NOBIS 97-1-08 BIOREMEDIATIE VAN HCH-LOCATIES

Fase 1: Eindrapport

dr.ir. A.A.M. Langenhoff (TNO-MEP) drs. H.J.H. Elissen (TNO-MEP) dr.ir. H.H.M. Rijnaarts (TNO-MEP) ir. C.G.J.M. Pijls (Tauw bv) dr.ir. P.A. Alphenaar (Tauw bv) ir. J. Boode (Tauw bv) dr.ir. C.B.M. te Stroet (TNO-NITG) ir. M. van Zutphen (TNO-NITG)

oktober 2000

Gouda, CUR/NOBIS

Nederlands Onderzoeksprogramma Biotechnologische In-situ Sanering

#### 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: Eindrapport", oktober 2000, 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: Final report", October 2000, 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: Eindrapport

#### Auteur(s)

dr.ir. A.M.M. Langenhoff drs. H.J.H. Elissen dr.ir. H.H.M. Rijnaarts ir. C.G.J.M. Pijls dr.ir. P.A. Alphenaar ir. J. Boode dr.ir. C.B.M. te Stroet ir. M. van Zutphen

### Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)

Akzo Nobel Chemicals (ing. G.A.J. Zwiep, 074-2443764) Provincie Overijssel (ing. G. de Jong, 0384-252404) TNO Milieu, Energie en Procesinnovatie (dr.ir. A.A.M. Langenhoff, 055-5493034) Nederlands Instituut voor Toegepaste Geowetenschappen TNO (dr.ir. C.B.M. te Stroet, 015-2697160) Tauw bv (ir. C.G.J.M. Pijls, 0570-699911) Wageningen Universiteit (dr.ir. G. Schraa, 0317-482105)

# 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 dit eindrapport van het project worden de uitgevoerde batchexperimenten beschreven, die zijn uitgevoerd met materiaal van de twee geselecteerde locaties in de provincie Overijssel: Akzo Nobel Chemicals en de Oude Hengelose Dijk. Bovendien is op de Oude Hengelose Dijk een modellering uitgevoerd om inzicht te krijgen in de verspreidingsrisico's van de verontreiniging. Aan de hand van de veldkarakterisatie, de kennis op het gebied van biologische afbreekbaarheid van HCH (aëroob en anaëroob), de uitgevoerde batchexperimenten en de modellering, zijn saneringsvarianten uitgewerkt. De gekozen saneringsvariant voor het terrein van Akzo Nobel Chemicals is verder uitgewerkt en zal in een vervolgproject daadwerkelijk worden geïmplementeerd.

#### Trefwoorden

#### Gecontroleerde termen:

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

Titel project

Bioremediatie van HCH-locaties

Dit rapport is verkrijgbaar bij: CUR/NOBIS, Postbus 420, 2800 AK Gouda

#### CUR/NOBIS rapportnummer 97-1-08

Project rapportnummer 97-1-08 fase 1

Aantal bladzijden Rapport: 46 Bijlagen: 63

Vrije trefwoorden: batchexperimenten, evaluatie, modellering

Projectleiding

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

**Report title** Bioremediation of HCH locations

Phase 1: Final report

#### Author(s)

dr.ir. A.A.M. Langenhoff drs. H.J.H. Elissen dr.ir. H.H.M. Rijnaarts ir. C.G.J.M. Pijls dr.ir. P.A. Alphenaar ir. J. Boode dr.ir. C.B.M. te Stroet ir. M. van Zutphen

#### Excecutive organisation(s) (Consortium)

Akzo Nobel Chemicals (ing. G.A.J. Zwiep, 074-2443764) Province of Overijssel (ing. G. de Jong, 0384-252404) Netherlands Organization for Applied Scientific Research (dr.ir. A.A.M. Langenhoff, 055-5493034) Netherlands Institute of Applied Geoscience TNO (dr.ir. C.B.M. te Stroet, 015-2697160) Tauw bv (ir. C.G.J.M. Pijls, 0570-699911) Wageningen University (dr.ir. G. Schraa, 0317-482105)

#### 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 this part of the project, batch experiments regarding the aerobic and anaerobic biodegradation of HCH with material from the two selected sites in the province Overijssel (Akzo Nobel Chemicals and Oude Hengelose Dijk) are performed. With the previously described field characterization, knowledge regarding the anaerobic and aerobic biodegradation of HCH, the results from batch experiments, and the modelling, several bio-remediation strategies are discussed for their feasibility. The chosen option for the site of Akzo Nobel Chemicals is described in more detail, as it will be implemented at the site in the second phase of this project.

#### Keywords

#### Controlled terms:

attenuation, benzene, biodegradation, bioremediation, bioscreens, HCH, hexachlorocyclohexane, lindane, monochlorobenzene, natural attenuation

#### **Project title**

Bioremediation of HCH locations

#### Uncontrolled terms: batch experiments, evaluation, modelling

#### Projectmanagement

TNO-MEP (dr.ir. A.M.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)

#### CUR/NOBIS report number 97-1-08

Project report number 97-1-08 phase 1

Number of pages Report: 46 Appendices: 63

# VOORWOORD

Dit rapport is het eindrapport van de eerste fase van het onderzoek "Bioremediatie van HCHlocaties". Het project is uitgevoerd onder subsidiëring van de stichting Nederlands Onderzoeksprogramma Biotechnologische In-situ Sanering (NOBIS), conform NOBIS-opdrachtnummer 97-1-08.

Teneinde oplossingen aan te dragen omtrent de problematiek van HCH-grondwaterverontreinigingen is in 1997 een consortium gevormd, bestaande uit Akzo Nobel Chemicals, de Provincie Overijssel, TNO Milieu, Energie en Procesinnovatie, TNO-NITG, Tauw bv en Wageningen Universiteit. In oktober 1997 is dit consortium begonnen met de uitvoering van project. In een eerder stadium zijn reeds de deelresultaten 1-1, 1-2 en 1-3 gerapporteerd in een NOBIS-rapport. In dit eindrapport zijn tevens de deelresultaten 1-4 en 1-5 opgenomen.

oktober 2000

# INHOUD

			SAMENVATTING	V
			SUMMARY	viii
Hoofdstuk	1	INLEIDI 1.1 1.2 1.3 1.4 1.5 1.6	NG Hexachloorcyclohexaan (HCH) HCH-bodemverontreinigingen Biodegradatie van HCH-isomeren Voorkennis uit fase 1-1 tot en met 1-3 van dit onderzoek Reeds gerapporteerde deelresultaten Huidige rapportage	1 1 2 2 4 4
Hoofdstuk	2	(BIO)DE MEREN CONDIT 2.1 2.1.2 2.1.3 2.1.4 2.2 2.2.1 2.2.2 2.2.3 2.2.4 2.2.5 2.3 2.3 2.4	GRADATIE VAN HEXACHLOORCYCLOHEXAAN-ISO- - LABORATORIUMONDERZOEK NAAR OPTIMALE TIES (DEELRESULTAAT 1-4a) Materiaal en methoden Inleiding Bodem- en grondwatermonsters Opzet van de batchexperimenten Analyses Resultaten Experimenten naar de natuurlijke afbraak van HCH op de locatie Akzo Nobel Chemicals (ANC) Experimenten naar de gestimuleerde afbraak van HCH op de locatie Akzo Nobel Chemicals (ANC) Experimenten naar de natuurlijke en gestimuleerde af- braak van monochloorbenzeen en benzeen op de locatie Akzo Nobel Chemicals (ANC) Experimenten naar de natuurlijke afbraak van HCH op de locatie Oude Hengelose Dijk (OHD) Experimenten naar de natuurlijke afbraak van monochloor- benzeen en benzeen op de locatie Oude Hengelose Dijk (OHD) Discussie Conclusies	55 55 55 77 8 8 10 13 15 17 18 18
Hoofdstuk	3	MODEL TAAT 1- 3.1 3.1.1 3.1.2 3.2 3.3 3.3.1 3.3.2 3.3.3 3.3.4 3.3.4 3.4	LERING VAN DE OUDE HENGELOSE DIJK (DEELRESUL- 4b) Opzet van het model MODFLOW-model RT3D-model Resultaten van de modellering met MODFLOW Resultaten van de modellering met RT3D Gemeten situatie waarop wordt geijkt Effect van de verschillende parameters Strategie bij ijking en overzicht van de uitgevoerde bere- keningen Bespreking van de resultaten Samenvatting, conclusies en aanbevelingen	19 19 22 26 27 27 31 32 33 34

		3.4.1 Resultaten	35
		3.4.2 Samenvattende conclusie en mogelijke vervolgstappen	36
Hoofdstuk	4	EVALUATIE VAN DE TOEPASSINGSMOGELIJKHEDEN VAN HCH-BIOREMEDIATIE VOOR DE LOCATIES AKZO NOBEL CHEMICALS EN OUDE HENGELOSE DIJK (DEELRESUL-	
		TAAT 1-5)	37
		4.1 Natuurlijke afbraak	37
		4.2 Bioscherm	38
		4.3 In situ sanering	40
		4.4 Landfarming	41
Hoofdstuk	5	IMPLEMENTATIE VAN DE HCH-BIOREMEDIATIE	43
		LITERATUUR	45
Bijlage	А	MATERIAAL EN METHODEN VAN DE BATCHEXPERIMENTEN	
Bijlage	В	CO <sub>2</sub> -, CH <sub>4</sub> - EN H <sub>2</sub> -CONCENTRATIES IN DE VERSCHILLENDE BATCHEXPERIMENTEN	
Bijlage	С	STERIELE, NATUURLIJKE EN GESTIMULEERDE AFBRAAK VAN MONOCHLOORBENZEEN EN BENZEEN OP DE LOCATIES AKZO NOBEL CHEMICALS EN OUDE HENGELOSE DIJK (ANC EN OHD)	
Bijlage	D	BOVENAANZICHT VAN DE LOCATIE OUDE HENGELOSE DIJK	
Bijlage	Е	VOORONTWERP BIOSCHERM CTrT-TERREIN EN PILOTPLANT AKZO NOBEL CHEMICALS TE HENGELO	

# SAMENVATTING

### **Bioremediatie van HCH-locaties**

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

- 1-1 State of the art literatuuronderzoek.
- 1-2 Selectie van locaties.
- 1-3 Karakterisering van locaties.
- 1-4a Laboratoriumonderzoek naar biotechnologische haalbaarheid van de in situ sanering.
- 1-4b 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 kooldioxide en/of methaan. Uit het literatuuronderzoek blijkt dat de redoxomstandigheden een grote invloed hebben op het verlopen van de biologische afbraak. Vooralsnog 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:

- de verontreinigingen HCH, monochloorbenzeen, benzeen, chloorfenol;
- de redoxchemie: O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, Fe(III)/Fe(II), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/S<sup>2-</sup> en CH<sub>4</sub>;
- 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. Het voorkomen van verdere verspreiding van de verontreinigde verbindingen is op de locatie van Akzo Nobel Chemicals noodzakelijk.

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 fase 1-4a is de afbreekbaarheid van HCH bestudeerd door middel van batchexperimenten. Uit deze experimenten is gebleken dat de afbraak van HCH kan worden gestimuleerd door de toevoeging van een elektronendonor. Zonder toevoeging bleek met materiaal van Akzo Nobel Chemicals dechlorering op te treden, maar de toevoeging van elektronendonor versnelde de afbraak. Met materiaal van de Oude Hengelose Dijk is de afbraak onder natuurlijke condities (zonder toevoeging van elektronendonor) bekeken en onder deze condities bleek afbraak van HCH op te treden.

Het doel van de uitgevoerde modellering (fase 1-4b) op de Oude Hengelose Dijk is na gaan of de waargenomen concentraties van HCH, MCB en B kunnen worden verklaard door verspreidingsen afbraakmechanismen. De verspreiding van HCH, MCB en B, op basis van de eerste, tweede en derde meetronden, kan met het gebruikte grondwatermodel en reactiefmodel geen bevestiging van het gemeten concentratiebeeld onder de stort én benedenstrooms van de stort worden verkregen. De verspreiding van MCB/B in horizontale richting is niet zonder wijziging van aannamen met dit model te verklaren zonder de verticale verspreiding van MCB/B te verstoren en visa versa.

In fase 1-5 zijn een aantal mogelijke saneringsvarianten verder uitgewerkt. De aanleg van een bioscherm lijkt voor het terrein CB-West van Akzo Nobel Chemicals te Hengelo een kansrijk alternatief voor de beheersing van het grondwater. Omdat de full-scale uitvoering van een sequentieel anaëroob/aëroob bioscherm voor HCH-grondwaterverontreinigingen voor zover bekend nog niet in de praktijk is uitgevoerd, wordt aanbevolen om een pilotonderzoek op veldschaal uit te voeren.

Omdat momenteel nieuwbouwplannen worden ontwikkeld voor een deel van het terrein CB-West, is een ontwerp gemaakt voor een systeem waarmee zowel een geohydrologische beheersing als een bioscherm kan worden gerealiseerd.

De natuurlijke afbraak van HCH zal in het kader van het Heideweg-project worden overwogen als saneringsoptie voor de nog te saneren en de reeds gesaneerde locaties, waarbij destijds voor de bodem als saneringsdoelstelling ½ B-waarde werd gehanteerd.

# SUMMARY

### **Bioremediation of HCH locations**

Ground and groundwater 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:

- 1-1 State of the art literature research.
- 1-2 Contaminated site selection.
- 1-3 Characterization of the selected site(s).
- 1-4a Biodegradation studies to test feasibility of in situ bioremediation.
- 1-4b 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 anerobic/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 groundwater. 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 groundwater 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<sub>4</sub>), 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, CP. These intermediates are removed via degradation or dilution with groundwater.

Laboratory microcosm studies with sediment and groundwater of the sites are performed to test the intrinsic and enhanced biodegradation of HCH. At the site of Akzo Nobel Chemicals the intrinsic degradation of HCH is demonstrated, but the degradation can be enhanced via the addition of a suitable electron donor. The intrinsic degradation of HCH is also demonstrated with material from the Oude Hengelose Dijk At the Oude Hengelose Dijk a modelling is performed to verify whether the distribution of the various compounds at the site can be explained by distribution and degradation processes. Unfortunately, the HCH in vertical and horizontal direction and MCB/B in horizontal direction only, can not be explained with the used model and assumptions.

Finally, several remediation strategies are described. The treatment of the groundwater at the site of Akzo Nobel Chemicals seems feasible. The suggested treatment, a combination of an anaerobic and aerobic zone, is never performed for HCH contamination. Therefore, a pilot scale field experiment is suggested. However, due to developments at the site a combination of pilot and field scale experiment is designed with which both a geohydrological treatment and a bio-remediation can be applied.

The intrinsic degradation at the Oude Hengelose Dijk looks promising, and a monitored natural attenuation process is chosen for this location.

#### **HOOFDSTUK 1**

# INLEIDING

## 1.1 Hexachloorcyclohexaan (HCH)

Bij de productie van het bestrijdingsmiddel lindaan ( $\gamma$ -hexachloorcyclohexaan,  $\gamma$ -HCH) worden 5 isomeren gevormd (zie fig. 1). Alleen  $\gamma$ -HCH (± 13 %) heeft een insecticidewerking.



Fig. 1. Isomeren van hexachloorcyclohexaan [12].

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

# 1.2 HCH-bodemverontreinigingen

De isomeren van hexachloorcyclohexaan (HCH) staan bekend als persistente verbindingen in de bodem. In 1977 is de eerste met HCH verontreinigde bodem aangetroffen [8]. Inmiddels zijn er in Nederland op meer dan 100 locaties HCH-verontreinigingen in de bodem en/of het grondwater gevonden [2]. Een aantal van deze locaties zijn inmiddels gedeeltelijk gesaneerd: de toplaag is verwijderd en veelal opgeslagen in depot en/of thermisch dan wel extractief gereinigd. In praktisch alle gevallen bestaat nog een aanzienlijke grondwaterverontreiniging (HCH's en afbraakproducten, zoals chloorfenolen en chloorbenzenen). In het buitenland, met name Duitsland, Frankrijk en Spanje, zijn nog vele omvangrijke met HCH's vervuilde locaties. De behoefte aan goedkope en effectieve reiniging van met HCH vervuild grond en grondwater is in die landen nog vele malen groter dan in Nederland [5]. Biologische reiniging is in principe één van de alternatieven waarmee de problemen van met HCH's verontreinigde bodem en grondwater op kosten-

effectieve wijze kunnen worden aangepakt. Tot voor kort werd biologische reiniging als niet haalbaar aangemerkt, vanwege de biologische recalcitrantie van een aantal isomeren.

# 1.3 **Biodegradatie van HCH-isomeren**

Er is reeds veel onderzoek gedaan naar de biodegradatie van  $\alpha$ -, en  $\gamma$ -HCH. Hieruit is naar voren gekomen, dat  $\alpha$ - en  $\gamma$ -HCH onder aërobe omstandigheden volledig microbiologisch kunnen worden gemineraliseerd tot concentraties beneden de interventiewaarden [3, 4]. In slurry-systemen en onder anaërobe condities worden deze isomeren ook snel omgezet [4].

In tegenstelling tot  $\alpha$ -HCH en  $\gamma$ -HCH blijken  $\beta$ -HCH en  $\delta$ -HCH veel moeilijker afbreekbaar te zijn. Aangezien  $\beta$ -HCH in bijna alle met HCH's vervuilde grond en grondwater in hoge concentraties voorkomt, is tot voor kort algemeen aangenomen dat biologische reiniging van deze grond niet mogelijk is. Uit literatuuronderzoek is gebleken dat alle HCH-isomeren biologisch volledig kunnen worden omgezet via voornamelijk benzeen (B) en monochloorbenzeen (MCB) naar kooldioxide en/of methaan [9, 17]. Vooralsnog 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 door stimuleringsmaatregelen worden aangelegd. Met name de biodegradatie onder anaërobe omstandigheden biedt perspectieven. De HCH's worden daarbij omgezet naar monochloorbenzeen en benzeen, die aëroob goed afbreekbaar zijn.

Uitgaande van de bovengenoemde resultaten komen twee bioprocesconcepten in aanmerking voor vervolgonderzoek. De eerste stap is in beide gevallen een actieve anaërobe omzetting van HCH tot benzeen en monochloorbenzeen, door autochtone micro-organismen of met behulp van biokatalysator. Voor de tweede afbraakstap van benzeen/monochloorbenzeen tot kooldioxide komen de volgende processen in aanmerking:

- passieve intrinsieke biodegradatie;
- actieve aërobe biodegradatie.

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

Het doel van dit project is om met name de bioscherm/intrinsieke bioremediatievariant in detail op biotechnologische en economische haalbaarheid te onderzoeken en bij gebleken haalbaarheid verder te ontwikkelen en op veldschaal te demonstreren. Deze variant is naar verwachting zeer perspectiefvol voor de locatie van Akzo Nobel Chemicals te Hengelo en waarschijnlijk ook voor een aantal andere locaties in de provincie Overijssel. Daarnaast zal ook de haalbaarheid van andere bioremediatietoepassingen worden geëvalueerd. De toepasbaarheid en marktbehoefte van de verschillende technieken in Nederland zal in het kader van dit project in kaart worden gebracht.

# 1.4 Voorkennis uit fase 1-1 tot en met 1-3 van dit onderzoek

# Achtergrond van de 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 nietwesterse landen wordt de schade nog groter geschat. In deze landen is HCH nog steeds een belangrijk onderdeel van de agrarische bedrijfsvoering en malariabestrijding. Tevens is het afval op veel (voormalige) productielocaties nog aanwezig, waar het een grote bedreiging vormt voor het milieu. Naast regulering vanuit de overheid over het gebruik van HCH moet er een start worden gemaakt met het aanpakken van de bodem- en grondwaterverontreinigingsproblematiek.

#### Behoefte aan 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 de 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 biologisch volledig worden omgezet. De tweetrapsafbraak van HCH via monochloorbenzeen en benzeen naar kooldioxide en eventueel methaan is afhankelijk van de redoxomstandigheden. Vooralsnog 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

In dit project is verder onderzoek uitgevoerd om het effect van de redoxsequentie bij het verloop van de afbraak te onderzoeken en om te bepalen wat de mogelijkheden zijn voor de toepassing van in situ grondwatersanering. In het laboratorium is de natuurlijke afbraak van HCH en de afbraakproducten monochloorbenzeen en benzeen getest. Daarnaast zijn gestimuleerde afbraakvarianten onderzocht. De uitkomsten hiervan zijn gebruikt bij de keuze welke saneringsvariant voor de locatie van Ako Nobel Chemicals en de Oude Hengelose Dijk het meest haalbaar is.

#### Selectie en karakterisering van locaties

In aanvulling op de locatie van Akzo Nobel Chemicals (CB-West) te Hengelo is een selectie gemaakt uit andere met HCH verontreinigde locaties in de provincie Overijssel en is gekozen voor de Oude Hengelose Dijk. Uit het karakteriseringsonderzoek blijkt dat intrinsieke afbraakprocessen op beide locaties een belangrijke rol spelen. Op de locatie van Akzo Nobel Chemicals (CB-West) te 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 lijkt te worden omgezet onder anaërobe omstandigheden en met name de afbraakproducten moeilijk verder af te breken zijn, 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 slechts in beperkte mate worden omgezet. De combinatie van anaërobe stimulering van de afbraak van HCH met aërobe stimulatie van de afbraak van MCB, chloorfenolen en benzeen 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 in de toplagen van het terrein omgezet en de afbraakproducten worden door intrinsieke processen verwijderd, waarbij de concentraties monochloorbenzeen en benzeen door afbraak, adsorptie en verdunning 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 een reële saneringsmaatregel voor andere locaties binnen de provincie Overijssel (b.v. Handelskade te Deventer), waar de omstandigheden voor intrinsieke afbraak minder gunstig zijn. Op deze manier dient de bioschermvariant als voorbeeld voor meerdere locaties in de provincie Overijssel, al is het niet specifiek voor de uitgekozen proeflocatie.

Voor de locaties zijn een aantal subvragen gedefinieerd waar dit onderzoek antwoord op tracht te geven:

- 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?

### 1.5 **Reeds gerapporteerde deelresultaten**

Het HCH-project is opgedeeld in verschillende fasen, waarvan de eerste 3 fasen reeds zijn beschreven in een NOBIS-rapport [16]. Dit bestaat uit een state of the art literatuuronderzoek (deelresultaat 1-1), de locatiekeuze (deelresultaat 1-2) en de karakterisering van de locatie (deelresultaat 1-3).

### 1.6 Huidige rapportage

In dit rapport worden naast de eindrapportage ook de resultaten van het laboratoriumonderzoek naar de biologische afbraak van HCH beschreven (deelresultaat 1-4a), de modellering die voor de situatie op de Oude Hengelose Dijk is uitgevoerd (deelresultaat 1-4b), alsmede een evaluatie van de verschillende saneringsmogelijkheden (deelresultaat 1-5).

# HOOFDSTUK 2

# (BIO)DEGRADATIE VAN HEXACHLOORCYCLOHEXAAN-ISOMEREN - LABORATO-RIUMONDERZOEK NAAR OPTIMALE CONDITIES (DEELRESULTAAT 1-4a)

In een eerdere fase van dit onderzoek zijn twee locaties geselecteerd; het terrein van Akzo Nobel Chemicals te Hengelo, waar in het verleden HCH geproduceerd is en een terrein dat met HCH-afval (opgemengd met grond) is aangevuld, de Oude Hengelose Dijk, eveneens in Hengelo. Van beide studielocaties is een veldkarakterisatie uitgevoerd, waaruit is gebleken dat de natuurlijke afbraakprocessen op beide locaties een belangrijke rol spelen, omdat de afbraakproducten MCB en B op beide locaties voorkomen. Het is onbekend in hoeverre de natuurlijke snelheid van de omzetting toereikend is om ongewenste verspreiding van HCH tegen te gaan [17].

In het hier beschreven onderzoek zal een antwoord worden gegeven op de vraag of de natuurlijke afbraakcapaciteit van HCH (biodegradatie van HCH door autochtone micro-organismen en met behulp van de van nature aanwezige elektronendonor) op beide locaties voldoende is, of dat stimulering van de dechlorering en mineralisatie van HCH noodzakelijk is. Verder is het van belang om te weten of de biokatalyse zo kan worden gestuurd dat ook de tweede omzettingsstap onder natuurlijke condities volledig optreedt, oftewel: kunnen deze intermediairen door natuurlijke biodegradatie verder worden omgezet tot  $CO_2$  en  $H_2O$ .

# 2.1 Materiaal en methoden

# 2.1.1 Inleiding

Om de afbraakpotentie voor de vier verschillende hexachloorcyclohexaan-isomeren ( $\alpha$ -, $\beta$ -,  $\gamma$ - en  $\delta$ -HCH) op twee verschillende locaties vast te stellen, zijn batchexperimenten uitgevoerd met materiaal van deze locaties.  $\epsilon$ -HCH is buiten beschouwing gelaten, omdat dit nauwelijks voorkomt op de locaties. De microbiële afbraak onder natuurlijke en gestimuleerde omstandigheden is uitgetest voor de locaties. De locaties zijn het terrein van Akzo Nobel Chemicals (ANC) en de Oude Hengelose Dijk (OHD), beide te Hengelo. De anaërobe afbraak van HCH en de (an)aërobe afbraak van monochloorbenzeen (MCB) en benzeen (B) is onderzocht. De twee series zullen in het vervolg respectievelijk HCH- en MCB/B-batches worden genoemd.

