. de bodemopbouw.

Uit het karakteriseringsonderzoek blijkt dat de natuurlijke afbraakprocessen op beide locaties een belangrijke rol spelen. De afbraakproducten MCB en B worden in beide gevallen waargenomen.

Op het terrein van AKZO Nobel Chemicals lijkt het erop dat HCH gemakkelijk wordt afgebroken naar MCB, B en CF. In het eerste watervoerende pakket worden B en CF stroomafwaarts niet meer aangetroffen, terwijl MCB lijkt te persisteren. In het tweede watervoerende pakket vindt geen afbraak van MCB, B en CF plaats. Verdere verspreiding van de verontreinigde verbindingen wordt onderzocht.

dingen is op de locatie van AKZO Nobel Chemicals noodzakelijk. Er zijn daarom een aantal saneringsvarianten bedacht die in het vervolg van het project verder moeten worden uitgewerkt. Eén mogelijke saneringsvariant voor deze locatie is de combinatie van natuurlijke HCH-afbraak met aërobe stimulering van MCB-, B- en CF-afbraak.

Op de Oude Hengelose Dijk lijken geen directe verspreidingsrisico's uit te gaan van de geconstateerde HCH-verontreinigingen. Het lijkt erop dat HCH in de toplagen van het terrein wordt omgezet. De afbraakproducten MCB, B en CF worden nauwelijks teruggevonden. Mogelijk worden MCB, B en CF door biologische processen of als gevolg van verdunning verwijderd. In de vervolgfases (1-4a en 1-4b) van het project zal verder worden uitgezocht welk proces de verwijdering kan veroorzaken en wat dit voor gevolgen heeft voor de saneringsaanpak op deze locatie.

Dit heeft geleid tot de volgende onderzoeksvragen die in het vervolgonderzoek moeten worden uitgezocht:

1. Kan er op de locatie van AKZO Nobel Chemicals een bioscherm als sanerings(beheers)-variant worden weggezet die voldoet aan de eis '0-instroom van de verontreinigingen vanaf het terrein naar het bedreigde object, het kanaal'?
2. Kan natuurlijke afbraak als sanerings(beheers)variant op de Oude Hengelose Dijk voldoen aan de eis dat de verontreiniging zich niet verder verspreid dan voorspeld (modelmatige werk) en daarbij geen bedreiging vormt?

In fase 1-4a, 1-4b en 1-5 zullen de onderzoeksvragen met behulp van laboratoriumexperimenten, computermodellering en een economische haalbaarheid verder worden uitgewerkt.

OVERALL SUMMARY

Bioremediation of HCH locations

Ground and ground water in the east of the Netherlands are contaminated with HCH. Until recently HCH was thought to be non-degradable, and a pump and treat method was the only possible solution to remediate polluted sites. However, the degradation of HCH under aerobic and anaerobic conditions has been demonstrated over the last years. The goal of this NOBIS project is to test the feasibility of intrinsic and/or stimulated biodegradation of HCH at contaminated sites.

The project is divided into 5 parts, of which part 1-1, 1-2, and 1-3 are described in this report:

- 1-1. State of the art literature research.
- 1-2. Contaminated site selection.
- 1-3. Characterization of the selected site(s).
- 1-4.
 - a. Biodegradation studies to test feasibility of in situ bioremediation.
 - b. Modelling of degradation HCH at one site.
- 1-5. Economic feasibility of in situ bioremediation.

According to the literature, all HCH-isomers can be degraded under aerobic and anaerobic conditions, and the degradation occurs via the intermediates benzene (B), monochlorobenzene (MCB), and chlorophenol (CP), which are further oxidized to carbon dioxide and methane. The redox conditions influence the degradation processes; a sequential anaerobic/aerobic degradation is thus far the most successful option for a complete degradation of HCH. This sequence can either be present or stimulated.

Two sites have been selected at which HCH contamination was found in the ground water. A former HCH producing site is selected (AKZO Nobel Hengelo), as well as a former HCH-dump site (Oude Hengelose Dijk).

Both sites have been characterized by analysing ground and ground water for the presence of organic contaminants (such as HCH, MCB, B, CP), ions (O_2 , NO_3^- , $Fe(III)/Fe(II)$, SO_4^{2-}/S^{2-} and CH_4), and a soil layer profile is made. This characterization has demonstrated the presence of intrinsic bioremediation at both sites as both benzene and monochlorobenzene have been found at the sites. HCH is degraded to MCB, B, and CP in the first aquifer at the site of AKZO Nobel Hengelo. These intermediates are not further degraded, as all 3 are still found in the second aquifer. Various bioremediation options are discussed, of which an intrinsic degradation of HCH and a further aerobic stimulation to degrade the intermediates seems a plausible one.

HCH is also intrinsic degraded at the second site (Oude Hengelose Dijk) to MCB, B, and CP. These intermediates are removed via degradation or dilution with ground water.

The degradation processes will be tested in the next phase of the project and the bioremediation concepts will be discussed.

The current research questions that have to be answered are:

1. Is a bioscreen a solution for the site at AKZO Nobel Hengelo to prevent the flow of the contaminants to the adjacent channel?
2. Is intrinsic degradation feasible at the Oude Hengelose Dijk?

These answers will be met with the planned experimental research, the modelling and the economic feasibility in stage 1-4a, 1-4b, and 1-5.

DEELRESULTAAT 1-1

STATE OF THE ART - DEEL A

SAMENVATTING

Achtergrond HCH-problematiek

Het gebruik van hexachloorcyclohexaan is met name in de westerse landen door een groeiend milieubesef sterk afgenomen de afgelopen jaren. De erfenis van tientallen jaren HCH-productie heeft echter gezorgd voor een omvangrijke bodem- en grondwaterverontreiniging. In niet-westerse landen wordt de schade nog groter geschat. In deze landen is HCH nog steeds een belangrijk onderdeel van de agrarische bedrijfsvoering. Naast regulering vanuit de overheid over het gebruik van HCH dient er een start te worden gemaakt met het aanpakken van de bodem- en grondwaterverontreinigingsproblematiek.

Behoefte in situ bioremediatietechnieken

De meeste met HCH verontreinigde bodem in Nederland is afgegraven en fysisch-chemisch gesaneerd. In Nederland is met name behoefte aan nieuwe, meer kosteneffectieve methoden voor reiniging van het grondwater: in situ bioremediatietechnieken.

Dit ligt anders voor het buitenland. In veel landen moet de sanering van met HCH verontreinigde bodem nog worden gestart, of stagneert het op de te hoge kosten van afgraven en thermisch reinigen. Mogelijk is er in die landen naast een markt voor in situ grondwaterreinigingsmethoden een significante markt voor on-site of in depot reiniging van met HCH verontreinigde grond.

Recent onderzoek

Alle HCH-isomeren kunnen biologische volledig worden omgezet. De tweetrapsafbraak van HCH via monochloorbenzeen en benzeen naar kooldioxide en eventueel methaan is afhankelijk van redoxomstandigheden. Vooral nog lijkt het erop dat de redoxsequentie anaëroob-aëroob aanwezig moet zijn om tot volledige afbraak van HCH te komen. Deze redoxsequentie kan van nature aanwezig zijn of kan door stimuleringsmaatregelen worden gecreëerd.

Nader onderzoek

Verder onderzoek in dit project zal moeten uitwijzen wat het effect van de redoxsequentie zal zijn op het verloop van de afbraak en wat de mogelijkheden zijn voor toepassing van in situ grondwatersanering. In het laboratorium zal de natuurlijke afbraak van HCH en de afbraakproducten monochloorbenzeen en benzeen worden getest. Daarnaast zullen gestimuleerde afbraakvarianten worden onderzocht. De uitkomsten hiervan zullen worden gebruikt bij de keuze welke saneringsvariant voor de locatie van AKZO Nobel Chemicals en de Oude Hengelose Dijk het meest haalbaar is.

HOOFDSTUK 1

ACHTERGROND HCH-PROBLEMATIEK

1.1 Inleiding

In dit hoofdstuk wordt beschreven waarom HCH ontwikkeld is en hoe HCH wordt geproduceerd. Ook komen de gevolgen voor de volksgezondheid aan bod en het verontreinigingsprobleem dat door het veelvuldig gebruik van HCH is ontstaan.

1.2 Geschiedenis van hexachloorcyclohexaan (HCH)

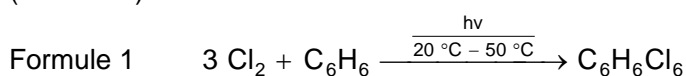
De HCH-chemie is gestart in 1925 toen M. Faraday ontdekte dat chloorgas en benzeen in zonlicht reageerde tot een wit poeder: hexachloorcyclohexaan. Het witte poeder bestond uit een mengsel van verschillende HCH-isomeren. In 1912 isoleerde T. Van der Linden het γ -isomeer, zonder zich de potentiële eigenschappen van de stof te realiseren. Pas in 1941 in Frankrijk en in 1942 in Engeland werden de insecticidale eigenschappen van HCH duidelijk. In 1943 werd het γ -isomeer herkend als de actieve component en werd lindaan vernoemd naar Van der Linden die γ -HCH als eerste isoleerde.

Vanwege haar universele insecticidale eigenschappen werd HCH al snel op grote schaal gebruikt. In tegenstelling tot DDT heeft lindaan een zeer snelle werking (het zogenoemde '*knock down*' effect), is in enige mate vluchtig en minder persistent. Lindaan is toegepast op het gebied van landbouw, bosbouw en voor hygiënische doeleinden en is actief tegen sprinkhanen, luizen, vlooien, teken en wormen. Een andere reden voor de wijde verspreiding van het gebruik van HCH was de aanname dat het een relatief geringe toxiciteit bezit ten opzichte van zoogdieren. Op basis van neurologische studies blijken enkele HCH-isomeren echter remmend te werken op het zenuwstelsel. Ook vindt accumulatie plaats in vetweefsel en is β -HCH teratogeen. Om deze redenen en om een groeiend algemeen milieubesef, is het gebruik van HCH, met name in de westerse landen, sterk afgenomen.

1.3 Productiewijze

1.3.1 Technisch HCH

HCH wordt gesynthetiseerd door de reactie van benzeen met chloor onder UV-belichting (formule 1):



In de praktijk wordt eerst chloor opgelost in benzeen, waarna het mengsel door een UV-belichtingsbuis wordt geleid, waar de reactie plaatsvindt. Het is een exotherme reactie, waardoor maatregelen moeten worden getroffen om de temperatuur beneden circa 45 °C te handhaven. Het product van deze synthese is 'technisch' HCH, een mengsel van de verschillende HCH-isomeren. Alleen de α -, β -, γ -, δ - en ϵ -isomeren worden in significante hoeveelheden gevormd bij de productie van technisch HCH. Verder worden nog de ζ -, η - en θ -isomeren gevormd (zie tabel 1). De isomeren verschillen in de positie van de chlooratomen, equatoriaal (e, in het vlak van het molecuul) en axiaal (a, niet in het vlak van het molecuul) (zie fig. 1).

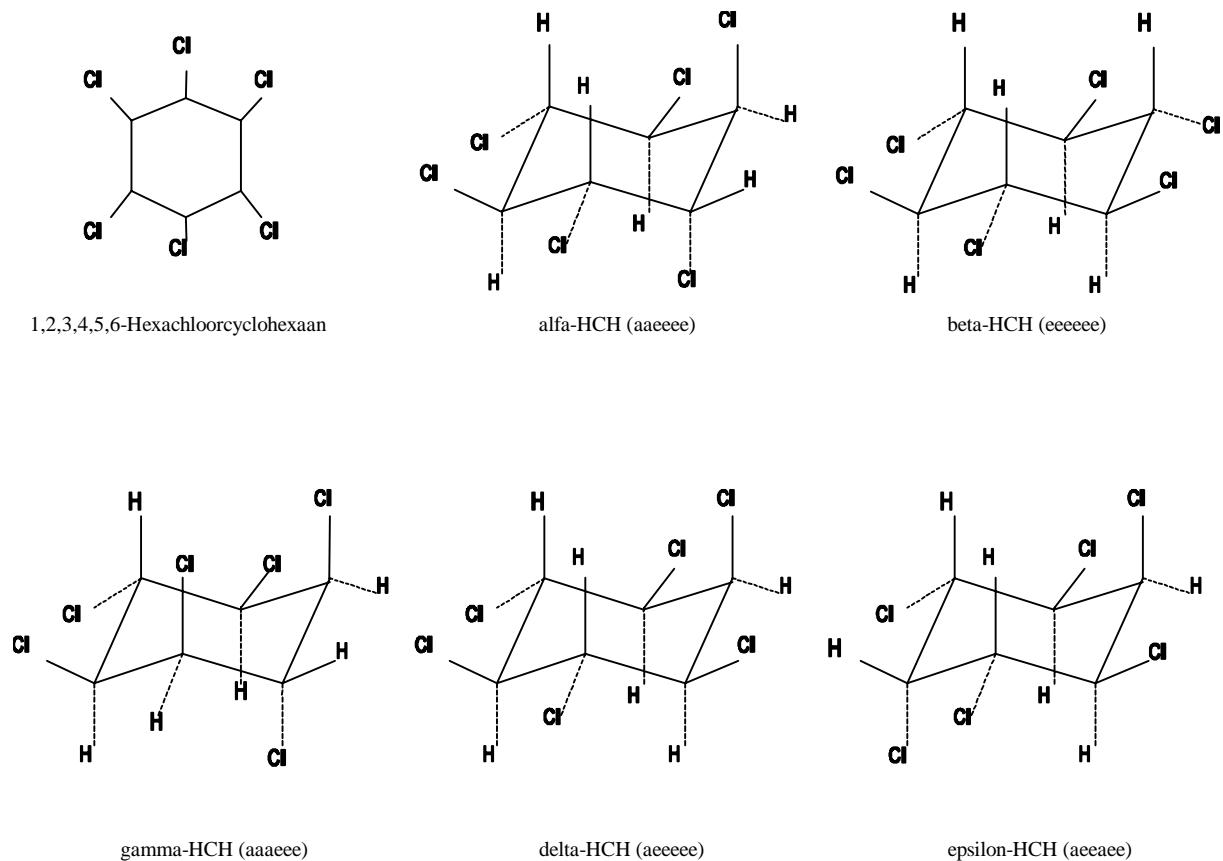


Fig. 1. Structuurformules van de verschillende HCH-isomeren [21].

Tabel 1. Gemiddelde samenstelling technisch HCH.

HCH-isomeer	percentage technisch HCH
α -HCH	60-70%
β -HCH	5-12%
γ -HCH	10-15%
δ -HCH	6-10%
overige isomeren	3- 4%

Technisch HCH bevat verder nog enkele onzuiverheden, zoals heptachloorcyclohexaan en octachloorcyclohexaan. Deze dragen samen met α - en β -HCH bij tot de muffe geur van HCH [2]. Technisch HCH is een grijs/bruine vaste stof, met een karakteristieke muffe geur. Gebruik van technisch HCH bij de teelt van gewassen veroorzaakt een onaangename geur en bij smaak van het behandelde product. In tabel 2 zijn de fysische stoffeigenschappen weergegeven van de meest voorkomende HCH-isomeren.

Op een aantal belangrijke eigenschappen (kookpunt, smeltpunt, oplosbaarheid, geurdrempel en dipoolmoment) verschillen de HCH-isomeren aanzienlijk. De verschillen zijn een direct gevolg van de verschillen in ruimtelijke structuur. De ruimtelijke structuur bepaalt de polariteit en dus de oplosbaarheid, het kookpunt, het smeltpunt en de geurdrempel.

Tabel 2. Fysische stoffeigenschappen van de meest voorkomende HCH-isomeren [1, 8, 27].

parameter	HCH-isomeer			
	α	β	γ	δ
molecuulformule	$C_6Cl_6H_6$	$C_6Cl_6H_6$	$C_6Cl_6H_6$	$C_6Cl_6H_6$
configuratie	aaaaaa	eeeeee	aaaaaa	aaaaaa
molmassa ($g \cdot mol^{-1}$)	290,85	290,85	290,85	290,85
dichtheid ($kg \cdot m^{-3}$)	1840	1840	1840	1840
smeltpunt ($^{\circ}C$)	159,2	311,7 (subl)	112,9	140,8
kookpunt ($^{\circ}C(mm\ Hg)^{-1}$)	288/760	60/0,58	323/760	60/0,34
dampspanning (Pa, 20 $^{\circ}C$)	$3,39 \cdot 10^{-3}$	$3,80 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
oplosbaarheid in water ($mg\ l^{-1}$ bij 20 $^{\circ}C$)	1,5	0,2	7,3	9
oplosbaarheid in water (ppm bij 25 $^{\circ}C$)	2	0,24	12 (26,5 $^{\circ}C$)	3,14
oplosbaarheid in benzeen ($g \cdot 100\ g^{-1}$)	9,9	1,9	28,9	
oplosbaarheid in aceton ($g \cdot 100\ g^{-1}$)			43,5	
oplosbaarheid in ether ($g \cdot 100\ g^{-1}$)			20,8	
oplosbaarheid in methanol ($g \cdot 100\ g^{-1}$)			7,4	
IR-spectrum (Sadler)	9.699	9.698	11.843	9.696
max (nm)	125,8	134,6	132,2	118,1
$\log K_{ow}$	3,81	3,72	3,85	-
$\log K_{ow}$	3,81	3,80	3,72	4,14
Henry-constante ($atm \cdot m^{-3} \cdot mol^{-1}$)	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$4,9 \cdot 10^{-7}$	$7,3 \cdot 10^{-7}$
Henry-constante (dimensieloos, 20 $^{\circ}C$)	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
geurdrempel (opgelost in water) ($mg \cdot l^{-1}$)	0,088	0,00032	12,0	
K_{oc} ($dm^3 \cdot kg^{-1}$)	4.600	1.600	4.000	
dipoolmoment (Debye)	2,22	0	3,2	2,2

1.3.2 Lindaan

Door selectieve kristallisatie (gebruik makend van afwijkende oplosbaarheden van de verschillende isomeren) kan het γ -HCH worden gescheiden van de overige isomeren. Het wordt verkocht als lindaan, met een zuiverheid van 99,5 - 99,9 %. Lindaan is een wit geurloos poeder en is als bestanddeel van talrijke bestrijdingsmiddelen op de markt gebracht.

1.4 Risico's voor volksgezondheid

1.4.1 Toevoerwegen naar menselijk lichaam

Met betrekking tot risico's van HCH voor de volksgezondheid zijn er drie mogelijke toevoerwegen van stoffen naar het menselijk lichaam: inhalatie (via de luchtwegen), ingestie (inslikken) en dermaal contact (opname via de huid).

Inhalatie

De belangrijkste bron voor inhalatie van HCH is het gebruik van lindaanhoudende bestrijdingsmiddelen. Bij saneringswerkzaamheden van met HCH verontreinigde gronden kan inademen van stofdeeltjes met HCH optreden.

Ingestie

Ingestie is de belangrijkste route waarlangs HCH het menselijk lichaam kan binnendringen. Ingestie kan direct (bodem- en stofdeeltjes) of indirect (voeding) worden ingenomen. Directe blootstelling via ingestie van bodemdeeltjes speelt vooral een rol bij kleine kinderen van 0 - 4 jaar ('hand-mond gedrag'). Ook door onzorgvuldig handelen bij saneringswerkzaamheden kunnen bodemdeeltjes worden opgenomen. De belangrijkste indirecte bronnen voor ingestie van HCH zijn:

- Consumptie van gewassen bespoten met lidaanhoudende bestrijdingsmiddelen.
- Consumptie van gewassen geteeld op met HCH verontreinigde grond. Bij vrij lage gehalten β -HCH in de grond is het residu in bepaalde voedingsgewassen, zoals prei, worteltjes en aardappelen, door accumulatie van β -HCH al snel (te) hoog.
- Consumptie van gewassen waarop depositie van HCH uit de lucht heeft plaatsgevonden.
- Consumptie van zuivel en vlees van dieren die zijn blootgesteld aan HCH-verontreinigingen. Maïs en gras geteeld op met β -HCH verontreinigde grond kan aanzienlijke hoeveelheden β -HCH bevatten. Door consumptie van deze gewassen en eventueel aanhangende verontreinigde grond, wordt het vee aan de verontreiniging blootgesteld. Het β -HCH hoopt zich vervolgens op in de lever en het vetweefsel. Via het consumeren van koemelk en rund- en varkensvlees wordt de mens aan de verontreiniging blootgesteld.

Dermaal contact

Dermale opname van HCH kan voorkomen bij het gebruik van lidaanhoudende bestrijdingsmiddelen en bij dermaal contact met HCH-verontreinigde grond.

1.4.2 *Humane toxiciteit*

Biochemische werking

HCH komt na orale toediening in lichaamsvet, nieren, lever, hersenen en spieren terecht. Uit verschillende studies is gebleken dat γ -HCH afbreekbaar is in het lichaam. De eerste reactie op α - en γ -isomeren is stimulatie van het centrale zenuwstelsel, resulterend in hyperopwinding en overgeven. β -HCH heeft een oestrogene werking (werkt op de hormoonspiegel). De β - en δ -isomeren werken remmend op het centrale zenuwstelsel. De toxiciteit van HCH varieert afhankelijk van de samenstelling. Van γ -HCH is bekend dat deze isomeer het meest acuut toxisch is. Vanuit chronisch oogpunt is γ -HCH het minst accumulatieve isomeer van de HCH-verbindingen, aangezien γ -HCH goed afbreekbaar is. De α -, β - en δ -isomeren zijn minder acuut toxisch, maar hebben een langere verblijftijd in het lichaam. Vooral β -HCH heeft een hoge cumulatieve toxiciteit. Het hoopt zich met name op in het vetweefsel.

Micropathologische veranderingen zijn opgemerkt in lever, nieren en longen bij chronische blootstelling aan toxische doses HCH. In experimenten bij dieren vindt bij chronische blootstelling degeneratie van de lever plaats. In muizen, waaraan 80 weken lang lidaan werd toegediend, zijn significant meer levercarcinomen geconstateerd dan bij de controlegroep. Er zijn geen bewijzen voor carcinogene werking van HCH-isomeren bij de mens. β -HCH is een verdacht teratogene stof en is vanwege zijn bioaccumulatieve gedrag de meest risico-bepalende isomeer

Risicogroepen

Baby's vormen een belangrijke risicogroep voor HCH-verontreiniging omdat:

- detoxificatie-enzymen onder andere in de lever nog niet volledig ontwikkeld zijn;
- voedselopname per kg lichaamsgewicht bij een baby veel hoger is dan bij volwassenen;
- pesticiden via moeder op foetus kunnen worden overgedragen, zodat baby's geboren worden met residuen bestrijdingsmiddelen in het lichaam.

Andere belangrijke risicogroepen zijn volkstuinhouders en agrariërs die voor het grootste gedeelte in de eigen voedselvoorziening voorzien.

1.5 Verontreinigingsproblematiek

1.5.1 HCH en nevenverontreinigingen

In eerste instantie is het technisch HCH-mengsel (dus inclusief inactieve isomeren) als insecticide toegepast, hetgeen geleid heeft tot HCH-verontreinigingen. Later is alleen het γ -isomeer gebruikt, maar werden de overige isomeren gestort, hetgeen eveneens geleid heeft tot HCH-verontreinigingen in de grond en het grondwater.

De ervaring heeft geleerd dat HCH veelal zeer heterogeen is verspreid in de bodem. Naast de gebonden vorm aan organische stof of klei, komt het voor in vrije zuivere vorm als witte brokjes. Op sommige locaties zijn tezamen met het HCH grote hoeveelheden kalk gestort. Op deze locaties kan het voorkomen dat de waargenomen witte brokjes gewoon kalkbrokjes zijn of dat het door kalk omsloten HCH-brokjes betreft. Dit en de lage detectiegrens bemoeilijkt de reiniging van met HCH verontreinigde bodems. HCH-verontreinigingen zijn in veel gevallen diffuus over een grote oppervlakte verspreid als gevolg van verwaaiing van bijvoorbeeld op een bedrijfsterrein opgeslagen materiaal.

De nevenverontreinigingen van HCH zijn met name benzeen, diverse chloorbenzenen, chloorfenolen en hexachloorbenzeen (HCB). Benzeen wordt gebruikt bij het productieproces van HCH. Chloorbenzenen en HCB zijn bijproducten van het productieproces. Benzeen, chloorbenzenen en chloorfenolen zijn metabolieten van anaërobe biologische omzetting van HCH, een proces dat door autochtone micro-organismen in de bodem kan optreden (zie hoofdstuk 2 en 3). De anaërobe biologische omzetting van HCH naar mobielere afbraakproducten, die anaëroob niet of moeilijk afbreekbaar zijn, veroorzaakt een vergroting van het verspreidingsrisico. Dit risico is met name zo groot omdat de gevormde eindproducten van de anaërobe afbraak, anaëroob moeilijk (benzeen) of niet (monochloorbenzeen) afbreekbaar zijn. Dit is een essentieel onderdeel van de HCH-problematiek.

1.5.2 Probleemomvang in Nederland

Voor zover bekend hebben alleen de in tabel 3 genoemde bedrijven zich in Nederland met de productie van HCH beziggehouden.

Tabel 3. Voormalige HCH producerende bedrijven in Nederland.

bedrijf	vestigingsplaats	productieperiode
C.T Stork & Co. Chemische Industrie N.V.	Hengelo	1948 - 1954
Dagra	Bunschoten	1945 - 1949
Noury & Van der Lande N.V.	Deventer	1946 - 1954

Sinds 1954 wordt er in Nederland geen HCH en linaan meer geproduceerd. Wel worden er nog linaanhoudende producten geformuleerd met geïmporteerd linaan. Voor de buitenlandse markt worden producten op basis van geïmporteerd technisch of verrijkt HCH in Nederland samengesteld [23]. In tabel 4 is het jaarlijkse verbruik van linaan van 1974 tot en met 1985 weer gegeven.

Tabel 4. Door de NEFYTO-leden (Nederlandse stichting voor FYTOfarmacie) in Nederland verkochte bestrijdingsmiddelen: gebruikte hoeveelheden lindaan in ton per jaar. De NEFYTO-leden nemen circa 80 - 90 % van de Nederlandse bestrijdingsmiddelenindustrie voor hun rekening.

jaartal	gebruikte hoeveelheden lindaan (ton-jaar ⁻¹)
1974	19
1975	21
1976	25
1977	24
1984	27
1985	28,5

Eén van de belangrijke probleemgebieden in Nederland met betrekking tot HCH-verontreiniging wordt gevormd door de verspreiding rondom Hengelo, in de Provincie Overijssel. In 1948 startte C.T. Stork & Co. Chemische Industrie N.V. (hierna te noemen Stork) in licentie van Noury & Van der Lande N.V. op haar bedrijfsterrein aan de Zuidelijke Havenweg te Hengelo met de productie van technisch HCH. Hieruit werd vanaf circa 1950 het γ -isomeer geïsoleerd, dat als insecticide werd verkocht onder de naam lindaan. Het restproduct, voornamelijk bestaande uit α - en β -HCH, werd op het bedrijfsterrein opgeslagen, onder de naam 'HCH-berg'. Deze HCH-berg was eigendom van Noury & Van der Lande.

In 1954 heeft Stork haar bedrijfsterrein met opstallen en installaties verkocht en geleverd aan de N.V. Koninklijke Nederlandsche Zoutindustrie, rechtsvoorgangster van AKZO Nobel Chemicals bv, die op een naastgelegen terrein onder meer een zogenoemde kwikelektrolyse in bedrijf had. Van de verkoop en eigendomsoverdracht waren de tot Stork behorende voorraden aan grondstoffen, halffabrikaten en eindproducten uitgesloten. De productie van HCH is op dat moment gestaakt.

In 1956 heeft AKZO Nobel Chemicals een deel van de HCH-berg (circa 1.500 ton) verkocht aan een tot het Philipsconcern behorende onderneming. Sederdien heeft AKZO Nobel Chemicals zich gedragen als eigenares van de berg. In 1975 is het resterende deel van de HCH-berg (circa 4.000 ton) afgevoerd naar een stortplaats in Duitsland.

Op diverse locaties in de gemeenten Hengelo, Enschede en Oldenzaal zijn vanaf 1977 verontreinigingen van grond en grondwater met HCH aangetroffen. In enkele gevallen is ook verontreiniging met kwik aangetroffen. In totaal wordt geschat dat, verspreid over het aantal tot op heden bekende locaties, de zogenoemde Heideweg-locaties, een oppervlakte van 145 ha is verontreinigd met HCH.

1.5.3 Productielocaties in buitenland

Het leeuwendeel van de productie van HCH in de V.S. en Europa vond plaats aan het begin van de jaren vijftig. Grote productiebedrijven bevinden zich nu onder meer nog in India en Turkije. In West-Europa zijn nog productiebedrijven in Oostenrijk, Frankrijk, Duitsland en Spanje. Daarnaast zijn in voormalig Tsjechoslowakije, voormalig Joegoslavië en de voormalige Sovjetunie nog productiebedrijven. In tabel 5 zijn gegevens vermeld over de productie van HCH en lindaan in diverse landen [23].

Tabel 5. Productie van technisch HCH en lindaan in diverse landen in 1983 (kton·jaar⁻¹).

land	technisch HCH	lindaan	basisjaar
West-Duitsland	15	1,5	1977
Frankrijk	28	3,0	1977
Oostenrijk	1	0,1	-
Spanje	10	1,0	1984
Oost-Europa	10	1,0	-
voormalige Sovjetunie	20	2,0	1984
Turkije	3	0,1	1977
India	80	3,0	1981
Pakistan	1	0,1	1979
Zuid-Amerika	20	2,0	1979
overige landen	12	1,4	-
wereld	150	15,2	-

Via contacten, onder andere door middel van het HCH-forum (in Zwolle, 1992 en in Bilbao, 1994) blijkt dat in Oost-Europa, Spanje, Frankrijk, Duitsland en Italië omvangrijke hoeveelheden bodem en grondwater verontreinigd zijn met HCH. Over de precieze omvang van de bodemverontreinigingsproblematiek in het buitenland zijn geen betrouwbare schattingen bekend.

1.6 Conclusie

Het gebruik van HCH is met name in de westerse landen door een groeiend milieubesef sterk afgenomen de afgelopen jaren. De erfenis van tientallen jaren HCH-productie heeft echter gezorgd voor een omvangrijke bodem- en grondwaterverontreiniging. In niet-westerse landen wordt de schade echter nog groter geschat. In deze landen vormt HCH nog steeds een noodzakelijk deel van de agrarische bedrijfsvoering. Naast regulering vanuit de overheid over het gebruik van HCH dient er een start te worden gemaakt met het aanpakken van de bodem- en grondwaterverontreinigingsproblematiek. In het volgende hoofdstuk wordt een overzicht gegeven van de saneringsmogelijkheden en technieken.

HOOFDSTUK 2

HCH-BODEM- EN GRONDWATERSANERING

2.1 Inleiding

In dit hoofdstuk wordt ingegaan op de saneringsmogelijkheden en -technieken die eventueel kunnen worden toegepast ter verwijdering van HCH in de bodem en in het grondwater. Zowel fysisch-chemische als biologische methoden worden beschreven. Voor enkele technieken wordt een beschrijving gegeven van onderzoek dat op laboratoriumschaal is uitgevoerd naar de reiniging van HCH in grond. De beschrijvingen zijn vermeld in de bijlagen A, B, C en D.

2.2 Saneringsmogelijkheden en technieken

Volledige *in situ* sanering van met HCH verontreinigde grond is tot op heden nog niet mogelijk gebleken. In de praktijk wordt gekozen voor drie opties:

1. verwijdering;
2. *in situ* sanering;
3. isoleren, beheersen en controleren (IBC).

2.2.1 Verwijdering

De verwijdering heeft tot doel om een verontreinigd terrein na sanering (multi)functioneel bruikbaar te maken. Wanneer een volledige *in situ* behandeling van HCH niet mogelijk is, wordt de grond (deels) afgegraven en off-site behandeld. Op de tot op heden gesaneerde Heideweglocaties bijvoorbeeld, is de grond gesaneerd tot de voor landbouwgebruik acceptabele B-waarde (0,5 mg/kg).

Lab-scale grondreinigingstechnieken

In tabel 6 (en bijlage A) is een overzicht gegeven van laboratoriumonderzoeken die bij Tauw Milieu zijn verricht naar grondreiniging door middel van thermische, extractieve, fysisch-chemische en biologische technieken.

De conclusie is dat er enkele lab-scale reinigingstechnieken (bijvoorbeeld THD, tweetrapsstoomstrippen, uitspoeling door middel van zouten en slurry-reactor) zijn die succesvol genoeg lijken om te kunnen worden ingezet voor de reiniging van grond verontreinigd met HCH. Naast de HCH-verontreiniging komt ook vaak de verontreinigde stof kwik voor. Hiermee moet bij de keuze van techniek rekening worden gehouden.

Full-scale grondreinigingstechnieken

Voor het op grote schaal reinigen van afgegraven HCH-grond zijn thermische en chemische (extractieve) technieken beschikbaar. In tabel 7 (en bijlage B) is een overzicht gegeven van de full-scale grondreinigingstechnieken.

De conclusie is dat beide *full-scale* technieken, thermisch en chemisch (extractief), succesvol zijn gebleken bij de reiniging van grond verontreinigd met HCH.

Tabel 6. Overzicht van lab-scale reinigingstechnieken.

techniek	methode	omschrijving/reactie	resultaten
thermisch	THD	$RX + H_2 \rightarrow RH + HX$	100 % conversie
	GUT	combinatie uitdamping en adsorptie	reiniging tot A-waarde (0,1 mg/kg) ⁺
	BCD	$C_6Cl_6H_6 + R' - H + 6A^- \rightarrow C_6H_{12} + R'' + 6AcI$	onbekend
chemisch (extractief)	extractie met loog	ontsluiting en transformatie: HCH → chloorfenolen en chloorbenzenen	reiniging tot A-waarde (0,1 mg/kg) ⁺
	extractie met organische oplosmiddelen		geen goede resultaten
	extractie tweetrapsstoom-strippen	combinatie solventstrippen en stoom-strippen	reiniging onder detectiewaarde ⁻
fysisch-chemisch	aanzuren en hydrocyclonage	ontsluiting en scheiding	reinigingspercentage 80 - 90 %; niet onder streefwaarde
	KPEG-methode	verwisseling chlooratomen door hydroxide-groep	reiniging PCB > 99 %; over HCH is niets bekend
	thermolytische dechlorering door middel van organische peroxiden		technisch haalbaar; financiële haalbaarheid onzeker
	uitspoeling door middel van zouten	versnelde desorptie door zouttoevoeging en temperatuurverhoging	saneringstijdverkorting van 140 naar 13 jaar
biologisch	slurry-reactor	grond-watremenging, beluchting, biomassagroei, temperatuurregeling	afbraak van α- en γ-HCH; geen afbraak van β-HCH
	landfarming	grondbeluchting, water-, nutriëntentoevoer, temperatuurregeling	32 - 80 % afbraak van α-HCH; geen afbraak van β-HCH

THD = Thermal Hydro-Dehalogenation
 GUT = Gesloten Uitdamp Techniek
 BCD = Base Catalysed Detoxification
 KPEG = Kalium-polyethyleenglycoxide
 +/- = goede/slechte verwijdering van kwik

Tabel 7. Overzicht van full-scale reinigingstechnieken.

techniek	methode (bedrijf)	omschrijving/reactie	resultaten
thermisch (3 stappen)	1. grondreiniging	vervluchtiging tot gas in roterende trommeloven	succesvol [19, 20]
	2. gasreiniging	ontstopping gas, 1 ^o ontgassing wordt naverbrand	
	3. rookgasreinigingsunit	2 ^o ontgassing wordt geabsorbeerd	
chemisch (extractie)	extractie en hydrocyclonage (Heijmans Milieutechniek)	zeven, 1 ^o extractie in scrubber, zandfractiescheiding door middel van hydrocyclonage, 2 ^o extractie in scrubber	97 % verwijdering ⁻
	flotatie en hydrocyclonage (Jaartsveld Groen en Milieu)	in zeven flotatiecellen, flotatiechemicaliëntoevoeging, beluchting, flotatiecellen, afscheiding slibfractie (flotaat) en zandfractie (hydrocyclonage), nabehandeling zandfractie	verwijdering tot onder detectiegrenzen ⁻
	flotatie en hydrocyclonage (Arcadis)	zeven, hydrocyclonage, afscheiding en ontwatering slibfractie, flotatiechemicaliëntoevoeging aan zandfractie, behandeling flotatiecellen	reiniging tot streefwaarde mogelijk

+/- = goede/slechte verwijdering van kwik

2.2.2 *In situ* sanering

Een aantal mogelijkheden om grond *in situ* te reinigen zijn onderzocht. Het onderzoek heeft zich vooral gericht op het verwijderen van restverontreinigingen van HCH op de Heideweg-locaties waar in principe de grond tot de B-waarde is gesaneerd. In tabel 8 (en bijlage C) is een overzicht gegeven van de *in situ* saneringstechnieken.

