

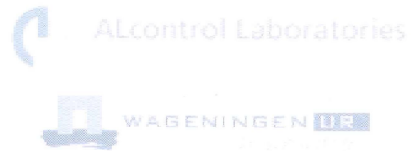


Toepassing van de SorbiCell bij grondwatermonitoring (PT5408)



21 april 2009
Eindrapport
9R1336





Documenttitel Toepassing van de SorbiCell bij
grondwatermonitoring (PT5408)

Verkorte documenttitel SorbiCell
Status Eindrapport
Datum 21 april 2009
Auteur(s) A.F. Peekel, H. de Jonge, W. Broer
Projectnaam SKB-SorbiCell
Projectnummer 9R1336
Opdrachtgever SKB
Referentie 9R1336/R00009/501384/Rott

Collegiale toets De heer drs. H.L. Kok
Datum/paraaf 22-4-09 i.a.
Vrijgegeven door De heer ing. R.J. Wolbrink
Datum/paraaf 22-4-09

Rapportinformatieblad

Titel:
Toepassing van SorbiCell bij grondwatermonitoring

PT5408
9R1336

Auteur(s):
A.F. Peekel, H. de Jonge, W. Broer

Aantal bladzijden
Rapport: 41
Bijlagen: 6

Uitvoerende organisaties (consortium):

Royal Haskoning
Sorbisense ApS
ALcontrol Laboratories
Vopak Chemicals Logistics Netherlands B.V.
Wageningen UR

Uitgever
SKB, Gouda

Samenvatting

In het kader van grondwatersaneringen wordt ten behoeve van de voortgang van de sanering veelal een grondwatermonitoring uitgevoerd. Doelstelling van een dergelijke grondwatermonitoring kan het vaststellen van een (afnemende) trend zijn, maar ook bepalen of de saneringsdoelstelling is bereikt. Sinds enige tijd dient hiertoe in het kader van de BRL 6000 in drie achtereenvolgende monitoringsronden te zijn aangetoond dat de saneringsdoelstelling is bereikt. Een veel voorkomend probleem hierbij is de variatie als functie van de tijd in aangetoonde concentraties.

De soms zeer grote variatie in concentraties treedt bij zowel hoge als lage concentraties op. Deze variatie in concentraties wordt veroorzaakt door onder meer de natuurlijke variatie in grondwaterconcentraties en variaties als gevolg van bemonstering (pompsnelheid tijdens afpompen peilbuis en monsterneming). De aanwezigheid van deze variatie in de concentraties maakt het moeilijk om de resultaten te interpreteren; pas na heel veel metingen worden temporele patronen in de concentraties duidelijk waarmee uitspraken gedaan kunnen worden over het al of niet optreden van processen in de bodem.

In dit project is de toepassing van de SorbiCell gedemonstreerd waarbij de volgende hypothese is gehanteerd:

Toepassing van de SorbiCell voor concentratiemetingen in het grondwater nabij bodemsaneringen leidt tot de vaststelling van de tijdsgemiddelde-concentratie en daarmee tot minder variatie in gemeten resultaten. Hierdoor wordt de interpretatie van de resultaten eenduidiger waardoor optredende processen sneller geïdentificeerd kunnen worden. De monitoring wordt daarmee efficiënter en dus kosteneffectiever.

In dit SKB-project is een bemonsteringsprotocol ontwikkeld dat gebaseerd is op toepassing van de SorbiCell. De onderbouwing van dit protocol heeft op meerdere vlakken plaatsgevonden, die betrekking hebben op verschillende onderdelen van de SorbiCell. Op basis van deze onderbouwing kan worden gesteld dat de gemeten concentraties vergelijkbaar zijn met de resultaten van grondwater dat bemonsterd is conform BRL 2000. In afwijking op de BRL2000-bemonstering laten de resultaten van de onderbouwende activiteiten van de SorbiCellbemonstering zien dat de temporele variatie van grondwaterconcentraties met een natuurlijke oorzaak worden gemiddeld.

De handelingen die gepaard gaan met het plaatsen en ophalen van de SorbiCell zijn beperkt en in ieder geval minder dan bij een reguliere grondwatermonstername. Hierdoor wordt de kans op (ongewenste) variatie als gevolg van bemonstering verkleind.

Bovenstaande constatering in ogenschouw nemend kan geconcludeerd worden dat de resultaten van de SorbiCell makkelijker te interpreteren zijn, doordat ze minder variabel zijn en minder uitbijters bevatten. Tevens wordt geconcludeerd dat de resultaten betrouwbaarder zijn aangezien er minder oorzaken voor variatie zijn die een niet-natuurlijke oorsprong hebben. Hiermee is aangetoond dat bemonstering met de SorbiCell een betrouwbaar alternatief is ten opzichte van de bestaande bemonsteringsmethoden.

Voor toepassing van de SorbiCell is draagvlak vanuit het bevoegde gezag gewenst. Op dit vlak hebben de gemeentes Dordrecht en Rotterdam een positieve bijdrage en reactie geleverd. In relatie tot landelijk draagvlak kan worden vermeld dat de SorbiCell één van de beschouwde bemonsteringstechnieken is in de nieuw te verschijnen NPR 5741.

Ten slotte wordt geconcludeerd dat de kwaliteit/prijs-verhouding van de SorbiCell groter is dan, en in ieder geval gelijk is aan, de kwaliteit/prijs-verhouding van de klassieke grondwatermonstername.

Het consortium is van mening dat de SorbiCell een goed en betrouwbaar alternatief vormt voor het bepalen van grondwaterkwaliteit en dat het gebruik van de SorbiCell gestimuleerd zou moeten worden.

Trefwoorden

Gecontroleerde termen:

monitoring
(grond)water bemonsteringstechniek
bodemsanering

Vrije trefwoorden:

passieve samplers
spoorzout
gemiddelde concentratie

Titel project

Toepassing van SorbiCell bij grondwatermonitoring

Projectleiding

Royal Haskoning

SUMMARY

Groundwater monitoring plays a key role in remediation projects. It is used in evaluating whether the remediation targets are met, as well as for establishing temporal (decreasing) concentration trends. In the Netherlands, a new guidance document (BRL 6000) requires the target to be met in three consecutive groundwater sampling events. The problem is that measured concentrations often vary considerably over time. These variations are observed at both high and low concentrations. They are caused by natural variations in groundwater concentrations, as well as by variations due to sampling conditions (e.g. pump discharge during sampling). Due to these high concentration variations, interpreting the groundwater monitoring results is difficult. The temporal patterns become clear only after many repetitive samplings. This means that drawing valid conclusions on the actual processes in the soil and groundwater requires numerous samples over time, which are costly and labour-intensive.

The current project demonstrates the application of the SorbiCell, a new type of passive sampling device. The project began with the following hypothesis: Applying SorbiCells for measuring contaminant concentrations in groundwater will yield time-averaged concentration profiles, and consequently reduce the variation in the measured results. This will simplify the data interpretation, as well as the identification of actual processes, leading to a more efficient and cost-effective monitoring process.

In this project, a sampling protocol for using Sorbicells was developed and rigorously validated. The validation was performed at different scales: laboratory tests, controlled semi-field experiments, and real world contaminated sites. The results clearly show that measured concentrations obtained using SorbiCells are comparable with groundwater sampling following the BRL 2000 guidance document. The results show that using Sorbicells has two important advantages. The first is an averaging of the natural temporal variations in the groundwater contaminant concentrations. The second is that handling the SorbiCell equipment in the field is simple, compared to regular groundwater sampling. It involves no pumping and requires less work. This reduces the undesirable variations due to the sampling process itself.

Support of the governmental authorities is desirable for the application of the SorbiCell. At this level, the municipalities of Rotterdam and Dordrecht delivered a positive response and contribution. In relation to national support, it is stated that the SorbiCell is one of the considered sampling techniques in the newly published National Practical Guideline NPR 5741.

In conclusion, results measured with SorbiCell are more easily interpreted, thanks to lower variations and fewer outliers. Importantly, the results are also less prone to variation due to sampling artefacts, and the quality/price ratio is better than, or at least equal to regular groundwater sampling.

In the opinion of the consortium, SorbiCells offer a viable and reliable alternative technology for monitoring groundwater quality. The consortium recommends that the application of this technology should be stimulated.

INHOUDSOPGAVE

	Blz.
SAMENVATTING	i
SUMMARY	iii
1 ALGEMEEN	1
1.1 Inleiding	1
1.2 Aanleiding en probleemstelling	1
1.3 Doelstelling	2
1.4 Leeswijzer	2
2 HET PROJECT: UITVOERING EN EVALUATIE	3
2.1 Uitgevoerde werkzaamheden	3
2.2 Evaluatie	3
3 BESCHRIJVING TECHNIEK SORBICELL	6
3.1 Achtergrond	6
3.2 Werking SorbiCell	6
3.3 Specificaties gebruikte SorbiCell en GWS tijdens SKB-project	10
4 WERKWIJZE VOOR TOEPASSING SORBICELL	12
4.1 Eerste stap: Afwegen inzet SorbiCell	12
4.2 Tweede stap: Verzamelen voorinformatie	12
4.3 Derde stap: Bestellen SorbiCell en GWS	13
4.4 Vierde stap: Plaatsen van de SorbiCell en GWS	14
4.5 Vijfde stap: Ophalen SorbiCell na bemonsteringsperiode	15
4.6 Zesde stap: Analyseren van de SorbiCell	15
4.7 Zevende stap: Interpretatie analyseresultaten	16
5 ONDERBOUWING EN TROUBLESHOOTING SORBICELL	17
5.1 Correlatielijn volume water – oplossing spoorzout	17
5.1.1 Effect aanwezigheid andere zouten in grondwater	19
5.2 Goed ontwerp SorbiCell en GWS	20
5.3 Interpretatie: Een vergelijking van concentraties o.b.v. grondwatermonsters en SorbiCell	21
5.3.1 Semiveld-experiment met staande buizen	22
5.3.2 Veldexperimenten met peilbuizen op twee monitoringslocaties	28
6 ECONOMISCHE ASPECTEN SORBICELL	38
7 CONCLUSIES	41
8 LITERATUURLIJST	42

BIJLAGEN

1. Informatie onderzoeklocaties
2. Gebruiksaanwijzing GWS40 en productbladen
3. Invloed van ion samenstelling op de oplosbaarheid van spoorzout
4. Veldexperiment om doorstroomsnelheid te bepalen
5. Overzicht van projecten waar SorbiCell is ingezet
6. Laboratoriumexperimenten werking en analyse SorbiCell

1 ALGEMEEN

1.1 Inleiding

In 2005 is een consortium opgericht dat, met een bijdrage van de Stichting Kennisontwikkeling en Kennisoverdracht Bodem (SKB), de bruikbaarheid van SorbiCell voor monitoringsdoeleinden wilde onderbouwen. Hiertoe is de SorbiCell gedemonstreerd op twee locaties waar een monitoring wordt uitgevoerd. Met dit demonstratieproject¹ beoogde het consortium het volgende:

- Aantonen dat bemonstering met SorbiCell een betrouwbaar alternatief is ten opzichte van de bestaande bemonsteringsmethoden.
- Draagvlak creëren bij het bevoegde gezag, zijnde de gemeenten Dordrecht en Rotterdam, voor monitoring met behulp van de SorbiCell.
- Inzicht krijgen in de kosten van toepassing van SorbiCell.

Dit rapport is een weergave van het eindresultaat dat met het demonstratieproject is bereikt.

Consortium demonstratieproject

Het consortium bestaat uit:

- Proceseigenaar monitoringen: Vopak Chemicals Logistics Netherlands B.V. (hierna Vopak).
- Onafhankelijk expert: Wageningen UR.
- Uitvoerders: Sorbisense A/S, ALcontrol Laboratories en Royal Haskoning (penvoerder consortium).

In verband met het creëren van draagvlak voor de toepassing van SorbiCell is tijdens het project contact gezocht met de volgende overheden:

- DCMR Milieudienst Rijnmond (namens gemeente Rotterdam)
- Milieudienst Zuid-Holland Zuid (namens gemeente Dordrecht).

1.2 Aanleiding en probleemstelling

In het kader van grondwatersaneringen wordt ten behoeve van de voortgang van de sanering veelal een grondwatermonitoring uitgevoerd. Doelstelling van een dergelijke grondwatermonitoring kan het vaststellen van een (afnemende) trend zijn, maar ook bepalen of de saneringsdoelstelling is bereikt. Sinds enige tijd dient hiertoe in het kader van de BRL 6000 in drie achtereenvolgende monitoringsronden te zijn aangetoond dat de saneringsdoelstelling is bereikt. Een veel voorkomend probleem hierbij is de variatie als functie van de tijd in aangetoonde concentraties.

De soms zeer grote variatie in concentraties treedt bij zowel hoge als lage concentraties op. Deze variatie in concentraties wordt veroorzaakt door onder meer de natuurlijke variatie in grondwaterconcentraties en variaties als gevolg van bemonstering (pompsnelheid tijdens afpompen peilbuis en monsterneming). De aanwezigheid van deze variatie in de concentraties maakt het moeilijk om de resultaten te interpreteren en

¹ SKB project PT5408 "Toepassing van Sorbisampler bij grondwatermonitoringen".

statistisch te onderbouwen. Pas na heel veel² metingen worden temporele patronen in de concentraties duidelijk waarmee uitspraken gedaan kunnen worden over het al of niet optreden van processen in de bodem.

Voor dit project is de volgende hypothese gehanteerd:

Toepassing van de SorbiCell voor concentratiemetingen in het grondwater bij bodemsaneringen leidt tot de vaststelling van de tijdsgemiddelde-concentratie en daarmee tot minder variatie in gemeten resultaten. Hierdoor wordt de interpretatie van de resultaten eenduidiger waardoor optredende processen sneller geïdentificeerd kunnen worden. De monitoring wordt daarmee efficiënter en dus kosteneffectiever. Op basis van meer betrouwbare data kunnen betere beslissingen worden genomen.

1.3 Doelstelling

Het consortium heeft zichzelf het volgende tot doel gesteld:

1. Aantonen dat bemonstering met de SorbiCell een betrouwbaar alternatief is ten opzichte van de bestaande bemonsteringsmethoden.
2. Draagvlak creëren bij het bevoegde gezag, zijnde de gemeenten Dordrecht en Rotterdam, voor monitoring met behulp van de SorbiCell.
3. Inzicht krijgen in de kosten van toepassing van SorbiCell.

Door de doelstellingen wil het consortium inzicht geven in de bruikbaarheid van de SorbiCell bij het monitoren van de grondwaterkwaliteit.

1.4 Leeswijzer

In hoofdstuk 2 wordt ingegaan op de uitvoering van het project. Hierin worden de projectuitvoering en de procesmatige aspecten van het project beschreven en geëvalueerd. Enerzijds is dit hoofdstuk bedoeld voor partijen die betrokken zijn bij vergelijkbare demonstraties van bodemonderzoekstechnieken. Anderzijds wordt in dit hoofdstuk ingegaan op het creëren van draagvlak voor de SorbiCell bij het bevoegd gezag (zie doelstelling 2 in paragraaf 1.3).

Hoofdstuk 3 bevat een techniekbeschrijving van de SorbiCell, waarmee het werkingsprincipe van de SorbiCell wordt uitgelegd. Tevens wordt ingegaan op de aanpassingen aan het ontwerp van de SorbiCell, zoals die tijdens de uitvoering van het project zijn gedaan.

Hoofdstuk 4 beschrijft op welke wijze de SorbiCell volgens het consortium moet worden ingezet om op betrouwbare wijze grondwaterbemonsteringen uit te voeren. De werkwijze zoals beschreven in hoofdstuk 4 vormt het belangrijkste resultaat van dit project. Met deze werkwijze is het consortium overtuigd dat de SorbiCell klaar is om ingezet te worden als grondwateronderzoekstechniek (zie doelstelling 1 in paragraaf 1.3).

² Het aantal metingen is afhankelijk van de waargenomen variatie en fluctuaties. Voor de onderzoekslocaties in dit project is bepaald dat het aantal benodigde waarnemingen om statistisch onderbouwde uitspraken te kunnen doen uiteenloopt van circa tien tot enkele tientallen metingen voor een monitoringsperiode van 12 maanden (afhankelijk van de gewenste betrouwbaarheid).

In hoofdstuk 5 wordt ingegaan op enkele aspecten van de SorbiCell die nader onderzocht zijn gedurende de looptijd van het SKB-project.

De kosten die gemoeid zijn met het inzetten van de SorbiCell zijn weergegeven in hoofdstuk 6 (zie doelstelling 3 in paragraaf 1.3).

Ten slotte worden in hoofdstuk 7 conclusies getrokken en aanbevelingen gedaan over de inzet van de SorbiCell.

2 HET PROJECT: UITVOERING EN EVALUATIE

2.1 Uitgevoerde werkzaamheden

Tabel 1 geeft een beknopt overzicht van alle activiteiten die het consortium heeft uitgevoerd in dit project, maar ook van relevante activiteiten die door Sorbisense en ALcontrol Laboratories parallel aan dit project zijn uitgevoerd, maar niet in het (oorspronkelijke) projectplan zijn beschreven. In tabel 1 is tevens een relatie gelegd tussen de fasering zoals die is beschreven in het projectplan [lit-1] enerzijds en anderzijds de activiteiten zoals die zijn uitgevoerd in de periode 2006-2007. Uit tabel 1 wordt afgeleid dat bij de projectuitvoering niet wezenlijk³ is afgeweken van het projectplan. Hieronder wordt nog op enkele praktische projectervaringen nader ingegaan.

Verontreinigingssituatie

Voor dit project is gebruik gemaakt van bodeminformatie die voor projectaanvang reeds beschikbaar was bij Vopak. Voor de locatie Vopak TTR betreft het informatie over de grondwaterkwaliteit die tijdens de monitoring van sanering is verkregen. Voor de locatie Vopak Dordrecht betreft het gegevens over de grondwaterkwaliteit die tijdens de monitoring van een stabiele situatie is verkregen. Voor een uitgebreide beschrijving van de onderzoekslocaties wordt verwezen naar bijlage 1.

De beschikbare informatie was voldoende om peilbuizen te selecteren die geschikt zijn voor plaatsing van de SorbiCell en om een voldoende concentratiegradient te krijgen zodat de werking van de SorbiCell bij verschillende concentraties kon worden gedemonstreerd.

Voorinformatie noodzakelijk?

Voor een juiste technische dimensionering van de SorbiCell is het nodig om voorinformatie over de situatie op de monitoringslocatie te verzamelen. Zo is het nodig om inzicht te hebben in de grondwaterstand en fluctuaties in de grondwaterstand (met name bij plaatsing van de SorbiCell kort onder de grondwaterspiegel. In dit project is om die reden toegewerkt naar een werkwijze om de SorbiCell op een correcte wijze te kunnen inzetten. Daarbij wordt nadrukkelijk aandacht besteed aan welke voorinformatie beschikbaar dient te zijn.

2.2 Evaluatie

Bij deze evaluatie is gesteld dat de effectiviteit en het succes van dit project kan worden afgemeten aan de hand van de volgende aspecten (vrij naar [lit-2]⁴):

³ Voor wat betreft de planning moet hiervoor een uitzondering worden gemaakt (zie verder §2.2).

⁴ NB: in [lit-2] wordt tevens gesteld dat in een succesvol project met een sterk procesmatig karakter,

Tabel 1. Overzicht uitgevoerde werkzaamheden en relatie met basisprojectplan

Fasering uit projectplan [lit-1]*	Vorbereiding	Fase 1	Fase 2	Eindrapportage en kennisoverdracht	Labexperimenten	Staande buis experiment
Doel:	Selectie van geschikte adsorptiemiddelen.	Meten van effectieve stromingssnelheid in het veld	Meten van gemiddelde concentratie aan verontreiniging			
	Selectie van peilbuizen op beide onderzoekslocaties.					
	interne workshop met consortiumleden.					
okt-2005	<i>Vorbereidingsfase afgerond, zie [lit-3]</i>	In de periode oktober 2005- februari 2006 is voor beide onderzoekslocaties in twee meetrondes de effectieve stromingssnelheid in het veld bepaald.				
		Daarnaast is het ontwerp van de Sorbisense verder ontwikkeld.				
feb-2006		Ten slotte is een analyseprotocol opgesteld voor de extractie van de patronen en de analyse van het extract.	Vertaling resultaten fase 1 naar dimensionering Sorbisense voor langere installatieperiodes (3 en 5 maanden)			
apr-2006			In de periode april-oktober 2006 is op de locatie Vopak TTR in twee installatierondes de grondwaterkwaliteit bepaald met Sorbisense. Voorafgaand, tijdens en na de installatieperiodes zijn watermonsters cf BRL2000 genomen en geanalyseerd om de vergelijking te kunnen maken.			

Fasering uit projectplan [lit-1]*	Vorbereiding	Fase 1	Fase 2	Eindrapportage en kennisoverdracht	Labexperimenten	Staande buis experiment
nov-2006			In de periode juni-november 2006 is op de locatie Vopak Dordrecht één installatieronde uitgevoerd. De analyseresultaten van vinylchloride waren niet bruikbaar voor verdere interpretatie (te hoge detectielimiet).	In 2006 is het SKB-project gepresenteerd op BodemBreed		In de periode november 2006-mei 2007 is een semiveld-experiment uitgevoerd met staande buizen. <i>Resultaten opgenomen in voorliggende rapportage</i>
dec-2006					In de periode december 2006-mei 2007 is onderzoek uitgevoerd met als doel: - vaststellen of stoffen volledig worden geadsorbeerd en weer kunnen worden geëxtraheerd. - verlagen van detectielimieten, interpretatie van resultaten bij lage concentraties mogelijk is. <i>Resultaten opgenomen in voorliggende rapportage</i>	
mrt-2007				Presentatie en discussie bij en met afdeling Bodem van DCMR.		
mei-2007						
jun-2007			In de periode juni-oktober 2007 is op de locatie Vopak Dordrecht een tweede installatieronde uitgevoerd, inclusief analyse van de patronen.	De periode oktober 2007-oktober 2008 is aangewend voor interpretatie van de resultaten. Discussie door de uitvoerenden over de resultaten, uitmondend in het opstellen van een eindrapportage.		
okt-2008-april 2009			<i>Fase 2 afgerond (voorliggende rapportage)</i>	<i>Eindrapportage afgerond (voorliggende rapportage).</i>		

- *Resultaat*: dit verwijst naar de ‘inhoudelijke producten’ die in het project tot stand zijn gebracht zoals onderzoeksresultaten, protocol voor bemonstering, (tussen-)rapportages en verslagen.
- *Draagvlak*: dit heeft betrekking op de mate waarin de betrokken instanties het gebruik van de SorbiCell, zoals beschreven in dit project, ondersteunen.
- *Verandering in omgeving*: hiermee wordt bedoeld in welke mate het project een duurzame verandering heeft teweeggebracht in de omgeving van de consortiumleden.

Resultaat

Met betrekking tot de ‘tastbare en bespreekbare’ producten constateert het consortium dat de behaalde projectresultaten (d.w.z. dit rapport en [lit-3 en lit-4]), deels overeenkomen met de beoogde projectresultaten bij aanvang van het SKB-project [lit-1]. Het beoogde deelresultaat over fase 2 is qua onderzoeksresultaten verwerkt in dit eindrapport. Het consortium is van mening dat met het eindproduct van het project een omvattend totaalbeeld van de bruikbaarheid van de SorbiCell is verkregen.

Voor aanvang van het project is geschat dat in ca. 10 maanden het project kon worden afgerond; uiteindelijk waren hiervoor ca. 40 maanden noodzakelijk. Deze doorlooptijd is met name bepaald doordat het project niet alleen een demonstratie van de SorbiCell betrof, maar ook deels een ontwikkelproject is geweest. In het project is namelijk de SorbiCell doorontwikkeld, zodat deze toegespitst is op de Nederlandse peilbuizen. Tevens is door ALcontrol een analyseprotocol ontwikkeld voor een brede range aan componenten. Hierbij heeft met name het onvoldoende nauwkeurig detecteren van de zeer vluchtige organochloorverbindingen tot vertraging geleid. Voor deze onvoorziene problemen was in de planning geen ruimte gereserveerd.

Draagvlak

Het consortium is van mening dat in dit project het draagvlak voor het gebruik van de SorbiCell als monitoringsinstrument is vergroot door het volgende:

Overleg met bevoegd gezag

Bij de start van het project is het bevoegd gezag Wet bodembescherming (Wbb) voor beide onderzoekslocaties uitgenodigd om kennis te nemen van het project en de in te zetten techniek. Beide overheidsinstanties hebben met belangstelling kennis genomen van de SorbiCell en hebben vanuit een gezonde dosis wantrouwen input gegeven aan de discussie. Daarnaast is bij de DCMR een presentatie gegeven voor de gehele afdeling Bodem, waarbij uitvoerig is gediscussieerd over het inzetten van de SorbiCell. Positieve uitkomst hiervan is dat de vanuit DCMR betrokken persoon heeft aangegeven dat voor de monitoring van de sanering op de locatie Vopak TTR SorbiCell ingezet kan worden.

deze 3 aspecten even belangrijk zijn; veronachtzaming van 1 (of meerdere) van deze aspecten verkleint de kans op succes aanmerkelijk.

Verandering in omgeving

Deelnemers van het consortium die op enigerlei wijze betrokken zijn bij de uitvoering van dit project, zijn van mening dat de bruikbaarheid van de SorbiCell is aangetoond en dat de techniek toepasbaar is voor de monitoring van grondwaterkwaliteit. Daarnaast is er vanuit andere bodemprofessionals en overkoepelende organisaties in toenemende mate aandacht voor het mogelijk maken van het inzetten van bodemonderzoekstechnieken anders dan de standaard boringen en peilbuizen in combinatie met laboratoriumanalyses. In dit verband wordt gewezen naar de volgende uitgevoerde of het komend jaar uit te voeren activiteiten:

- Het opnemen van 130 bodemonderzoekstechnieken in de Richtlijn Herstel en Beheer (water)bodemkwaliteit (waaronder ook de SorbiCell).
- Het door Stichting Infrastructuur Kwaliteitsborging Bodembeheer (SIKB) gestarte project om de BRL2000 (en BRL6000) aan te passen zodat bodemonderzoekstechnieken inzetbaar worden.
- De aanpassing van de NPR5741 (met een vermelding van de Sorbisenese als SorbiCell) door de NEN, die een direct verband heeft met de NEN5740, de norm voor het verkennend bodemonderzoek.
- Het door NEN gestarte project om een Nederlandse Technische Afspraak (NTA) voor nader bodemonderzoek op te stellen, waarbij inzet van bodemonderzoekstechnieken mogelijk wordt gemaakt.