# 2.1.2 Bodem- en grondwatermonsters

Op de locaties Akzo Nobel Chemicals (pb D1 en pb D2) en Oude Hengelose Dijk (pb 308-2) zijn bodemmonsters genomen van verschillende diepten; ANC op een diepte van 4 - 6 en 12 - 14 m-mv en OHD op een diepte van 3 - 4 en 6 - 7 m mv. De monsters zijn opgeslagen in afgesloten plastic emmers met een bovenstaand laagje grondwater en opgeslagen in een gekoelde (4 °C) anaërobe kast. Op dezelfde plaatsen en diepten is ook anaëroob grondwater genomen. Het water is onder anaërobe condities opgepompt en opgeslagen in glazen flessen in een koude kamer (4 °C). Zowel de grondwater- als de bodemmonsters zijn geanalyseerd op een groot aantal parameters [17].

# 2.1.3 Opzet van de batchexperimenten

Een schematisch overzicht van de verschillende batchexperimenten is weergegeven in tabel 1. De experimenten naar de afbraak van HCH bestonden uit 8 condities en de experimenten naar de afbraak van MCB/B uit 11 condities. Vanwege de analysemethoden zijn de HCH-batches zogenaamde opofferingsbatches, dat wil zeggen dat per meetpunt een volledig flesje is geanalyseerd. Voor de MCB/B-incubaties was dit niet nodig, dit waren continue experimenten. De gestimuleerde afbraak van HCH is onderzocht door de toevoeging van een enkelvoudige elektronendonor (lactaat) en drie meervoudige elektronendonoren, compostpercolaat en stortplaatspercolaat I en II. Een gedetailleerde beschrijving van de percolaten is weergegeven in bijlage A. De gestimuleerde afbraak van MCB/B is uitgevoerd door de toevoeging van verschillende concentraties zuurstof en nitraat.

variant	verontreiniging
Akzo Nobel Chemicals	
HCH-batches	
steriel	α-, β-, γ- en δ-HCH
natuurlijke condities	α-, β-, γ- en δ-HCH
gestimuleerde condities:	
- lactaat	α-, β-, γ- en δ-HCH
- stortplaatspercolaat (I)	$\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ - en $\delta$ -HCH
- stortplaatspercolaat (II)	α-, β-, γ- en δ-HCH
- compostpercolaat	α-, β-, γ- en δ-HCH
MCB/B-batches	
steriel	(monochloor)benzeen
natuurlijke condities	(monochloor)benzeen
steriel + sulfide	(monochloor)benzeen
natuurlijke condities + sulfide	(monochloor)benzeen
gestimuleerde condities:	
- 20 % zuurstof	(monochloor)benzeen
- 5 % zuurstof	(monochloor)benzeen
- 5 % zuurstof plus nitraat	(monochloor)benzeen
Oude Hengelose Dijk	
HCH-batches	
steriel	α-, β-, γ- en δ-HCH
natuurlijke condities	α-, β-, γ- en δ-HCH
MCB/B-batches	
steriel	(monochloor)benzeen
natuurlijke condities	(monochloor)benzeen
steriel + sulfide	(monochloor)benzeen
natuurlijke condities + sulfide	(monochloor)benzeen

Tabel 1. Overzicht van de batchexperimenten.

Voor de HCH-batches zijn in een anaërobe kast 20 - 25 gram grond en 40 ml grondwater in 120 ml penicillineflesjes afgevuld en zijn de overige toevoegingen (zie tabel 2) aan de batches toegevoegd. Verder is resazurine aan het grondwater toegevoegd als redoxindicator (uiteindelijke concentratie 0,5  $\mu$ g/l). De flesjes zijn afgesloten met teflon-butylrubber septa en aluminium cap. Vervolgens is HCH toegevoegd vanuit een geconcentreerde oplossing in aceton (1 g/l totaal, met de 4 isomeren equimolair opgelost) en zijn de flesjes met N<sub>2</sub> doorgeblazen om de aceton te verwijderen.

Tabel 2.	Toevoegingen	aan	HCH-serie.
----------	--------------	-----	------------

serie	HCH-totaal	sulfide	percolaten	HgCl <sub>2</sub>	lactaat
steriel (ANC en OHD) standaard (ANC en OHD) lactaat (ANC) percolaten (3 series, ANC)	1 mg/l 1 mg/l 1 mg/l 1 mg/l	60 mg/l 60 mg/l	1:1000	1g/l	10 mM

Voor de MCB/B-batches zijn in een anaërobe kast 20 gram grond en 70 ml grondwater in 120 ml penicillineflesjes afgevuld en zijn de overige toevoegingen (zie tabel 3) aan de batches toege-

voegd. Ook is resazurine aan het grondwater toegevoegd als redoxindicator (uiteindelijke concentratie 0,5  $\mu$ g/l). Vervolgens zijn de flesjes afgesloten met 12 mm dikke vitonrubber stopjes (i.v.m. de regelmatige bemonstering) en een aluminium cap. MCB en B zijn vanuit een stockoplossing in water toegevoegd, waarmee concentraties gecreëerd zijn die vergelijkbaar zijn met de concentraties die in het veld zijn aangetroffen.

serie	MCB en B	HgCL <sub>2</sub>	S <sup>2-</sup>	O <sub>2</sub>	$NO_3^-$
steriel (ANC en OHD)	200 en 150 µg/l	0,6 g/l			
steriel + sulfide (ANC en OHD)	200 en 150 µg/l	0,6 g/l	34 mg/l		
standaard (ANC en OHD)	200 en 150 µg/l				
standaard + sulfide (ANC en OHD)	200 en 150 µg/l		34 mg/l		
20 % O <sub>2</sub> (ANC)	200 en 150 µg/l		-	20 %	
5 % O <sub>2</sub> (ANC)	200 en 150 µg/l			5 %	
5 % $O_2$ + nitraat (ANC)	200 en 150 µg/l			5 %	10 mg/l

Tabel 3.	Toevoegingen aa	an MCB/B-serie.
raber o.	rocrocyingen ac	

Voor alle batches geldt dat indien water en grond van verscheidene diepten voorhanden was, deze in de verhouding 1:1 zijn gemengd. Na homogenisatie (schudden) zijn de batches stationair en ondersteboven bij 12 °C geïncubeerd. Het eerste monster is genomen een dag na het inzetten van de experimenten in verband met het instellen van het evenwicht tussen vaste, vloeistof- en gasfase. Vóór de monstername is de inhoud van het flesje flink geschud.

# 2.1.4 Analyses

De analyses die zijn uitgevoerd in de batches zijn weergegeven in tabel 4. Allereerst zijn de gasanalyses uitgevoerd, waarna een vloeistofmonster is genomen voor de MCB/B-bepalingen. Vervolgens zijn de HCH-analyses uitgevoerd. Elk meetpunt bij de HCH-batches is verkregen door 2 duploflesjes op te offeren, zogenaamde opofferingsbatches, en de concentratie HCH in het grond en grondwater te bepalen. Bij de MCB/B-experimenten zijn de batches in duplo regelmatig bemonsterd (en dus niet opgeofferd). De werkwijzen van de verschillende analyses zijn beschreven in bijlage A. De molmassa's van de geanalyseerde componenten zijn weergegeven in tabel 5.

se	rie			analyses		
verontreiniging	headspace	HCH	MCB/B	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
HCH MCB/B MCB/B	anaëroob anaëroob 5/20 % O <sub>2</sub>	#	# # #	#	#	#

Tabel 4. Uitgevoerde analyses gerangschikt naar batchtype.

#### Tabel 5. Molmassa's van de geanalyseerde componenten.

component	molmassa (g/mol)
α-, β-, γ- en δ-HCH	290,8
benzeen	78,1
monochloorbenzeen	112,6
methaan	16
zuurstof	32
waterstof	2
koolstofdioxide	44

### 2.2 Resultaten

# 2.2.1 Experimenten naar de natuurlijke afbraak van HCH op de locatie Akzo Nobel Chemicals (ANC)

### Steriele batches

De resultaten van de steriele incubaties met HCH zijn weergegeven in figuur 2. In deze HCHbatches heeft binnen 25 dagen een sterke afname plaatsgevonden van de HCH-concentratie. Deze afname is waarschijnlijk veroorzaakt door irreversibele adsorptie<sup>1</sup> van het toegevoegde HCH aan de grond. Uitgesloten is dat dit adsorptie aan het glas of septum zou kunnen zijn.

De eerste HCH-meting is uitgevoerd 1 dag nadat HCH aan de batches was toegevoegd, maar bekend is dat het instellen van het evenwicht van HCH over de vaste, vloeistof- en gasfase langer dan 1 dag is [13]. Na dag 25 wordt geen afname van HCH, of een toename van MCB of B gevonden (zie fig. 2). De concentraties van  $CH_4$ ,  $CO_2$  en  $H_2$  zijn constant gebleven gedurende de incubatie van 120 dagen (zie bijlage B).





# Natuurlijke afbraak in de batches

In de batches naar de natuurlijke afbraak van HCH met materiaal van ANC vindt een grote mate van afbraak van HCH plaats (zie fig. 3) gecombineerd met de productie van MCB en B. Hieruit blijkt dat de natuurlijke microbiële populatie op de locatie met de intrinsiek aanwezige elektronendonor in staat is om HCH om te zetten in MCB en B. Dit was te verwachten, omdat waarschijnlijk met de intrinsiek aanwezige elektronendonor de intermediairen MCB en B ook al op de locatie zijn aangetroffen. Het feit dat HCH nog steeds op de locatie aanwezig is, betekent dat de omzettingssnelheid niet hoog genoeg is om het aanwezige HCH binnen een afzienbare tijd om te zetten.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Met irreversibele gebonden fractie wordt hier verstaan dat deel dat bij de extractie niet wordt teruggevonden.



Fig. 3. Afbraak van HCH en productie van MCB en B in ongestimuleerde batches met ANCmateriaal.

Ook valt uit figuur 3 af te leiden dat het gevormde MCB en B zich ophoopt en in concentratie niet afneemt gedurende de geteste incubatieperiode van 4 maanden.

Verder blijkt uit figuur 3 dat HCH niet volledig wordt omgezet. Dit blijkt afhankelijk te zijn van het type isomeer (zie fig. 4) waarin de afbraak van de verschillende HCH-isomeren is weergegeven.



Fig. 4. Afbraak van de verschillende HCH-isomeren in ongestimuleerde batches met ANCmateriaal.

De  $\alpha$ -,  $\beta$ -, en  $\delta$ -isomeren worden volledig afgebroken binnen 120 dagen, terwijl de concentratie  $\gamma$ -HCH niet tot nauwelijks afneemt (zie fig. 4). Dit is mogelijk te verklaren doordat op de locatie nauwelijks  $\gamma$ -HCH aanwezig is geweest, waardoor de microbiële populatie nog niet aan  $\gamma$ -HCH

geadapteerd is. Deze adaptatie kan langer zijn dan de meetpunten van 125 dagen.  $\gamma$ -HCH is in principe ook aëroob afbreekbaar. Dit is getest door aan enkele flesjes 5 % zuurstof toe te voegen op t = 125, waarna het aanwezige  $\gamma$ -HCH binnen enkele weken wordt afgebroken. De concentraties van CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub> zijn iets toegenomen gedurende de experimenten (zie bijlage B).

# 2.2.2 Experimenten naar de gestimuleerde afbraak van HCH op de locatie Akzo Nobel Chemicals (ANC)

Er zijn vier verschillende condities ingezet om de gestimuleerde afbraak van HCH met materiaal van ANC te testen (zie 2.1.3). Onder alle ingezette condities heeft in 120 dagen afbraak plaatsgevonden van  $\alpha$ -,  $\beta$ - en  $\delta$ -HCH (zie fig. 5, 6, 7 en 8). In alle vier de gestimuleerde varianten is  $\gamma$ -HCH nog aanwezig na 120 dagen incubatie wat duidt op persistentie van  $\gamma$ -HCH, zoals ook is gevonden in de batches naar natuurlijke afbraak.

De snelste afbraak van HCH is bereikt in de batches waaraan stortplaatspercolaat II (rijk aan vetzuren en TOC, zie bijlage A) is toegevoegd. Van de vier gestimuleerde varianten is de afbraak in de serie met stortplaatspercolaat I (relatief arm aan vetzuren en zware metalen, rijk aan humuszuren, zie bijlage A) het langzaamste op gang gekomen.

In alle vier de varianten is er een aanzienlijke productie en ophoping van (monochloor)benzeen, hoewel deze bij de serie met stortplaatspercolaat I veel later op gang is gekomen, omdat de afbraak van HCH daar pas na 100 dagen incubatie is waargenomen.



Fig. 5. Afbraak van HCH en productie van MCB/B in gestimuleerde batches met lactaat.



Fig. 6. Afbraak van HCH en productie van MCB/B in gestimuleerde batches met compostpercolaat.



Fig. 7. Afbraak van HCH en productie van MCB/B in gestimuleerde batches met stortplaatspercolaat I.



Fig. 8. Afbraak van HCH en productie van MCB/B in gestimuleerde batches met stortplaatspercolaat II.

Een vergelijking van de verschillende relatieve HCH-afbraaksnelheden in de batches naar de afbraak van HCH onder natuurlijke en gestimuleerde condities zijn weergegeven in figuur 9 en tabel 6. Hierbij is alleen gerekend met de HCH-concentraties vanaf het tweede meetpunt, omdat gedurende de eerste 25 dagen van de incubatie voornamelijk adsorptie heeft plaatsgevonden (zie 2.2.1). Hieruit volgt dat het gebruik van een complexe elektronendonor, die rijk is aan vetzuren en organisch koolstof, een snelle afbraak van HCH bevordert.



Fig. 9. Afbraak van HCH in natuurlijke afbraak en gestimuleerde batches met ANC-materiaal.

Tabel 6. HCH-afbraakconstanten k (d<sup>-1</sup>).

toevoegingen	minimumwaarde k (d <sup>-1</sup> )	maximumwaarde k (d <sup>-1</sup> )
-	0,0116	0,0170
compostpercolaat	0,0074	0,0123
stortplaatspercolaat I	0,0001	0,0055
stortplaatspercolaat II	0,0115	0,0215
lactaat	0,0052	0,0074

In de batches met lactaat en stortplaatspercolaat II is vanaf het eerste meetpunt een sterke afname van H<sub>2</sub> en een sterke toename van CH<sub>4</sub> en CO<sub>2</sub> te zien (zie bijlage B). De toegevoegde elektronendonoren lactaat en stortplaatspercolaat II zijn rijk aan organisch koolstof en worden omgezet in H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> en CO<sub>2</sub>, waarbij het gevormde waterstof als elektronendonor kan dienen voor de dechloreringsreacties. In de andere twee series is slechts een lichte toename van H<sub>2</sub> te zien en geen of een lichte toename van CH<sub>4</sub> en CO<sub>2</sub>. Dit duidt erop dat deze donoren een slechte C-bron zijn (laag TOC-gehalte) en daardoor ook weinig waterstof genereren en in mindere mate als elektronendonoren werkzaam zijn.

De stoichiometrie tussen de hoeveelheid afgebroken HCH en de gevormde concentraties MCB+B in de ANC-batches zijn weergegeven in tabel 7, waarbij gerekend is met de concentraties vanaf dag 25.

Tabel 7. Stoichiometrie tussen de omzetting van HCH en de productie van (monochloor)benzeen.

ANC-locatie	afbraak van HCH (µM)	MCB+B- productie (µM)	MCB- productie (µM)	benzeen- productie (µM)	ratio gevormd MCB+B/afge- broken HCH	ratio MCB/B	ratio gevormd MCB+B/HCH
natuurlijke afbraak	1,18	1,29	0,86	0,43	1,09	2,00	1,09
lactaat	1,15	1,58	1,07	0,51	1,37	2,09	1,37
compostpercolaat	1,08	1,46	0,97	0,49	1,36	1,98	1,36
stortplaatspercolaat I	0,92	1,63	1,17	0,46	1,76	2,54	1,76
stortplaatspercolaat II	1,47	1,40	0,97	0,42	0,95	2,31	0,95

In tabel 7 is ervan uitgegaan dat de afname van HCH in de eerste 25 dagen geen biologische afname is en is er in de berekeningen gerekend met de afname van HCH vanaf dag 25 tot 120. Hetzelfde geldt voor de productie van MCB+B. In de incubaties naar de natuurlijke afbraak van HCH blijkt dat er een stoichiometrische verhouding bestaat tussen de hoeveelheid afgebroken HCH en de gevormde concentraties MCB+B. Ook de toevoeging van stortplaatspercolaat II geeft deze stoichiometrie te zien. In de overige batches is de verhouding MCB+B:HCH meer dan één, wat erop duidt dat meer tussenproduct wordt gevormd dan dat HCH wordt omgezet. De verhoogde ratio kan zijn veroorzaakt doordat het gebonden HCH desorbeert en beschikbaar komt voor biologische omzetting, waardoor het uitgangsproduct niet wordt gemeten, maar de tussenproducten wel.

# 2.2.3 Experimenten naar de natuurlijke en gestimuleerde afbraak van monochloorbenzeen en benzeen op de locatie Akzo Nobel Chemicals (ANC)

# Steriele batches en natuurlijke afbraak

In de eerste acht dagen heeft er in alle MCB/B-batches een afname plaatsgevonden van (monochloor)benzeen van gemiddeld 42 % (zie bijlage C). Dat dit het gevolg is van een irreversibele adsorptie aan voornamelijk het grondmateriaal, zoals is gevonden bij de HCH-batches (zie 2.2.1), lijkt erg onwaarschijnlijk, gezien de adsorptie-eigenschappen van (monochloor)benzeen. Een duidelijke verklaring is hier dan ook niet voor gevonden.

In geen van de ongestimuleerde MCB/B batches is afbraak van (monochloor)benzeen waar te nemen, al dan niet gesteriliseerd, wel of geen sulfide toegevoegd (zie bijlage C). Hieruit kan worden geconcludeerd dat (monochloor)benzeen onder natuurlijke condities op de locatie Akzo Nobel Chemicals niet wordt afgebroken. Ook in de wetenschappelijke literatuur wordt nauwelijks melding gemaakt van de anaërobe afbraak van monochloorbenzeen. De laatste jaren komen er echter wel steeds meer bewijzen dat de anaërobe afbraak van benzeen mogelijk is [1, 7, 10, 11, 19], alhoewel het nog een langzaam proces is. Met materiaal van ANC kan de anaërobe afbraak van benzeen onder de natuurlijke condities niet worden aangetoond.

#### Gestimuleerde afbraak

De gestimuleerde afbraak van MCB/B is uitgevoerd door het toevoegen van  $O_2$  en/of nitraat in drie verschillende gestimuleerde varianten; twee met verschillende concentraties zuurstof (5 en 20 %) en één met zuurstof (5 %) en nitraat (zie fig. 10 en 11).

In alle drie de varianten treedt volledige afbraak van (monochloor)benzeen op binnen 10 dagen, waarbij een korte lagfase te zien is. Volledig aërobe condities levert de snelste afbraak van (monochloor)benzeen, gevolgd door de combinatie van 5 %  $O_2$  plus nitraat en vervolgens 5 %  $O_2$ .

De aërobe afbraak van monochloorbenzeen en benzeen is in de literatuur uitgebreid beschreven en is een bekend en snel proces, waarbij beide verbindingen volledig kunnen worden gemineraliseerd [14], zoals ook in deze experimenten is gevonden.



Fig. 10. Afbraak van monochloorbenzeen in batches met zuurstof en nitraat.



Fig. 11. Afbraak van benzeen in batches met zuurstof en nitraat.

Uit de afbraaksnelheden (zie tabel 8) blijkt het gunstige effect van nitraat op de aërobe afbraak van benzeen in iets mindere mate. Er wordt geen significant hogere afbraakconstante gevonden bij de afbraak van benzeen met 5 % zuurstof en nitraat dan bij de batches met 5 % zuurstof. Het beperkte positieve effect van de aanwezigheid van nitraat is vooral te zien aan een verkorting van de lagfase. Voor monochloorbenzeen is dit niet aantoonbaar. Een duidelijk aantoonbare daling in de concentratie van nitraat is niet aan te tonen, en de zuurstofconcentratie is in die tijd ook niet of nauwelijks aantoonbaar afgenomen. Dit gunstige effect van de combinatie nitraat en zuurstof is al vaker aangetoond, alhoewel het achterliggende proces dat hierbij een rol speelt, nog niet bekend is [6, 18, 20].

conditie	monochloo	orbenzeen	benz	zeen
	minimum	maximum	minimum	maximum
20 % O <sub>2</sub> 5 % O <sub>2</sub> 5 % O <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub>	0,0293 0,0089 0,0088	0,0430 0,0162 0,0161	0,0363 0,0130 0,0074	0,0699 0,0192 0,0203

Tabel 8. MCB- en B-afbraakconstanten k (d<sup>-1</sup>).

# 2.2.4 Experimenten naar de natuurlijke afbraak van HCH op de locatie Oude Hengelose Dijk (OHD)

# Steriele batches

De resultaten van de steriele incubaties met HCH zijn weergegeven in figuur 12. Ook in deze HCH-batches heeft een vergelijkbare afname van HCH plaatsgevonden in de eerste 25 dagen, veroorzaakt door een sterke en irreversibele adsorptie van HCH aan de grond en dergelijke. Na dag 25 wordt geen afname van HCH, of een toename van MCB of B gevonden onder steriele condities. Op het OHD-terrein is van nature al (monochloor)benzeen aanwezig, vandaar dat lage concentraties MCB/B worden gemeten in deze batches. Deze concentraties nemen echter niet toe. De concentraties van CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub> zijn constant gebleven gedurende de experimenten.



Fig. 12. Afbraak van HCH en productie van MCB en B in steriele batches met OHD-materiaal.

#### Natuurlijke afbraak

In de batches met materiaal van OHD onder natuurlijke condities vindt een volledige afbraak plaats van alle HCH-isomeren (zie fig. 13). In deze batches wordt  $\delta$ -HCH in het begin niet afgebroken en komt pas na 90 dagen op gang (zie fig. 14).



Fig. 13. Afbraak van HCH en productie van MCB en B in ongestimuleerde batches met OHDmateriaal.



Fig. 14. Afbraak van de verschillende HCH-isomeren in ongestimuleerde batches met OHDmateriaal.

De afbraaksnelheid van deze experimenten is vergelijkbaar met de afbraaksnelheid van het materiaal op de locatie Akzo Nobel Chemicals. Met materiaal van deze locatie zijn geen gestimuleerde experimenten uitgevoerd, omdat dit in het verdere verloop van het project niet van toepassing is. Ook de concentraties van CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub> zijn iets toegenomen gedurende de experimenten (zie bijlage B). Dit wijst erop dat het aanwezige natuurlijke materiaal dienst kan doen als elektronendonor voor de afbraak van HCH. Op deze locatie is tijdens de karakterisatie al een hoge concentratie MCB/B gevonden, wat in overeenstemming is met de gevonden resultaten van de batchexperimenten, namelijk de aanwezigheid van de intrinsieke afbraakcapaciteit van HCH.

De stoichiometrie tussen de hoeveelheid afgebroken HCH en de gevormde concentraties MCB+B in de OHD-batches zijn weergegeven in tabel 9, waarbij gerekend is met de concentraties vanaf dag 25.

Tabel 9. Stoichiometrie tussen de omzetting van HCH en de productie van (monochloor)benzeen.

OHD-locatie	afbraak van HCH (µM)	MCB+B- productie (µM)	MCB- productie (µM)	benzeen- productie (µM)	ratio gevormd MCB+B/afge- broken HCH	ratio MCB/B
natuurlijke afbraak	1,83	1,70	1,29	0,41	0,93	3,1

In tabel 9 is ervan uitgegaan dat de afname van HCH in de eerste 25 dagen geen biologische afname is en is er in de berekeningen gerekend met de afname van HCH vanaf dag 25 tot 120. Hetzelfde geldt voor de productie van MCB+B. Vergelijkbaar met de incubaties naar de natuurlijke afbraak van HCH met het materiaal van ANC blijkt ook hier een stoichiometrische relatie te bestaan tussen de hoeveelheid afgebroken HCH en de gevormde concentraties MCB+B.

# 2.2.5 Experimenten naar de natuurlijke afbraak van monochloorbenzeen en benzeen op de locatie Oude Hengelose Dijk (OHD)

Steriele batches en natuurlijke afbraak

In de eerste acht dagen heeft er in alle MCB/B-batches een afname plaatsgevonden van (monochloor)benzeen van gemiddeld 42 % (zie bijlage C). Hiervoor geldt een vergelijkbare verklaring als bij de sterke afname van HCH in de HCH-batches, namelijk een irreversibele adsorptie aan voornamelijk het grondmateriaal. In geen van de ongestimuleerde MCB/B-batches is afbraak van (monochloor)benzeen waar te nemen, al dan niet gesteriliseerd, wel of geen sulfide toegevoegd (zie bijlage C). Hieruit kan worden geconcludeerd dat (monochloor)benzeen onder natuurlijke condities op de locatie Oude Hengelose Dijk niet wordt afgebroken.