Tabel 8. Overzicht van in situ saneringstechnieken.

techniek	omschrijving/reactie	resultaten
uitloging	HCH → chloorfenolen en chloorbenzenen	niet geschikt voor grond met hoog organisch stofgehalte (bodem wordt ondoorlatend)
biorestauratie	toevoegen zuurstof, nutriënten, enzovoorts	onbekend; afhankelijk van doorlatendheid en grondwaterstroming
reiniging met behulp van detergenten	bevorderen desorptie door middel van detergenten	niet haalbaar (technische en financiële redenen)

De conclusie is dat algemeen kan worden gesteld dat er nog geen geschikte *in situ* saneringstechnieken voorhanden zijn voor de verwijdering van HCH.

2.2.3 Isoleren, beheersen en controleren (IBC)

IBC staat voor isoleren, beheersen en controleren van de verontreiniging. De verontreiniging blijft op het terrein aanwezig. Het principe bestaat uit het isoleren van de verontreiniging, hetzij civiel-technisch, hetzij geohydrologisch. Een IBC-sanering wordt uitgevoerd wanneer volledige verwijdering en off-site behandeling niet wenselijk of economisch of milieuhygiënisch niet haalbaar is. In tabel 9 (en bijlage D) is een overzicht gegeven van de IBC-technieken.

Tabel 9. Overzicht van IBC-technieken.

techniek	methode	sub-methode	omschrijving/reactie	resultaten
isolatie	grondwaterbeheersingssysteem		oppompen grondwater en bovengronds zuiveren	state of the art
	fixatie van de verontreiniging		fixatie met mengsel metaalsulfaten en een (an)organische component	geen ervaring op praktijkschaal
grondwater-zuivering	adsorptie aan actieve kool		behandeling afvalwater tot maximaal enkele grammen per m ³	HCH-isomeren en chloorbenzenen onder streefwaarde
	biologische behandeling	biorotor	gecompartimenteerde reactor met verticaal geplaatste ronde schijven met dragermateriaal die ronddraaien op een horizontaal geplaatste as	vrijwel volledige verwijdering van benzeen en onochloorbenzeen, 70 % verwijdering HCH-totaal
		actieve kooladsorptie met voorgeschakelde biorotor	slib-op-dragersysteem	gecombineerde biologische verwijdering en adsorptie grondwater wordt over vaste drager geleid met een hoog specifiek oppervlak, hoge biomassaconcentraties, korte verblijftijden
	microfiltratie (membraantechnieken)	hyperfiltratie (= omgekeerde osmose)	water door middel van druk door membraan persen	mogelijk toepasbaar voor verwijdering HCH
		pervaporatie	(vluchtige) verontreiniging diffundeert door (hydrofobe) membraan	mogelijk toepasbaar voor verwijdering chloorbenzenen e.d.
UV/ozonoxidatie	fysisch-chemisch		stimulering chemische (radicaal) reacties, oxidatie met ozon en/of bestraling met UV	

De conclusie is dat er naast de bewezen technieken ook een aantal nieuwe technieken zijn die mogelijk in aanmerking komen om op grotere schaal te worden toegepast.

2.3 Knelpunten in HCH-bodemsanering en mogelijkheden voor biologische methoden

Verwijdering (ex situ en on-site reiniging)

In Nederland is de meeste met HCH verontreinigde bodem, die moest worden verwijderd, afgegraven en fysisch-chemisch gesaneerd. Een echte marktbehoefte in Nederland voor on-site reinigen met bijvoorbeeld biologische behandelmethoden is daarom slechts in beperkte mate aanwezig. Dit ligt anders voor het buitenland. In veel landen moet de sanering van met HCH verontreinigde bodem nog worden gestart, of stagneert het op de te hoge kosten van afgraven en thermisch reinigen. Mogelijk is er in die landen een significante markt voor toepassing van on-site of in depot reiniging van met HCH verontreinigde grond. Afbraak van β -HCH en andere isomeren, de heterogeniteit en de beperkte (bio)beschikbaarheid zijn knelpunten waar de meeste aandacht aan moet worden geschonken.

In situ sanering

Full-site in situ remediatie van met HCH verontreinigde grond is vooralsnog niet haalbaar, zeker in het geval dat HCH in kalkbrokjes in de bodem voorkomen. Heterogeniteit en beperkte (bio)beschikbaarheid zijn knelpunten die dan nog moeten worden overwonnen. Het perspectief dat dit zal lukken is vooralsnog niet groot. *In situ* sanering van verontreinigd grondwater, waarbij bovengenoemde problemen met heterogeniteit/biobeschikbaarheid een minder grote rol spelen, is meer perspectiefvol. De biologische afbraak van β - en δ -HCH is dan het belangrijkste aandachtspunt.

Isoleren, beheersen en controleren (IBC)

Naast de normale geohydrologische beheersing, in combinatie met (biologische) zuivering van het opgepompte grondwater, is er behoefte aan nieuwe isolatie- en beheerstechnieken. Met name het optimaal gebruik van natuurlijke afbraak en bioschermen (geactiveerde zones of andere configuraties) zijn mogelijk perspectiefvol. Een aantal microbiologische bottle-necks moeten dan echter worden opgelost, namelijk de recalcitrantie van een aantal HCH-isomeren voor afbraak, met name β -HCH en eventueel daaruit gevormde afbraakproducten. In hoofdstuk 3 wordt verder ingegaan op de meest recente onderzoeksonwikkelingen op het gebied van HCH-biodegradatie.

Resumerend kan worden gesteld dat het grootste perspectief voor toepassing van biologische afbraak van HCH bestaat bij *in situ* sanering en beheersing van verontreinigd grondwater.

ONTWIKKELING IN HCH-BIODEGRADATIE

In dit hoofdstuk wordt een overzicht gegeven van het onderzoek dat door de LUW en TNO is verricht naar de afbraak van HCH. Inzicht in het verloop van de biologische reacties en de omstandigheden waaronder biologische afbraak plaatsvindt, zal bepalen of full-scale in situ remediatie van met HCH verontreinigd grondwater mogelijk is.

3.1 Laboratoriumonderzoek aan LUW

3.1.1 Inleiding

In de afgelopen tien jaar is er aan de LUW onderzoek verricht naar zowel de aërobe als de anaërobe afbraak van HCH. In eerste instantie werd de afbraak van α -HCH onder aërobe omstandigheden onderzocht (zie 3.1.2). Ook werd de afbraak van HCH onder andere redoxomstandigheden onderzocht. Om een verklaring te vinden voor de verschillende reactiviteiten van HCH-isomeren onder verschillende redoxomstandigheden zijn *in vitro* experimenten uitgevoerd waarbij de nadruk lag op de biochemische reactiviteit van de verschillende HCH-isomeren (zie 3.1.3). Later, nadat er een bacteriecultuur was verkregen die in staat was β -HCH anaëroob af te breken, werd eveneens onderzoek verricht naar de anaërobe afbraak van HCH-isomeren met deze cultuur (zie 3.1.4), met korrelslib (zie 3.1.5) en in vervuilde grond (zie 3.1.6). De belangrijkste vonden zijn in 3.1.7 samengevat.

3.1.2 Aërobe biodegradatie van α - en β -HCH vervuilde grond

Grond vervuild met α - en β -HCH

De eerste experimenten zijn uitgevoerd met vervuilde grond (zie tabel 10) afkomstig uit de provincie Overijssel [4]. α -HCH bleek snel te worden afgebroken onder aërobe condities, zowel met als zonder toevoeging van actief slib, zonder lag-fase en met een snelheid van $23 \text{ mg kg}^{-1} \text{ droge stof dag}^{-1}$. Pentachloorcyclohexeen (PCCH) werd in geringe hoeveelheden waargenomen als intermediair en uiteindelijk kon 20 - 40 % van de HCH worden gemineraliseerd tot CO_2 . Er werd geen afbraak van α -HCH waargenomen onder denitrificerende, sulfaatreducerende of methanogene condities. Onder methanogene condities, na toevoeging van anaëroob slib, werd α -HCH afgebroken na een lag-fase van 25 dagen met een snelheid van $13 \text{ mg kg}^{-1} \text{ droge stof dag}^{-1}$. Na 100 dagen was 65 % van het HCH omgezet naar chloorbenzeen (CB) en 20 % naar di- en trichloorphenolen (resp. DCP en TCP). In sulfaatreducerende (met toevoeging van anaëroob marine sediment) en denitrificerende (in aanwezigheid van actief slib) incubaties werd geen afbraak van α -HCH waargenomen. β -HCH werd onder geen van de onderzochte redoxomstandigheden afgebroken. De afbraak van γ - en δ -HCH is niet onderzocht.

Er is eveneens onderzoek verricht naar de factoren die van belang zijn voor de aërobe afbraak van α -HCH in grondslurries [3]. De onderzochte parameters waren: de temperatuur, de aanwezigheid van additionele koolstofbronnen, de substraatconcentratie en de heterogeniteit van het grondmonster. Voor de afbraak van α -HCH door de reeds in de bodem aanwezige bacteriën was een temperatuur van 20 tot 30 °C optimaal. Onder 4 °C en boven 40 °C werd geen afbraak waargenomen. Het percentage afgebroken α -HCH werd snel lager bij temperaturen lager dan 10 °C en hoger dan 35 °C. Additionele koolstofbronnen (glucose en acetaat) remden de afbraak van α -HCH wanneer ze in hoge concentraties aanwezig waren (1,9 g/l glucose en 1,8 g/l acetaat), waarbij acetaat een sterker remmende invloed op de HCH-afbraak had dan glucose. De lag-fase voor de afbraak van α -HCH werd langer, doordat in eerste instantie alleen de additionele koolstofbron werd afgebroken. Bovendien werd de afbraaksnelheid van α -HCH lager. Het toevoegen van extra zuurstof verminderde de nadelige effecten veroorzaakt door de

aanwezigheid van de extra koolstofbron. Hogere α -HCH-concentraties hadden geen effect op de lag-fases voor het begin van de afbraak. De snelheid van de afbraak van α -HCH nam toe bij hogere HCH-concentraties. Verder werd gevonden dat de heterogeniteit van de bodem een grote rol speelt bij de biodegradatie van α -HCH in deze vervuilde bodem. De afbraak wordt vooral gelimiteerd door de oplosbaarheid van HCH en minder door de desorptiesnelheid [3]. Rijnaarts et al. [22] stelden echter vast dat vooral massatransportlimitatie in de bodemdeeltjes een grote rol speelt bij de desorptiesnelheid en biodegradatie van α -HCH in de bodem. De afbraak van α -HCH door de micro-organismen in de bodem werd verondersteld te verlopen via PCCH naar lager gechlorideerde benzenen [3] (zie fig. 2).

Isolatie van een α -HCH-afbrekende bacterie

Uit de voornamelijk met α - en β -HCH vervuilde grond is een aërobe bacterie (stam A102) geïsoleerd die α -HCH kan gebruiken als enige koolstof- en energiebron [7, 12]. Deze stam is later gekarakteriseerd als *Pseudomonas vesicularis* (P59). De reinculture was in staat α -HCH te mineraliseren, waarbij 50 % van het α -HCH-koolstof na afbraak werd teruggevonden als CO_2 . De bacterie had een inductief enzymstelsel met een lag-fase van ongeveer 3 uur. De verdubbelingstijd van de bacterie bedroeg 6 uur. De optimum pH voor groei van de reinculture lag rond pH 7 en de optimum temperatuur tussen 25 en 30 °C. De eerste orde afbraakconstante lag rond 0,5 tot 0,8 h^{-1} bij lage α -HCH-concentraties (< 1,4 mg/l) met een maximale omzettingssnelheid van 1,4 $\text{mg l}^{-1} \text{minuut}^{-1}$. Voor de afbraak van α -HCH is de volgende afbraakroute voorgesteld (zie fig. 3) met als reactievergelijking:



De bacterie was niet in staat β -HCH af te breken. γ - en δ -HCH konden wel worden afgebroken door *Pseudomonas vesicularis*. De afbraak van γ -HCH, dat eveneens werd gebruikt als enige koolstof- en energiebron, verliep sneller dan die van α -HCH. δ -HCH werd veel langzamer afgebroken. Bovendien was voor deze afbraak bij hoge concentraties de aanwezigheid van een externe C-bron vereist. δ -HCH kan niet dienen als enige koolstof- en energiebron. α -, γ - en δ -HCH werden simultaan door de stam A102 afgebroken. Toevoeging van stam A102 (voorgekweekt op α -HCH) aan vervuilde grond verkleinde de lag-fase voor het begin van de afbraak van α -HCH.

Tabel 10. Enkele karakteristieken van de xenobiotische verontreinigingen aangetroffen in de vervuilde grond en gegevens over de omstandigheden [4].

verontreiniging	gehalte (mg/kg droge stof)	parameter	
α -HCH	400	vochtgehalte	30 %
β -HCH	230	pH-H ₂ O	7,7
γ -HCH	22	organische stofgehalte	0,9 %
δ -HCH	13	N _{kj} -gehalte	0,052 %
chloorbenzeen	2,2	CaCO ₃	38 %
1,2-dichloorbenzeen	1,3	totaal aantal bacteriën	10 ⁸ /g
1,4-dichloorbenzeen	1,5	α -HCH-afbrekende bacteriën	10 ³ /g
1,2,4-trichloorbenzeen	4,3		
1,3,5-trichloorbenzeen	0,8		
1,2,3,4-tetrachloorbenzeen	2,1		
1,2,3,5-tetrachloorbenzeen	1,6		
2,3-dichloorphenol	0,3		
3,5-dichloorphenol	1,3		

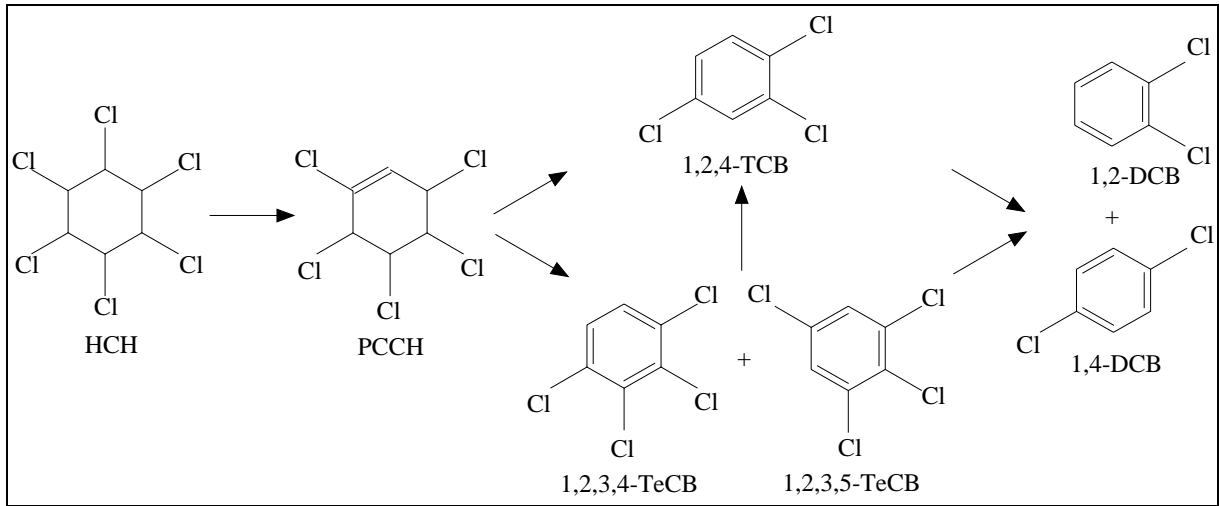


Fig. 2. Voorgestelde afbraakroute van α -HCH onder aërobe omstandigheden in een slurrie (100 gram grond l⁻¹ water) van vervuilde grond (overgenomen uit [3]).

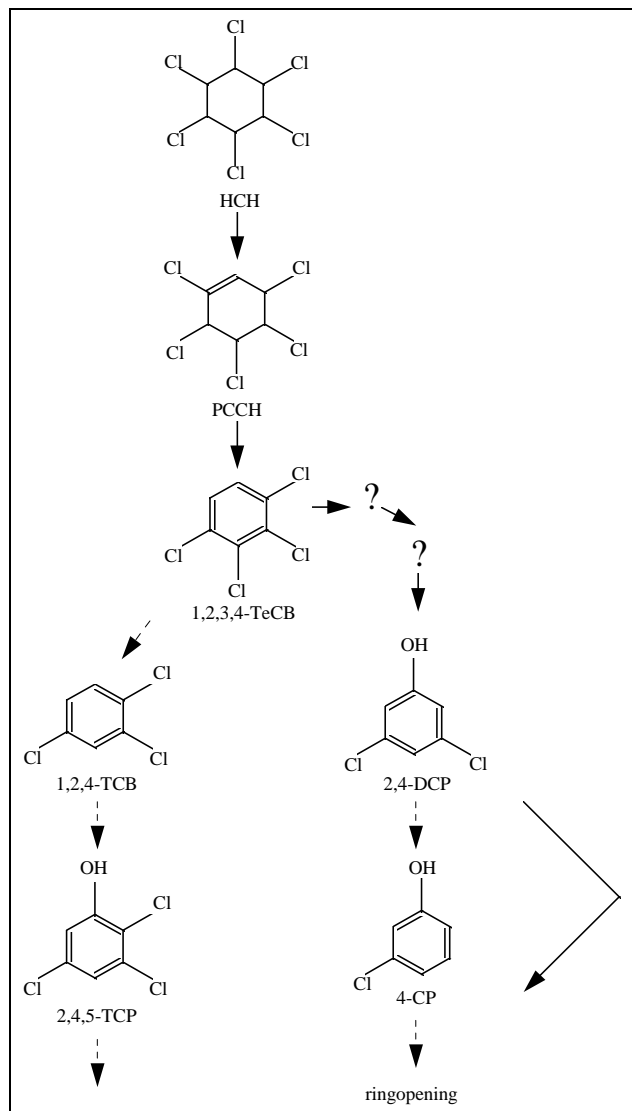


Fig. 3. Aërobe afbraakroute van α -HCH door stam A102 [7] (TeCB = tetrachloorbenzeen; TCB = trichloorbenzeen; TCP = trichloophenol; DCP = dichloorphenol; CP = chloorphenol).

3.1.3 Relatieve biochemische reactiviteit van α -, β - en γ -HCH

De omzettingssnelheid en het afbraakmechanisme van drie HCH-isomeren is in *in vitro* experimenten onder zowel aërobe als anaërobe omstandigheden bepaald met rattenlever cytochroom P₄₅₀ (als katalysator voor de reductieve dechlorering). Cytochroom P₄₅₀ werd gebruikt omdat het zowel onder anaërobe als aërobe omstandigheden kan reageren met HCH en bij afbraak vrijwel dezelfde producten oplevert als gevonden bij microbiële reïncultures en consortia. Anaëroob werd γ -HCH snel gedechloriseerd ($0,3 \text{ nmol nmol}^{-1} \text{ cyt. P}_{450} \text{ minuut}^{-1}$) en werden tetrachloorcyclohexeen (TeCCH) en chloorbenzeen (CB) gevormd. Onder aërobe omstandigheden werd γ -HCH eveneens afgebroken, maar met een lagere snelheid ($0,05 \text{ nmol nmol}^{-1} \text{ cyt. P}_{450} \text{ minuut}^{-1}$) dan onder anaërobe omstandigheden. α -HCH werd eveneens omgezet onder anaërobe omstandigheden, maar met veel lagere snelheid ($0,03 \text{ nmol nmol}^{-1} \text{ cyt. P}_{450} \text{ minuut}^{-1}$). β -HCH werd zowel onder anaërobe als aërobe omstandigheden niet afgebroken. Het verschil in (biologische) omzettingssnelheden wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de verschillende ruimtelijke structuren van de HCH-isomeren. De recalcitrantie van β -HCH werd verklaard door de afwezigheid van axiaal georiënteerde chlooratomen (i.e. trans geconfigureerde chlooratomen op naburige koolstofatomen). α - en γ -HCH hebben respectievelijk 2 en 3 axiaal georiënteerde chlooratomen hetgeen de relatieve reactiviteit van de HCH-isomeren zou verklaren (zie fig. 4).

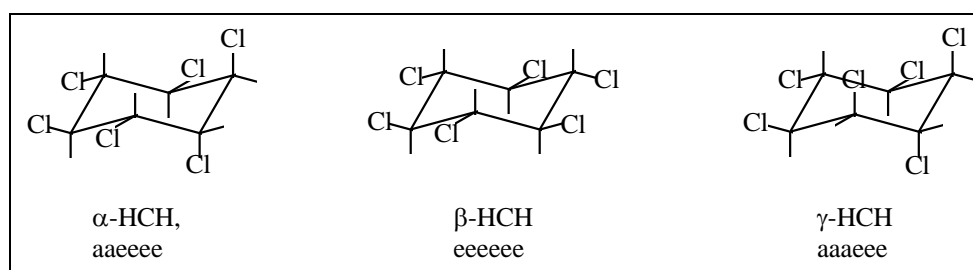


Fig. 4. Posities van de axiaal (a) en equatoriaal (e) georiënteerde chlooratomen van de drie onderzochte HCH-isomeren (overgenomen uit [5]).

3.1.4 Anaërobe omzetting van β -HCH en ophoping van β -HCH-afbrekende mengcultuur

De anaërobe afbraak van β -HCH is onderzocht in een continu kolomsysteem dat was geënt met een mengsel van Rijnsediment (Wageningen), zwaar met olie vervuild baggerslib (Rotterdam en Zierikzee), Ketelmeersediment, HCH verontreinigde grond (Hengelo) en anaëroob korrelslib (Centrale Suikerunie Maatschappij, Breda). Bij een influentconcentratie van $160 \mu\text{g/l}$ β -HCH werd na dosering van $0,1 \text{ mM}$ lactaat als elektronendonor en bij een hydraulische retentietijd van 10 uur na 20 dagen geen HCH meer in het effluent van de kolom aangetroffen. Verlaging van de hydraulische retentietijd naar 5 uur had geen effect op de omzetting van HCH. In het effluent van de kolom werd 25 - 37 % van initieel aanwezige hoeveelheid HCH aangetroffen als chloorbenzeen. De vorming van andere producten is niet onderzocht.

Een gedeelte van het β -HCH-afbrekende kolommateriaal is overgeënt in batches en na de vierde overenting zijn afbraakexperimenten uitgevoerd waarbij gepoogd is de afbraakroute van β -HCH door deze cultuur te bepalen. De omzetting van HCH bleek te verlopen via een initiële dichloor-eliminatie naar tetrachloorcyclohexeen (TeCCH) (zie fig. 5). De eindproducten van de afbraak waren chloorbenzeen (CB) (~ 67 %) en benzeen (B) (~ 19 %). Vermoedelijk verloopt de afbraak via dichloorcyclohexadien (DCCH) (zie fig. 6). Deze stof is echter zo instabiel dat ze onmiddellijk na vorming wordt gedehydrochloreerd (-HCl) waarbij CB wordt gevormd. Deze reactie is geen redoxreactie en vereist geen toevoeging van elektronen en wordt daarom verondersteld abiotisch van aard te zijn. De elektronendonor, lactaat, werd primair omgezet in propionaat en acetaat, waarna acetaat vervolgens verder werd omgezet in methaan. Deze methaanvorming kon worden geremd door de toevoeging van 5 mM 2-broomethaansulfonzuur (BrES), een speci-

fieke remmer van de methanogenese. De toevoeging van BrES had echter geen invloed op de afbraak van β -HCH. Bij incubaties met 100 mg/l vancomycine, een antibioticum tegen eubacteriën, en in gepasteuriseerde incubaties vond geen dechlorering van β -HCH plaats. Op grond daarvan worden de in de culture dechlorerende bacteriën verondersteld niet-sporenvormende eubacteriën te zijn.

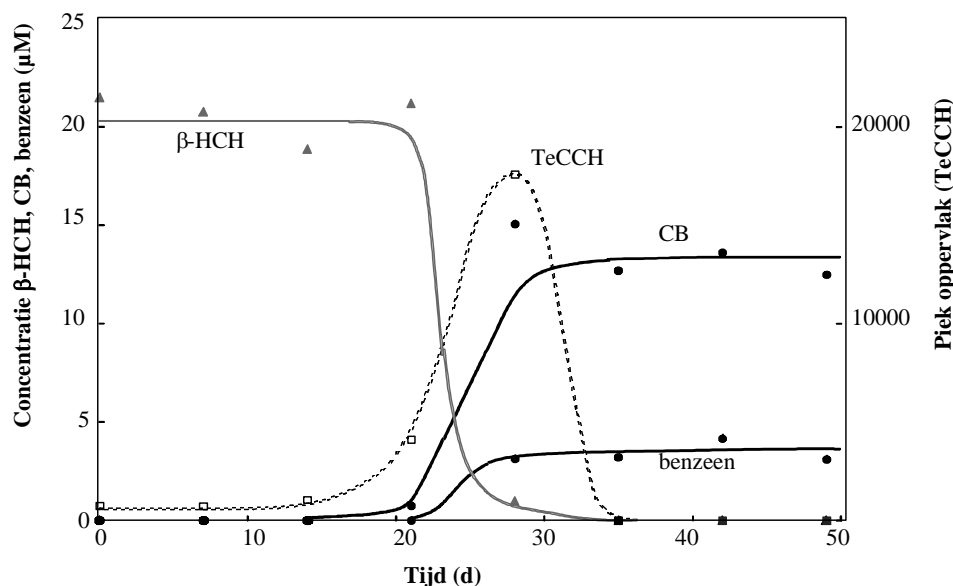


Fig. 5. Omzetting van β -HCH en vorming van δ -3,4,5,6-tetrachloorcyclohexeen (TeCCH), benzeen en chloorbenzeen (CB) door een vierde generatie ophopingsculture (overgenomen uit [17]).

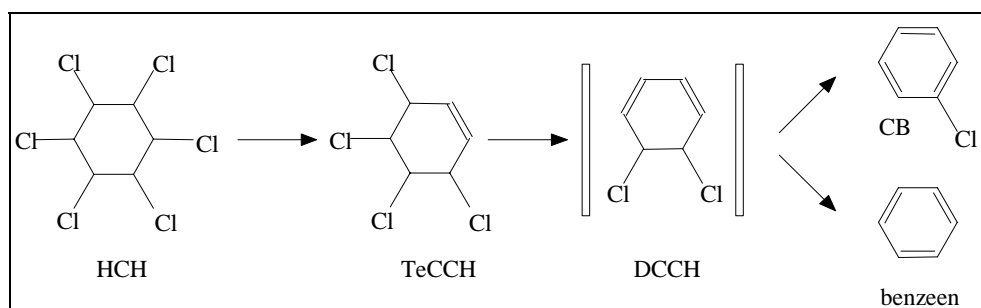


Fig. 6. Voorgestelde afbraakroute van β -HCH en vorming van chloorbenzeen en benzeen door een vierde generatie ophopingsculture (overgenomen uit [17]).

Dezelfde ophopingsculture was in staat om behalve β -HCH, eveneens α -, γ - en δ -HCH (elk 50 μM) af te breken. Bij afzonderlijke dosering van de isomeren werden α - en γ -HCH zonder lag-fase afgebroken naar chloorbenzeen (en vermoedelijk benzeen, maar de vorming van benzeen is niet onderzocht) binnen respectievelijk 15 en 130 dagen. De dechlorering van de δ -isomeer trad na een lag-fase van 60 dagen op. Bij simultane toevoeging van de vier HCH-isomeren aan een op β -HCH voorgekweekte culture werden α - en γ -HCH (18 μM) wederom zonder lag-fase binnen 15 dagen volledig afgebroken. Voor β -HCH (9 μM) trad afbraak pas na 5 dagen lag-fase op en de omzetting van δ -HCH (18 μM) verliep slechts zeer langzaam. Pas na 130 dagen was δ -HCH volledig afgebroken. Ongeveer 60 % van de oorspronkelijke hoeveelheid van de HCH-isomeren tezamen werd na afbraak teruggevonden als chloorbenzeen. Het lijkt erop dat het dechlorerende enzym moet worden geïnduceerd door een HCH-isomeer, maar het is weinig specifiek ten opzichte van de verschillende HCH-isomeren. Het is voorsnog niet duidelijk of het hier

een cometabolische omzetting of een dechlorering gekatalyseerd door meer specifieke enzym-systemen betreft.

3.1.5 Anaërobe omzetting van HCH-isomeren door ongeadapteerd methanogeen korrelslib

De anaërobe omzetting van β -HCH is onderzocht met drie methanogene consortia, opgekweekt in Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB)-reactoren gevoed met methanol, een mengsel van vluchtige vetzuren (VFA) of sucrose. De reactoren (volume 10 liter, hydraulische retentietijd 12 uur) waren oorspronkelijk geënt met slib afkomstig uit een 'full-scale' UASB-reactor van CSM (Breda). De organische belasting van de reactoren was $5 \text{ kg COD m}^{-3} \text{ dag}^{-1}$ voor de sucrose gevoede reactor (overeenkomend met een influentconcentratie van 12 mM sucrose, gebufferd met 23 mM NaHCO_3) en $10 \text{ kg COD m}^{-3} \text{ dag}^{-1}$ voor de reactoren gevoed met vluchtige vetzuren (VFA) en methanol ($\text{COD} = \text{Chemical Oxygen Demand} = \text{chemisch zuurstofverbruik}$). De vluchtige vetzuren (acetaat-, propionaat- en butyraatconcentratie in influent van de reactor respectievelijk $19, 14, \text{ en } 13 \text{ mM}$) werden met NaOH geneutraliseerd. De methanolreactor (100 mM in influent) werd gebufferd met 30 mM NaHCO_3 . De COD-verwijderingsrendementen van alle drie de reactoren waren minstens 85% . Er was geen VFA in het effluent van de reactoren detecteerbaar en de COD werd behalve naar biomassa compleet naar methaan omgezet. De reactoren waren reeds 2,5 tot 3 jaar bedreven voor bemonstering ten behoeve van de β -HCH-experimenten.

De afbraak van β -HCH werd onderzocht in batchincubaties met *gecrushed* (gesuspenderde vorm) korrelslib afkomstig uit de met methanol, VFA of sucrose gevoede reactor met een slibconcentratie in de batches van respectievelijk $1,5, 2,7 \text{ en } 2,2 \text{ g VSS (organische stof) l}^{-1}$. De batches werden stilstaand geïncubeerd bij $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Aan de incubaties werd wekelijks $0,5 \text{ g COD/l}$ van het betreffende cosubstraat gedoseerd als elektronendonor. Het korrelslib uit de drie reactoren was in staat onder methanogene condities $5 \text{ mg l}^{-1} \beta$ -HCH af te breken zonder voorafgaande adaptatieperiode (zie fig. 7) [24]. De omzettingssnelheid van β -HCH was voor de drie typen slib ongeveer gelijk (methanol, VFA en sucrose gevoed slib): $0,10, 0,13, \text{ en } 0,12 \text{ mg g}^{-1} \text{ VSS dag}^{-1}$. Chloorbenzeen en benzeen werden gevormd in een verhouding van ongeveer $1 : 1,2 - 1,5$.

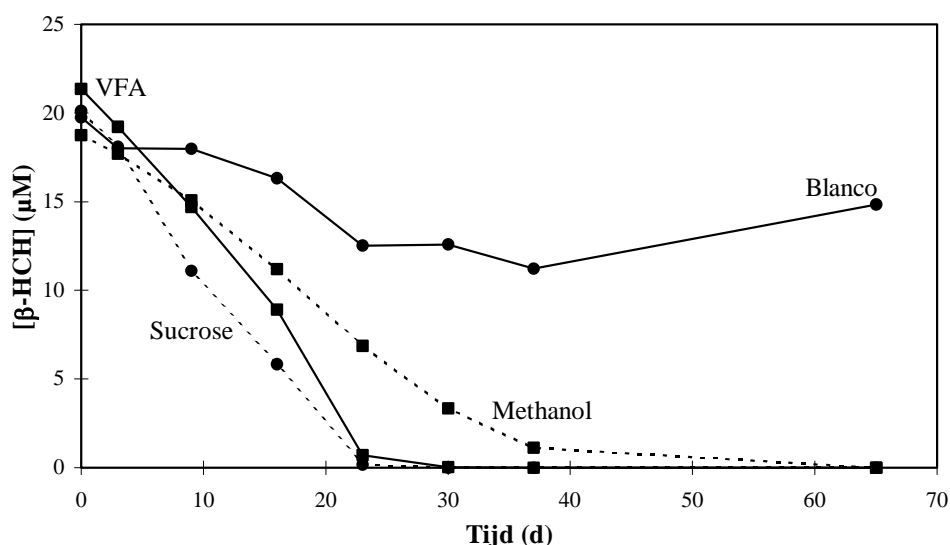


Fig. 7. Afbraak van β -HCH door *gecrushed* anaëroob korrelslib afkomstig uit de met sucrose, een mengsel van vluchtige vetzuren (VFA) of methanol gevoede reactor.

Slechts 56 tot 67 % van het initieel aanwezige β -HCH werd teruggevonden als product. Het korrelslib verwijderd het β -HCH waarschijnlijk via de in figuur 6 weergegeven dechloreringsroute. TeCCH werd echter nooit aangetroffen als intermediair.

β -HCH werd niet omgezet door geautoclaveerd korrelslib, hetgeen lijkt aan te geven dat het hier een omzetting betreft die de aanwezigheid van intacte enzymesystemen vereist. Doordat adaptatie niet is geconstateerd voor de omzetting van β -HCH door korrelslib, is het niet uitgesloten dat het een cometabole omzetting betreft. In steriele blanco's werd β -HCH niet afgebroken.

De afbraak van β -HCH werd niet of nauwelijks beïnvloed door de aard van het slib of de wijze van cosubstraatdosering [25]. Het slib uit de met methanol gevoede reactor brak β -HCH met dezelfde snelheid af, onafhankelijk van het feit of het slib *gecrushed* (in gesuspenderde vorm) was of in hele korrels. Ook had de toevoeging van 5 g COD/l (100 mM) geen versnellende werking op de afbraak van β -HCH vergeleken met het doseren in kleinere porties (0,5 g COD l⁻¹ week⁻¹). Zonder cosubstraat werd β -HCH langzamer afgebroken.

Er is eveneens onderzoek uitgevoerd naar de invloed van cosubstraatdosering op de verhouding van de hoeveelheid chloorbenzeen en benzeen (CB : B-ratio) die werd gevormd tijdens de afbraak van β -HCH. De achterliggende gedachte was dat de relatieve hoeveelheid chloorbenzeen zou kunnen worden verlaagd door een langdurige dosering van kleine hoeveelheden cosubstraat. Dit omdat bij de vorming van CB in tegenstelling tot benzeen geen elektronen nodig zijn. De veronderstelling was dat de chloorbenzeenvorming een gevolg was van een elektronentekort aan het eind van het experiment. De wijze van cosubstraatdosering bleek echter geen invloed te hebben op de CB : B-ratio (zie fig. 8). Er moet echter wel worden opgemerkt dat de CB : B-ratio in dit experiment hoger lag dan in het eerder beschreven experiment met de drie typen korrelslib (1 : 2 - 3 in plaats van 1 : 1,2 - 1,5) [25].