Ondanks de bovenstaande ontwikkelingen is het consortium van mening dat de daadwerkelijke toepassing van de SorbiCell zich nog in een beginstadium bevindt, in de zin van het aantal toepassingen in praktijksituaties. Echter, gedurende de looptijd van het SKB-project is de SorbiCell met succes in een aantal projecten gebruikt (zie bijlage 5 voor een overzicht).

3 BESCHRIJVING TECHNIEK SORBICELL

3.1 Achtergrond

Passieve samplers zijn monsternametechnieken die gedurende een langere periode in contact staan met het te bemonsteren medium (b.v. grondwater) en daarmee de natuurlijke variatie in concentraties aan (verontreinigende) stoffen uitmiddelt. Voorbeelden hiervan zijn diffusiesamplers, actieve-koolbuisjes, de Gore-Sorber en de SorbiCell.

Diffusiesamplers komen in vele gedaanten voor. De meest eenvoudige is een zogeheten dialysecel met gedemineraliseerd water die in het grondwater wordt gehangen. De veronderstelling is dat door diffusieprocessen de samenstelling in de dialysecel in (een dynamisch) evenwicht komt met het omliggende water, waarmee een gemiddelde concentratie geschat kan worden. Een dergelijke diffusiecel is gedemonstreerd in het SKB project PT04-104: "Toepassingsmogelijkheden van diffusiesamplers bij een VOCl-grondwaterverontreiniging". Een knelpunt bij dit soort bemonsteringssystemen is dat het in evenwicht komen een onbekende hoeveelheid tijd kost en dat daardoor onzeker is hoe de gemeten concentratie zich verhoudt tot de werkelijke concentratie.

Toepassing van sorptiesamplers zoals actieve-koolbuisjes en de Gore-Sorber (vluchtige verbindingen) in de bodem is gebaseerd op een iets ander principe. In plaats van dat er een evenwicht met de concentratie in het omliggende grondwater wordt bereikt worden de te bemonsteren stoffen (volledig) geadsorbeerd aan een adsorptiemiddel. In het laboratorium wordt, na een extractie van het adsorptiemiddel, de totale hoeveelheid bepaald die is geadsorbeerd. Het probleem met deze methoden is dat het niet bekend is hoe de geadsorbeerde hoeveelheid gerelateerd is aan de opgeloste concentratie in het grondwater. Dit komt doordat onbekend is hoe het adsorptieproces afhankelijk is van de diffusie-eigenschappen van de sampler, de concentratie in het grondwater en de hoeveelheid grondwater die langs de sampler stroomt.

De werking van de SorbiCell onderscheidt zich op essentiële punten van de diffusiesamplers en de sorptiesamplers. In de volgende paragraaf is de werking van de SorbiCell toegelicht.

3.2 Werking SorbiCell

De SorbiCell is een patroon dat gevuld is met een adsorptiemiddel (ook wel adsorbent genoemd) en een spoorzout (zie foto 1).

De SorbiCell wordt in alle gevallen op een systeem gemonteerd, zodat een stabiele doorstroming wordt gecreëerd van de SorbiCell. Voor het gebruik van de SorbiCell in peilbuizen is door Sorbisense een systeem ontwikkeld dat met de naam GWS wordt aangeduid. De GWS is in verschillende diameters verkrijgbaar, waarbij de diameter in millimeters aan de naam wordt toegevoegd. Een GWS met een diameter van 40 mm wordt dus GWS40. De GWS bestaat uit verschillende onderdelen, te weten een polyethyleen (HDPE) reservoir met een gewicht erin (zodat het systeem naar beneden zakt in de peilbuis). Het HDPE reservoir is verder voorzien van een afsluitende dop waar een luchtslang in kan worden gemonteerd en waaraan een veiligheidskoord kan worden bevestigd, zodat het systeem weer uit de peilbuis kan worden gehaald.

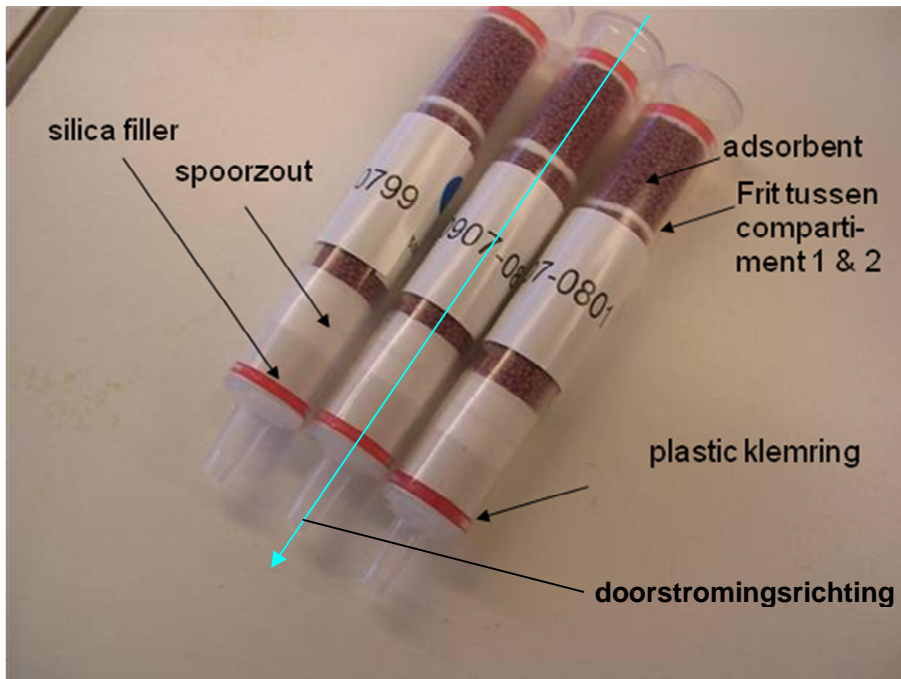
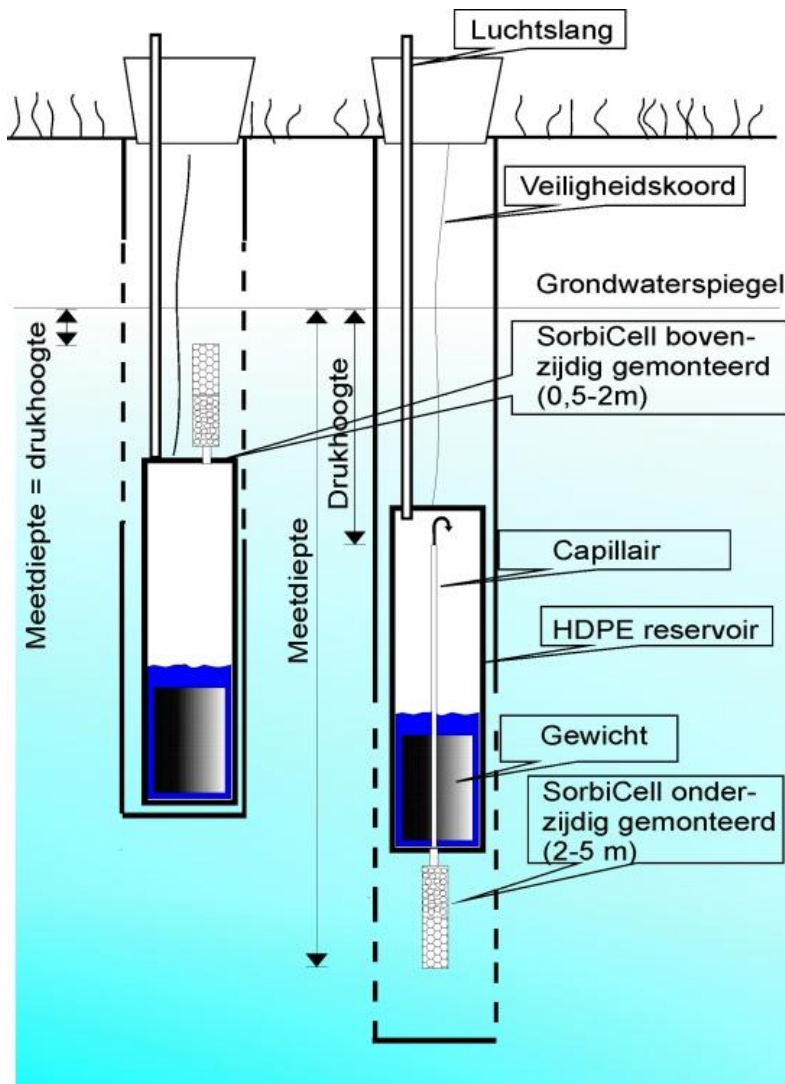


Foto 1. Drie SorbiCells met verschillende onderdelen.

Als de SorbiCell gemonteerd op de GWS in een peilbuis onder de grondwaterspiegel wordt geplaatst, wordt een doorstroming door de SorbiCell gecreëerd. Er zijn twee manieren om de SorbiCell op de GWS te monteren, aan de bovenzijde van de GWS en aan de onderzijde van de GWS. Aan welke zijde de SorbiCell wordt gemonteerd hangt af van hoe ver onder de grondwaterspiegel de SorbiCell en GWS worden geplaatst (de meetdiepte in figuur 1). De doorstroming van de SorbiCell vindt namelijk plaats onder invloed van het drukverschil dat aanwezig is tussen de grondwaterkolom die boven de SorbiCell staat. Figuur 1 is een schematische weergave van beide mogelijkheden van het monteren van de SorbiCell op een GWS.

In het geval van montage aan de bovenzijde van de GWS is de drukhoogte gelijk aan de meetdiepte. Bij montage aan de onderzijde, waarbij in de GWS tevens een capillair aanwezig is (zie hieronder voor een toelichting), is de drukhoogte gelijk aan het verschil tussen de grondwaterspiegel en de bovenzijde van het capillair.

Montage van de SorbiCell aan de bovenzijde van de GWS vindt plaats als de meetdiepte minder dan 2 meter bedraagt. In dat geval heeft de SorbiCell van zichzelf voldoende weerstand om een stationaire doorstroming van de SorbiCell te creëren. SorbiCells met verschillende weerstanden kunnen worden geleverd om de doorstroomsnelheid te reguleren. Montage aan de onderzijde van de GWS kan plaatsvinden als de meetdiepte groter is dan 2 meter. In dat geval is in het HDPE reservoir een hevelslang (capillair) gemonteerd dat in contact staat met de SorbiCell en zorgt voor een stationaire doorstroming van de SorbiCell. In beide gevallen zorgt de luchtslang er voor dat in het HDPE reservoir een atmosferische druk aanwezig is, waardoor de drukgradiënt van de grondwaterkolom boven de SorbiCell gehandhaafd blijft.



Figuur 1. Schematische weergave van de SorbiCell gemonteerd aan de bovenzijde van een GWS (links) en aan de onderzijde van een GWS (rechts).

Het grondwater dat door de SorbiCell stroomt komt in aanraking met de adsorbent waarbij de te monitoren component(en) wordt (worden) geadsorbeerd. Voordat het grondwater de SorbiCell verlaat stroomt het in de SorbiCell nog door het spoorzout dat instantaan met de maximale oplosbaarheid oplost. Het grondwater wordt vervolgens opgevangen in het HDPE reservoir.

Indien de meetdiepte groter is dan 5 meter, kan in de GWS een capillair met zeer kleine binnendiameter worden aangebracht dat een stabiele doorstroming van de SorbiCell bewerkstelligd. In dat geval is weerstand die de SorbiCell heeft verwaarloosbaar ten opzichte van de weerstand van het capillair. Bij het gebruiken van een capillair kan de doorstroomsnelheid door de SorbiCell vooraf worden berekend door wet van Poiseuille toe te passen. Bij steady state wordt de doorstroomsnelheid, D (in ml/uur), als volgt berekend:

$$D = 3,53 \times 10^{14} \times \frac{p \times r^4}{8 \times h \times L} \times \Delta P$$

waarin,

D= doorstroomsnelheid (ml/uur)

r = diameter van capillair (cm)

L = lengte van capillair (cm)

η = viscositeit van de vloeistof (centipoise)

ΔP = drukgradiënt over capillair (cm)

Op deze manier kan in de GWS met een capillair de doorstroomsnelheid van de SorbiCell worden gereguleerd door de diameter en de lengte van het capillair te variëren. De gewenste doorstroomsnelheid wordt berekend op basis van de gewenste duur van de bemonsteringsperiode en het volume in het HDPE reservoir (de hoeveelheid water die opgevangen kan worden in het HDPE reservoir). Vervolgens worden de drukgradiënt en Poiseuilles wet toegepast om de optimale diameter en lengte te berekenen.

De SorbiCell wordt eenmalig gebruikt; terwijl de GWS kan worden hergebruikt. Nadat de SorbiCell gedurende de bemonsteringsperiode is blootgesteld aan het passerende (grond)water wordt deze naar het laboratorium gebracht waar de te analyseren stoffen worden geëxtraheerd om daarna met standaardmethoden geanalyseerd te worden.

Een belangrijke onderscheidende factor van de SorbiCell is het feit dat drie belangrijke eigenschappen van het bemonsteringssysteem zijn te beïnvloeden:

1. In tegenstelling tot diffusiecellen vindt er een convectief transport van water door de SorbiCell plaats. Uniek is dat het doorstroomvolume wordt gemeten met behulp van een spoorzout (standaard wordt de SorbiCell voorzien van calciumcitraat als spoorzout). Door de hoeveelheid spoorzout⁵ te variëren kan het meetbereik – het volume water dat nauwkeurig kan worden gemeten- worden gereguleerd.
2. Het adsorptiemiddel wordt geselecteerd met het oogmerk om de chemische stoffen te kunnen binden die relevant zijn voor een bepaalde locatie. Hierbij werkt het adsorptiemiddel als een "oneindige put", d.w.z. alle verontreiniging (die gemonitord wordt), die door de SorbiCell (en daarmee het adsorptiemiddel) passeert, wordt gebonden aan het adsorptiemiddel. De adsorptiecapaciteit van de capsule is afgestemd op de stromingscondities en het te bemonsteren volume in het veld. Daarnaast moet het uiteraard mogelijk zijn om de te monitoren verontreiniging in het laboratorium weer te extraheren.
3. De hydraulische weerstand van de SorbiCell in combinatie met de GWS is te beïnvloeden waardoor de doorstroomsnelheid van de SorbiCell geoptimaliseerd kan worden, afhankelijk van de gewenste duur van de bemonsteringsperiode.

De SorbiCell en GWS zijn gepatenteerd en de patenten zijn in bezit van Sorbisense. Het gaat om de volgende patentnummers:

- SorbiCell: WO 2003098167 (Jonge, H. de, Rothenberg, G. 2003)
- GWS: DK2005/000613 (de Jonge, 2005)

⁵ Het is ook mogelijk om een ander spoorzout met een ander oplosbaarheidsproduct te hanteren. Dit is afhankelijk van de gewenste bemonsteringsperiode en kan in overleg met Sorbisense worden bepaald.

3.3 Specificaties gebruikte SorbiCell en GWS tijdens SKB-project

Tijdens de uitvoering van dit SKB-project zijn de SorbiCell en voornamelijk de GWS aangepast zodat de plaatsing in de peilbuizen eenvoudiger is geworden.

Op basis van de eerste ervaringen met het plaatsen van de SorbiCell in combinatie met de GWS in de peilbuizen, zijn aanpassingen doorgevoerd om eenvoudige plaatsing mogelijk te maken in nauwe peilbuizen en peilbuizen die uit het lood staan. Op locaties, waar de peilbuizen een inwendige diameter hebben van 25 mm, kan gebruik gemaakt worden van een flexibele half doorzichtige witte PE-slang (GWS_Flex). Door de kleine diameter van de peilbuizen is er vooralsnog alleen ruimte voor één SorbiCell per GWS_Flex. Deze versie is in het SKB-project op de locatie Vopak TTR toegepast.

Op locaties, waar de peilbuizen een inwendige diameter hebben van minimaal 45 mm, kan gekozen worden voor een flexibele PE buis met een uitwendige diameter van 32 of 40 mm (GWS32 en GWS40). In dit systeem kunnen twee SorbiCells worden gemonteerd. De GWS32 is in het SKB-project op de locatie Vopak Dordrecht toegepast omdat de peilbuizen uit het lood bleken te staan circa 1 m onder maaiveld. Een foto van de GWS40 met SorbiCell is opgenomen in foto 2. De GWS 32 is identiek met uitzondering van de buitendiameter.



Foto 2. Overzichtsfoto GWS40 met SorbiCell

In foto 3 is een detailfoto opgenomen waarop te zien is hoe de SorbiCell gemonteerd is op de bovenzijde van een GWS_Flex.

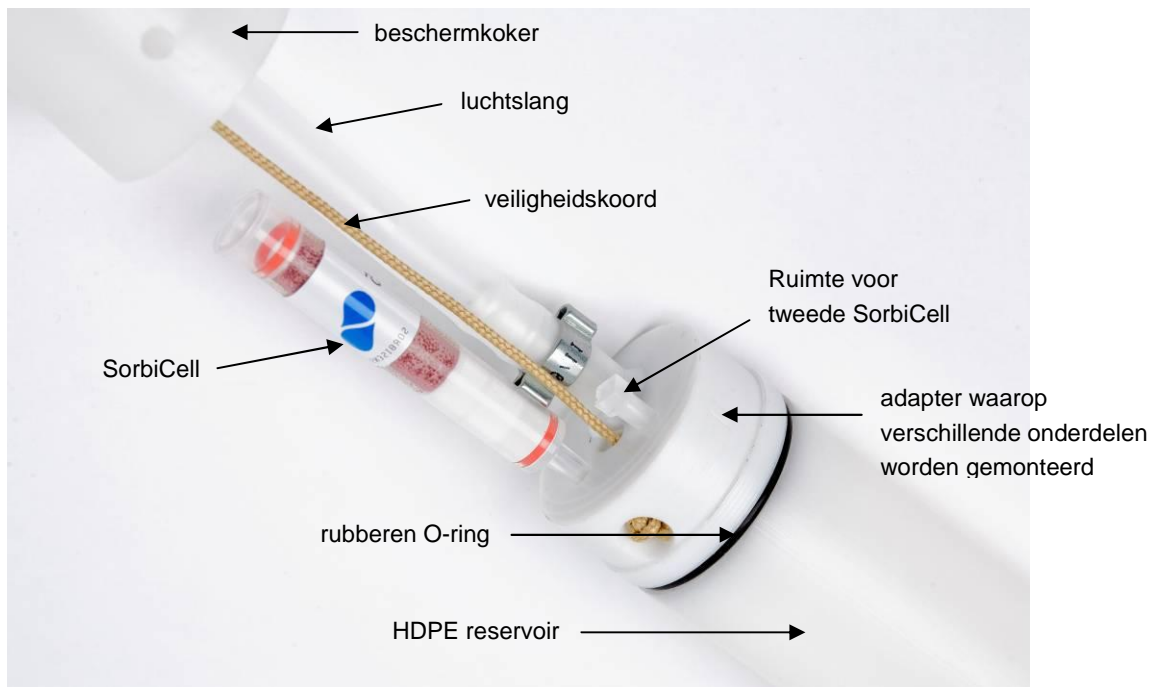


Foto 3. Detailfoto van een GWS40 met luchtslang, veiligheidskoord en één SorbiCell gemonteerd op de adapter aan de bovenzijde van de GWS40

4 WERKWIJZE VOOR TOEPASSING SORBICELL

In dit hoofdstuk wordt ingegaan op de wijze waarop de SorbiCell naar overtuiging van het consortium dient te worden ingezet, gezien de ervaring en kennis die in het SKB-project en in andere projecten is opgedaan. Daarbij wordt ingegaan op de benodigde voorinformatie en aandachtspunten.

Gedurende de uitvoering van het SKB-project zijn door de uitvoerende organisaties in het consortium aanvullende activiteiten en onderzoeken uitgevoerd om de bruikbaarheid van de SorbiCell verder te onderbouwen. In de beschrijving van de verschillende stappen in de werkwijze wordt indien relevant aangegeven dat extra activiteiten zijn uitgevoerd; een nadere beschrijving van die extra activiteiten en de resultaten daarvan zijn opgenomen in hoofdstuk 5.

4.1 Eerste stap: Afwegen inzet SorbiCell

De eerste stap in het inzetten van de SorbiCell is het afwegen of de resultaten van de SorbiCell bijdragen aan een te nemen beslissing of te bereiken doelstelling. In een door SKB georganiseerde Kennisintegratiesessie in 2006 is voor meet- en monitoringstechnieken afgewogen in welke fasen van de bodemketen de verschillende technieken inzetbaar zijn zodat ze bijdragen aan de doelstelling van die fasen (zie [lit-5]). De deelnemers aan deze Kennisintegratiesessie (waaronder de uitvoerenden van het consortium van dit SKB-project) hebben aangegeven dat de SorbiCell inzetbaar is tijdens het nader bodemonderzoek, het saneringsonderzoek, de uitvoering en monitoring van de sanering en de nazorgfase. In deze fasen van de bodemketen worden onderzoeken uitgevoerd die baat hebben bij betrouwbare resultaten. De SorbiCell kan aan die voorwaarden voldoen.

Daarnaast kunnen onder andere de volgende punten aanleiding vormen om de SorbiCell in te zetten:

- Er is sprake van hoge variatie in concentraties in de tijd.
- Er is sprake van een langlopende monitoring of lange monitoringsfrequenties.
- Er is sprake van diepe peilbuizen, waarvoor lange voorpomptijden benodigd zijn.
- Er is sprake van hoge transportkosten, bijvoorbeeld vanuit het buitenland.

Het bemonsteren van grondwater met behulp van de SorbiCell kan op dit moment ingezet worden voor nitraat, fosfaat en een breed spectrum aan verontreinigingen, waaronder de aromaten, MTBE, vluchtige gechlloreerde componenten (inclusief vinylchloride), vluchtige organische componenten (waaronder cresolen, chloorbenzenen, chloorethanen, naftaleen, butylbenzenen). In bijlage 2 is het productblad van de SorbiCell opgenomen, waarin een uitgebreidere opsomming van deze componenten is opgenomen. Tevens worden er momenteel SorbiCells gevalideerd voor bestrijdingsmiddelen, zware metalen, chloride en sulfaat.

4.2 Tweede stap: Verzamelen voorinformatie

Het werkingsprincipe van SorbiCell is gebaseerd op het gebruiken van de waterdruk om een stromingsgradiënt te creëren over de SorbiCell. Om gedurende de bemonsteringsperiode een stabiele doorstromingssnelheid door de SorbiCell te creëren is het essentieel om voldoende informatie van de locatie te verzamelen. Hierbij kan onderscheid gemaakt worden naar:

- Gewenste duur bemonsteringsperiode: De SorbiCell kan worden besteld voor bemonsteringsperiodes die variëren van zeer korte periodes (1 dag) tot zeer lange periodes (3 maanden).
- Filterstelling van peilbuis: De diepte waarop de SorbiCell zal worden geplaatst in de peilbuis wordt bepaald door de filterstelling van de peilbuis. Normaal gesproken wordt de SorbiCell halverwege het peilbuisfilter geplaatst. Om de juiste SorbiCell en GWS te bestellen dient derhalve bekend te zijn hoe diep het peilbuisfilter ten opzichte van maaiveld is geplaatst.
- Diameter van peilbuis: De GWS (waarop de SorbiCell wordt gemonteerd) wordt in verschillende uitvoeringen en met verschillende diameters geleverd. De inwendige diameter van de peilbuis is bepalend voor welk type GWS gebruikt kan worden. Dat bepaalt tevens of er één of twee SorbiCells geplaatst kunnen worden.
- Laagst bekende grondwaterstand: Aan de hand van een overzicht van grondwaterstanden in de peilbuis die bij eerdere bemonsteringen zijn bepaald: ontstaat inzicht in de laagst bekende grondwaterstand. Bij de laagst bekende grondwaterstand is de kolom water boven de SorbiCell (of het midden van het peilbuisfilter) het kleinst (meetdiepte in figuur 1). Deze meetdiepte bepaalt welke GWS gekozen moet worden. In paragraaf 5.2 wordt nader ingegaan op het aspect meetdiepte.
- Aanwezigheid van brak water c.q. saliniteit: Als er grondwater door de SorbiCell stroomt, lost het spoorzout op. Uit de afname van het spoorzout tijdens de bemonsteringsperiode kan met behulp van een correlatielijne die tijdens dit onderzoek is vastgesteld berekend worden hoeveel water gedurende een bemonsteringsperiode door de SorbiCell is gestroomd. Deze correlatielijne kan niet gehanteerd worden indien het te monitoren grondwater een hoog zoutgehalte bevat, wat het geval is bij brak of zout grondwater. In die gevallen wordt het oplossen van het spoorzout beïnvloedt door de aanwezigheid van andere zouten. Indien er sprake is van brak- of zout grondwater, wordt geadviseerd om een correlatielijne voor die specifieke situatie vast te stellen (zie bijlage 4 voor de gevolgde werkwijze in het SKB-project op dit punt). In paragraaf 5.1.1 wordt nader ingegaan op het effect van ionen op de oplosbaarheid van het spoorzout.

Informatie over de grondwaterconcentraties is niet direct noodzakelijk voor het dimensioneren van de SorbiCell. De SorbiCell bevat een vaste hoeveelheid adsorbent en heeft daarmee een maximale capaciteit. Na de bemonsteringsperiode worden de analyseresultaten gecontroleerd op doorslag van de SorbiCell (zie paragraaf 4.7). Slechts in het geval van extreem hoge concentraties zal de maximale adsorptiecapaciteit worden overschreden en kan met de analyseresultaten een ondergrens worden bepaald.

4.3 Derde stap: Bestellen SorbiCell en GWS

Met de verzamelde voorinformatie kan contact gezocht worden met Sorbisense (zie <http://www.sorbisense.com> voor contactinformatie), om de SorbiCell en GWS te bestellen. Sorbisense levert op basis van de verzamelde informatie de SorbiCell en GWS, dat gericht is op de specifieke situatie van een peilbuis. Indien gewenst kunnen de bestelde GWS'en worden voorzien van een label met het peilbuisnummer.