# 2.3 Discussie

De afbraak van HCH op de 2 locaties is uitgetest met behulp van batchexperimenten. Op de locatie Akzo Nobel Chemicals is uit de veldkarakterisatie gebleken dat de in de grond aanwezige HCH, MCB en B zich verspreidt in de richting van het kanaal. Uit de resultaten van de batchexperimenten is gebleken dat de afbraak van HCH op het ANC-terrein onder natuurlijke omstandigheden (door autochtone micro-organismen) wel mogelijk is, maar waarschijnlijk te langzaam verloopt om infiltratie van de verontreiniging in het kanaal te voorkomen. De afbraaksnelheid is te stimuleren door de toevoeging van een geschikte elektronendonor, waarbij één van de gebruikte stortplaatspercolaten het meest geschikt blijkt te zijn. In vrijwel alle gevallen is zowel monochloorbenzeen als benzeen gevonden als eindproducten van de anaërobe omzetting in een verhouding van 2:1 (MCB:B). Deze intermediairen blijken onder de heersende of aangelegde anaërobe condities niet verder afbreekbaar te zijn.

# 2.4 Conclusies

In alle batches vindt een sterke binding plaats van een groot gedeelte van de toegevoegde hoeveelheid HCH, MCB en B.

# Locatie Akzo Nobel Chemicals

- De afbraak van HCH is onder alle geteste condities waargenomen, met name van de α-, β- en δ-isomeren. In een aantal gevallen verloopt de afbraak van γ-HCH vertraagd, maar aangetoond is dat dit isomeer ook aëroob kan worden afgebroken.
- De toevoeging van verschillende elektronendonoren heeft, afhankelijk van de gebruikte donor, een positief of negatief effect op de afbraaksnelheid van HCH. Stortplaatspercolaat II en compostpercolaat geven een versnelde afbraak van HCH te zien in vergelijking met de snelheid van de natuurlijke afbraak, terwijl lactaat en stortplaatspercolaat I de afbraak van HCH remmen.
- Monochloorbenzeen en benzeen zijn intermediairen bij de afbraak van HCH, die onder anaërobe condities niet verder worden afgebroken. In een aantal gevallen wordt een stoichiometrische relatie gevonden tussen de afbraak van HCH en de productie van MCB en B.
- Gestimuleerde afbraak, door de toevoeging van zuurstof, geeft een snelle afbraak van MCB en B. Onder volledige aërobe condities verloopt de afbraak het snelste, gevolgd door een combinatie van 5 % zuurstof + 10 mg/l nitraat en vervolgens 5 % zuurstof. Het verschil ten gunste van nitraatadditie is niet significant. Slechts een fractie van de toegevoegde zuurstof wordt gebruikt voor de afbraak van MCB/B.

# Locatie Oude Hengelose Dijk

- De afbraak van HCH vindt plaats onder natuurlijke, anaërobe condities. De α-, β- en γ-isomeren worden met een vergelijkbare snelheid afgebroken, terwijl de afbraak van δ-HCH iets langzamer verloopt.
- Monochloorbenzeen en benzeen zijn intermediairen bij de afbraak van HCH, die onder anaërobe condities niet verder worden afgebroken. In een aantal gevallen wordt een stoichiometrische relatie gevonden tussen de afbraak van HCH en de productie van MCB en B.
- De aërobe omzetting van MCB/B met materiaal van OHD verloopt conform de aërobe omzetting van MCB/B met materiaal van ANC.

# HOOFDSTUK 3

# MODELLERING VAN DE OUDE HENGELOSE DIJK (DEELRESULTAAT 1-4b)

Op de locatie Oude Hengelose Dijk te Hengelo (zie bijlage D) is onderzoek verricht naar het voorkomen van verontreinigingen en de verspreiding van verontreinigingen in de bodem. In het verleden zijn aanzienlijke restproducten van de lindaanproductie op dit terrein gestort. De schadelijke stoffen in deze restproducten zijn voornamelijk hexachloorhexaan-isomeren. Hexachloorhexaan is op de locatie aanwezig in vaste en opgeloste vorm. Ook wordt HCH door (bio)chemische processen omgezet in monochloorbenzeen (MCB) en benzeen (B). De verontreinigingssituatie op deze locatie bestaat voornamelijk uit HCH en de afbraakproducten, MCB en B. Het doel van het onderzoek is om inzicht te verkrijgen over de processen die hebben geleid tot de huidige verspreiding van de drie stoffen, om zo een verbeterd beeld te verkrijgen van de toekomstige verspreidingsrisico's.

Het doel van de uitgevoerde modellering is na gaan of de waargenomen concentraties van (de *lump sum* van alle isomeren van) hexachloorhexaan, monochloorbenzeen en benzeen kunnen worden verklaard door verspreidings- en afbraakmechanismen.

#### 3.1 **Opzet van het model**

Met het veldwerk zijn concentratiegegevens verkregen in een raai over de 'locatie', parallel aan de grondwaterstroming (grondwater stroomt van ZZO naar NNW). Het model is opgezet in een x-z-langsdoorsnede over deze raai, met toenemende x-coördinaten tegen de stroming in. Voor het model is gekozen voor een tweedimensionaal model (2D-model). Hiervoor zijn verschillende overwegingen: ten eerste is voor deze locatie slechts een gering aantal grondwatermetingen beschikbaar (10 metingen buiten de locatie). Deze metingen liggen voornamelijk in één door-snede evenwijdig aan de overheersende stromingsrichting. Het te beschrijven geheel aan processen vindt zowel in het horizontale als het verticale vlak plaats en is niet alleen aan één enkele stroombaan te relateren. Een 1D-modellering is derhalve niet mogelijk.

Geohydrologische eigenschappen en transportparameterwaarden in dit x-z-profiel dienen als invoer voor twee modelcodes:

- MODFLOW-modelcode, waarmee de grondwaterstroming (stijghoogten en grondwatersnelheden) wordt berekend aan de hand van doorlatendheden en stijghoogten/fluxen op de randen;
- RT3D-modelcode, waarin het stoftransport, resulterend in concentratieprofielen van HCH en MCB/B, wordt berekend op basis van de uitkomsten van MODFLOW enerzijds en van stoftransportparameters anderzijds (initiële concentraties in de bronzone, verspreiding als gevolg van microheterogeniteit beschreven door dispersie, sediment-grondwaterinteracties beschreven door het adsorptieproces, en afbraakprocessen).

De invoer voor het stromingsmodel MODFLOW en het transportmodel RT3D zijn hieronder in twee subparagrafen beschreven.

# 3.1.1 *MODFLOW-model*

#### Bodemopbouw

Op basis van de uitgevoerde sonderingen zijn in de bovenste 12 m van het profiel een aantal goed doorlatende zandlagen en een aantal minder goed doorlatende scheidende lagen onderscheiden in de eerdere rapportage van dit project [16]. Er is hierin aangenomen, dat er dieper dan 12 m-mv sprake is van een homogeen goed doorlatend watervoerend pakket. Een gedetailleerd beeld van de laagindeling en de bijbehorende doorlatendheden is gegeven in tabel 10.

naam/diepte		dikte D	doorlaatfactor k	K <sub>d</sub> -waarde	c-waarde (D/k)	classificatie
(m-mv)		(m)	(m/dag)	(m²/dag)	(dagen)	doorlatendheid
deklaag 1e scheidende laag 1e wvp 2e scheidende laag 2e wvp	0 - 1/2,5 1/2,5 - 4/5 4/5 - 8/10 8/10 - 12 12 - 29	1 - 2,5 2,5 - 3 4 - 5 2 - 4 17 - 19	0,1 0,003 - 0,015 ± 10 0,013 ± 10	0,10 - 0,25 40 - 50 170 - 190	200 - 1000 308	matig slecht goed slecht goed

Tabel 10. Bodemopbouw: laagindeling en doorlaatfactoren.

Op basis van de stijghoogtemetingen, in het stroomgebied van de locatie en de benedenstrooms gelegen locatie van de Afval Verwerkingsinstallatie (AVI), blijkt dat het grondwater in het eerste en tweede watervoerende pakket naar het Twentekanaal stroomt. Op de locatie en in de omgeving is sprake van infiltratie. In figuur 15 is de geschematiseerde bodemopbouw weergegeven. De bovenste modellaag is de deklaag. In deze deklaag is de locatie gesitueerd en vindt aanvulling van het grondwater als gevolg van neerslag plaats. De tweede modellaag representeert een slechter doorlatende leemlaag. De twee onderste watervoerende pakketten uit tabel 10 worden in het model gerepresenteerd door de derde modellaag. De lagen zijn over de gehele lengte van het modelgebied uniform aanwezig. De verticale schematisatie zou ook kunnen worden aangepast aan tabel 10 door nog een tweede scheidende laag in het watervoerende pakket aan te brengen. Dit is gedaan in een complementaire modelstudie van Tauw. Omdat het stromingsbeeld hier niet wezenlijk anders door wordt en de werkelijke opbouw bestaat uit een nog veel complexere gelaagdheid, is dit hier niet gedaan.



Fig. 15. Schematische weergave van de bodemopbouw. De regionale grondwaterstroming is overheersend van ZZO naar NNW (zie pijlen).

# Celgrootte en laagindeling

MODFLOW en RT3D gebruiken hetzelfde raster met cellen. Het model is opgebouwd uit 312 cellen; 104 cellen in de horizontaal en 3 lagen in de verticaal corresponderend met de laagopbouw gegeven in figuur 15. Om het aantal cellen te beperken (en daarmee de rekentijd) is de horizontale lengte van de cellen gevarieerd. Daar waar mogelijk zijn de cellen groter gemaakt dan nodig voor de berekening van het stoftransport. Zo zijn de cellen bovenstrooms van de locatie aanzienlijk langer dan onder en benedenstrooms van de locatie. Direct onder de locatie hebben de cellen een horizontale lengte van 5 m. Benedenstrooms van de locatie 50 m. Bovenstrooms zijn vier cellen aanwezig. Vanaf de locatie bezien zijn hun horizontale lengten 50, 500, 1000 en 5 m. De verticale hoogte van de cellen is per laag constant. De deklaag (het deel beneden de grondwaterstand) heeft een dikte van ongeveer 2 m. De slechter doorlatende laag een dikte van 2,5 m. De derde modellaag, het watervoerende pakket is 24,5 m dik. De totale dikte is 29,5 m. Alle cellen hebben een gelijke breedte van 1 m. Het minimale volume van een cel is derhalve 2,5 m<sup>3</sup> bodem. Het maximale volume benedenstrooms is 132 m<sup>3</sup> bodem. Een overzicht is gegeven in tabel 11.

Tabel 11.	Overzicht van	de celgrootte.
-----------	---------------	----------------

	celgrootte (m)
<i>horizontaal</i> 'locatie': x = 1500 - 1850 m X = 0 - 1500 m X = 1500 - 1850 m X = 1850 - 3400 m	50 5 50, 500, 1000
<i>verticaal</i> ± 0,5 - 2,5 m-mv 2,5 - 5 m-mv 5 - 29 m-mv	2 2,5 24

# Randvoorwaarden en stijghoogten

De systeemgrenzen van het model zijn bepaald op basis van de regionale grondwaterstroming. De bovenstroomse systeemgrens is een waterscheiding waarvan de ligging op 1 - 2 km bovenstrooms is geschat. Het Twentekanaal vormt de systeemgrens circa 1500 m benedenstrooms. De verticale systeemgrenzen zijn bepaald door de grondwaterspiegel (bovengrens) en de ondergrens is gevormd door de geohydrologische basis. Deze is, zoals is vermeld in tabel 11, binnen het model gelegen op 30 m-mv.

Kenmerken van de grondwaterstroming ter plaatse van de locatie zijn:

- het verhang van de grondwaterstijghoogte in horizontale richting bedraagt 0,0025 m/m (dit is ongeveer een verval van 75 cm over de lengte van de locatie);
- aan maaiveld bedraagt de natuurlijke neerslag lokaal circa 250 mm/jaar; vanwege drainage door sloten zal op grotere schaal de natuurlijke grondwateraanvulling afnemen;
- bij veldmetingen is vastgesteld, dat de stijghoogte in neerwaartse richting afneemt; de stijghoogte neemt 0,20 à 0,30 m af in het traject van 1 m-mv tot 20 m-mv (in het model dus over de scheidende laag tussen de deklaag en het watervoerende pakket).

De benedenstroomse verticale rand is een vrije randvoorwaarde die moet uitkomen op het waterpeil in het Twentekanaal (ongeveer NAP +14,0 m).

De bovenstroomse verticale rand heeft vaste stijghoogten. De stijghoogte aan de top bedraagt ongeveer NAP +19,0 m. In neerwaartse richting nemen de stijghoogten over de slecht doorlatende laag af, met een sprong van 0,30 m.

De grondwaterstroming door de bodem is afhankelijk van de hydraulische potentiaalverschillen en de hydraulische doorlatendheid van de sedimenten. Voor het bepalen van de potentiaalverschillen in het gebied is gebruik gemaakt van de gemeten stijghoogten in de peilbuizen op de locatie en de meetgegevens van de meetpunten in de nabije omgeving (o.a. stijghoogtemetingen op het terrein van de AVI). De initiële horizontale en verticale doorlatendheden in elk van de bodemlagen zijn op basis van eerdere rapportages ingeschat (ook vermeld in tabel 10). Daar de randvoorwaarden gedurende de door te rekenen periode niet veranderen, is het model stationair doorgerekend.

# 3.1.2 RT3D-model

Op basis van de uitkomsten van het MODFLOW-model, te weten de stromingsrichting en waterflux per cel, wordt met het RT3D-model het stoftransport berekend. Deze processen zijn onder te verdelen in een transport procesdeel en een reactief procesdeel. Het transport procesdeel wordt gevormd door:

- Grondwaterstroming

Grondwaterstroming leidt tot een verspreiding van de contaminanten in de richting van de grondwaterstroming. Diffusie en dispersie leiden tot additionele verspreiding in de stromingsrichting en loodrecht daarop.

- Sorptie-desorptieprocessen

Sorptie-desorptieprocessen bepalen de stofoverdracht van de contaminanten van de 'vaste' fase naar de waterfase en visa versa. Hierbij is de 'vaste' fase in het model niet alleen de bodemmatrix, maar staat deze voor het geheel aan volume in de ondergrond wat niet of relatief slecht wordt doorstroomd (gedeelten met de kleinste poriën, gedeelten die ingesloten zitten in kleiige zones, enz.). Ook in de 'vaste' fase is er dus grondwater aanwezig waar processen, zoals afbraak, in plaats kunnen vinden (omdat vast dus hier niet staat voor alleen bodemmatrix zijn er aanhalingstekens omheengeplaatst; in de literatuur wordt de 'vaste' fase ook wel de immobiele fase genoemd en de waterfase de mobiele fase). Door het sorptie-proces wordt het transport van contaminanten met het grondwater vertraagd ofwel geretardeerd. Indien een stof zeer sterk sorbeert (zoals HCH), moet voor deze stof het sorptie-proces worden beschreven als een *niet-evenwichtsproces*<sup>2</sup>.

Het reactief procesdeel wordt gevormd door:

- Afbraakprocessen van HCH leiden tot de afname van HCH en de toename van MCB/B.
- *Afbraakprocessen van MCB/B* leiden tot de afname van MCB/B uit het grondwater. De hierbij gevormde producten worden buiten beschouwing gelaten.

Hierbij is op te merken dat tussen HCH en MCB/B voor enkele aspecten verschillen bestaan:

 HCH wordt voor zover bekend zowel in de waterfase als in de 'vaste' fase door micro-organismen omgezet in MCB/B. Met afbraak in de 'vaste' fase wordt bedoeld dat er ook afbraak is in het grondwater in de slechter doorstroomde gedeelten van de ondergrond. MCB/B wordt alleen in de waterfase omgezet. De reden hiervoor is dat de afbraak hiervan kritischer is en in eerste instantie afhangt van de aanwezigheid van zuurstof hetgeen minder aanwezig zal zijn in het grondwater in de gedeelten van de ondergrond met de kleinste poriën.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Niet-evenwichtsprocessen beschrijven de stofuitwisseling tussen de verontreiniging in de waterfase en de verontreiniging in de 'vaste' fase met een aparte niet-stationaire vergelijking. Interactie tussen veront-reiniging in de waterfase en de verontreiniging in de 'vaste' fase vindt plaats door processen als (de)sorptie en diffusie. Bij extreem sorberende stoffen leidt dit tot een te lage stofflux vanuit de 'vaste' fase om een evenwichtssituatie tussen beide fasen te verkrijgen: er is sprake van *niet-evenwicht*. Je zou kunnen zeggen dat in dit geval het grondwater *relatief gezien* zo 'hard stroomt' dat de opgeloste concentraties sneller worden afgevoerd dan aangevuld vanuit de 'vaste' fase. Het proces, dat de mate van niet-evenwicht bepaalt, kan op verschillende manieren worden beschreven. Eén van de helderste bestaat uit twee parameters: de verhouding onder evenwichtscondities (f<sub>vast</sub>/f<sub>water</sub>) en de massaoverdrachtscoëfficiënt (1/T) die de mate waarin het evenwicht zich per tijdseenheid instelt weergeeft.

 De sorptie van HCH aan het sediment is aanzienlijk groter dan voor MCB/B. Hierdoor bevindt vrijwel alle HCH zich in de 'vaste' fase en relatief slechts een spoortje in de waterfase. Bij MCB/B is deze verhouding aanzienlijk minder scheef, waardoor de waterfase een aanzienlijk deel van de totale (bulk) verontreiniging bevat. Sorptie beïnvloedt zowel de verspreiding van HCH en MCB/B door de bodemmatrix als de afbraak van MCB/B.

Ten behoeve van RT3D moeten een aantal zaken aanvullend worden gedefinieerd:

- laagdikte en porositeit;
- initiële concentraties;
- dispersie;
- adsorptie;
- afbraak.

# Laagdikte en porositeit

Er is een laagdikte conform tabel 11 en een porositeit van 0,3 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> gehanteerd.

# Beginconcentraties

De 'locatie' is gedefinieerd als de aanvulling met HCH-houdend bodemmateriaal. Uit de veldmetingen is vastgesteld, dat de aanvulling aan de noordzijde van het terrein circa 2,5 m dik is en aan de zuidzijde circa 0,5 m.

Er is aangenomen dat er aanvankelijk op en in de 'locatie' alleen HCH aanwezig was en nog geen afbraakproduct monochloorbenzeen en/of benzeen (MCB/B). De dikte van de aanvulling is gelijkmatig aangehouden op 1,5 m. Voor de beginconcentratie in de 'locatie' is 100  $\mu$ g/l HCH aangenomen. Buiten de 'locatie' waren er aanvankelijk geen verontreinigingen aanwezig. Een samenvatting van de beginconcentraties is gegeven in tabel 12.

#### Tabel 12. Beginconcentraties

		X = 1500 - 1850 m	elders
top van de 'locatie'	(m-mv)	0,5	
onderkant van de locatie'	(m-mv)	2,0	
dikte van de 'locatie'	(m)	1,5	
НСН	(µg/l)	100	0
МСВ/В	(µg/l)	0	0

# Dispersie

De dispersie is maar weinig gevarieerd. Deze moet de microheterogeniteiten verdisconteren, waardoor een pluim als het ware wordt 'uitgesmeerd'. Een goede vuistregel is een maximale dispersielengte over de horizontale as van de pluim van 0,1 x de horizontale gridcelgrootte en loodrecht hierop een verticale transversale dispersielengte van 0,1 x de horizontale dispersielengte. Ter plekke van de locatie is dit dus slechts 0,5 en 0,05 m. Vaak worden de waarden voor de dispersie groter gekozen, waardoor de concentraties te snel worden uitgemiddeld tussen de cellen en er een kunstmatige 'gladde' pluim ontstaat die in werkelijkheid een veel grilliger verspreidingspatroon heeft. Een overzicht van de gehanteerde dispersielengten is gegeven in tabel 12.

#### Adsorptie en afbraak

Met het model is een sequentieel afbraakproces doorgerekend, namelijk:

 $\text{HCH} \rightarrow \text{MCB/B} \rightarrow \text{koolwaterstoffen}$ 

De afbraaksratio van MCB/B uit HCH is gezet op 0,3870 (verhouding molecuulgewichten).

Om een idee te krijgen van de aanvaardbare grootte van de adsorptie zijn in tabel 13 berekende  $K_d$ -waarden gegeven, op grond van  $K_{oc}$ -waarden uit de literatuur en bij verschillende gehalten organische koolstof, volgens de vergelijking:

 $K_d = f_{oc} \cdot K_{oc}$ 

waarin:

- $K_d$  is de distributiecoëfficiënt van grond/water ( $C_q/C_w$ ) (dm<sup>3</sup>/kg);
- foc is de fractie organische koolstof (-);
- K<sub>oc</sub> is de distributiecoëfficiënt van organische koolstof/water (dm<sup>3</sup>/kg);
- $C_{a}$  is de concentratie aan de 'vaste' fase (grond) (mg/kg);
- $C_w$  is de concentratie in de waterfase (mg/l).

	K <sub>oc</sub> (dm³/kg)	$K_{d}$ f <sub>oc</sub> = 0,005 (dm <sup>3</sup> /kg)	$\begin{array}{c} K_{d} \\ f_{oc} = 0, 01 \\ (dm^3/kg) \end{array}$	$\begin{array}{c} K_{d} \\ f_{oc} = 0,02 \\ (dm^3/kg) \end{array}$	$\begin{array}{c} K_{d} \\ f_{oc} = 0,05 \\ (dm^3/kg) \end{array}$
HCH MCB B	2500 150 80	12,5 0,75 0,4	25 1,5 0,8	50 3 1,6	125 7,5 4

Tabel 13. Berekende K<sub>d</sub>-waarden als functie van de fractie organische koolstof.

Vanwege de zeer hoge waarden van de distributiecoëfficiënt van HCH is het belangrijk om ook de (de)sorptiesnelheid mee te nemen, omdat zelfs bij de 'trage' afvoer van HCH het natuurlijk stromende grondwater limiterend werkt op de aanvoer vanuit de 'vaste' fase. De massaoverdrachtscoëfficiënt  $\alpha$  heeft een vrij grote range van 0,0001 tot 0,011/d. Voor MCB/B is deze massaoverdrachtscoëfficiënt vastgesteld op 0,00181/d in eerdere studies, waarbij het niet-evenwicht is meegenomen bij 'pump and treat' saneringen. Onder natuurlijke condities zorgt deze massaoverdrachtscoëfficiënt voor het evenwichtsgedrag van MCB/B.

De *afbraakconstante* voor HCH is in laboratoriumexperimenten vastgesteld op 0,02 (zie ook hoofdstuk 2 van dit rapport). Er is aangenomen dat de afbraaksnelheid onder veldomstandigheden een orde lager kan zijn. Ten aanzien van de afbraak van MCB/B is in eerste instantie aangenomen dat die nauwelijks of beperkt optreedt conform de verwachting onder anaërobe condities.

De adsorptie- en afbraakparameters van HCH en MCB/B zijn in de verschillende berekeningen gevarieerd. Ze worden daarom in 3.3 bij de resultaten besproken. In tabel 14 zijn de initiële ranges van de parameters aangegeven.

parameter	K <sub>d</sub> -HCH	afbraak van HCH	K <sub>d</sub> -MCB/B	afbraak van MCB/B
	(dm³/kg)	(1/dagen)	(dm <sup>3</sup> /kg)	(1/dagen)
minimum	10	0,0005	1,5	0,00005
maximum	800	0,01	1,5	0,001

Tabel 14. Overzicht van de gehanteerde ranges van adsorptie- en afbraakparameters.

Bij de berekening van de processen van niet-evenwichtssorptie en microbiële afbraak binnen het model zijn samenvattend dus nodig: de massaoverdrachtscoëfficiënt, de distributiecoëfficiënt, de afbraakconstanten in 'vaste' fase en waterfase en de bronconcentraties in 'vaste' fase en waterfase voor HCH en MCB/B.

Om de processen toch te kunnen modelleren zijn simplificaties doorgevoerd. Er is van uitgegaan dat alle bodemlagen identieke sorptieparameters en afbraak-gerelateerde parameters hebben en dat deze parameters ook constant zijn in de tijd.

Uit de literatuur is niets bekend over verschillen tussen de afbraaksnelheid van HCH in de 'vaste' fase en HCH in de waterfase, zij het dat de daadwerkelijke afbraak gelimiteerd is door de desorptiesnelheid [15]. Derhalve is in deze studie geen onderscheid gemaakt tussen de afbraaksnelheid van HCH in de 'vaste' fase en de afbraaksnelheid in de waterfase: ze zijn gelijkgesteld. De afbraaksnelheid van MCB/B in de 'vaste' fase is op nul gesteld en die in de waterfase heeft gevarieerd.

Deze set van invoergegevens, die voor elke simulatie kunnen worden veranderd, is gereduceerd tot (alle zijn geldig voor het gehele modelgebied):

- 1. de massaoverdrachtscoëfficiënt voor HCH (0,0001 0,01 1/d);
- 2. de distributiecoëfficiënt voor HCH (10 800);
- 3. de afbraakconstante voor HCH in de waterfase en de 'vaste' fase (0,0001 0,01 1/d);
- 4. de afbraakconstante voor MCB/B in de waterfase (0,00001 0,001 1/d).

Het gelijktijdig optreden van niet-evenwichtssorptie voor zowel HCH als MCB/B, afbraak van HCH in MCB/B, afbraak van MCB/B en transport van de verontreinigingen met het grondwater is zeer complex en derhalve zonder modellering vrijwel niet te kwantificeren. Met de bovengenoemde parameters, zodat het aantal vrijheidsgraden wordt afgestemd op de gegeven meetset (zie ook 3.2 en 3.3), blijft de kwantificering meer een kwalitatief karakter behouden. De modellering van de processen geeft een indicatie of het gevonden karakteristieke verspreidingspatroon in orden van grootte kan worden verklaard. Wel is het hierbij noodzakelijk dat de processen, die een belangrijk effect hebben op de verspreiding, worden meegenomen. Een gezonde vuistregel is vervolgens dat het aantal parameters van deze key-processen, die moeten worden geijkt, niet hoger mag zijn 0,1 - 0,2 van het aantal waarnemingen om een betrouwbare procesbeschrijving te kunnen verkrijgen.