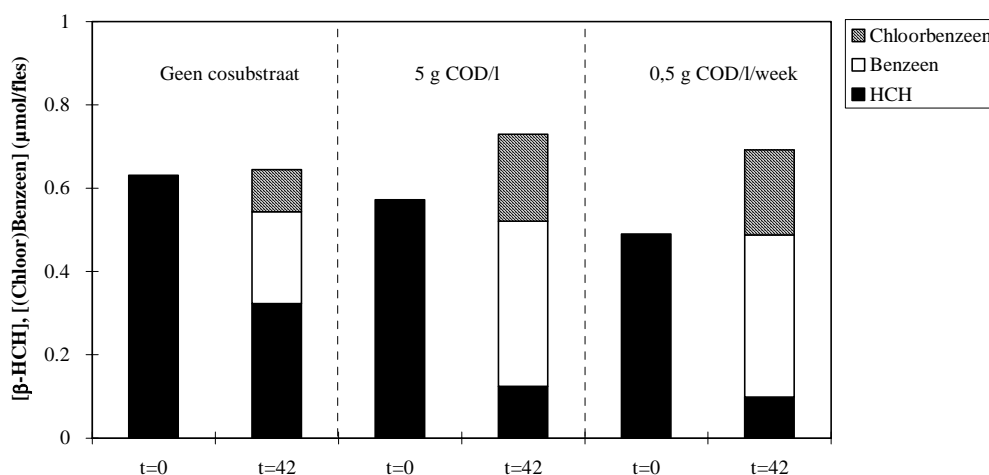


Fig. 8. Vorming van chloorbenzeen en benzeen door gecrushed korrelslib afkomstig uit de met methanol gevoede reactor bij verschillende cosubstraatdoseringen na 42 dagen.

3.1.6 Anaëroobe omzetting van α - en β -HCH in vervuilde grond

De anaëroobe afbraak van α - en β -HCH in vervuilde grond (α -HCH = 37, β -HCH = 35, γ -HCH = 5, δ -HCH = 2, ϵ -HCH = 2, Cu = 20, Zn = 50, Pb = 4,7 en Hg = 50 mg/kg) is onder verschillende omstandigheden onderzocht. De microbiële populatie in de onderzochte grond bleek in staat de aanwezige HCH (2 tot 2,5 μ mol per incubatie) om te zetten zodra de grond in anaëroob methanogeen medium was gebracht (1 : 1 slurry) (zie fig. 9). Chloorbenzeen en benzeen werden in equimolaire hoeveelheden gevormd. Het is niet na te gaan of één van de producten preferentieel

uit één van beide HCH-isomeren werd gevormd. Chloorbenzeen en benzeen werden niet verder omgezet [25].

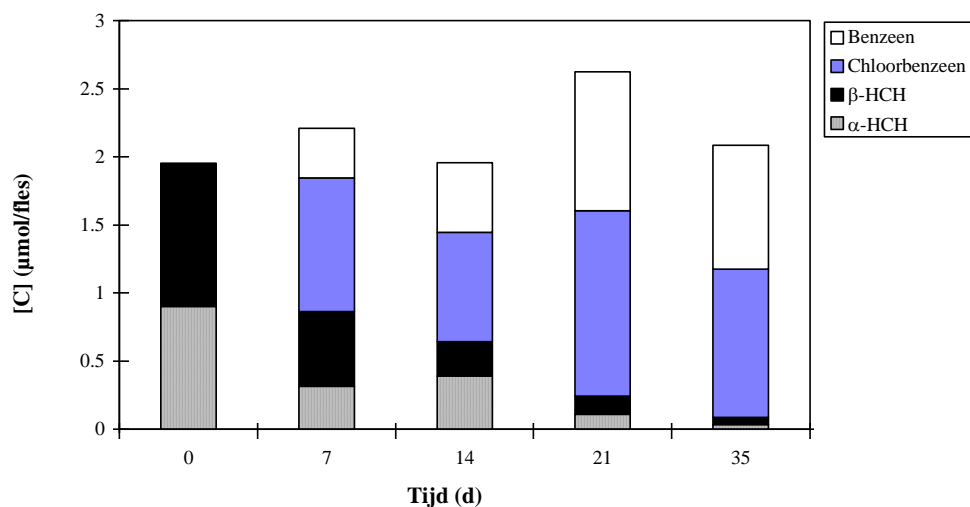


Fig. 9. Afbraak van α - en β -HCH en vorming van benzeen en chloorbenzeen in vervuilde grond.

Na toevoeging van levend of geautoclaveerd anaëroob korrelslib (zowel methanol (1,3 g/l DS) als VFA gevoed (2,7 g DS/l)) aan met α - en β -HCH verontreinigde grond, werd HCH niet significant sneller verwijderd (zie fig. 10). Bij toevoeging van het anaërobe korrelslib aan steriele grond werden α - en β -HCH wel afgebroken, zij het met minder hoge snelheid als in ongeautoclaveerde grond. Dit wijst wederom op een groot aandeel van de reeds in de vervuilde grond aanwezige bacteriën in de afbraak van HCH.

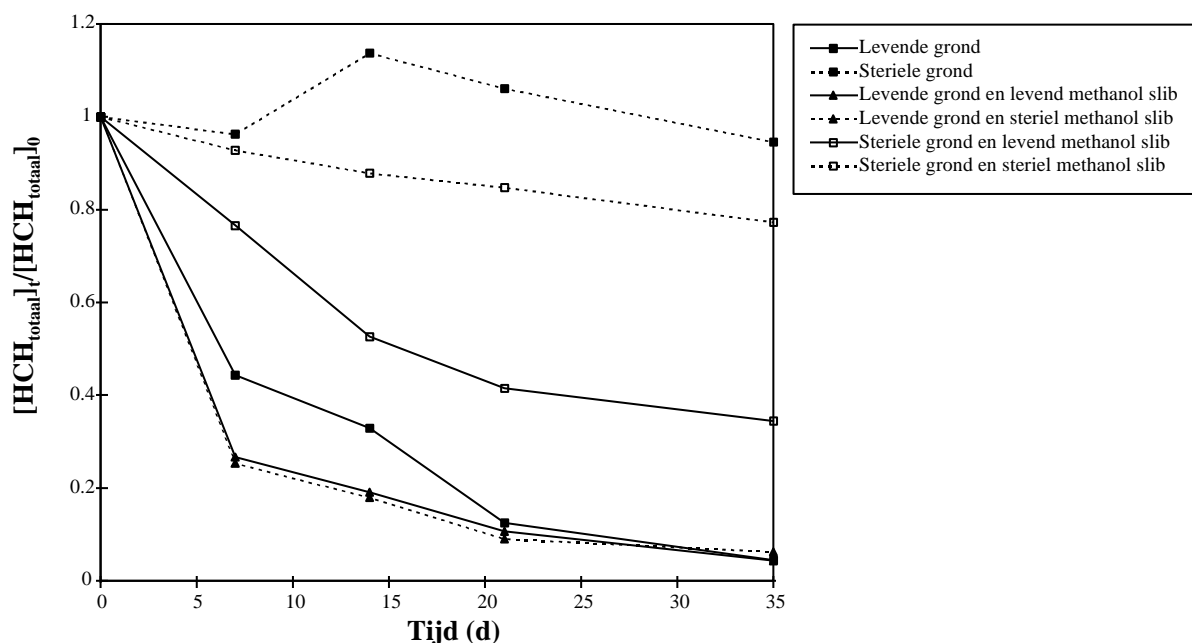


Fig. 10. Afbraak van α - en β -HCH (HCH_{totaal}) in vervuilde (steriele)grond in aanwezigheid van (geautoclaveerd) slib of zonder toevoegingen.

Er werd geen afbraak van HCH waargenomen in steriele grond (in aanwezigheid van geautoclaveerd slib). De dechlorerende activiteit is derhalve biologisch van aard. Mogelijkerwijs speelt de geringe beschikbaarheid van HCH in de grond een rol bij de afbraak door micro-organismen in

de bodem, zowel in aanwezigheid van het korrelslib als zonder toevoegingen. De afbraaksnelheid van HCH wordt waarschijnlijk bepaald door de oplosbaarheid van HCH in het medium, aangezien bacteriën voornamelijk verbindingen afbreken die opgelost in water aanwezig zijn. Het is ook mogelijk dat er een voor de korrelslibbacteriën toxische verbinding in de bodem aanwezig was, die remmend werkte op de dechlorerende bacteriën. Vrijwel alle beschikbare substraat werd echter omgezet naar methaan en het lijkt er dus op dat methanogene bacteriën in het slibgrondmengsel niet verantwoordelijk zijn voor de dechlorerende activiteit.

3.1.7 *Belangrijke vondsten*

- α -HCH kan door bacteriën, aanwezig in vervuilde grond, onder aërobe omstandigheden worden afgebroken. Hierbij wordt 20 - 40 % van de α -HCH gemineraliseerd tot CO₂. Uit deze vervuilde grond is een bacterie culture geïsoleerd die α -HCH als enige koolstof- en energiebron kan gebruiken.
- Bij de anaërobe afbraak van α -HCH in vervuilde grond werd na toevoeging van anaëroob slib α -HCH vooral omgezet naar chloorbenzeen (65 %) en di- en trichloorphenolen (20 %).
- De reactiviteiten van de verschillende HCH-isomeren worden waarschijnlijk bepaald door de verschillende ruimtelijke structuren van de HCH-isomeren.
- β -HCH kan anaëroob worden afgebroken. Er is een ophopingsculture verkregen die β -HCH via een initiële dichlooreliminatie tot tetrachloorcyclohexeen (TeCCH) omzet en vervolgens naar chloorbenzeen (67 %) en benzeen (19 %). Deze culture, vermoedelijk een niet-sporenvormende eubacterie, is ook in staat andere HCH-isomeren om te zetten.
- Anaëroob korrelslib, afkomstig uit een met methanol, vluchtige vetzuren of sucrose gevoede UASB-reactor, is in staat β -HCH af te breken zonder voorafgaande adaptatieperiode. Chloorbenzeen en benzeen worden gevormd in de verhouding 1 : 1,2 - 1,5. De omzettingssnelheid van β -HCH van de drie typen korrelslib was ongeveer gelijk (0,10 - 0,13 mg β -HCH g⁻¹ VSS dag⁻¹).
- De microbiële populatie in met α - en β -HCH vervuilde grond bleek in staat de aanwezige HCH om te zetten naar chloorbenzeen en benzeen zodra de grond in anaëroob medium was gebracht.

3.2 **Laboratoriumonderzoek bij TNO**

3.2.1 *Inleiding*

TNO heeft in de afgelopen 4 jaar onderzoek gedaan naar de afbraak van HCH. Het onderzoek was gericht op het ontwikkelen van een proces, waarin de afbreekbaarheid van alle HCH-isomeren (dus ook het β -HCH) wordt bewerkstelligd. Hiertoe zijn in eerste instantie een aantal batchexperimenten uitgevoerd met verschillend entmateriaal en onder twee verschillende redoxcondities (anaëroob-methanogeen en aëroob) (zie 3.2.2). Vervolgens zijn batchexperimenten uitgevoerd met ongeadapteerd methanogeen korrelslib om de afbraak van β -HCH te bestuderen (zie 3.2.3). De belangrijkste vondsten zijn in 3.2.4 weergegeven.

3.2.2 *Anaërobe omzetting van HCH-isomeren in grond, sediment en korrelslib*

Door Boerma [6] zijn batchexperimenten uitgevoerd met als doel de biodegradatie van alle HCH-isomeren te onderzoeken onder aërobe en anaërobe condities bij combinaties van drie soorten entmateriaal.

De volgende condities zijn onderzocht:

- A. Aërobe suspensie met vervuilde grond¹.
- B. Anaërobe suspensie van met HCH vervuilde grond en acetaat.
In dit experiment werd getoetst of zich in de grond van nature anaërobe HCH dechlorerende micro-organismen bevinden.
- C. Anaërobe suspensie van met HCH vervuilde grond, sediment² en acetaat.
In dit experiment werd getoetst of een anaëroob sediment, verontreinigd met HCH, micro-organismen bevat, die anaëroob HCH kunnen afbreken.
- D. Anaërobe suspensie met vervuilde grond, sediment, anaëroob korrelslib³ en acetaat.
In dit experiment werd getoetst of met methanogeen korrelslib anaërobe afbraak van β -HCH kon worden geïnduceerd.

De resultaten van de aërobe suspensie met vervuilde grond (zie fig. 11) laten zien dat er binnen 90 dagen geen afbraak plaatsvindt van β -, δ -, ϵ -, γ -HCH. Alleen α -HCH wordt voor 78 % omgezet.

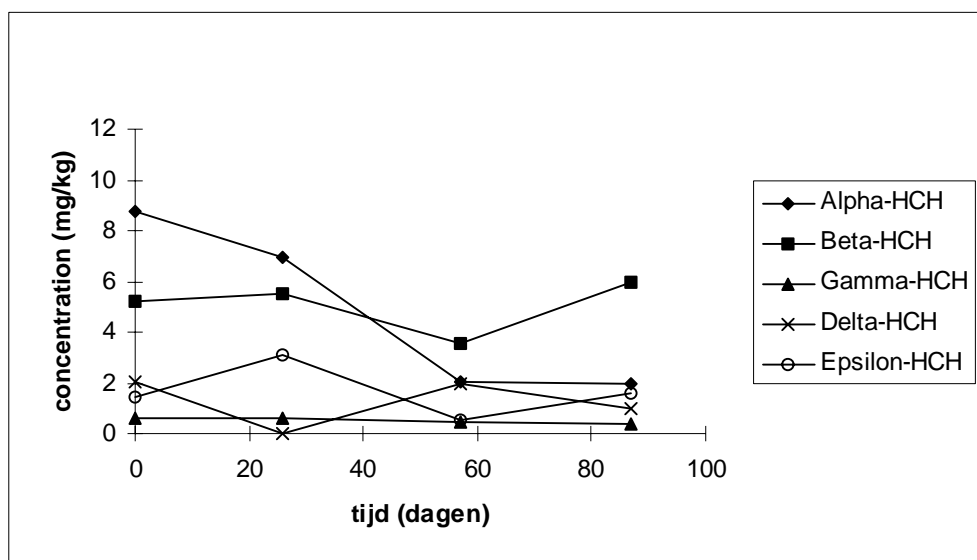


Fig. 11. Afname van de HCH-concentratie (α -HCH (\blacklozen), β -HCH (\blacksquare), δ -HCH (\times), ϵ -HCH (\blacktriangle) en γ -HCH (\circ) in de tijd voor de aërobe grondsuspensie.

Onder anaërobe condities met vervuilde grond als entmateriaal en acetaat als elektronendonator (zie fig. 12) worden alle HCH-isomeren in significante hoeveelheden afgebroken, uitgezonderd het β -HCH. Binnen 90 dagen werden α -, δ -, ϵ - en γ -HCH voor respectievelijk 91, 94, 100 en 58 % afgebroken.

¹ (\pm 100 mg HCH/kg) van Service Centrum Grondreiniging.

² Sediment uit het Twentekanaal bij Hengelo ($<$ 400 μ g totaal HCH/kg).

³ Anaëroob korrelslib uit een UASB-reactor op VFA (LUW, M.H.A. van Eekert).

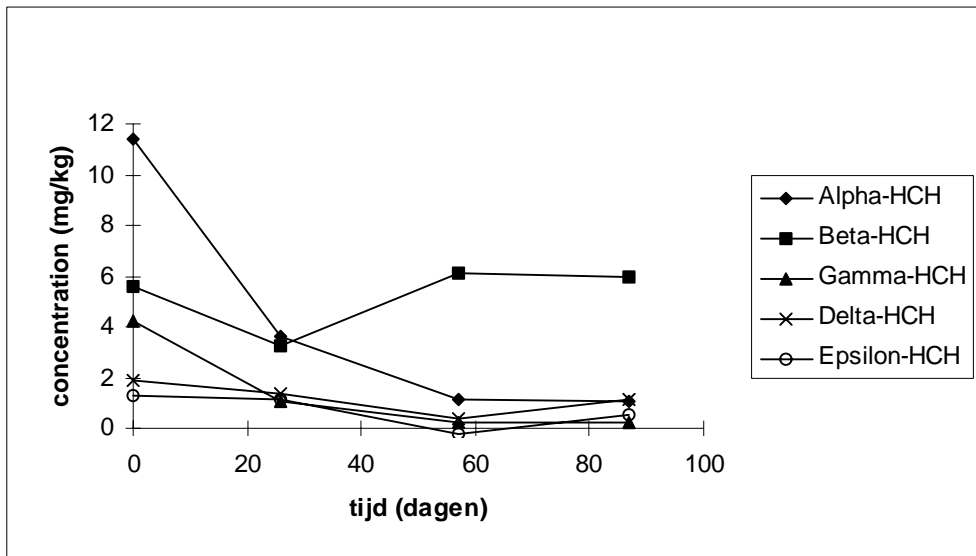


Fig. 12. Afname van de HCH-concentratie (α -HCH (\blacklozen), β -HCH (\blacksquare), δ -HCH (\times), ε -HCH (\blacktriangle) en γ -HCH (\circ) in de tijd voor de anaërobe grondsuspensie met acetaat als elektronen-donor.

De resultaten van de anaërobe suspensie met vervuilde grond en met HCH vervuild sediment uit het Twentekanaal als entmateriaal zijn weergegeven in figuur 13. De resultaten zijn vergelijkbaar met onderdeel B (alleen grond, zonder toevoeging). Ook hier werd significant aantoonbare omzetting van alle HCH-isomeren gevonden, behalve voor β -HCH. Binnen 90 dagen werden α -, δ -, ε - en γ -HCH voor respectievelijk 86, 58, 74 en 76 % afgebroken.

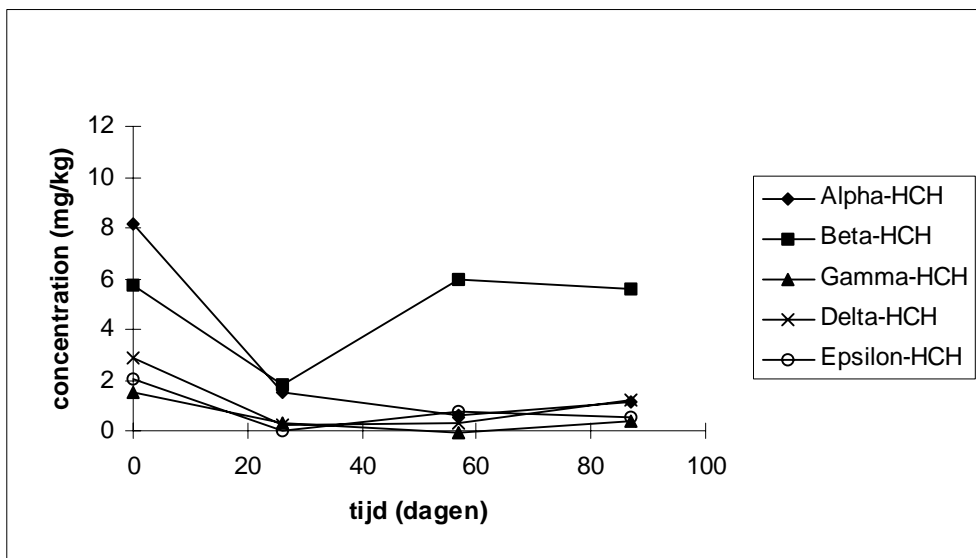


Fig. 13. Afname van de HCH-concentratie (α -HCH (\blacklozen), β -HCH (\blacksquare), δ -HCH (\times), ε -HCH (\blacktriangle) en γ -HCH (\circ) in de tijd voor de anaërobe suspensie met grond en sediment als entmateriaal en acetaat als elektronendonor.

De resultaten van de anaërobe suspensie van met HCH vervuilde grond, sediment en korrelslib als entmateriaal zijn weergegeven in figuur 14. De resultaten zijn het beste van alle geteste condities. Binnen 90 dagen werden α -, β -, δ -, ε - en γ -HCH voor respectievelijk 100, 100, 92, 69 en 100 % afgebroken.

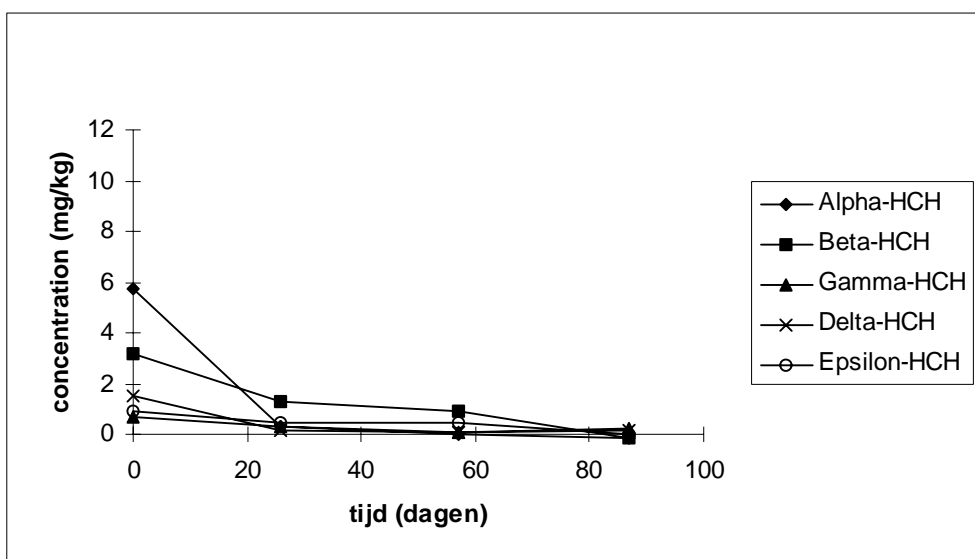


Fig. 14. Afname van de HCH-concentratie (α -HCH (\blacklozen), β -HCH (\blacksquare), δ -HCH (\times), ε -HCH (\blacktriangle) en γ -HCH (\circ) in de tijd voor de anaëroobe suspensie met grond, sediment en korrelslib als entmateriaal en acetaat als elektronendonor.

De HCH-afbraakrendementen van de vier geteste condities (A t/m D) zijn in tabel 11 samengevat.

Tabel 11. Overzicht van de verkregen afbraakrendementen per HCH-isomeer voor de geteste condities (A t/m D).

	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)
	aëroob	anaëroob + acetaat	anaëroob + acetaat + sediment	anaëroob + acetaat + sediment + anaëroob korrelslib
α -HCH	78	91	86	100
β -HCH	NS	NS	NS	100
δ -HCH	36	94	58	92
ε -HCH	51	100	74	69
γ -HCH	NS	58	76	100

NS = niet significant

De conditie met vervuilde grond, vervuild sediment en anaëroob korrelslib gaf de beste resultaten. Het was de enige conditie waaronder het recalcitrante β -HCH volledig werd verwijderd. Er werd besloten om in vervolgetperimenten (zie 3.2.3) te onderzoeken of met uitsluitend korrelslib als entmateriaal afbraak van β -HCH kon worden gerealiseerd. Op dat moment (eind 1995) was afbraak van β -HCH door middel van korrelslib nog niet onderzocht.

3.2.3 Anaëroobe afbraak van β -HCH door ongeadapteerd methanogeen korrelslib

Door Van Pelt [26] zijn opofferingsbatchexperimenten uitgevoerd met als doel de afbraak van β -HCH in mineraal medium te onderzoeken met korrelslib (LUW, M.H.A. van Eekert) als enig entmateriaal. Per batch is ongeveer 1 mg β -HCH toegevoegd. In eerste instantie is geen elektronendonor toegevoegd, omdat het korrelslib zelf ook een elektronendonor kan bevatten. In de loop van het experiment is drie keer elektronendonor in de vorm van ethanol (4 mg/l) toegevoegd. De resultaten zijn weergegeven in figuur 15.

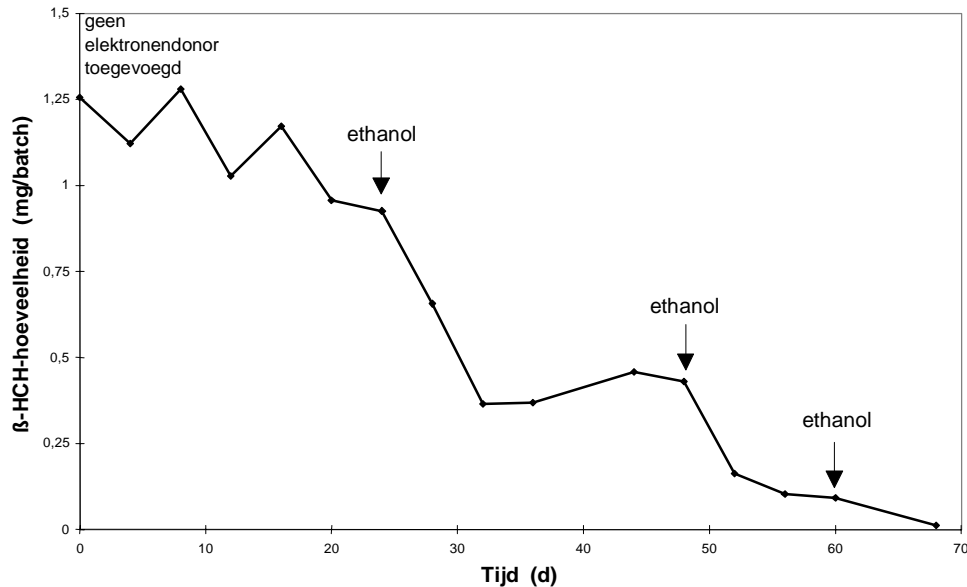


Fig. 15. Afname van de hoeveelheid β -HCH in de tijd, aangetoond door middel van een opofferingsbatchexperiment. Op de drie aangegeven tijdstippen is er 4 mg/l ethanol aan de batches toegevoegd.

Uit figuur 15 blijkt dat in de periode dat er geen ethanol was toegevoegd (0 - 24 d) er al sprake was van enige afname van de hoeveelheid β -HCH. Blijkbaar bevatte het korrelslib nog voldoende elektronendonor of is het korrelslib zelf als elektronendonor gaan fungeren voor de afbraak van β -HCH. Na toevoeging van ethanol (t = 24 d) trad een versnelling op in de afbraak van β -HCH. Na een aantal dagen trad stagnatie op van de afbraak (t = 32 - 48 d), waarschijnlijk door gebrek aan elektronendonor. Na opnieuw toevoegen van ethanol (t = 48, t = 60) bleek volledige afbraak van β -HCH mogelijk. De dechlorering bleek te verlopen naar de producten chloorbenzeen (20 %) en benzeen (80 %).

3.2.4 Belangrijke vondsten

- De autochtone micro-organismen in met HCH verontreinigde grond en in met HCH verontreinigd sediment bleken niet in staat β -HCH anaëroob te dechloreren zonder toevoeging van korrelslib.
- Bij onderzoek naar de degradatie van alle HCH-isomeren bleek een combinatie van de ent-materialen vervuilde grond, vervuild sediment en anaëroob korrelslib succesvol bij de afbraak van alle isomeren inclusief het recalcitrante β -HCH.
- Onderzoek naar de degradatie van β -HCH in alleen de aanwezigheid van anaëroob korrelslib leverde volledige dechlorering van β -HCH op. Toevoeging van de elektronendonor ethanol versnelde de afbraak van β -HCH en resulteerde uiteindelijk in een B/MCB-verhouding van 4 : 1.

3.3 Overzicht onderzoek HCH-biodegradatie bij LUW en TNO

Een overzicht van het onderzoek dat verricht is naar de biodegradatie van β -HCH is weergegeven in tabel 12. Het overzicht is gericht op de anaërobe omzetting van β -HCH. Dit is de meest recalcitrante en toxisch gezien de meest risicovolle HCH-isomeer.

HOOFDSTUK 4

NIEUWE HCH-BIOREMEDIATIECONCEPTEN

4.1 Inleiding

In dit hoofdstuk zullen een aantal nieuwe HCH-bioremediatieconcepten worden behandeld, uitgaande van de biologische afbraakroutes voor volledige mineralisatie van HCH (zie 4.2).

Er worden achtereenvolgens drie nieuwe saneringsconcepten beschreven:

- *in situ* beheersing van de HCH-verontreiniging (zie 4.3);
- *full-site* remediatie (zie 4.4);
- *on-site* biopile behandeling (zie 4.5).

4.2 Volledige biologische mineralisatie

Uit het laboratoriumonderzoek is gebleken dat HCH anaëroob kan worden omgezet. In dit hoofdstuk worden een aantal beheers- en saneringsconcepten beschreven waarin gebruik wordt gemaakt van de anaërobe omzetting van HCH. De concepten zullen na afloop van fase 1 van het onderzoek worden uitgewerkt en op hun marktpotentie worden geëvalueerd.

Een succesvolle uitvoering op laboratoriumschaal betekent dat er ook perspectieven zijn om de anaërobe afbraak van HCH toe te passen in de waterzuiveringstechniek. De beheersconcepten door middel van onttrekking van water aan de Handelskade te Deventer en Dagra te Bunschoten maken momenteel gebruik van een aërobe waterzuivering. De uitwerking van het anaërobe waterzuiveringsconcept zal vooralsnog niet plaatsvinden in deze studie, die zich primair richt op (*in situ*) bodemtoepassingen.

Naar aanleiding van de in hoofdstuk 3 beschreven resultaten kunnen grofweg de volgende mogelijke afbraakroutes voor volledige mineralisatie van HCH worden beschreven (zie fig. 16).

Uit het literatuuronderzoek (zie hoofdstuk 3) blijkt dat afbraak van alle HCH-isomeren aëroob niet kan worden gerealiseerd. Om volledige mineralisatie te bereiken, moet de eerste afbraakstap (i) anaëroob zijn. Hierbij wordt HCH afgebroken tot monochloorbenzeen en benzeen. Benzeen en monochloorbenzeen kunnen aëroob (route iia) worden gemineraliseerd [10]. Er zijn aanwijzingen dat onder bepaalde omstandigheden chloorbenzeen [9] en benzeen anaëroob (route iib) kunnen worden afgebroken [11, 13, 14, 18, 28]. Monochloorbenzeen lijkt vooralsnog persistent te zijn onder deze sterk gereduceerde condities.

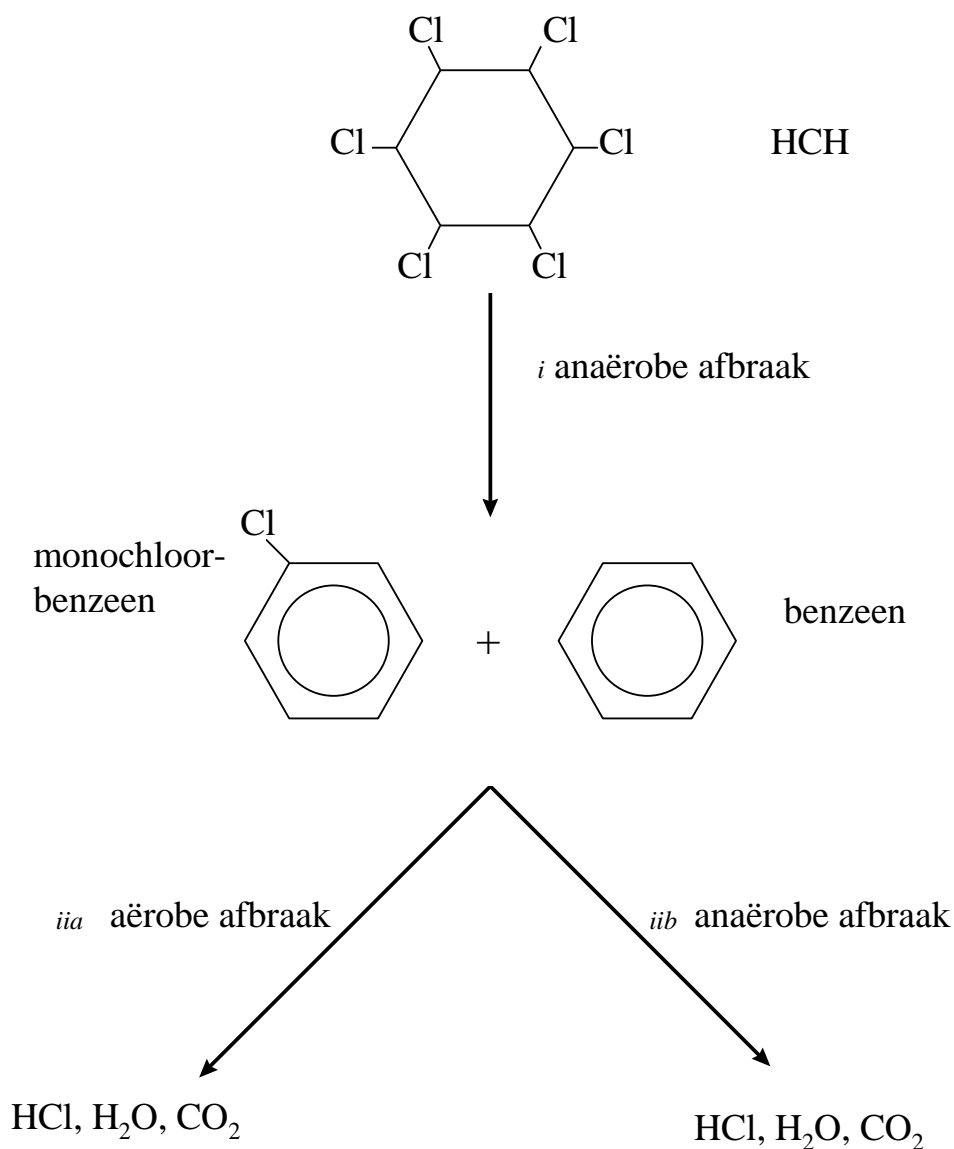


Fig. 16. Perspectiefvolle afbraakroutes voor volledige mineralisatie van HCH.

4.3 In situ beheersing

Een perspectiefvolle toepassing van biodegradatie van HCH is de *in situ* reiniging van met HCH verontreinigd grondwater met behulp van natuurlijke afbraak, zo nodig gestimuleerd in een bioscherm of een geactiveerde zone. Voor selectie van de juiste bioschermvariant kan een beslissystematiek worden gevolgd zoals is weergegeven in figuur 17.

Uit de figuur blijken vier mogelijkheden:

1. Volledige intrinsieke (passieve) mineralisatie van HCH (geen bioscherm)

De eerste mogelijkheid is dat er in de bodem voldoende anaërobe afbraakcapaciteit is om HCH tot (monochloor)benzeen af te breken en dat deze tussenproducten verder intrinsiek kunnen worden gemineraliseerd. De tweede stap zou bijvoorbeeld in een van nature aanwezige aërobe bodemzone kunnen plaatsvinden. In dat geval is er sprake van volledige intrinsieke degradatie van HCH. Er is dus in deze situatie geen stimulering van de afbraak nodig. Monitoring van het natuurlijke afbraakproces is dan mogelijk de meest geschikte variant.

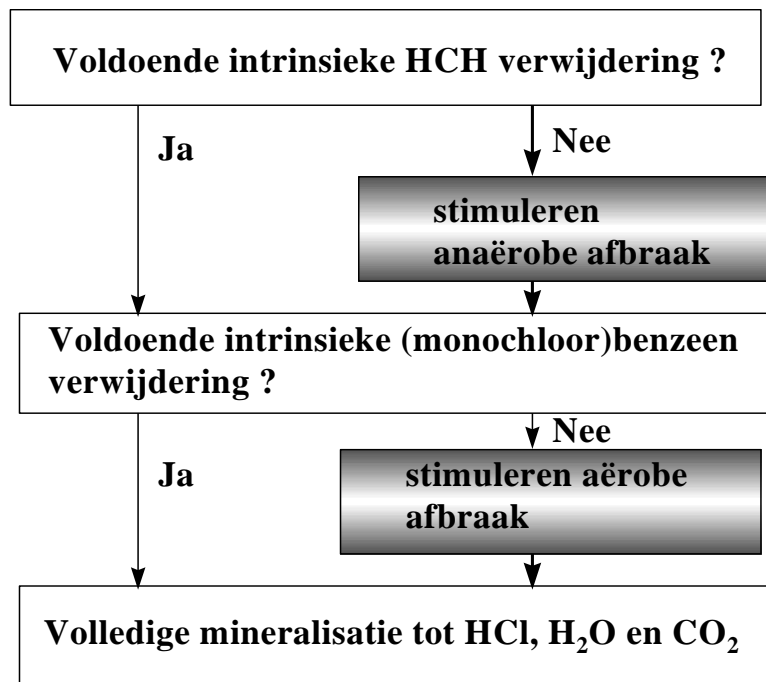


Fig. 17. Biosfermbeslissysteem voor in situ beheersing.

2. *Passieve intrinsieke afbraak tot (monochloor)benzeen en aërobe stimulering van volledige mineralisatie van HCH (aëroob bioscherm)*

De tweede mogelijkheid is dat de bodem over voldoende intrinsieke anaërobe afbraak van HCH tot (monochloor)benzeen beschikt, maar dat de mineralisatie van de intermediären niet (voldoende) snel verloopt. In dit geval is een aërobe stimulering van de afbraak van monochloorbenzeen en benzeen noodzakelijk.