4.4 Vierde stap: Plaatsen van de SorbiCell en GWS

Voor het plaatsen van de SorbiCell in combinatie met een GWS in een peilbuis is geen specifieke kennis of aanvullende apparatuur nodig. Als bijlage 2 zijn de productbladen en gebruiksaanwijzingen aan deze rapportage toegevoegd. Voor het plaatsen geldt de volgende werkwijze:

- Plaats de SorbiCell op de boven- of onderzijde van de GWS in het daarvoor bestemde gaatje. Kies voor de bovenzijde indien de SorbiCell tussen 0,5 en 2 meter onder de grondwaterspiegel wordt geplaatst. En kies de onderzijde indien dat dieper dan 2 meter onder de grondwaterspiegel is.
- Plaats de beschermhuls over de SorbiCell
- Breng de GWS aan in de peilbuis en laat het zakken tot op het gewenste niveau (minsten 50 cm onder het laagste grondwater niveau).

In foto 4 is te zien hoe het GWS40-systeem wordt geplaatst in een peilbuis.



Foto 4. Plaatsen van de SorbiCell gemonteerd op het GWS40-systeem

4.5 Vijfde stap: Ophalen SorbiCell na bemonsteringsperiode

Aan het einde van de bemonsteringsperiode dient de volgende werkwijze te worden gehanteerd:

- Haal met behulp van het veiligheidskoord de GWS omhoog uit de peilbuis.
- Leeg het HDPE reservoir in een glazen pot of cylinderglas voor het direct aflezen van het volume water dat zich gedurende de bemonsteringsperiode heeft verzameld in het HDPE reservoir.
- Koppel de SorbiCell los en dicht de SorbiCell af met de dopjes die bij verzending zijn geleverd.
- Noteer alle relevante veldgegevens, waaronder de datum van plaatsing en ophalen, SorbiCell nummer, peilbuisnummer en het volume water uit het HDPE reservoir.

Het volume water dat uit het HDPE reservoir is gehaald kan ook met een weegschaal worden gewogen. Het gewicht water is gelijk aan het volume water dat zich in het HDPE reservoir tijdens de bemonsteringsperiode heeft verzameld. Dit volume water (V_{buis} , zie ook paragraaf 4.7) kan als kwaliteitscontrole worden gehanteerd voor het volume water dat na analyse van de SorbiCell in het laboratorium kan worden berekend op basis van het spoorzout. In paragraaf 5.1 wordt nader ingegaan op dit aspect.

Het is theoretisch mogelijk om de SorbiCell langere tijd te conserveren door de SorbiCell in te vriezen, maar dit is nog niet getest in de praktijk.

4.6 Zesde stap: Analyseren van de SorbiCell

De te analyseren SorbiCell bevat het adsorbent met daaraan geadsorbeerd de te monitoren verontreiniging. Tevens is in de SorbiCell nog spoorzout aanwezig. De analyse van de SorbiCell bestaat dus uit de analyse van de verontreiniging en van het spoorzout. Om die analyse te kunnen uitvoeren dient eerst de verontreiniging te worden gedesorbeerd van het adsorbent. Afhankelijk van het type verontreiniging dient een oplosmiddel te worden gekozen. In dit project is de extractie van o-cresol uitgevoerd met dichloormethaan, voor de vluchtige koolwaterstoffen is dit gedaan met aceton.

Voor de extractie wordt de volgende werkwijze gehanteerd:

De SorbiCell wordt opengesneden en het adsorbent wordt in een flesje overgebracht en er wordt extractievloeistof toegevoegd. Het spoorzout wordt in een ander flesje overgebracht en er wordt een zure extractie vloeistof toegevoegd.

Na de extractie van de SorbiCell kan het extract op de gebruikelijke wijze worden geanalyseerd op de verontreiniging en op calcium (als maat voor het spoorzout). Hierbij wordt dan gewerkt volgens de gebruikelijke protocollen en richtlijnen.

Uit bovenstaande kan afgeleid worden dat de analyse van de SorbiCell, met uitzondering van de extractiestap, volgens de gevalideerde richtlijnen wordt uitgevoerd.

4.7 Zevende stap: Interpretatie analyseresultaten

Het uiteindelijke resultaat van de SorbiCell is een analyseresultaat uitgedrukt in $\mu\text{g/l}$ of in mg/l voor de gehele bemonsteringsperiode (tijd-gemiddelde concentratie).

Om tot dat uiteindelijke analyseresultaat te komen zijn de volgende gegevens nodig:

- Inweeggegevens spoorzout: Hoeveel spoorzout is door Sorbisenze aangebracht in de SorbiCell. De ingewogen hoeveelheid spoorzout wordt aangegeven met Z_0
- Analyseresultaten spoorzout: Na de bemonsteringsperiode is bepaald hoeveel spoorzout nog aanwezig is in de SorbiCell. De hoeveelheid nog aanwezig spoorzout wordt aangeduid met Z_t . Uit het verschil tussen Z_0 en Z_t kan berekend worden hoeveel spoorzout is opgelost gedurende de bemonsteringsperiode. Met behulp van de correlatielijn (zie paragraaf 5.1) kan afgeleid worden hoeveel water overeenkomt met het opgeloste spoorzout. Als kwaliteitscontrole kan het volume water dat op basis van het oplossen van het spoorzout wordt afgeleid (V_z) vergeleken worden met het volume water uit het HDPE-reservoir (V_{buis}) dat door middel van weging is bepaald in de vijfde stap.
- Massa te monitoren component(en): Het laboratorium levert naast de hoeveelheid spoorzout ook de massa van de te monitoren component(en). Deze massa wordt gerapporteerd in μg of mg en wordt aangeduid met M_{lab} .

De tijd-gemiddelde concentratie (C_{tijd}) kan nu eenvoudig berekend worden met de formule:

$$C_{\text{tijd}} = \frac{M_{\text{lab}}}{V_z}$$

Een uitgebreide vergelijking van de berekende concentraties met “klassieke” grondwatermonsters is opgenomen in paragraaf 5.3.

Controle op doorslag van de SorbiCell

De SorbiCell met het adsorptiemiddel wordt opgebouwd met twee secties, die van elkaar gescheiden zijn door een poreuze filterfrit (zie foto 1). In het laboratorium worden beide secties apart geanalyseerd op de te monitoren component. Uit de resultaten van beide secties kan afgeleid worden of de adsorptiecapaciteit van sectie 1 is overschreden. In het geval dat er meer dan 10% van de totale massa in sectie 2 wordt aangetroffen, wordt dit in het analyseformulier gerapporteerd.

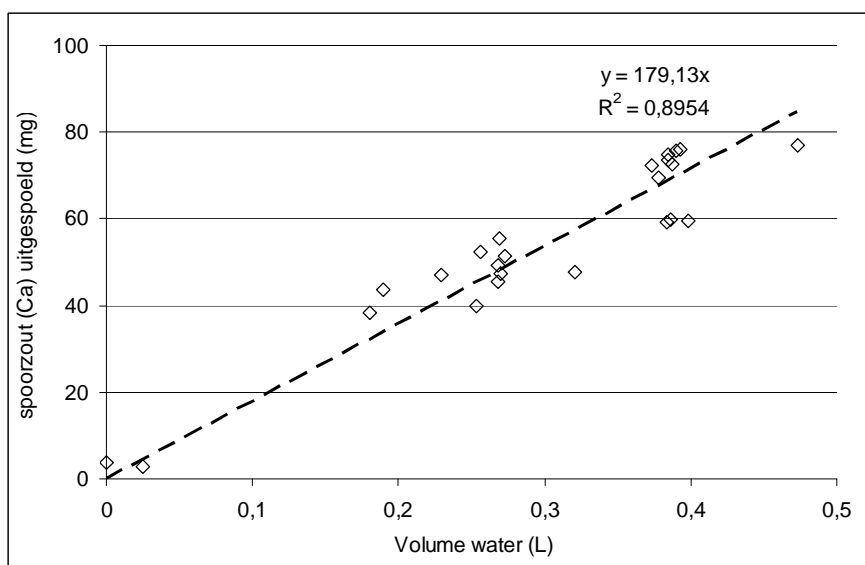
5 ONDERBOUWING EN TROUBLESHOOTING SORBICELL

Gedurende de looptijd van het SKB-project zijn veel activiteiten door het consortium uitgevoerd die aspecten omtrent de werking van de SorbiCell en/of de GWS hebben onderzocht. Uiteindelijk hebben al deze activiteiten geleid tot de werkwijze zoals gepresenteerd in hoofdstuk 4 en vormen de resultaten van deze onderzoeksactiviteiten derhalve een onderbouwing van de opgestelde werkwijze.

Het consortium is van mening dat de SorbiCell een betrouwbaar alternatief is voor het monitoren van grondwaterkwaliteit. Het onderzoeken van veel aspecten van de SorbiCell en de GWS heeft er ook voor gezorgd dat Sorbisense weet wanneer zich problemen kunnen voordoen. Het zijn problemen die slechts bij uitzondering voorkomen, zodat gesteld kan worden dat de SorbiCell voor 90-95% van de toepassingen zonder problemen gebruikt kan worden. In de paragrafen van dit hoofdstuk wordt ingegaan op resultaten van onderzoeksactiviteiten voor bepaalde aspecten van de SorbiCell, die enerzijds een onderbouwing van de werking van de SorbiCell vormen en anderzijds als een soort *troubleshooting guide* kunnen worden gezien. Indien relevant wordt verwezen naar de stappen in de werkwijze zoals opgenomen in hoofdstuk 4.

5.1 Correlatielijn volume water – oplossing spoorzout

Zoals in paragraaf 4.7 is aangegeven is voor het berekenen van een tijdgemiddelde concentratie onder andere inzicht nodig in het volume water dat door de SorbiCell is gestroomd. Als maat voor het volume water wordt uitgegaan van hoeveelheid spoorzout die gedurende de bemonsteringsperiode is uitgespoeld. Om die hoeveelheid spoorzout te kunnen vertalen naar een volume water is een correlatielijn beschikbaar. Deze correlatielijn is bepaald met de resultaten van een proef onder semi-veld condities. De opzet en uitvoering van het semi-veldexperiment zijn nader toegelicht in paragraaf 5.3.1. De resultaten die betrekking hebben op spoorzout en volume water zijn opgenomen in figuur 2 in deze paragraaf.



Figuur 2. Correlatie tussen uitgespoeld spoorzout en het geaccumuleerde water volume. De helling van de correlatielijn geeft de oplosbaarheid van het zout.

Deze grafiek levert het bewijs dat de SorbiCell doet wat er van verwacht wordt, ten aanzien van de oplossing van het spoorzout. De correlatiecoëfficiënt van 0,9 geeft aan dat een lineair verband tussen de oplossing van het spoorzout en het volume water dat door de SorbiCell is gestroomd een goede beschrijving is van het proces dat optreedt. De helling van deze correlatielijn geeft de oplosbaarheid van calciumcitraat, hier uitgedrukt als 179 mg Ca/L. Deze waarde komt overeen met de theoretische waarde en wordt nu door Sorbisense als “standaardwaarde” voor de oplosbaarheid van calciumcitraat beschouwd.

Voor toepassing van de SorbiCell in praktijksituaties wordt aangeraden om altijd het een bepaling van het volume water te bepalen door middel van het spoorzout en door middel van het volume water dat zich verzameld heeft in het HDPE-reservoir (zie paragraaf 4.5 en 4.7). Beide resultaten worden in de correlatielijfiguur (figuur 2) geplaatst om te controleren of de correlatielijn toepasbaar is voor de desbetreffende onderzoekslocatie. Het wordt geadviseerd om de resultaten van meerdere SorbiCells uit meerdere peilbuizen op dezelfde onderzoekslocatie ten opzichte van de correlatielijn te plotten om een representatief beeld te krijgen voor de onderzoekslocatie.

Van de twee onderzoekslocaties in het SKB-project zijn alleen van de locatie Vopak TTR betrouwbare resultaten beschikbaar van zowel de hoeveelheid opgelost spoorzout als het volume water dat zich in het HDPE-reservoir heeft verzameld. Er zijn geen gegevens van de locatie Vopak Dordrecht gebruikt aangezien de resultaten van het volume water, dat bepaald is op basis van de hoeveelheid water in het HDPE-reservoir, niet betrouwbaar zijn.

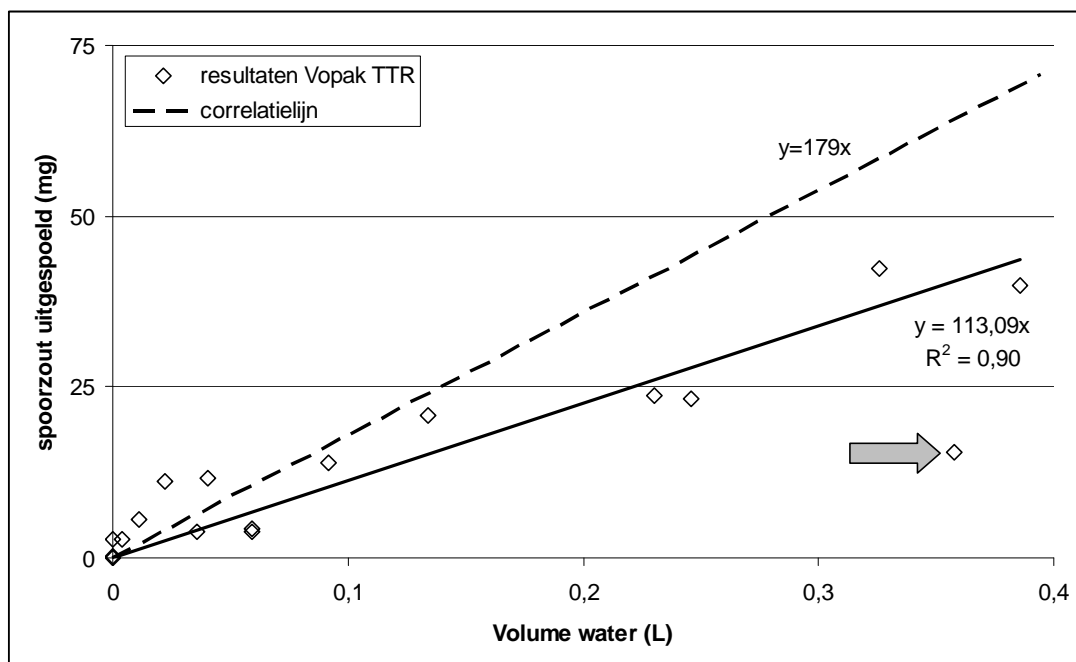
Voor de veldsituaties op de locatie Vopak TTR is in figuur 3 de hoeveelheid uitgespoeld spoorzout na de bemonsteringsperiode uitgezet tegen het volume water in het HDPE-reservoir. Tevens is in figuur 3 de correlatielijn uit figuur 2 opgenomen. In figuur 3 vallen een aantal dingen op:

- De resultaten van Vopak TTR komen niet overeen met de correlatielijn uit figuur 2.
- De resultaten worden beter beschreven door een lineaire lijn met een richtingscoëfficiënt van 113 mg Ca/L.
- Eén meetpunt wijkt af van de overige meetpunten.

Een mogelijke verklaring voor de eerste twee constatering is de aanwezigheid van andere ionen in het grondwater, waardoor de oplosbaarheid van calciumcitraat gelimiteerd wordt. In paragraaf 5.1.1 wordt hier nader op ingegaan.

Het lineaire verband dat voor de gegevens van Vopak TTR is vastgesteld, geeft aan dat het volume water voor de veldsituatie wel betrouwbaar bepaald kan worden op basis van het spoorzout. Wel is het zo dat de meetnauwkeurigheid afneemt bij lagere volumes, omdat dan een spreiding in extractie van het spoorzout harder doortelt in de berekening van het volume water. Sorbisense adviseert daarom als optimaal meetbereik 10% tot 60% uitspoeling van het spoorzout.

Het afwijkende meetpunt in figuur 3 – aangegeven met een pijl – laat zien dat het werken met een correlatielijn de mogelijkheid biedt om een kwaliteitscontrole op te nemen in de data-interpretatie. In dit geval is waarschijnlijk sprake geweest van lekkage in de GWS waarbij water in het HDPE-reservoir terecht is gekomen, dat niet door de SorbiCell is gestroomd.



Figuur 3. Relatie tussen hoeveelheid spoorzout en het volume water dat door de SorbiCells is gestroomd voor Vopak TTR. De gestippelde lijn is de correlatielijne die met het semiveldexperiment is vastgesteld.

5.1.1 Effect aanwezigheid andere zouten in grondwater

Zoals aangegeven in de tweede stap van het bemonsteringsprotocol (in paragraaf 4.2) kan de aanwezigheid van andere zouten in het grondwater effect hebben op de oplosbaarheid van het spoorzout.

Op laboratoriumschaal is onderzoek verricht naar de oplosbaarheid van calciumcitraat bij verschillende ionsterktes. Voor een uitgebreide beschrijving van dit onderzoek wordt verwezen naar bijlage 3. De resultaten van dit labexperiment zijn ten tijde van het opstellen van voorliggende rapportage nog niet volledig uitgewerkt. Tevens lijken de eerste resultaten aan te geven dat nog extra onderzoek verricht moet worden om dit aspect goed te onderbouwen. Dit aspect wordt onder meer meegenomen in een validatietest die momenteel wordt uitgevoerd in het kader van een ETV (Environmental Technology Verification) project, een samenwerkingsproject van Sorbisense, Alcontrol en Danish Hydrological Institute.

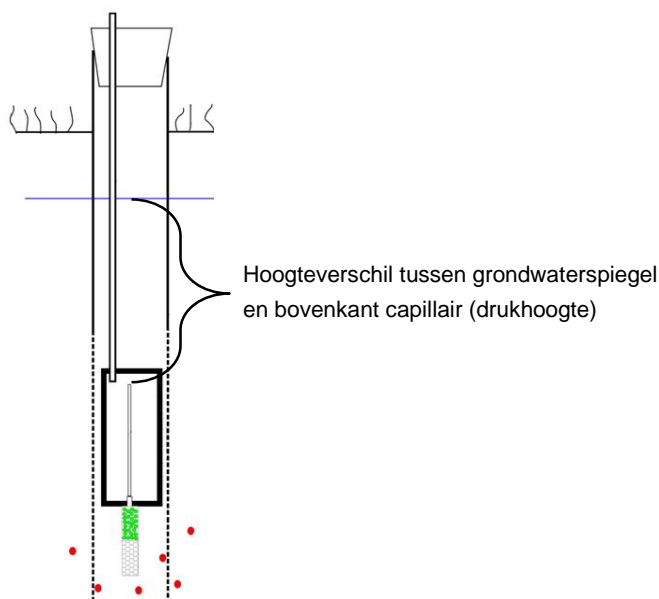
De aanwezigheid van calcium in het water waarin het zout calciumcitraat dient op te lossen heeft vanzelfsprekend een effect op de oplosbaarheid van calciumcitraat. Uit de resultaten van het labexperiment blijkt echter ook dat de oplosbaarheid kan toenemen als in het water magnesium, kalium of natrium aanwezig is. Dit geeft aan dat het oplossen van calciumcitraat in aanwezigheid van andere ionen complexe materie is. In de praktijk zullen in grondwater meerdere verschillende kationen aanwezig zijn, waardoor de effecten op de oplosbaarheid van calciumcitraat elkaar deels kunnen opheffen.

Om meer duidelijkheid te krijgen over het effect van ionsterktes (c.q. aanwezigheid van andere zouten in het grondwater) en de gevolgen voor het interpreteren van de resultaten van de SorbiCell is extra onderzoek nodig. Vooral nog is het consortium van mening dat de geschetste werkwijze met de correlatielijn zoals toegelicht in paragraaf 5.1 een goede werkwijze is. In het geval van afwijkingen van die correlatielijn kan een verklaring daarvoor mogelijk gezocht worden in de aanwezigheid van andere zouten.

5.2 Goed ontwerp SorbiCell en GWS

In de tweede stap van de werkwijze (paragraaf 4.2) is aangegeven dat voorinformatie over de laagst bekende grondwaterstand gewenst is. Dit is met name belangrijk indien de SorbiCell en GWS worden geplaatst in peilbuizen met een filterstelling kort onder de grondwaterspiegel.

Zoals aangegeven in paragraaf 3.2 (werking SorbiCell) is de drukhoogte bepalend voor de doorstroming van de SorbiCell. Bij montage van de SorbiCell aan de bovenzijde van de GWS is de drukhoogte gelijk aan de meetdiepte (zie figuur 1 en 4 voor een schematische weergave van de drukhoogte). De drukhoogte zorgt voor de druk die de tegendruk van de SorbiCell en indien aanwezig het capillair moet overwinnen. Het ontwerp van een SorbiCell is altijd gelijk en kan derhalve niet aangepast worden. Echter, zoals aangegeven in paragraaf 3.2 kan het capillair wel toegesneden worden op de lokale situatie in een peilbuis. In dat geval wordt uitgegaan van de laagst bekende grondwaterstand, aangezien dan de drukhoogte het kleinst is.

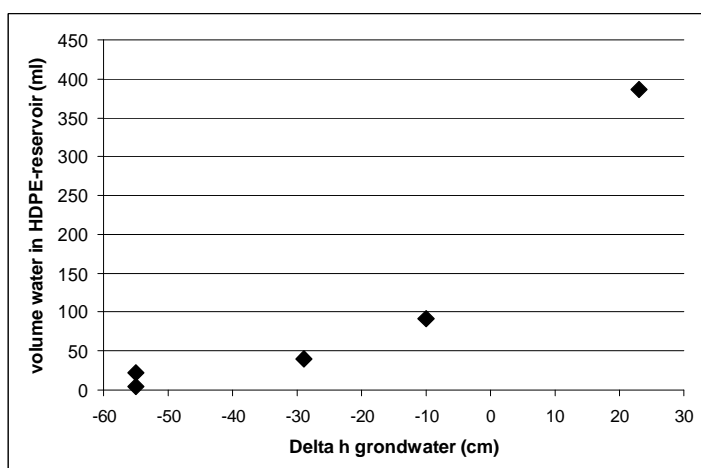


Figuur 4. Weergave van hoogteverschil (drukhoogte) dat zorgt voor de druk die doorstroming van de SorbiCell oplevert.

Als de meetdiepte groot is (een diepe peilbuis dus), dan is er weinig gevoeligheid voor drukverschillen als gevolg van een fluctuerende grondwaterstand. Er is immers altijd voldoende hoogteverschil aanwezig om een overmaat aan druk te leveren om de weerstand van het capillair te overwinnen. Echter, in het geval dat het filter van de peilbuis ondiep onder de grondwaterspiegel staat, is de gevoeligheid voor drukverschillen groot. Dit is deels opgelost door bij ondiepe peilbuizen zonder capillair te

werken, zodat alleen de tegendruk van de SorbiCell overwonnen hoeft te worden. Indien het in ondiepe peilbuizen gebeurt dat de grondwaterspiegel verder zakt dan de laagst bekende grondwaterstand, dan kan het gebeuren dat de doorstroomsnelheid van de SorbiCell afneemt.

Tijdens het SKB-project zijn op de onderzoekslocaties altijd GWS'en met capillairen gebruikt. Op de locatie Vopak Dordrecht heeft dat niet tot problemen geleid, aangezien de peilbuisfilters daar gemiddeld 16 meter onder grondwaterspiegel staan. Echter, op de locatie Vopak TTR staan de peilbuizen ondieper; soms zelfs minder dan 1 meter onder de grondwaterspiegel. Enerzijds heeft dat in een aantal gevallen geleid tot het niet doorstromen van de SorbiCell, maar anderzijds heeft het ook de mogelijkheid geboden om vast te stellen hoe de doorstroming afneemt naarmate de druk afneemt. Dit is weergegeven in figuur 5, waarin de doorstroomsnelheid is uitgezet tegen de hoeveelheid water boven de bovenkant van het capillair. Bij $\Delta h=0$ in deze figuur is de hoeveelheid water boven het capillair (drukhoogte) precies gelijk aan de drukhoogte waarmee het capillair is ontworpen (in dit geval was uitgegaan van 50 cm water boven het capillair).



Figuur 5. Doorstroomsnelheid uitgezet tegen delta h. Delta h=0 is de drukhoogte waarmee het capillair is ontworpen.

Uit figuur 5 blijkt dat bij een negatieve delta h (grondwaterdaling ten opzichte van ontwerp) de doorstroomsnelheid afneemt en bij een hoogteverschil kleiner dan 50 cm zelfs stopt.

Het is tijdens dit project duidelijk geworden dat, indien de SorbiCell ondieper dan 2 meter onder de grondwaterspiegel wordt geplaatst, het cruciaal is om voor het plaatsen van de SorbiCell een gedegen inventarisatie te doen naar de beschikbare gegevens over de grondwaterstanden in een peilbuis en de diepte van het peilbuisfilter.

5.3 Interpretatie: Een vergelijking van concentraties o.b.v. grondwatermonsters en SorbiCell

Voor de interpretatie (en acceptatie) van bemonsteringen uitgevoerd met behulp van de SorbiCell is het van belang om inzicht te hebben hoe de tijd-gemiddelde concentraties, zoals bepaald met de SorbiCell, zich verhouden tot de analyseresultaten van

grondwatermonsters, die zijn verkregen met behulp van een “klassieke” bemonstering (ter onderbouwing van de zevende stap van de werkwijze, paragraaf 4.7).

Gedurende de looptijd van het SKB-project zijn daartoe de volgende activiteiten uitgevoerd:

- Semiveld-experiment met staande buizen.
- Veldexperimenten met peilbuizen op twee monitoringslocaties.

In de navolgende paragrafen zal ingegaan worden op de uitgevoerde werkzaamheden en de resultaten van deze onderzoeken.