#### Rekenperiode en uitkomsten

Het RT3D-model is doorgerekend voor 30 jaar. Daarbij is om de 5 jaar de uitvoer geproduceerd in de vorm van concentraties aan verschillende componenten. De 'locatie' is circa 30 jaar oud. Op grond daarvan is de uitvoer na 30 jaar vergeleken met de uitkomsten van het veldwerk (ijk-situatie).
## 3.2 Resultaten van de modellering met MODFLOW

De hiervoor beschreven schematisatie van de ondergrond is gebruikt als opzet voor het grondwaterstromingsmodel. De stijghoogten in de verschillende bodemlagen moeten overeenkomstig zijn met de gemeten veldwaarden. De stijghoogten aan de bovenstroomse systeemgrens (de waterscheiding) zijn bepaald op basis van regionale waarden en zijn verder constant gehouden. De stijghoogten aan de benedenstroomse randvoorwaarde moeten 'matchen' met het waterpeil in het Twentekanaal (NAP +14 m). De te variëren parameters, waarmee de gewenste situatie kan worden gemodelleerd, zijn de hydraulische doorlatendheden, de weerstand van de leemlaag en de natuurlijke grondwateraanvulling. De gevonden waarden zijn 12,5 m/d, 1000 d en 0,3 mm/d, hetgeen redelijke waarden zijn gegeven de geohydrologische situatie.

In figuur 16 zijn de berekende stijghoogten voor elk van de drie modellagen weergegeven.



Fig. 16. Grondwaterstanden in de drie modellagen van het modelgebied en de centra van de modelcellen.

Het berekende stromingspatroon is bevredigend voor het doel en in verhouding tot de beschikbare kennis. Eventuele modificaties zouden kunnen zijn:

- Andere verhoudingen tussen de fluxen verticaal over de leemlaag en de horizontale fluxen die van bovenstrooms van de locatie komen. Dit kan door wijzigingen aan te brengen in de ligging van de waterscheiding.
- Het toevoegen van een tweede leemlaag van 8 12 m-mv. Dit is door Tauw gedaan in een complementaire modelstudie (J. Boode, 23 september 1999, Rapportage "Modellering Oude Hengelose Dijk", nr. 3537080). Het is echter de vraag of deze toevoeging in de verticaal het profiel significant meer werkelijkheidswaarde verschaft gezien de complexe opbouw. In ieder geval is het zo dat het uiteindelijk verkregen stromingspatroon niet significant verschilt van hetgeen met het hier beschreven model wordt verkregen. Wel is hierbij door toevoeging van extra lagen in de verticaal een begrenzing van de verspreiding in de verticaal van HCH en MCB/B verkregen van 10 m-mv. Deze begrenzing is echter niet hard, met andere parameter-combinaties kan deze tussen de 5 en 15 m-mv variëren.
- Andere porositeit. Bij veel berekeningen wordt voor zand een porositeit van 0,25 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (Tauw) of 0,35 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> gehanteerd.

# 3.3 Resultaten van de modellering met RT3D

Met de modellering is getracht de uitkomsten van het model zo goed mogelijk in overeenstemming te brengen met de veldmetingen: dit proces wordt ook wel ijking genoemd. Daarbij zijn de stoftransportparameters gevarieerd: massaoverdrachtscoëfficiënt  $\alpha$ , distributiecoëfficiënt en afbraakconstante van HCH en afbraakconstante van MCB.

De meetgegevens, waartegen de resultaten van de modelberekening worden afgezet, zijn puntmetingen. Derhalve zijn de concentraties zeer gevoelig voor de wijze van monstername, variaties in de grondwaterstroming en het optreden van verschillende processen welke heterogeen in de bodem kunnen variëren. Bij het vergelijken van de modelresultaten en de gemeten concentraties moet men in het achterhoofd houden dat de modelresultaten een gemiddelde over een cel representeert; variaties binnen een cel zijn niet aanwezig. Het volume bodem, waarvoor de cel representatief is, is aanzienlijk groter dan het volume bodem dat de veldmeting representeert. Derhalve is het van belang om de verkregen resultaten uit de numerieke benadering te vergelijken met de veldwaarnemingen op de orde van grootte, niet op de exacte gemeten waarden. Het model aanpassen bij de schaal van de metingen lijkt dan de logische weg. Hierbij moet dan echter behalve het verkleinen van de cellen, wat op zich eenvoudig is, ook de benodigde informatie over de ondergrond op een dergelijk gedetailleerde schaal worden vergaard. Dit is niet kosteneffectief te realiseren en bovendien ook niet de bedoeling, want we zijn op zich ook niet geïnteresseerd in de lokale waarde op een punt in een pluim. Waar het om gaat is het gedrag te kunnen beschrijven op de schaal van de gehele pluim en uiteindelijk te kunnen voorspellen op orde van grootte wat de toekomstige ontwikkeling is.

# 3.3.1 Gemeten situatie waarop wordt geijkt

De gemeten concentraties (in microgrammen per liter) in de eerste meetronde zijn weergegeven in figuur 17 (links). Hierbij zijn niet alle concentraties, zoals gemeten op de locatie, opgenomen. De concentraties in figuur 17 laten de volgende karakteristieken zien:

- De concentraties van HCH in het grondwater zijn zeer hoog in de bronzone (op de locatie).
   Vlak onder de locatie, in de scheidende leemlaag, nemen de HCH-concentraties reeds sterk (orden van grootte) af. Verder benedenstrooms (horizontaal en verticaal) zijn door het gehele bodempakket heen de HCH-concentraties tot circa 3 orden kleiner dan in de bron, maar niet afwezig.
- De concentraties van de beide afbraakproducten (MCB/B) in het grondwater zijn in de locatie zeer hoog. De afname van de MCB/B-concentraties verder stoomafwaarts is sterk. De MCB/B-concentraties zijn in de periferie (de meetpunten ver benedenstrooms en bovenstrooms) van het beschouwde gebied kleiner dan de detectielimiet. De stof wordt daar als afwezig aangemerkt.

Opvallend is dat de MCB/B-concentraties specifiek in de scheidende laag hoger zijn dan op basis van de stoichiometrie (in het grondwater) kan worden verwacht: er is in het grondwater onvoldoende HCH om de hoeveelheid dochterproduct te kunnen verklaren.

De verspreidingspatronen van HCH en MCB/B zijn significant anders. HCH komt in hoge concentraties voor in de bron en heeft zich in lage concentraties verspreid door het gehele geanalyseerde deel van de bodem. MCB/B is in hoge concentraties in de bron aanwezig, maar verspreiding benedenstrooms is niet aangetoond. Dit verspreidingspatroon is niet geheel conform de verwachting: MCB/B heeft een hogere oplosbaarheid en dus een grotere mobiliteit en komt naar verwachting verder van de bron. Uit de analyses blijkt echter het tegengestelde, het moederproduct (HCH) reikt verder benedenstrooms.



Fig. 17. Gemeten concentraties in de eerste meetronde en 'vingerafdrukken'.



Fig. 18. Gemeten concentraties in de eerste (oktober 1997) en derde (maart 1999) meetronde gecombineerd.

In maart 1999 is een herbemonstering van verschillende monitoringspunten uitgevoerd. De analyseresultaten van MCB/B zijn zeer goed vergelijkbaar met de resultaten van de eerste meetronde. Tussen de analyseresultaten van HCH van de eerste meetronde in december 1997 en de tweede meetronde in maart 1999 zijn enige verschillen aan te geven. Zo zijn in de tweede meetronde geen concentraties HCH boven de detectielimiet aangetoond in de periferie van de verontreiniging (pb 304 stroomafwaarts en pb 301 stroomopwaarts). Een ander verschil in de HCHmetingen tussen december 1997 en maart 1999 is de afwezigheid van hoge concentraties onder de bronzone. De hoge gehalten (tientallen microgrammen per liter) uit de eerste meetronde zijn in de tweede ronde gereduceerd tot enkele honderdsten microgrammen per liter. De kans dat het verschil is ontstaan door optredende processen in de tussenliggende periode die over een groter of kleiner volume zorgen voor een dergelijke afname is zeer gering, omdat de metingen relatief dicht bij elkaar liggen in de tijd.

Voor de lage concentraties, die in de december-ronde in de periferie zijn aangetoond, zou een verklaring kunnen zijn dat de gestelde detectielimiet te laag is gesteld. Niet 0,01 microgram per liter, maar een orde groter (0,1 microgram per liter) of dat er sprake is van cross-contaminatie door verkeerde monstername en dat de gemeten waarden dus in de ruismarge zitten.

De in maart gemeten HCH-concentraties onder de locatie zijn lager dan de eerdere metingen. Een mogelijke verklaring voor dit verschil is het optreden van kruisverontreiniging tijdens één van de meetronden. Vervolgens is besloten om in mei 1999 nieuwe wegdrukbare filters te plaatsen en te bemonsteren (derde meetronde), waarbij geen bodemmateriaal in de filters kan terechtkomen en geen kruisverontreiniging kan optreden. De filters zijn geplaatst in het gemodelleerde gebied: in lijn met de andere filters. Op vijf punten in de horizontaal zijn filters weggedrukt: drie punten lagen op de locatie (pb 310, 311 en 312), twee direct benedenstrooms (pb 313 en 314). Een gecombineerd beeld van de beide ronden (eerste en derde) is weergegeven in figuur 18. Het verkregen beeld van de verontreinigingssituatie met deze analyses is complementair met de verontreinigingssituatie op basis van meetronde 1: een hoge HCH-concentratie direct onder de locatie en lage waarden in de periferie (hier de diepste waarnemingen en benedenstrooms (pb 314)). Monochloorbenzeen en benzeen vertonen in verticale richting wel aanwezigheid tot in de periferie, maar in de benedenstroomse meetpunten zijn deze niet aangetroffen.

De reden dat deze meethistorie in dit rapport is opgenomen is om duidelijk te maken dat hier een keuze is gemaakt om de meetronden 1 en 3 te gebruiken als meetset, omdat deze overeenstemmende meetwaarden te zien geven en ronde 3 ook vrij gedetailleerd is opgezet waarbij de bemonsteringsproblemen bekend zijn (ondervangen door gebruik van wegdrukbare filters). De lage concentraties HCH in de periferie kunnen, ondanks dat ze twee keer zijn bemeten, crosscontaminatie of andere bemonsteringsproblemen weerspiegelen. In de genoemde modelstudie van Tauw is hiervan uitgegaan en de concentraties HCH lager dan 0,1 op 0 gezet.

Door het gelimiteerde aantal beschikbare metingen met een hard karakter, die geen grote spreiding van de metingen over de drie meetronden te zien geven, is een aantal cellen uit het model, die de karakteristieken van het verspreidingspatroon weergeven, vergeleken met de gemeten concentraties. In totaal zijn negen cellen in het model geselecteerd voor het maken van een vergelijking tussen de veldmetingen en de modelresultaten (op de locatie, vlak onder de locatie en dieper in het watervoerende pakket; bovenin, ondiep en dieper vlak achter de locatie en wat verder van de locatie). Deze cellen omsluiten de gebieden waarin concentratiemetingen zijn uitgevoerd. Het gemeten karakteristieke verspreidingspatroon wordt in de gebruikte geologische doorsnede weergegeven in figuur 19.

1 22 4	100 100
M. A. FA	20 400
0,1 <u>0</u>	0,1 <u>10</u>
0,1 <u>0</u>	0,1 <u>0</u>

Fig. 19. Verspreidingsbeeld van HCH en MCB/B (mg/l), zoals is gedestilleerd uit de eerste meetronde. HCH is de linkerwaarde, MCB/B de rechterwaarde (onderstreept).

Van de ruimtelijke spreiding van zowel de HCH- als de MCB/B-concentratiemetingen is een 'vingerafdruk' gemaakt. Deze vingerafdruk wordt gevormd door een grafische weergave van de concentraties: door middel van weergaven op een kleurenschaal. Deze vingerafdruk is gebruikt als werkelijke situatie waarop geijkt is en is weergegeven in figuur 20 en in de rechterkolom van figuur 17.

НСН				MCB/B	
0	0	100	0	0	100
0,1	0,1	20	0	0	400
0,1	0,1	0,1	0	0	10

Fig. 20. Vingerafdruk van de concentratiemetingen (concentraties in mg/l).

# 3.3.2 Effect van de verschillende parameters

Bij het maken van verschillende berekeningen is een groter inzicht ontstaan in het effect van verschillende parameters. Op een aantal punten is dit inzicht triviaal, op een aantal punten is een toelichting op zijn plaats:

- Grondwaterstroming

Uit een waterbalans van de grondwaterstroming kan worden verklaard dat HCH, MCB of B niet dieper voorkomen dan circa 5 - 15 m-mv. Dit komt doordat het grondwater dat van bovenstrooms komt onder de aanvulling van het grondwater ter plekke van de locatie door moet. Afhankelijk van de ligging van de waterscheiding is de verhouding tussen de flux bovenstrooms en de flux uit de locatie ongeveer 1:6 tot maximaal 1:2, overeenkomend met een indringingsdiepte van de flux uit de locatie van 5 tot 15 m. Voor de beperkte verspreiding van HCH is het wel nodig om aanvullend een adsorptie aan de 'vaste' fase in te voeren.

- Adsorptie

Het ligt in de lijn der verwachting dat de verspreiding van een verbinding kleiner is naarmate de adsorptie groter is. In die zin is deze parameter vooral voor HCH van belang, daar uit de veldwaarnemingen is gebleken dat HCH maar weinig verspreidt, of omgekeerd: verspreiding van HCH door de bodem wordt beperkt door de hoge sorptie-eigenschappen van HCH (K<sub>d</sub> varieert tussen 80 en 800 [2]). Doordat er sprake is van niet-evenwichtssorptie kan de verspreiding van HCH verder komen dan op grond van lineaire sorptie alleen<sup>3</sup>. Dit kan een verklaring zijn voor de aanwezigheid van HCH benedenstrooms. Samen met een afbraakcon-

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> De invloed van *niet-evenwichtssorptie* op de verspreiding van HCH: gesimplificeerd gesteld zal door de trage instelling van het evenwicht (niet instantaan) minder HCH aan een volume sediment sorberen (dan onder de evenwichtsbenadering), waardoor meer stof passeert en met de grondwaterstroming in een volgend volume bodem terechtkomt.

stante heeft de adsorptiecoëfficiënt nog een effect, die om een korte toelichting vraagt. Het is namelijk zo, dat bij een gegeven afbraakconstante de concentratie van het afbraakproduct toeneemt naarmate de adsorptie van het primaire product groter is. Dit is een gevolg van twee deelprocessen:

- 1. Naarmate de adsorptie van het primaire product groter is, neemt de hoeveelheid primair product aan de 'vaste' fase toe. Daarmee neemt ook de totale massa primair product (bij een gegeven concentratie in de waterfase) toe.
- 2. In de gehanteerde versie van het model vindt zowel afbraak plaats in de waterfase als in de 'vaste' fase. De afbraaksnelheid is in beide fasen zelfs gelijk genomen. Bij een grotere massa primair product en een gegeven afbraakconstante is de hoeveelheid afbraakproduct per tijdseenheid groter naarmate de massa primair product groter is. Op deze wijze resulteert een grotere adsorptie van het primair product in een hogere concentratie van het afbraakproduct.

Het voorkomen van MCB/B in hoge concentraties in en direct onder de locatie kan dan worden verklaard doordat afbraak van HCH naar MCB/B in zowel de 'vaste' fase als de waterfase optreedt. Omdat HCH als vaste stof is opgeslagen, een hoge K<sub>d</sub> heeft en vermoedelijk een trage instelling van het sorptie-evenwicht, is ook bij zeer geringe HCH-concentratie in het grondwater veel HCH in de bodem (sediment en grondwater) aanwezig. Per tijdseenheid kan een deel van de hoeveelheid HCH in de bodem (grondwater en sediment) worden omgezet in MCB/B. Omdat MCB/B aanzienlijk minder sorberend ( $K_d \approx 2$ ) is, komt een relatief groot gedeelte van deze omgezette concentraties in het grondwater (waterfase) terecht, waardoor hogere concentraties ontstaan. Daarnaast is door de lagere retardatie ook de transportsnelheid meer gelijk aan de grondwaterstroming en verplaatst het met MCB/B verontreinigde grondwater zich naar het onderliggende pakket.

- Afbraaksnelheid

Het spreekt voor zich, dat naarmate de afbraaksnelheid groter is, dit resulteert in:

- 1. een snellere afname van de concentratie primair product en daardoor een lagere concentratie aan het eind van de doorgerekende periode (30 jaar);
- 2. een snellere toename van de concentratie afbraakproduct en daardoor een hogere concentratie aan het eind van de doorgerekende periode (30 jaar).

MCB/B wordt benedenstrooms niet in het grondwater aangetroffen. Dit kan het gevolg zijn van afbraak van MCB/B in het grondwater.

# 3.3.3 Strategie bij ijking en overzicht van de uitgevoerde berekeningen

De vergelijking van de modelresultaten in deze negen cellen met de gemeten concentratiemetingen is uitgevoerd volgens het volgende schema. Allereerst zijn voor de vier te variëren variabelen de minima en maxima op basis van literatuuronderzoek genomen (zie ook tabel 15). Nadat de uiterste waarden van de parameters zijn vastgesteld, is voor elk van de mogelijke scenario's (maximaal 16 per ronde) de verspreiding van HCH en MCB/B in de ondergrond berekend. De uitkomsten van deze scenario's zijn vergeleken met de meetresultaten.

Voor de berekening van de verspreiding is uitgegaan van een stabiele grondwaterstromingssituatie gedurende de afgelopen 30 jaar, waarbij 30 jaar de periode beslaat waarin de verontreiniging zich maximaal heeft kunnen verspreiden, omdat de HCH begin jaren '70 is opgeslagen.

De resultaten van de verschillende scenarioberekeningen zijn groepsgewijs vergeleken met de concentratiemetingen. De vingerafdrukken van elk van de 16 scenario's zijn vergeleken met de vingerafdruk op basis van de grondwateranalyses (zie fig. 20). Deze systematische weergave van de resultaten van de 16 scenario's maakt het mogelijk om de invloed van elk van de parameters in te schatten. Op basis van deze inschattingen zijn de boven- en onderwaarden van één of meerdere van de parameters bijgesteld.

De beschreven wijze van verfijning heeft als doel steeds meer overeenstemming te verkrijgen tussen de vingerafdruk van de metingen (zie fig. 20) en de mogelijke vingerafdrukken van de modelresultaten (zie fig. 21).

НС	Ж					MC	B/B		
0 0.43 100.00	0 8.02	100.00		0.0	41.9	100.0		36.3	100
0 0.07 10.83	0 0.20	14.83		0	33.3	99.3	0	20.6	88
0 0.02 0.11	0 0.02	0. 10		3.6	10.4	17.8	12	4 4	7
0 0.06 100.00	0 0.03	100.00		0.0	53.4	100.0	4	18.0	100
0 0 0.09	0 0	0. 13		0.0	37.1	121.5		8.4	63
0 0 0.0	0 0	Q		7.7	17.7	26.8	0.1	0.7	1
0 0.43 100.00	0 8.02	100.00		0.0	41.9	100.0		36.3	100
0 0.07 10.83	0 0.20	14.83		0	33.3	99.3	1 9	20.6	
0 0.02 0.11	0 0.02	0. 10		3.6	10.4	17.8	1.4	4.4	
0.005 100.00	0 0.03	100.00		0.0	F2 /	100.0		10.0	100
	0 0.03	0.12	_	0.0	27.4	121.5		0 /	100
	0 0	0.10		7.7	17.7	26.8	0.1	0.7	1
0 0.03 100.00	Q 0.03	100.00		0.0	50.3	100.0	+	11.7	100
0 0 0.26	0 0	0.32		0.0	35.3	110.9		5.1	66
0 0 0	0 0	Q		7.9	17.3	27.3	0.1		
							<u> </u>		
0 0.00 100.00	9 9	100.00		0.0	47.3	100.0	† P	15.6	100
0 0 0.02	d d	0.00		9	50.7	111.6	•	5.8	66
0 0 0	с с	q		7.7	17.4	28.6	0.:	0.7	1
400.00		100.00				100.0		04.4	400
	0.05	100.00		0.0	30.4	100.0	ľ	24.	100
0 0 0.07		0.20			16.1	27.9			1
				7.0	10.0	21.0	0.1	0.	
0.00 100.00	<u> </u>	100.00		0.0	47.3	100.0	ρ	15.6	100
0 0.01		0.00		-	50.7	111.6		5.3	66
0 0 0	d d	C		7.7	17.4	28.6	0.1	0.7	
	4 4								
Legenda									
	< d								
	< d tot 10 ug/l								



Fig. 21. De 16 vingerafdrukken van HCH en de 16 vingerafdrukken van MCB/B na verfijning van de resultaten (concentraties in mg/l).

De ranges voor en na de ijking zijn weergegeven in de tabel 15.

Tabel 15. Overzic	ht van de gehanteer	de ranges var	n adsorptie- ei	n afbraakparameters.
	<u> </u>	<u> </u>		

	range voor de ijking	range na de ijking
α–HCH (1/d)	0,0001 - 0,01	0,0005 - 0,001
K <sub>d</sub> -HCH (-)	10 - 800	80 - 160
afbraak van HCH (1/d)	0,001 - 0,01	0.002 - 0,005
afbraak van MCB/B (1/d)	0,00001 - 0,0001	0,00001 - 0,0001

# 3.3.4 Bespreking van de resultaten

De verschillende scenarioberekeningen hebben een duidelijke kwantificering opgeleverd van de invloed van elk van de variabelen op de verspreiding van zowel HCH als MCB/B in de ondergrond. Het algemene beeld komt vrij goed overeen met de veldwaarnemingen. Binnen de vooraf vastgestelde vrijheidsgraden, de vier parameters, is het echter niet mogelijk gebleken om een modelresultaat te verkrijgen die geheel overeenkomt met die van de in het veld gemeten concentraties (weergegeven door de 'vingerafdruk').

Twee scenario's, waarbij de werkelijkheid het dichtst wordt benaderd, hebben specifieke afwijkingen ten opzicht van de gemeten waarden:

- óf de concentraties in horizontale zin komen overeen met de veldwaarnemeningen en de verticale verspreiding is minder dan gemeten (dit is bij de hogere afbraakconstanten; rechter-kolom van fig. 21);
- óf de verticale verspreiding van HCH en MCB/B is in overeenstemming met de metingen, maar de horizontale verspreiding is groter dan in het veld (dit is bij de lagere afbraakconstanten; linkerkolom van fig. 21).

Deze tegenstelling kan met het toegepaste model niet worden overwonnen.

Aan de (schijnbare) tegenstelling, zoals in de vorige paragraaf is aangegeven, kunnen verschillende oorzaken ten grondslag liggen:

- 1. Het grondwaterstromingsmodel, dat voor de locatie is opgesteld, hoeft niet conform de werkelijkheid te zijn. Indien de horizontale stroomsnelheid in het model lager mag zijn (zo gering mogelijk), kan een 'match' worden verkregen; echter, er is duidelijk in het veld een verval van 50 cm over de locatie gemeten die derhalve ook in het stromingsmodel is verwerkt.
- 2. De veldmetingen hoeven geen goede weergave te zijn van de globale concentraties ter plaatse van de meting, maar een lokale extreme waarde of een meetwaarde met een grotere foutenmarge. Met name de concentraties van HCH in de periferie van de beschouwde veront-reinigingspluim heeft invloed op de grootte van verschillende procesparameters. Wil HCH aanwezig kunnen zijn ver benedenstrooms van de locatie, dan zal de afbraaksnelheid van HCH beperkt moeten zijn en dient de mate van niet-evenwicht groot te zijn. Dit leidt tevens tot een grote ruimtelijke spreiding van MCB/B in de ondergrond, doordat HCH over het gehele gebied van voorkomen wordt omgezet in MCB/B. Bij de afwezigheid van HCH in de periferie kan de verspreiding van MCB/B beter worden verklaard met het huidige model. Daar deze echter in 2 van de 3 meetronden is aangetroffen, ook in de derde meetronde waarbij het probleem van cross-contaminatie is getracht te voorkomen door het gebruik van wegdrukbare filters, zijn de lage gemeten HCH-concentraties wel als significant verondersteld.
- 3. De aannamen in het model kunnen gedeeltelijk incorrect zijn. Bijvoorbeeld: de verdeling van de afbraakcoëfficiënten zou per laag kunnen verschillen. Indien de afbraak van de weerstandsbiedende laag groot gezet mag worden en die van het watervoerende pakket eronder nul, kan ook een betere fit worden verkregen; dit is echter niet a priori de verwachting, zodat dit niet is meegenomen in het model. Voor het uitvoeren van een modelberekening, waarin meer detailvariatie is aangebracht, is het noodzakelijk dat aanvullende parameters zijn onderzocht. Zo kan slechts op basis van een nader veldonderzoek worden besloten om voor verschillende bodemlagen andere processnelheden op te nemen. Indien deze gegevens niet worden vergaard, kan geen gefundeerd beter model worden opgesteld (mogelijk zelfs slechter ondanks een betere fit met de metingen).