3. *Gestimuleerde anaërobe afbraak van HCH tot (monochloor)benzeen (anaëroob bioscherm) en verdere passieve intrinsieke mineralisatie*

De derde mogelijkheid is dat de intrinsieke anaërobe afbraakcapaciteit van HCH in de bodem onvoldoende is en dat deze moet worden gestimuleerd. Dit kan door middel van een anaëroob bioscherm of geactiveerde zone, waarin de anaërobe biodegradatie van HCH tot (monochloor)benzeen wordt gestimuleerd. Deze stimulering kan plaatsvinden door toediening van een elektronendonor, zo nodig gecombineerd met korrelslib of andere HCH-afbrekende micro-organismen.

4. *Gestimuleerde anaërobe afbraak van HCH tot (monochloor)benzeen en verdere stimulering van de mineralisatie (anaëroob en aëroob bioscherm)*

In dit procesconcept moet zowel de anaërobe afbraak van HCH tot (monochloor)benzeen als de aërobe afbraak van (monochloor)benzeen worden gestimuleerd. Dit is noodzakelijk als de capaciteit van de bodem onvoldoende is om beide afbraakprocessen te laten verlopen. Karakteristiek voor HCH-verontreinigingen is een bron van verontreinigingen waarin hoge HCH-gehalten voorkomen in de grond en het grondwater. In de veelal lange pluim worden hoofdzakelijk (chlor)benzenen aangetroffen. Beheersing van de bron is op extensieve wijze mogelijk door de uit de bron stromende HCH-verontreinigingen in een gestimuleerde anaërobe zone om te zetten. Indien uit het onderzoek blijkt dat de intrinsieke omzetting van de intermediären niet plaatsvindt, kan achter de anaërobe zone een aërobe zone worden aangebracht (zie fig. 18).

Een alternatief kan zijn om de verontreinigingen, die in de pluim aanwezig zijn, separaat door middel van een grondwateronttrekking en bovengrondse behandeling te saneren.

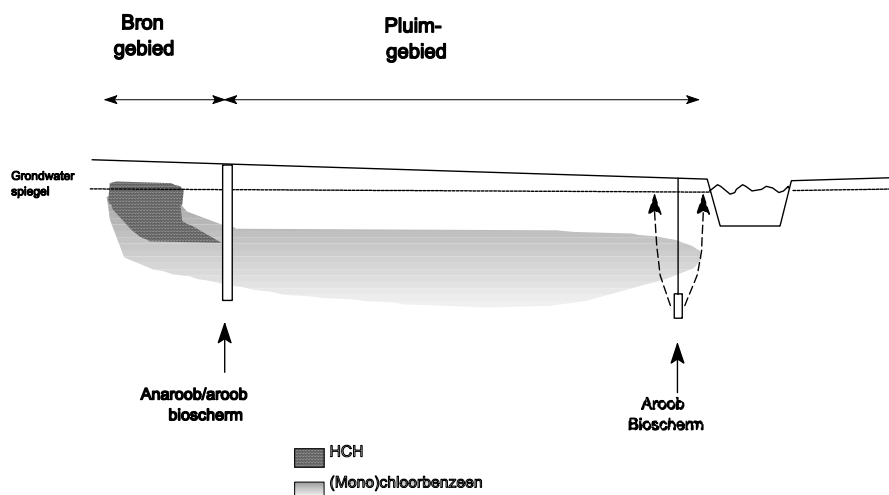


Fig. 18. Schematische weergave van HCH-pluimbeheersing met de plaatsing van twee typen bioschermen: 1) anaëroob scherm en 2) aëroob scherm.

4.4 Full-site remediatie

Indien anaëroobe omzetting van HCH succesvol verloopt, kan deze naar verwachting ook *in situ* worden gestimuleerd in homogene en goed doorlatende verontreinigde bodems. Daartoe moet in de bodem afwisselend een anaëroobe en een aëroobe omgeving worden gecreëerd.

Op de nog niet gesaneerde Heideweg-locaties lijkt het gestorte HCH, door de heterogene verspreiding, niet in aanmerking te komen voor de *full-site* toepassing. Anders is dit voor de restverontreinigingen die zijn achtergebleven na de sanering van Heideweg-percelen. Hier is de *full-site* remediatie mogelijk wel een optie.

4.5 On-site biopile behandeling

Het landfarmen van verontreinigde HCH-grond onder aëroobe omstandigheden is niet mogelijk gebleken. Door de verontreinigingen in een depot op extensieve wijze onder anaëroobe condities te brengen en de anaëroobe afbraakprocessen te stimuleren, kan de HCH-verontreiniging worden omgezet tot aëroob afbreekbare verontreinigingen. Dit kan bijvoorbeeld worden gerealiseerd door een depot volledig te verzadigen met water. De benodigde biokatalysatoren en een koolstofbron kunnen tijdens het inrichten van het depot aan de verontreinigde grond worden toegevoegd. Nadat de anaëroobe processen het HCH hebben omgezet, kan het depot worden ontwaterd, waarna het aëroobe proces kan worden gestimuleerd om de restproducten om te zetten. Om de afbraak te stimuleren moet de grond worden belucht. Het eventueel toedienen van nutriënten en periodiek omspitten van de grond kan de afbraak verder bespoedigen.

HOOFDSTUK 5

TOELICHTING OP KNELPUNTEN EN ONDERZOEKSVRAGEN NOBIS-PROJECT 'BIOREMEDIATIE VAN HCH-LOCATIES'

5.1 Inleiding

In dit hoofdstuk wordt ingegaan op de onderzoeksvragen van het NOBIS-project 'Bioremediatie van HCH-locaties' (Haalbaarheidsonderzoek, fase 1). Het doel van het project (zie 5.2) en de knelpunten met de daaruit voortvloeiende onderzoeksvragen (zie 5.3) zullen worden onderbouwd met de beschreven literatuur in hoofdstuk 1 tot en met 4.

5.2 Doel van het project

Het doel van het NOBIS-project is om technieken te ontwikkelen en te demonstreren voor de biologische reiniging van met HCH verontreinigde bodem en grondwater. Deze bioremediatietechnieken moeten een oplossing bieden voor met HCH verontreinigde locaties, waarvoor tot nu toe geen redelijke kosteneffectieve aanpak bestaat. Met name de toepassing van natuurlijke afbraak en bioschermen voor *in situ* reiniging van met HCH vervuild grondwater zal worden onderzocht. Een deel van het terrein van AKZO Nobel Chemicals te Hengelo en een ander terrein in de provincie Overijssel zullen daarbij als voorbeeldlocatie dienen. De redenen dat het onderzoek zich met name richt op *in situ* reiniging van met HCH verontreinigd grondwater door middel van toepassing van natuurlijke afbraak en/of bioschermen zijn:

- In Nederland is de meeste met HCH verontreinigde bodem, die verwijderd moest worden, afgegraven en fysisch-chemisch gesaneerd. Een markt voor *on-site/ex situ* reinigen van HCH-grond met bijvoorbeeld een biologische methode is daarom in Nederland slechts in beperkte mate aanwezig. Om het verspreidingsrisico van opgelost HCH en de afbraakproducten (benzeen en/of monochloorbenzeen) aan te pakken, is er daarentegen naast de 'pump and treat' technieken behoefte aan een kosteneffectief *in situ* alternatief. Toepassing van natuurlijke afbraak en/of bioschermen lijkt ten opzichte van 'pump and treat' op basis van kosten perspectiefvol.
- De meest recente ontwikkelingen op het gebied van HCH-biodegradatie (zie hoofdstuk 3) laten zien dat in principe biodegradatie van alle HCH-isomeren tot benzeen en monochloorbenzeen onder natuurlijke omstandigheden mogelijk moet zijn en, indien nodig, kan worden gestimuleerd. Verdere aërobe biologische afbraak van benzeen en monochloorbenzeen is mogelijk (zie hoofdstuk 4). Volledige mineralisatie van alle HCH-isomeren met behulp van natuurlijke afbraak/bioschermen is daarom ook vanuit biotechnologische overwegingen perspectiefvol (zie hoofdstuk 4).

5.3 Knelpunten en onderzoeksvragen van het project

Dit 'State of the art' rapport laat zien dat in Nederland, maar ook in het buitenland, behoefte bestaat aan nieuwe *in situ* technieken voor met HCH verontreinigd grondwater. Ofschoon er nu perspectieven zijn voor biologische reiniging van met HCH verontreinigd grondwater, geldt dat er nog onderzoek nodig is.

- *Er zijn bioprocestechnologische ontwikkelingen noodzakelijk om natuurlijke afbraak/bioschermen te kunnen implementeren en effectief te kunnen toepassen.*
- *Fundamenteel onderzoek op het gebied van HCH-biodegradatie, om ook in de toekomst HCH-bioremediatietechnieken verder te kunnen verfijnen, vindt plaats in het STW-project van de LUW.*

De haalbaarheid onder goed gedefinieerde laboratoriumcondities is welliswaar aangetoond (zie hoofdstuk 3), maar een aantal essentiële vragen zijn nog niet beantwoord.

- *Er is demonstratie van nieuwe HCH-bioremediatietechnieken nodig om de haalbaarheid in de praktijk te bewijzen.*

Om hier meer inzicht in te krijgen zal in het project naast de locatie van AKZO Nobel Chemicals in Hengelo een andere met HCH verontreinigde locatie in Overijssel op de toepasbaarheid van biologische reinigingstechnieken worden onderzocht. De meest geschikte locatie zal in fase 1-2 worden geselecteerd.

De knelpunten, waarvoor in fase 1 (het haalbaarheidsonderzoek) van het NOBIS-project een oplossing wordt gezocht, zijn:

- Een duidelijk concept voor de aanpak van met HCH verontreinigde locaties met bijvoorbeeld natuurlijke afbraak/bioschermen is nog niet in voldoende mate ontwikkeld.
- Het is onduidelijk of er in met HCH verontreinigde watervoerende pakketten zich micro-organismen bevinden die alle HCH kunnen dechloreren, of zij dit onder natuurlijke omstandigheden voldoende snel kunnen doen en of zij voldoende kunnen worden gestimuleerd.
- Indien stimulering noodzakelijk is, is nog onduidelijk hoe de stimulering moet plaatsvinden (toevoegen stimulerende stoffen, korrelslib of andere HCH-afbrekende bacteriën).
- De beste methode voor *in situ* biodegradatie van HCH en gevormde producten benzeen en monochloorbenzeen is nog niet ontwikkeld.

Beantwoording van de volgende onderzoeksvragen is daarom in fase 1 nodig:

- *Is de natuurlijke afbraakcapaciteit van HCH (biodegradatie van HCH door autochtone micro-organismen en met behulp van de van nature aanwezige elektronendonoren) voldoende, of is stimulering van de dechlorering en mineralisatie van HCH noodzakelijk?*
In de bodem vindt door de autochtone micro-organismen soms al afbraak van HCH tot benzeen/monochloorbenzeen plaats. In batchexperimenten moet worden onderzocht of deze natuurlijke biodegradatie voor de geselecteerde locaties voldoende snel verloopt, of dat stimulering van de natuurlijke afbraak noodzakelijk is.
- *Kan het anaërobe biodegradatieproces, indien nodig, met kosteneffectieve elektronendonoren voldoende effectief worden gestimuleerd?*
In het laboratoriumonderzoek (zie hoofdstuk 3) is tot nu toe gebruik gemaakt van lactaat, methanol en ethanol als elektronendonoren. Dit zijn dure elektronendonoren om in het veld te doseren. Daarom zullen in het laboratoriumonderzoek goedkopere elektronendonoren worden onderzocht op hun dechloreringscapaciteit.
- *Kan, indien nodig, een voldoende grootschalige en goedkope bron van katalysator of een ophoping van anaërobe HCH dechlorerende bacteriën worden gerealiseerd?*
In het laboratoriumonderzoek is tot nu toe gebruik gemaakt van anaëroob korrelslib van de Landbouwwuniversiteit Wageningen (zie hoofdstuk 3) als katalysator. Voor het stimuleren van de afbraak op veldschaal is niet voldoende korrelslib beschikbaar. Daarom zullen in het NOBIS-project, indien nodig, ook andere goedkopere katalysatoren worden onderzocht. Ook de manier van toepassen (mengen, injecteren) moet in deze overweging worden meegenomen.

- *Kan de biokatalyse zo worden gestuurd dat er geen tweede gestimuleerde trap nodig is, dat wil zeggen, dat volledige omzetting naar benzeen optreedt en dat deze component dan mogelijk door natuurlijke biodegradatie verder kan worden omgezet? Zijn er mogelijkheden voor tot nu toe nog onbekende omzettingsprocessen voor benzeen/monochloorbenzeen, bijvoorbeeld oxidatieve omzetting onder ijzerreducerende omstandigheden?*

Uit het laboratoriumonderzoek door consortiumpartners blijkt dat de verhouding benzeen/monochloorbenzeen varieert. Mogelijk is deze verhouding afhankelijk van het type elektronendonor en de doseringsgraad. Om volledige anaërobe mineralisatie van HCH te verkrijgen is het noodzakelijk dat de omzetting volledig via benzeen verloopt. In het laboratoriumonderzoek zal aandacht worden besteed aan mogelijkheden om dit proces van volledige anaërobe mineralisatie van HCH te kunnen sturen.

LITERATUUR

1. Saneringsonderzoek Raambuurt - Fase 1 - Deel 1: Samenvatting stofeigenschappen. 52527-05/R0-01, Intern rapport Tauw Infra Consult B.V., 1989.
2. Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. A14, VCH, 1989.
3. Bachmann, A., W. de Bruin, J.C. Jumelet, H.H.M. Rijnaarts, and A.J.B. Zehnder. Aerobic biomineralization of alfa-hexachlorocyclohexane in contaminated soil. *Applied and Environmental Microbiology*, 54 (2): 548-554, 1988.
4. Bachmann, A., P. Walet, P. Wijnen, W. de Bruin, J.L.M. Huntjens, W. Roelofsen, and A.J.B. Zehnder. Biodegradation of alfa- and beta-hexachlorocyclohexane in a soil slurry under different redox conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, 54 (1): 143-149, 1988.
5. Beurskens, J.E.M., A.J.M. Stams, A.J.B. Zehnder, and A. Bachmann. Relative biochemical reactivity of three hexachlorohexane isomers. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 21: 128-136., 1991.
6. Boerma, H. De biodegradatie van β -hexachloorhexaan Intern onderzoeksverslag, TNO-MEP, 1995.
7. Brouwer, W., K. Grobber, O. Jansma, and F. Scheffer. Aërobe afbraak van alfa-HCH. Ophoping en reincultuur. Afstudeerverslag, Landbouwniversiteit Wageningen - Vakgroep Microbiologie, 1987.
8. Clayton, G.D., and F. . Clayton. *Patty's industrial hygiene and toxicology*. 3rd Edition, ed. Wiley Interscience Publishers, New York., 1981.
9. Fathepure, B.Z., and T.M. Vogel. Complete degradation of polychlorinated hydrocarbons by a 2-stage biofilm reactor. *Applied and Environmental Microbiology*, 57: 3418-3422, 1991.
10. Gibson, D.T., and V. Subramanian. Microbial degradation of aromatic hydrocarbons, p. 181-252. In: D.T. Gibson (ed), *Microbial degradation of organic compounds*, Marcel Dekker, New York and Basel, 1984.
11. Grbíc-Galić, D., and T.M. Vogel. Transformation of toluene and benzene by mixed methanogenic cultures. *Applied and Environmental Microbiology*, 53: 254-260, 1987.

12. Huntjens, J.L.M., W. Brouwer, K. Grobben, O. Jansma, F. Scheffer, and A.J.B. Zehnder.
Biodegradation of alpha-hexachlorocyclohexane by a bacterium isolated from polluted soil,
p. 733.
In: Wolf, K., W.J. van den Brink and F.J. Colon, Proceedings Contaminated Soil '88,
Karlsruhe, Germany, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1988.
13. Lovley, D.R., J.C. Woodward, and F.H. Chapelle.
Benzene oxidation coupled to sulfate reduction.
Applied and Environmental Microbiology, 61 (3): 953-958, 1995.
14. Lovley, D.R., J.C. Woodward, and F.H. Chapelle.
Rapid anaerobic benzene oxidation with a variety of chelated Fe(III) forms.
Applied and Environmental Microbiology, 62: 288-291, 1996.
15. Middeldorp, P.J.M.
Microbial transformation of highly persistent chlorinated pesticides and industrial chemicals.
Ph.D-Thesis, Landbouwniversiteit Wageningen, 1997.
16. Middeldorp, P.J.M., M. Jaspers, T. Kaper, G. Schraa, and A.J.B. Zehnder.
Biotransformation of β -hexachlorocyclohexane to monochlorobenzene under methanogenic culture conditions.
Proceedings 3rd International HCH & Halogenated Pesticides Forum, Bilbao, 19-20 september, 1994.
17. Middeldorp, P.J.M., M. Jaspers, A.J.B. Zehnder, and G. Schraa.
Biotransformation of alpha-, beta-, gamma-, and delta-hexachlorocyclohexane under methanogenic conditions.
Environmental Science and Technology, 30 (7): 2345-2349, 1996.
18. Nales, M., B.J. Butler, and E. Edwards.
Anaerobic benzene biodegradation: A microcosm survey.
Bioremediation Journal, 2: 125-144, 1998.
19. Nuy, E.G.J.
Halogenhoudende grond succesvol thermisch gereinigd.
PT - Polytechnisch Tijdschrift, 12: 50-51, 1993.
20. Nuy, E.G.J.
Thermische reiniging pesticiden en dioxinen uit grond.
Land + Water, 4: 34-37, 1994.
21. Padmaker, D.G., N.G. Karanth, and N.K.G. Karanth.
Biodegradation of hexachlorocyclohexane isomers in soil and food environment.
Critical Reviews in Microbiology, 20 (1): 57-58, 1994.
22. Rijnaarts, H.H.M., A. Bachmann, J.C. Jumulet, and A.J.B. Zehnder.
Effect of desorption and intraparticle mass transfer on the aerobic biomineralization of α -hexachlorocyclohexane in a contaminated calcareous soil.
Environmental Science and Technology, 24: 1349-1354, 1990.
23. Slooff, W., and A.J.M.C. Matthijsen (eds.).

Basisdocument hexachloorcyclohexanen (en advies Gezondheidsraad).
Serie Basisdocumenten Publicatierreeks Milieubeheer, rapportnr. 7, RIVM, 1990.

24. Van Eekert, M.H.A.
Gerichte verwijdering van gechloreerde verbindingen door methanogene consortia.
IOP Milieubiotechnologie project 92014, Voortgangsrapport 6, 1996.
25. Van Eekert, M.H.A.
Gerichte verwijdering van gechloreerde verbindingen door methanogene consortia.
IOP Milieubiotechnologie project 92014, Voortgangsrapport 7, 1997.
26. Van Pelt, M.S.P.
Biodegradatie van β -hexachloorhexaan.
Intern onderzoeksverslag, TNO-MEP, 1996.
27. Vermeire, T.G., M.E. van Apeldoorn, J.C. de Fouw, and P.J.C.M. Janssen.
Voorstel voor een humaan-toxicologische onderbouwing van C-(toetsings)waarden.
RIVM, 1991.
28. Vogel, T., C. Criddle, and P. McCarty.
Transformation of halogenated aliphatic compounds.
Environmental Science and Technology, 21: 722-736, 1987.

BIJLAGE A

LAB-SCALE GRONDREINIGINGSTECHNIEKEN

Thermische grondreiniging

THD-proces

THD staat voor 'Thermal Hydro-Dehalogenation'. Door thermische behandeling en toevoegen van waterstof (H₂) worden gehalogeneerde koolwaterstoffen omgezet in halogeenzuur en koolwaterstoffen.



Schematisch:

In een gezamenlijk research-project van Tauw Milieu B.V., de Universiteit van Leiden en Koninklijke Schelde Groep werd met HCH verontreinigde grond behandeld bij een temperatuur van 250 °C onder een inerte atmosfeer. De ontstane dampen werden gemengd met waterstofgas (H₂) en bij een temperatuur van 600 °C door een bed van actieve kool geleid. De conversie tot zoutzuur (HCl) bedroeg 100 % [10].

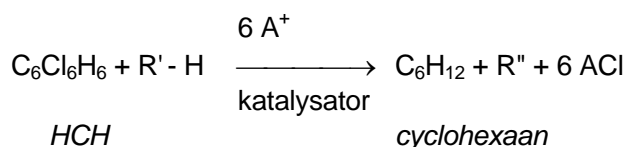
Gesloten Uitdamp Techniek (GUT)

Het principe berust op laagthermische uitdamping (200 - 250 °C) van HCH met een hoog luchtdebiet gevolgd door adsorptie van de uitgedampte stoffen aan een actief koolfilter. De resultaten van deze techniek in een project, uitgevoerd door Mourik-Groot Ammers en Tauw Milieu B.V. zijn:

- reiniging tot de A-waarde voor HCH is mogelijk met deze techniek;
- de stoffenbalans is nog niet kloppend;
- ook kwik wordt effectief verwijderd [8].

Base Catalysed Detoxification (BCD)

Het principe berust op de dechlorering van HCH door middel van directe waterstofoverdracht door een koolwaterstof (als waterstofdonor) onder invloed van een katalysator. De reactie, ongeacht of het α-, β- of γ-HCH betreft, verloopt als volgt:



Cyclohexaan kan worden teruggewonnen of deelnemen als een intermediair aan een verdere chemische synthese.

Extractieve grondreiniging

Er is bij Tauw Milieu intern en extern onderzoek gedaan naar het extractief reinigen van HCH-grond. Doelstellingen hierbij waren enerzijds het reinigen van afgegraven HCH-houdende grond door middel van extractie, anderzijds het versnellen van de uitspoeling van HCH uit niet-afgegraven grond.

Extractie met loog

Het principe van deze extractie berust op ontsluiting en transformatie van HCH in mobielere stoffen (chlorofenolen en chloorbenzenen), waardoor het uitspoelen van de grond wordt versneld. De resultaten van dit door R & D Tauw Milieu uitgevoerde project zijn:

- Uit schudtests blijkt dat β -HCH het best uitspoelt. γ -HCH blijkt erg moeilijk te verwijderen. Uit GC/MS-identificatie blijkt dat in de waterfase di- en trichlorofenolen en di- en trichloorbenzenen zijn ontstaan.
- Uit kolomexperimenten blijkt dat zandige leemgrond met restverontreinigingen HCH tot de A-waarde kan worden gezuiverd door te spoelen met 0,1 N loog (pH 13) [11].

Extractie met organische oplosmiddelen

Op het gebied van extractie van HCH-houdende grond met organische oplosmiddelen is weinig onderzoek gedaan. Spoelen met aceton bleek na intern onderzoek door Tauw Milieu geen betere resultaten op te leveren dan spoelen met demiwater. Onderzoek naar extractie met organische oplosmiddelen is echter wel uitvoerig verricht op met PCB's verontreinigde grond.

Tweetrapsstoomstrippen

Het principe van deze techniek berust op een combinatie van solventstrippen en stoomstrippen. In de eerste trap wordt een apolair organisch oplosmiddel (b.v. hexaan) verhit en in dampvorm door de grond geleid. In de grond zal dit oplosmiddel condenseren. De grond wordt benat met hexaan en verhit, waardoor extractie en vervluchtiging van het HCH versneld plaatsvindt. In de tweede trap worden oplosmiddel en overgebleven verontreiniging met behulp van stoom verwijderd. Door middel van condensatie en afscheiding van het (onmengbare) water en apolaire oplosmiddel worden stoom en oplosmiddel gescheiden [12]. In een project, uitgevoerd door de vakgroep Civiele Techniek en Management van TU Twente, zijn de volgende resultaten met deze techniek gerealiseerd:

- Reiniging van HCH-grond van afvaldepot Beckum tot onder de detectiewaarde ($< 0,01$ mg/kg d.s).
- Verwijdering van het gebruikte oplosmiddel hexaan tot onder de A-waarde voor minerale olie.
- Onvoldoende verwijdering van kwik.

Fysisch-chemische technieken

Aanzuren en hydrocyclonage

De grond wordt nat gezeefd, vervolgens aangezuurd om HCH uit het kalk te ontsluiten en daarna gescheiden door middel van hydrocyclonage. De resultaten met de door de afdeling R & D van Tauw Infra Consult B.V. geteste techniek zijn een reinigingspercentage van 80 - 90 %, waarbij de hydrocyclonage voor het grootste deel verantwoordelijk is voor de verlaging van de HCH-concentratie. Reiniging van de grond tot de streefwaarde wordt niet gehaald [7].

KPEG-methode

Het principe berust op de verwisseling van chlooratomen door hydroxidegroepen ($-\text{OH}^-$) door het toevoegen van KPEG (kalium-polyethyleenglycooxide, een alkoxide) aan grond verontreinigd met chloorhoudende afvalstoffen. Het reagens wordt gemengd met de grond en verhit tot circa 150°C , waarbij het één tot vier uren wordt geroerd. De resultaten met deze methode zijn:

- Reinigen van PCB-houdende grond tot percentages van meer dan 99 % bij ingangsc concentraties van duizenden $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [19].
- Nog niets bekend over mogelijke reiniging van HCH-grond.

Thermolytische dechlorering met behulp van organische peroxiden

Het principe berust op de dechlorering van HCH door middel van radicaalreacties met organische peroxiden. Bij het initiëren van de reacties wordt gebruik gemaakt van thermolyse.

Door Tauw Milieu B.V. is, in samenwerking met AKZO Nobel, onderzoek verricht naar dechlorering van HCH met behulp van thermolyse in een alkalische 2-propanol-oplossing bij aanwezigheid van di-tert-butylperoxide. Tevens is door Tauw Milieu B.V. onderzoek uitgevoerd naar de vraag of natriumperoxidisulfaat kan worden toegepast als oxidatiemiddel bij de behandeling van HCH-houdende grond. Resultaten van beide bovengenoemde onderzoeken gaven aan dat er op dit gebied technisch gezien wel perspectieven zijn, echter achter de financiële haalbaarheid werden vraagtekens gezet.

Versnelde uitspoeling van HCH door behandeling van de grond met zouten

Door het toevoegen van zouten (b.v. NaCl, CaCl₂ en CaSO₄) en verhoging van de temperatuur kan desorptie van HCH worden bespoedigd. Op basis daarvan is door IF-Technologie een computervoorspelling gemaakt van de versnelling van de uitspoeling van HCH bij gebruik van zouten en temperatuurverhoging. Er werd geconcludeerd dat de saneringstijd kon worden gereduceerd van circa 140 tot circa 13 jaar [13].

Biologische grondreiniging

Biologische reiniging van HCH-grond is tot nu toe niet op praktijkschaal toegepast. Een combinatie van een aërobe slurry-reactor met een fysisch-chemische nazuivering lijkt tot de mogelijkheden te behoren.

Slurry-reactor

De grond wordt gemengd met water in een slurry-reactor. De slurry wordt belucht, behandeld met nutriënten en zo nodig vindt temperatuurmanipulatie plaats. Goede menging in de slurry-reactor zorgt voor intensief contact met de waterfase en bevordert de massaoverdracht van HCH naar de biomassa. De volgende resultaten zijn gerealiseerd met de slurry-reactor:

- Volledige mineralisatie bereikt van α -HCH, geen afbraak van β -HCH bij 10 °C, 15 °C, 20 °C en 30 °C tijdens laboratoriumproef [16].
- Volledige afbraak van α -HCH en γ -HCH (99 %) bereikt in een geroerd aëroob slurry-systeem. Geen afbraak van β -HCH [9].
- Geen afbraak van HCH in het slurry-systeem geënt met de schimmel 'white rot fungus' [5].

Landfarming

Het principe berust op de stimulering van biologische afbraak van verontreinigde grond door behandeling met lucht, water en nutriënten en eventueel optimalisatie van de temperatuur.

Er werd geen afbraak van β -HCH waargenomen en relatief slechte resultaten bij de afbraak van α -HCH bij de biologische behandeling van HCH-grond in een onverzadigd systeem, variërend van een residu van 20 % α -HCH bij 30 °C en 68 % α -HCH bij 10 °C. Landfarming lijkt geen geschikte optie voor de behandeling van met HCH verontreinigde grond [16].

BIJLAGE B

FULL-SCALE GRONDREINIGINGSTECHNIKEN

Conventionele thermische grondreiniging

Bij thermische reiniging wordt de grond zodanig verhit dat de verontreinigende componenten verdampen, waarna de vrijkomende gassen worden gereinigd. Bij deze techniek ontstaan schadelijke gassen als fosgeen, zoutzuur, dioxinen en furanen. Voor het behandelen van afgas-sen is een geavanceerde naverbrander nodig. Het vormen van vluchtige kwikverbindingen (kwik komt in enkele gevallen in samenhang met HCH voor) is een probleem waarvoor nog geen oplossing is.

Procesbeschrijving van thermische reiniging

1. Grondreining

De grond wordt verhit in een roterende trommeloven. Daartoe wordt de grond eerst gezeefd en worden eventuele metaaldelen door een magneetafscheider verwijderd. In de trommeloven heerst een temperatuur van maximaal 600 °C. Dit is voldoende om water, vluchtige en semi-vluchtige stoffen te doen verdampen, met name organische koolwaterstoffen en cyaniden. Een ventilator zuigt de gassen af. De schone grond gaat naar een grondkoeler en wordt na koeling afgevoerd.

2. Gasreiniging

De afgezogen gassen, bestaande uit water, de branderlucht van de brander en de verdampte verontreinigingen worden 'ontstoff' door een serie multicyclonen en worden dan naar een naverbrander geleid. De organische verontreinigingen worden in de naverbrander afgebroken tot CO₂, H₂O en HCl. Het overgebleven gas stroomt voor verdere ontgassing door een doekenfilter en wordt in de rookgasreinigingsunit geleid (temperatuur circa 1100 °C).

3. Rookgasreinigingsunit

De rookgasreinigingsunit bestaat uit een reactor en een reactiefilter. In de reactor wordt een mengsel van kalk en kool aan het gas toegevoegd. De zure gassen worden geadsorbeerd aan het kalk, de organische verontreinigingen aan het kool (dioxinen en furanen). Het adsorbens in het reactiefilter wordt afgevangen en grotendeels hergebruikt. Het overgebleven gas wordt door een gaswasser geleid en geëmitteerd.

Vorming van schadelijke afgassen (PCDD/F en kwikverbindingen)

Een groot probleem bij de thermische behandeling van met HCH (en overige chloorhoudende stoffen) verontreinigde grond is de (mogelijke) vorming van dioxinen en furanen (zie fig. B1). Voor het kunnen terugbrengen van de uitstoot tot onder de norm van 0,1 ng TEQ/m³ (TEQ = Toxiciteits Equivalenten) zijn bij thermische reinigingsinstallaties belangrijke veranderingen aan de naverbrander uitgevoerd.

Een tweede probleem voor de thermische verwerking van HCH-grond, wat speelt voor een deel van de grond die is afgegraven in het kader van het 'Heideweg'-project, is de vorming van vluchtige kwikverbindingen in het afgas. Voor deze problematiek is op dit moment nog geen praktische oplossing. Een mogelijkheid om kwik af te vangen vormt het gebruik van een zeoliet-absorber in de rookgasreinigingsinstallatie [17].

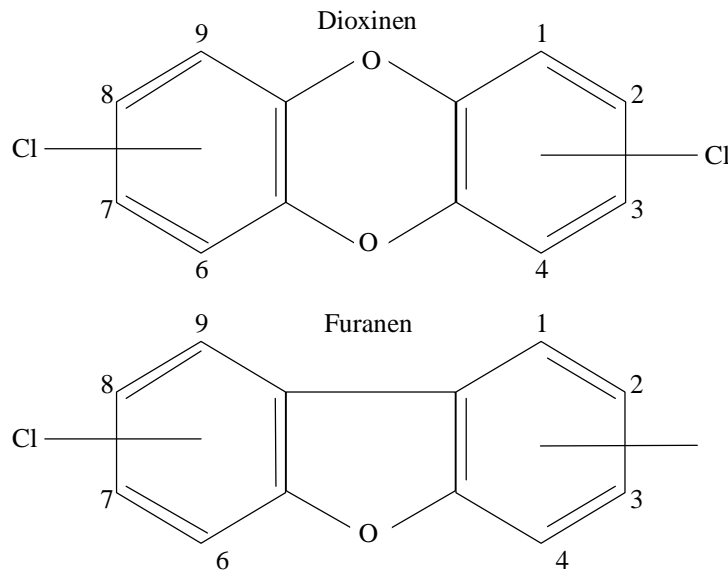


Fig. B1. Structuurformules dioxinen en furanen.

Succesvolle proefreinigingen van met HCH verontreinigde grond zijn uitgevoerd door Ecotechniek [14, 15]. De uitstoot van dioxinen en furanen was onder de norm van 0,1 ng TEQ/m³.

Extractieve grondreiniging

De extractieve reiniging van grond is een behandelingsproces waarbij door een combinatie van technieken de verontreinigingen off-site uit de grond worden verwijderd.

Als eerste wordt de grond in een waterige slurry gebracht en intens geroerd (b.v. met scrubbers). Vervolgens vindt enerzijds een afscheiding van organische delen en fijne (minerale) delen plaats op basis van de deeltjesgrootte en dichtheid, waardoor een fysieke afscheiding van de verontreiniging wordt nagestreefd. Deze afscheiding wordt bewerkstelligd door (een combinatie van) uit de mijnbouw afkomstige ertscheidingstechnieken, zoals hydrocyclonen, flotatiecellen, jigs, spiralen, opstroomkolommen en schudtafels. De afgescheiden delen worden door middel van een indikkingsstap (veelal met behulp van zeefbandpersen) steekvast gemaakt.

Anderzijds worden in het proces veelal chemicaliën toegevoegd aan het proceswater om de verontreinigingen beter oplosbaar te maken of los te weken van de minerale en organische bestanddelen in de grond. Deze chemicaliën worden gedoseerd afhankelijk van de te behandelen verontreinigingen (zuren, basen, oxidatiemiddelen, detergents, complexvormers, organische oplosmiddelen enz.).

Als laatste stap wordt de gereinigde grond ontwaterd. Het proceswater wordt in een separate waterbehandelingsinstallatie gereinigd.

De techniek kan worden toegepast op grond met een beperkt gehalte aan fijne minerale delen. Klei, silt en veenachtige bodemtypen kunnen niet met deze techniek worden behandeld. Teneinde het proces economisch rendabel te laten verlopen, dienen niet meer dan 20 tot 30 % klei- en siltdelen (< 60 µm) in de te behandelen grond aanwezig te zijn. In principe kunnen alle verontreinigingen worden behandeld. Echter, een volledige verwijdering is in veel gevallen niet mogelijk. Hierna worden enkele voorbeelden gegeven van proefreinigingen die op met HCH verontreinigde grond zijn uitgevoerd.

Extractie en hydrocyclonage (Heymans Milieutechniek)

Na het zeven van de grond wordt de grond behandeld met extractiemiddelen in een scrubber en ten slotte wordt de slurry van de zandfractie gescheiden door middel van hydrocyclonage. De zandfractie wordt voor een tweede keer behandeld.

Bij een proefreiniging van kwik- en HCH-houdende grond afkomstig van TOP Beckum (O) is een gemiddelde HCH-verwijdering van 97 % gerealiseerd. Er is geen afname van de Hg-concentratie gemeten [2].

Flotatie en hydrocyclonage (Jaartsveld Groen en Milieu)

Na het zeven van de grond wordt de grond behandeld in flotatiecellen met daaraan toegevoegde flotatiechemicaliën onder intensieve beluchting. Het ontstane sterk verontreinigde schuim wordt afgescheiden van de slurry (flotaat). Dit flotaat, dat ook een deel van de slibfractie bevat, wordt ingedikt door bezinking. De zandfractie wordt nog een keer behandeld na te zijn afgescheiden in een hydrocycloon.

Bij een proefreiniging van kwik- en HCH-houdende grond afkomstig van TOP Beckum (O) is, na een tweevoudige behandeling van de grond, een reiniging gerealiseerd tot onder de detectiegrenzen voor zowel kwik als HCH (0,1 mg/kg resp. 10 mg/kg). Het reinigingsproces is niet effectief voor HCH-aggregaten [3].