5.3.1 Semiveld-experiment met staande buizen

Activiteiten

Een weergave van het semiveld-experiment is opgenomen in foto 5. In dit experiment zijn vijf staande buizen (PVC , Ø20 cm) met een lengte van 5 m gevuld met leidingwater. Op tijdstip $t = -24$ uur zijn vijf niveaus vluchtige koolwaterstoffen toegevoegd als puur product opgelost in methanol, waarna de buizen zijn geroerd. In tabel 2 is voor de vijf concentratieniveaus de hoogte van het spikeniveau aangegeven. Op tijdstip $t=0$ zijn twee GWS'en met ieder één SorbiCell, 4,5 m onder de waterspiegel in een staande buis geplaatst. De totale bemonsteringsperiode bedroeg 72 uur. Er zijn op een diepte van 4,5 m watermonsters genomen op tijdstip $t=0$, 24 en 72 uur. Deze zijn geanalyseerd door Alcontrol, dat geaccrediteerd is conform de ISO/IEC 17025. 72 uur na plaatsing zijn de GWS'en uit de staande buizen verwijderd en is het in het HDPE reservoir geaccumuleerde volume water bepaald door weging. De SorbiCells zijn per post verstuurd en bij het ALcontrol Specials in Hoogvliet geanalyseerd op spoorzout en de geadsorbeerde vluchtige koolwaterstoffen.



Foto 5. Opstelling van het semiveld experiment.

Tabel 2. Spike concentraties bepaald op basis van gepipetteerd volume puur product en volume water in de staande buis.

Spike niveau:	1	2	3	4	5
Analyse component	µg/L				
Trichlooroetheen	6,1	36,5	122	609	3043
Tetrachlooroetheen	6,8	40,5	135	676	3378
Benzeen	6,1	36,6	122	610	3049
Tolueen	6,0	36,1	120	602	3008
m,p-xyleen	6,0	35,9	120	598	2990
o-xyleen	6,0	35,9	120	598	2990
Ethylbenzeen	6,0	36,1	120	602	3008
n-propylbenzeen	6,0	35,9	120	598	2990
1,2,4-trimethylbenzeen	6,1	36,5	122	608	3039
1,3,5-trimethylbenzeen	6,0	36,0	120	600	3001
methyl(tert-)butylether	5,1	30,8	103	514	2571
Gemiddelde waarde:	6,0	36,1	120	601	3006

Resultaten semiveld-experiment

De resultaten van het semiveld-experiment worden aan de hand van een aantal figuren en tabellen besproken.

De gemeten concentraties voor de vluchtige koolwaterstoffen zijn gepresenteerd in tabel 3 (watermonsters) en tabel 4 (SorbiCell). Dezelfde resultaten zijn grafisch weergegeven als staafdiagrammen in figuur 6a-e. De SorbiCell concentratiewaarden zijn berekend op basis van geaccumuleerde stof en verzameld volume in het HDPE reservoir. Dit is gedaan om de foutenbronnen (spoorzout en extractie) te kunnen isoleren.

Tabel 3. Gemeten concentratie (µg/l) in watermonsters op tijdstip t=0, t=24, en t=72 uur voor spike niveau 1-5.

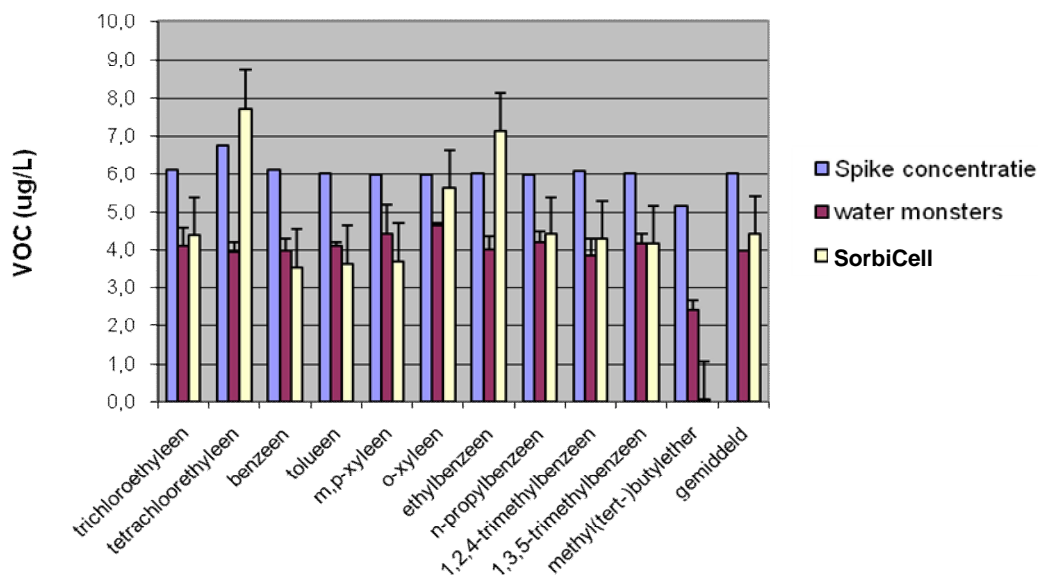
Spike niveau:	1		2		3		4		5		1-5
	Concen- tratie	RSD	Concen- tratie	RSD	Concen- tratie	RSD	Concen- tratie	RSD	Concen- tratie	RSD	
Analyse component	µg/l	%	µg/l	%	µg/l	%	µg/l	%	µg/l	%	
Trichloroethyleen	4,1	11,2	38,0	10,5	112	12,2	393	25,0	1730	8,8	
Tetrachloorethyleen	3,9	6,4	31,3	14,7	91,0	8,3	253	25,4	696	7,1	
Benzeen	4,0	8,1	38,8	13,7	118	11,8	376	35,8	2160	6,5	
Tolueen	4,1	2,4	40,3	13,5	117	13,4	340	37,9	1670	8,1	
m,p-xyleen	4,4	18,0	39,1	11,5	112	10,9	266	34,3	803	4,4	
o-xyleen	4,6	1,2	43,1	12,9	123	15,4	308	37,6	911	4,9	
Ethylbenzeen	4,0	9,0	39,6	12,6	114	13,0	281	39,5	873	4,9	
n-propylbenzeen	4,2	6,3	35,0	14,3	93,0	6,5	189	65,5	757	11,9	
1,2,4-trimethylbenzeen	3,8	11,8	39,3	11,6	115	12,7	179	30,2	421	4,8	
1,3,5-trimethylbenzeen	4,2	6,0	38,7	12,3	113	13,4	177	33,0	404	3,9	
methyl(tert-)butylether	2,4	11,0	33,3	15,1	94,3	32,7	357	47,3	1830	17,5	
Gemiddelde %:		8,3		13,0		13,7		37,4		7,5	16,0

RSD: meetspreiding uitgedrukt als percentage van de gemeten waarde

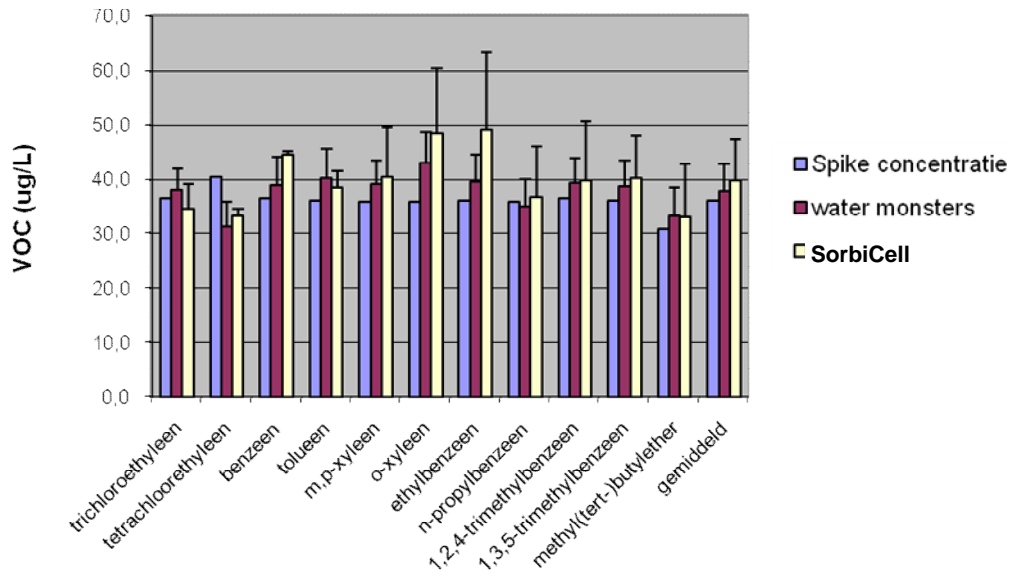
Tabel 4. Gemeten gemiddelde concentratie ($\mu\text{g/l}$) van duplo SorbiCells voor spike niveau 1-5.

Analyse component	Spike niveau										1-5
	1		2		3		4		5		
	Gem. conc.	RSD	Gem. conc.	RSD	Gem. conc.	RSD	Gem. conc.	RSD	Gem. conc.	RSD	
	$\mu\text{g/l}$	%	$\mu\text{g/l}$	%	$\mu\text{g/l}$	%	$\mu\text{g/l}$	%	$\mu\text{g/l}$	%	
Trichloroethyleen	4,4	-	34,6	12,9	132	8,2	446	6,6	1200	15,2	
Tetrachloorethyleen	7,7	-	33,3	4,1	124	8,2	358	6,1	546	22,0	
Benzeen	3,5	-	44,6	1,5	132	7,0	490	2,7	1770	10,9	
Tolueen	3,6	-	38,4	8,2	112	2,2	350	2,0	1150	14,5	
m,p-xyleen	3,7	-	40,4	22,6	151	10,3	457	4,4	631	19,3	
o-xyleen	5,6	-	48,4	24,7	157	11,1	530	3,9	693	15,4	
ethylbenzeen	7,1	-	49,0	29,4	158	14,3	519	4,6	663	15,8	
n-propylbenzeen	4,4	-	36,8	25,1	134	15,6	296	7,0	281	19,1	
1,2,4-trimethylbenzeen	4,3	-	39,7	27,5	165	13,6	358	8,6	320	19,8	
1,3,5-trimethylbenzeen	4,2	-	40,2	19,6	156	15,5	354	4,8	294	20,0	
methyl(tert-)butylether	0,1	-	33,0	29,7	73,0	6,5	310	0,8	1350	7,8	
Gemiddelde	%:			18,7		10,2		4,7		16,3	12,5

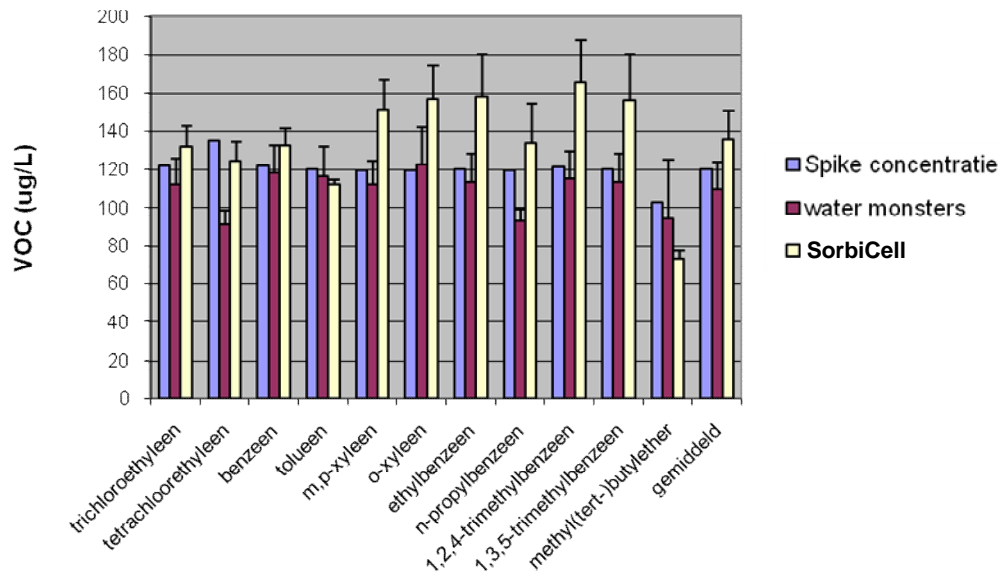
Figuur 6a-e. Vergelijking van de gemiddelde concentratiewaarden op basis van het spike niveau, watermonsters en SorbiCell resultaten. De figuren 6a,b,c,d,e responderen met respectievelijk spike niveau 1, 2, 3, 4, en 5.



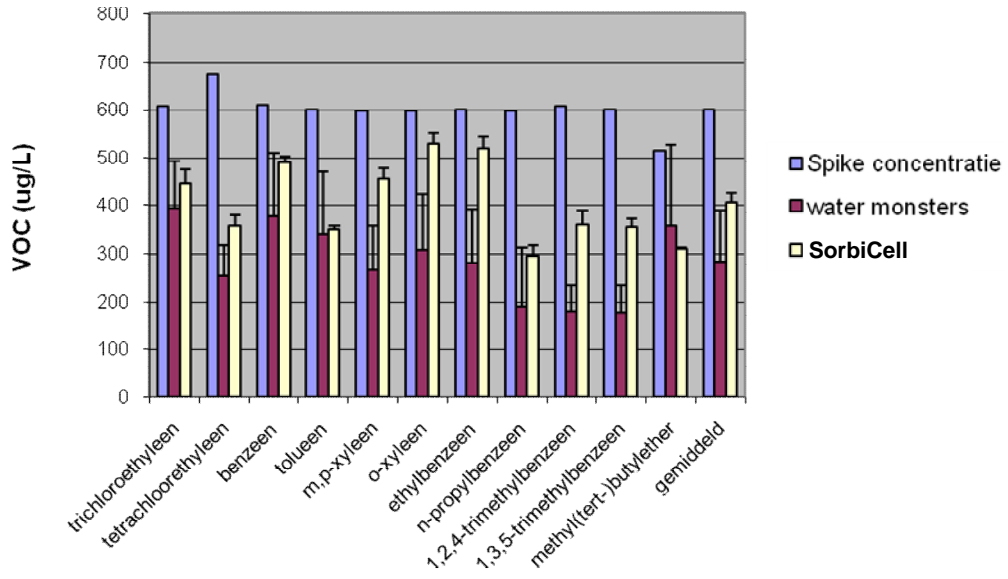
Figuur 6a. Resultaten spike niveau 1.



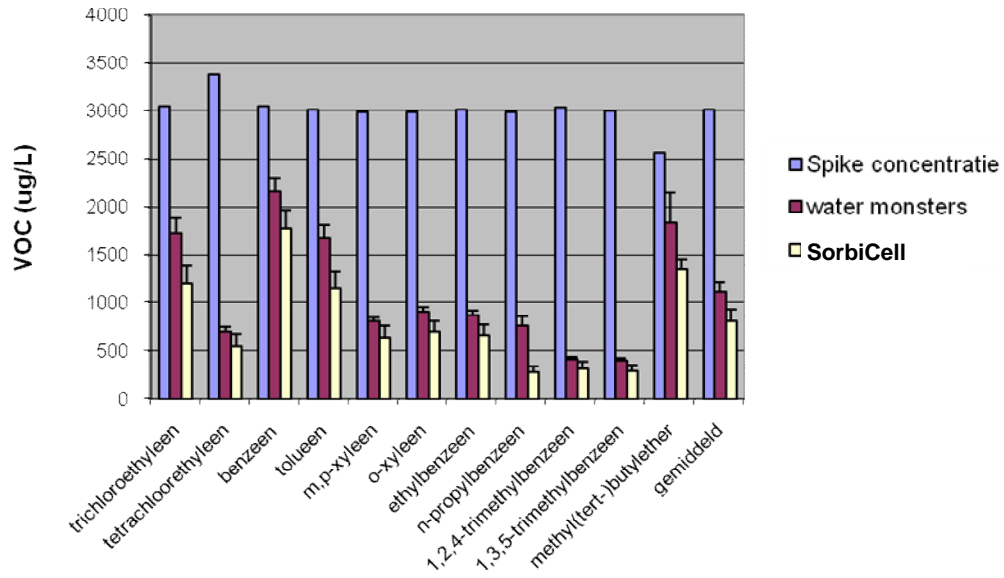
Figuur 6b. Resultaten spike niveau 2.



Figuur 6c. Resultaten spike niveau 3.



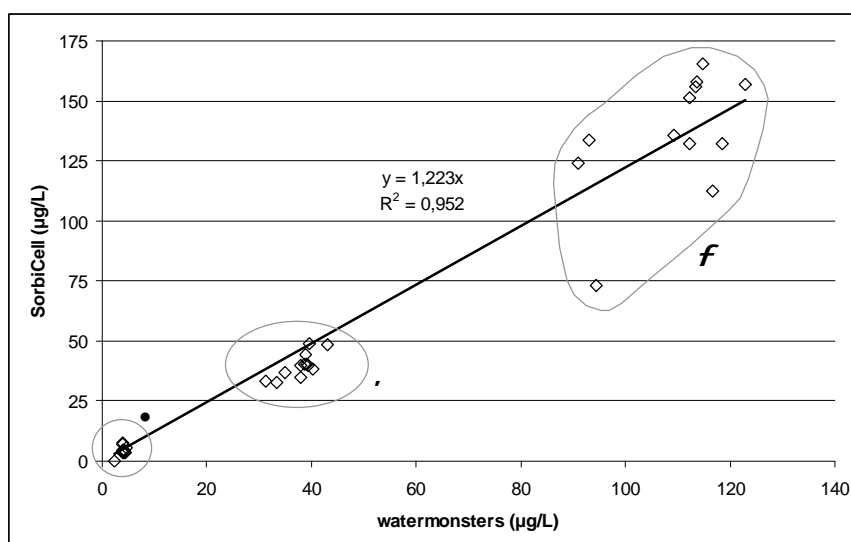
Figuur 6d. Resultaten spike niveau 4.



Figuur 6e. Resultaten spike niveau 5.

Uit de figuren 6a-c blijkt dat voor het spike niveau 1-3 de watermonsters en SorbiCells het spike niveau goed volgen, terwijl uit de figuren 6d-e blijkt dat voor niveau 4 en 5 de gemeten water- and SorbiCell concentraties duidelijk onder de berekende spikeconcentraties uit tabel 2 liggen. Dit laatste hangt zeer waarschijnlijk samen met sorptie aan de staande buis en/of fasescheiding die op gaat treden bij de hogere concentraties. Het argument hiervoor is dat de de gemeten concentraties blijken te dalen naarmate de stoffen een lagere wateroplosbaarheid hebben. Als vervluchtiging een rol zou spelen, zou een omgekeerde trend te zien zijn. In verband met de lagere concentraties in het geval van spike niveaus 4 en 5, zijn deze resultaten niet meer meegenomen in de interpretatie van de resultaten.

De spreiding van de watermonsters is gemiddeld iets hoger (16%) dan voor de SorbiCell metingen (12%); de laatste is uitsluitend afhankelijk van de adsorptie in de SorbiCells, de transport- en extractieprocedure en de meting van het volume water in het HDPE reservoir. De correlatie tussen de concentratiewaarden van de watermonsters en SorbiCell is hoog ($R^2 = 0.95$, zie figuur 7). Uit figuur 7 blijkt ook dat voor de lagere concentraties de SorbiCell hogere waarden meet (zie ook figuur 6a,b,c). De verschillen liggen gemiddeld tussen de 5 en 30% van de meetwaarde.



Figuur 7. Correlatie tussen gemeten concentratiewaarden op basis van watermonsters (x-as) en SorbiCell resultaten (y-as). De meetpunten die bij de spikeniveaus 1, 2 en 3 zijn omkaderd.

De SorbiCell metingen zijn bij niveau 2 en 3 hoger dan het berekende spike niveau concentratie. Ook de watermonsters van niveau 3 laten hogere concentraties zien dan het berekende spike niveau. Op dezelfde wijze als bij de laboratorium experimenten (zie paragraaf 5.5) kan dit verklaard worden door een meetonzekerheid van het spike niveau en van de metingen van de vluchtige koolwaterstoffen.

Een ander punt dat eventueel aandacht vraagt is de kwantificering van MTBE bij lagere concentraties. Er is bij spike niveau 1 een “non-detect” opgetreden van MTBE in de SorbiCell.

5.3.2 Veldexperimenten met peilbuizen op twee monitoringslocaties

Het SKB-project is nadrukkelijk ingestoken op het in de praktijk demonstreren van een meet- en monitoringstechniek. SKB beoogt binnen haar programma-onderdeel Technologie een ontwikkelde techniek te demonstreren in werkelijke veldsituaties, zodat de werking van een techniek ook in een praktijksituatie bewezen kan worden. De SorbiCell is in dit project op twee locaties gedemonstreerd (zie bijlage 1 voor uitgebreide informatie over de onderzoekslocaties). In deze paragraaf zijn de uitgevoerde werkzaamheden en resultaten van deze veldexperimenten opgenomen.

Uitgevoerde werkzaamheden

Op basis van een veldexperiment van vier weken is op beide onderzoekslocaties de doorstroomsnelheid van de SorbiCell bepaald (zie bijlage 4 voor een uitgebreid verslag). Aan de hand van de resultaten van dat veldexperiment zijn GWS'en met capillairen gedimensioneerd voor plaatsing in peilbuizen gedurende circa 3-5 maanden. Er zijn per onderzoekslocatie twee bemonsteringsrondes uitgevoerd. In tabel 5 is aangegeven welke peilbuizen zijn voorzien van een SorbiCell.

Om een vergelijking te kunnen maken met watermonsters die conform de reguliere bemonsterings- en analyseprotocollen worden genomen, is voorafgaand en na afloop van de bemonsteringsperiode grondwater bemonsterd. Tevens is op twee tijdstippen tijdens de bemonsteringsperiode grondwater bemonsterd, om zodoende te demonstreren dat de SorbiCell met variaties in grondwaterconcentraties kan omgaan.

De Meetdienst van Royal Haskoning heeft voor het kunnen nemen van een grondwatermonster eerst de GWS met SorbiCell verwijderd en na grondwatermonsternamen weer teruggeplaatst in de peilbuizen.

Na afloop van de bemonsteringsperiode zijn de SorbiCells met dopjes afgedicht en in gesloten verpakkingen aangeleverd aan ALcontrol Specials te Hoogvliet. ALcontrol Specials heeft de SorbiCells geanalyseerd op het spoorzout en de verontreinigingsparameters.

Tabel 5. Overzicht bemonsteringsronden SorbiCell veldexperimenten SKB-project

Vopak Dordrecht			
Peilbuis	Filterstelling (m-mv)	Montage SorbiCell op...	Aantal SorbiCells
<i>Ronde 1 (26 juni 2006 – 28 november 2006)</i>			
MP16	20,0-22,0	GWS-40	2
MP19	20,5-22,5	GWS-40	2
MP20	20,5-22,5	GWS-40	2
MP22	16,5-18,5	GWS-40	2
<i>Ronde 2 (6 juni 2007 – 6 september 2007)</i>			
MP16	20,0-22,0	GWS-40	2
MP19	20,5-22,5	GWS-40	2
MP20	20,5-22,5	GWS-40	2
MP22	16,5-18,5	GWS-40	2
Vopak TTR			
Peilbuis	Filterstelling (m-mv)	Montage SorbiCell op...	Aantal SorbiCells
<i>Ronde 1 (14 april 2006 – 10 juli 2006)</i>			
MON04-1	6,0-7,0	GWS-Flex	1
MON14-2	3,1-4,1	GWS-Flex	1
MON19-2	3,5-4,5	GWS-Flex	1
MON28-1	4,5-5,5	GWS-Flex	1
MON36-1	2,6-3,6	GWS-Flex	1
MON37-1	5,7-6,7	GWS-Flex	1
<i>Ronde 2 (10 juli 2006 – 10 oktober 2006)</i>			
MON18-2	3,0-4,0	GWS-Flex	1
MON19-2	3,5-4,5	GWS-Flex	1
MON24-1	5,7-6,7	GWS-Flex	1
MON28-1	4,5-5,5	GWS-Flex	1
MON35-1	2,6-3,6	GWS-Flex	1
MON36-1	2,6-3,6	GWS-Flex	1
MON37-1	5,7-6,7	GWS-Flex	1

Resultaten veldexperiment

In deze paragraaf zullen per onderzoekslocatie voor beide bemonsteringsronden de resultaten van de geanalyseerde SorbiCells worden weergegeven. Hierbij wordt steeds de vergelijking gemaakt met analyseresultaten van de reguliere grondwatermonsters.

Resultaten veldexperiment onderzoekslocatie Vopak TTR

In tabel 6 zijn voor de locatie Vopak TTR de analyseresultaten van de reguliere watermonsters opgenomen van beide analyserondes. In tabel 6 is tevens de gemiddelde, minimale en maximale concentratie weergegeven van de watermonsters. In de laatste kolom van tabel 6 is de concentratie opgenomen zoals die met de SorbiCell is bepaald. Het betreft hier dus de tijd-gemiddelde concentratie over de bemonsteringsperiode. Het volume water is bepaald aan de hand van het opgeloste spoorzout.