# 3.4 **Samenvatting, conclusies en aanbevelingen**

Er is een hydrologisch model gebouwd van de locatie Oude Hengelose Dijk met de rekenprogramma's MODFLOW en RT3D. Het betreft een tweedimensionaal model in een dwarsdoorsnede over de locatie, parallel aan de grondwaterstroming. Ook de veldmetingen zijn in deze dwarsdoorsnede uitgevoerd.

In het MODFLOW-model zijn de plaatselijke bodemopbouw en stromingscondities, voor zover bekend, zo goed mogelijk weergegeven. Vervolgens zijn in het RT3D-model de adsorptie en

afbraak van HCH en MCB/B zodanig ingebracht, dat een zo goed mogelijke 'match' met de veldmetingen wordt verkregen.

# 3.4.1 Resultaten

- K<sub>d</sub>-HCH moet liggen in de orde van grootte van 80 160 dm<sup>3</sup>/kg (complementaire modelstudie van Tauw: 125 250 dm<sup>3</sup>/kg). Met kleinere K<sub>d</sub>-waarden is de beperkte verspreiding van HCH naar de diepte niet te verklaren (niet dieper dan 4 m-mv). Hogere K<sub>d</sub>-waarden voldoen ook, maar geven dan te hoge MCB/B-concentraties.
- Voor het verkrijgen van de concentraties HCH in het grondwater tot 0,1 µg/l in de periferie is het meenemen van niet-evenwicht noodzakelijk. Een evenwichtsmechanisme vertraagt de verspreiding alleen. Met de hoge K<sub>d</sub>-waarden voor HCH, zoals genoemd in het vorige punt, zou deze zich nauwelijks hebben verplaatst. Het effect van niet-evenwicht is echter dat een zeer kleine fractie van de stof toch wordt meegevoerd met het grondwater, hetgeen resulteert in lage concentraties vooruitlopend op de hogere geretardeerde concentraties later in de tijd.
- De afbraakconstante van HCH moet in de orde van grootte van 0,001 en 0,002/dag (complementaire modelstudie van Tauw: 0,001 en 0,002/dag) liggen om concentraties MCB/B te krijgen zoals die in het veld zijn gemeten, namelijk tot honderden microgram per liter.
- Zonder afbraak van MCB/B berekent het model een grotere verspreiding van MCB/B dan in het veld is gemeten. De afbraakconstante van MCB/B is echter niet erg hoog; in deze studie is een maximum van 0,001/dag aangehouden (complementaire modelstudie van Tauw: 0,001 en 0,01/dag). Een perfecte match is ook met dergelijke afbraakcoëffficiënten niet te bereiken. Een betere match is te krijgen door een niet-uniforme afbraak van MCB/B in te voeren, namelijk een grotere afbraak benedenstrooms van de locatie dan onder de locatie. De minder sterke anaërobie benedenstrooms van de locatie kan deze hypothese ondersteunen. Deze hypothese is met het model niet verder kwantitatief doorgerekend.
- Er is met de huidige stand van kennis niet hard aan te geven of een stationaire pluim is bereikt. Een pluim is stationair als de aanvoer van concentraties naar de waterfase in de bronzone in evenwicht is met de totale afbraak in de pluim. De pluim groeit dan niet. Stationairiteit kan op twee manieren worden aangetoond:
  - 1. metingen gedurende een lange tijd (over jaren) tonen aan dat de pluim niet meer groeit;
  - 2. de procesbeschrijving is adequaat in staat het ontstane vervuilingspatroon te fitten en er kan een voorspelling van het gedrag (dus ook stationairiteit) worden gemaakt.

In deze studie kan het gemeten patroon niet geheel worden verklaard door een beschrijving van de processen in het verleden (model). Een voorspelling is derhalve ons inziens nog niet op zijn plaats. Ook in de complementaire modelstudie van Tauw zijn overigens vergelijkbare ijkproblemen geconstateerd:

run	mate van fit in ijking	afbraak van MCB/B	voorspelling
		(1/dagen)	
run 10	<ul> <li>goede fit verticaal</li> </ul>	0,001	pluim niet stationair
	- te grote verspreiding berekend in horizontaal		
run 14	<ul> <li>slechte fit verticaal</li> </ul>	0,01	pluim stationair
	<ul> <li>goede fit horizontaal</li> </ul>		

- In de complementaire modelstudie van Tauw is een doorsnede van de verspreiding van MCBconcentraties weergegeven zoals deze nu zou kunnen optreden; run 10 is weergegeven in figuur 22.





Fig. 22. MCB na 30 jaar (run 10 van de Tauw-rapportage "Modellering Oude Hengelose Dijk").

## 3.4.2 Samenvattende conclusie en mogelijke vervolgstappen

Het model is weliswaar niet eenduidig kloppend gekregen met het gemeten verspreidingspatroon. Er zijn echter al wel conclusies te trekken: beide modelstudies geven een retardatie van HCH aan van meer dan 100, hetgeen inhoudt dat het transport van de bulk van de massa van HCH vanuit de bronzone zeer langzaam verspreidt; ook zijn in beide modellen voor zowel HCH als MCB/B afbraakprocessen gekwantificeerd met overeenkomende afbraakconstanten. Dit laatste houdt in dat er zeer waarschijnlijk afbraak plaatsvindt, hetgeen ook in overeenstemming is met de resultaten van de laboratoriumexperimenten. Of de afbraak in voldoende mate plaatsvindt, zodat een stationaire pluim is ontstaan, is nu nog niet hard aan te geven. Ter verkleining van de overgebleven onzekerheidsmarge kunnen nog additionele situaties worden doorgerekend wanneer in de toekomst nieuwe metingen beschikbaar komen. Voor een deel betreft het cosmetische aanpassingen, maar structurele verbetering van de modelbeschrijving is met metingen op de langere termijn zeker mogelijk. Een aantal aanpassingen zouden kunnen worden gedaan om de horizontale stroomsnelheid in het model kleiner te maken om de geringe gemeten horizontale verspreiding beter te 'matchen'. Verder kunnen stoftransportparameters ruimtelijk worden gevarieerd om een betere match met veldmetingen te krijgen. Een aantal varianten zijn:

- Aanpassen van het hydrologisch model, met variërende verhoudingen tussen bovenstrooms en benedenstrooms.
  - Verfijning van de aannamen: meer onderscheid per laag/gebied van parameters:
    - hierbij kan worden gedacht aan proeven voor het bepalen van de afbraaksnelheid van de verschillende producten in verschillende bodemlagen;
    - de sorptie-eigenschappen van de verschillende stoffen in verschillende bodemlagen;
    - het meenemen van redoxparameters of andere bodemparameters in de bepaling van de afbraakprocessen. Hiertoe zien wij aanleiding omdat verschillende parameters (o.a. zuurstof) variëren in het beschouwde gebied: onder de locatie anders dan benedenstrooms.

Deze eventuele aanpassingen moeten echter wel worden onderbouwd door additionele (te vergaren) kennis.

## HOOFDSTUK 4

# EVALUATIE VAN DE TOEPASSINGSMOGELIJKHEDEN VAN HCH-BIOREMEDIATIE VOOR DE LOCATIES AKZO NOBEL CHEMICALS EN OUDE HENGELOSE DIJK (DEELRESULTAAT 1-5)

Uit het onderzoek is gebleken dat de omzetting van HCH op sterk verontreinigde locaties (Akzo Nobel Chemicals te Hengelo) als op minder sterk verontreinigde locaties (Oude Hengelose Dijk) van nature plaatsvindt. In dit hoofdstuk zullen een aantal toepassingsmogelijkheden van de (natuurlijke én gestimuleerde) omzetting van HCH nader worden bekeken, te weten:

- 1. natuurlijke afbraak;
- 2. bioscherm;
- 3. in situ sanering;
- 4. landfarming.

De toepassingsmogelijkheden worden globaal omschreven. De voor de locatie Akzo Nobel Chemicals nader uitgewerkte voorkeursvariant wordt in detail beschreven in bijlage E.

### 4.1 **Natuurlijke afbraak**

Het onderzoek op de beide locaties [16] en het laboratoriumonderzoek (zie hoofdstuk 2) heeft aangetoond dat onder anaërobe condities de omzetting van HCH naar MCB en benzeen van nature reeds plaatsvindt. Uit de literatuur blijkt dat MCB onder deze condities niet of nauwelijks verder wordt omgezet. Met betrekking tot benzeen zijn er vanuit (NOBIS) onderzoeken, de praktijk en de literatuur [1, 6, 7, 10, 11, 19] aanwijzingen dat anaërobe afbraak onder bepaalde condities mogelijk is. Deze gegevens zijn echter tot nu toe niet eenduidig.

Bij de toepassing van het natuurlijke afbraakconcept (zie fig. 23) zijn drie factoren van belang:

- Wat en waar zijn de receptoren (bedreigde objecten)?
- Wat is de vracht aan verontreiniging?
- Wat zijn de te verwachten transportsnelheden en blootstellingsroutes?

Als de receptoren worden gevormd door aëroob oppervlaktewater, zal het (niet-aëroob afbreekbare) HCH in het oppervlaktewater kunnen komen en effecten hebben op de waterkwaliteit en het ecosysteem. De concentraties zullen in de loop der tijd kunnen afnemen als gevolg van verdunning. Indien echter alleen de afbraakproducten MCB en benzeen in het oppervlaktewater infiltreren, zullen deze in het oppervlaktewater snel biologisch worden omgezet en mogelijk een beperkt of geen effect hebben. Locatiespecifiek zal dus moeten worden bepaald of actieve saneringsmaatregelen moeten worden getroffen.

Indien er op korte afstand geen receptoren zijn, moet de vracht aan HCH en afbraakproducten in een 'pluim' worden bepaald. Indien de vracht aan HCH beperkt is en de afbraakproducten in significante concentraties worden aangetoond, is natuurlijke omzetting van HCH kansrijk.

Uit het uitgevoerde onderzoek [16] blijkt dat de verspreiding van HCH beperkt is. Modellering van de locatie Oude Hengelose Dijk (zie hoofdstuk 3) heeft aangetoond dat een stabiele situatie kan worden bereikt. De MCB- en benzeenconcentraties dalen ten gevolge van verdunning, adsorptie en aërobe afbraak in stroomafwaarts gelegen aërobe zones. Mogelijk wordt benzeen ook anaëroob omgezet.



Fig. 23. Natuurlijke afbraak.

Het onderzoek op de locatie Oude Hengelose Dijk heeft aangetoond dat de verspreiding van HCH en afbraakproducten via het grondwater slechts in beperkte mate optreedt. In hoeverre bij de nog te saneren locaties (waaronder Oude Hengelose Dijk) en de reeds gesaneerde locaties bij het project Heideweg in de provincie Overijssel de omstandigheden voor intrinsieke omzetting van HCH gunstig zijn en er een noodzaak is voor het nemen van maatregelen tegen de verspreiding via het grondwater, zal specifiek per locatie moeten worden bekeken.

# 4.2 Bioscherm

Indien onacceptabele verspreiding van HCH en afbraakproducten optreedt, kan worden overwogen om de afbraak in de bodem te stimuleren, zodat de verontreinigingen het bedreigde object niet bereiken. De biologische afbraak wordt gestimuleerd in een zone die loodrecht op de stromingsrichting van het grondwater wordt geplaatst. Een dergelijke constructie wordt aangeduid als een bioscherm of biologisch geactiveerde zone.

Indien de receptor alleen aëroob afbreekbare verontreinigingen kan verwerken, zoals bijvoorbeeld het geval is bij een oppervlaktewater, wordt gekozen voor een:

# 1. Anaëroob bioscherm

De anaërobe afbraak van HCH moet worden gestimuleerd, zodat uit het brongebied alleen aëroob afbreekbare verontreinigingen (MCB/B) worden verspreid (zie fig. 24). De anaërobe omzetting kan worden gestimuleerd door in de bodem een zone aan te brengen waar elektronendonor wordt geïnfiltreerd.

Momenteel wordt in verschillende (proef)projecten praktijkervaring opgedaan met de infiltratie van elektronendonorensubstraat om anaërobe omstandigheden in de bodem te creëren. In Nederland zijn voor zover bekend nog geen anaërobe bioschermen geïnstalleerd of in werking.

In de zone kan zowel de aërobe als de anaërobe omzetting worden gestimuleerd. De keuze voor het bioschermconcept is afhankelijk van de receptor. Indien de receptor geen veront-reinigd grondwater kan ontvangen, zijn er twee mogelijkheden (zie punt 2 en 3).



Fig. 24. Anaëroob bioscherm.

2. Aëroob scherm

De HCH-verspreiding is beperkt. Met name MCB en benzeen bedreigen de receptor. Alleen de aërobe afbraak moet worden gestimuleerd (zie fig. 25).

De aërobe afbraak van verontreinigingen kan op eenvoudige wijze worden uitgevoerd, bijvoorbeeld met een persluchtinjectiescherm. Aërobe bioschermen met bijvoorbeeld persluchtinjectie zijn reeds vaker toegepast in de praktijk.



Fig. 25. Aëroob bioscherm.

3. Sequentieel anaëroob/aëroob scherm

HCH is dermate sterk verspreid dat HCH de receptor bereikt. Dit heeft tot gevolg dat zowel de anaërobe als de aërobe afbraak sequentieel gestimuleerd moet worden door middel van een sequentieel aëroob/anaëroob scherm (zie fig. 26).



Fig. 26. Sequentieel anaëroob/aëroob bioscherm.

Alle drie beheersconcepten zijn naar verwachting technisch uitvoerbaar. Met anaërobe bioschermen zijn nog weinig praktijkervaringen opgedaan.

Over het algemeen zal een bioscherm ten opzichte van een geohydrologische beheersing kosteneffectief zijn, als voor de beheersing een separate waterzuivering nodig is. Als de bij een geohydrologische beheersing onttrokken grondwaterstromen op een industriële locatie in de veelal voor het afvalwater aanwezige biologische waterzuivering behandeld kunnen worden, zal een beheersing met een bioscherm veelal niet kostenefficiënt zijn. Indien echter een separate waterzuivering nodig is voor het behandelen van het onttrokken water, wordt een bioscherm vanuit kostenoogpunt een interessante optie.

De uitvoering van alleen een aëroob of anaëroob bioscherm brengt lagere kosten met zich mee in vergelijking tot een gecombineerd anaëroob/aëroob scherm. Bij de laatste optie zal met nadruk een afweging moeten worden gemaakt tussen een geohydrologische onttrekking en een sequentieel anaëroob/aëroob scherm.

Een enkelvoudig anaëroob bioscherm, waarbij de lozing van of infiltratie met (met aëroob afbreekbare componenten) verontreinigd grondwater op het aërobe oppervlaktewater wordt toegestaan, lijkt in principe ook een reële optie. Hierbij wordt verwezen naar de in het kader van het NOBIS-onderzoek "Natuurlijke lozing oppervlaktewater" gevoerde discussies.

# 4.3 In situ sanering

Het onderzoek heeft aangetoond dat de verontreinigingen in het *grondwater* anaëroob kunnen worden afgebroken. Dit betekent dat naast de beheersing de in situ sanering van HCH-*grondwater* verontreinigingen als een reëel saneringsalternatief kan worden beschouwd.

De mogelijkheid van het in situ saneren van verontreinigingen in de *grond* staat niet zonder meer vast. HCH zal in de vorm van puur product als vaste stof op of in de bodem zijn beland. Omdat de oplosbaarheid van HCH beperkt is, zal de omvang van de *grond*verontreinigingen zich hoofd-zakelijk beperken tot die plaatsen, waar HCH als puur product aanwezig is. Omdat de verspreiding vaak oppervlakkig van aard is (productie, bovengrondse opslag, aanvullingen van oppervlakkige terreinafgravingen bij de Heideweg), zal de indringdiepte van HCH-*grond*verontreinigingen zich beperken tot de veelal aërobe onverzadigde zone. Dat deel van de verontreini-

gingen, dat via de onverzadigde zone doorsijpelt naar de verzadigde zone, zal onder de in Nederland veelal anaërobe omstandigheden in het *grondwater* worden omgezet. Het in situ saneren van de *grond*verontreinigingen vereist het anaëroob maken van de onverzadigde zone en het creëren van een aërobe zone in het grondwater om de afbraakproducten om te zetten. Dit vereist een complex en intensief in situ saneringssysteem.

HCH is daarnaast van nature een vaste stof die een lage oplosbaarheid heeft. Voor de afbraak van HCH is het noodzakelijk dat het HCH oplost in de waterfase. Omdat de afbraaksnelheid afhankelijk is van de snelheid van oplossen, zal de biologische afbreekbaarheid van HCH-grond-verontreinigingen afhankelijk zijn van de oplossnelheid van HCH. De hoeveelheid HCH, die als puur product aanwezig is, is dus bepalend voor de afbraaksnelheid. Teneinde de afbraak te bespoedigen kan worden overwogen om gebruik te maken van een elektronendonor in de vorm van een afbreekbaar detergent, die door de bodemorganismen kan worden omgezet en die tevens de oplosbaarheid van HCH verhoogt.

De toepassing van dergelijke elektronendonoren bevindt zich momenteel nog in een onderzoeksstadium. Indien de haalbaarheid van een in situ afbraak van HCH-*grond*verontreinigingen moet worden vastgesteld, zal een vooronderzoek op laboratoriumschaal noodzakelijk zijn om de kinetiek van de oplosbaarheid en de afbraakprocessen nader vast te stellen, alvorens wordt overwogen om deze techniek op veldschaal in te zetten.

# 4.4 Landfarming

Het reinigen van de *grond*verontreinigingen door middel van landfarming is in principe een toepassing die tot de mogelijkheden behoort. Daartoe zal een landfarmingdepot moeten worden ingericht, dat sequentieel anaëroob en vervolgens aëroob wordt bedreven.

# Anaëroob

Het depot wordt op een dusdanige wijze ingericht dat het depot volledig onder water kan worden gezet. Daartoe moeten hoge dijken om het depot worden aangebracht. De verontreinigde grond wordt aangebracht in het depot. Vervolgens wordt het depot bevochtigd met een waterige oplossing met de elektronendonor. Ook hier kan worden gedacht aan een elektronendonor in de vorm van een afbreekbaar detergent. Er kan worden overwogen om tijdens het reinigingsproces gebruik te maken van de laagwaardige restwarmte van industriële processen om de anaërobe afbraak te bespoedigen.

# Aëroob

Als door de anaërobe processen HCH volledig is omgezet tot MCB en benzeen, kan het depot worden ontwaterd, waardoor de aërobie in het depot zal terugkeren. Door gedurende een korte tijd het depot te bedrijven als een traditioneel landfarmingdepot, zullen het eenvoudig afbreekbare MCB en benzeen relatief snel aëroob worden omgezet. Hiervoor is geen nutriëntendosering of verwarming van het depot meer noodzakelijk.

De techniek van de sequentieel anaëroob en aëroob bedreven landfarmingdepots is op pilotschaal toegepast voor het testen van de biodegradatie van bijvoorbeeld PCB's. Voor wat betreft de behandeling van HCH-*grond*verontreinigingen gelden echter dezelfde beperkingen als voor de in situ sanering van HCH-grondverontreinigingen (tijdsduur van de reiniging). Ook hier zal een vooronderzoek op laboratoriumschaal noodzakelijk zijn om de kinetiek van de oplosbaarheid en de afbraakprocessen nader vast te stellen, alvorens wordt overwogen om landfarming op veldschaal in te zetten.

### HOOFDSTUK 5

# IMPLEMENTATIE VAN DE HCH-BIOREMEDIATIE

Uit het laboratoriumonderzoek, de modellering en de afweging van de saneringsmogelijkheden is gebleken dat de natuurlijke afbraak van HCH en de uitvoering van een beheersing van de verspreiding via het *grondwater* door middel van bioschermen het meest kansrijk zijn voor implementatie. Het in situ saneren of het landfarmen van HCH-*grond*verontreinigingen kan niet zonder meer worden geïmplementeerd. Er is nog te weinig bekend hoe het knelpunt van de oplosbaarheid en biobeschikbaarheid kan worden opgelost. De toevoeging van een elektronendonor, die zowel elektronen kan afstaan als het in oplossing gaan van HCH stimuleren, is mogelijk een weg die kan worden onderzocht om te bepalen of full-scale toepassingen haalbaar zijn.

#### Natuurlijke afbraak

De natuurlijke afbraak van HCH zal in het kader van het Heideweg-project worden overwogen als saneringsoptie voor de nog te saneren en de reeds tot de ½ B-waarde gesaneerde locaties.

#### Bioschermen

De aanleg van een bioscherm lijkt voor het terrein CB-West van Akzo Nobel Chemicals te Hengelo een kansrijk alternatief voor de beheersing van het grondwater. Omdat de full-scale uitvoering van een sequentieel anaëroob/aëroob bioscherm voor HCH-grondwaterverontreinigingen voor zover bekend nog niet in de praktijk is uitgevoerd, wordt aanbevolen om een pilotonderzoek op veldschaal uit te voeren.

Omdat momenteel nieuwbouwplannen ontwikkeld worden voor een deel van het terrein CB-West is reeds een ontwerp gemaakt voor een systeem waarmee zowel een geohydrologische beheersing als een bioscherm kan worden gerealiseerd. Naast het nieuwbouwterrein zal een pilotplant worden ingericht. In de pilotplant zal worden getest in hoeverre een sequentieel anaëroob/aëroob bioscherm voor HCH verontreinigingen kan worden gerealiseerd.

Het ontwerp van de pilotplant wordt weergegeven in bijlage E.

# LITERATUUR

- Anderson, R.T. en D.R. Lovley, 1999. Naphthalene and benzene degration under Fe(III) reducing conditions in petroleum-contaminated aquifers. Bioremediation Journal 3 (2): 121-135.
- 2. Appelo, C.A.J. en D. Postma, 1993. Geochemistry, groundwater and pollution. Balkema, Rotterdam.
- 3. Bachmann, A., W. de Bruin, J.C. Jumelet, H.H.M. Rijnaarts en A.J.B. Zehnder, 1988. Aerobic biomineralization of alfa-hexachlorocyclohexane in contaminated soil. Applied and Environmental Microbiology 54 (2): 548-554.
- Bachmann, A., P. Walet, P. Wijnen, W. de Bruin, J.L.M. Huntjens, W. Roelofsen en A.J.B. Zehnder, 1988.
   Biodegradation of alpha- and beta-hexachlorocyclohexane in a soil slurry under different redox conditions.
   Applied and Environmental Microbiology 54: 143-149.
- Coördinatie Commissie voor Metingen in het Milieu, 1995. Metingen in het milieu in Nederland. RIVM.
- Griffioen, J., H. Hidding, P.C. Slik, H.H.M. Rijnaarts en W.N.M. van Heiningen, 1999. Benzeenafbraak in een sterk reducerende bodem - Fase 1: Eindrapportage. CUR/NOBIS rapport 96-3-05, CUR/NOBIS, Gouda.
- Kazumi, J. em L.Y. Young, 1997.
   Anaerobic degradation of benzene in diverse anoxic environments. Environmental Science and Technology 31 (3): 813-818.
- 8. Koninklijke Nederlandse Chemie Vereniging, 1987. Jaarrapport.
- Middeldorp, P.J.M., M. Jaspers, A.J.B. Zehnder en G. Schraa, 1996.
   Biotransformation of alpha-, beta-, gamma-, and delta-hexachlorocyclohexane under methanogenic conditions.
   Environmental Science and Technology 30 (7): 2345-2349.
- Nales, M., B.J. Butler en E. Edwards. 1998.
   Anaerobic benzene biodegradation: A microcosm survey. Bioremediation Journal 2 (2): 125-144.
- Nay, M., A.J.B. Snozzi en A.J.B. Zehnder, 1999.
   Fate and behavior of organic compounds in an artificial saturated subsoil under controlled redox conditions: The sequential soil column system.
   Biodegradation 10 (1): 75-82.
- 12. Padmaker, D.G., N.G. Karanth en N.K.G. Karanth, 1994.

Biodegradation of hexachlorocyclohexanes isomers in soil and food. Critical Reviews in Microbiology 20 (1): 57-58.

- Rijnaarts, H.H.M., A. Bachmann, J.C. Jumulet en A.J.B. Zehnder, 1990. 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.
- 14. Smith, M.R., 1990. The biodegradation of aromatic hydrocarbons by bacteria. Biodegradation 1: 191-206.
- Susarla, S., Y. Yonezawa en S. Masunage, 1998. Reductive transformations of halogenated aromatics in anaerobic sediment: kinetics, products and pathways. Water Research 32 (3): 639-648.
- Van Aalst-van Leeuwen, M.A., M.H.A. van Eekert, H.C. van Liere, C.G.J.M. Pijls, H.H.M. Rijnaarts, G. Schraa en E.J. Schrier, 1999.
   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 rapport 97-1-08, CUR/NOBIS, Gouda.
- Van Eekert, M.H.A., N.J.P. van Ras, G.H. Mentink, H.H.M. Rijnaarts, A.J.M. Stams, J.A. Field en G. Schraa, 1998.
   Anaerobic transformation of β-HCH by methanogenic granular sludge and soil microflora. Environmental Science and Technology 32: 3299-3304.
- Van Heiningen, W.N.M., M.A. van Aalst-van Leeuwen en H.H.M. Rijnaarts, 1999. Anaërobe en microaërofiele BTEX bioremediatie: Optimalisatie in-situ variant middels batch experimenten. TNO-MEP, rapport R99/307.
- Weiner, J.M. en D.R. Lovley, 1998.
   Rapid benzene degradation in methanogenic sediments form a petroleum-contaminated aquifer.
   Applied and Environmental Microbiology 64 (5): 1937-1939.
- Wilson, L.P. en E.J. Bouwer, 1997.
   Biodegradation of aromatic compounds under mixed oxygen/denitrifying conditions. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology 18 (2-3): 116-130.