Flotatie en hydrocyclonage (Arcadis)

De grond wordt gezeefd en vervolgens behandeld in een hydrocycloon waar de slibfractie wordt afgescheiden. De zandfractie wordt gemengd met flotatiechemicaliën en behandeld in flotatiecellen. De grond wordt ontdaan van overtollig water met behulp van een ontwateringszeef. Ontwateren van slib van het flotaat en de hydrocycloon vindt plaats op een zeefbandpers. Daarna wordt de grond nogmaals door de installatie geleid om het resterende HCH uit het proceswater te verwijderen.

Bij een proefreiniging van kwik- en HCH-houdende grond afkomstig van TOP Beckum (O) bleek reiniging tot de streefwaarde mogelijk [1].

BIJLAGE C

IN SITU SANERING

Uitloggen van HCH

Bij de behandeling met loog ontstaat, door ontsluiting en transformatie van HCH in mobielere stoffen (chloorfenolen en chloorbenzenen), een versnelde uitspoeling van verontreinigingen van de grond.

Uit laboratoriumexperimenten blijkt dat naast de overige isomeren ook het β -HCH goed uitspoelt. γ -HCH blijkt erg moeilijk te verwijderen. Uit GC/MS-identificatie blijkt dat in de waterfase di- en trichloorfenolen en di- en trichloorbenzenen zijn ontstaan.

Uit kolomexperimenten blijkt dat zandige leemgrond met restverontreinigingen HCH tot de streefwaarde kan worden gezuiverd door te spoelen met 0,1 N loog (pH 13) [11]. Gezien de sterke omzetting van organisch materiaal bij de behandeling met loog en de uitspoeling ervan naar het grondwater, wordt de kwaliteit van de grond en het grondwater sterk aangetast. Tevens blijkt dat de grond, waarschijnlijk als gevolg van peptisatie, inspoeling en accumulatie van organische stof, in hoge mate ondoorlatend wordt. De methode is derhalve niet geschikt voor *in situ* sanering van verontreinigde gronden met een hoog organisch stofgehalte, zoals de Heideweg-locaties. Ook op grond van financiële overwegingen blijkt de methode economisch niet aantrekkelijk.

In situ biorestauratie

Gedurende de biorestauratie worden optimale omstandigheden gecreëerd voor microbiologische afbraak van de verontreiniging door toevoegen van zuurstof, nutriënten en eventueel manipuleren van de temperatuur en de zuurgraad. Voor zover bekend is voor HCH nog geen toepasingsmogelijkheid van deze techniek gevonden.

Een proefproject voor het *in situ* reinigen van de onverzadigde zone op het AKZO-terrein in Hengelo door Tauw Milieu leverde geen positieve resultaten op. Dit werd met name veroorzaakt door de slechte doorlatendheid van de bodem en de aanwezigheid van sterke voorkeursstroming [7].

In situ bodemreiniging HCH met behulp van detergents

Het principe berust op het bevorderen van desorptie van HCH-isomeren door het toevoegen van detergents. Het onderzoek werd uitgevoerd met behulp van de niet-ionogene detergents (Emulan EL en Tamol NN 9104, 1 : 1) en salicylzuur. Geconcludeerd werd dat de inzet van de onderzochte detergents niet haalbaar bleek om technische en financiële redenen [6].

ISOLEREN, BEHEERSEN EN CONTROLEREN (IBC)

Isolatie van de HCH-verontreiniging

Hieronder volgen twee mogelijkheden om een HCH-verontreiniging te isoleren.

Grondwaterbeheersingssysteem

Wanneer (compleet) afgraven van een met HCH verontreinigde locatie onmogelijk of ongewenst is, kan worden gekozen voor het aanleggen van een grondwaterbeheersingssysteem. Via een aantal deepwells wordt grondwater opgepompt en bovengronds gezuiverd. De verschillende grondwaterzuiveringstechnieken zullen verderop worden behandeld. Voorbeeld van een grondwaterbeheersingssysteem is het project Handelskade te Deventer (voormalig Noury & Van der Lande N.V.) en Dagra te Bunschoten.

Fixatie van de HCH-verontreiniging

HCH-verontreiniging kan door middel van fixatie worden beheerst. HCH's worden gefixeerd in de bodem of in het afval door de verontreinigde grond of het afval te mengen met een mengsel van metaalsulfaten (aluminium-, mangaan- en ijzersulfaat) en een anorganisch, calciumhoudende component (cement) of een organische klei [4]. Op praktijkschaal is er geen ervaring met het fixeren van HCH.

Grondwaterzuiveringstechnieken

Voor de on-site (in situ) reiniging van met HCH verontreinigd grondwater zijn verschillende technieken toepasbaar. Vaak wordt gekozen voor een combinatie van verschillende technieken.

Adsorptie aan actieve kool

Adsorptie aan actieve kool wordt in het algemeen toegepast bij een concentratieniveau in het te behandelen afvalwater tot maximaal enkele grammen per m³. Adsorptie aan actieve kool leent zich voor het verwijderen van zeer lage concentraties verontreinigingen. Vaak wordt actieve kool-adsorptie toegepast als nazuiveringsstap na bijvoorbeeld een biologische zuiveringsstap. Reiniging tot onder de streefwaarde voor HCH-isomeren en chloorbenzenen is mogelijk.

Biologische behandeling

Biologische afbraak van milieuvreemde stoffen kan plaatsvinden in verschillende soorten bio-reactoren.

1. Biorotor

De biorotor is een, in het algemeen gecompartmenteerde reactor, waarin verticaal geplaatste ronde schijven met dragermateriaal op een horizontaal geplaatste as ronddraaien. Deze schijven bevinden zich voor 40 - 60 % onder het water-luchtgrensvlak. Op het dragermateriaal ontwikkelt zich biomassa in de vorm van een biofilm, die organische verontreinigingen in het doorgevoerde water afbreekt. Biorotoren worden toegepast voor het verwijderen van nevenverontreinigingen als benzeen en chloorbenzenen uit het bodemwater en gedeeltelijke afbraak van α - en γ -HCH. Het gebruik van een biorotor in het project Dagra Bunschoten heeft geleid tot een vrijwel volledige verwijdering van benzeen en monochloorbenzeen (bij belastingen van 200 mg·m⁻²·dag⁻¹ en verblijftijden van circa 25 minuten). HCH-totaal werd verwijderd met een rendement van circa 70 %. Deze verwijdering was bijna geheel toe te schrijven aan de biologische afbraak van α - en γ -HCH. Ook β -HCH werd afgebroken, zij het in mindere mate. Afbraak van δ - en ϵ -HCH is niet geconstateerd [18].

2. Actieve kooladsorptie met voorgeschakelde biorotor

In de biorotor worden de 'makkelijke' verontreinigingen als benzeen en laag gechloroerde benzenen aëroob afgebroken. Een deel van de HCH-belasting wordt ook omgezet. De restverontreinigingen worden geadsorbeerd door actieve kool. Toepassing van een voorgeschakelde biorotor kan aanzienlijk schelen in de kosten van het gebruik van actieve kool. Actieve kooladsorptie met voorgeschakelde biorotor wordt toegepast in het beheerssysteem aan de Handelskade te Deventer en Dagra te Bunschoten. Het complete systeem reinigt de waterstroom tot onder de streefwaarde.

3. Slib-op-dragersysteem

Een slib-op-dragersysteem is een systeem waarbij het grondwater over een vaste drager met een hoog specifiek oppervlak wordt geleid. Hierdoor zijn hoge biomassaconcentraties haalbaar en kunnen hoge omzettingssnelheden en korte verblijftijden worden gerealiseerd. De voornaamste toepassingsvoorwaarde is dat organische verontreinigingen door micro-organismen kunnen worden afgebroken bij een hydraulische verblijftijd van een 0,5 - 2 uur. Biofilmreactoren zijn over het algemeen minder gevoelig voor ijzer dan bijvoorbeeld strippen of actieve koolfiltratie. Bij hoge ijzergehalten (> 25 mg/l) moet het grondwater worden ontijzerd. Een slib-op-dragersysteem is nog niet in de praktijk toegepast voor bodemverontreiniging met HCH.

Microfiltratie/membraantechnieken

Membraanfiltratie is een relatief nieuwe techniek. Voor de zuivering van grondwater, verontreinigd met HCH en chloorbenzenen, komen de membraanprocessen hyperfiltratie (omgekeerde osmose) en pervaporatie in aanmerking. Bij toepassing van membraantechnieken op verontreinigde waterstromen ontstaat echter een geconcentreerde afvalstroom. Deze moet worden nabehandeld.

1. Hyperfiltratie/omgekeerde osmose

Verontreinigd water wordt onder hoge druk door een membraan geperst. De uitgaande stromen zijn een zeer schone waterstroom (permeaat) en een geconcentreerde, relatief kleine, afvalstroom (concentraat). Hyperfiltratie is mogelijk toepasbaar voor het verwijderen van HCH uit water.

2. Pervaporatie

Bij pervaporatie gaat niet het water maar de verontreiniging door het membraan. De verontreiniging diffundeert veel sneller dan het water door het (hydrofobe) membraan. De verontreiniging verlaat het membraan in dampvorm en moet worden gecondenseerd tezamen met meegediffundeerd water. Dit proces is toepasbaar bij vluchtige organische verontreinigingen. Pervaporatie is mogelijk toepasbaar voor het verwijderen van chloorbenzenen en dergelijke uit water.

UV/Ozonoxidatie

Nieuwe technieken op het gebied van fysisch-chemische behandeling van grondwater zijn oxidatie met ozon, bestraling met UV-licht en een combinatie van beide. Beide methoden zijn gebaseerd op de stimulering van chemische reacties, met name radicaalreacties. Met behulp van deze techniek is men in staat geweest alle organische microverontreinigingen bij de vervuiling van de Volgermeerpolder aan te pakken.

BIJLAGE E

LITERATUUR

1. Begeleiding proefreiniging HCH en kwikhoudende grond project Heideweg Heidemij Rest-stoffendienst B.V.
R3117588.S04/CGP, Intern rapport Tauw Infra Consult B.V., 1991.
2. Begeleiding proefreiniging HCH en kwikhoudende grond project Heideweg Heymans Milieutechniek B.V.
R3117588.S02/CGP, Intern rapport Tauw Infra Consult B.V., 1991.
3. Begeleiding proefreiniging HCH en kwikhoudende grond project Heideweg Jaartsveld Groen en Milieu B.V.
R3117588.S03/CGP, Intern rapport Tauw Infra Consult B.V., 1991.
4. Patent Octrooinummer EP O 482 718 A1.
5. HCH-afbraak met behulp van white rot fungus *Phanerochaete Chrysosporium*.
R0002412.@01/RGL, Intern rapport Tauw Infra Consult B.V., 1991.
6. In situ bodemreiniging HCH's met behulp van emulgatoren.
R00114111.AO1/SCO, Intern rapport Tauw Infra Consult B.V.
7. Onderzoek naar in situ reiniging van de onverzadigde zone van het AKZO-terrein Ak1 te Hengelo.
R3197603.@02/RGL, Intern rapport Tauw Milieu B.V., 1993.
8. Reiniging van met HCH's en kwik verontreinigde grond en de gesloten uitdampstechniek.
R3233936.@02/RGL, Intern rapport Tauw Infra Consult B.V.
9. Reiniging van met HCH's verontreinigde grond door middel van biodegradatie en een fysische/chemische nabehandeling.
R0021451.@01/RGL, Intern rapport Tauw Infra Consult B.V., 1991.
10. Simulatie van thermische hydrodechlorering van gechloreerde gasfase-componenten op laboratoriumschaal.
R03161935.@03/ROO, Intern rapport Tauw Infra Consult B.V., 1992.
11. Uitspoeling en omzetting HCH met behulp van loog - kolomexperimenten.
R0024112.@13/MLE. Intern rapport Tauw Milieu B.V., 1994.
12. Brouwers, H.J.H., A.L.J. Botterhuis, and A. Becker.
Reiniging van HCH en kwik vervuilde grond: Haalbaarheid van solventstrippen als reinigingsmethode.
Vakgroep Civiele Techniek en Management, 1994.
13. Versnelling van de uitspoeling van HCH.
IF-Technologie, 1991.
14. Nuy, E.G.J.

Halogenenhoudende grond succesvol thermisch gereinigd.
PT - Polytechnisch Tijdschrift, 12: 50-51, 1993.

15. Nuy, E.G.J.
Thermische reiniging pesticiden en dioxinen uit grond.
Land + Water, 4: 34-37, 1994.
16. Rijnaarts, H.H.M.
Effects Effect of temperature on mass transfer and microbial activity controlling the aerobic biomineralisation of alfa- and beta-hexachlorocyclohexane in soil.
Proceedings at the 3rd International HCH & Halogenated Pesticides Forum, Bilbao, 19-20 september, 1994.
17. Schuiling, R.D.
Zeoliet maakt opmars in milieutechniek.
Milieumarkt, juli-augustus, 1994.
18. Spuij, F., and L.G.C.M. Urlings.
Biologische zuivering van grondwater verontreinigd met HCH's, benzeen en chloorbenzeen.
Nota 88.061, DBW/RIZA, 1989.
19. Urlings, L.G.C.M.
Remediation techniques for HCH, state of the art, developments and perspectives related to the Dutch situation.
Proceedings 1st International HCH-forum, Zwolle, 25-26 november, 1992.

DEELRESULTAAT 1-1

WETENSCHAPPELIJKE PUBLICATIE - DEEL B

**ANAEROBIC TRANSFORMATION OF β -HEXACHLOROCYCLOHEXANE (β -HCH) BY
METHANOGENIC GRANULAR SLUDGE AND SOIL MICROFLORA**

SUMMARY

β -hexachlorocyclohexane (β -HCH) was microbiologically transformed under anaerobic conditions by methanogenic granular sludges from upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors fed with methanol, volatile fatty acids (VFA) or sucrose as substrates. These sludges, which had not priorily been exposed to β -HCH transformed β -HCH to benzene and chlorobenzene. Usually 2 to 3 times as much benzene as chlorobenzene was formed. The transformation rates ranged from 0.37 to 0.46 $\mu\text{mol } \beta\text{-HCH g}^{-1}$ volatile suspended solids (VSS) day^{-1} at 30 °C. β -HCH was not transformed by autoclaved (sterile) sludge indicating the biotic nature of the reaction.

β - and also α -HCH present in contaminated soil were both found to be converted to chlorobenzene and benzene upon incubation of the soil under anaerobic conditions. Equal amounts of benzene and chlorobenzene were formed.

The results show that β -HCH transforming bacteria are present in different anaerobic environments. This finding may be of importance for the application of anaerobic bioremediation on sites contaminated with HCH-isomers.

CHAPTER 1

INTRODUCTION

The use of lindane, the γ -isomer of hexachlorocyclohexane (HCH) as an insecticide in agriculture and forestry still leads to environmental problems in many countries [8, 18, 21]. Moreover, during the manufacturing process of γ -HCH by chlorination of benzene under UV-light, a mixture of HCH-isomers is produced of which the γ -isomer (usually only 10 - 15 % of total HCH) is the only effective insecticide component. Initially, the technical mixture as a whole was applied. Currently however, in most countries only the use of γ -HCH is permitted. The ineffective α -, β -, δ -, and ϵ -isomer (55 - 70 %, 5 - 14 %, 2 - 10 % and 1 - 4 % of the technical mixture, respectively [40]) are separated from γ -HCH and dumped at waste sites resulting in polluted soils and groundwaters.

Since the early seventies the microbiological transformation of HCH has been extensively studied both under aerobic (e.g., [2, 3, 10, 35]) and anaerobic conditions (e.g., [15, 20, 26, 31]). In most cases the β -isomer of HCH was found to be least susceptible to microbial dechlorination. This is probably due to the spatial (all equatorial) arrangement of the chlorine atoms as was postulated by Beurskens et al. [5]. In soils contaminated with HCH, rapid degradation of the α - and γ -isomer of HCH was found under aerobic conditions by the microbial population naturally present [3, 10, 13, 32, 35, 42]. α -HCH in contaminated soil was found to be partially (20 - 40 %) mineralized to CO₂ [3]. A *Pseudomonas* sp. which can use α -, γ - and δ -HCH as the sole carbon and energy source was isolated from a contaminated soil [34, 38]. Limited aerobic conversion (5 % mineralization) of β -HCH was observed, but only in the presence of acetate as a cosubstrate [35].

In anaerobic (flooded) soils, α - and γ -HCH are almost always transformed [3, 8, 28], whereas the β -isomer is mostly found to be persistent under methanogenic conditions. In studies with both pure cultures (*Clostridium* spp., *Citrobacter freundii*, Bacillaceae, and Enterobacteriaceae) [16, 17, 20] and mixed cultures [6, 29], γ -HCH was also found to be converted. It was postulated that only those bacteria capable of generating H₂ (from substrates like glucose and pyruvate) during fermentation, are able to transform γ -HCH anaerobically [20]. Maximum dechlorination rates, which were observed during the stationary growth phase, decreased in the following order $\gamma > \alpha > \beta \geq \delta$ [20]. Anaerobic mixed cultures like sewage sludge also dechlorinated γ -HCH and α HCH, but the δ -, and especially the β -isomer were converted very slowly. In this case, limited dechlorination (5 - 20 %), was also observed with sterilized sludge and this process was significantly faster than hydrolysis in water. The enhanced chemical transformation was attributed to unknown compounds in the sludge and was postulated to involve surface-catalyzed reactions [6]. Recently, an enrichment culture was obtained from a mixture of polluted sediments, soils, sludges and granular sludge from an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. This culture is able to dechlorinate β -HCH anaerobically via δ -tetrachlorocyclohexene (δ -TeCCH) to chlorobenzene (CB) (67 %) and benzene (19 %). The enrichment culture transforms α -, γ -, and δ -HCH as well [31]. TeCCH isomers are often observed as the primary intermediates after an initial dichloroelimination reaction during anaerobic biotransformation [16, 17, 20].

In this study, we describe the anaerobic dechlorination of β -HCH by granular methanogenic sludge from UASB-reactors fed with different primary substrates. The granular sludge from UASB-reactors has a high biomass content [25] and consists mainly of acetogenic and methanogenic bacteria. These anaerobic bacteria contain large amounts of corrinoids and other cofactors like F₄₃₀ (e.g., [7, 23, 30]). These factors are part of enzymes, which catalyze important pathways

in anaerobic bacteria, like the acetyl-CoA pathway and the last step in methane formation. Corrinoids and other transition metal containing porphyrins *in vitro* have been found to transform lindane to TeCCH and chlorobenzene and benzene [4, 5, 24, 27]. Additionally, we have investigated the effect of the addition of granular methanogenic sludge on the conversion of α - and β -HCH in contaminated soil.

CHAPTER 2

EXPERIMENTAL SECTION

2.1 Chemicals

α - and β -hexachlorocyclohexane (HCH, 97 - 99.6 % purity, obtained from Promochem, Wesel, Germany), benzene (extra pure 99.5 %), chlorobenzene (purity 99 %) and chloroform (p.a. quality, all obtained from E. Merck, Amsterdam, The Netherlands) were used as received without further purification.

2.2 Granular sludge

The granular sludge was grown in three UASB reactors with methanol, a mixture of volatile fatty acids (VFA) (acetate, propionate, and butyrate) or sucrose as the main carbon source. Originally, they had been inoculated with granular sludge from a full scale UASB-reactor treating sugar-beet refinery wastewater (CSM, Breda, The Netherlands) and were operated as described previously [11]. COD-removal efficiencies were higher than 85 %. No VFA were present in the effluent of the three reactors. The reactors had been operated for at least 2 years prior to sludge sampling. The sludges were washed two times with demineralized water and one time with basal medium to remove residual soluble substrate before use in the batch experiments. When appropriate, the sludge granules were crushed prior to the experiment by pressing the sludge suspension through sterile needles with decreasing diameter (smallest needle: Microlance 3, 25G5/8, 0.5 × 16 mm). It was confirmed that the methanogenic activity of the sludge was not affected by this treatment.

2.3 Transformation of β -HCH by granular sludge under methanogenic conditions in batch experiments

Approximately 2 grams of the granules or approximately 2 ml of the crushed sludge were transferred to 120-ml serum flasks containing 43 ml basal medium, as described earlier by Holliger et al., but without the addition of fermented yeast-extract [19]. When chlorine balances had to be determined the medium was modified by replacing the chloride salts of calcium and magnesium with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{MgHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The pH in the batches remained 7.2 - 7.3. The gas phase consisted of N_2 (80 %) and CO_2 (20 %). The batches were sealed with viton stoppers (Maag Technic AG, Dübendorf, Switzerland). β -HCH was added dissolved in acetone to a final concentration of 20 μM in the liquid phase. The appropriate cosubstrate (0.4 - 0.5 g COD l^{-1}) was added weekly by adding 0.2 ml of a stock solution (2 M methanol or 0.31 M sodium acetate- $2\text{H}_2\text{O}$, 0.23 M sodium propionate and 0.21 M sodium butyrate, or 0.42 M sucrose buffered with 0.63 M NaHCO_3). The batches were incubated statically at 30 °C in the dark unless otherwise stated. The possible loss of the chlorinated compounds due to leaking through the stoppers was checked in separate batches with medium (no sludge added).

2.4 Experiments with soil contaminated with α - and β -HCH under methanogenic conditions

The sandy soil used in the experiment originated from a HCH-contaminated site in Hengelo, Overijssel (The Netherlands), where it was stored in open air covered with foil. The soil was contaminated with (concentrations in mg/kg dry soil): α -HCH (37), β -HCH (35), γ -HCH (5), δ -HCH (2), and ε -HCH (2). Cu (20), Zn (50), Pb (4.7) and Hg (50) were also present as co-contaminants. The soil was sieved and the fraction with a particle size below 2 mm was used. The experiments were carried out with 65 g of sieved soil transferred to 500-ml serum flasks containing 65 ml basal medium, as described earlier by Holliger et al., but without the addition of fermented yeast-extract [19]. The pH in the batches was 7.5 - 7.8. The gas phase consisted of N_2 (80 %) and CO_2

(20 %). The batches were sealed with viton stoppers (Maag Technic AG, Dübendorf, Switzerland). Lactate ($0.5 \text{ g COD l}^{-1} = 5 \text{ mM}$) was added to the batches weekly. The batches were incubated on a rotary shaker (130 rpm) at $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ in the dark. The effect of the addition of sludge to the soil on the removal of the HCH-isomers was tested with methanol (2.6 g dry weight/kg soil) or VFA (5.4 g dry weight/kg soil) grown sludge from UASB reactors, as described previously [11]. In the latter experiments 0.5 g COD l^{-1} methanol (equal to 10 mM) or VFA (a mixture of 1.9 mM acetate, 1.4 mM propionate, and 1.3 mM butyrate) were added weekly to the methanol or VFA sludge amended batches, respectively.

2.5 Abiotic transformation of HCH by methanogenic sludge and in contaminated soil

Abiotic transformation was tested by autoclaving the granular sludge or soil, thus inactivating all microbial activity. The granular sludge or soil was autoclaved in basal medium for 1 hour at $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ three times, namely 4 and 2 days before the start of the experiment and again on the day the experiment was started.

2.6 Analytical methods

The HCH and TeCCH concentration in the batches with methanogenic sludge were determined in the liquid phase after extraction of 1 ml sample with 1 ml chloroform. For the analysis of the HCH and TeCCH concentration in batches with soil, 4 ml soil suspension was extracted with 4 ml chloroform. The extraction-mixtures were sonified for 15 minutes followed by a 24 hour extraction in an end-over-end-shaker. The HCH and TeCCH concentrations were determined in the chloroform extracts with a GC/MS method previously described using external HCH standards [31]. Before analysis, the chloroform extract of the soil extraction-mixtures was membrane filtered ($0.22 \text{ }\mu\text{m}$, Millex-FG13, Millipore, The Netherlands) to remove residual soil particles.

Total masses of benzene, chlorobenzene, H_2 , and methane were determined via headspace analysis. Benzene and chlorobenzene were analysed by injecting 0.2 ml headspace gas into a 436 Chrompack gas chromatograph (GC) equipped with a flame ionization detector (FID) connected to a Sil 5CB column ($25 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 1.2 \text{ }\mu\text{m}$) and with split-injection (ratio 1 : 50). Operating temperatures of the injector and detector were 250 and $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, respectively. The oven temperature conditions were $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (6 minutes), followed by a temperature increase of $5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minute}$ to $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Carrier gas was N_2 with an inlet pressure of 50 kPa. The retention times were 6.2 and 14 minutes for benzene and chlorobenzene, respectively. The retention times and peak areas were determined with a Shimadzu C-3A integrator. Hydrogen and methane were analysed by injecting 0.4 ml gas from the headspace in a 417 Packard GC equipped with a thermal conductivity detector (TCD) (100 mA) connected to a molecular sieve column (13X , $180 \times \frac{1}{4}$ inch, 60 to 80 mesh). The temperature of the column and detector were $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Calibration curves were made by adding the required amount of the (chloro-) benzene, H_2 , or methane to a 120-ml serum bottle with 43 ml basal medium containing 2 grams of granular or crushed sludge. The bottles were allowed to equilibrate overnight at $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$. The calibration curves for the batches containing soil were made accordingly in 500-ml bottles.

Chloride concentrations were determined using HPLC as described previously [37]. The detection limit was $10 \text{ }\mu\text{M}$. Bromide was used as internal standard. VFA and methanol concentrations were determined by GC as described earlier [14]. The COD for sucrose, methanol, and VFA solutions was determined according to standard methods [1]. COD conversion factors (g g^{-1}) utilized were 1.07 for sucrose and 1.50 for methanol, and 1.07, 1.52, 1.82, and 1.07 for acetic, propionic, butyric, and lactic acid, respectively. The volatile suspended solids (VSS) content of the sludge was determined by subtracting the ash-content from the dry weight after incubating the sludge overnight at $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$. The ash-content was determined after heating the dry sludge at $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ for 90 minutes.

RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Transformation of β -HCH by unadapted granular sludge

Three methanogenic consortia grown on methanol, VFA, or sucrose as the primary substrate were able to transform β -HCH at a concentration of 20 μM without prior adaptation (see fig. 1).

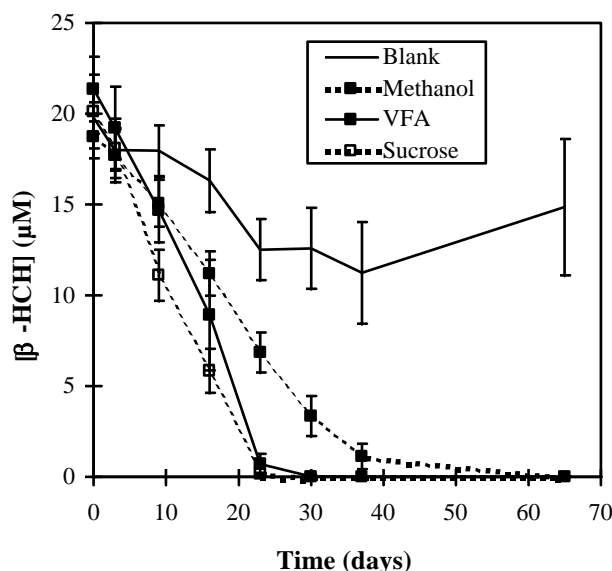


Fig. 1. Biotransformation of β -HCH by unadapted methanogenic granular sludge grown on methanol, VFA or sucrose. VSS contents of the incubations (mg per batch) are 58.1, 107, and 86.0 for methanol, VFA and sucrose fed sludge, respectively. Data are mean values of triplicate incubations.

The initial β -HCH removal rates were very similar for the three sludges and ranged from 0.37 to 0.46 $\mu\text{mol } \beta\text{-HCH g}^{-1} \text{ VSS day}^{-1}$ (see table 1).

Table 1. Biotransformation of β -HCH by methanogenic sludge grown on different cosubstrates. Removal rates were determined over the first 23 (VFA and sucrose fed sludge) or 30 (methanol fed sludge) days and products were analysed after 86 days.

		methanol	VFA	sucrose
β -HCH removal rate	($\mu\text{mol } \beta\text{-HCH g}^{-1} \text{ VSS day}^{-1}$)	0.41	0.37	0.46
(CB + benzene) _{recovered}	(% of (β -HCH) _{removed})	63.5 \pm 7.0	72.9 \pm 11.1	60.3 \pm 5.2
CB : benzene		1 : 1.41 \pm 0.05	1 : 1.07 \pm 0.03	1 : 1.39 \pm 0.15
(Cl) _{recovered}	(% of (β -HCH-chlorine) _{removed})	88.2 \pm 5.9	68.4 \pm 8.2	114.6 \pm 6.6

Chlorobenzene and benzene were identified as the end products. After 86 days, approximately 60 to 73 % of the β -HCH removed was recovered as chlorobenzene and benzene. Furthermore, 68 to 115 % of the β -HCH chlorine removed was recovered as chloride after incubation with the methanogenic sludges. Apparently, although 30 to 40 % of the β -HCH initially present could not be accounted for as chlorobenzene and benzene, adsorption of β -HCH to the sludge was not an

important mechanism by which β -HCH was removed, since a major part of the HCH-chlorine was recovered as chloride. With the three sludges tested more benzene than chlorobenzene was formed as is shown for methanol grown sludge (see fig. 2).

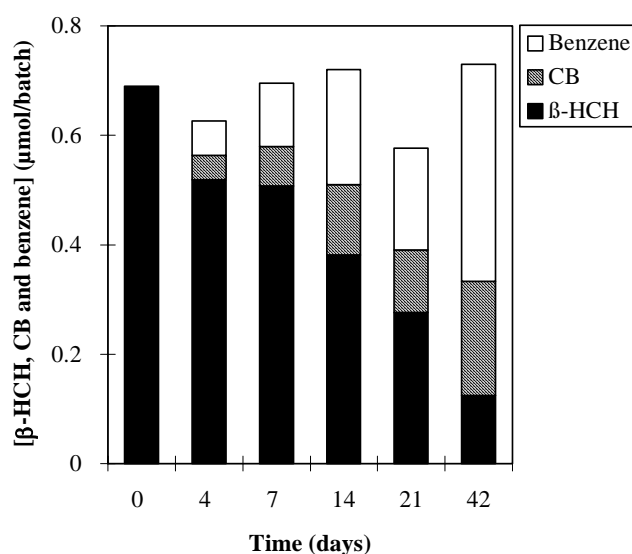


Fig. 2. Biotransformation of β -HCH by crushed methanol degrading methanogenic sludge (39.2 mg VSS per batch) and subsequent formation of chlorobenzene (CB) and benzene (cosubstrate 100 mM methanol). Data are mean values of triplicate incubations (standard deviation was usually within 10 % of mean value).

TeCCH was never observed as a transient intermediate. The methanogenic activity of the sludges was not inhibited by the presence of β -HCH (data not shown). Crushing the sludge did not affect methanogenic activity or β -HCH removal. β -HCH was not transformed by autoclaved sludge or in blanks without sludge. In the controls with autoclaved sludge or medium without sludge formation of chlorobenzene or benzene and an increase of the chloride concentration were not observed.

Our previous research has shown that methanogenic sludges were also able to degrade chlorinated methanes and chloroethanes without having been priorly adapted to these compounds [11, 12]. The sludges, which have corrinoid contents of between 0.5 and 1.0 mg g⁻¹ VSS [11], dechlorinated carbon tetrachloride mainly to CO₂, while chloroethanes were degraded to lower chlorinated ethanes and ethenes via dichloroelimination and reductive hydrogenolysis reactions. Higher chlorinated methanes and ethanes were also partially degraded at lower rates in the presence of autoclaved (sterile) sludge. These reactions were partly accounted for by the ability of heat-stable transition metal containing cofactors to transform chlorinated methanes and ethanes [22, 36]. Lindane (γ -HCH) has also been found to be dechlorinated *in vitro* via TeCCH to chlorobenzene by a variety of metal containing porphyrins, including cobalt containing corrins, like vitamin B₁₂ [27]. In contrast to these results, β -HCH was not transformed by our autoclaved sludge. Apparently, the cofactors present are not able to mediate the abiotic transformation of β -HCH. The relative inertness of β -HCH is considered to be due to the equatorial arrangement of the chlorine atoms in the molecule [5]. Possibly, stronger electron donors like Ti(III)citrate or dithiothreitol are required for β -HCH transformation by autoclaved sludge. We observed an enhancement of the transformation of carbon tetrachloride in the presence of autoclaved sludge after the addition of Ti(III)citrate [11].

Although other studies have reported dechlorination and transformation of β -HCH to occur under anaerobic conditions, this research shows the nearly complete transformation of β -HCH to a mixture of benzene and chlorobenzene by an unadapted methanogenic consortium without the necessity of enriching for the β -HCH dechlorinating bacteria. Middeldorp et al. [31] were the first to show extensive biotransformation of β -HCH and they postulated the following pathway. The transformation of β -HCH would involve two dichloroelimination reactions via δ -TeCCH to dichlorocyclohexadiene (DCCH), followed by either another dichloroelimination to benzene or a dehydrochlorination reaction to chlorobenzene. We did not observe the formation of TeCCH, but it is likely that the methanogenic sludges degrade β -HCH via the same pathway. The fact that TeCCH was not observed as an intermediate, is consistent with observations made by Heritage et al. [16], who found degradation of δ -TeCCH while β -HCH was not degraded by washed cell suspensions of *Clostridium sphenoides*. Buser et al. [6] also did not observe the formation of intermediates with sewage sludge. Apparently, the first step in the transformation of HCH is the rate limiting step.

3.2 The ratio of chlorobenzene and benzene production (CB : B ratio) in the β -HCH transformation by the methanogenic sludge

The amount of benzene was 2.6 to 2.9 and 1.9 to 2.2 times higher than the amount of chlorobenzene formed for granular sludge and crushed sludge, respectively. The reason for the higher amount of benzene formed by granular sludge compared to crushed sludge is not yet clear. We believe that benzene is formed microbiologically and that the chlorobenzene formation is a spontaneously occurring abiotic non-redox reaction [4]. We speculate that the amount of benzene formed is influenced by the syntrophic bacterial relationships inside the granules. Crushing of the sludge will result in disturbances of the interactions between the bacteria responsible for the benzene formation, and will lead to a larger formation of chlorobenzene.

The effect of the limitation of available electrons on the β -HCH dechlorination and on the CB : B ratio was investigated with methanol grown sludge. A regular (weekly) addition of cosubstrate was expected to increase the relative amount of benzene formed. However, the addition of the cosubstrate in small portions (10 mM methanol week⁻¹) did not result in a larger amount of benzene formed compared to the benzene formed after the single addition of 100mM methanol at the beginning of the experiment (see fig. 3).

Although β -HCH was dechlorinated less extensively in the absence of cosubstrate the ratio of chlorobenzene and benzene formed did not change significantly. The limited dechlorination that did occur in the absence of exogenous cosubstrate was probably supported by substrates indigenously present in the sludge.

An explanation for the difference in the chlorobenzene and benzene production ratio in the enrichment culture [31] and in our methanogenic sludge may be that different micro-organisms are present. A further characterization of the bacteria responsible for the dechlorination of β -HCH is currently under investigation in our laboratory.

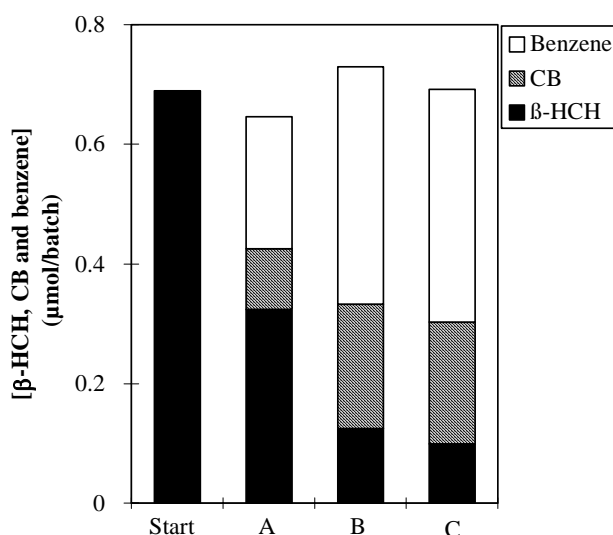


Fig. 3. Biotransformation of β -HCH and subsequent formation of chlorobenzene (CB) and benzene by crushed methanogenic sludge (39.2 mg VSS per batch) under different cosubstrate (methanol) addition regimes. Given are the amount of β -HCH at the start of the experiment and the β -HCH, CB and benzene concentration after 42 days without cosubstrate added (A), with 100 mM methanol added at once at the beginning of the experiment (B), and with a cosubstrate addition of 10 mM methanol week⁻¹ (C). Data are mean values of triplicate incubations (standard deviation was usually within 10 % of mean value).