Tabel 6. Analyseresultaten o-cresol in reguliere watermonsters en SorbiCell (in µg/l)

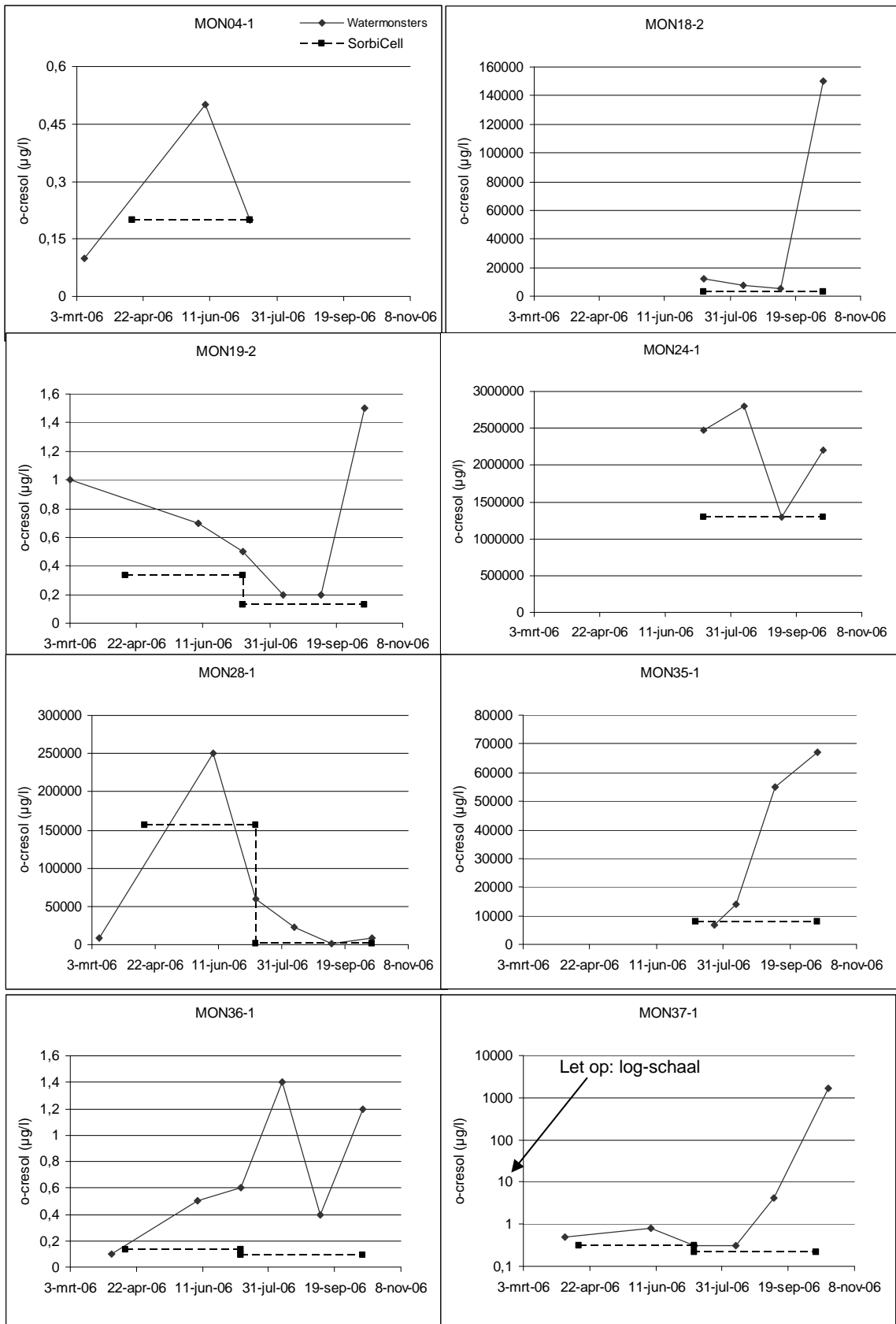
Ronde 1 (14 april 2006 - 10 juli 2006)								
	3-apr-06	7-jun-06	10-jul-06		Conc.gem.	Conc.min	Conc.max	SorbiCell
MON19-2	1 *	0,7	0,5		0,73	0,5	1	<0,33
MON28-1	8100 **	250000	60400		106167	8100	250000	156729
MON37-1	0,5	0,8	0,3		0,53	0,3	0,8	0,30
MON36-1	0,1	0,5	0,6		0,40	0,1	0,6	0,13
MON04-1	0,1 **	0,5	0,2		0,27	0,1	0,5	0,20
MON14-2	<0,1	<0,1	0,7		0,17	<0,1	0,7	-
Ronde 2 (10 juli 2006 - 10 oktober 2006)								
	10-jul-06	10-aug-06	8-sep-06	10-okt-06	Conc.gem.	Conc.min	Conc.max	SorbiCell
MON19-2	0,5	0,2	0,2	1,5	0,6	0,2	1,5	0,13
MON28-1	60400	23000	1200	7900	23125	1200	60400	1967
MON37-1	0,3	0,3	4,1	1700 ****	426,2	0,3	1700	0,21
MON36-1	0,6	1,4	0,4	1,2	0,9	0,4	1,4	0,087
MON35-1	7000 ***	14000	55000	67000	35750	7000	67000	7978
MON24-1	2480000	2799300	1299700	2198700	2194425	1299700	2799300	1293374
MON18-2	12300	7500	5500	150000	43825	5500	150000	3197

Toelichting:

- * Monsternamedatum voor MON19-2 is 3 maart 2006
- ** Monsternamedatum voor MON28-1 en MON04-1 is 9 maart 2006
- *** Monsternamedatum voor MON35-1 is 24 juli 2006
- **** Monsternamedatum voor MON37-1 is 19 oktober 2006

In de figuren 8a t/m 8h zijn de resultaten van de watermonsters en SorbiCells uitgezet tegen de tijd. In de gevallen dat een peilbuis in beide analyserondes is betrokken zijn de resultaten achter elkaar opgenomen in de figuren.

Figuren 8a t/m 8h. Resultaten watermonsters en SorbiCell tegen de tijd



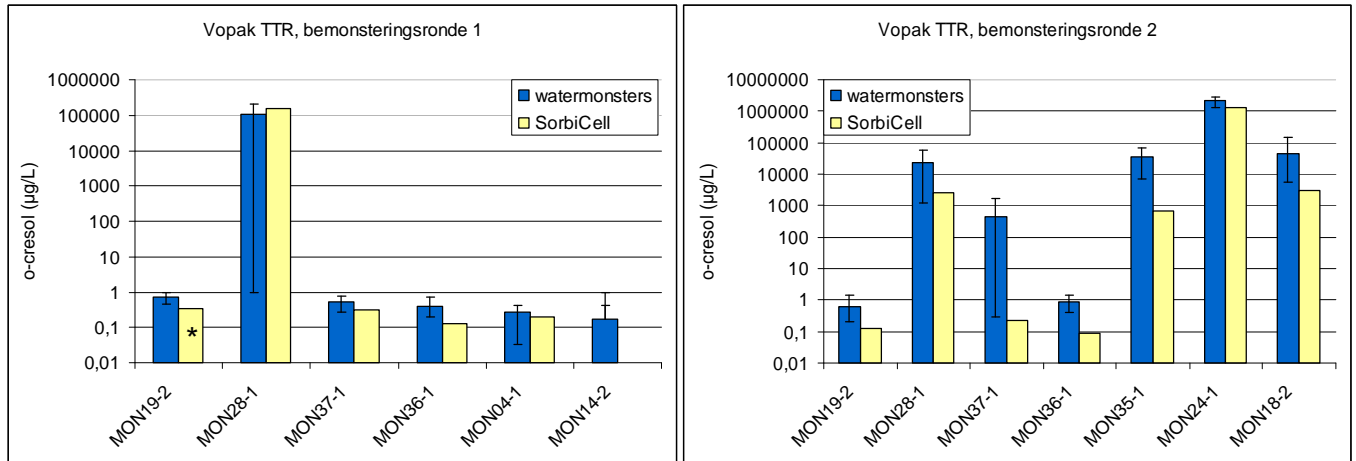
Uit de figuren 8a-h blijkt dat SorbiCell in vijf van de acht gevallen (MON04-1, MON19-2, MON24-1, MON28-1 en MON37-1) het patroon van de grondwatermonsters goed volgt. In het geval van MON37-1 is de concentratie van het grondwatermonster na de bemonsteringsperiode (1700 µg/l) afwijkend ten opzichte van de grondwatermonsters gedurende de bemonsteringsperiode. Vermoedelijk is deze hogere concentratie veroorzaakt door het voorpompen, waardoor deze hogere concentratie niet meer in contact is geweest met de SorbiCell.

Verder valt in de figuren 8a-h op dat de fluctuaties in de grondwatermonsters in alle gevallen duidelijk aanwezig is. In sommige gevallen zit er zelfs een tot enkele orde groottes verschil in aangetoonde concentraties o-cresol. MON28-1 is een mooi voorbeeld van hoe de SorbiCell bij zowel hoge als lage concentraties o-cresol de fluctuaties in grondwaterconcentraties kan volgen.

Het is opvallend dat in drie gevallen (MON18-2, MON35-1 en MON36-1) de SorbiCell lagere concentraties laat zien dan de reguliere grondwatermonsters. In geval van MON18-2 dient wel vermeld te worden dat het watermonster na de bemonsteringsperiode een veel hogere concentratie o-cresol vertoont (150.000 µg/l) dan tijdens de bemonsteringsperiode (gemiddeld circa 8400 µg/l). Bij MON36-1 zijn de concentraties o-cresol dusdanig laag dat er gediscussieerd kan worden over de fouten die voortkomen uit de analyse. De SorbiCell in MON35-1 laat veel lagere concentraties zien dan in de reguliere watermonsters. De verklaring voor deze afwijking is het geringe volume water dat door de SorbiCell is gestroomd. Na de bemonsteringsperiode is gebleken dat er zich geen water had verzameld in de GWS-Flex-slang. Hierdoor is er ook minder spoorzout uitgespoeld en kan geen betrouwbaar volume water, dat door de SorbiCell is gestroomd, worden geschat. De oorzaak van het geringe volume water dat door de SorbiCell is gestroomd, moet gezocht worden in de geringe hoeveelheid water die boven het capillair in de GWS staat. M.a.w. de GWS en SorbiCell hebben dicht onder de grondwaterspiegel gestaan en de waterkolom heeft onvoldoende druk kunnen uitoefenen om de weerstand van het capillair te overwinnen (zie ook paragraaf 5.2 waarin dit nader is toegelicht).

Ten slotte valt op dat de SorbiCell een onderschatting laat zien van de concentraties zoals bepaald met de reguliere watermonsters (bijv. MON04-1 en MON24-1), terwijl de trend soms wel wordt gevolgd (bijv. MON19-2). De oorzaak ligt hier niet aan een gering volume water dat door de SorbiCell is gestroomd. Vermoed wordt dat de oorzaak in de analyse gezocht moet worden. Ten tijde van het opstellen van deze rapportage wordt dit door ALcontrol opnieuw gevalideerd. Deze resultaten konden niet meer opgenomen worden in deze rapportage.

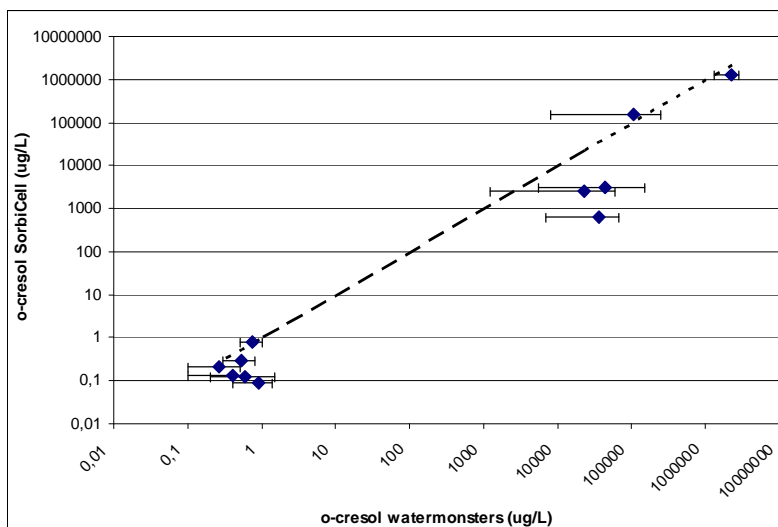
In figuur 9a en 9b is voor beide analyserondes een staafdiagram gemaakt waarbij voor de geanalyseerde peilbuizen de concentratie o-cresol bepaald met reguliere grondwatermonsters en met SorbiCell naast elkaar zijn gezet. Voor de grondwatermonsters is de gemiddelde concentratie plus de spreiding in de analyseresultaten weergegeven.



Figuur 9a-b. Staafdiagrammen van resultaten grondwateranalyses en SorbiCell
 (Toelichting: * = het volume water is voor MON19-2 bepaald a.d.h.v. het HDPE-reservoir)

Uit figuur 9a-b blijkt dat de SorbiCell bij zowel hoge als lage concentraties de gemiddelde concentratie o-cresol goed weergeeft. Er is wel in alle gevallen een tendens tot onderschatting van de concentratie die met de watermonsters wordt gevonden. Er is echter discussie mogelijk over welke van beide concentraties de werkelijke concentraties zijn. In een dergelijke discussie spelen mogelijke foutenbronnen bij de bemonstering een belangrijke rol. Zonder een waardeoordeel uit te spreken wordt geconstateerd dat het aantal handelingen bij bemonstering met SorbiCell geringer is dan met de klassieke bemonsteringsmethode.

Een laatste vorm om de “match” tussen de aangetoonde o-cresolconcentraties met de reguliere watermonsters en de SorbiCell is door beide concentraties tegen elkaar uit te zetten en te controleren of er een 1-op-1-fit valt af te leiden. In figuur 10 zijn voor de locatie Vopak TTR deze concentraties tegen elkaar uitgezet. De gestippelde lijn geeft de 1:1-relatie weer. Deze figuur bevestigt de constatering die naar aanleiding van figuur 9a-b is gedaan in de voorgaande alinea.



Figuur 10. Concentratie o-cresol bepaald in reguliere grondwatermonsters versus SorbiCell
 De gestippelde lijn is de 1:1-relatie

Resultaten veldexperiment onderzoekslocatie Vopak Dordrecht

De presentatie en bespreking van de resultaten van Vopak Dordrecht beperkt zich tot vinylchloride. De verontreiniging die op deze locatie aanwezig is, is van oorsprong een verontreiniging met trichlooretheen (TRI) en trichloorethaan (TCA). De uitgangproducten TRI en TCA worden al geruime tijd niet meer aangetoond. De nu nog aanwezige pluim bestaat uit lage concentraties cis-1,2-dichlooretheen en 1,2-dichloorethaan (ruim onder de interventiewaarden grondwater) en vinylchloride (maximaal 20x de interventiewaarde (5 µg/l) = 100 µg/l). Vinylchloride is derhalve voor de monitoring op deze locatie de meest kritische component. Voor dit SKB-project is vinylchloride de interessante component omdat het in voldoende hoge concentraties voorkomt om de werking en meerwaarde van de SorbiCell aan te tonen.

In tabel 7 zijn voor de locatie Vopak Dordrecht de analyseresultaten van de reguliere grondwatermonsters opgenomen van beide analyserondes. In tabel 7 is tevens de gemiddelde, minimale en maximale concentratie weergegeven van de grondwatermonsters. In de laatste kolommen van tabel 7 zijn de concentraties opgenomen zoals die met SorbiCell zijn bepaald. Het betreft hier dus de geïntegreerde concentratie over de bemonsteringsperiode. Het volume water is bepaald aan de hand van het opgeloste spoorzout. Op de locatie Vopak Dordrecht was voldoende ruimte in de peilbuizen om de GWS met twee SorbiCells uit te rusten.

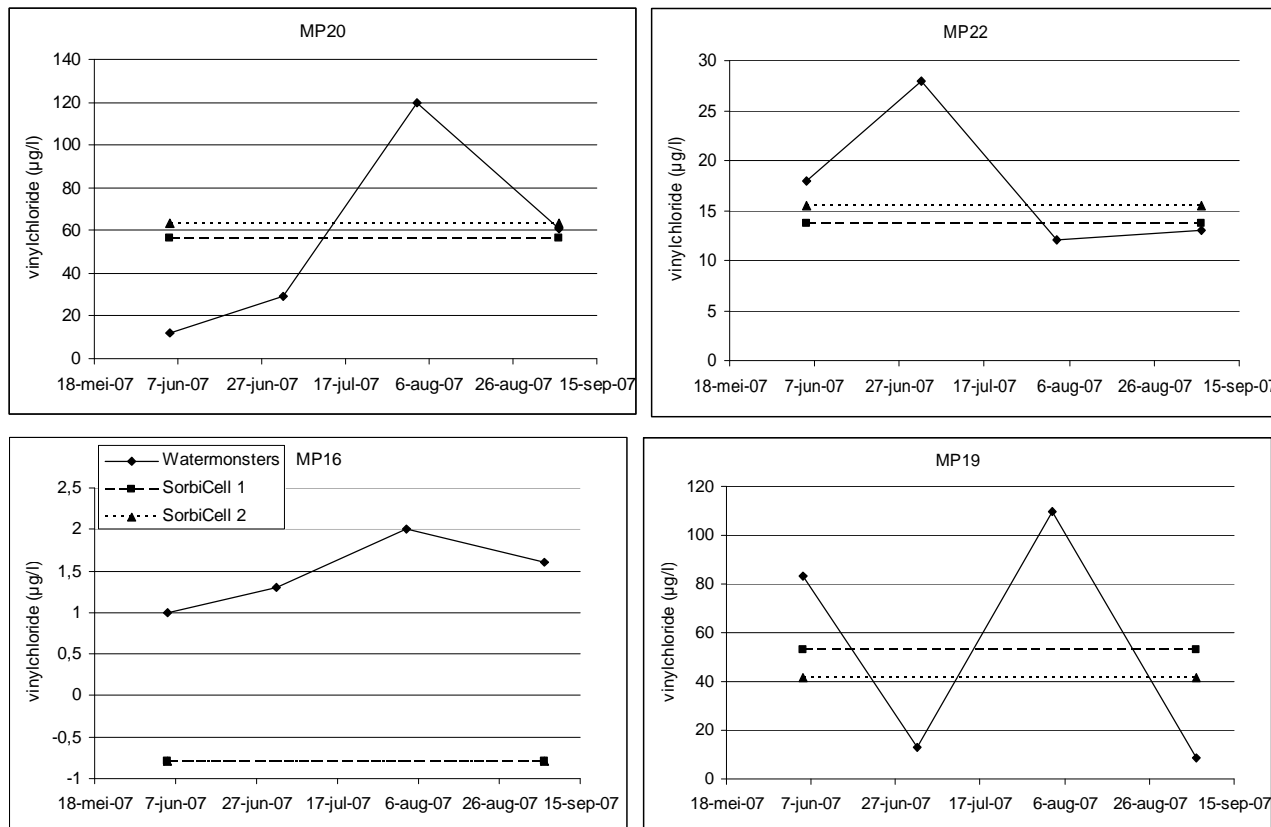
Tabel 7. Analyseresultaten vinylchloride in reguliere grondwatermonsters en SorbiCell (in µg/l)

Ronde 1 (26 juni 2006 – 28 november 2006)									
Peilbuis	26-jun-06	16-aug-06	9-okt-06	28-nov-06	Conc. gem.	Conc. min	Conc. max	Sorbi-1	Sorbi-2
MP16	1,5	5,7	2,7	1,4	2,83	1,4	5,7	0,7	<0,02
MP19	56	93	70	11	57,5	11	93	0,6	<0,02
MP20	0,29	1,1	26	46	18,3	0,29	46	0,3	<0,02
MP22	54	57	100	24	58,8	24	100	0,18	1,97
Ronde 2 (6 juni 2007 – 6 september 2007)									
Peilbuis	5-jun-07	2-jul-07	3-aug-07	6-sep-07	Conc, gem.	Conc, min	Conc, max	Sorbi-1	Sorbi-2
MP16	1	1,3	2	1,6	1,48	1	2	<0,8	<0,8
MP19	83	13	110	8,8	53,7	8,8	110	53	41,5
MP20	12	29	120	61	55,5	12	120	56,3	63,2
MP22	18	28	12	13	17,8	12	28	13,7	15,5

In de figuren 11a t/m 11d zijn de resultaten van de watermonsters en SorbiCell uitgezet tegen de tijd. De figuren hebben alleen betrekking op de tweede analyseronde. De eerste analyseronde is niet opgenomen in deze figuren omdat de resultaten van de SorbiCell onbetrouwbaar zijn, aangezien ten tijde van de eerste analyseronde nog geen uitgewerkte analysewijze was opgesteld. Met de beste stand der techniek zijn de SorbiCells van de eerste analyseronde geanalyseerd. Desondanks zijn geen betrouwbare resultaten uit deze analyses gekomen.

Naar aanleiding van dit analyseprobleem zijn door Sorbisense en ALcontrol Specials extra activiteiten ondernomen om dit probleem te onderzoeken en te verbeteren. Een ander adsorbent werd getest en de analytische methoden op lab- en semiveldschaal getest. De semi-veld activiteiten en de resultaten daarvan zijn eerder in paragraaf 5.3

beschreven. Deze extra activiteiten hebben in ieder geval geleid tot een analysewijze die het mogelijk maakt om de SorbiCell betrouwbaar te ad- en desorberen en te analyseren op vluchtige chloorkoolwaterstoffen.



Figuren 11a t/m 11d. Resultaten locatie Vopak Dordrecht, tweede bemonsteringsronde. Vergelijking van grondwatermonsters en SorbiCell concentraties tegen de tijd.

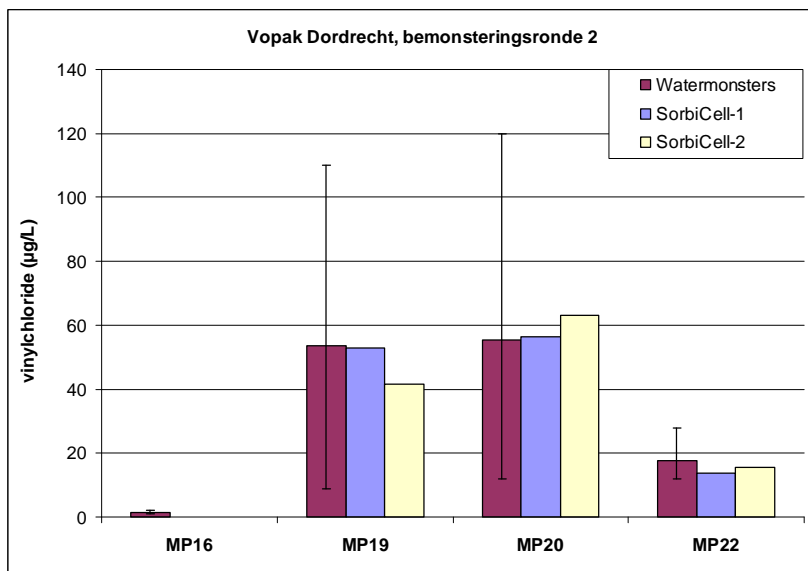
In de tweede analyseronde zijn de volumes berekend op basis van de uitgespoelde hoeveelheid spoorzout (calciumcitraat) en de K-waarde zoals gemeten in het semi-veld experiment (zie paragraaf 5.3.1). Uit de figuren 11a-d blijkt dat in drie van de vier gevallen de SorbiCell erg goed het verloop van de vinylchloride-concentraties in het grondwater beschrijft. In het geval van MP16 is geen vinylchloride boven de rapportagegrens aangetoond in de SorbiCells. Derhalve is voor die peilbuis geen vergelijking mogelijk tussen de SorbiCell en de reguliere grondwatermonsters.

Uit de figuren 11b-11d kan worden afgeleid dat de spreiding tussen de duplo SorbiCells gering is en in ieder geval veel kleiner is dan de variatie in de concentraties in de grondwatermonsters.

In bijlage 6 is beschreven welke activiteiten Sorbisense en ALcontrol Specials hebben uitgevoerd om de vluchtige chloorkoolwaterstoffen te kunnen analyseren met de SorbiCell. Uit de resultaten van die activiteiten blijkt dat met name de zeer vluchtige chloorkoolwaterstoffen niet tot het spike-niveau worden teruggevonden. Vanuit dat oogpunt is het opvallend dat in de veldsituatie vinylchloride wel in de te verwachten concentraties wordt aangetoond. Een verklaring hiervoor kan de andere doorstromingsnelheid zijn. In het laboratoriumexperiment is 200 ml in drie uur door de SorbiCell gespoeld (=67 ml/uur). In de veldsituatie is met het capillair een

doorstromingsnelheid van de SorbiCell van circa 0,12 ml/uur opgelegd, wat inhoudt dat circa 280 ml water in 3 maanden door de SorbiCell is gespoeld.

In figuur 12 is met staafdiagrammen het gemiddelde van de grondwatermonsters en de afzonderlijke resultaten van de SorbiCells weergegeven. Het betreft hier uitsluitend de resultaten van de tweede analyseronde. Aangezien er in Dordrecht twee SorbiCells per peilbuis zijn geplaatst, geven de resultaten van de SorbiCells ons inzicht in de variatie tussen de SorbiCell-resultaten.

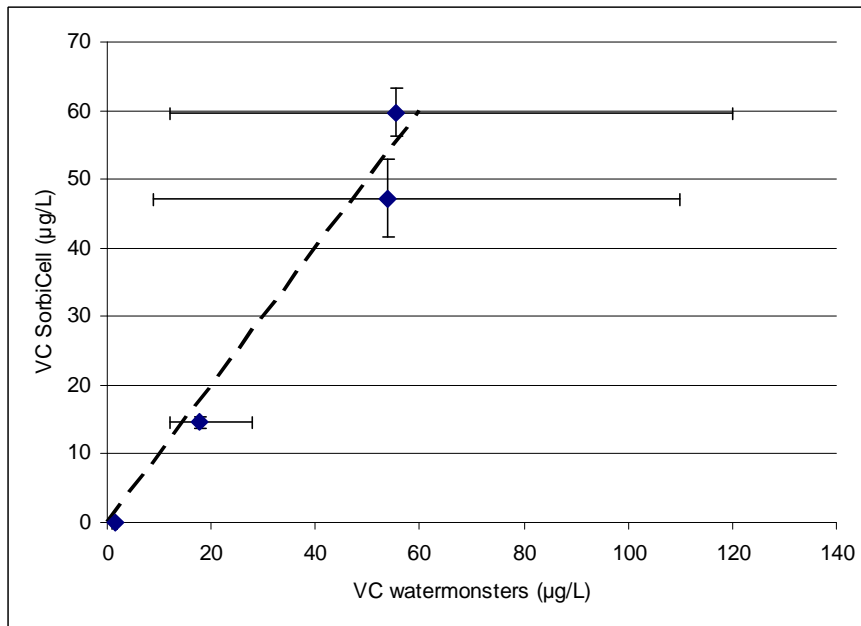


Figuur 12. Staafdiagrammen van resultaten grondwateranalyses en SorbiCells

Uit figuur 12 valt af te leiden dat de SorbiCell dezelfde concentraties laat zien als de gemiddelde concentratie van de grondwatermonsters. Daarnaast valt uit figuur 12 af te leiden dat de spreiding in de resultaten van de grondwatermonsters groot is en dat de onderlinge variatie tussen de resultaten van de SorbiCells gering is. Een directe vergelijking tussen de spreiding in de grondwatermonsterresultaten en de spreiding tussen de SorbiCellresultaten is niet te maken, aangezien de spreiding in de grondwatermonsterresultaten een temporele variatie is en die van de SorbiCellresultaten een duplovariatie.

Door de kleine duplospreading tussen de SorbiCellresultaten kan geconcludeerd worden dat de SorbiCell betrouwbare uitspraken kan doen over de aangetoonde concentratie, waarbij temporele variatie wordt gemiddeld. Daarnaast kan geconcludeerd worden dat de SorbiCell gebruikt kan worden om uitspraken te doen over trends in het geval er meerdere analyserondes na elkaar met de SorbiCell worden geanalyseerd.