### BIJLAGE A

## MATERIAAL EN METHODEN VAN DE BATCHEXPERIMENTEN

#### Beschrijving van de in dit onderzoek gebruikte percolaten

Compostpercolaat	
Aangeleverd door Biosoil.	
Samenstelling:	
BZV-5	2050 mg/l
CZV	4380 mg/l
ТОС	1400 mg/l
vluchtige vetzuren (t/m C5)	159 mg/l

Stortplaatspercolaat I Aangeleverd door Akzo en afkomstig van de stortplaats Boeldershoek te Hengelo. Samenstelling: BZV-5 36 mg/l CZV 932 mg/l TOC Iage concentraties metalen Iage concentraties vetzuren, hoge concentraties humuszuren

#### Stortplaatspercolaat II

Aangeleverd door TNO-MEP, afdeling P&A.

Percolaat dat afkomstig is van een stortplaats en vervolgens over een kolom is geleid met een restfractie van huishoudelijk afval. In de kolom vindt een vergisting/fermentatie plaats, waarna het uiteindelijke percolaat rijk is aan vluchtige vetzuren en bicarbonaat (voor een bufferende werking).

Samenstelling:	
BZV-5	48600 mg/l
CZV	90300 mg/l
DOC	30400 mg/l
vluchtige vetzuren (t/m C5)	39700 mg/l
HCO <sub>3</sub>	23790 mg/l
veel iizer	

#### Analyses

#### Bepaling van $\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ - en $\delta$ -HCH

HCH-isomeren zijn gemeten met behulp van gaschromatografie (GC), na extractie van alle aanwezige HCH uit de grond en het grondwater met behulp van acetonitril.

Acetonitril is aan de batch toegevoegd in de verhouding acetonitril:water = 6:4. Vervolgens zijn de flesjes overnacht gedurende minstens 16 uur geëxtraheerd op een end-over-end menger. Vervolgens zijn de flesjes een half uur neergezet om de gronddeeltjes te laten bezinken en is een vloeistofmonster van 1 ml genomen en gefilterd met behulp van een Millex FG (d = 13 mm) filter. Het filtraat is in 2,5 ml Screw Top Vials van Varian gebracht en in de autosampler (Chrompack CP9010 Liquid Sampler) gezet.

Vervolgens zijn de monsters geanalyseerd met een Chrompack CP9001 gaschromatograaf. Deze bevat een CP Sil 5CB kolom van 10 meter met een interne diameter van 0,25 mm en een filmdikte van 12 µm. De flow van het dragergas (helium) bedraagt 10 ml/min. Het temperatuurprogramma is als volgt: 2 minuten op 90 °C, met een snelheid van 10 °C per minuut naar 150 °C, dan 9 minuten op constante temperatuur. Als detector is een ECD gebruikt, waarvan de temperatuur 275 °C is. De retentietijden voor  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, en  $\delta$ -HCH zijn respectievelijk 7,2, 7,6, 7,9 en 8,2 minuten. Voor de eventueel te gebruiken interne standaarden hexachloor-1,3-butadieen en aldrin zijn de retentietijden respectievelijk 2,7 en 12,2 minuten. Er is een kalibratiereeks gemaakt van de vier verschillende HCH-isomeren in aceton in concentraties tot 400 µg/l (1,37 µM). Voor de monstername zijn glazen Hamilton 2,5 ml Teflon Luer Lock spuiten met verwisselbare naalden en teflon-tipped plunger gebruikt. Data-acquisitie en verwerking is uitgevoerd met het computerprogramma Maestro versie 2.4 (Chrompack).

## Bepaling van benzeen (B) en monochloorbenzeen (MCB)

MCB en B zijn bepaald met behulp van gaschromatografie (Varian Star 3600 CX). Voor de monstername zijn glazen Hamilton 2,5 ml Teflon Luer Lock spuiten met verwisselbare naalden en een teflon-tipped plunger gebruikt. 1 ml vloeistof van elke batch is direct in een 2,5 ml Screw Cap Vial gebracht en met behulp van de autosampler (Varian 8200 CX) geïnjecteerd in de GC. Deze is aangepast voor solid phase micro extraction (SPME) met een fiber met 85 µm poly-acrylaat coating. De autosampler wordt aangestuurd met behulp van de software Varian Star 8200 control voor SPME. De GC bevat een Stabilwax DB kolom van 30 meter met een interne diameter van 0,32 mm en een filmdikte van 1,0 µm. Als detector is een foto-ionisatiedetector (PID) gebruikt waarvan de intensiteit op 5 is ingesteld en waarvan de temperatuur 200 °C bedraagt. De flow van het dragergas (helium) bedraagt 6,0 ml/min. Het gebruikte temperatuur-programma is als volgt: 3 minuten op 50 °C, vervolgens een temperatuurstijging tot 100 °C met een snelheid van 5 °C per minuut en dan 3 minuten op 100 °C. De retentietijden voor benzeen en monochloorbenzeen zijn respectievelijk 7,7 en 17,4 minuten. Er is een kalibratiereeks gemaakt van benzeen en monochloorbenzeen in water in concentraties tot 300 µg/l. Data-acquisitie en verwerking is uitgevoerd met het computerprogramma Maestro versie 2.4 (Chrompack).

### Bepaling van methaan en koolstofdioxide

CH<sub>4</sub> en CO<sub>2</sub> zijn bepaald met behulp van gaschromatogratie op een Varian 3700 gaschromatograaf, die een methanizer bevat. Met behulp van de methanizer wordt CO<sub>2</sub> omgezet in CH<sub>4</sub>. Deze GC bevat een Carboplot P7 kolom van 10 meter met een interne diameter van 0,53 mm en een filmdikte van 25 µm. De flow van het dragergas (helium) bedraagt 15 ml/min. Als detector is een FID gebruikt, waarvan de temperatuur 280 °C is. De temperatuur van de kolom en de injector zijn beide 50 °C. 50 µl headspace van de batches is direct geïnjecteerd met behulp van een glazen 100 µl gastight spuit (Hamilton). Een kalibratiereeks is gemaakt met behulp van een afgesloten glazen fles met bekend volume, waarin cumulatief bekende concentraties CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub> zijn gespoten. De maximale concentratie voor CH<sub>4</sub> is 0,6 mM en die voor CO<sub>2</sub> 3,5 mM. De retentietijden van CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub> zijn respectievelijk 1,8 en 0,9 minuten. Data-acquisitie en verwerking is uitgevoerd met het computerprogramma Mosaic (Chrompack).

### Bepaling van zuurstof

Zuurstof is bepaald met behulp van gaschromatogratie op een Varian 3700 gaschromatograaf. Deze bevat een Carboplot P7 kolom van 25 meter met een interne diameter van 0,53 mm en een filmdikte van 25 µm. De flow van het dragergas (helium) bedraagt 10 ml/min. Als detector is een TCD gebruikt, waarvan de temperatuur 75 °C is. De temperatuur van kolom en injector zijn beide 40 °C. De filamenttemperatuur bedraagt 170 °C.

10 µl headspace van de batches is direct geïnjecteerd met behulp van een glazen Hamilton 25 µl gastight spuit. De kalibratielijn is gemaakt met behulp van pure stikstof (0 % zuurstof) en buitenlucht (21 % zuurstof), aangezien er een lineair verband is tussen zuurstofconcentratie en piekoppervlakte in de chromatogrammen. De retentietijd van zuurstof is circa 1,9 minuten. Dataacquisitie en verwerking is uitgevoerd met het computerprogramma Mosaic (Chrompack).

### Bepaling van waterstof

Waterstof is bepaald met de Trace analytical RGA3 Reduction Gas Analyzer gaschromatograaf. De temperatuur van kolom en detector bedragen 104 en 267 °C. De flow van het dragergas (stikstof) bedraagt 20 ml/min.

1 ml headspace van de batches is direct geïnjecteerd (100 µl loop). Er is een kalibratielijn gemaakt met 5, 10 en 50 ppm waterstof. De retentietijd van waterstof is circa 0,35 minuten.





# CO<sub>2</sub>-, CH<sub>4</sub>- EN H<sub>2</sub>-CONCENTRATIES IN DE VERSCHILLENDE BATCHEXPERIMENTEN

Fig. B1. CO<sub>2</sub>-, CH<sub>4</sub>- en H<sub>2</sub>-concentraties in steriele en ongestimuleerde batches met ANC-materiaal.



Fig. B2.  $CO_2$ -,  $CH_4$ - en  $H_2$ -concentraties in gestimuleerde batches met ANC-materiaal.



Fig. B3. CO<sub>2</sub>-, CH<sub>4</sub>- en H<sub>2</sub>-concentraties in steriele en ongestimuleerde batches met ANC-materiaal.

### BIJLAGE C

# STERIELE, NATUURLIJKE EN GESTIMULEERDE AFBRAAK VAN MONOCHLOORBENZEEN EN BENZEEN OP DE LOCATIES AKZO NOBEL CHEMICALS EN OUDE HENGELOSE DIJK (ANC EN OHD)



Fig. C1. Afbraak van monochloorbenzeen en benzeen in steriele batches met ANC-materiaal.



Fig. C2. Afbraak van monochloorbenzeen en benzeen in steriele batches met sulfide en ANCmateriaal.



Fig. C3. Afbraak van monochloorbenzeen en benzeen in ongestimuleerde batches met ANCmateriaal.



Fig. C4. Afbraak van monochloorbenzeen en benzeen in ongestimuleerde batches met sulfide en ANC-materiaal.



Fig. C5. Afbraak van monochloorbenzeen en benzeen in steriele batches met OHD-materiaal.



Fig. C6. Afbraak van monochloorbenzeen en benzeen in steriele batches met sulfide en ANCmateriaal.



Fig. C7. Afbraak van monochloorbenzeen en benzeen in ongestimuleerde batches met ANCmateriaal.



Fig. C8. Afbraak van monochloorbenzeen en benzeen in ongestimuleerde batches met sulfide en ANC-materiaal.

# BIJLAGE D

# BOVENAANZICHT VAN DE LOCATIE OUDE HENGELOSE DIJK

# BIJLAGE E

# VOORONTWERP BIOSCHERM CTrT-TERREIN EN PILOTPLANT AKZO NOBEL CHEMICALS TE HENGELO

(Aangepaste versie voor NOBIS van het originele TNO-rapport R99/387)

Auteurs: ir. C.G.J.M. Pijls, dr.ir. A.A.M. Langenhoff en dr.ir. P.A. Alphenaar

## INHOUD

Hoofdstuk	1	INLEIDING	1			
Hoofdstuk	2	VOORONTWERP2.1Uitgangspunten2.2Modellering grondwaterstroming en onttrekkingssysteem2.2.1Uitgangspunten afbraak/dispersie2.2.2Modellering natuurlijke grondwaterstroming2.2.3Berekening bioscherm CTrT2.2.4Berekening bioscherm pilotplant2.3Elektronendonor-Infiltratiesyteem2.3.1Elektronendonor-infiltratie2.3.2Type elektronendonor2.4Waterzuivering2.4.1Uitgangspunten2.4.2Tijdelijke waterzuivering2.4.3Aërobe waterzuivering2.5Onderhoud2.6Monitoring	2 2 4 6 7 8 10 11 12 12 12 12 14 15			
Hoofdstuk	3	DETAILONTWERP3.1Inleiding3.2Onttrekkingssysteem3.3Infiltratiesysteem3.3.1Infiltratiesysteem CTrT3.3.2Doseersysteem elektronendonor3.4Waterzuivering3.4.1Aërobe zuivering3.4.2Tijdelijke zuivering van HCH-houdend grondwater3.5Monitoringssysteem	16 16 16 16 16 17 17 18			
Hoofdstuk	4	KOSTENRAMING	20			
Bijlage	1	MODELLERING NATUURLIJKE GRONDWATERSTROMING				
Bijlage	2	ONTTREKKING BIOSCHERM CTrT-TERREIN				
Bijlage	3	ONTTREKKING BIOSCHERM PILOTPLANT				
Bijlage	4	BOVENAANZICHT BIOSCHERM				
Bijlage	5	DWARSDOORSNEDE BIOSCHERM				
Bijlage	6	WATERZUIVERING				
Bijlage	7	MONITORINGSSYSTEEM				

## HOOFDSTUK 1

# INLEIDING

Op verzoek van Akzo Nobel Chemicals is door Tauw bv en TNO-MEP een voorontwerp opgesteld voor de beheersing van de grondwaterverontreinigingen op het terrein CB-West van Akzo Nobel Chemicals te Hengelo met een bioscherm. Akzo Nobel Chemicals is voornemens de aanleg van het bioscherm te integreren met de aanleg van de nieuwe CTrT-terminal.

Het uitgangspunt voor het ontwerp is de door DHV uitgevoerde studie "Voorontwerp Container Terminal Regio Twente", dossier Q1426-01-001 d.d. februari 1999 en "Voorontwerp: Aanvullende civieltechnische voorzieningen ten behoeve van HCH-bodemsanering", dossier P4277.01.001 d.d. juni 1999.

Momenteel zijn ten aanzien van de bodemverontreinigingen een aantal activiteiten ingezet in het kader van het lopende NOBIS-onderzoek "Bioremediatie van HCH-locaties". De volgende activiteiten kunnen worden onderscheiden:

- 1. Het evalueren van de toepassingsmogelijkheden van HCH-bioremediatievarianten en het conceptueel ontwerp van een pilotplant op de proeflocatie op het Akzo-terrein.
- 2. Het ontwerpen van de hardware en het opstellen van een kostenraming van een full-scale bioscherm op het CTrT-terrein;
- 3. Het opstellen van een ontwerp van de inrichting en uitvoering van de pilotplant en het opstellen van een prekwalificatievoorstel dat bij SKB kan worden ingediend in de indieningsronde van 1 november 1999.

Activiteit 1 zal worden uitgevoerd in het kader van de afronding van fase 1-5 van het NOBISproject "Bioremediatie van HCH-locaties". Activiteit 2 is noodzakelijk om de besluitvorming te kunnen laten plaatsvinden bij Akzo Nobel Chemicals omtrent de mogelijke implementatie van een geohydrologische scherm of een biologisch scherm. Activiteit 2 dient samen met activiteit 1 als basis voor het opstellen van het SKB-projectvoorstel (activiteit 3).

In deze rapportage wordt een voorontwerp van de civieltechnische voorzieningen beschreven, die, naast de reeds door DHV aangegeven voorzieningen, nodig zijn voor de beheersing van de verspreiding van de grondwaterverontreinigingen ter hoogte van het CTrT-terrein met een bioscherm. Een uitgebreide beschrijving van de inrichting van het pilotgebied zal worden opgenomen in het prekwalificatievoorstel voor het SKB-onderzoek. In deze rapportage is een beschrijving van de inrichting van het pilotgebied opgenomen.

In hoofdstuk 2 wordt het voorontwerp van het bioscherm voor het CTrT-terrein en de pilotplant in hoofdlijnen beschreven. In hoofdstuk 3 worden de technische voorzieningen in detail beschreven. In hoofdstuk 4 wordt de kostenraming voor de aanleg van het bioscherm voor het CTrT-terrein en de pilotplant beschreven.

## HOOFDSTUK 2

# VOORONTWERP

## 2.1 **Uitgangspunten**

Uit het Nobis-onderzoek "Bioremediatie van HCH-locaties" is gebleken dat de anaërobe biologische afbraak van HCH kan worden gestimuleerd door het doseren van een elektronendonor. Door het injecteren van een elektronendonor in de bodem wordt de bodem sterk anaëroob en wordt de biologische dechlorering van HCH tot monochloorbenzeen (MCB) en/of benzeen (B) gestimuleerd. Het MCB en B wordt anaëroob vrijwel niet afgebroken en zal in een aërobe zone moeten worden gebracht om volledig biologisch te worden afgebroken. Voor de aërobe afbraak zou in eerste instantie gebruik worden gemaakt van een in samenwerking met DHV ontworpen sloot ten oosten van het toekomstig CTrT-terrein (locatie pilotplant). Uit nadere berekeningen is echter gebleken dat de aanleg van een full-scale aërobe sloot te kostbaar is en niet reëel. Alternatieven zullen verder in het rapport worden besproken (zie bijlage 4).

Het full-scale bioscherm op het CTrT-terrein zal tezamen met het bioscherm voor de pilotplant worden aangelegd. Het full-scale systeem zal echter nog niet worden opgestart als bioscherm, maar pas na de uitvoering van een succesvolle pilottest als bioscherm worden opgestart. Tijdens het opstarten van de pilot zal op het CTrT-terrein een geohydrologische beheersing van het grondwater plaatsvinden. Wegens de op handen zijnde constructie van het CTrT-terrein dienen nu echter alle benodigde voorzieningen voor infiltratie, onttrekking en monitoring reeds te worden aangebracht onder de nieuwe CTrT-terreinal.

Het geohydrologische beheerssysteem is reeds in werking voordat de evaluatie van het bioscherm op de pilot is uitgevoerd; onttrekking uit de drain vindt direct plaats. Mocht de werking van het bioscherm tegenvallen, dan blijft de bovengrondse zuivering van dit onttrokken water plaatsvinden. De geohydrologische onttrekking in het bioscherm moet dus multifunctioneel zijn, zowel toepasbaar voor het bioscherm als voor een geohydrologische beheersing.

Naar verwachting zal de pilottest en de evaluatie van de effectiviteit van het bioscherm 2 tot 3 jaren in beslag nemen. Pas daarna zal de full-scale toepassing van start gaan.

### 2.2 Modellering grondwaterstroming en onttrekkingssysteem

Alle benodigde informatie voor de modellering van de geohydrologie is gehaald uit het Grontmijrapport "Nader Grondwateronderzoek - Prioriteitsgebieden A1, A2 en A5, Deelonderzoek I, stappen 1 tot en met 4", december 1997.

Uit dit rapport blijkt dat ter plaatse van het CTrT-terrein de grondwaterstroming naar het Twentekanaal is gericht. Dit kanaal is tevens een waterscheiding, zodat in de huidige situatie al het grondwater dat van het bedrijfsterrein afstroomt in het kanaal terechtkomt.

De bodemopbouw bestaat uit een 15 m dikke deklaag en een 10 m dik eerste watervoerend pakket op een hydrologische basis van tertiaire kleiafzettingen. De opbouw van de deklaag is sterk heterogeen en niet overal bekend. Op basis van de beschikbare gegevens is een bodemprofiel afgeleid dat representatief is voor het CTrT-terrein.

Overeenkomstig het Grontmij-rapport is de geohydrologie geschematiseerd als een ondiepe, middeldiepe en diepe watervoerende laag, gescheiden door verschillende leemlagen. Hier is nog een onverzadigde zone en een tussenlaag aan toegevoegd. Het totaal aan watervoerende lagen

komt hiermee op 5, het totaal aan scheidende lagen op 4. Het representatieve bodemprofiel bestaat dus uit 9 lagen die apart in het model zijn ingevoerd. De deklaag komt overeen met modellagen 1 t/m 8, terwijl het eerste watervoerde pakket overeenkomt met modellaag 9 (zie tabel 1 voor een beschrijving van iedere laag). De hydraulische doorlatendheden zijn ook afkomstig uit het Grontmij-rapport.

nummer modellaag	bovenkant en onderkant laag (m ± NAP)	bodemsamenstelling	geohydrologische schematisatie	hydraulische doorlatendheid (m/dag)
1	+19 tot +18	leemarm, matig fijn zand	onverzadigde zone	2,5
2	+18 tot +15	zandige leem en humus- houdend, lemig zand	scheidende laag	0,015
3	+15 tot +13	matig fijn, leemarm zand	ondiepe watervoerende laag	2,5
4	+13 tot +12	zandige leem	scheidende laag	0,015
5	+12 tot +11	matig fijn, leemarm zand	tussenlaag	2,5
6	+11 tot +10	zandige leem	scheidende laag	0,015
7	+10 tot +5	zwak lemig zand	middeldiepe water- voerende laag	5,0
8	+5 tot +4	leem (niet aaneenge- sloten)	scheidende laag	0,005
9	+4 tot -6	matig fijn tot matig grof, matig leemarm zand	diepe watervoerende laag (eerste water- voerende pakket)	15,0

Tabel 1. Ingevoerde modellagen aan de hand van een representatief bodemprofiel. De scheidende lagen zijn donker gearceerd.

De modelgrens is op 250 m van het Twentekanaal gelegd. Het CTrT-terrein valt hier net binnen. Het grondwater stroomt via de 5 watervoerende lagen het CTrT-terrein op. Daarnaast zal een deel van de neerslag op het bedrijfsterrein infiltreren naar het grondwater.

Als er wordt uitgegaan van een stationaire grondwaterstroming loodrecht op het Twentekanaal, is het instroomdebiet op 250 m afstand van het kanaal en het infiltratiedebiet over deze 250 m gelijk aan het uitstroomdebiet in het Twentekanaal. Aangenomen wordt dat het uitstroomdebiet overal langs het Twentekanaal hetzelfde is. Zodoende kan het grondwaterdebiet worden uitgedrukt als een debiet per strekkende meter (m<sup>2</sup>/dag) en kan het model worden beperkt tot een representatief dwarsprofiel van 1 m breed. Het model loopt vanaf het midden van het Twentekanaal tot 250 m afstand van het kanaal (zie bijlage 1, blad 1 voor een overzicht van het model).

Het programma SEEP2D is gebruikt om de debieten en stijghoogten in de representatieve dwarsdoorsnede te berekenen. SEEP2D kan de verlaging van een vrij grensvlak (i.e. de grond-waterspiegel) modelleren. Dit maakt het model bijzonder geschikt voor het berekenen van grondwaterstandsverlagingen, bijvoorbeeld onder invloed van drains, sloten, enzovoorts.

Er is aangenomen dat het huidige instroomdebiet niet zal veranderen onder invloed van de beheersmaatregelen. Dit betekent dat de beheersonttrekking niet of nauwelijks meer water uit de bodem zal onttrekken dan er van nature in het te beheersen gebied instroomt. Deze aanname is geoorloofd omdat de extra toestroming van grondwater, die wordt gecreëerd als gevolg van de verlaging door de beheersonttrekking, slechts beperkt is. De debieten, die worden onttrokken,
zullen niet hoger zijn dan het instroomdebiet plus het infiltratiedebiet over de strook van 250 m die is gemodelleerd.

Wel kan de infiltratie c.q. kwel op het bedrijfsterrein zelf veranderen als gevolg van het aanbrengen van bestrating, folie, enzovoorts. Dit soort veranderingen zijn in het model eenvoudig aan te brengen.

#### 2.2.1 Uitgangspunten afbraak/dispersie

De verspreiding van HCH via het grondwater is berekend met een door Tauw ontwikkeld stochastisch stroombanenmodel. Dit model simuleert de convectie en hydrodynamische dispersie van in het grondwater opgeloste verontreinigingen langs een denkbeeldige stroombaan. Het model gaat uit van lineaire adsorptie en eerste-orde afbraak in de waterfase.

Op basis van een in het laboratorium geconstateerde afbraakconstante van 0,02 dag<sup>-1</sup> voor de gestimuleerde anaërobe afbraak van HCH (NOBIS-onderzoek "Bioremediatie van HCH-locaties") is de concentratie HCH in de waterfase berekend als functie van de gemiddelde reistijd van het grondwater (zie fig. 1). Deze gebruikte afbraakconstante is een gemiddelde waarde, die is afgeleid uit de verschillende gestimuleerde HCH-afbraaksnelheden, zoals gevonden voor de verschillende isomeren. Bovendien is deze waarde aan de voorzichtige kant gekozen, wat betekent dat de gevonden snelheden iets hoger zijn. Voor de retardatiefactor is een gemiddelde waarde uit de literatuur gekozen, namelijk 50 (bij een organisch stofgehalte van 0,6 %). De retardatiefactor is met name van belang voor de verspreiding van HCH.



Fig. 1. Concentratie HCH in de waterfase berekend als functie van de gemiddelde reistijd van het grondwater (beginconcentratie = 100 ug/L; afbraakconstante = 0,02 dag<sup>-1</sup>; retardatie = 50).

#### De gemiddelde reistijd van het grondwater

Vaak wordt de verspreiding van een grondwaterverontreiniging niet uitgedrukt als functie van de afstand vanaf de bron, maar als functie van de reistijd. Maatgevend voor een bepaalde concentratie in een peilbuis benedenstrooms van de bron is namelijk niet de afstand, maar de tijd die het grondwater nodig heeft om vanaf de bron een peilbuis te bereiken. Enkel indien de stroomsnelheid van het grondwater overal hetzelfde is, kan net zo goed met de afstand vanaf de bron worden gewerkt.