3.3 The effect of the redox condition on the transformation of β -HCH

For a long time, β -HCH has been reported to be persistent under anaerobic conditions [16, 33] or only partially or slowly converted [6, 20]. The study by Middeldorp et al. [31] and results presented here demonstrate that, given the proper conditions, biotransformation is possible. The complete biotransformation of β -HCH to benzene and chlorobenzene in our study may be caused by the relatively high biomass concentration, the low redox potential due to methanogenic conditions, and/or the presence of sulphide in the incubations. The incubations with sludge were completely methanogenic, indicating that the redox potential should be below -250 mV [41]. In a study by Buser et al. [6], the use of a relatively large amount of biomass (250 grams of anaerobic sewage sludge per 300-ml bottles) only led to a very slow conversion of β -HCH (approx. 3 ng day⁻¹). The gas production by this mixed culture was low, which suggests that the redox conditions were not methanogenic. Siddaramappa et al. found that the transformation of β -HCH in soil required a redox potential lower than -40 mV [39]. Pure cultures of fermenting bacteria, like *Clostridium* and *Citrobacter* sp., degraded β -HCH at least partially. Within 6 days 20 - 30 % of the β -HCH initially present (around 35 mM) was dechlorinated, and 5 - 25 % of the HCH-chlorine was recovered as chloride. Further conversion of the compounds was not measured so it remains unclear whether the β -HCH ultimately would have been completely transformed by the pure cultures [20].

The presence of sulphide may also be important for a rapid dechlorination of β -HCH, because the redox potential in the incubations will be lowered by the addition of sulphide to the medium. The media used in most studies do not contain sulphide as a reductant. Middeldorp et al. [31] did use sulphide in their experiments with the enrichment culture and they obtained high dechlorination rates (over 3 μ M day⁻¹) and even when methanogenesis was completely inhibited,

dechlorination of β -HCH continued. Nevertheless, there was always a lag-phase before dechlorination of β -HCH occurred, indicating that the initial environmental conditions in the incubations were not suitable to support immediate dechlorination. On the other hand, it is also possible that the initial number of dechlorinating micro-organisms was low. In our case, the presence of a large amount of methanogenic biomass, which was able to lower the redox potential, may have been the reason that a lag phase was absent. The importance of methanogenesis is also supported by the fact that in the presence of 62 % (v/v) oxygen in the headspace, which is sufficient to inhibit methanogenesis completely, β -HCH was not degraded (data not shown). Altogether, the presence of sulphide (leading to reduced conditions) may be essential for a rapid dechlorination of β -HCH, but the ability of a large amount of biomass to induce methanogenic conditions also seems to be important to ensure the instantaneous dechlorination of β -HCH. The influence of the presence of sulphide on β -HCH transformation requires further investigation.

3.4 Transformation of α - and β -HCH by endogenous micro-organisms in contaminated soil

α -HCH and β -HCH in contaminated soil were readily transformed when the soil was incubated under anaerobic conditions with sulphide and lactate containing medium (see fig. 4). The concentrations of γ -, δ - and ϵ -HCH were too low to measure. Chlorobenzene and benzene were formed in a ratio of 1 : 1. TeCCH was not detected as a transient intermediate. Lactate, added as electron donor, was converted to acetate and propionate; methane was not formed. Benzene and chlorobenzene were not found when lactate was excluded from the medium, underlining the importance of cosubstrate addition for the conversion of HCH in soil. The HCH-isomers were also not dechlorinated in autoclaved (sterile) soil. The addition of small amounts of granular sludge (2.5 to 5.5 g dry weight/kg soil) from the UASB reactor fed with methanol or VFA did not enhance the α - and β -HCH removal rate.

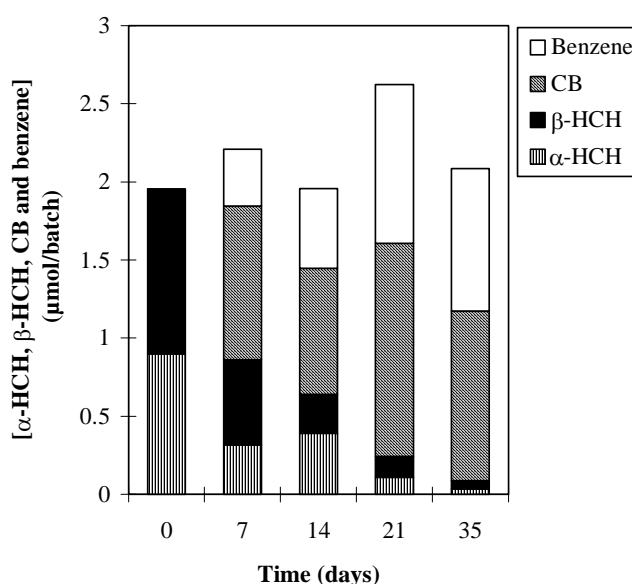


Fig. 4. Biotransformation of α - and β -HCH in polluted soil under methanogenic conditions by the endogenous microbial population. Data are mean values of triplicate incubations (standard deviation was usually within 20 % of mean value).

The behaviour of β -HCH in soils incubated under anaerobic conditions was previously reported to vary from persistence [3, 9] to disappearance [26, 39]. Our study confirms that transformation is

feasible and identifies the products that are formed. The soil that we used in our experiments had been stored in an open air dump site and therefore it seems unlikely that the redox conditions were methanogenic during storage. However, the presence of low concentrations of chlorobenzene and benzene in the soil indicates that perhaps some anaerobic HCH-dechlorinating bacteria were already present (in the soil). Upon anaerobic incubation of the soil in medium containing sulphide and lactate, transformation of α - and β -HCH started immediately. In contrast to these results, β -HCH in contaminated soil was not dechlorinated in anaerobic medium without sulphide present (data not shown). Small additions of methanogenic sludge (2.5 to 5.5 g dry weight/kg soil), did not increase the initial β -HCH transformation rate in sulphide containing medium. However, the presence of large amounts of methanogenic sludge (approximately 100 g dry weight/kg soil) in anaerobic medium without sulphide present did enhance the removal of HCH in contaminated soil (data not shown). It is possible that the large amount of added sludge biomass reduced the redox potential sufficiently to make this β -HCH conversion possible. These results show that β -HCH dechlorinating bacteria also can be found in soil which is polluted with HCH-isomers. In addition to characterization studies of the responsible bacteria, also the optimal conditions needed for *in situ* HCH-dechlorination and subsequent mineralization of the benzene and chlorobenzene formed in polluted soils are under investigation. The effect of the redox condition in the soil, the need for the addition of extra electron donor, and the effect of a limited availability of β -HCH are also topics of current research.

CHAPTER 4

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Peter Middeldorp for valuable discussions. This research was supported by a grant (project 92014) from the Innovative Research Program on Environmental Biotechnology (IOP-Milieubiotechnologie) of the Ministries of Economic Affairs and Housing, Physical Planning, and Environment and by a grant from the Dutch Research Programme In-Situ Bioremediation (CUR/NOBIS project 97-1-08).

REFERENCES

1. American Public Health Association.
Standard methods for examination of water and wastewater.
Vol. 16th ed. APHA, Washington DC, 1985.
2. Bachmann, A., W. de Bruin, J.C. Jumelet, H.H.M. Rijnaarts, and A.J.B. Zehnder.
Aerobic biomineralization of alpha-hexachlorocyclohexane.
Applied and Environmental Microbiology, 54 (2): 548-554, 1988.
3. Bachmann, A., P. Walet, P. Wijnen, W. de Bruin, J.L.M. Huntjens, W. Roelofsen, and A.J.B. Zehnder.
Biodegradation of alpha- and beta-hexachlorocyclohexane in a soil slurry under different redox conditions.
Applied and Environmental Microbiology, 54 (1): 143-149, 1988.
4. Baker, M.T., R.M. Nelson, and R.A. van Dyke.
The formation of chlorobenzene and benzene by the reductive metabolism of lindane in rat liver microsomes.
Arch. Biochem. Biophys., 236: 506-514, 1985.
5. Beurskens, J.E.M., A.J.M. Stams, A.J.B. Zehnder, and A. Bachmann.
Relative biochemical reactivity of three hexachlorocyclohexane isomers.
Ecotoxicol. Environ. Safety, 21: 128-136, 1991.
6. Buser, H., and M.D. Muller.
Isomer and enantioselective degradation of hexachlorocyclohexane isomers in sewage sludge under anaerobic conditions.
Environmental Science and Technology, 29: 664-672, 1995.
7. Diekert, G., U. Konheiser, K. Pichulla, and R.K. Thauer.
Nickel requirement and factor F_{430} content of methanogenic bacteria.
J. Bacteriol., 148: 459-464, 1981.
8. Doelman, P., L. Haanstra, E. de Ruiter, and J. Slange.
Rate of microbial degradation of high concentrations of α -hexachlorocyclohexane in soil under aerobic and anaerobic conditions.
Chemosphere, 14: 565-570, 1985.
9. Doelman, P., L. Haanstra, and A. Vos.
Microbial degradation by the autochthonous soil population of alpha- and beta-HCH under anaerobic field conditions in temperate regions.
Chemosphere, 17: 481-487, 1988.
10. Doelman, P., L. Haanstra, and A. Vos.
Microbial sanitation of soil alpha- and beta-HCH under glasshouse conditions.
Chemosphere, 17: 489-492, 1988.

11. Eekert, M.H.A. van, T.J. Schröder, A.J.M. Stams, G. Schraa, and J.A. Field.
Degradation and fate of carbon tetrachloride in unadapted methanogenic granular sludge.
Applied and Environmental Microbiology, 64: 2350-2356, 1998.
12. Eekert, M.H.A. van, A.J.M. Stams, J.A. Field, and G. Schraa.
Gratuitous dechlorination of chloroethanes by methanogenic granular sludge.
Appl. Microbiol. Biotechnol., accepted, 1999.
13. Engst, R., W. Fritsche, R. Knoll, M. Kujawa, R.M. Macholz, and G. Straube.
Interim results of studies of microbial isomerization of gamma-hexachlorocyclohexane.
Bull. Environ. Contam. Toxicol., 22: 699-707, 1979.
14. Florencio, L., A. Nozhevnikova, A. Vanlangerak, A.J.M. Stams, J.A. Field, and G. Lettinga.
Acidophilic degradation of methanol by a methanogenic enrichment culture.
FEMS Microbiol. Lett., 109: 1-6, 1993.
15. Haider, K., and G. Jagnow.
Abbau von ¹⁴C-, ³H- und ³⁶Cl-markierten γ -hexachlorocyclohexan durch anaeroben boden-
mikro-organismen.
Arch. Microbiol., 104: 113-121, 1975.
16. Heritage, A.D., and I.C. MacRae.
Degradation of hexachlorocyclohexanes and structurally related substances by
Clostridium sphenoides.
Austr. J. Biol. Sci., 32: 493-500, 1979.
17. Heritage, A.D., and I.C. MacRae.
Identification of intermediates formed during the degradation of hexachlorocyclohexanes
by *Clostridium sphenoides*.
Applied and Environmental Microbiology, 33: 1295-1297, 1977.
18. Hernandez, L.M., M.A. Fernandez, and M.J. Gonzalez.
Lindane pollution near an industrial source in northeast Spain.
Bull. Environ. Contam. Toxicol., 46: 9-13, 1991.
19. Holliger, C., G. Schraa, A.J.M. Stams, and A.J.B. Zehnder.
A highly purified enrichment culture couples the reductive dechlorination of tetrachloro-
ethene to growth.
Applied and Environmental Microbiology, 59: 2991-2997, 1993.
20. Jagnow, G., K. Haider, and P.C. Ellwardt.
Anaerobic dechlorination and degradation of hexachlorocyclohexane isomers by anaerobic
and facultative anaerobic bacteria.
Arch. Microbiol., 115: 285-292, 1977.
21. Johri, A.K., M. Dua, D. Tuteja, R. Saxena, D.M. Saxena, and R. Lal.
Genetic manipulations of micro-organisms for the degradation of hexachlorocyclohexane.
FEMS Microbiol. Rev., 19: 69-84, 1996.

22. Krone, U.E., R.K. Thauer, and H.P.C. Hogenkamp.
Reductive dehalogenation of chlorinated C1-hydrocarbons mediated by corrinoids.
Biochemistry, 28: 4908-4914, 1989.
23. Krzycki, J., and J.G. Zeikus.
Quantification of corrinoids in methanogenic bacteria.
Curr. Microbiol., 3: 243-245, 1980.
24. Kurihari, N., K. Tanaka, and M. Nakajima.
Anaerobic metabolism of lindane and related compounds by liver microsomes, p. 557-561.
In: H. Geussbuehler, G.T. Braks, and P.C. Kearny (ed.), *Advances in Pesticide Science*,
vol. Part III, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, 1979.
25. Lettinga, G., A.F.M. van Velsen, S.W. Hobma, W. de Zeeuw, and A. Klapwijk.
Use of upflow anaerobic (USB) reactor concept for biological wastewater treatment,
especially for anaerobic treatment.
Biotechnol. Bioeng., 22: 677-734, 1980.
26. MacRae, I.C., K. Ragu, and T.F. Castro.
Persistence and biodegradation of four common isomers of benzene hexachloride in sub-
merged soils.
J. Agric. Food Chem., 15: 911-914, 1967.
27. Marks, T.S., J.D. Allpress, and A. Maule.
Dehalogenation of lindane by a variety of porphyrins and corrins.
Applied and Environmental Microbiology, 55: 1258-1261, 1989.
28. Mathur, S.P., and J.G. Saha.
Microbial degradation of lindane-C¹⁴ in a flooded sandy loam soil.
Soil Science, 120: 301-307, 1975.
29. Maule, A., S. Plyte, and A.V. Quirk.
Dehalogenation of organochlorine insecticides by mixed anaerobic microbial populations.
Pest. Biochem. Physiol., 27: 229-236, 1987.
30. Mazumder, T.K., N. Nishio, S. Fukuzaki, and S. Nagai.
Production of extracellular vitamin B-12 compounds from methanol by *Methanosarcina*
barkeri.
Appl. Microbiol. Biotechnol., 26: 511-516, 1987.
31. Middeldorp, P.J.M., M. Jaspers, A.J.B. Zehnder, and G. Schraa.
Biotransformation of alpha-, beta-, gamma-, and delta-hexachlorocyclohexane under
methanogenic conditions.
Environmental Science and Technology, 30 (7): 2345-2349, 1996.
32. Nagasawa, S., R. Kikuchi, Y. Nagata, M. Takagi, and M. Matsuo.
Aerobic mineralization of γ -HCH by *Pseudomonas paucimobilis* UT26.
Chemosphere, 26: 1719-1728, 1993.

33. Ohisa, N., and M. Yamaguchi.
Clostridium species and γ -HCH degradation in paddy soil.
Soil Biol. Biochem., 11: 645-649, 1979.
34. Sahu, S., K.K. Patnaik, and N. Sethunathan.
Dehydrochlorination of δ -isomer of hexachlorocyclohexane by a soil bacterium, *Pseudomonas* sp.
Bull. Environ. Contam. Toxicol., 48: 265-268, 1992.
35. Sahu, S.K., K.K. Patnaik, S. Bhuyan, B. Sreedharan, N. Kurihari, T.K. Adhya, and N. Sethunathan.
Mineralization of α , γ -, and β -isomers of hexachlorocyclohexane by a soil bacterium under aerobic conditions.
J. Agric. Food Chem., 43: 833-837, 1995.
36. Schanke, C.A., and L.P. Wackett.
Environmental reductive elimination reactions of polychlorinated ethanes mimicked by transition-metal coenzymes.
Environmental Science and Technology, 26: 830-833, 1992.
37. Scholten, J.C.M., and A.J.M. Stams.
The effect of sulfate and nitrate on methane formation in a freshwater sediment.
Antonie van Leeuwenhoek, 68: 309-315, 1995.
38. Senoo, K., and H. Wada.
 γ -HCH-decomposing ability of several strains of *Pseudomonas paucimobilis*.
Soil Sci. Plant Nutr., 36: 677-678, 1990.
39. Siddaramappa, R., and N. Sethunathan.
Persistence of gamma-HCH and beta-HCH in Indian rice soil under flooded conditions.
Pestic. Sci., 6: 395-403, 1975.
40. Slooff, W., and A.J.C.M. Matthijsen.
Integrated criteria document hexachlorocyclohexanes National Institute of Public Health and Environmental Protection.
Report nr.: 758473011, 1988.
41. Thauer, R.K., K. Jungermann, and K. Decker.
Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria.
Bacteriol. Rev., 41: 100-180, 1977.
42. Tu, C.M.
Utilization and degradation of lindane by soil micro-organisms.
Arch. Microbiol., 108: 259-263, 1976.

DEELRESULTAAT 1-2 EN 1-3

SELECTIE VAN LOCATIES EN KARAKTERISERING VAN LOCATIES

SAMENVATTING

In dit rapport wordt fase 1-2 'Selectie van locaties' en fase 1-3 'Karakterisering van locaties' van het NOBIS-project 'Bioremediatie van HCH-locaties' voor de locatie van AKZO Nobel Chemicals (CB-west) Hengelo en de provincie Overijssel (Oude Hengelose Dijk) gerapporteerd. Fase 1-2 en 1-3 zijn het vervolg op fase 1-1 'State of the art'.

Het doel van fase 1-2 is om in aanvulling op de locatie van AKZO Nobel Chemicals (CB-west) Hengelo een selectie te maken uit andere met HCH verontreinigde locaties in de provincie Overijssel en een karakterisatieplan vast te stellen. Hiervoor zijn de beschikbare (analyse)gegevens (bodemopbouw en verontreiniging) van de twee gekozen studielocaties geïnventariseerd. Het doel van fase 1-3 is de uitvoering van de karakterisatie van de gekozen proeflocaties en het maken van een eerste inschatting van de mogelijke toepassing van intrinsieke en gestimuleerde biodegradatieprocessen op beide locaties. Op basis van de gegevens van het onderzoek zullen de randvoorwaarden voor het vervolg van het laboratoriumonderzoek (fase 1-4) worden vastgesteld.

Uit het karakteriseringsonderzoek blijkt dat intrinsieke afbraakprocessen op beide locaties een belangrijke rol spelen. Op de locatie van AKZO Nobel Chemicals (CB-west) Hengelo lijkt, gezien de verontreinigingssituatie en de geohydrologie op het terrein, een beheersing van de verspreiding van HCH en de afbraakproducten noodzakelijk. Voor de proeflocatie waar HCH gemakkelijk lijkt te verdwijnen, en met name de afbraakproducten moeilijk verder lijken af te breken, kan worden gekozen voor intrinsieke anaërobe afbraak van HCH in combinatie met aërobe stimulatie van MCB-, CF- en B-omzetting. Op het terrein van AKZO Nobel Chemicals wordt op een aantal andere locaties HCH aangetroffen, die minder gemakkelijk lijkt af te breken. De combinatie van anaërobe stimulering van HCH-afbraak met aërobe stimulatie van MCB-, chloorfenolen- en benzeenafbraak is op die delen een meer voor de hand liggende beheersoptie.

Er lijken geen directe verspreidingsrisico's uit te gaan van de geconstateerde HCH-verontreinigingen op de Oude Hengelose Dijk. HCH wordt waarschijnlijk in de toplagen van het terrein omgezet en de afbraakproducten worden door intrinsieke processen verwijderd, waarbij benzeen voornamelijk door afbraak en de MCB-gehalten voornamelijk door adsorptie en verdunning lijken te worden gereduceerd. Op de locatie is de situatie dusdanig dat de intrinsieke anaërobe afbraak de volledige verwijdering van HCH, MCB, chloorfenolen en benzeen buiten de terreingrenzen verzorgt. Desalniettemin is de bioschermoptie reëel voor andere locaties binnen de provincie Overijssel (b.v. Handelskade te Deventer). Op deze manier dient de bioschermvariant als voorbeeld voor de totale hoeveelheid locaties in de provincie Overijssel, al is het niet specifiek voor de uitgekozen proeflocatie.

De volgende onderzoeksvragen dienen zich aan voor het vervolg van dit onderzoek (fase 1-4):

Hoofdvragen:

- Kan er op de locatie van AKZO Nobel Chemicals een bioschermvariant (zoals het nu lijkt een combinatie van anaërobe afbraak van HCH en aërobe afbraak van MCB, B (en CF)) worden weggezet die voldoet aan de eis: '0-instream van de verontreiniging vanaf het terrein naar het bedreigd object'?
- Kan de 'natural attenuation' variant op de Oude Hengelose Dijk voldoen aan de eis dat de verontreiniging zich niet verder verspreid dan voorspeld (modelmatig werk) en daarbij geen bedreiging vormt?

Subvragen:

- Wat is de intrinsieke (onder natuurlijke omstandigheden) afbraaksnelheid van HCH naar MCB, B (en CF) op de locatie van AKZO Nobel Chemicals en de Oude Hengelose Dijk?
- Wat is de intrinsieke afbraaksnelheid van MCB, B (en CF) op de locatie van AKZO Nobel Chemicals en de Oude Hengelose Dijk?
- Wat is de afbraaksnelheid van HCH onder gestimuleerde omstandigheden (toevoegen van elektronendonator met of zonder biokatalysator) op de locatie van AKZO Nobel Chemicals?
- Wat is de afbraaksnelheid van MCB en B, gevormd uit HCH, onder gestimuleerde omstandigheden (toevoegen van elektronenacceptor) op de locactie van AKZO Nobel Chemicals?

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

In dit rapport wordt fase 1-2 'Selectie van locaties' en fase 1-3 'Karakterisering van locaties' van het NOBIS-project 'Bioremediatie van HCH-locaties' voor de locatie van AKZO Nobel Chemicals (CB-west) Hengelo en de provincie Overijssel (Oude Hengelose Dijk) gerapporteerd. Fase 1-2 en 1-3 zijn het vervolg op fase 1-1 'State of the art'.

Het doel van fase 1-2 is om in aanvulling op de locatie van AKZO Nobel Chemicals (CB-west) Hengelo een selectie te maken uit andere met HCH verontreinigde locaties in de provincie Overijssel, een conceptueel plan op te stellen voor toepassing van bioremediatie op de studielocaties en een karakterisatieplan vast te stellen. Hiervoor zijn de beschikbare (analyse)gegevens (bodempopbouw en verontreiniging) van de twee gekozen studielocaties geïnventariseerd en is een karakterisatieplan opgesteld.

Het doel van fase 1-3 is :

1. de uitvoering van de karakterisatie van de gekozen proeflocaties;
2. op basis van bodem- en grondwaterkarakteristieken een eerste inschatting te maken van mogelijke toepassing van intrinsieke en gestimuleerde biodegradatieprocessen op beide locaties;
3. op basis van de gegevens de randvoorwaarden voor het vervolg van het laboratoriumonderzoek (fase 1-4) vast te stellen

In deze rapportage wordt in hoofdstuk 2 ingegaan op de selectie van de studielocaties, de beschikbare (analyse)gegevens en het definitieve karakterisatieplan. De resultaten van de bemonstering en de laboratoriumanalyses zijn beschreven in hoofdstuk 3. De interpretatie van de analyse-resultaten in relatie tot de optredende (intrinsieke) biodegradatieprocessen wordt in hoofdstuk 4 behandeld. Er worden conclusies afgeleid met betrekking tot de (intrinsieke) biodegradatieprocessen op de studielocaties. Hieruit zullen algemene conclusies worden getrokken voor de bruikbaarheid van de locatiespecifieke resultaten voor het aantonen van intrinsieke afbraak en de mogelijkheid voor beïnvloeding van de biodegradatie van HCH-verontreinigingen. Ten slotte worden in hoofdstuk 5 aanbevelingen gedaan in de vorm van vervolgonderzoeksvragen voor het laboratoriumonderzoek, fase 1-4.

HOOFDSTUK 2

BESCHRIJVING, SELECTIE EN KARAKTERISATIEPLAN STUDIELOCATIES (FASE 1-2)

2.1 Algemeen

Het doel van fase 1-2 is om in aanvulling op de locatie van AKZO Nobel Chemicals een selectie te maken uit andere met HCH verontreinigde locaties in Overijssel om variant I t/m IV (zie tabel 16 en fig. 1 in hoofdstuk 5) te kunnen onderzoeken. Grond en grondwater van de meest geschikte locatie(s) zal worden gebruikt voor de laboratoriumexperimenten in fase 1-4 en 2-2. Verderop in het project zal op één of meerdere van deze geselecteerde locaties een pilottest (fase 3-2) plaatsvinden.

Selectie van definitieve studielocaties (2 locaties)

Allereerst zijn de beschikbare gegevens op de locatie van AKZO Nobel Chemicals (CB-west) Hengelo alsook binnen de provincie Overijssel geïnterpreteerd. Daarna zijn op basis van een aantal criteria de twee te onderzoeken studielocaties geselecteerd. De gestelde selectiecriteria waren onder andere:

- risico's voor verspreiding van de verontreinigingen;
- mogelijke toepasbaarheid van saneringsvariant I (bioscherm/intrinsieke variant);
- bereikbaarheid voor het nemen van grond- en grondwatermonsters en het uitvoerbaar zijn van een pilotplant-onderzoek;
- representativiteit voor overige met HCH verontreinigde locaties.

Binnen deze fase is een conceptueel plan opgesteld voor de toepassing van bioremediatie op de locaties wat geleid heeft tot het karakterisatieplan van fase 1-3.

Opstellen van karakterisatieplan en karakterisatiemethoden

Op basis van de inventarisatie van de beschikbare locatiegegevens is een karakterisatieplan opgesteld. In het karakterisatieplan wordt ingegaan op de situering van de bemonsteringslocaties voor het nemen van grond- en grondwatermonsters en op de uit te voeren laboratoriumanalyses (verontreiniging en macrochemie) die van belang zijn voor de beschrijving van de (intrinsieke) biodegradatieprocessen. Bij de situering van de bemonsteringslocaties voor de grondwaterbemonstering is het in tabel 1 weergegeven schema gekozen. De bemonsteringslocaties worden daarbij zoveel mogelijk langs een stroombaan in de grondwaterstromingsrichting gekozen.

Tabel 1. Bemonsteringslocaties grond en grondwater.

bemonsteringsplaats	grond	grondwater
stroomopwaarts	-	+
in de kern	+	+
in de kern van de pluim	-	+
in de pluim (geplande positie bioscherm)	+	+
stroomafwaarts	-	+

De bemonsteringsmethoden en conserveringsmethoden van de grond- en grondwatermonsters zijn weergegeven in bijlage F. De grond- en grondwatermonsters zullen worden geanalyseerd op het analysepakket, zoals is aangegeven in tabel 2.

Tabel 2. Analysepakket grond en grondwatermonsters.

groep	analyse	functie
1. microgrondwaterverontreiniging		
HCH/chloorbenzenen bijproduct afbraak	HCH HCB chloorbenzenen BTEX chloride	referentie verontreinigingsproducten
2. macrogrondwatersamenstelling		
redoxparameters	- zuurstof - mangaan - nitraat/nitriet - ijzer(II+III) - sulfaat/sulfide (opgelost en oplosbare metaalsulfiden) - bicarbonaat/carbonaat	elektronenacceptoren
nevencomponenten	- methaan - TOC - DOC - N-Kj (organisch gebonden N en ammonium stikstof) - fosfaat	elektronendonoren
additionele grondwateranalyses	pH redox buffercapaciteit temperatuur elektrische geleidbaarheid BZV en CZV Ca, Mg, Na	grondwaterkarakteristieken maco-ionen
3. colloïdaal (grondanalyses)		
grondverontreinigingen	HCH chloorbenzenen chloorfenolen BTEX	vaststellen verontreiniging en afbraakproducten
additionele grondanalyses	droge stofgehalte pH-KCl uitwisselingscapaciteit kationen calciet TOC (Total Organic Carbon)	grondtypering (en referentie) ionengedrag in grond buffercapaciteit

2.2 AKZO Nobel Chemicals (CB-west) Hengelo

De beschikbare gegevens van de studielocatie AKZO Nobel Chemicals Hengelo zijn geïnventariseerd, waarna gekozen is voor een segment van de locatie, dat als studielocatie geschikt is.

2.2.1 Locatiebeschrijving

Geografisch

De productielocatie Hengelo van AKZO Nobel Chemicals is gelegen tussen de Boortorenweg en het Twentekanaal te Hengelo (zie bijlage A). Er worden zout en bulkchemicaliën geproduceerd.

Opslagverleden van HCH

In het noordwestelijk locatiegedeelte, grenzend aan het Twentekanaal, heeft in het verleden op verschillende plekken de productie en de opslag van linaan (γ -HCH) plaatsgevonden. Ook werden de

bijproducten α -, β -, δ - en ϵ -HCH hier opgeslagen. Uit bodemonderzoek is gebleken dat over een oppervlakte van 300 m bij 100 m de grond en het grondwater in dit gedeelte ernstig zijn verontreinigd. De grond is naar verwachting heterogeen verontreinigd. Het is op voorhand niet mogelijk om duidelijk de bronnen van de grondverontreinigingen aan te wijzen.

Geohydrologie

Op basis van meerdere, in opdracht van AKZO Nobel Chemicals, reeds uitgevoerde bodemonderzoeken is in tabel 3 en in bijlage A de schematische geohydrologische situatie weergegeven.

Tabel 3. Schematische geohydrologische situatie van locatie AKZO Nobel Chemicals (CB-west) Hengelo.

diepte (m -mv)	Samenstelling	geohydrologie	grondwaterstroming (m/jaar)	opmerking
0 -1,2	matig grof zand	doorlatende laag	..	freatisch grondwater
1,2 - 3,5	lemig zand	matig doorlatende laag		
3,5 - 6,5	matig grof zand	1 ^e watervoerende laag	7,5	ondiep grondwater
6,5 - 9,0	veenlaag	1 ^e scheidende laag		
9,0 - 14,5	matig grof zand	2 ^e watervoerende laag	15	middeldiep grondwater
14,5 - 16,0	veenlaag	2 ^e scheidende laag		
16 - 25,5	matig grof zand	3 ^e watervoerende laag	30 tot 60	diep grondwater
> 25,5	leem en klei	hydrologische basis		

De scheidende lagen brengen een zekere scheiding aan tussen de drie gedefinieerde watervoerende lagen. Incidenteel zijn er bodemvreemde stoffen, zoals as- en kolenresten, puin en dergelijke in de bodem aanwezig.

De grondwaterstroming is noord-noordoostelijk in de richting van het Twentekanaal (terreinbegrenzing).

Verontreiniging

De grond is tot ten minste 2 m en het grondwater tot ten minste 10 m diep verontreinigd met HCH en diverse chloorbenzenen. Daarbij kunnen per watervoerende laag aanzienlijke concentratieverschillen voorkomen (zie bijlage B). Vermeld moet worden dat de verontreinigingssituatie in het ondiepe watervoerende pakket het meest urgent is. Op basis van de figuren is een dwarsdoorsnede langs het Twentekanaal gemaakt (zie bijlage B).

2.2.2 Selectie proef(studie)locatie

Aan de hand van de volgende randvoorwaarden is een ranking opgesteld voor de selectie van de meest geschikte locatie voor het plaatsen van een bioscherm:

1. toegankelijkheid;
2. ligging ten opzichte van de haard van de pluim;
3. concentratierange;
4. beschikbare peilbuizen.

Tabel 4. Ranking potentiële studielocaties AKZO Nobel Chemicals (CB-west) Hengelo.

plaats bioscherm	beschikbare peil- buizen	ligging ten opzichte van de pluim	concentratierange	toegankelijkheid
noordwestelijk van peilbuis 3311	+	+	+	++
rondom peilbuis 3310	-	-	+	++
rondom peilbuis 3011	++	++	++	-

Uit tabel 4 valt op het eerste gezicht op te maken dat de plaatsing van een proefbioscherm in de buurt van peilbuis 3011 het meest voor de hand ligt. De toegankelijk is echter dermate slecht (spoorweg) dat deze optie vervalst. Derhalve is de locatie noordwestelijk van peilbuis 3311 (circa 16 × 23 m) de meest geschikte plaats voor het onderzoek en het plaatsen van een bioscherm. Deze ligt op circa 20 m van het Twentekanaal en heeft een veiligheidsmarge van 10 m ten opzichte van de spoorlijn (zie bijlage C). De proeflocatie ligt ruim binnen de contour van de interventiewaarde van het ondiepe grondwater (0 - 6 m -mv) en valt ook nog binnen de I-contour van het middeldiepe grondwater (8 - 14 m -mv).

2.2.3 Conceptueel plan toepassing bioremediatie

Het Twentekanaal is het meest bedreigde object. Direct langs het Twentekanaal worden hoge HCH-gehalten in het grondwater gemeten. Een belangrijk deel van het onderzoek zal zich derhalve richten op een stimulering van de biodegradatie (door middel van een bioscherm) in het ondiepe grondwater en mogelijk het middeldiepe grondwater.

Daarnaast is het ook van belang dat monsters worden genomen van het middeldiepe en diepe grondwater en sediment om het natuurlijke biodegradatiepotentieel te kunnen onderzoeken en vaststellen.

2.2.4 Karakterisatieplan proeflocatie

Voor de dimensionering en het plaatsen van het proefbioscherm is een betere karakterisering van de studielocatie noodzakelijk.

Voorinformatie

De locatie is in het verleden vrij intensief onderzocht en gemonitord (verschillende rapporten, ter inzage gesteld aan consortium). Echter, daar waar het bioscherm gepland is, zijn geen bemonsteringslocaties aanwezig die voor de karakterisatie geschikt zijn. Daarom dienen een aantal nieuwe bemonsteringslocaties te worden gecreëerd.

Grondwaterstromingsrichting

Het project zal zich richten op de mogelijke plaatsing van een bioscherm in de eerste watervoerende laag (ondiepe grondwater). Op basis van een isohypsenkaart van de Grontmij is de grondwaterstromingsrichting van deze watervoerende laag bepaald. Deze bedraagt circa 70° ten opzichte van het Twentekanaal. De grondwaterstromingsrichting in de tweede en derde watervoerende laag staat haaks op het Twentekanaal.

Selectie van bemonsteringslocaties

De bemonsteringslocaties zijn gesitueerd evenwijdig aan de grondwaterstromingsrichting (noord-oostelijk) beginnend stroomopwaarts en eindigend stroomafwaarts. De situering van de bemonsteringslocaties is weergegeven in bijlage A. In tabel 5 zijn de gegevens van de bemonsteringslocaties vermeld.

Tabel 5. Gegevens van bemonsteringslocaties grond en grondwater van locatie AKZO Nobel Chemicals (CB-west) Hengelo.

locatie <i>grondwater</i>	plaats	bodemlaag	filter	filterstelling (m -mv)
A	stroomopwaarts	ondiep grondwater	MF	4 - 6
B	pluim	ondiep grondwater	MF	4 - 6
C	pluim	ondiep grondwater	MF	4 - 6
D	situering bioscherm	ondiep grondwater middeldiep grondwater diep grondwater	PB PB PB	4 - 6 10 - 12 20 - 22
E	pluim	ondiep grondwater	MF	4 - 6
F	pluim	ondiep grondwater	MF	4 - 6
F	stroomafwaarts	ondiep grondwater middeldiep grondwater	MF MF	4 - 6 10 - 12
<i>grond</i>				
D	situering bioscherm	tot 25,5 m -mv		

MF = minifilter

PB = boring + peilbuis

Voorkomen van colloïdaal HCH

Bij de biologische afbraak van HCH speelt de biologische beschikbaarheid een grote rol. Het is bekend dat daar waar HCH in hoge concentraties aanwezig is in het grondwater, er ook HCH-colloïden kunnen voorkomen. Op de locatie van AKZO Nobel Chemicals te Hengelo zijn op een aantal plaatsen in het ondiepe, middeldiepe en diepe grondwater dermate hoge HCH-concentraties gemeten dat wordt vermoed dat er mogelijk colloïdaal HCH aanwezig is. Aangezien de uitkomst van belang is voor de aanpak van het laboratoriumonderzoek in fase 1-4, is besloten het al dan niet voorkomen van colloïdaal HCH in het grondwater van de locatie met behulp van lichtverstrooiing of andere fysisch/chemische technieken te onderzoeken.

Werkwijze

Het grondwater, dat voor het experiment is gebruikt, is afkomstig uit peilbuis 3011 (filterdiepte van 3, 18 m). De gemiddelde samenstelling, gegeven door AKZO Nobel Chemicals, is weergegeven in tabel 6.