In figuur 13 is ten slotte de concentratie vinylchloride bepaald met de SorbiCell uitgezet tegen de concentratie vinylchloride zoals aangetoond in de grondwatermonsters. Op de geplote punten zijn spreidingsbalken in beide richtingen geplaatst. In de x-richting (horizontaal) is de spreiding in de grondwatermonsters gegeven en in de y-richting de spreiding de in de SorbiCellresultaten. De gestippelde lijn in figuur 13 is de 1:1-lijn.



**Figuur 13. Locatie Vopak Dordrecht, tweede bemonsteringsronde.
Concentratie vinylchloride bepaald in reguliere grondwatermonsters en SorbiCell.
De gestippelde lijn is de 1:1-lijn**

Figuur 13 benadrukt nogmaals de goede "fit" tussen de analyseresultaten van de grondwatermonsters en de SorbiCell. Tevens benadrukt het nogmaals het grote verschil in spreiding in de analyseresultaten tussen de grondwatermonsters en de SorbiCell.

6 ECONOMISCHE ASPECTEN SORBICELL

De volgende financiële aspecten die relevant zijn voor de kosten van de inzet van de SorbiCell worden in dit hoofdstuk beschouwd:

- Aanschafprijs en afschrijving apparatuur;
- Bemonsteringsfrequentie;
- Reistijd en tijd voor monstername in het veld;
- Logistiek: transport van monster naar het laboratorium;
- Kosten voor de chemische analyse.

Hierbij wordt een vergelijking gemaakt met reguliere grondwatermonsters, die volgens de huidige richtlijnen en protocollen worden bemonsterd en geanalyseerd (BRL 2000 en AS3000).

Totale projectkosten zijn een resultante van de bovenstaande factoren en een gedetailleerde berekening hiervan valt buiten het bestek van dit rapport. In bepaalde gevallen zal het kostenplaatje met de SorbiCell duurder zal uitvallen door de hogere afschrijving op apparatuur, in andere gevallen kunnen er besparingen worden gerealiseerd. De belangrijkste kenmerken van de kostenstructuur worden hier kort besproken.

In tabel 8 zijn de huidige algemene adviestarieven opgenomen die op dit moment gelden voor apparatuur en analyses.

Tabel 8. Algemene adviestarieven apparatuur en analyses (in euro's excl. BTW)

Omschrijving	Adviestarief
<i>SorbiCell onderdelen</i>	
GWS systeem	€ 198,- per stuk (eenmalige investering)
GWS Flex systeem	€ 125,- per stuk (eenmalige investering)
SorbiCell	€ 48,30 per stuk
<i>Plaatsing en ophalen</i>	
Milieutechnisch veldmedewerker	€ 45,- per uur (circa 15 minuten bezig per peilbuis)
Reiskosten veldmedewerker	€ 25,- per uur
Km-vergoeding	€ 0,28 per gereden km
<i>Analyse SorbiCells</i>	
Vluchtige koolwaterstoffen en spoorzout voor 1 ^e sectie	€ 175,- per SorbiCell
Idem plus analyse 2 ^e sectie	€ 235,- per SorbiCell
Aanvullende parameters 1 ^e sectie	€ 30,- per SorbiCell
Idem plus analyses 2 ^e sectie	€ 60,- per SorbiCell
<i>Interpretatie analyseresultaten</i>	
Adviseur	€ 85,- per uur

Ter beeldvorming zijn in tabel 9 adviestarieven vermeld voor bemonstering van grondwater uit peilbuizen.

Tabel 9. Adviestarieven bemonstering peilbuizen

Omschrijving	Adviestarief
Bemonstering peilbuis 0,0-6,0 m-mv	€ 45,- per peilbuis
Bemonstering peilbuis 6,0-15,0 m-mv	€ 65,- per peilbuis

De bemonsteringsfrequentie is van groot belang voor het totale kostenplaatje. Als de frequentie in bepaalde gevallen kan worden gereduceerd door SorbiCells te gebruiken zal dit in het algemeen gunstig uitpakken voor de totale kosten. Vooral in situaties waar de natuurlijke dynamiek hoog is en meerdere reguliere monsters nodig zijn om een representatief gemiddelde te verkrijgen is dit een aantrekkelijk alternatief.

De reistijd wordt negatief beïnvloed in het geval dat er één enkele monsternamen plaatsvindt; er zijn immers minstens twee veldbezoeken nodig zijn voor een enkele meting. Voor watermonsters is dit niet het geval, tenzij er sprake is van peilbuizen die onvoldoende grondwater leveren.

De tijd voor eigenlijke monsternamen met SorbiCells in het veld is naar schatting tussen de 10 en 15 minuten per peilbuis. Bij diepere boringen kan dit tijdwinst opleveren omdat voorpompen achterwege gelaten kan worden.

Logistieke voordelen liggen in de kosten voor transport naar het laboratorium, en eventuele opslag op het laboratorium. Watermonsters worden momenteel op zeer grote schaal getransporteerd met koeriers, wat zeer kostbaar is. Transportkosten voor de cartridges zullen over het algemeen duidelijk lager uitkomen, ook omdat de cartridges langer bewaard kunnen worden. De houdbaarheid van de monsters is over het algemeen beter dan voor watermonsters⁶, wat op termijn ook logistieke voordelen kan opleveren in het laboratorium. De kosten voor de chemische analyses zijn op dit moment in het algemeen nog hoger dan voor reguliere monsters, wat samenhangt met het feit dat de analyse nog als "special" wordt aangeboden en geanalyseerd. Vanzelfsprekend kan hier nog winst behaald worden indien de analyse van de SorbiCells routinematig aangeboden wordt.

Samengevat zijn er bij gebruik van SorbiCells besparingen te verwachten in het geval dat:

- Er sprake is van hoge variatie van concentraties in de tijd.
- Er sprake is van een langer durende monitoringsreeks d.w.z. herhaaldelijke metingen in de tijd zodat afschrijving beperkt is.
- Er een reductie in de monitoringsfrequentie mogelijk is.
- Een lange voorpomptijd kan worden voorkomen, bij diepe boringen.
- Transportkosten van reguliere monsters naar het laboratorium hoog zijn

De oorzaak van de variatie in grondwaterconcentraties kan in veel dingen worden gezocht, waaronder natuurlijke oorzaken zoals variatie in stromingsrichting van het grondwater, neerslag, niet homogene verdeling in de bodem, etc. Maar daarnaast worden variaties ook veroorzaakt door de bemonstering (o.a. pompsnelheid, variatie in bemonsteringsprotocol, temperatuur buitenlucht, gebruikte materialen, etc.). Reeds in

⁶ ... de te monitoren stof zit immers opgesloten in het adsorbent en zal pas "loskomen" als het adsorbent wordt geëxtraheerd.

de jaren tachtig is aandacht besteed aan belangrijke foutenbronnen bij de bemonstering van grondwater [Lit-6] en de invloed van bemonsteringsmethoden en monster conservering op de gehalten vluchtige stoffen in grondwater [Lit-7]. Het voert te ver om in detail de foutenbronnen te benoemen. Het gaat om de boodschap dat de grondwaterconcentraties moeilijk te interpreteren zijn, omdat niet aangegeven kan worden welke foutenbronnen er kunnen worden uitgesloten. Het is goed om in alle gevallen te beseffen wat de betrouwbaarheid van de metingen is, en wat de financiële consequenties zijn van de extra uren die benodigd zijn voor de interpretatie.

Het is ook van groot belang om te erkennen dat de consequenties en financiële gevolgen van de besluiten die genomen worden op basis van de metingen – gerelateerd aan grondwatersanering – vele malen groter zijn dan de kosten verbonden aan de monitoring zelf. Verkeerde besluiten kunnen dus heel duur uitpakken.

7 CONCLUSIES

In het kader van grondwatersaneringen wordt ten behoeve van de voortgang van de sanering veelal een grondwatermonitoring uitgevoerd. Doelstelling van een dergelijke grondwatermonitoring kan het vaststellen van een (afnemende) trend zijn, maar ook bepalen of de saneringsdoelstelling is bereikt.

Een veel voorkomend probleem bij grondwatersaneringen/monitoringen is de variatie in aangetoonde concentraties, waardoor het vaststellen van een trend pas na veel metingen mogelijk wordt. Het gevolg daarvan is dat er onzekerheid bestaat over wat de representatieve concentratie is, waardoor veelal besloten wordt om de monitoring en/of de sanering langer door te zetten.

In dit SKB-project is een bemonsteringsprotocol ontwikkeld voor de toepassing van de SorbiCell. De onderbouwing van dit protocol heeft op meerdere vlakken plaatsgevonden (zie hoofdstuk 5), waardoor gesteld kan worden dat de gemeten concentraties vergelijkbaar zijn met de resultaten van grondwater dat bemonsterd is conform BRL 2000. Op basis van de onderbouwende activiteiten kan gesteld worden dat de temporele variatie van grondwaterconcentraties met een natuurlijke oorzaak worden gemiddeld. De handelingen die gepaard gaan met het plaatsen en ophalen van de SorbiCell zijn beperkt en in ieder geval minder dan bij een reguliere grondwatermonstername. Gesteld kan worden dat de kans op (ongewenste) variatie als gevolg van bemonstering verkleind wordt.

Bovenstaande constatering in ogenschouw nemend kan geconcludeerd worden dat de resultaten van de SorbiCell makkelijker te interpreteren zijn, doordat ze minder variabel zijn en minder uitbijters bevatten. Tevens wordt geconcludeerd dat de resultaten betrouwbaarder zijn aangezien er minder oorzaken voor variatie zijn die een niet-natuurlijke oorsprong hebben.

Hiermee is aangetoond dat bemonstering met de SorbiCell een betrouwbaar alternatief is ten opzichte van de bestaande bemonsteringsmethoden.

Voor toepassing van de SorbiCell is draagvlak vanuit het bevoegde gezag gewenst. Op dit vlak hebben de gemeentes Dordrecht en Rotterdam een positieve bijdrage en reactie geleverd. In relatie tot landelijk draagvlak kan worden vermeld dat de SorbiCell één van de beschouwde bemonsteringstechnieken is in de nieuw te verschijnen NPR 5741.

Ten slotte wordt geconcludeerd dat de kwaliteit/prijs-verhouding van de SorbiCell groter is dan, en in ieder geval gelijk is aan, de kwaliteit/prijs-verhouding van de klassieke grondwatermonstername.

Het consortium is van mening dat de SorbiCell een goed en betrouwbaar alternatief vormt voor het bepalen van grondwaterkwaliteit en dat het gebruik van de SorbiCell gestimuleerd zou moeten worden.

8 LITERATUURLIJST

- Lit-1 Toepassing van de Sorbisampler bij grondwatermonitoring in het kader van grondwatersanering - SKB Demonstratieproject basisprojectplan. 8 april 2005 met referentie 9R1336/R00004/AFP/Rott1.
- Lit-2 'Sturen in beweging, naar een procesmodel op inhoudelijke gronden', Royal Haskoning, 2006.
- Lit-3 Toepassing van de Sorbisampler bij grondwatermonitoring in het kader van grondwatersanering - SKB Demonstratieproject Deelresultaat 1. 27 oktober 2005 met referentie 9R1336/R00006/AFP/Rott1.
- Lit-4 Toepassing van de Sorbisampler bij grondwatermonitoring in het kader van grondwatersanering - SKB Demonstratieproject Deelresultaat 2. 7 november 2006 met referentie 9R1336/R00007/AFP/Rott1.
- Lit-5 Verslag KIS Meerwaarde van Meten en Monitoren 18 en 19 april 2006. 8 juni 2006 met kenmerk KM6016_N_06_16299.
- Lit-6 Belangrijke foutenbronnen bij bemonstering van grondwater via peil- en minifilters. Stuyfzand, P.J., H₂O 16 (1983) pag. 87-95.
- Lit-7 Onderzoek naar de invloed van grondwaterbemonsteringstechnieken en monsterconserveringsmethoden op de gehalten vluchtige aromatische en gechloreerde koolwaterstoffen in grondwater. Oosterom, W.P van, L.G.C.M. Urlings, M.A.C.M. Huybregts, D. van der Eijk, Milieutechniek 6/7 (1987) pag. 60-63.
- Lit-8 New Device and Method for Flux-Proportional Sampling of Mobile Solutes in Soil and Groundwater. de Jonge, H. and G. Rothenberg, Environmental Science and Technology 2005, 39, 274-282.

=0=0=0=



Bijlage 1 **Informatie onderzoeklocaties**

BESCHRIJVING ONDERZOEKSLOCATIES

Vopak Logistic Services Dordrecht

Eind jaren tachtig/begin jaren negentig is op de locatie van Vopak Logistic Services Dordrecht B.V. (VLSD) aan de Wieldrechtseweg te Dordrecht verontreiniging vastgesteld van grond en grondwater door met name vluchtige organische chloorverbindingen (VOC). De verontreiniging bevindt zich in het eerste watervoerende pakket (WVP) en wordt 1x per 10 maanden gemonitord. De monitoring heeft aangetoond dat er verspreiding van cis-1,2-dichlooretheen (CIS) en vinylchloride (VC) plaatsvindt. In figuur 1 is een overzicht van de locatie weergegeven met enkele monitoringresultaten.

In 2004 is daarom als sanerende maatregel in een pilot een bioscherm aangelegd. In deze pilot wordt het grondwater uit het WVP onttrokken, waarna het wordt voorzien van nutriënten en substraat (melasse). Vervolgens wordt het grondwater over vijf infiltratiebronnen geïnfiltrated. Op deze manier wordt een biologisch actieve zone gecreëerd, waarin CIS en VC worden afgebroken. Er is echter sprake van heterogeniteit in de pluim. Dit heeft in overleg met het bevoegd gezag geleid tot een eenmalige verhoging van de monitoringsfrequentie in de zuidoostelijke hoek naar 1x per 5 maanden.

Figuur 1. Overzicht van de Vopak Dordrecht locatie met daarop weergegeven het monitoringsnetwerk en enkele meetresultaten.



Vopak TTR

Op de Vopak locatie Terminal TTR aan de Torontostraat 19 te Rotterdam heeft op 16 januari 2003 een calamiteit met tank 208 plaatsgevonden. Als gevolg van de calamiteit is een grote hoeveelheid, circa 1.600 ton, ortho-cresol (o-cresol) vrijgekomen. Hierbij is de bulk van het product op de bodem van tankput 2 (sectie 2), de derde dwarsweg, de leidingstraat en pompkamer 1 gekomen. Tevens is, in mindere mate, product in tankput 2 (sectie 1), de tankputten 1 en 3 en de naastgelegen westelijke weg en de tweede en vierde dwarsweg gekomen.

Voor de aanpak van deze bodemverontreiniging is in eerste instantie grond ontgraven. Daarnaast is het grondwater in de ophooglaag (0-4,5 m-mv) en de tussenzandlaag (6-12 m-mv) verontreinigd geraakt met o-cresol. Door middel van afbraakproeven zijn signaal- en actiewaarden afgeleid. In de zone waar de actiewaarden worden overschreden wordt actief gesaneerd door middel van Vacuum Enhanced Recovery (VER). Buiten deze zone wordt het grondwater gemonitord. Deze monitoring vindt driemaandelijks plaats. In figuur 2 is een tekening van de locatie opgenomen, waarop de resultaten van een monitoringsronde zijn vastgelegd.

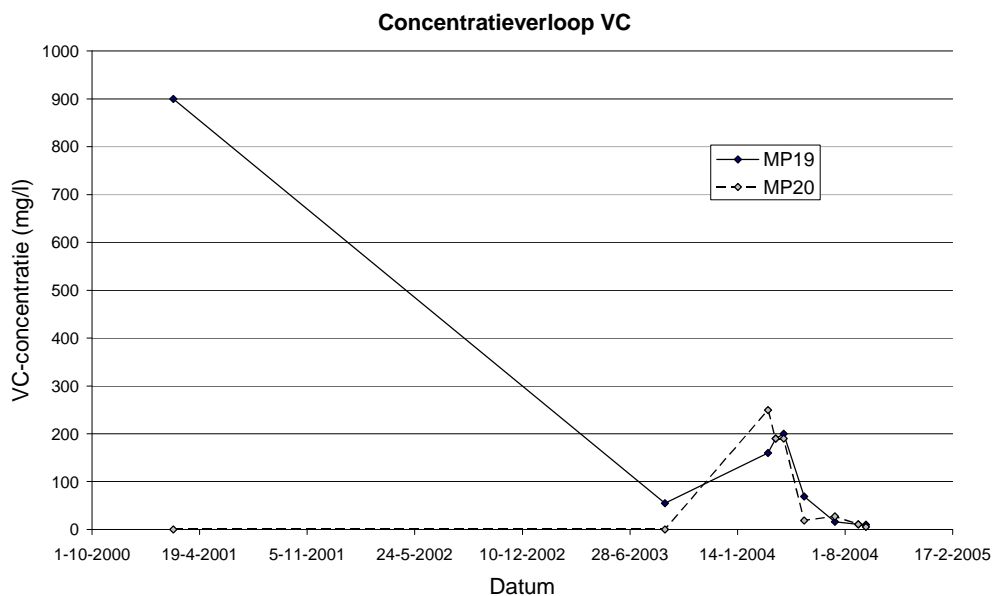
Figuur 2. Overzicht van de Vopak TTR locatie, weergegeven zijn de monitoringspeilbuizen en enkele concentratie contouren van de verontreiniging met o-cresol.



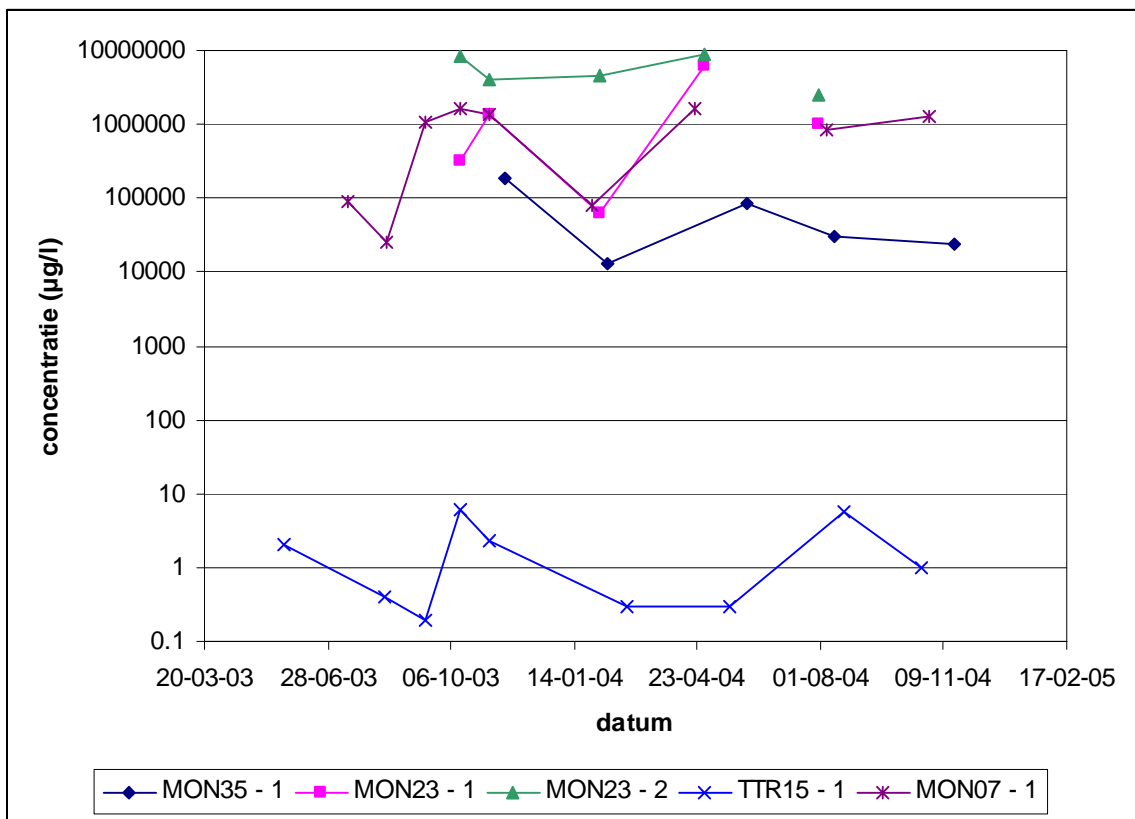
De grondwatermonitoring op beide onderzoekslocaties is gericht op het volgen van concentratieontwikkeling van specifieke stoffen in de tijd. Op dit moment wordt de monitoring uitgevoerd volgens de standaardmethode waarbij grondwatermonsters worden genomen volgens de VKB-protocollen 2002. Hierbij wordt naast het nemen van grondwatermonsters ook in het veld pH en EC gemeten. Vervolgens wordt in het laboratorium de concentratie in het grondwater bepaald. Op deze wijze wordt een puntwaarneming in de tijd verkregen.

In de figuren 3 en 4 is de concentratie-ontwikkeling in de tijd gegeven van de vinylchloride (VC) bij Vopak Dordrecht en o-cresol op Vopak TTR. Hieruit valt op dat de concentraties enorm variëren in de tijd.

Figuur 3. Verloop van de vinylchloride concentratie in de tijd in een meetpunt bij Vopak Dordrecht



Figuur 4. Gemeten concentratie tijdreeksen voor o-cresol in een aantal filters op de Vopak TTR-site



De variatie in de gegeven sets is een probleem bij het vaststellen of de geïmplementeerde saneringsmethodes het beoogde rendement halen omdat de variatie in getallen leidt tot een grote onzekerheid bij het vaststellen van een eventuele trend.



Bijlage 2 **Gebruiksaanwijzing GWS40 en productbladen**

GWS40

Gebruiksaanwijzing



- 1) Controleer of de inhoud van de verzending in overeenstemming is met uw bestelling. Controleer de inhoud op beschadigingen.
- 2) Meet het grondwaterniveau (GW) en de diepte van de peilbuis. Controleer de filterstelling.
- 3) Bij installatie van 0.5-2 m onder GW, dient de Sorbicell op de bovenzijde van de stijgbuis te worden geplaatst. Controleer of de onderzijde van de peilbuis dan minstens 1 m onder de bemonsteringsdiepte ligt. Bij installatie 2-5 meters onder GW, dient de SorbiCell op de onderzijde van de stijgbuis te worden geplaatst.
- 4) Snij de luchtslang (8/10 mm PE) en een veiligheidskoord (aanbevolen staal wire of 1.6 mm "Vectran") op de gewenste lengte. De minimale afstand is van top peilbuis tot GW+1m.
- 5) Verwijder de beschermkap en druk de luchtslang op de daarvoor bestemde fitting. Zet de luchtslang vast met de metalen klemring.
- 6) Monteer het veiligheidskoord in de bovenste adaptor en zet het goed vast met een knoop.
- 7) Verwijder het plastic plugje en druk de SorbiCell voorzichtig in de luer opening. Monteer de beschermkap.
- 8) Laat het reservoir zakken tot de juiste diepte. Trek het reservoir een aantal keer op en neer om luchtballen te verwijderen. Bevestig het koord aan de bovenkant van de filterbuis.
- 9) Trek het GWS reservoir op na het verstrijken van de bemonsteringsperiode.
- 10) Schroef de bovenste adaptor van de stijgbuis los. Giet het verzamelde watervolume in een cylinderglas of een pot. Controleer de rubberen o-ringen voor eventuele beschadigingen en schroef de adaptor weer vast. Het GWS systeem is nu gereed voor de volgende bemonstering.

Bevestig de luchtslang en veiligheidskoord aan de bovenste adaptor.



Verwijder plugje en plaats de SorbiCell in de luer opening. Zorg dat de niet-gebruikte luer opening is afgesloten. Monteer de beschermkap.



Laat het reservoir zakken naar de juiste diepte en bevestig het koord aan de bovenkant van de peilbuis. Zorg dat de luchtslang vrij ventileert.



GWS40

Gebruiksaanwijzing



Troubleshooting

Probleem;

Plugje in luer opening kan niet met de hand worden verwijderd;

Het veiligheidskoord kan niet door het centrale gat getrokken worden;

Het GWS systeem kan niet op de juiste diepte worden gemonteerd;

Het GWS systeem zet zich vast bij het optrekken;

Er is na de bemonsteringsperiode geen water door de Sorbicell gestroomd en het reservoir is leeg;

Het GWS reservoir is gevuld maar er is geen water door het patroon gestroomd (geen spoorzout uitspoeling);

Oplossing;

Gebruik een tangetje om de plugjes voorzichtig los te halen.

Maak een scherpe snede en gebruik een pincet om het koord of wire door het gat te trekken.

De peilbuis is verbogen of er zijn afzettingen in de peilbuis ontstaan. Probeer de afzetting te verwijderen of gebruik een GWS systeem met een kleinere diameter.

Het koord of de luchtslang heeft zich vastgezet. Laat het reservoir eerst zakken en trek dan het koord en slang gezamenlijk en langzaam op.

Controlleer of de SorbiCells onder de waterspiegel zijn geplaatst. Controlleer of de hydraulische weerstand van de SorbiCells in overeenstemming is met de meetdiepte en bemonsteringsperiode. Gebruik eventueel een patroon met lagere hydraulische weerstand. Controlleer of de luchtslang of de inwendige kapillaren niet geblokkeerd zijn. Gebruik een spuitje om water door de capillair te drukken.

Controlleer of de adapters goed op de stijgbuis zijn geschroefd en of de niet gebruikte luer openingen zijn afgesloten met plugjes. Controlleer of de o-ringen van de adapters zijn beschadigd en vervang ze indien nodig. Controlleer of de luchtslang voor eventuele scheurtjes.