Het werken met reistijden is alleen handig als de grondwaterstroming stationair is. 'Stationair' wil zeggen dat de richting en snelheid van de grondwaterstroming niet veranderen in de tijd. In dat geval is de gemiddelde reistijd die een waterdeeltje nodig heeft om vanaf de rand van het brongebied een willekeurige peilbuis te bereiken, gedefinieerd als volgt:

$$T(a) = \int_{0}^{a} \frac{ds}{v(s)}$$
(1)

waarin:

T(a)

- T(a) is de gemiddelde reistijd van het grondwater vanaf de rand van het brongebied tot aan een willekeurige peilbuis op afstand 'a' (dag);
- a is de afstand langs de stroombaan vanaf de bron tot aan een willekeurige peilbuis (m);
- v(s) is de gemiddelde, stationaire stroomsnelheid van het grondwater op afstand 's' vanaf de rand van het brongebied (m dag<sup>-1</sup>).

Een reistijd gelijk aan nul komt overeen met een peilbuis op de rand van het brongebied. De afstand is hier niet in vogelvlucht genomen, maar uitgerekend langs een driedimensionale stroombaan. Een stroombaan is hier gedefinieerd als de weg die een waterdeeltje aflegt vanaf een brongebied tot aan een willekeurige peilbuis benedenstrooms.

Vergelijking (1) wordt meestal gebruikt om de gemiddelde reistijd te berekenen met behulp van een computermodel. Indien de stroomsnelheid van het grondwater overal hetzelfde is, kan vergelijking (1) worden vereenvoudigd tot:

$$=\frac{a}{v}$$
 (2)

De verspreiding van de grondwaterverontreinigingen wordt in figuur 1 niet uitgedrukt als functie van de afstand tot de bron, maar als functie van de reistijd van het grondwater. Maatgevend voor een bepaalde concentratie in het grondwater stroomafwaarts van de bron is niet de afstand maar de tijd die het grondwater nodig heeft om vanaf de bron het meetpunt te bereiken. De stroom-snelheid is immers niet overal hetzelfde. Daarom moet met reistijden van het grondwater worden gewerkt.

De concentratie waarbij HCH wordt nageleverd in het ondiepe grondwater is ongeveer 50 ug/L. Dit is gebaseerd op de gemiddeld gemeten concentratie in het ondiepe grondwater. De streef-waarde voor HCH (som) is 0,01 ug/L. Omdat ook grondwater uit de diepere bodemlagen (middeldiep en diep) wordt aangetrokken, dat niet is verontreinigd met HCH, is een verdunningsfactor van 2,5 gehanteerd. Een concentratie van  $0,01 \times 2,5 = 0,025$ ug/L komt volgens figuur 1 overeen met een reistijd van 1,5 jaar. Een verblijftijd van 1 à 2 jaar in het scherm is dus nodig om de omzetting van HCH te bewerkstelligen. De daadwerkelijke verplaatsingssnelheid van HCH zal lager zijn ten gevolge van sorptieprocessen. Omdat het model uitgaat van een stabiele pluim, is de retardatie echter niet relevant.

## 2.2.2 Modellering natuurlijke grondwaterstroming

Er is uitgegaan van de gemiddelde, stationaire voorjaarssituatie op 15-05-1997. De gemiddelde stijghoogten op 250 m afstand van het Twentekanaal zijn gehaald uit het Grontmij-rapport en zijn weergegeven in tabel 2. Het kanaalpeil is in het model op 16 m +NAP gezet.

In het SEEP2D-model zijn eerst het kanaalpeil en de gemeten stijghoogten op 250 m afstand van het kanaal vastgezet. Hiermee is vervolgens het instroomdebiet en infiltratiedebiet berekend. De berekende instroomdebieten voor iedere modellaag zijn weergegeven in tabel 2. Het totale instroomdebiet bedraagt 0,4 m<sup>2</sup>/dag. Opvallend is dat de deklaag toch nog een derde van het totale instroomdebiet voor zijn rekening neemt. Te zien valt verder dat dichtbij het Twentekanaal kwel optreedt, terwijl voor het overige deel van het terrein sprake is van een infiltratiesituatie.

Het infiltratiedebiet is berekend door deze iteratief te variëren, totdat de gemeten en berekende stijghoogten het beste met elkaar overeenkwamen. Een infiltratie van 0,0002 m/dag over het gehele CTrT-terrein gaf de beste resultaten. Deze infiltratie komt overeen met 25 % van een neerslagoverschot van 300 mm/jaar. Het totale infiltratiedebiet over 250 m bedraagt dus  $250 \times 0,0002 = 0,05 \text{ m}^2/\text{dag}$ . Het totale uitstroomdebiet bedraagt dus  $0,4 + 0,05 = 0,45 \text{ m}^2/\text{dag}$ .

modellaag	stijghoogte op 250 m (m ± NAP)	horizontale stroomsnelheid (m/dag)	laagdikte (m)	instroomdebiet per strekkende meter (m <sup>2</sup> /dag)
1	18,1	0,000	0,0	0,00
2	n.v.t.	0,000	3,0	0,00
3	18,1	0,020	2,0	0,04
4	n.v.t.	0,000	1,0	0,00
5	17,9	0,010	1,0	0,01
6	n.v.t.	0,000	1,0	0,00
7	17,7	0,020	5,0	0,10
8	n.v.t.	0,000	1,0	0,00
9	16,6	0,025	10,0	0,25
totaal				0,40

Tabel 2. Gekalibreerd instroomdebiet per strekkende meter op 250 m afstand van het Twentekanaal op 15-05-1997.

Om een goede fit te krijgen tussen de gemeten en berekende stijghoogten is de leemlaag (modellaag 8) niet doorgetrokken tot onder het Twentekanaal, maar vervangen door een laag met matig fijn, leemarm zand. Het was reeds bekend dat deze leemlaag plaatselijk ontbreekt.

Het resulterende stijghoogtebeeld is weergegeven in bijlage 1, bladen 1 en 2. De dwarsdoorsnede in blad 1 loopt van het midden van het Twentekanaal tot de terreingrens op 250 m vanaf het kanaal. De berekende stijghoogten komen goed overeen met de gemeten stijghoogten op 15-05-1997 (voor de gemeten stijghoogten, zie rapport "Nader Grondwateronderzoek - Prioriteitsgebieden A1, A2 en A5, Deelonderzoek I, stappen 1 tot en met 4", december 1997, Grontmij).

### 2.2.3 Berekening bioscherm CTrT

Met de bouw van de nieuwe kademuur zal een damwand worden aangebracht tot op 6 m +NAP. De oude kademuur wordt verwijderd. Over de eerste 125 m wordt het terrein verhard, waardoor de infiltratie voor dit deel als nul kan worden beschouwd. De interceptiedrain wordt aangebracht vlak voor de damwand, in het diepste gedeelte van de zandaanvulling op een hoogte van 14 m +NAP. Aangenomen wordt dat het aangevulde zand een doorlatendheid heeft van 10 m/dag. Al deze wijzigingen zijn in het model aangebracht (zie fig. 2 en de tekeningen in bijlage 2.

Twee varianten zijn met deze modelopbouw doorgerekend.



Fig. 2. Modelopbouw van het CTrT-terrein met nieuwe damwand, zandaanvulling en 200 mm drain. De 7 bovenste modellagen zijn ook zichtbaar. De oude kademuur is verwijderd.

Variant 1. Bioscherm CTrT met volledige beheersing van MCB/B-pluim In deze variant wordt:

- a. de HCH-grondwaterverontreiniging anaëroob omgezet tijdens de passage in een geactiveerde zone;
- b. de MCB/B-pluim volledig geohydrologisch beheerst.

In deze variant bedraagt de stijghoogte in de interceptiedrain 15,5 m +NAP, oftewel een halve meter onder het gemiddelde peil van het Twentekanaal. Het debiet per strekkende meter bedraagt 0,215 m<sup>2</sup>/dag. Voor 150 m drain en 30 m sloot en een kopeffect van 25 % geeft dit een totaal debiet van 0,215 m<sup>2</sup>/dag × 180 m × 1,25/24 uur = 2,0 m<sup>3</sup>/uur.

Bij dit peil wordt het ondiepe en middeldiepe grondwater volledig afgevangen. Dit betekent dat de MCB/B-pluim volledig wordt beheerst.

Op blad 1 van bijlage 2 zijn de stroombanen weergegeven voor het gehele model. Op blad 2 van bijlage 2 zijn de richtingsvectoren en isohypsen van het grondwater weergegeven in detail.

De stroombanen zijn weergegeven in detail op blad 3 van bijlage 2. De bolletjes geven 1 jaar reistijd weer. Blad 4 van bijlage 2 geeft de grondwater-isochronen weer voor 1 en 2 jaar reistijd. De maatgevende 1 jaar isochroon ligt op ongeveer 40 m afstand van de nieuwe damwand.

## Variant 2. Bioscherm CTrT met gedeeltelijke beheersing van MCB/B-pluim

In deze variant blijft een volledige afvang van de HCH-verontreiniging gehandhaafd, maar vindt slechts een gedeeltelijke beheersing van de MCB/B-pluim plaats. De stijghoogte in de interceptiedrain bedraagt in deze variant 16,8 m +NAP, oftewel 0,8 m boven het gemiddelde peil van het Twentekanaal. Het debiet per strekkende meter bedraagt 0,110 m<sup>2</sup>/dag. Voor 150 m drain en 30 m sloot en een kopeffect van 25 % geeft dit een totaal pompdebiet van 0,110 m<sup>2</sup>/dag × 180 m × 1,25/24 uur = 1,0 m<sup>3</sup>/uur.

Bij dit peil wordt het ondiepe grondwater volledig afgevangen en het middeldiepe grondwater slechts gedeeltelijk. Dit betekent dat de MCB/B-pluim gedeeltelijk wordt beheerst. Gezien het feit dat monochloorbenzeen en benzeen aëroob afbreekbaar zijn, zullen beide verbindingen, op het moment dat ze vanuit de middeldiepe laag in het Twentekanaal infiltreren, in het aërobe oppervlaktewater van het Twentekanaal worden afgebroken. De natuurlijke infiltratie van grondwater, verontreinigd met aëroob afbreekbaar monochloorbenzeen en benzeen, in het oppervlaktewater zal een punt van discussie zijn.

Op blad 5 van bijlage 2 zijn de stroombanen weergegeven voor het gehele model. Op blad 6 van bijlage 2 zijn de richtingsvectoren en isohypsen van het grondwater weergegeven in detail.

De stroombanen zijn weergegeven in detail op blad 7 van bijlage 2. De bolletjes geven 1 jaar reistijd weer. Blad 8 van bijlage 2 geeft de grondwater-isochronen weer voor 1 en 2 jaar reistijd. De maatgevende 1 jaar isochroon ligt op ongeveer 20 m afstand van de nieuwe damwand.

## 2.2.4 Berekening bioscherm pilotplant

Naast de bestaande, niet-waterdichte kademuur wordt een tweede vloeistofdichte kademuur aangebracht tot op een diepte van 4 m +NAP. Het bestaande talud tussen beide kademuren wordt afgegraven. Hierdoor ontstaat een sloot tussen beide kademuren. Het bestaande talud boven de oude kademuur en een strook van 5 à 10 m langs het maaiveld wordt afgedekt met folie om infiltratie en/of kwel tegen te gaan. Al deze maatregelen zijn in het model aangebracht (zie fig. 3 en de tekeningen in bijlage 3).

Twee varianten zijn met deze modelopbouw doorgerekend.

## Variant 1. Bioscherm pilotplant met volledige beheersing van de MCB/B-pluim

Voor een volledige beheersing moet het slootpeil tot onder de 15 m +NAP zakken. Dit wordt gerealiseerd met een drain onder in de sloot. Het onttrekkingsdebiet met correctie voor het kopeffect bedraagt 9 m<sup>3</sup>/dag.

## Variant 2. Bioscherm pilotplant met gedeeltelijke beheersing van MCB/B-pluim

In deze variant ligt het slootpeil op 15,5 m +NAP, dus 0,5 m onder het gemiddelde peil van het Twentekanaal. Bij dit peil wordt het ondiepe grondwater volledig afgevangen en het middeldiepe grondwater slechts gedeeltelijk. Dit betekent dat de MCB/B-pluim gedeeltelijk wordt beheerst - in dezelfde mate als variant 2 voor het CTrT-terrein.



Fig. 3. Modelopbouw van het pilotplant-terrein met nieuwe sloot. Alle 9 modellagen zijn ook zichtbaar. De oude kademuur is niet verwijderd.

Het debiet per strekkende meter is ongeveer gelijk aan dat berekend voor het CTrT-terrein, in totaal 4 m<sup>3</sup>/dag Opmerkelijk is dat een grotere peilverlaging nodig is in de sloot dan in de drain op het CTrT-terrein om hetzelfde debiet te halen. Dit verschil wordt veroorzaakt doordat de oude kademuur bij de pilotplant niet is verwijderd. In het model is aangenomen dat deze ondoorlatend is.

Op blad 1 van bijlage 3 zijn de stroombanen weergegeven voor het gehele model. Op blad 2 van bijlage 3 zijn de richtingsvectoren en isohypsen van het grondwater weergegeven in detail.

De stroombanen zijn weergegeven in detail op blad 3 van bijlage 3. De bolletjes geven 1 jaar reistijd weer. Blad 4 van bijlage 3 geeft de grondwater-isochronen weer voor 1 en 2 jaar reistijd. De maatgevende 1 jaar isochroon ligt op ongeveer 5 m afstand van de oude kademuur. Dit is relatief weinig. Om het grondwater wat harder te laten stromen moet mogelijk het peil tot ongeveer 15,0 m +NAP worden verlaagd. Anderzijds kan ook blijken dat de oude kademuur toch doorlatender is dan hier is aangenomen. In dat geval zal de 1 jaar isochroon ook verder komen te liggen.

De stroombanen van de beide locaties kunnen elkaar beïnvloeden, afhankelijk van de bedrijfsvoering van de schermen. Als beide schermen tegelijkertijd zullen worden gestart, zal de wederzijdse beïnvloeding minimaal zijn. Als alleen water wordt onttrokken op één van de twee locaties, zal een zogenaamd kopeffect van de stroombanen plaatsvinden. Dit zal niet erg groot zijn, maar daarmee moet tijdens de monitoring wel rekening worden gehouden.

### 2.3 Elektronendonor-infiltratiesysteem

Er zijn een aantal opties voor het inbrengen van elektronendonor in de bodem:

- Verhogen van het organische stofgehalte in de onder het grondwater gelegen zandopvulling bij de drain onder de kraanbaan. Door bijvoorbeeld compost aan te brengen kan organische stof (DOC) worden afgeven aan het voorbijstromende grondwater, waardoor de afbraak van HCH in de zandopvulling onder de kraanbaan wordt gestimuleerd.
- 2. Elektronendonor-infiltratiesysteem, waardoor selectief op bepaalde plaatsen op het terrein een vloeistofinjectie met elektronendonor plaatsvindt. Dit is mogelijk via:
  - verticale filters;
  - horizontaal infiltratiesysteem.

#### Zandopvulling

Het verhogen van het organische stofgehalte in de zandopvulling is om een aantal redenen minder geschikt:

- Het bijmengen van organische stof zal de verdichting bemoeilijken en kan leiden tot zettingsrisico's in de toekomst (zand onder wegen mag maximaal 3 % gloeirest bevatten).
- Het organische stof zal 'uitgeput' raken, waardoor de levering van elektronendonor aan het water niet op de langere termijn kan worden gegarandeerd. Er zal alsnog een elektronendonor-infiltratiesysteem moeten worden aangelegd.
- De verblijftijd in de met zand opgevulde zone is te beperkt (zie 2.2 en bijlage 3).

### Elektronendonor-infiltratie

Op basis van bovenstaande argumenten wordt gekozen voor het stroomopwaarts aanleggen van een infiltratiesysteem. Bij het infiltratiesysteem kan worden gekozen uit een systeem van verticale filters of een horizontaal systeem, bestaande uit een sleuf, opgevuld met grind. Bij beide systemen zal de elektronendonor worden gedoseerd in de bodem op een diepte van 12,5 tot 17,0 m +NAP (2,0 tot 6,5 m-mv).

#### Verticale filters

Indien wordt gekozen voor een verticaal infiltratiesysteem moet worden uitgegaan van een invloedsstraal van 0,5 tot 1 m, om het volume aan elektronendonor te beperken en toch een voldoende dekking te krijgen. In totaal zullen 145 infiltratiefilters moeten worden aangebracht. De leidingen van de filters moeten ondergronds worden afgewerkt.

Een verticaal systeem heeft een aantal nadelen:

- hoge kosten voor de aanleg van filters en leidingen;
- beperkte invloedsgebied van de injectiemiddelen;
- weinig mogelijkheden voor onderhoud aan het systeem.

#### Horizontaal systeem

De voorkeur gaat uit naar een systeem waarbij in een horizontale sleuf (ca. 30 cm breed) een goed doorlatend materiaal wordt aangebracht. In de sleuf zullen op twee niveaus HDPE-drains worden aangebracht voor de infiltratie van elektronendonor. Om de verspreiding van de elektronendonor te optimaliseren zal de elektronendonor in de onderste drain worden geïnfiltreerd. Door de geringe weerstand in de sleuf zal de elektronendonor zich in verticale richting in het goed doorlatende filtergrind in de sleuf verspreiden. De horizontale stroming van grondwater door de sleuf zal de elektronendonor meevoeren in de bodem.

Aan weerszijden van de sleuf zullen inspectieputten en doorspuitvoorzieningen worden aangebracht. De sleuf zal worden opgevuld met een goed doorlatend filtergrind. Om instroming van fijn zand te voorkomen kan worden overwogen om een gradatie van filtergrindtypes aan te brengen, hetgeen ook wordt toegepast bij verticale filters in de drinkwaterwinning. Het aanbrengen van verschillende grindsoorten in een drainagesleuf is echter praktisch vrijwel niet uitvoerbaar. Een altermatief voor het inbrengen van substraat met twee drains van 80 m is om meerdere drains aan te brengen met elk een filterlengte van circa 15 m. Op deze wijze kan een betere sturing en verdeling van substraat worden bewerkstelligd. De meerkosten van een dergelijk systeem bedragen circa f 15.000,--. Een en ander is afgestemd met de ervaringen binnen het NOBIS-infiltratieproject.

Door de eenvoud en zoals is gebleken uit ervaringen uit andere projecten is het horizontale systeem naar verwachting zeer betrouwbaar. Het experimentele karakter van het systeem in acht nemende zullen twee infiltratiesleuven met drains worden aangelegd. De sleuven zullen op de zone van ½ jaar en 1 jaar verblijftijd van het grondwater in het ondiepe grondwater (op circa 12,5 tot 15,0 m +NAP) worden aangelegd, rekening houdend met de benodigde afbraak van HCH. In vergelijking met één sleuf kan op deze wijze meer flexibel worden omgegaan met de keuze van een substraat en eventuele aanpassingen of geohydrologische afwijkingen die uit de pilotplant kunnen volgen.

## 2.3.1 *Elektronendonor-infiltratie*

Om het bodemvolume op het CTrT-terrein in de sleuf volledig te verzadigen met elektronendonor is een volume van circa 30 m<sup>3</sup> nodig per injectie per sleuf. De injectie zal intermitterend plaatsvinden om de kans op verstoppingen minimaal te houden. De injectiefrequentie zal tijdens de pilotproef worden vastgesteld. Het uitgangspunt is dat de injectie 3 tot maximaal 6 maal per jaar zal plaatsvinden. Verder wordt aanbevolen om anaëroob water te gebruiken om ongewenste reacties uit te sluiten.

In principe is het systeem geschikt voor alle types en vormen elektronendonor. Gewerkt kan worden met een van nature beschikbare elektronendonor, zoals compostpercolaat, of een verdunde stof, zoals lactaat of methanol. Het systeem biedt de mogelijkheid om de concentraties aan elektronendonor te variëren. Als infiltratiewater kan, indien noodzakelijk, gebruik worden gemaakt van leidingwater.

## 2.3.2 Type elektronendonor

De rol van de elektronendonor bij de afbraak van HCH is het creëren van een anaëroob milieu en het leveren van elektronen (elektronendonor) voor de omzetting van HCH.

De volgende randvoorwaarden zijn van belang bij de selectie van een elektronendonor:

- Effectiviteit van de elektronendonor voor de HCH-omzetting
  De voorkeur gaat uit naar een elektronendonor die een hoge HCH-omzettingssnelheid stimuleert.
- Omzettingssnelheid van de elektronendonor in de bodem
  Een te hoge omzettingssnelheid van de elektronendonor zal ertoe leiden dat de elektronendonor zich slechts over een beperkte afstand in de bodem verspreidt en er vaak elektronendonor moet worden gedoseerd. Dit zal leiden tot hoge onderhoudskosten.

Het meest geschikte type substraat, dat op basis van de resultaten van de NOBIS- en SKB-pilottests is geselecteerd, lijkt methanol met eventueel compostpercolaat.

## 2.4 Waterzuivering

## 2.4.1 *Uitgangspunten*

Het waterdebiet, dat op de aërobe sloot terechtkomt, zal afhankelijk van de keuze van de beheersstrategie circa 25 tot 60 m<sup>3</sup>/dag bedragen. Om de bodem van de sloot te egaliseren zal de sloot worden uitgediept tot een diepte van 14,0 m +NAP. Het waterniveau in de sloot zal worden verlaagd tot 15,5 m +NAP. Daardoor ontstaat een vrij volume in de sloot van 270 m<sup>3</sup>. Bij een beperkter onttrekkingsdebiet kan het beschikbare volume oplopen tot 360 m<sup>3</sup>.

De samenstelling van het onttrekkingswater uit het anaërobe deel van het scherm is naar verwachting als volgt:

debiet	25 tot 60 m <sup>3</sup> /dag;
HCH	0 tot maximaal 50 μg/l bij aanvang;
monochloorbenzeen	150 tot 200 µg/l;
benzeen	10 tot 20 μg/l;
ijzer	5 tot 20 mg/l;
sulfaat	30 tot 50 mg/l;
DOC	afhankelijk van elektronendonor en afbraaksnelheid, naar verwachting maximaal 10 tot 100 mg/l.

## 2.4.2 Tijdelijke waterzuivering

Tijdens het opstarten van het bioscherm zal ten minste gedurende de periode van minimaal een half jaar grondwater worden onttrokken, dat is verontreinigd met HCH. Naar verwachting zal na een half jaar een dalende tendens in de HCH-gehalten in het grondwater inzetten als gevolg van het op gang komen van de biologische afbraak.

De periode van een half jaar wordt mede bepaald doordat de eerste infiltratiesleuf zich op een reistijd van het grondwater van circa ½ jaar bevindt en door de lagfase van de biologische systemen. Daarnaast zal zowel de elektronendonor als het HCH zich, ten gevolge van retardatie (adsorptie en desorptie), trager dan het grondwater door de bodem begeven. Dit effect zal voor HCH sterker zijn dan voor de elektronendonor, omdat HCH een hogere retardatie heeft.

De afbraakcapaciteit in het anaërobe deel van het bioscherm is onvoldoende om het bij aanvang aanwezige HCH-houdende water te zuiveren. Derhalve zal een tijdelijke zuivering noodzakelijk zijn. De voor de pilotproef en de full-scale sanering benodigde tijdelijke zuivering zal door Akzo Nobel Research Centre Arnhem worden gedimensioneerd.

## 2.4.3 Aërobe waterzuivering

## Algemeen

De verblijftijd van het grondwater in de sloot is dermate kort (5 tot 15 dagen) dat een omzetting van monochloorbenzeen en benzeen niet kan worden gerealiseerd zonder aanvullende maatregelen. Uit het eerder uitgevoerde onderzoek zijn afbraaksnelheden in de orde van grootte van 0,01 tot 0,05 d<sup>-1</sup> gevonden. Dit betekent dat voor een omzetting van 150 tot 200  $\mu$ g/l MCB een verblijftijd van ten minste 50 tot 100 dagen nodigd, uitgaande van een lozingseis van 10  $\mu$ g/l.

Derhalve worden twee grondwaterzuiveringssystemen, die zouden kunnen worden toegepast voor de behandeling van het grondwater dat vrijkomt bij de twee varianten van het bioscherm, met elkaar vergeleken.

Benzeen en MCB zijn onder aërobe condities goed biologisch afbreekbaar. Er zijn micro-organismen uit de praktijk bekend die deze stoffen tot beneden de detectiegrens kunnen mineraliseren (afbreken). In biofilmreactoren worden deze stoffen tot meer dan 99,9 % verwijderd. HCH kan in de eerste periode aanwezig zijn in het grondwater, omdat er in eerste instantie alleen een geohydrologisch beheerssysteem zal worden gestart. Van de HCH's zijn een aantal isomeren onder aërobe condities biologisch afbreekbaar en in biofilmreactoren zijn verwijderingsrendementen van 30 - 70 % gerealiseerd. De gehalten aan MCB, benzeen en HCH zijn niet toxisch voor microorganismen.

Het ijzergehalte is met 20 - 30 mg/l relatief hoog, hetgeen wordt veroorzaakt door de anaërobe condities in de bodem waardoor veel ijzer in oplossing gaat als gevolg van ijzerreducerende processen in de bodem. Bij het verpompen van het ijzerrijke grondwater naar aërobe condities ontstaan ijzerhydroxidevlokken die in de sloot zullen bezinken. Per jaar kan bij variant 1 circa 62 m<sup>3</sup> ijzerhydroxideslib met een droge stofgehalte van 2 % vrijkomen dat in de sloot zal moeten worden opgevangen en jaarlijks door middel van baggeren of een vacuümwagen worden verwijderd en verwerkt (variant 2 circa 26 m<sup>3</sup>). De samenstelling van het slib zal worden gecontroleerd op de aanwezigheid van HCH.