Tabel 6. Overzicht van grondwatersamenstelling peilbuis 3011 (filterdiepte 3, 18 m).

microgrondwaterverontreinigingen	concentratie (g/l)	macrogrondwatersamenstelling	
α -HCH	2975	pH	6,7
β -HCH	98	CZV (mg O ₂ /l)	53
γ -HCH	3150	ijzer (mg/l)	8,5
δ -HCH	11875	calcium (mg/l)	146
ϵ -HCH	1300	Kjeldahl-stikstof (mg N/l)	3,4
totaal-HCH	19033	fosfaat (mg P/l)	< 0,2
		nitraat (mg/l)	2,0
benzeen	200	sulfaat (mg/l)	43,5
monochloorbenzeen	2933		
dichloorbenzeen	4567	redox (mV)	-370
trichloorbenzeen	320		

Het grondwater is op HCH-colloïden doorgemeten met behulp van dynamic light scattering (dynamische lichtverstrooiing) bij de Vakgroep Fysische en Kolloïdchemie aan de Landbouw-universiteit Wageningen. Bij TNO-MEP is daarnaast ook onderzoek naar colloïdaal HCH verricht met behulp van filtratietechnieken.

2.3 Oude Hengelose Dijk (OHD)

In dit project wordt gestreefd naar het vinden van een tweede proeflocatie in de provincie Overijssel. Uit het potentieel beschikbare locaties, de zogenoemde Heideweg-locaties en de Handelskade-locatie, is uiteindelijk de locatie Oude Hengelose Dijk geselecteerd. De gevolgde procedure wordt hierna beschreven.

2.3.1 Algemeen Heideweg-locaties

Reeds gesaneerde locaties

In het kader van het Heideweg-project zijn 271 locaties gesignaleerd die verdacht zijn op de aanwezigheid van HCH en Hg. Uit een vooronderzoek zijn uiteindelijk circa 60 locaties geselecteerd die in aanmerking komen voor een nader en saneringsonderzoek. Het bodemonderzoek op de locaties heeft eind jaren '80 en begin jaren '90 plaatsgevonden. Het diepe grondwater is niet of nauwelijks onderzocht. Inmiddels zijn 15 locaties gesaneerd door ontgraving. De verontreinigde grond is deels opgeslagen op de TOP te Haaksbergen en deels gereinigd.

De grondsanering heeft plaatsgevonden tot van te voren vastgestelde terugsaneerwaarden. Het verontreinigde grondwater op de 15 gesaneerde terreinen is voorafgaand aan de sanering van de grond nauwelijks gekarakteriseerd. Over het diepe grondwater is weinig informatie bekend. Bovendien is door de grondwateronttrekkingen ten behoeve van de ontgravingswerkzaamheden de geohydrologische situatie en de verontreinigingssituatie verstoord.

In 1997 heeft een evaluatie van de saneringsdoelstellingen plaatsgevonden. Daarbij zijn 5 van de 15 gesaneerde locaties (I9, I16, O16, 52AB en 55B) beperkt gekarakteriseerd. Het grondwater is nog niet gesaneerd op deze terreinen. Uit deze inventarisatie is gebleken dat met name het ondiepe grondwater nog in sterke mate verontreinigd is. Het concentratieniveau is echter lager dan de gehalten die zijn aangetroffen op de locatie AKZO Nobel Chemicals. De data zijn niet voldoende om een goed beeld te krijgen van de omvang van de verontreiniging in het ondiepe en diepe grondwater.

Locatie 81 is geïsoleerd met een gecombineerde bentoniet foliewand en vormt de tegenwoordige TOP (Tijdelijke Opslagplaats) voor de opslag van de ontgraven grond. De locatie is derhalve op voorhand niet geschikt voor het installeren van een bioscherm.

Nog te saneren locaties

Van de nog te saneren en reeds gekarakteriseerde locaties lijkt de locatie Oude Hengelose Dijk het meest geschikt. Het terrein ligt in de bufferzone van de stortplaats Boeldershoek. Voor de locatie is een geohydrologische beheersing ontworpen, echter nog niet aangelegd. De geologie en geohydrologie is gekarakteriseerd en het diepere grondwater is onderzocht, waarbij een aantal minifilters zijn geplaatst op verschillende diepten in de bodem. De aangetroffen gehalten HCH, chloorbenzenen en benzeen in het brongebied lijken representatief voor de overige Heideweg-locaties. De aangetroffen gehalten zijn beduidend geringer dan op het terrein van AKZO Nobel Chemicals te Hengelo.

2.3.2 Handelskade-locatie

Op de Handelskade-locatie is op dit moment een geohydrologische beheersing van de HCH-verontreinigingen in uitvoering. Bodemopbouw en grond- en grondwaterverontreiniging zijn gekarakteriseerd. De verontreinigingen bevinden zich in een goed doorlatende bodemlaag. Op de

Handelskade is momenteel een revisie van de beheersing met een grondwateronttrekking in uitvoering. Tevens wordt een studie uitgevoerd naar de aanpak van de pluim van monochloorbenzeenverontreinigingen in het grondwater.

2.3.3 Selectie locatie

In tabel 7 is een overzicht gegeven van potentiële studielocaties.

Tabel 7. Overzicht van beschikbare gegevens van potentiële studielocaties.

locatie	Heideweg-project	beschikbare gegevens			status	
		huidig gebruik/toegankelijkheid	beschikbare peilbuizen	kwaliteit data	gesaneerd	beheersing
I8	x	landbouw ¹	-	-	*	
I9	x	landbouw	-	0	*	
I16	x	landbouw	-	0	*	
I17	x	landbouw ¹	-	-	*	
40	x	landbouw ²	-	-	*	
52AB	x	braak	-	0	*	
55B	x	landbouw	-	0	*	
O16 (Vriendschapsmeerweg)	x	landbouw	-	0	*	
BW (Bankasstraat/Weideweg)	x	woningen ³	-	-	*	
VM (Vlasstraat/Maispad)	x	woningen ⁴	-	-	*	
BE (Berflo Es)	x	woningen	-	-	*	
146 (Waarbeek)	x	recreatie	-	-	*	
VOL (Landmansweg)	x	recreatie	-	-	*	
O22 (Marconistraat)	x	industrie	-	-	*	
GCX (Gelderoldcomplex)	x	industrie	-	-		
81 (depot Beckum)	x	TOP HCH-grond	+	+		*
Oude Hengelose Dijk	x	depot	0/-	+		gepland
Steenbakkersweg	x		-	-		*
Bornsestraat	x		-	-		
Handelskade Deventer		woningen/industrie	+	+		

- geen

0 beperkt

+ voldoende

1 niet op HCH maar op Hg gesaneerd

2 slechte bereikbaarheid (geen toestemming voor gebruik)

3 speelweide

4 herinrichtingswerkzaamheden vanaf zomer 1996

Op grond van de beschikbare informatie kan worden geconcludeerd dat bij de reeds gesaneerde Heideweg-terreinen het diepere grondwater onvoldoende is gekarakteriseerd om de locaties zonder meer op te nemen in het NOBIS-onderzoek. Op de nog niet in behandeling genomen terreinen heeft eveneens in beperkte mate karakterisatie plaatsgevonden, omdat de onderzoeken zich hoofdzakelijk op de grondverontreinigingen richten. Een uitgebreidere karakterisatie zal pas plaatsvinden als sanering aan de orde is. Met name over het diepere grondwater is weinig informatie bekend.

De resterende locaties zijn de Handelskade en de Oude Hengelose Dijk te Hengelo. Gezien de representativiteit van de locatie voor de Heideweg-problematiek (ten opzichte van AKZO en

Handelskade Deventer (beduidend geringere gehalten in bodem en grondwater) en de beperkte toegankelijkheid van een pilotplant in de binnenstad van Deventer (Handelskade), wordt voorgesteld om de Oude Hengelose Dijk als studielocatie te nemen. Resultaten van het NOBIS-onderzoek kunnen naar verwachting ook worden toegepast voor de Handelskade-problematiek.

Vanwege de ligging op korte afstand van de AKZO-locatie heeft de locatie Oude Hengelose Dijk een vergelijkbare bodemopbouw als de AKZO-locatie.

2.3.4 Locatiebeschrijving Oude Hengelose Dijk

Geografisch

De locatie is gelegen aan de Oude Hengelose Dijk en Strootbeekweg te Hengelo (zie bijlage A). De locatie is momenteel in gebruik als tijdelijk opslagdepot voor met HCH verontreinigde grond, afkomstig van uitgevoerde saneringen. Ten noorden van de locatie ligt het terrein van de afval- en slibverbrandingsinstallatie van de regio Twente (AVI-Twente), die na 1990 zijn gebouwd.

Stortverleden van HCH-afval

De locatie is omstreeks 1973 in gebruik geweest als zandwinplaats. Na de ontgraving is de ontgravingsput aangevuld met bouw- en sloofafval. Aan de hand van de gemeten concentraties aan HCH-isomeren en HCB is gebleken dat ook HCH-afval bij de aanvulling is gebruikt. Het betreft HCH-afval dat is vrijgekomen bij de productie van lindaan (γ -HCH). Uit bodemonderzoek is gebleken dat over een oppervlakte van 150 m bij 250 m de grond en het grondwater ernstig zijn verontreinigd (zie bijlage B).

Geohydrologie

Op basis van informatie uit de uitgevoerde bodemonderzoeken is in tabel 8 en in bijlage C de schematische geohydrologische situatie weergegeven.

Tabel 8. Schematische geohydrologische situatie van locatie provincie Overijssel (Oude Hengelose Dijk).

diepte (m -mv)	Samenstelling	geohydrologie	grondwaterstroming (m/jaar)	opmerking
0 - 2,5	matig grof zand	goed doorlatende laag	..	freatisch grondwater
2,5 - 5	leem- en veenlagen	scheidende laag		
5 - 8	matig grof zand	1 ^e watervoerende laag	max. 10	ondiep grondwater
8 - 10	veenlaag	1 ^e scheidende laag		
10 - 13	matig grof zand	2 ^e watervoerende laag	max. 25	middeldiep grondwater
13 - 14	matig fijn zand, veenhoudend	2 ^e scheidende laag		
14 - 30	matig grof zand	3 ^e watervoerende laag	max. 25	diep grondwater
> 30	leem en klei	hydrologische basis		

De scheidende lagen brengen in enige mate een scheiding aan tussen de drie gedefinieerde watervoerende lagen. Incidenteel zijn er bodemvreemde stoffen, zoals as- en kolenresten, puin en dergelijke in de bodem aanwezig.

De grondwaterstroming is noordwestelijk gericht. Op de locatie is sprake van een infiltratiesituatie naar de watervoerende pakketten. De grondwaterstroming kan tijdens de bouw van de AVI-Twente tijdelijk zijn beïnvloed door de uitgevoerde bemalingen. Tijdens de grondwater-

onttrekkingen is gebruik gemaakt van een retourbemaling, zodat de verplaatsing van de grondwaterverontreinigingen bij de stortplaats zo minimaal mogelijk is geweest.

Verontreinigingssituatie

De grond is tot een diepte van circa 3 m (noordzijde van locatie) verontreinigd met HCH (tot 31 mg/kg d.s.) en diverse chloorbenzenen (circa 80 mg/kg d.s.).

In bijlage B is de verontreinigingssituatie in het grondwater weergegeven, zoals is vastgesteld in 1990. Het grondwater is tot een diepte van ten minste 8 m verontreinigd met HCH en chloorbenzenen. In het freatische grondwater zijn hoge concentraties HCH, chloorbenzenen en chloorfenolen (plaatselijk) en lage concentraties benzeen en chloorhoudende oplosmiddelen gemeten. Gemiddeld is de benzeenconcentratie lager dan die van monochloorbenzeen.

In het ondiepe en middeldiepe grondwater worden nog verhoogde concentraties chloorbenzenen, (tot 13 µg/l) HCH (tot 0,96 µg/l) en benzeen gemeten. In het diepe grondwater worden nog matige concentraties HCH gemeten.

Langs de randen en stroomafwaarts (noordwestelijk van perceel) worden lage concentraties HCH, chloorfenolen, chloorbenzenen en benzeen (alleen diep grondwater) gemeten. Verdere verspreiding heeft niet plaatsgevonden. Verder van het perceel af en stroomafwaarts worden geen verhoogde gehalten meer aangetroffen.

De sanering van het freatische grondwater is als meest urgent aangemerkt.

2.3.5 Conceptueel plan toepassing bioremediatie

Op basis van de verontreinigingssituatie in de grond en het grondwater is de locatie geschikt voor onderzoek. De grondwaterstromingsrichting is noordwestelijk gericht. Hoewel er geen direct bedreigde objecten in het ondiepe of diepe grondwater in de omgeving aanwezig zijn, wordt het risico bepaald door de verspreiding via het ondiepe grondwater. In het geval van een beheersing is de noordwesthoek van de locatie de meest voor de hand liggende plaats voor het plaatsen van een bioscherm.

Een belangrijk deel van het onderzoek zal zich gaan richten op de biologische processen in het ondiepe grondwater. Daarnaast is het ook van belang dat er monsters worden genomen van het freatische, middeldiepe en diepe grondwater en grond om het natuurlijke biodegradatiepotentieel van deze bodemlagen te kunnen onderzoeken en vaststellen.

De toegankelijk van de locatie is goed.

2.3.6 Karakterisatieplan

Voor de dimensionering en het plaatsen van het bioscherm is een betere karakterisering van de studielocatie noodzakelijk.

Voorinformatie

De locatie is over de gehele linie van het verontreinigde gebied in het verleden vrij intensief onderzocht (met name de grond en het freatische en ondiepe grondwater).

Op 3 oktober 1997 is de locatie door Tauw Milieu bezocht en gecontroleerd op de aanwezigheid van peilbuizen/minifilters, geplaatst tijdens de in het verleden uitgevoerde bodemonderzoeken. Op de locatie bleken geen peilbuizen/minifilters meer aanwezig te zijn die voor de karakterisatie kunnen worden gebruikt. Derhalve zijn op basis van de verontreinigingssituatie voor HCH en chloorbenzenen uit het nader onderzoek grondwater (Tauw rapportnummer R3105636, 1990)

een aantal nieuwe bemonsteringslocaties voor de karakterisatie geselecteerd, zoveel als mogelijk ter plaatse van de voormalige bemonsteringslocaties uit 1993.

Grondwaterstromingsrichting

Het project zal zich richten op de bestudering van de biodegradatie in het freatische en ondiepe grondwater. Op basis van de verontreinigingssituatie en geohydrologische gegevens uit de bodemonderzoeken van Tauw Milieu is de grondwaterstromingsrichting van het ondiepe grondwater bepaald (noordwestelijk).

Selectie van bemonsteringslocaties

De bemonsteringslocaties zijn gesitueerd evenwijdig aan de grondwaterstromingsrichting (noordwestelijk) vanaf stroomopwaarts tot stroomafwaarts. De situering van de bemonsteringslocaties is weergegeven in bijlage A. In tabel 9 zijn de gegevens van de bemonsteringslocaties vermeld.

Tabel 9. Gegevens bemonsteringslocaties grond en grondwater locatie provincie Overijssel (Oude Hengelose Dijk).

locatie <i>grondwater</i>	plaats	bodemlaag	filter	filterstelling (m -mv)
301	stroomopwaarts	ondiep grondwater	MF	8 - 9
306	stroomopwaarts		S	
302	pluim	ondiep grondwater	MF	7 - 8
305	kern	freatisch grondwater	PB	3 - 5
308	kern	freatisch grondwater ondiep grondwater	PB PB	3 - 4 6 - 7
304	situering bioscherm	ondiep grondwater middeldiep grondwater diep grondwater	PB PB PB	7,5 - 8,5 12,5 - 13,5 17,5 - 19,5
303	pluim	ondiep grondwater middeldiep grondwater	MF MF	7 - 8 12 - 13
307	stroomafwaarts	ondiep grondwater	MF	4 - 6
<i>grond</i>				
304	situering bioscherm	tot 20 m -mv		

MF = minifilter

PB = boring + peilbuis

S = sondering

Na afloop van de karakterisering is besloten om bij peilbuis 305 aanvullend een diepe boring 308 tot 7 m -mv uit te voeren om verontreinigde grond uit de kern van de pluim te verkrijgen. In boring 304 zijn immers geen verhoogde gehalten in de grond en het grondwater aangetroffen. Tevens zijn twee peilbuizen geplaatst van 3,2 - 4,2 m -mv en van 6,0 - 7,0 m -mv.

HOOFDSTUK 3

RESULTATEN KARAKTERISATIE (FASE 1-3)

3.1 Algemeen

In dit hoofdstuk wordt ingegaan op de resultaten van de karakterisatie (het veldwerk en het laboratoriumonderzoek) dat is uitgevoerd. Op basis van de resultaten van de grond- en grondwateranalyses wordt de actuele verontreinigingssituatie en de macrosamenstelling van het grondwater gekarakteriseerd. De karakterisatie heeft plaatsgevonden in de grondwaterstromingsrichting (stroomopwaarts tot stroomafwaarts) en langs het bodemprofiel in de kern en deels in de pluim van de verontreiniging.

De boorbeschrijvingen zijn opgenomen in bijlage C. In bijlage C zijn ook de sondeergrafieken opgenomen. De resultaten van alle analyses voor de bepaling van de verontreinigingen en de macrosamenstelling van grond en grondwater zijn opgenomen in bijlage D (AKZO Nobel Chemicals) en bijlage E (Oude Hengelse Dijk).

Het zuurstofgehalte, de zuurgraad (pH), de temperatuur, de elektrische geleidbaarheid (Ec) en de redoxpotentiaal zijn in het veld bepaald. In bijlage D en E wordt een overzicht gegeven van de laboratoriumanalyses van de grond- en grondwatermonsters.

Additioneel is de hardheid van het grondwater bepaald aan de hand van de analyseresultaten van de anionen en kationen. Na berekening van de ionenbalans is de hardheid van het grondwater volgens de Stuyfzand-methode geïnclassificeerd. Bij de classificatie vindt een indeling naar grondwatertype plaats op grond van de Ca- en Mg-hardheid (type * (zeer zacht) tot 9 (extreem hard)) en de alkaliteit (type 0 (lage alkaliteit) tot type 9 (extreem hoge alkaliteit)).

3.2 AKZO Nobel Chemicals (CB-west) Hengelo

3.2.1 *Uitvoering veldwerk en analyses*

Veldwerk

Op 22 en 23 oktober 1997 is het veldwerk uitgevoerd waarbij een boring, zeven minifilters en drie peilbuizen zijn geplaatst. De situering van de monsternamepunten is weergegeven in bijlage A. In tabel 5 (zie 2.2.4) zijn de gegevens van de bemonsteringslocaties vermeld.

De grondwatermonsters zijn genomen op 8 december 1997.

Analyses

Op de grond- en grondwatermonsters zijn de analyses uitgevoerd conform het karakterisatieplan.

3.2.2 *Resultaten grond*

In tabel 10 zijn per onderscheiden watervoerende laag (ondiep, middeldiep en diep) de belangrijkste analyseresultaten van de verontreinigingen en de macrosamenstelling van de grond samengevat.

Tabel 10. Analyseresultaten van verontreinigingen en macrosamenstelling van grond AKZO Nobel Chemicals per watervoerende laag (ondiep (laag 1: 4 - 6 m -mv), middeldiep (laag 2: 9 - 14 m -mv), diep (laag 3: > 16 m -mv).

monsterpunt	eenheid	D1	D2	D3
monsteromschrijving		101	101	101
situering		pluim, situering bioscherm	pluim, situering bioscherm	pluim, situering bioscherm
diepte (cm -mv)		(400 - 600)	(1200 - 1400)	(2000 - 2200)
<i>microparameters</i>				
HCH en HCB				
α -HCH	$\mu\text{g/kg d.s.}$	3	6	< 1
β -HCH	$\mu\text{g/kg d.s.}$	2	3	1
som HCH's	$\mu\text{g/kg d.s.}$	5	9	1
hexachloorbenzenen (HCB)	$\mu\text{g/kg d.s.}$	< 1	< 1	< 1
chloorfenolen				
som chloorfenolen	$\mu\text{g/kg d.s.}$	n.a.	n.a.	n.a.
vluchtige chloorbenzenen				
monochloorbenzenen	mg/kg d.s.	0,05	< 0,02	< 0,02
niet-vluchtige chloorbenzenen				
	mg/kg d.s.	n.a.	n.a.	n.a.
aromaten mg/kg d.s.				
benzeen	mg/kg d.s.	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<i>additionele parameters</i>				
droge stof (d.s.)	%	81,4	73,2	81,6
pH-KCl	-	7,6	7,6	8,6
organisch stof volgens IB-methode	% van d.s.	0,6	2,1	0,1
CEC	$\text{cmol}^+/\text{kg d.s.}$	0,9	3,5	0,9
calciumcarbonaat	% van d.s.	7,6	0,2	3,4

n.a. = niet aantoonbaar

Verontreinigingssituatie van grond

In de grond ter plaatse van het ondiepe en middeldiepe grondwater zijn in de pluim zeer lage gehalten HCH (met name α en β) en chloorbenzenen (alleen ondiep) gemeten. De (intrinsieke) biodegradatieproducten van HCH (chloorfenolen, overige chloorbenzenen en benzeen) zijn in de grondmonsters niet gedetecteerd. Het is opmerkelijk dat HCH in de middeldiepe grondwaterlaag in hogere gehalten voorkomt dan in de ondiepe grondwaterlaag. Uit eerder uitgevoerd grondonderzoek door AKZO Nobel Chemicals zijn in de daarboven gelegen grondlaag, tot 1,5 m -mv, duidelijk hogere gehalten HCH aangetroffen.

Het kan niet worden uitgesloten dat het voorkomen van HCH in de diepere bodemlagen (ondiep en middeldiep grondwater) het gevolg is van versmering van de grondverontreiniging in de freatische bodemlaag tijdens de boorwerkzaamheden (mede gezien de zeer lage detectiegrens van 1 $\mu\text{g/kg}$).

Macrosamenstelling van grond

Ter plaatse van het ondiepe en diepe grondwater is de grond relatief calcietrijk. De CEC (Cation Exchange Capacity) is relatief laag. De hogere CEC van de grond ter plaatse van het middeldiepe grondwater wordt verklaard uit het voorkomen van veenhoudend zand in die laag. Dit

veenhoudend zand heeft een hoger organisch stofgehalte dan gewoon zand, wat betekent dat er meer bindingsplaatsen voor kationen beschikbaar zijn.

3.2.3 Resultaten grondwater

In tabel 11 zijn per onderscheiden watervoerende laag (ondiep, middeldiep en diep) de belangrijkste analyseresultaten van de verontreinigingen (macroparameters) en de macrosamenstelling van het grondwater samengevat. In bijlage D zijn de analyseresultaten grafisch weergegeven.

Opgemerkt wordt dat de bemonsteringslocaties wel achter elkaar in de richting van de grondwaterstroming liggen, echter niet op één rechte lijn maar geschakeerd geplaatst zijn. De reden daarvoor was om met zo min mogelijk peilbuizen/minifilters een zo groot mogelijk oppervlakte bioschermgebied te kunnen bestrijken. Bij de karakterisatie is uitgegaan van de lijn ABDFG (bemonsteringslocaties A (stroomopwaarts), B (pluim), D (kern pluim), F (pluim) en G (stroomafwaarts)), omdat deze lijn het meest in het midden van het verontreinigde gebied ligt.

Verontreinigingssituatie van grondwater AKZO Nobel Chemicals

Ondiep grondwater

In het ondiepe grondwater zijn in de pluim bij het geplande bioscherm (PB D1) relatief hoge concentraties HCH (10 - 1000 microgram/l) en afbraakproducten (chloorfenolen: 0 - 10 microgram/l, MCB: 10 - 500 microgram/l en benzeen: 1 - 30 microgram/l) gemeten.

Stroomopwaarts (MF A), in de pluim (MF B en F) en stroomafwaarts (MF G1) zijn lage concentraties HCH (0 - 1 microgram/l) en afbraakproducten (chloorfenolen: 0 - 1 microgram/l, MCB: 10 - 50 microgram/l en benzeen: 10 - 50 microgram/l) gemeten.

Aan de westzijde (MF C en E) zijn relatief hoge concentraties chloorbenzenen (700 microgram/l) gemeten. Gezien het feit dat de locatie in het verleden voor opslagactiviteiten is gebruikt, kan er sprake zijn van meerdere bronnen van HCH. Er wordt vooralsnog aangenomen dat de hoge concentratie HCH bij PB D1 een plaatselijke bron van een HCH-verontreiniging betreft en dat de hoge concentraties chloorbenzenen aan de westzijde (filters C en E) het gevolg zijn van een HCH-verontreiniging, die meer ten westen van de locatie ligt.

In de pluim zijn nauwelijks HCH en chloorfenolen gemeten. De concentraties MCB en benzeen zijn verhoogd, zoals hierboven is beschreven. Verder stroomafwaarts wordt alleen nog MCB verhoogd gemeten (170 microgram/l). Benzeen is niet meer verhoogd aanwezig.

Middeldiep en diep grondwater

In het middeldiepe en diepe grondwater wordt in de kern van de pluim (PB D2) alleen HCH en MCB in lage concentraties (0 - 4 microgram/l) gemeten. In de pluim wordt meer MCB dan benzeen aangetroffen. Stroomafwaarts (MF G2) zijn chloorfenolen, MCB en benzeen verhoogd aangetroffen (10 - 200 microgram/l). Het kan niet worden uitgesloten dat het voorkomen van HCH in de diepere bodemlagen (ondiep en middeldiep grondwater) het gevolg is van versmering van de grondverontreiniging tijdens de boorwerkzaamheden.

Tabel 11. Analyseresultaten van verontreinigingen en macrosamenstelling van grondwater AKZO Nobel Chemicals per watervoerende laag.

Macrosamenstelling van grondwater AKZO Nobel Chemicals

In het ondiepe, middeldiepe en diepe grondwater zijn zuurstof, nitraat en mangaan niet of nauwelijks aangetroffen en zijn de hardheid en de alkaliteit nauwelijks onderscheidend.

Ondiep grondwater

In het ondiepe grondwater is in de kern een lage ijzerconcentratie gemeten. Vanaf de kern van de pluim in stroomafwaartse richting is een lichte stijging van de ijzer(II)-gehalten gemeten. De sulfaatconcentratie neemt licht af vanaf de kern van de pluim in stroomafwaartse richting. Bij alle bemonsteringslocaties is methaan aangetroffen, waarbij in de pluim (MF F) stroomafwaarts van de kern een sterke toename is gemeten. Stroomafwaarts neemt de methaanconcentratie weer sterk af.

Middeldiep grondwater

In het middeldiepe grondwater is een lage ijzer(totaal)concentratie gemeten die vanaf de kern van de pluim in stroomafwaartse richting licht toeneemt. Sulfaat vertoont hetzelfde beeld. De gemeten methaanconcentraties zijn laag, waarbij nauwelijks sprake is van een toename.

Diep grondwater

In het diepe grondwater worden hoge sulfaatconcentraties gemeten. De gemeten methaanconcentratie is lager dan in het ondiepe grondwater, maar hoger dan in het middeldiepe grondwater.

Voorkomen van colloïdaal HCH in PB 3011

Het grondwater is op HCH-colloïden doorgemeten met behulp van dynamic light scattering (dynamische lichtverstrooiing) bij de Vakgroep Fysische en Kolloïdchemie aan de Landbouwuniversiteit Wageningen. Bij TNO-MEP is daarnaast ook onderzoek naar colloïdaal HCH verricht met behulp van filtratietechnieken.

Daartoe zijn vier verschillend behandelde monsters (M1 t/m M4) van het grondwater doorgemeten met behulp van deze techniek:

- Het grondwater is geschud en daarvan is een monster genomen (M1).
- Op hetzelfde grondwater is een extractie uitgevoerd met petroleumether. Na deze extractie is er van het grondwater een monster genomen (M2).
- Vervolgens is het grondwater 20 uur weggezet bij 4 °C; na deze bezinkstap is van de heldere bovenstaande vloeistof een monster genomen (M3).
- Op de heldere bovenstaande vloeistof is eveneens een extractie uitgevoerd met petroleumether. Na deze extractie is er van het grondwater een monster genomen (M4).
- Voor de bepaling met de lichtverstrooiingsmethode zijn monster 1 en 2 twintigmaal verdund en zijn monster 3 en 4 tienmaal verdund.

Verwacht werd dat in monster 1 en 3 de meeste colloïden zouden voorkomen aangezien na de extractie met petroleumether (M2 en M4) geen HCH meer in het grondwater zou kunnen voorkomen; HCH lost op in petroleumether. De resultaten gaven een ander beeld te zien. In monster 1 en 3 konden geen deeltjes worden aangetoond met een kenmerkende grootte voor colloïden. Ook na een extra verdunningsstap en een bezinkstap konden geen colloïden worden aangetoond.

In monster 2 en 4, waarin geen HCH aanwezig was, werden wel deeltjes aangetroffen met een grootte die varieerde tussen de 500 en 700 nm. Dit zouden HCH-colloïden kunnen zijn. De uitgevoerde metingen gaven geen aanleiding om met deze techniek door te gaan.

Naast een lichtverstrooiingstechniek is het mogelijk met behulp van een aantal filtratiestappen (fysisch/chemische techniek) vast te stellen of:

1. HCH opgelost in de vloeistof aanwezig is of dat
2. HCH als colloïde in de vloeistof aanwezig is of dat
3. HCH aan gronddeeltjes geadsorbeerd is.

Met behulp van Fluoropore membraanfilters (Millipore, Etten Leur) is het grondwater in verschillende stappen gefiltreerd. In tabel 12 zijn de verschillende stappen samengevat.

Tabel 12. Behandelingsmethode (filtratie) voor vaststellen voorkomen HCH (fysisch/chemische techniek).

monster	behandelingsmethode
M1	grondwater
M2	grondwater na bezinkstap van 20 uur
M3	grondwater na filtratie over 1 µm filter
M4	grondwater < 1 µm na filtratie over 0,2 µm filter
M5	grondwater < 0,2 µm na filtratie over 0,2 µm filter

Verwacht werd dat in de aanwezigheid van colloïdaal HCH (orde van grootte van enkele honderden nanometers) de behandelingsmethode (zie tabel 12) door een verschil in HCH-concentratie uitslag zou kunnen geven. De HCH-concentratie in de vijf monsters is met behulp van gaschromatografie bepaald. De uitkomsten daarvan zijn weergegeven in tabel 13.

Tabel 13. Resultaten van filtratie (fysisch/chemische techniek).

concentratie	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	δ-HCH
M1	4,1	ND	3,9	11,2
M2	4,0	ND	3,8	11,0
M3	4,1	ND	3,9	11,2
M4	3,8	ND	3,7	10,9
M5	3,9	ND	3,9	11,1

ND= niet detecteerbaar

De resultaten in tabel 13 geven aan dat de HCH-concentratie in het grondwater niet afneemt na de diverse filtratiestappen. Dit betekent dat HCH in het grondwater van AKZO Nobel Chemicals niet in colloïdale maar in opgeloste vorm voorkomt.

3.3 Oude Hengelose Dijk (OHD)

3.3.1 Uitvoering veldwerk en analyses

Veldwerk

Op 20 en 21 oktober en 13 november 1997 is het veldwerk uitgevoerd waarbij twee boringen, vier minifilters en zes peilbuizen (301 - 307) zijn geplaatst. Na een eerste evaluatie van de analyseresultaten zijn op 23 januari 1998 twee peilbuizen (308) bijgeplaatst, waarvan één in de kern in het freatische grondwater en één in de kern van de pluim in het ondiepe grondwater.

De situering van de monsternamenpunten is weergegeven in bijlage A. In tabel 9 (zie 2.3.6) zijn de gegevens van de bemonsteringslocaties vermeld.

De grondwatermonsters zijn genomen op 8 december 1997 en aanvullend op 3 februari 1998.

Analyses

Op de grond- en grondwatermonsters zijn analyses conform het karakterisatieplan uitgevoerd.

3.3.2 Resultaten grond

In tabel 14 zijn per onderscheiden watervoerende laag (ondiep, middeldiep en diep) de belangrijkste analyseresultaten van de verontreinigingen en de macrosamenstelling van de grond samengevat.

Tabel 14. Analyseresultaten van verontreinigingen en macrosamenstelling van grond Oude Hengelose Dijk per watervoerende laag (ondiep (laag 1: 6,8 - 9 m -mv), middeldiep (laag 2: 12,1 - 13,3 m -mv)).

monsterpunt monsteromschrijving situering diepte (cm -mv)	eenheid	304 mm1 + mm2 pluim, situering bioscherm (680 - 900)	304 mm3 + mm4 pluim, situering bioscherm (1210 - 1325)
<i>microparameters</i>			
HCH en HCB			
som HCH's	µg/kg d.s.	n.a.	n.a.
hexachloorbenzenen (HCB)	µg/kg d.s.	< 1	< 1
chloorfenolen			
som chloorfenolen	µg/kg d.s.	n.a.	n.a.
vluchtige chloorbenzenen			
monochloorbenzenen	mg/kg d.s.	< 0,02	< 0,02
niet-vluchtige chloorbenzenen	mg/kg d.s.	< 0,001	< 0,001
aromaten			
benzeen	mg/kg d.s.	< 0,01	< 0,01
<i>additionele parameters</i>			
droge stof (d.s.)	%	79,0	71,6
pH-KCl	-	8,5	7,7
organisch stof volgens IB-methode	% van d.s.	0,4	3,3
CEC	cmol+/kg d.s.	1,3	6,2
calciumcarbonaat	% van d.s.	4,1	0,4

n.a. = niet aantoonbaar

Verontreinigingssituatie van grond

In de grond ter plaatse van het ondiepe en middeldiepe grondwater zijn HCH en/of afbraakproducten van HCH (chloorfenolen, MCB, overige chloorbenzenen en BTEX) niet gedetecteerd.

Macrosamenstelling van grond

Ter plaatse van het ondiepe grondwater is de grond relatief calcietrijk. De CEC is lager dan ter plaatse van het middeldiepe grondwater. De hoge CEC van de grond ter plaatse van het middeldiepe grondwater wordt verklaard uit het voorkomen van veenhoudend zand (hoger organisch stofgehalte).

Tabel 15. Analyseresultaten van verontreinigingen en macrosamenstelling van grondwater Oude Hengelose Dijk per watervoerende laag.

3.3.3 Resultaten grondwater

In tabel 15 zijn per onderscheiden watervoerende laag (ondiep, middeldiep en diep) de belangrijkste analyseresultaten van de verontreinigingen en de macrosamenstelling van het grondwater samengevat. In bijlage E zijn de analyseresultaten in een grafiek weergegeven. Voor de analyseresultaten van het freatische grondwater (PB 305) wordt verwezen naar bijlage E.

Verontreinigingssituatie van grondwater Oude Hengelose Dijk

Freatisch grondwater

In het freatische grondwater zijn in de kern van de verontreiniging (PB 305 en 308) relatief hoge concentraties HCH (0 - 19 microgram/l), benzeen (10 - 400 microgram/l) en MCB (tot 420 microgram/l) gemeten. De gemeten HCH-concentratie (0 - 19 microgram/l) is beduidend lager dan op de locatie AKZO Nobel Chemicals.

Ondiep grondwater

In het ondiepe grondwater zijn in de kern van de pluim zeer lage concentraties HCH (0 - 0,1 microgram/l) en chloorfenolen (0 - 0,1 microgram/l) gemeten en relatief hogere concentraties MCB (1 - 31 microgram/l) en benzeen (0 - 10 microgram/l).

Middeldiep en diep grondwater

In het middeldiepe en diepe grondwater zijn in de pluim bij het geplande bioscherm (PB 304) en stroomafwaarts HCH en de afbraakproducten (chloorfenolen, MCB en benzeen) in nauwelijks of niet verhoogde gehalten gemeten (0 - 0,1 microgram/l).

Macrosamenstelling van grondwater Oude Hengelose Dijk

In het freatische, ondiepe en middeldiepe grondwater zijn zuurstof en nitraat niet of nauwelijks verhoogd aangetroffen en zijn de hardheid en de alkaliteit nauwelijks onderscheidend.

Freatisch grondwater

In het freatische grondwater zijn in de kern van de verontreiniging relatief hoge concentraties chloride, mangaan, ijzer(totaal), bicarbonaat, methaan en organisch materiaal (TOC, DOC en CZV) gemeten. De sulfaatconcentratie is laag.