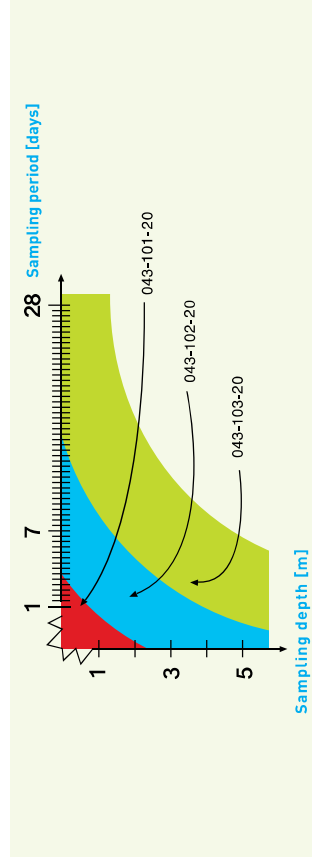
SORBICELL VOC

A novel patented technology for passive sampling of VOCs from water



SorbiCell standard products:

Product ID	Hydraulic resistance	Choose for
043-101-20	Low	Short measuring periods / shallow measuring depth
043-102-20	Medium	Medium periods / medium depths
043-103-20	High	Long periods / deeper measuring depth



Please observe the following:

All SorbiCells should be stored cool and out of light until use. SorbiCell's should be installed within three months from their production date printed on the package.
 When installing SorbiCells, the adsorbent end should always be upstream to avoid contamination by the tracer salt.
 Remove the protection caps from both ends prior to installation. Keep these protection caps – you can use them for sealing the SorbiCell after the measurement is finished.
 SorbiCells must be kept wet until installation to avoid the hydraulic conductivity of the SorbiCells is changed e.g. by air-bubbles.
 Pre-pumping is not necessary when measuring in groundwater.
 SorbiCells are shipped to the laboratory e.g. in craft bubble envelope. If SorbiCells are stored more than 1 week before shipment they should be stored at +4degreeC and out of light.
 Unused SorbiCells may be disposed as household waste in accordance to local regulations.
 Used SorbiCells may be disposed as household waste in some cases. If in doubt the SorbiCells should be disposed of as chemical waste in accordance with local regulations.



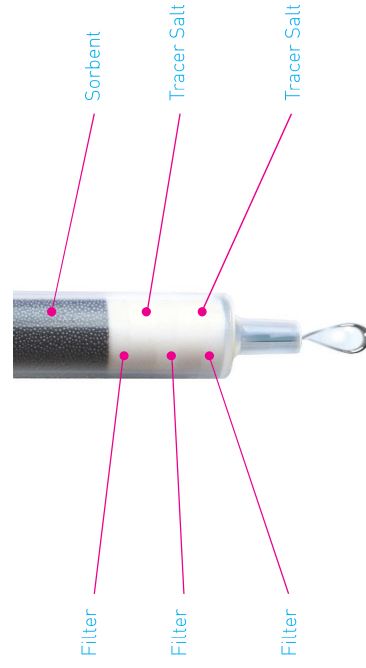
Sorbisense A/S

Agro Business Park, Niels Pedersens Allé 2
 P.O. Box 10, DK-8830 Tjele, Denmark
 Tel. +45 8999 2505 | Fax. +45 8999 2599
www.sorbisense.com
info@sorbisense.com

The **SorbiCell** is an effective patented sampling unit for use in Sorbisense mounting systems. SorbiCells provide reliable and representative data whilst reducing cost, logistics and time associated with environmental monitoring of groundwater, surface water and drinking water.

The SorbiCell consists of a polypropylene cartridge containing:

- a) An effective sorbent, designed to adsorb volatile organic substances (VOCs) from water passing the cartridge.
- b) Environmentally friendly tracer salt that dissolves proportionally with the volume of water passing the cartridge.
- c) Special filters between sorbent and tracer salt compartments.



When the sampling period is over, the SorbiCell is sent to a laboratory for extraction and analysis. The analysis results give the average concentration of each contaminant (e.g., 10 ug/L of vinyl chloride).

Technical Specifications:

Diameter: 11 mm
 Length: 75 mm
 Weight: ca. 3 g
 Volume: 3 ml
 Material: Polypropylene cartridge, polymer sorbent (styrene), environmental friendly tracer salt and polymer-/glass filters
 Detection limit: 0,2 µg (per individual solute).
 Measuring range: 0,1 – 0,5 litre of water.

SorbiCell's are supplied in packages of 6 cartridges.

SorbiCell (VOC) measures these Volatile Organic Compounds:

BTEX & MTBE	Chlorinated compounds "top 10"	Other compounds
benzene	vinyl chloride	dichlorodifluoromethane
toluene	1,1-dichloroethene	trichlorofluoromethane
ethylbenzene	trans-1,2-dichloroethene	1,1,2,2-tetrachloroethane
p/m-xylene	cis-1,2-dichloroethene	1,2,3-trichloropropane
o-xylene	trichloromethane(chloro form)	2-chlorotoluene
1,3,5-trimethylbenzene	1,1,1-trichloroethane	4-chlorotoluene
propylbenzene	tetrachloromethane	t-butylbenzene
methyl tert-butyl ether (MTBE)	tetrachloroethene (TRI)	1,2,4-trimethylbenzene
	tetrachloroethene (PER)	sec-butylbenzene
		1,3-dichlorobenzene
		p-cymen(4-isopropyltoluene)
		1,4-dichlorobenzene
		1,2-dichlorobenzene
		n-butylbenzene
		1,2-dibromo-3-chloropropane
		1,2-dibromoethane
		chloropropane
		1,2,4-trichlorobenzene
		hexachlorobutadiene
		naphthalene
		1,2,3-trichlorobenzene
		bromotorm
		cumen (isopropylbenzene)

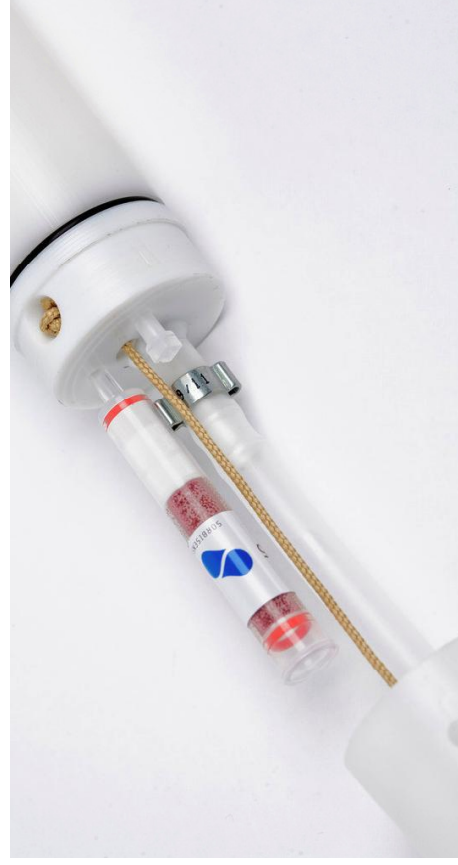
We recommend limiting the number of compounds analysed to only relevant compounds and in accordance with standard analysis "packages" offered by the laboratory. Contact Sorbisense for further information.

Technical specifications:

Diameter:	40 mm
Length:	107 cm
Weight	ca. 2 kg (including stainless steel weight)
Sample volume:	up to 600/300 ml. (1 or 2 SorbiCells).
Dimension, air venting tube:	8/10 mm
Materials:	Polyethylene tube and lids, stainless steel weight, rubber o-rings, capillaries and fittings made of inert polymers.
Number of measurements:	Single of duplicates (one or two SorbiCell cartridges).
Measuring depths:	0,5-5 meter below water table.

Sorbisense™ GWS40 (shallow)

Novel technology for passive sampling of groundwater



safety string and 1 SorbiCell in the top

Please observe the following:

The GWS40 is used for wells with diameter of 63 mm or higher (minimum inner diameter = 45 mm).
 GWS (shallow) is used for measuring 0,5-5 meters below the water surface.
 The GWS should be fixed at the desired measuring depth and secured with a strong, inelastic and chemically inert string (we recommend the "Vaciran" 1,6 mm string from Technora).
 Make sure the air venting tube is mounted tightly and secured with the steel ferrule to prevent false air entering the GWS or loosing the GWS into the well.
 Make sure the air venting tube is not bent – this may prevent air from escaping the GWS.
 Make sure the GWS is not lowered into sediments at the bottom as this may block the SorbiCells.
 Measuring closer than 0,5 meter below the water table is not recommended.
 A measurement does not require a total filling of the sampler! If the GWS is partly filled the detection limit is higher but the average concentration is still correct.



SORBISENSE

Sorbisense A/S

Agro Business Park, Niels Pedersens Allé 2
 P.O. Box 10, DK-8830 Tjele, Denmark
 Tel. +45 8999 2505 | Fax. +45 8999 2599
 www.sorbisense.com
 info@sorbisense.com

The **Sorbisense GWS** is a cost-effective passive sampling system for time-averaged water quality measurements. It provides reliable and representative data whilst reducing costs, logistics and sampling times. The GWS is used in combination with SorbiCell cartridges and can be used for water quality measurements in groundwater wells, surface water, lakes and ponds.

GWS40 (shallow) is applicable for measuring from 0,5-5 meter below GroundWater Level in wells with an inner diameter of 45 mm or more.

The Sorbisense GWS is a hollow polyethylene tube, closed with lids in both ends. A stainless steel weight ensures that the sampler can be lowered below water table. The lids have holes for mounting 2 SorbiCell cartridges, an air venting tube and a safety string for hanging the GWS at the correct measuring depth.

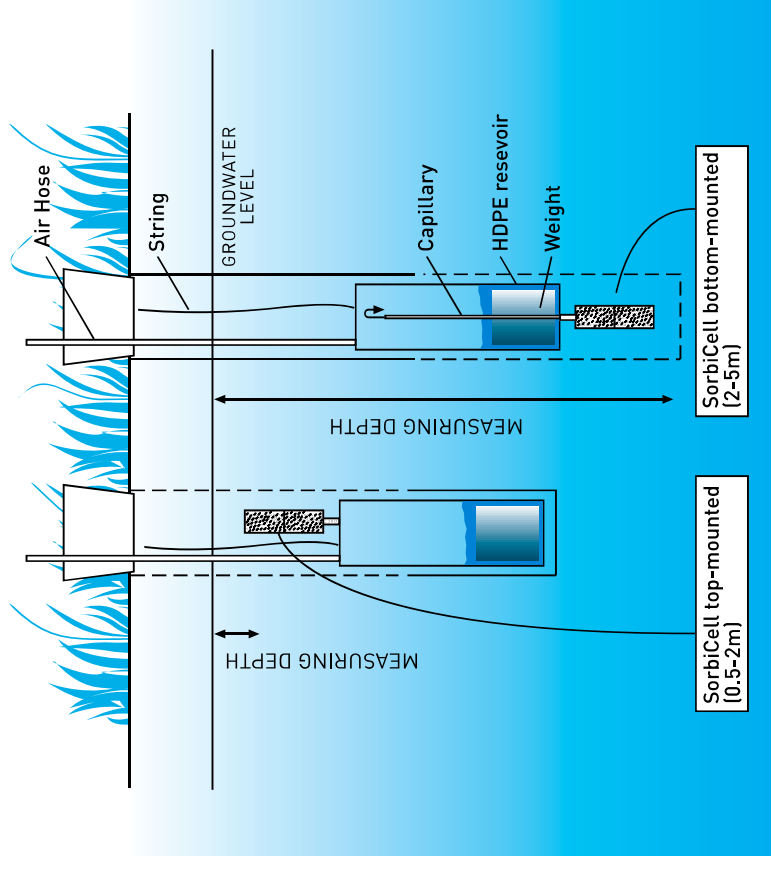
Before installation, the GWS should be mounted with an appropriate length of air venting tube and safety string.

When measuring from 0,5 – 2 meters to the water surface the SorbiCells are mounted into the top lid. When measuring from 2-5 meters below the water surface the SorbiCells are mounted into the bottom lid (see figure).

The protection cap is then mounted and the GWS is lowered to the desired measuring depth.

The water pressure will push water through the SorbiCell, slowly filling the GWS. The air venting tube enables the air inside the GWS to escape to the atmosphere. SorbiCells are available with different hydraulic resistance enabling measurements at various depths and periods. →

Please, check the SorbiCell Product Sheet for choosing the appropriate type depending on measuring depth and –period. When the measuring period is over the SorbiCells are removed and sent to a laboratory for analysis. The GWS tube is then simply emptied (the water may be measured or weighed and used for later check of the tracer salt measurement) and is then ready for re-use.





Bijlage 3

Invloed van ion samenstelling op de oplosbaarheid van spoorzout

Short note: development of tracer compounds for novel environmental passive sampler applications: the case of calcium citrate.

Hubert de Jonge, Sorbisense 2008.

Data: courtesy University of Aarhus.

1. Batch dissolution experiments

We prepared 1L stock solutions: 20 mM CaCl_2 ; 20 mM MgCl_2 ; 40 mM KCl; 40 mM NaCl. Then we prepared 100 ml working solutions d1, d2, d5, d10, d50 and d100, to obtain 40 mN, 20, 8, 4, 0.8, and 0.4 mN working solutions. A surplus amount of calciumcitrate tetrahydrate % (Aldrich 35,973-4), 425 mg, was weighed into 32 plastic 50 ml centrifuge tubes. We added 50 ml of the 28 solutions described above plus 4 replicates of demineralised water. The tubes were shaken for 24 h, then centrifuged for 10 min at 5000 rpm, and the supernatant was analysed for Ca with AAS, and for DOC with a Shimadzu ?? TOC analyzer. Non-purgable C in solution was then used as a measure for the citrate-anion concentration in the supernatant.

2. Cartridge percolation experiments with salt solutions

Similar stock and working solutions were prepared as described in 3.1. Teflon cartridges, 8 in total, were packed with calcium citrate and end-capped with glass filters. Then, the 8 cartridges were percolated with demineralised water at a rate of 0.1 ml/min, corresponding to 26 mm/hr for 1.5 hr. The effluent of approximately 9 ml was collected, weighed, and analysed for Ca concentration with atomic absorption spectroscopy. This elution was repeated once with demineralised water. Two cartridges were then consecutively eluted with 2 times 0.4, 0.8, 4, 8, and 20 mN CaCl_2 . Duplicate cartridges were treated similarly with the MgCl_2 , KCl, and NaCl solutions.

3. Cartridge percolation experiment with packed soil columns.

Teflon cartridges were packed with calcium citrate and end-capped with glass filters similar as described above. Nine soil types were selected, chemical properties of which are described in de Jonge *et al.* 2008 (Soil Sci. 173: 13-24). 10 cm long PVC tubes were filled with 30 gram soil with four replicates for each soil type and pre-wetted. Three replicates were than attached on top of the salt filled cartridge, the fourth served as a blank soil column. The soil columns and cartridges were than percolated with demineralised water at a rate of 0.1 ml/min, corresponding to 26 mm/hr for a period og 5 hr. After each hour the effluent was collected and weighed. In the effluent, Ca and Mg were measured with AAS. Also pH and electrical conductivity were measured.

For calculating a mass balance on net-leached Calcium from Ca-citrate, the Calcium concentration in the effluent from the blank soil columns were subtracted from the columns passing the Calcium-citrate cartridges.

4. Results batch and elution experiments with salt solutions

The graphs below summarize the results of the batch and elution experiments with the tracer salt.

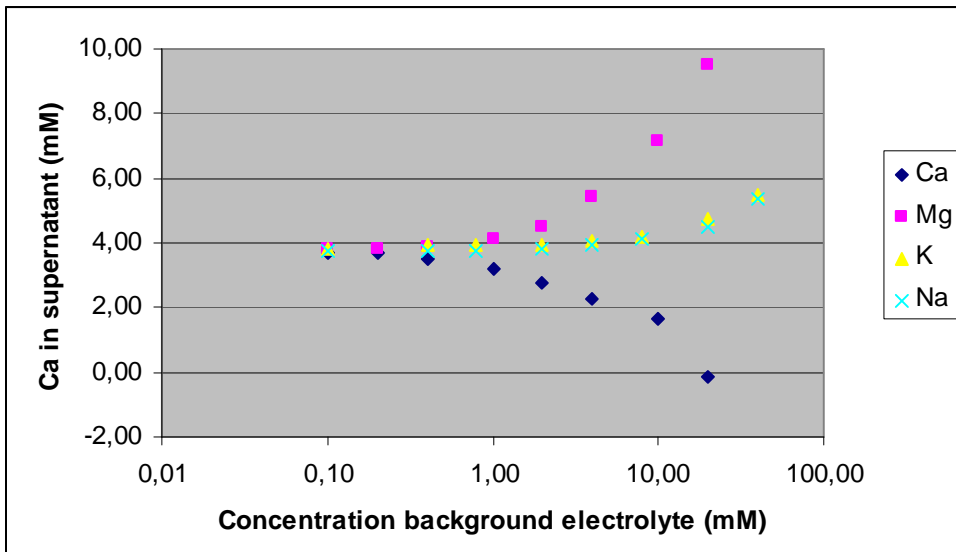


Figure 1. Concentration of Ca from Ca-citrate in batch solution, as a function of the concentration of background solute concentration.

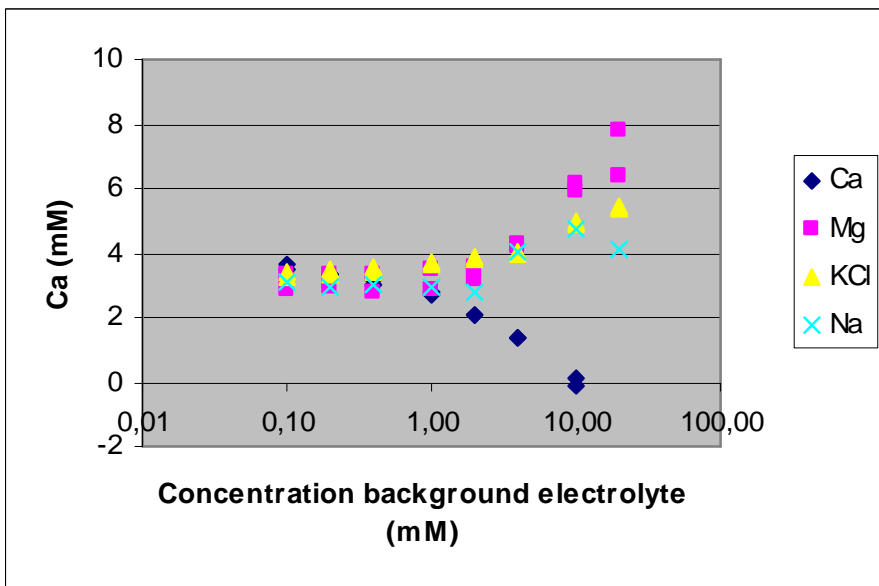


Figure 2. Concentration of Ca from Ca-citrate in eluate from salt solution trough cartridges filled with Ca-citrate. Ca concentrations are shown as a function of the concentration of background solute molar concentration.

Figure 1 and 2 show the isolated effect background concentrations of four macro-cations that are normally present in soil and groundwater solutions, on the solubility product of Ca-citrate. The solubility product is rather unaffected at low ionic strength until a concentration of background solute reaches approximately 2 mM. This threshold is close to the molar concentration of Ca-citrate in demineralised water. Above this threshold, the presence of Ca from CaCl_2 suppresses the dissolution of Ca-citrate. The other cations increase the solubility of Ca-citrate. This effect is pronounced for bivalent cation Mg^{2+} , while the effect is limited for the monovalent cations, Na^+ , K^+ . The resemblance of Figure 1 and 2 demonstrate the Ca-citrate reaches maximum solubility both in batch solutions and in eluted cartridges.

5. Cartridge percolation experiments with soil percolate solutions

In soil and groundwater solutions, ions are present that both may decrease and increase the solubility of Calcium citrate. Also pH may affect the net dissolution in such a complex solution. Below are presented the calcium concentrations and electrical conductivity from the blank columns (fig 3). Also measured were pH in solution, potassium, and magnesium (data not shown).

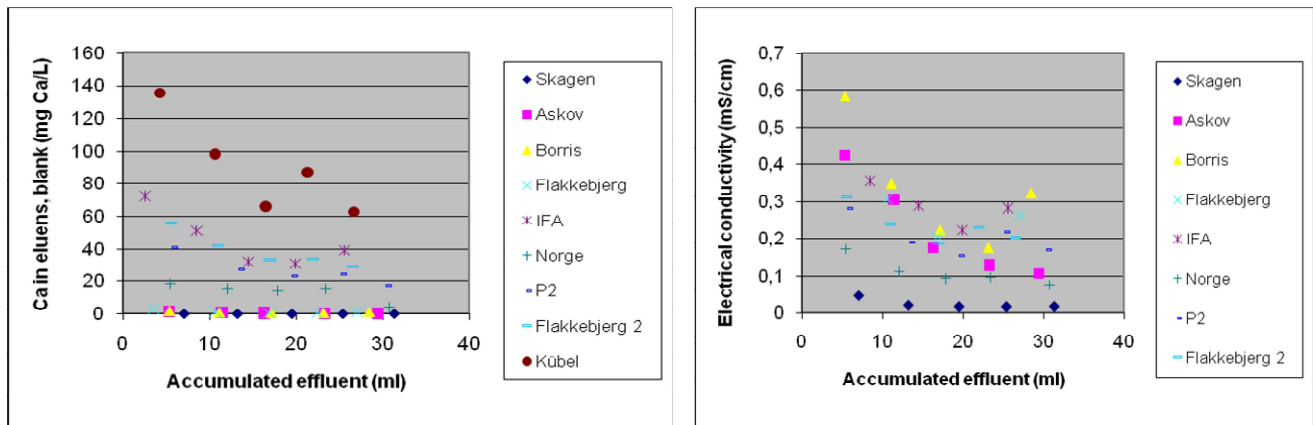


Figure 3. Ca concentrations (left) and electrical conductivity (right) in effluent of blank soil columns.

The calcium concentrations are in the range from zero up (Skagen soil) up to 140 mg Ca/L (approximately 3 mM, Kübel soil). The electrical conductivities are in the range from <0,01-0,6 mS/cm. The pH values were in the range of 6 to 8.8. The figures below shows the accumulated net leaching of Calcium (from Calcium citrate) as a function of the accumulated effluent (Figure 4).

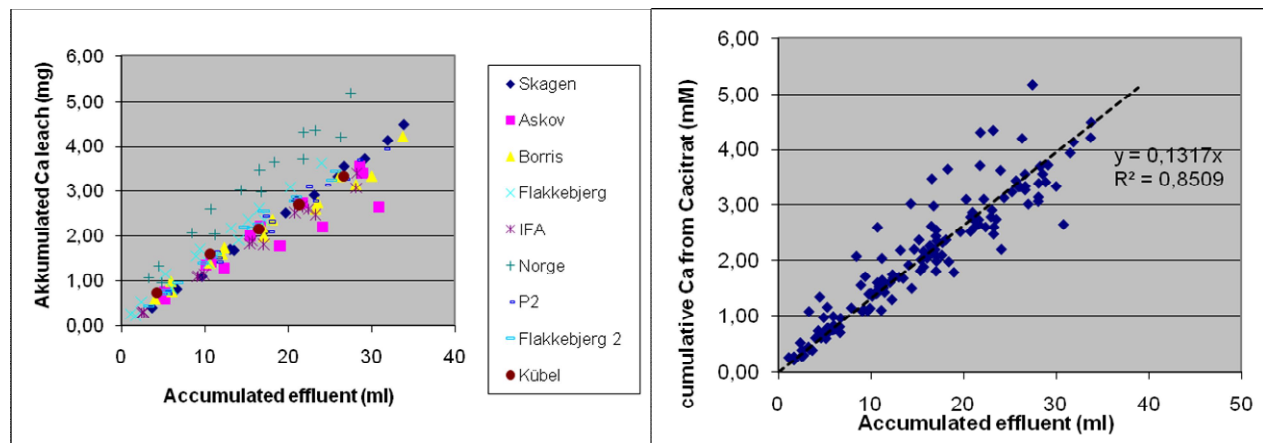


Figure 4. Accumulated net leaching of Ca from calcium citrate cartridges percolated with soil effluents.

The slope of the curve in figure 4 is equal to the solubility of the Ca-citrate in the soil percolate. It follows that as an average, the solubility of the calcium citrate is 132 mg Ca/L, or 3.3 mM. The soil that seems to be mostly deviating from the average solubility is the Norwegian forest soil.



Bijlage 4 **Veldexperiment om doorstroomsnelheid te bepalen**

Uitgevoerde werkzaamheden

Voor beide onderzoekslocaties zijn de volgende werkzaamheden uitgevoerd:

- a. Selectie en inventarisatie van relevante gegevens van geschikte peilbuizen. Hierbij zijn gegevens verzameld van de grondwaterstanden, aangetoonde concentraties verontreiniging, ligging op de locatie (i.v.m. bereikbaarheid), diameter peilbuizen, filterstelling, etc.

Al deze informatie is verzameld om de GWS en SorbiCell te ontwerpen voor de onderzoekslocaties.

- b. bepalen van de stroomsnelheid in de SorbiCells.

Voor het bepalen van de stroomsnelheid in de SorbiCells zijn de volgende werkzaamheden uitgevoerd:

- Plaatsen van drie SorbiCells gedurende 4 weken in peilbuizen op de locaties Vopak Dordrecht en Vopak TTR
- Na vier weken zijn de SorbiCells opgehaald, waarbij het water dat zich verzameld heeft in het HDPE reservoir is gewogen om zodoende het volume te bepalen.
- De SorbiCells zijn met dopjes afgesloten en vervolgens in gesloten verpakkingen aangeleverd aan ALcontrol.
- De SorbiCells zijn geanalyseerd door ALcontrol op het spoorzout en de te monitoren componenten (VOCI en o-cresol) van beide onderzoekslocaties.

Deze werkzaamheden zijn twee keer uitgevoerd, dat wil zeggen dat op iedere locatie in twee rondes van circa vier weken het grondwater in peilbuizen is bemonsterd met SorbiCells

Voor de locatie Vopak Dordrecht zijn drie SorbiCells geplaatst op 28 september 2005 en op 23 december 2005. Voor de locatie Vopak TTR zijn de SorbiCells geplaatst op 28 september 2005 en 21 december 2005. In tabel 1 is een overzicht opgenomen van de bemonsteringsperiodes.