Voordat het grondwater kan worden behandeld, zullen de ijzervlokken in hoge mate moeten worden verwijderd om verstopping van de installatie tegen te gaan.

Uit het NOBIS-karakteriseringsonderzoek (fase 1-2 en 1-3) is gebleken dat de BZV- en CZVgehalten relatief laag zijn met gemiddeld respectievelijk 1 mg  $O_2/I$  en 53 mg  $O_2/I$ . Nitraat is niet aanwezig in het grondwater, ammonium komt in gehalten van gemiddeld 4,7 mg N/I voor. De pH van het grondwater is neutraal. Het grondwater is niet kalkafzettend.

### Toepassingsmogelijkheid van een biofilmreactor en een helofytenfilter

De aangetroffen microverontreinigingen benzeen en monochloorbenzeen zijn biologisch afbreekbaar. Derhalve is een biofilmreactor geschikt om te worden toegepast. Voor de biologische omzettingen zijn stikstof en fosfaat noodzakelijk. Beide stoffen zijn in voldoende gehalten in het grondwater aanwezig en behoeven waarschijnlijk niet te worden gedoseerd.

Biofilmreactoren, die in de praktijk worden toegepast, zijn de biorotor en de BIOPUR. De BIO-PUR is een beluchte vastbedreactor die uit twee of meerdere compartimenten bestaat waar het grondwater doorheen stroomt. De biorotor bestaat uit een aantal schijven die zijn gemonteerd om een roterende as. De schijven zijn in een trog geplaatst waar het grondwater doorheen stroomt. De verwachting is dat bij een hydraulische verblijftijd van 2 uur, MCB en benzeen voor meer dan 99 % worden verwijderd. De biofilmreactor dient een inhoud te hebben van circa 2 m<sup>3</sup> tot 5 m<sup>3</sup> (afhankelijk van het debiet, respectievelijk 25 of 60 m<sup>3</sup>/dag).

De biofilmreactoren dienen overkapt te worden uitgevoerd om vervluchtiging van de verontreinigingen tegen te gaan. De lucht onder de overkapping wordt afgezogen en behandeld in een biofilter of een actief koolfilter.

In een helofytenfilter (zie bijlage 6) worden stoffen biologisch omgezet nabij de wortelstelsels van specifieke gewassen. Op deze wortels vinden intensieve stofuitwisselingsprocessen plaats die de biologische afbraak van verontreinigingen bevorderen. De helofytenfilters worden daartoe bevloeid met het verontreinigde water, waarna het verontreinigde water door de wortelzone van de planten percoleert, waarin de afbraak kan plaatsvinden.

Helofytenfilters kunnen ook voor grondwaterzuivering worden toegepast, omdat in een helofytenfilter bacteriën aanwezig zijn, die de microverontreinigingen kunnen afbreken. Er zijn in de literatuur vooralsnog geen (praktijk)voorbeelden van helofytenfilters beschreven, waarin de afbraak van MCB, benzeen en HCH wordt bewerkstelligd. De verwachting is dat in een verticaal doorstroomd helofytenfilter bij een hydraulische verblijftijd van circa 1 dag verwijderingsrendementen van circa 80 % voor MCB en benzeen kunnen worden gerealiseerd en voor HCH circa 40 %. Het helofytenfilter dient een bedvolume van 72 tot 200 m<sup>3</sup> te hebben (afhankelijk van het debiet, respectievelijk 25 of 60 m<sup>3</sup>/dag).

Voor zowel de biofilmreactoren als het helofytenfilter is het noodzakelijk om het grondwater uit de drain en vanonder de sloot te verzamelen in een ontvangstput. Daartoe zal het water, dat direct in de sloot stroomt, via een drain onderin de sloot moeten worden opgevangen en bij het drainwater in de ontvangstput worden gevoegd. Vervolgens doorstroomt het water de grondwaterzuiveringsinstallatie.

### Ontijzering

Als voorbehandelingsstap zal het water moeten worden ontijzerd om verstopping van het dragermateriaal van de biofilmreactoren of van het helofytenfilter tegen te gaan. Daartoe dient het toestromende water vooraf te worden belucht om ijzerhydroxideslib-vlokken te vormen. Daartoe dient het water in een relatief kleine buffer te worden belucht om de vlokken te vormen. Vervolgens bezinken de vlokken in een deel van de sloot. Maximaal zal bij een debiet van 60 m<sup>3</sup>/dag circa 65 m<sup>3</sup> ijzerhydroxideslib per jaar ontstaan, gebaseerd op een droge stofpercentage van 2 %. Als een laagdikte aan slib van 1 m wordt geaccepteerd, is een deel van de sloot met een lengte van 12 m nodig (totale lengte sloot 32,5 m) om het slib te bergen.

Het beluchten van het grondwater zal leiden tot het strippen van circa 5 tot 10 % van de aanwezige verontreinigingen (MCB/B) uit het water. De lucht zal separaat worden behandeld. Op basis van de verwachte maximale concentraties in het grondwater wordt geen overschrijding van de MAC-waarde verwacht (zie tabel 3).

stof	K <sub>l/w</sub>	maximale concentratie in water (mg/m <sup>3</sup> )	evenwichtsconcentratie in lucht (mg/m <sup>3</sup> )	MAC-waarde (mg/m <sup>3</sup> )
MCB	0,112	200	22	46
benzeen	0,189	20	4	30

Tabel 3. Verwachte concentraties in de lucht.

Het effluent van de biofilmreactor of het helofytenfilter zal worden doorgepompt naar het Twentekanaal.

## 2.5 **Onderhoud**

Het effectief functioneren van het bioscherm vraagt, naast het periodiek doseren van elektronendonor, in beperkte mate onderhoud. De volgende aspecten zijn kostenbepalend:

- Periodiek zal het ijzerslib in het aërobe deel van de waterzuivering moeten worden verwijderd.
  De frequentie en de hoeveelheid ijzerslib is afhankelijk van de ijzergehalten die in het grondwater worden onttrokken en de buffercapaciteit. Het ijzerslib zal naar een erkende verwerker moeten worden afgevoerd.
- Het infiltratiesysteem kan mogelijk door de inwerking van fysische (ijzerneerslag) of biologische processen verstopt raken. De drains kunnen met behulp van de putten aan weerszijden van de drains worden gespoeld. De filterkoffer kan optioneel met behulp van de drain boven en de drain onder in verticale richting worden doorspoeld met anaëroob water.
- Het helofytenfilter zal 1 à 2 keer per jaar moeten worden gemaaid en tijdens vorstperiodes worden afgedekt.

## 2.6 Monitoring

Ten behoeve van de monitoring van de effectiviteit en de werking van het bioscherm zullen in vier raaien een aantal peilbuizen worden aangelegd (zie bijlage 7). De controle van het systeem zal plaatsvinden door het monitoren van:

- grondwaterstanden;
- gehalten aan verontreinigingen en afbraakproducten in het grondwater;
- concentratie van elektronendonor in het grondwater (H<sub>2</sub>, vetzuren, methanol, lactaat);
- redoxcondities in het grondwater.

Door het bepalen van de grondwaterstanden en stijghoogten en het vergelijken met de resultaten van de modellering kan worden gecontroleerd in hoeverre de onttrekkingen functioneren en de gewenste grondwaterstroming wordt bewerkstelligd. Als zodanig is deze meting voldoende om richting het bevoegd gezag de beheersende werking van de installatie aan te tonen.

De gehalten aan verontreinigingen, het elektronendonorgehalte en de redoxcondities geven aan in hoeverre in de bodem een gewenst milieu is gecreëerd voor de omzetting van de verontreiniging. De concentraties aan HCH, MCB en B geven aan wat de effectiviteit van de omzettingsprocessen is.

Deze parameters zullen periodiek worden gemeten. Tijdens het opstarten van het full-scale bioscherm zal een intensieve monitoring (driemaandelijks) worden uitgevoerd.

Daarnaast zal het debiet van het influent en effluent van de tijdelijke en de aërobe waterzuivering worden bepaald. Het water zal tevens worden bemonsterd op de verontreinigingen en afbraakproducten, elektronendonor, redoxparameters en eventueel door het bevoegd gezag vereiste parameters (N<sub>2</sub>-Kjeldahl, CZV en dergelijke).

In de pilotplant zullen behalve de bovengenoemde parameters meerdere parameters bekeken worden om onder andere de geohydrologie te karakteriseren en de effectiviteit van de omzetting onder verschillende condities te bestuderen. Mogelijk zijn de effecten van de HCH-omzetting in de bodem niet in de pilotproef te achterhalen en moet de effectiviteit van de zuivering worden afgeleid van de verwijdering van het HCH.

Het monitoringsprogramma en de bijbehorende geraamde kosten voor de pilottest zullen in het projectvoorstel voor de uitvoering van de pilottest uitvoerig worden beschreven.

### HOOFDSTUK 3

## DETAILONTWERP

#### 3.1 Inleiding

In dit hoofdstuk wordt in detail ingegaan op de voorzieningen, die moeten worden aangelegd voor het realiseren van het bioscherm.

#### 3.2 Onttrekkingssysteem

Het onttrekkingssysteem is door DHV reeds beschreven in de notitie "Voorontwerp: Aanvullende civieltechnische voorzieningen ten behoeve van HCH-bodemsanering" dossier P4277.01.001 d.d. juni 1999 (in te zien bij de auteurs van deze rapportage, DHV en Akzo Nobel Chemicals te Hengelo).

### 3.3 Infiltratiesysteem

### 3.3.1 Infiltratiesysteem CTrT

Ten behoeve van de aanleg van het systeem moet een sleuf worden voorgegraven met een diepte van 1 m, teneinde eventuele niet op kaart aangegeven kabels en leidingen te identificeren en om de draineermachine voldoende werkdiepte te verschaffen.

In elke sleuf van 145 m worden op twee niveaus twee drains aangebracht. Het geperforeerde deel van de drain is 75 m, met een blind stuk naar het maaiveld. Bij het maaiveld wordt aan weerszijden van de CTrT-verharding een put aangebracht, waarin de kop van het blinde stuk van de drain wordt afgewerkt. De drains worden in de put afgewerkt met een schuifafsluiter en een Storzkoppeling met blindkap. De put wordt voorzien van een gietijzeren straatdeksel.

#### Infiltratiesysteem:

Systeem	: drainage in sleuf
Plaatsing drain	: draineermachine
Aantal	: 4 drains, elk 80 m geperforeerd
	2 drains met 80 m blinde leiding op 0,8 m-mv
Diameter	: 110 mm
Materiaal	: HDPE
Spleetbreedte	: 0,7 mm, 5 % oppervlak geperforeerd, filter voorzien van PP-omhulling
Diepte geperforeerde:	12,8 m +NAP (6 m-huidige mv)
deel van de drain	: 16,0 m +NAP (4 m-huidige mv)
Afwerking	: 12,5 tot 17,0 m +NAP
Filtergrind 0,7 tot 1,5 mm	17,0 tot 19,0 m +NAP
Oorspronkelijk bodemma	iteriaal
Verbindingenleidingen	: elektrisch gelaste moffen
Leidingen	: 110/97 mm HDPE
Voor de totale opbouw va	an het infiltratiesysteem, zie bijlage 5.

#### 3.3.2 Doseersysteem elektronendonor

Elektronendonor zal periodiek vanuit een tankwagen worden aangeleverd en worden geïnfiltreerd. Afhankelijk van de benodigde injectiefrequentie en de kosteneffectiviteit kan worden overwogen om een doseertank te plaatsen.

## 3.4 Waterzuivering

## 3.4.1 *Aërobe zuivering*

Toepassing van een biorotor

In tabel 4 zijn de afmetingen van de onderdelen van de grondwaterzuiveringsinstallatie weergegeven bij toepassing van een biorotor.

Tabel 4. Globale dimensionering van de onderdelen van de grondwaterzuiveringsinstallatie bij toepassing van een biorotor.

onderdeel	afmetingen	variant 1	variant 2	
beluchte buffer, overdekt met luchtafzuiging: - inhoud	(m <sup>3</sup> )	2,5	1	
bezinkbassin, bereikbaar voor vacuümwagen: - breedte - lengte	(m) (m)	5,5 12	5,5 6	
biorotor: - inhoud - diameter - lengte van de cilinder	(m <sup>3</sup> ) (m) (m)	5 1,1 5	2 0,8 2,5	
niet-gebruikte sloot: - lengte	(m)	14	22	

Uit deze globale dimensionering volgt dat de voorgestelde configuratie ruimschoots in de beschikbare sloot kan worden ondergebracht. Er is ruimte om het slib te bufferen. De trog van de biorotor zal met balken aan de kaden moeten worden bevestigd. Uiteindelijk zal een deel van de sloot niet te hoeven worden gebruikt. Wel moet een drain onderin de sloot worden geplaatst om het toestromende grondwater naar de beluchte buffer te leiden. Het water kan onder vrij verval door de beluchte buffer, het bezinkbassin en de biorotor stromen.

Het bezinkbassin moet bereikbaar zijn voor een vacuümwagen om het ijzerslib uit het bassin te verwijderen. Aan het einde van de sloot pompt een dompelpomp het water naar het Twentekanaal.

De beluchte buffer en de biorotor zijn afgedekt en worden met een ventilator afgezogen. De afgezogen lucht wordt in een biofilter of actief koolfilter behandeld.

Het opgenomen vermogen van de installatie (beluchting en motor van biorotor) bedraagt 2 kW.

## Toepassing van een helofytenfilter

In tabel 5 wordt een globale dimensionering van de onderdelen van de grondwaterzuiveringsinstallatie gegeven als een helofytenfilter wordt toegepast.

Uit de dimensionering blijkt dat bij variant 1 er 37 m nodig is, terwijl er slechts 32,5 m ter beschikking is. Op basis van de huidige inzichten is er onvoldoende slootlengte om de gehele installatie te plaatsen. Variant 2 kan wel in de beschikbare sloot worden gerealiseerd. Een beknopte literatuurstudie kan aantonen of hogere conversiesnelheden kunnen worden gerealiseerd. Als blijkt dat helofytenfilters hogere omzettingssnelheden kunnen realiseren, is het mogelijk om een compactere installatie te ontwerpen. Een andere optie om de installatie compacter te maken is de ontijzering bovengronds uit te voeren en het ijzerslib bovengronds in een aparte container op te vangen. Op die wijze komt er 12 m sloot ter beschikking, waarmee een optimaal helofytenfilter kan worden ontworpen. Tabel 5. Globale dimensionering van de onderdelen van de grondwaterzuiveringsinstallatie bij toepassing van een helofytenfilter.

onderdeel	afmetingen	variant 1	variant 2	
beluchte buffer, overdekt met luchtafzuiging: - inhoud	(m <sup>3</sup> )	2,5	1	
bezinkbassin, bereikbaar voor vacuümwagen: - breedte - lengte	(m) (m)	5,5 12	5,5 6	
helofytenfilter, toevoer en afvoer via drains: - bedvolume - breedte - diepte - lengte	(m <sup>3</sup> ) (m) (m) (m)	200 5,5 1,5 24	72 5,5 2 6,5	
totale benodigde lengte	(m)	37	13,5	

Bij deze configuratie is het eveneens noodzakelijk om het drainwater en het toestromende grondwater centraal op te vangen in de beluchte buffer waarin de ijzerhydroxidevlokken worden gevormd. In het bezinkbassin worden de vlokken door middel van bezinking afgescheiden. Jaarlijks wordt het ijzerslib met een vacuümwagen afgezogen.

Het helofytenfilter kan in de sloot worden gebouwd door op de drain, die het grondwater naar de beluchte buffer afvoert, een ondoordringbaar folie te plaatsen. Hier bovenop komt een laag grind (0,5 m) waarin de afvoerdrains van het helofytenfilter worden geplaatst. Vervolgens een laag zand van circa 1 m waarin de helofyten wortelen. Bovenop het zand ligt een laag grind (0,5 m) waarin de toevoerdrains liggen. Door gebruik te maken van toevoerdrains wordt vervluchtiging en emissie van MCB en benzeen tegengegaan.

Het water uit het bezinkbassin wordt tweemaal per dag met een tijdgeschakelde dompelpomp verpompt naar het helofytenfilter. Het effluent van het helofytenfilter wordt met een pomp naar het Twentekanaal verpompt.

Het opgenomen vermogen van de installatie bedraagt circa 2 kW.

## Succes- en probleemfactoren

Behandeling in een biorotor biedt een grotere zekerheid om de organische microverontreinigingen in het grondwater af te breken dan een helofytenfilter. Een biorotor is een robuust systeem dat relatief weinig onderhoud vergt.

Het helofytenfilter is eveneens een onderhoudsarm systeem. De kans op verstopping van het dragermateriaal is aanwezig.

Bij beide configuraties is een ontijzering nodig. De lucht uit de ontijzering moet worden behandeld in een biofilter of een actief koolfilter. Het relatief hoge ijzergehalte resulteert in een hoge slibproductie. Het ijzerslib kan verontreinigd zijn met microverontreinigingen waarmee bij de verwerking rekening moet worden gehouden.

3.4.2 *Tijdelijke zuivering van HCH-houdend grondwater* Ontwerp door Akzo Nobel Research te Arnhem.

# 3.5 Monitoringssysteem

Het monitoringssysteem bestaat uit een aantal peilbuizen. De peilbuizen zullen per raai onder een vloeistofdichte straatpot worden afgewerkt. In totaal zijn 4 vloeistofdichte straatpotten nodig, waarin 7 leidingen van monitoringspeilbuizen samenkomen.

Aantal	: 1
Filterstelling :	16 tot 17 m +NAP
Materiaal van het filter	: PE 80 buis 0,6 MPa
Diameter van het filter	: 50 mm
Diameter van het boorgat	t: 150 mm
Boortechniek	: pulsen
Omstorting van het filter	: filtergrind 0,7 tot 1,5 mm
Spleetdiameter:	0,6 mm
Kleiafdichting	: bentoniet tot aan het grondwaterniveau
Aantal	: 3
Filterstelling :	13 tot 15 m +NAP
Materiaal van het filter	: PE 80 buis 0,6 MPa
Diameter van het filter	: 50 mm
Diameter van het boorgat	t: 150 mm
Boortechniek	: pulsen
Omstorting van het filter	: filtergrind 0,7 tot 1,5 mm
Spleetdiameter:	0,6 mm
Kleiafdichting	: bentoniet tot aan het grondwaterniveau
Aantal	: 2
Filterstelling :	8 tot 10 m +NAP
Materiaal van het filter	: PE 80 buis 0,6 MPa
Diameter van het filter	: 50 mm
Diameter van het boorgat	t: 150 mm
Boortechniek	: pulsen
Omstorting van het filter	: filtergrind 0,7 tot 1,5 mm
Spleetdiameter:	0,6 mm
Kleiafdichting	: bentoniet tot aan het grondwaterniveau
Aantal	: 1
Filterstelling :	5 tot 6 m +NAP
Materiaal van het filter	: PE 80 buis 0,6 MPa
Diameter van het filter	: 50 mm
Diameter van het boorgat	t: 150 mm
Boortechniek	: pulsen
Omstorting van het filter	: filtergrind 0,7 tot 1,5 mm
Spleetdiameter:	0,6 mm
Kleiafdichting	: bentoniet tot aan het grondwaterniveau

### HOOFDSTUK 4

## KOSTENRAMING

In dit hoofdstuk is de kostenraming van de aanleg van het bioscherm op het CTrT-terrein en het bioscherm ter plaatse van het proefterrein uitgewerkt (pilotplant). De kostenramingen hebben een nauwkeurigheid van  $\pm 25$  %. De jaarlijkse kosten zijn vooralsnog niet in beschouwing genomen.

Op basis van de kosteninschatting blijkt dat de investeringskosten van beide waterzuiveringsconfiguraties voor het aërobe scherm *f* 35.000 - 55.000 bedragen. Uit het oogpunt van betrouwbaarheid verdient bij het hoge debiet een biorotorsysteem de voorkeur. Indien de debieten kunnen worden gereduceerd van 60 naar 25 m<sup>3</sup>/dag, zal het helofytenfilter goedkoper worden dan een biorotor.

Met betrekking tot de jaarlijkse kosten moet rekening worden gehouden met de volgende posten:

- Instandhouden van de onttrekkingen.
- Dosering van de elektronendonor.
- Verwerking van het ijzerslib. De slibverwerkingskosten worden geschat op f 50.000,-- tot f 20.000,-- bij een debiet van respectievelijk 60 en 25 m<sup>3</sup>/dag.
- Ontstopping van de infiltratiedrains.

Projectnaam:	AKZO Nobel Chemicals CTrT Hengelo
Projectnummer:	3774341
Datum:	18/10/99
variant:	CTrT Bioscherm



Post	Een-	Hoeveel-	Γ	Priis per		
nr Omschrijving	heid	heid		eenheid	Subtotaal	Totaal
1 Monitoring						
Peilbuis 3 - 4 m-mv	st	4	fl	400,00	fl 1.600,00	
Peilbuis 4 - 6 m-mv	st	12	fl	900,00	fl 10.800,00	
Peilbuis 9 - 11 m-mv	st	8	fl	1.400,00	fl 11.200,00	
Peilbuis 13 - 14 m-mv	st	4	fl	1.900,00	fl 7.600,00	
Leidingen	gld	1	fl	1.500,00	fl 1.500,00	
Vloeistofdichte putten	st	12	fl	500,00	fl 6.000,00	
						fl 38.700,00
2 Bioscherm						
Inflitratiesysteem				4.00	"	
Sleut voorgraven	m	300	tl.	1,00	fl 300,00	
Installatie drainage	m	300	tl	280,00	fl 84.000,00	
Leidingwerk in drain	gld	1	fl	7.000,00	fl 7.000,00	
Aanbrengen putten met appendage	st	4	fl	2.500,00	fl 10.000,00	
						fl 101.300,00
3 Waterzuivering						
Aeroob						
Beluchte buffer	st	1	fl	10.000,00	fl 10.000,00	
Aanpassingen bezinkbassin	gld	1	fl	5.000,00	fl 5.000,00	
Biorotor/Helofytenfilter						
Investering	gld	1	fl	15.000,00	fl 15.000,00	
Plaatsing	gld	1	fl	10.000,00	fl 10.000,00	
Biofilter lucht	st	1	fl	5.000,00	fl 5.000,00	
						fl 45.000,00
Tijdelijke waterzuivering						
4 Develoidin o/dinections onin a						
4 Begeleiding/directlevoering			4	7 000 00	4 00.000.00	
Begeleiding/directlevoering	WK	4	TI 41	7.000,00	1 28.000,00	
Rapportage aanleg	st	1	П	10.000,00	10.000,00	4 20 000 00
						11 38.000,00
RESUMÉ						
1 Monitoring						fl 38 700 00
2 Infiltratiesysteem						fl 101 300 00
3 Zuivering						fl 45 000 00
4 Begeleiding/directievoering						fl 38 000 00
+ Degelolarig/alleetievoering						11 30.000,00
Algemene kosten winst en risico	%	12				fl 26,760.00
Onvoorzien	%	10				fl 24,976.00
5	<b>1</b>					
						fl 274.736.00
						,

### Projectnaam: AKZO Nobel Chemicals CTrT Hengelo Projectnummer: 3774341 Datum: 19-10-99 variant: Pilotplant



Post		Een-	Hoeveel-	Prijs per		
nr	Omschrijving	heid	heid	eenheid	Subtotaal	Totaal
1	Monitoring					
	-					
	Peilbuis 3 - 4 m-mv	st	6	fl 400,00	fl 2.400,00	
	Peilbuis 4 - 6 m-mv	st	12	fl 900,00	fl 10.800,00	
	Peilbuis 9 - 11 m-mv	st	8	fl 1.400,00	fl 11.200,00	
	Peilbuis 13 - 14 m-mv	st	2	fl 1.900,00	fl 3.800,00	
	Leidingen	gld	1	fl 1.500,00	fl 1.500,00	
	Vloeistofdichte putten	st	10	fl 150,00	fl 1.500,00	
						fl 31.200,00
2	Bioscherm					
	Infiltratiesysteem					
	HDPE-folie aanbrengen	m²	455	fl 15,00	fl 6.825,00	
	Ontgraven sloot	m³	80	fl 20,00	fl 1.600,00	
	Aanbrengen kleiafdichting en hemelwaterafvoer	gld	1	fl 3.000,00	fl 3.000,00	
	Sleuf voorgraven	m	60	fl 1,00	fl 60,00	
	Installatie drainage	m	60	fl 280,00	fl 16.800,00	
	Leidingwerk in drain	st	1	fl 3.000,00	fl 3.000,00	
	Aanbrengen putten met appendage	st	4	fl 2.500,00	fl 10.000,00	
						fl 41.285,00
3	Waterzuivering					
	Reeds beschreven bij bioscherm CTrT					
4	Begeleiding/directievoering					
	Beschreven bij bioscherm CTrT					
	RESUME					
1	Monitoring					21 200 00
						31.200,00
2	minualesysteem					41.285,00
	Algemene kosten winst en risico	%	12			8 698 20
	Onvoorzien	%	10			8 118 32
		70	10			
						89.301.52
						001001,02
			1			

# MODELLERING NATUURLIJKE GRONDWATERSTROMING

# **ONTTREKKING BIOSCHERM CTrT-TERREIN**

# **ONTTREKKING BIOSCHERM PILOTPLANT**

# **BOVENAANZICHT BIOSCHERM**

# DWARSDOORSNEDE BIOSCHERM

# WATERZUIVERING

# MONITORINGSSYSTEEM