Ondiep grondwater

In het ondiepe grondwater neemt in de pluim en stroomafwaarts de ijzer(II)concentratie licht toe. De ijzer(totaal)concentratie is relatief hoog. De sulfaatconcentraties wisselen sterk van stroomopwaarts tot stroomafwaarts en zijn in de kern van de pluim en stroomafwaarts laag. De methaanconcentratie is alleen in de kern van de pluim sterk verhoogd gemeten.

Middeldiep grondwater

In het middeldiepe grondwater is in de pluim in stroomafwaartse richting een afname gemeten in de ijzer(II)- en sulfaatconcentraties. De methaanconcentratie neemt daarentegen toe.

Diep grondwater

In het diepe grondwater zijn in de pluim de mangaan-, ijzer(II)-, sulfaat- en methaanconcentraties hoger dan in de diepere bodemlagen.

HOOFDSTUK 4

INTERPRETATIE RESULTATEN

4.1 Algemeen

In dit hoofdstuk zullen de analyseresultaten worden geïnterpreteerd, waarbij getracht zal worden een verband te krijgen tussen de geochemische parameters (verontreinigingssituatie en macrosamenstelling van grondwater) en de mogelijk optredende (intrinsieke) biodegradatieprocessen voor HCH in de watervoerende lagen. Hierbij zullen ook de reeds geïnventariseerde analysegegevens van de beide studielocaties in de beschouwing worden meegenomen.

Indicaties voor het plaatsvinden van de (intrinsieke) biodegradatieprocessen kunnen worden afgeleid uit:

- het voorkomen van tussenproducten van HCH-afbraak (chloorfenolen, MCB en benzeen);
- verandering in de onderlinge verhouding tussen concentraties van HCH (α - en β -HCH), MCB en benzeen in de grondwaterstromingsrichting gaande van stroomopwaarts naar stroomafwaarts van de verontreiniging;
- het voorkomen van opgeloste (redoxactieve) stoffen in concentraties die afwijken van de grondwatersamenstelling stroomopwaarts en/of stroomafwaarts.

4.2 AKZO Nobel Chemicals (CB-west) Hengelo

Ondiep grondwater

Verontreinigingssituatie

Gaande vanuit de kern van de pluim naar stroomafwaarts zijn de volgende trends waarneembaar:

- een afname in de concentratie van HCH (met name α -HCH) en de biodegradatieproducten monochloorbenzeen (MCB) en chloorfenol (CF);
- benzeen neemt eerst toe en vervolgens weer af waardoor de MCB : B-verhouding verandert. In de kern van de pluim is er meer MCB dan B aanwezig, in de pluim is dit nagenoeg gelijk en stroomafwaarts is er alleen nog MCB aanwezig en is alle benzeen verdwenen.

Redoxsituatie e.a.

Er is in het ondiepe grondwater nauwelijks zuurstof aanwezig, gemiddeld minder dan 0,20 mg/l. Slechts in één peilbuis (PB D1) is een iets hogere zuurstofconcentratie aangetroffen (0,95 mg/l). Mangaan is in alle peilbuizen meetbaar, gemiddeld minder dan 0,5 mg/l, met in één peilbuis een iets verhoogde mangaanconcentratie (1,8 mg/l in PB D1). Nergens wordt nitraat en nitriet gemeten, wat inhoudt dat er geen nitraatreducerende omstandigheden heersen. In alle peilbuizen is Fe(II) aangetroffen, wat erop wijst dat ijzerreductie plaatsvindt of heeft plaatsgevonden. In alle peilbuizen worden grote hoeveelheden sulfaat aangetroffen, met een piekconcentratie in de kern van de pluim, wat betekent dat er voldoende sulfaat ter plekke aanwezig is om als elektronenacceptor op te kunnen treden (sulfaatreducerende omstandigheden). Er wordt daarentegen nergens sulfide, het afbraakproduct van sulfaat, aangetroffen. Mogelijk wordt sulfide chemisch gebonden aan andere componenten in de bodem, waardoor vrij sulfide niet meetbaar was. Methaan komt voor op de gehele locatie, met de hoogste concentratie in de pluim en een lagere concentratie stroomafwaarts.

De hierboven behandelde macrochemische redoxparameters geven over het algemeen een goed beeld van de processen die optreden en/of opgetreden hebben in de bodem en het grondwater. Redoxpotentiaalmetingen zouden in principe hetzelfde beeld moeten geven. Op basis van

kennis uit andere NOBIS-projecten wordt bij de karakterisatie echter de meeste waarde gehecht aan de gevonden macrochemische redoxparameters boven de gemeten redoxpotentiaal, aangezien de laatste door de meetmethode vaker storingsgevoelig blijken te zijn.

Door de beperkte hoeveelheid gegevens, is het moeilijk gebleken aan te kunnen geven welke redoxsituaties er precies heersen. Toch is op basis van de gegevens getracht zoveel mogelijk onderscheid te kunnen maken. Het ondiepe grondwater wordt op basis van de gegevens vooralsnog als anaëroob gekarakteriseerd:

- stroomopwaarts: sulfaatreducerend en methanogeen;
- pluim: sulfaatreducerend en methanogeen;
- stroomafwaarts: ijzer- en sulfaatreducerend.

Belangrijk voor het goede verloop van deze reductieve processen is de aanwezigheid van zowel elektronenacceptoren (Fe(III), SO₄ en CO₂) als ook elektronendonoren (DOC, CZV, aromaten zoals benzeen, chloorbenzenen en chloorfenolen).

Hypothese

De afbraak van HCH naar MCB, B en CF lijkt in de kern onder sulfaatreducerende/methanogene omstandigheden plaats te vinden. Gemiddeld genomen is er meer dan 20 mg/l DOC en 60 mg/l CZV aanwezig, wat een relatief hoge concentratie is.

Stroomafwaarts bestaan waarschijnlijk wat minder gereduceerde omstandigheden (sulfaat/ijzerreducerend). Daar wordt geen B en CF aangetroffen. Deze worden klaarblijkelijk afgebroken. MCB daarentegen persisteert en verspreidt zich stroomafwaarts. Doordat B en CF stroomafwaarts niet meer worden aangetroffen, lijkt het erop dat de daar heersende omstandigheden, ijzer- en sulfaatreducerend, gunstig genoeg zijn voor de afbraak van benzeen.

Dat er waarschijnlijk sprake is van afbraak en niet van sorptie blijkt uit het verschil in K_{oc}-waarden (adsorptiecoëfficiënt) en het feit dat MCB wel stroomafwaarts wordt aangetroffen en B niet. B heeft een lagere K_{oc}-waarde dan MCB en zou zich dus gemakkelijker en sneller door de bodem moeten verspreiden. Het tegengestelde wordt gevonden en kan alleen worden verklaard door de afbraak van benzeen.

Middeldiep grondwater

Verontreinigingssituatie

Gaande vanuit de kern van de pluim naar stroomafwaarts zijn de volgende trends waarneembaar:

- afname in de concentratie van HCH;
- toename in de concentratie van de biodegradatieproducten, met name monochloorbenzeen (MCB), maar ook chloorfenol (CF) en benzeen (B).

Gezien de concentraties waarin de afbraakproducten stroomafwaarts voorkomen, zijn deze waarschijnlijk afkomstig uit het ondiepe grondwater als gevolg van verticale verspreiding. Deze verticale verspreiding vanuit het ondiepe grondwater naar het middeldiepe grondwater vindt mogelijk plaats door een veenlaag heen.

In hoeverre de gevonden lage concentraties in de kern van de pluim het gevolg zijn van (langzame) verticale verspreiding uit het ondiepe grondwater naar het middeldiepe grondwater, in combinatie met afbraak van die componenten of dat de verspreiding vanuit de kern van de pluim het gevolg is van het plaatsen van de peilbuis, is onduidelijk.

Redoxsituatie e.a.

In de kern van de pluim heersen, in vergelijking met het ondiepe grondwater, minder gereduceerde omstandigheden (sulfaat/ijzerreducerende condities). Stroomafwaarts heersen weer meer gereduceerde omstandigheden (methanogene/sulfaatreducerende condities).

Hypothese

Wanneer wordt aangenomen dat de verticale verspreiding op de locatie overal gelijk is, lijkt het erop dat de condities in de kern van de pluim, ijzerreducerend, gunstig zijn voor de afbraak van MCB en benzeen. Welke rol de veenlaag in dit afbraakproces speelt is niet duidelijk.

Stroomafwaarts zijn de omstandigheden (methanogeen/sulfaatreducerend) daarentegen mogelijk minder gunstig voor de verdere omzetting van MCB, benzeen en chloorfenol. Deze zijn nog in vergelijkbare concentraties als in het ondiepe grondwater aanwezig.

Naast de mogelijkheid dat de redoxomstandigheden minder gunstig zijn voor de verdere omzetting kan het bestaan van een doorgebroken of nauwelijks aanwezige tussenlaag van leem/veen tussen het ondiepe en middeldiepe grondwater ook de oorzaak zijn van de hoge concentraties. Het ontbreken van een dergelijke tussenlaag kan een preferente stromingsbaan vanuit het ondiepe grondwater naar het middeldiepe grondwater tot gevolg hebben, zonder passage door een leem/veenlaag. Gegevens over een meer precieze geohydrologische opbouw ter plaatse zijn daarbij noodzakelijk.

Diep grondwater

Verontreinigingssituatie

In het diepe grondwater is alleen in de kern van de pluim bemonsterd. In dit grondwater wordt alleen HCH en MCB gemeten. In hoeverre dit veroorzaakt is, net als in het middeldiepe grondwater, door de plaatsing van de peilbuis of dat het mogelijk het gevolg is van natuurlijke verticale verspreiding is onduidelijk.

Redoxsituatie e.a.

Aan de hand van de redoxparameters kan worden opgemaakt dat het diepe grondwater sulfaatreducerend en methanogeen is. Wederom wordt, net als in het middeldiepe grondwater, zuurstof in dezelfde orde van grootte gemeten. Waarschijnlijk is de bemonstering niet volledig anaëroob verlopen, want op die diepte wordt absoluut geen zuurstof verwacht.

Conclusies locatie AKZO Nobel Chemicals

Ondiep grondwater

In de kern wordt HCH (intrinsiek) omgezet in MCB, CF en B. Stroomafwaarts wordt er geen HCH aangetroffen, wel MCB, geen CF en B. Er vindt intrinsieke afbraak plaats van CF en B.

Middeldiep grondwater

Er zijn indicaties voor verticale, neerwaartse verspreiding van MCB, CF en B. Er vindt geen intrinsieke afbraak plaats van MCB, CF en B. De rol van de veen/leemlaag is onduidelijk.

Voorkomen van colloïdaal HCH

Ook in het ernstig verontreinigde grondwater van de locatie AKZO Nobel Chemicals komt HCH niet in colloïdale vorm voor. Alle HCH's zijn in opgeloste vorm in het grondwater aanwezig. Er hoeft derhalve geen vervolgfase naar de beperkte beschikbaarheid van HCH als gevolg van colloïdaal HCH plaats te vinden.

Toch blijft de vraag hoe het mogelijk is dat sommige HCH-verbindingen in hogere concentraties aanwezig zijn dan op basis van literatuurgegevens omtrent de maximale oplosbaarheid bekend is. In het geval van de locatie AKZO Nobel Chemicals geldt dat alleen α - en δ -HCH in hogere

concentraties aanwezig zijn en dat de concentraties van de verbindingen β -, γ - en ϵ -HCH lager zijn dan maximaal kan worden opgelost.

Een mogelijke verklaring voor de discrepantie is dat de HCH-concentraties, in de literatuur, gemeten zijn in zuiver water, terwijl we in dit geval te maken hebben met grondwater van de locatie, wat mogelijk een andere invloed heeft op de maximale oplosbaarheid van de afzonderlijke HCH-verbindingen.

4.3 Oude Hengelose Dijk

Freatisch grondwater

Verontreinigingssituatie, redoxsituatie e.a.

In het freatische grondwater zijn in de kern van de verontreiniging (PB 305) de hoogste concentraties HCH en benzeen (120 microgram/l) gemeten. Het grondwater is methanogeen (4,0 mg/l), waarschijnlijk als gevolg van de hoge concentraties organisch materiaal (CZV: 339 mg/l; DOC: 120 mg/l).

Door de beperkte hoeveelheid gegevens is het moeilijk gebleken aan te kunnen geven welke redoxsituaties er precies heersen. Toch is op basis van de gegevens getracht zoveel mogelijk onderscheid te kunnen maken tussen methanogene, sulfaatreducerende en ijzerreducerende omstandigheden.

Hypothese

Op basis van de gegevens van de verontreinigingssituatie in 1990 en de huidige gegevens lijkt het erop dat er in de kern sprake is van een gereduceerd milieu (methanogeen, ijzer- en sulfaatreducerende omstandigheden).

In deze omgeving vindt (intrinsieke) biodegradatie plaats van HCH naar benzeen en MCB.

Ondiep grondwater

Verontreinigingssituatie, redoxsituatie e.a.

In het ondiepe grondwater vindt in de richting van de pluim en verder stroomafwaarts een afname plaats van gevormde afbraakproducten (MCB, CF en benzeen) tot onder de detectiegrens. Gelijkzeitig treedt een afname op van de reductie van ijzer en sulfaat en lijkt het erop dat het grondwater minder gereduceerd is. Verder stroomafwaarts neemt de sulfaatconcentratie weer af, wat mogelijk duidt op een meer gereduceerd milieu. Opvallend is ook de sterke afname in de concentraties DOC en CZV. In de kern zijn concentraties aanwezig die 5 tot 10 keer hoger zijn dan de concentraties die verder stroomafwaarts worden aangetroffen.

Hypothese

De redoxomstandigheden in het ondiepe grondwater (ijzer- en sulfaatreducerende omstandigheden) lijken voor de omzetting van de afbraakproducten van HCH, MCB, CF en benzeen minder gunstig dan op de locatie AKZO Nobel Chemicals. Wat de invloed van de elektronendonoren DOC en CZV daarbij is, is onduidelijk. Derhalve kan de afname van MCB en benzeen in de richting van de pluim in het ondiepe grondwater het gevolg zijn van (intrinsieke) biodegradatie, maar ook als gevolg van verdunning en dispersie.

De stroomsnelheid van het ondiepe grondwater is namelijk 25 m/jaar.

Middeldiep en diep grondwater

Verontreinigingssituatie, redoxsituatie e.a.

Langs het bodemprofiel (van ondiep naar middeldiep) zijn in de pluim geen duidelijk verhoogde concentraties HCH en afbraakproducten (chloorfenolen, MCB en benzeen) gemeten. De grond-

waterverontreiniging lijkt in horizontale richting niet verder verspreid te zijn dan de noordwesthoek van de locatie. In verticale richting lijkt de verspreiding beperkt tot het ondiepe grondwater.

In de pluim en stroomafwaarts treedt zowel ijzer- als sulfaatreductie op. In het diepe grondwater zijn relatief hoge methaanconcentraties aangetroffen, wat wijst op methanogene omstandigheden.

Verontreinigingssituatie 1997 ten opzichte van 1990 (freatisch t/m diep grondwater)

In vergelijking met de verontreinigingssituatie van 1990 (zie bijlage B) zijn in de kern in het freatische grondwater vergelijkbare concentraties HCH (met name β -HCH) en benzeen gemeten en lagere concentraties MCB. De hoge concentratie benzeen in de kern (PB 305) ten opzichte van MCB is in 1990 niet geconstateerd. In het ondiepe grondwater is in de kern van de pluim de HCH-, de MCB- en benzeenconcentratie (licht) toegenomen, terwijl de concentraties chloorfenolen lijken te zijn afgenomen ten opzicht van 1990.

In de pluim in het middeldiepe grondwater is de concentratie MCB verminderd. In het middeldiepe en diepe grondwater zijn in de pluim, bij de vooralsnog geplande bioschermlocatie (PB 304), en stroomafwaarts HCH en de afbraakproducten (chloorfenolen, MCB en benzeen) nauwelijks of niet meer verhoogd gemeten.

Conclusies locatie Oude Hengelose Dijk

Freatisch grondwater

In de kern vindt in een gereduceerd milieu (methanogeen, ijzer- en sulfaatreducerende omstandigheden) intrinsieke afbraak van HCH (met name β -HCH) naar hoofdzakelijk benzeen, maar ook MCB en chloorfenolen plaats.

Ondiep grondwater

Afname van de concentratie MCB en benzeen. Onduidelijk is of dit mogelijk het gevolg is van intrinsieke afbraak of dispersie.

Middeldiep grondwater

De verspreiding van HCH en de afbraakproducten in het grondwater is beperkt tot het ondiepe grondwater.

De grondwaterverontreiniging (MCB en benzeen) lijkt zowel horizontaal als verticaal niet verder te verspreiden dan het vooralsnog geplande bioschermbioscherm (noordwesthoek van de locatie). Natuurlijke afbraak als reinigingsvariant lijkt op de locatie een goede optie te zijn.

4.4 Algemene conclusies biodegradatie HCH-locaties

Op basis van de interpretatie van de verontreinigingssituatie en redoxsituatie e.a. van het grondwater op de studielocaties AKZO Nobel Chemicals te Hengelo en Oude Hengelose Dijk, kunnen de volgende algemene conclusies worden getrokken voor de (intrinsieke) biodegradatieprocessen voor HCH-locaties:

- Bij relatief lage HCH-gehalten in de bodem, zoals deze voorkomen op de Oude Hengelose Dijk, kunnen intrinsieke processen zorgen voor een beperkte verspreiding van HCH en diens afbraakproducten. Het is niet duidelijk of afbraak dan wel dispersie en verdunning de oorzaak zijn van de beperkte verspreiding.
- Anaërobe, intrinsieke, afbraak van HCH (met name α -HCH) kan, zoals op de locatie AKZO Nobel Chemicals, optreden onder sulfaatreducerende en methanogene condities, waarbij meer MCB dan benzeen wordt gevormd.
- Anaërobe, intrinsieke, afbraak van HCH (met name β -HCH) kan, zoals op de locatie Oude Hengelose Dijk, optreden onder methanogene, sulfaatreducerende of ijzerreducerende om-

standigheden. De mogelijkheid bestaat dat er dan meer benzeen dan MCB wordt aangetroffen.

- Anaërobe, intrinsieke, afbraak van MCB lijkt, zoals in het geval van de locatie AKZO Nobel Chemicals, ook in aanwezigheid van organisch materiaal (veenlaag, elektronendonor) niet op te treden.
- Er lijken aanwijzingen te zijn voor de anaërobe afbraak, onder waarschijnlijk minder gereduceerde omstandigheden (ijzer-/sulfaatreducerend), van CF en benzeen, op grond van de sterkere afname van benzeen ten opzichte van MCB, zoals gevonden in het middeldiepe grondwater op de locatie AKZO Nobel Chemicals.
- Een meer gereduceerd milieu, zoals aanwezig in de diepere bodemlagen, lijkt ongunstig voor de intrinsieke omzetting van de gevormde HCH-afbraakproducten, MCB en benzeen.

HOOFDSTUK 5

ONDERZOEKSVRAGEN

5.1 Algemeen

In dit hoofdstuk (zie 5.3 en 5.4) zal de hypothese omtrent het verspreidingsgedrag van HCH en de afbraakproducten MCB, B en CF op de beide HCH-locaties worden uitgewerkt. Deze hypothesen leiden automatisch tot de benodigde onderzoeksvragen (zie 5.5) waarop in fase 1-4, de laboratoriumfase, antwoorden moeten worden gevonden. Tevens wordt in dit hoofdstuk per locatie een eerste aanzet gegeven voor de mogelijke reinigingsvariant die op basis van de hypothese op dit moment het meest relevant lijkt. In 5.2 worden de mogelijke reinigingsvarianten nogmaals besproken.

5.2 Combinaties natuurlijke en gestimuleerde afbraak (bioschermen)

De afbraak van HCH is een tweestapsreactie. De eerste omzetting verloopt alleen onder anaërobe omstandigheden. HCH wordt hierbij omgezet naar MCB, B en CF. De tweede omzetting kan *in principe* zowel anaëroob als aëroob verlopen. Bij de anaërobe omzetting van de afbraakproducten MCB, B en CF wordt kooldioxide en methaan gevormd, bij de aërobe omzetting kooldioxide en H₂O. Tot nu toe is echter nooit hard aangetoond dat de anaërobe omzetting van MCB, B en CF naar kooldioxide en methaan daadwerkelijk optreedt, terwijl de aërobe omzetting daarentegen 'state of the art' is. Hierdoor bestaan er op dit moment voor de HCH-locaties vier reinigingsvarianten, waarbij een eerste anaërobe omzetting van HCH naar MCB, B en CF wordt gecombineerd met een tweede aërobe omzetting van MCB, B en CF naar kooldioxide en water.

Vier reinigingsvarianten

Wanneer in de eerste stap HCH voldoende (intrinsiek, van nature) anaëroob wordt afgebroken tot MCB, CF en B, zijn er voor de tweede stap nog twee mogelijkheden over: de afbraakproducten worden in voldoende mate anaëroob verder omgezet (*reinigingsvariant I*) of de afbraakproducten worden in onvoldoende mate verder omgezet, wat inhoudt dat er een noodzaak is tot aërobe stimulering van dat proces (*reinigingsvariant III*). Wanneer in de eerste (anaërobe) stap HCH onvoldoende intrinsiek wordt afgebroken tot MCB, CF en B, moet deze stap anaëroob worden gestimuleerd. Voor de tweede stap zijn er vervolgens wederom twee mogelijkheden over: de afbraakproducten worden in voldoende mate anaëroob verder omgezet (*reinigingsvariant II*) of de afbraakproducten worden in onvoldoende mate verder omgezet, wat inhoudt dat er een noodzaak is tot aërobe stimulering van dat proces (*reinigingsvariant IV*).

Alle reinigingsvarianten (bioschermvarianten) zijn dus combinaties van natuurlijke (intrinsieke) afbraak met gestimuleerde afbraak (zie tabel 16 en fig. 1).

Tabel 16. Mogelijke reinigingsvarianten voor de HCH-locaties AKZO Nobel Chemicals en Oude Hengelose Dijk.

intrinsieke, anaërobe, afbraak	intrinsieke, aërobe of anaërobe, afbraak	type stimulering (bioscherm)
voldoende	voldoende	I. geen bioscherm, natural attenuation
onvoldoende	voldoende	II. anaëroob bioscherm
voldoende	onvoldoende	III. aëroob bioscherm
onvoldoende	onvoldoende	IV. anaëroob en aëroob bioscherm

Fig. 1. Vier HCH-reinigingsvarianten, variant I = natural attenuation, variant II = anaëroob bioscherm, variant III = aëroob bioscherm, variant IV = combinatie anaëroob met aëroob bioscherm.

5.3 **AKZO Nobel Chemicals (CB-west) Hengelo**

Behoeft bioscherm

Op het gedeelte CB-west van het terrein van AKZO Nobel Chemicals worden over een breed gebied te hoge concentraties HCH en afbraakproducten (MCB, B en CF) in het grondwater aangetroffen. De gekozen proeflocatie valt binnen dit terrein. Omdat de verontreinigingen zich richting de terreingrenzen verspreiden en mogelijk daarbuiten, met het Twentekanaal als bedreigd object, staat onomstotelijk vast dat een bedrijfszekere beheersing, in de vorm een interceptie van de verspreiding van de verontreiniging voor of op de terreingrens van de locatie, noodzakelijk is. Dit kan door middel van een bioscherm, eventueel in combinatie met natuurlijke afbraak, of geohydrologisch. De geohydrologische beheersing is al geruime tijd in onderzoek en valt buiten dit

project. Dit project is er juist op gericht een innovatief en kosteneffectief alternatief voor zo'n geo-hydrologische beheersing te vinden.

Intermezzo:

Op het terrein CB-west komen HCH-hotspots voor. Er is in het centrum van de locatie één in de ruimte beperkte hotspot met zeer hoge concentraties HCH (20.000 µg/l) en afbraakproducten. Deze hotspot wordt inmiddels als een separaat probleem gezien waar op zich een oplossing voor moet worden gevonden. Onderzoek naar zulke oplossingen (verwijderen, isoleren) valt vooralsnog buiten dit project. Er is, na intensief overleg binnen het consortium, voor gekozen om in dit project een oplossing voor het brede verspreidingsgebied met daarin gematigde hotspots te vinden, een bioschermalternatief voor een geohydrologische beheersing. In dit gebied komen te hoge maar meer gematigde concentraties HCH (500 µg/l) en afbraakproducten voor met hier en daar een hotspot van zeer beperkte omvang en niet met zulke extreem hoge concentraties (warm spot). Een te ontwikkelen bioscherm moet dus de gematigde concentraties van HCH en afbraakproducten in dit gebied bedrijfszeker kunnen afbreken.

Hypothese (zie fig. 2)

Binnen dit project is op het gedeelte CB-west van het terrein van AKZO Nobel Chemicals (zie hoofdstuk 2) een proeflocatie gekozen waar mogelijk een pilotexperiment kan worden uitgevoerd. De concentratieniveaus aan HCH en afbraakproducten zijn overeenkomstig grote delen van het HCH-verspreidingsgebied. Er is een kern met matig hoge HCH-concentraties en ook de potentiële afbraakproducten zijn in voldoende hoge concentraties gevonden. De locatie is dus in dit opzicht een goede testlocatie. Bovendien zijn in deze proeflocatie aanwijzingen gevonden dat een aantal afbraakprocessen al van nature lopen.

Stroomafwaarts van de kern is in het ondiepe grondwater (0 - 6 m -mv) de HCH-concentratie ten opzicht van de kern afgenomen (voor concentraties zie bijlage D) en is hoofdzakelijk MCB aanwezig. Het in de kern gevormde benzeen en chloorfenol lijkt stroomafwaarts door intrinsieke processen in het ondiepe grondwater beter te worden verwijderd dan MCB, dat zich in de richting van de terreingrenzen verspreidt en daarbij mogelijk draineert in het bedreigde object, het Twentekanaal.

In het middeldiepe grondwater (8 - 12 m -mv) wordt net als in het ondiepe grondwater stroomafwaarts nauwelijks HCH (voor concentraties zie bijlage D) aangetroffen. MCB, B en CF worden daarentegen hier nog wel teruggevonden en vormen daar mogelijk ook een bedreiging voor het Twentekanaal. De aanname, dat zowel het ondiepe als het middeldiepe grondwater mogelijk het Twentekanaal in draineert, is gebaseerd op berekeningen die door Grontmij verricht zijn.

De in deelresultaat 1-2 gekozen locatie is door de aanwezigheid van zowel HCH, MCB, B en CF nog steeds de meest geschikte proeflocatie voor het testen van een bioschermvariant. Om in een later stadium te kunnen testen of deze bioschermvariant ook kan voldoen aan de verontreinigingsbelasting, die elders op de locatie voorkomt (*warm spots*), bestaat de mogelijkheid om zo nodig verontreinigd grondwater met hogere concentraties aan HCH en/of afbraakproducten van elders (b.v. uit de extreme hotspot) door de bioscherm-pilot te laten stromen

Fig. 2. Hypothese AKZO Nobel Chemicals CB-west.

Beheersing door middel van puur natuurlijke afbraak is niet een acceptabele optie op deze locatie. De eindgebruiker (AKZO Nobel Chemicals) wenst een oplossing waarbij verdere verspreiding over de terreingrens en instroom in het Twentekanaal wordt voorkomen. Het staat vast dat alleen gebruik maken van natuurlijke afbraak niet zo'n oplossing is. De bodem onder het terrein van AKZO Nobel Chemicals en de kanaalbodem van het Twentekanaal, waarin het grondwater draineert, bieden beide, zoals nu reeds bekend is, onvoldoende natuurlijke afbraakcapaciteit voor volledige afbraak. Een bioscherm, zo mogelijk aanvullend en aansluitend op natuurlijke afbraakprocessen, lijkt het potentieel meest kansrijke alternatief voor een geohydrologische beheersing.

Variant IV (anaëroob en aëroob bioscherm ondiep en middeldiep watervoerende pakket)

Door de behoefte aan een bedrijfszekere nul-uitstrooms optie over de terreingrens naar het Twentekanaal is besloten voor zowel het ondiepe als het middeldiepe watervoerende pakket een bioschermvariant te gaan ontwikkelen. Het zal gaan om een anaëroob/aëroob bioscherm op basis van gestimuleerde afbraakprocessen, zo mogelijk gecombineerd met intrinsieke processen, en dat in staat moet zijn om zowel HCH's als MCB, B en CF af te kunnen breken.

Laboratorium

In het laboratorium zal in batchexperimenten de afbraak van HCH, MCB, B (en CF) onder zowel gestimuleerde als niet-gestimuleerde omstandigheden worden onderzocht. Niet-gestimuleerde afbraak moet hierbij worden gezien als de reeds aanwezige afbraakcondities, de basislijn voor afbraak. Gestimuleerde afbraak daarentegen geeft de optimale afbraakcondities aan. Beide gegevens zullen meer inzicht geven in een betere dimensionering van de bioschermen.

5.4 Oude Hengelose Dijk

Behoeft bioscherm

In de bodem van de Oude Hengelose Dijk is, zoals bij de meeste Heideweg-locaties, HCH-afval tezamen met ander afvalmateriaal en bodemverbeteraar aangebracht. De gehalten in de bodem zijn door deze opmenging lager dan de gehalten op de productielocaties, zoals de locatie AKZO

Nobel Chemicals. Er lijken geen directe verspreidingsrisico's uit te gaan van de geconstateerde HCH-verontreinigingen en afbraakproducten.

Hypothese

De uitloging van HCH lijkt zich te beperken tot het freatische grondwater. In de eerste leem- en veenlaag vindt in grote mate biologische omzetting van HCH plaats. In het ondiepe grondwater worden hoofdzakelijk de afbraakproducten van de anaërobe omzetting aangetroffen, benzeen en MCB. Onder de locatie worden hoofdzakelijk de afbraakproducten MCB en benzeen aangetroffen. Stroomafwaarts van de verontreinigde locatie worden geen verontreinigingen meer aangetroffen, behoudens een zeer licht verhoogd HCH-gehalte, dat in gelijke gehalten stroomopwaarts wordt aangetroffen. HCH wordt waarschijnlijk in de toplagen van het terrein omgezet en de afbraakproducten worden door intrinsieke processen verwijderd, waarbij benzeen voornamelijk door afbraak en de MCB-gehalten voornamelijk door adsorptie en verdunning lijken te worden gereduceerd.

Fig. 3. Hypothese Oude Hengelose Dijk.

Type bioscherm: geen; natural attenuation in het ondiepe (en middeldiepe) watervoerende pakket

Naar aanleiding van de resultaten en de hypothese over de afbraak van HCH op de locatie van de Oude Hengelose Dijk is de volgende onderzoeksvariant voorgesteld:

- Natuurlijke afbraak: geen bioscherm, maar natural attenuation, in het ondiepe (en middeldiepe) watervoerende pakket.

Laboratorium en modelmatig

In het laboratorium zal in batchexperimenten de afbraak van HCH, MCB, B (en CF) onder niet-gestimuleerde (natural attenuation) omstandigheden worden onderzocht. Tegelijkertijd zal er een geohydrologisch model worden opgezet ter onderbouwing van het NA-potentieel als saneringsvariant. De parameters van dit model zullen in eerste instantie op basis van reeds bekende literatuurwaarden worden gekozen. Het geohydrologisch model zal worden gevalideerd met waarden die worden verkregen uit de in fase 1-4 te verrichten laboratoriumexperimenten.

5.5 Onderzoeksvragen fase 1-4

Uit de opgestelde hypothesen in hoofdstuk 4 en de beoogde reinigingsvarianten in 5.2 en 5.3 dienen samengevat de volgende onderzoeksvragen zich aan, die in het vervolg van dit onderzoek moeten worden uitgezocht:

Hoofdvragen:

- Kan er op de locatie van AKZO Nobel Chemicals een bioschermvariant (zoals het nu lijkt een combinatie van anaërobe afbraak van HCH en aërobe afbraak van MCB, B (en CF)) worden weggezet die voldoet aan de eis: '0-instroom van de verontreiniging vanaf het terrein naar het bedreigd object'?
- Kan de 'natural attenuation' variant op de Oude Hengelose Dijk voldoen aan de eis dat de verontreiniging zich niet verder verspreid dan voorspeld (modelmatig werk) en daarbij geen bedreiging vormt?

Subvragen:

- Wat is de intrinsieke (onder natuurlijke omstandigheden) afbraaksnelheid van HCH naar MCB, B (en CF) op de locatie van AKZO Nobel Chemicals en de Oude Hengelose Dijk?
- Wat is de intrinsieke afbraaksnelheid van MCB, B (en CF) op de locatie van AKZO Nobel Chemicals en de Oude Hengelose Dijk?
- Wat is de afbraaksnelheid van HCH onder gestimuleerde omstandigheden (toevoegen van elektronendonor met of zonder biokatalysator) op de locatie van AKZO Nobel Chemicals?
- Wat is de afbraaksnelheid van MCB en B, gevormd uit HCH, onder gestimuleerde omstandigheden (toevoegen van elektronenacceptor) op de locatie van AKZO Nobel Chemicals?

Op basis van de gevonden resultaten en de hypothesen voor beide locaties zal de verdere voortgang in het basisprojectplan worden bijgesteld.

BIJLAGE A

SITUERING STUDIELOCATIES

BIJLAGE B

VERONTREINIGINGSSITUATIE UIT VOORAFGAANDE BODEMONDERZOEKEN

VERONTREINIGINGSSITUATIE AKZO NOBEL CHEMICALS

VERONTREINIGINGSSITUATIE OUDE HENGELLOSE DIJK

BIJLAGE C

BODEMOPBOUW LOCATIES

BODEMOPBOUW EN BOORBESCHRIJVINGEN AKZO NOBEL CHEMICALS

BODEMOPBOUW EN BOORBESCHRIJVINGEN OUDE HENGELLOSE DIJK

BIJLAGE D

**ANALYSERESULTATEN VAN GROND EN GRONDWATER
AKZO NOBEL CHEMICALS**

Tabel D1. Analyseresultaten grond (mg/kg d.s.) locatie AKZO Nobel Chemicals (CB-west).

BIJLAGE E

**ANALYSERESULTATEN VAN GROND EN GRONDWATER
OUDE HENGELOSE DIJK**

Tabel E1. Analyseresultaten grond (mg/kg d.s.) locatie provincie Overijssel (Oude Hengelose Dijk).

BIJLAGE F

BEMONSTERINGSMETHODEN EN CONSERVERINGSMETHODEN GROND EN GRONDWATER

Bemonsteringsmethoden grond en grondwater

De grondmonsters zijn door middel van een puls boring met verbuizing genomen.

De grondwatermonsters zijn door middel van minifilters en peilbuizen genomen en zijn in het veld gefiltreerd (met uitzondering van ijzer(II)). Voor het nemen van anaërobe grondwatermonsters zijn voorafgaand aan de monsternamen in het veld de monsterflessen geflushed met stikstof, om contact met zuurstof te minimaliseren (zie fig. F1). De monsterflessen zijn circa 1 maal doorgespoeld en daarna afgesloten. Voorafgaand aan de monsternamen zijn de noodzakelijke conserveringen uitgevoerd, waarbij rekening is gehouden met het doorspoelen.

Fig. F1. Opstelling grondwatermonsternamen.

In tabel F1 is een overzicht gegeven van de behandelingswijze in het veld voor de diverse parameters. Er is een gering monsternamedebiet gehanteerd.

Ijzeranalyses grondwater

Uit de analyseresultaten blijkt dat de concentraties ijzer(totaal) bij alle grondwatermonsters relatief hoog zijn. Na het verwijderen van onopgeloste deeltjes uit het grondwater door middel van filtratie zal normaliter hoofdzakelijk ijzer(II) in het grondwater aanwezig zijn. De concentratie ijzer(II) zal dan nagenoeg gelijk zijn aan de concentratie ijzer(totaal). De grondwatermonsters voor de analyse van ijzer(totaal) zijn in het veld gefiltreerd (0,45 µm). De concentratie ijzer(II) is bepaald in ongefiltreerde monsters. De oorzaak van de hogere concentraties ijzer(totaal) is daarom onduidelijk. Vooralsnog wordt aangenomen dat de hoeveelheid zuurstof (< 1 mg/l) toch oxidatie van ijzer(II) heeft veroorzaakt.

Tabel F1. Overzicht van monsterhoeveelheid, monsterconservering, verpakking en houdbaarheid.