Tabel 1. Overzicht bemonsteringsperiodes SorbiCells experiment doorstroomsnelheid

Vopak Dordrecht			
Peilbuis	Filterstelling (m-mv)	Montage SorbiCell op...	Aantal SorbiCells
<i>Ronde 1 (28 september 2005 – 25 oktober 2005)</i>			
MP15	21,5-23,5	Stalen buis	3
MP19	20,5-22,5	Stalen buis	3
MP22	20,5-22,5	Stalen buis	3
<i>Ronde 2 (23 december 2005 – 17 januari 2006)</i>			
MP19	20,5-22,5	Stalen buis	3
MP20	20,5-22,5	Stalen buis	2
MP22	16,5-18,5	Stalen buis	2

Vopak TTR			
Peilbuis	Filterstelling (m-mv)	Montage SorbiCell op...	Aantal SorbiCells
<i>Ronde 1 (28 september 2005 – 26 oktober 2005)</i>			
MON35	2,6-3,6	Stalen buis	2
MON36	2,6-3,6	Stalen buis	2
TTR111	3-4	Stalen buis	2
<i>Ronde 2 (21 december 2005 – 17 januari 2006)</i>			
MON04-1	6-7	GWS-Flex	1
MON14-2	3,1-4,1	GWS-Flex	1
MON19-2	3,5-4,5	GWS-Flex	1
MON28-1	4,5-5,5	GWS-Flex	1
MON36-1	2,6-3,6	GWS-Flex	1
MON37-1	5,7-6,7	GWS-Flex	1

Resultaten experiment doorstroomsnelheid

Doorstroomsnelheid o.b.v. volume water

De resultaten van de veldmetingen (meten van volume water in het HDPE reservoir) en op basis daarvan de berekende doorstroomsnelheid zijn opgenomen in tabel 2.

De gemiddelde doorstroomsnelheid is berekend door het totale volume in de stalen buis/flex slang te delen door het product van het aantal SorbiCells en het aantal uur dat het grondwater is bemonsterd met de SorbiCells. In formulevorm ziet dit er als volgt uit:

$$D = \frac{V}{U \times n}$$

waarin,

- D = doorstroomsnelheid per SorbiCell in ml/uur
- V = volume water in stalen buis/flex slang
- U = aantal uur dat SorbiCell is peilbuis heeft gezeten
- n = aantal SorbiCells per peilbuis.

Tabel 2. Resultaten veldmetingen en berekende doorstromsnelheid

Vopak Dordrecht		
Peilbuis	Volume water in buis (ml)	Doorstromsnelheid (ml/uur)*
<i>Ronde 1 (28 september 2005 – 25 oktober 2005)</i>		
MP15	251	0,13
MP19	168	0,09
MP22	190	0,10
<i>Ronde 2 (23 december 2005 – 17 januari 2006)</i>		
MP19	168	0,09
MP20	88	0,07
MP22	116	0,10

Vopak TTR		
Peilbuis	Volume water in buis (ml)	Doorstromsnelheid (ml/uur)
<i>Ronde 1 (28 september 2005 – 26 oktober 2005)</i>		
MON35	Geen water in stalen buis	Niet bepaald
MON36	118	0,09
TTR111	SorbiCell verdwenen uit peilbuis	Niet bepaald
<i>Ronde 2 (21 december 2005 – 17 januari 2006)</i>		
MON04-1	16	0,02
MON14-2	<2 (geen water in slang)	Niet bepaald
MON19-2	<2 (geen water in slang)	Niet bepaald
MON28-1	326	0,49
MON36-1	2	<0,01
MON37-1	<2 (geen water in slang)	Niet bepaald

Doorstromsnelheid op basis van spoorzout

Naast de berekening van de doorstromsnelheid op basis van het volume water dat zich in de stalen buis/flex slang heeft verzameld kan de doorstromsnelheid tevens worden berekend op basis van het uitgespoelde spoorzout.

Voorafgaand aan de bemonsteringsperiode is bekend hoeveel spoorzout in de SorbiCells is aangebracht. Na afloop van de bemonsteringsperiode is door ALcontrol de concentratie spoorzout (in dit geval als calcium) bepaald. Op basis hiervan is bekend hoeveel spoorzout er tijdens de bemonsteringsperiode is uitgespoeld door het grondwater dat door de SorbiCell is gestroomd. Met de wateroplosbaarheid, K , van het spoorzout kan de volgende formule worden gebruikt om de doorstromsnelheid te berekenen:

$$D = \frac{m_{t_0} - m_t}{U \times K}$$

waarin,

- D = doorstromsnelheid per SorbiCell in ml/uur
- m_{t_0} = massa spoorzout voor bemonsteringsperiode in mg
- m_t = massa spoorzout na bemonsteringsperiode in mg
- U = aantal uur dat de SorbiCell in de peilbuis heeft gezeten
- K = wateroplosbaarheid in mg/ml

Voordat de doorstromsnelheden berekend kunnen worden, dient eerst eenmalig de K waarde bepaald te worden. Om voor de praktijksituaties van de locaties een zo betrouwbaar mogelijke K waarde te bepalen is er voor gekozen om de verkregen resultaten van de spoorzout analyses te gebruiken om de K waarde te bepalen, en niet om de doorstromsnelheid af te leiden.

Met de in deze demonstratie verzamelde gegevens kan de K waarde worden berekend door de hoeveelheid uitgespoeld spoorzout te relateren aan het volume water dat zich in de buis heeft verzameld. Indien er meerdere SorbiCells op één GWS zijn gemonteerd, wordt de uitgespoelde hoeveelheid spoorzout gemiddeld. Daarnaast wordt het totale volume water dat zich in de buis heeft verzameld gedeeld door het aantal SorbiCells per GWS.

De resultaten van het experiment met de doorstromsnelheid zijn opgenomen in tabel 3. Hierbij zijn ook inweeggegevens meegenomen, omdat die gegevens een ijkpunt vormen voor de beginsituatie zonder doorstroming.

Tabel 3. Resultaten van de spoorzout analyses

Vopak Dordrecht				
Peilbuis	Spoorzout	Ca-analyse (mg)	Ca gemiddeld (mg)	Volume water/aantal SorbiCells (ml)
<i>Ronde 1 (28 september 2005 – 25 oktober 2005)</i>				
Blank (inweeg)	Ca-citraat	140,41	140,41 (m _o)	0,0
MP15	Ca-citraat	118,19; 118,36; 111,21	115,92 (m _i)	83,7
MP19	Ca-citraat	125,13; 120,00; 121,56	122,23 (m _i)	56,0
MP22	Ca-citraat	128,56; 123,08; 125,20	125,61 (m _i)	63,3
<i>Ronde 2 (23 december 2005 – 17 januari 2006)</i>				
Blank (inweeg)	CaHPO ₄	35,20	35,20 (m _o)	0,0
MP19	CaHPO ₄	34,503; 34,051; * ¹	34,28 (m _i)	56,0
MP20	CaHPO ₄	34,503; * ²	34,50 (m _i)	44,0
MP22	CaHPO ₄	33,551; 35,7	34,63 (m _i)	58,0

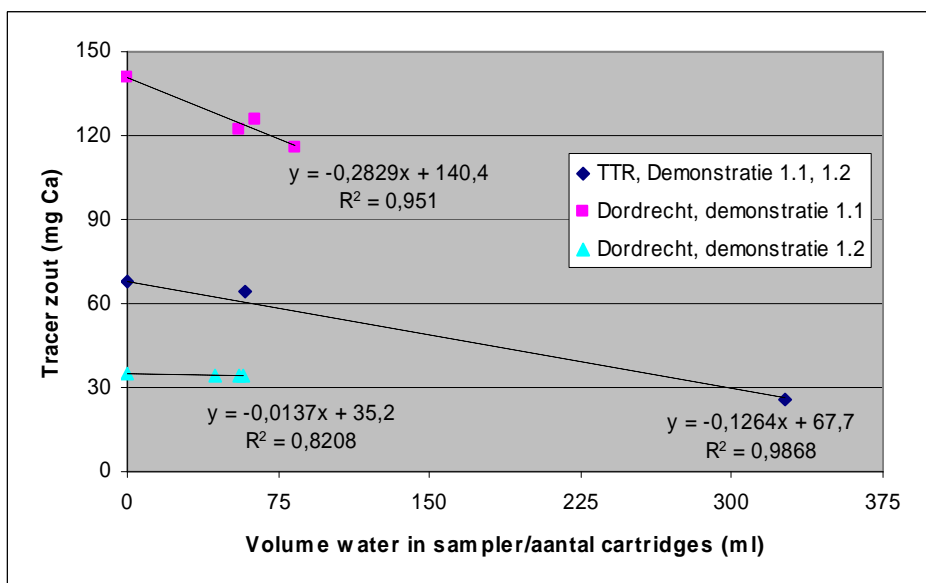
Vopak TTR				
Peilbuis	Spoorzout	Ca-analyse (mg)	Ca gemiddeld (mg)	Volume water/aantal SorbiCells (ml)
<i>Ronde 1 (28 september 2005 – 26 oktober 2005)</i>				
MON 35	Ca-citraat	67,47; 67,83	67,65 (m _o)	0 * ³
MON 36	Ca-citraat	63,69; 64,19	63,94 (m _i)	59
<i>Ronde 2 (21 december 2005 – 17 januari 2006)</i>				
MON 28-1	Ca-citraat	25,84	25,84 (m _i)	326

Toelichting:

- *1 Tijdens de analyse is één van de SorbiCells verloren gegaan
- *2 Tijdens het ophalen is één SorbiCell uit de GWS gevallen en in de peilbuis verdwenen.
- *3 Er heeft zich tijdens de bemonsteringsperiode in MON35 geen water verzameld in de stalen buis (zie tabel 2). Dit punt is derhalve als ijkpunt gebruikt.

De relatie tussen de hoeveelheid geanalyseerd spoorzout en de verzamelde hoeveelheid water is grafisch weergegeven in figuur bijlage1-1. In deze figuur is tevens een statistische regressielijn door de waarnemingen getrokken (stippellijnen). De richtingscoëfficiënt van deze trendlijn geeft de K waarde weer van het spoorzout in het betreffende grondwaterpakket.

Figuur bijlage 1-1. Relatie tussen hoeveelheid spoorzout en het volume water dat door de SorbiCells is gestroomd



Uit figuur bijlage 1-1 blijkt dat de oplosbaarheid van calciumcitraat op de lokatie Vopak TTR een waarde heeft van 0,126 mg/ml. Als de doorstromingsnelheid goed gecontroleerd kan worden op circa 0,1 ml/uur is de hoeveelheid spoorzout, die in deze demonstratie is gebruikt, voldoende om gedurende de beoogde bemonsteringsperiode van 3 maanden de doorstroming te registreren (ca. 215 ml per SorbiCell).

De oplosbaarheid van calciumcitraat op de lokatie Vopak Dordrecht heeft een waarde van 0,283 mg/ml, aanzienlijk hoger dan op Vopak TTR. Dit hangt zeer waarschijnlijk samen met de geochemische condities op deze locatie. Gezien de hogere oplosbaarheid is er voor gekozen om een ander spoorzout (met een lagere oplosbaarheid) te gebruiken in de tweede ronde van demonstratie 1, namelijk CaHPO₄. Uit figuur 6 blijkt dat dit zout een veel lagere wateroplosbaarheid heeft (ongeveer 0,014 mg/ml). Echter, door de relatief korte bemonsteringsperiode van circa 28 dagen is de helling van deze plot niet nauwkeurig te bepalen. Een dergelijke lage oplosbaarheid is echter wel geschikt voor een langere bemonsteringsperiode.

De aanwezigheid van spoorzout in de SorbiCells is niet strikt noodzakelijk indien de hoeveelheid geaccumuleerd water wordt geregistreerd, en er slechts één SorbiCell per buis is gemonteerd (zie ook hoofdstuk 3 in deze bijlage 1). Het is echter om meerdere redenen aan te raden om de analyse van het spoorzout mee te nemen bij de interpretatie van de meetresultaten:

1. Als er meerdere SorbiCells zijn geplaatst per buis, bijvoorbeeld om verschillende stoffen te kunnen meten, kan men de relatieve bijdrage meten van de verschillende SorbiCells aan de totale doorstromingsnelheid. In alle gevallen is één type spoorzout voldoende.
2. De analyse van het spoorzout vormt een extra controle, en kan eventuele foutenbronnen zoals lekkage van de buis aan het licht brengen.

Daarom wordt geadviseerd om de bij toepassing op een nieuwe locatie de hoeveelheid geaccumuleerd water te vergelijken met het volume dat berekend is op basis van de standaard calibratie. Bij duidelijke afwijkingen (>20%), kan daarna de gevonden K-waarde worden gebruikt om te het doorgestroomde volume per SorbiCell te corrigeren. De K-waarde kan ook vooraf onder lab- of semi-veld condities worden gemeten. Dit is gedaan tijdens het aanvullende activiteiten om het huidige project te ondersteunen (zie hoofdstuk 5 in hoofdtekst). In de regel variëren de macrochemische parameters die mede het oplosbaarheidproduct bepalen niet sterk per locatie en kan volstaan worden met een enkele meting van K voor een bepaalde locatie. Voor de locatie Dordrecht geldt bijvoorbeeld $\text{pH} = 6,91 \pm 0,26$ ($n= 29$) en voor de TTR locatie geldt $\text{pH} = 7,23 \pm 0,20$ ($n= 88$).

Conclusies ten aanzien van doorstromingsnelheid en invloedssfeer van de bemonstering

Op Vopak Dordrecht zijn de SorbiCells ongeveer 15 m onder het grondwater geplaatst. De doorstromingsnelheid door de SorbiCells blijkt stabiel te zijn, bij de relatief hoge druk van 1,5 bar. Bij de twee installatieperiodes komt de doorstromingsnelheid dichtbij de berekende doorstromingsnelheid van 0,1 ml per uur per SorbiCell (tabel 2). Hierdoor is een lange installatieperiode (>6 maanden, ca. 430 ml per SorbiCell) mogelijk.

De diepte van de SorbiCells op Vopak TTR onder het grondwater varieert tussen de 1 en 4 m. Het is bij de twee eerste proefronden niet direct gelukt om stabiele doorstroming te creëren. De reden is de relatief lage hydraulische druk bij de ondiepe filters. Hierdoor gaat de hydraulische weerstand van o.a. de SorbiCells en tussenliggende filters een grotere rol spelen. Na iedere proefronde zijn er aanpassingen doorgevoerd in de SorbiCells. Doel van deze aanpassingen was een spontane bevochtiging bij lagere druk en stabiele doorstroming.

Bij demonstratie 2 zijn de SorbiCells op een diepte van 2-4 meter geplaatst. Er is redelijk stabiele doorstroming geconstateerd, en een installatieperiode van ongeveer 3 maanden lijkt haalbaar. Met betrekking tot de invloedssfeer van de bemonstering in het grondwater, is het belangrijk het onderscheid te maken tussen het volume grondwater waaruit bemonsterd wordt en de hoeveelheid water dat zich in het HDPE reservoir verzameld. De invloedssfeer van de bemonstering zal in het algemeen vele malen groter zijn dan de hoeveelheid water in de steigbuis. Dit komt door de lange bemonsteringsperiode en de langzame maar gestage doorstroming van de peilbuizen met het omringende grondwater. De invloedssfeer is daarom voor te stellen als een cilinder waarvan de doorsnede wordt bepaald door de loodrechte doorsnede van de filterstelling, en de lengte wordt bepaald door de stroombanen en menging van het grondwater. Voor de locatie Dordrecht is de geschatte grondwatersnelheid relatief hoog, ongeveer 0,22 m per dag, zodat de lengte van de invloedssfeer van de SorbiCell ongeveer 40 m bedraagt bij een bemonsteringsperiode van 6 maanden. Bij de locatie TTR is de invloedssfeer kleiner door de kortere bemonsteringsperiode (3 maanden) en langzamere grondwater stroming, maar de lengte zal naar schatting minimaal enkele meters bedragen.



Bijlage 5 **Overzicht van projecten waar SorbiCell is ingezet**

OVERZICHT SORBICELL TOEPASSINGEN.

Stofgroep	Te meten component	Aantal metingen	Plaatsing in...	Documentatie en referenties
Nutriënten	nitraat, fosfor, ammonium	>1800	Oppervlaktewater	<ul style="list-style-type: none"> - IWP5 publication - TNO/Deltares - Aarhus University - Miljøcenter Ringkøbing - Miljøcenter Aarhus - Ulster University - Dixie State University - Environment Canada - Silkeborg kommune
			Grondwater; Drainagewater	<ul style="list-style-type: none"> - Aarhus Amt - Sønderjysk Tørreindustri - Dansk Miljørådgivning - Miljøcenter Ringkøbing - TNO/Deltares - Alterra
VOCs (Vluchtige organische componenten)	Chloorethenen, BTEXM	>400	Grondwater peilbuizen Oppervlaktewater	<ul style="list-style-type: none"> - Proficiency test P022 - Royal Haskoning - Danish Technical University - TNO/Deltares - Dansk Miljørådgivning - Ejlskov Consult * - Gemeente Hoogeveen - Gemeente Rotterdam - Niras - Copenhagen Region - Grontmij Carl Bro - Danish Hydrological Institute
			* onverzadigde zone in combinatie met suction cells	
nVOCs (matig vluchtige organische componenten)	2,4-D 2,4-dichlorophenol 2,6-DCPP 4-chloro-2-methylphenol 4CPP Atrazine BAM (2,6-Dichlorobenzamide) Bentazone Cyanazine DNOC Dimethoate Dinoseb Desethylatrazine Desisopropylatrazine Dichlorprop Diuron Hexazinon	>100	Druk buizen	- Copenhagen Waterworks
			Grondwater peilbuizen	- Aarhus Waterworks
			Druk buizen	<ul style="list-style-type: none"> - Aarhus Waterworks - Copenhagen Waterworks

Stofgroep	Te meten component	Aantal metingen	Plaatsing in...	Documentatie en referenties
	Hydroxyatrazine Isoproturon Linuron MCPA Mechlorprop Metamitron Pentachlorophenol Simazine Terbutylazine			



Bijlage 6 **Laboratoriumexperimenten werking en analyse** **SorbiCell**

Laboratoriumexperimenten werking en analyse SorbiCell

Een cruciaal onderdeel van de SorbiCell is het adsorbent. Het adsorbent zorgt immers voor het vastleggen van de te monitoren stof. In het laboratorium van Alcontrol Specials zijn testen uitgevoerd om na te gaan of toegevoegde stoffen volledig worden geadsorbeerd en ook weer volledig kunnen worden geëxtraheerd. Deze testen geven ook aan wat de analytische spreiding is van de analyseprocedure.

Uitgevoerde werkzaamheden

De opzet van de laboratoriumexperimenten was als volgt:

- Er is een bekende hoeveelheid (10 µg/ SorbiCell) van een groep vluchtige koolwaterstoffen op een SorbiCell met vochtig adsorbent toegevoegd (zie tabel 1 voor de lijst met geteste stoffen).
- Na incubatie van 1 dag bij 4°C is de SorbiCell gedurende drie uur geëluëerd met 200 ml gedemineraliseerd water.
- Vluchtige koolwaterstoffen in het waterig eluaat zijn gemeten met purge & trap GC-MS.
- De SorbiCell is na een week geëxtraheerd met aceton en via purge & trap op de GC-MS gebracht voor analyse. Gedurende die week zijn de SorbiCells bij 4°C bewaard.

In de laatste stap is tevens geëxperimenteerd met verschillende volumes extractievloeistof en aantal extractie stappen om tot een optimaal extractie rendement en precisie van de extractie procedure te komen. Deze elutietest is een "worst case" omdat het water zeer snel door het SorbiCell werd geëluëerd. Over het algemeen zal de doorstromingsnelheid in het veld langzamer zijn zodat er meer tijd is om evenwichtssorptie te bereiken.

Tabel 1. Laboratorium experiment. Genummerde reeks toegevoegde componenten.

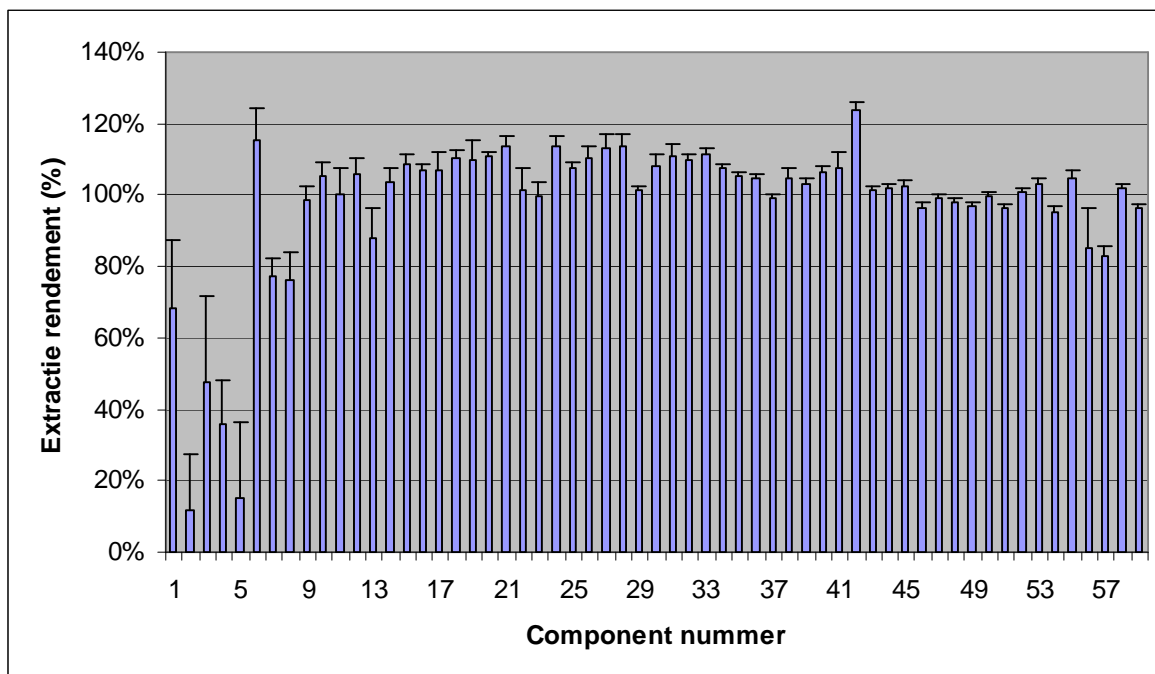
Nr.	Component	Nr.	Component	Nr.	Component
1	dichloordifluormethaan	21	1,2-dichloorpropaan	41	1,1,2,2-tetrachloorethaan
2	chloormethaan	22	dibroommethaan	42	1,2,3-trichloorpropaan
3	vinylchloride	23	broomdichloormethaan	43	propylbenzeen
4	broommethaan	24	c-1,3-Dichloorpropeen	44	2-chloortolueen
5	SOM chloormethaan\ethaan	25	tolueen	45	4-chloortolueen
6	trichloorfluormethaan (Freon11)	26	t-1,3-dichloorpropeen	46	1,3,5-trimethylbenzeen
7	1,1-dichlooretheen	27	1,1,2-trichloorethaan	47	t-butylbenzeen
8	dichloormethaan	28	1,3-dichloorpropaan	48	1,2,4-trimethylbenzeen
9	trans-1,2-dichlooretheen	29	Tetrachlooretheen (PER)	49	sec-butylbenzeen
10	1,1-dichloorethaan	30	dibroomchloormethaan	50	1,3-dichloorbenzeen
11	2,2-dichloorpropaan	31	1,2-dibroommethaan	51	p-cymeen(4-isopropyltolueen)
12	cis-1,2-dichlooretheen	32	chloorbenzeen	52	1,4-dichloorbenzeen
13	broomchloormethaan	33	1,1,1,2-tetrachloorethaan	53	1,2-dichloorbenzeen
14	chloroform	34	ethylbenzeen	54	n-butylbenzeen
15	1,1,1-trichloorethaan	35	p/m-xyleen	55	1,2-dibroom-3-chloorpropaan
16	1,1-dichloorpropeen	36	o-xyleen	56	1,2,4-trichloorbenzeen
17	tetrachloormethaan	37	styreen	57	hexachloorbutadieen
18	benzeen	38	bromoform	58	naftaleen
19	1,2-dichloorethaan	39	cumeen (isopropylbenzeen)	59	1,2,3-trichloorbenzeen
20	trichlooretheen (TRI)	40	broombenzeen		

Resultaten

In figuur 1a wordt de geëxtraheerde hoeveelheid vluchtige koolwaterstoffen weergegeven in een staafdiagram als percentage van de toegediende hoeveelheid vluchtige koolwaterstoffen. Figuur 1b geeft de hoeveelheid aangetroffen vluchtige koolwaterstoffen in het eluaat weer. De volgorde van de vluchtige koolwaterstoffen correspondeert met het kookpunt, d.w.z. de lichtere componenten hebben de lagere nummers. Van de lichtere componenten zijn er een aantal die onvoldoende worden geadsorbeerd, en in significante hoeveelheden in het eluaat worden aangetroffen. De methode is derhalve niet geschikt voor chloormethaan, chloorethaan, en broomethaan.

Van de geteste stoffen is vinylchloride nog in de “kritische zone”. Deze stof kan worden meegenomen bij analyses, maar over het algemeen wordt aangeraden om de SorbiCells voor doorslag te testen⁷. NB. Uit de resultaten van de locatie Vopak Dordrecht (zie paragraaf 5.3.2 van het hoofdrapport) blijkt dat vinylchloride in een praktijksituatie goed kan worden onderzocht met de SorbiCell. In dat geval vindt een doorstroming van circa 300 ml plaats in 3 maanden ($\approx 0,12$ ml/uur), terwijl in het labexperiment 200 ml in 3 uur (67 ml/uur) door het SorbiCell wordt gespoeld (factor 500). Vanaf component 9 (trans-1,2-dichlooretheen) worden tussen de 80% en 120% van de stoffen teruggevonden en daalt de hoeveelheid in het eluaat tot onder de 10%. Een rendement van meer dan 100% kan verklaard worden door de spreiding in de GC-meting en de berekende hoeveelheid toegediende stof. Het gemiddelde rendement bedraagt 97%, terwijl de spreiding gemiddeld 4% bedraagt.

Figuur 1a,b. Analytische recovery (a) en doorslag (b) van componenten gespiket op SorbiCell adsorptie materiaal. Het adsorptiemateriaal is gespiket met 10 µg per stof, daarna gedurende 1 dag geïncubeerd bij temperatuur 4°C en daarna geëluëerd met 200 ml gedemineraliseerd water.



⁷ ...dat wil zeggen dat de twee van elkaar gescheiden delen adsorptiemateriaal in het patroon apart worden geanalyseerd en de analyseresultaten worden geïnterpreteerd ten aanzien van de maximale hoeveelheid die geadsorbeerd kan worden.

