

NOBIS 97-1-02  
BESLISMODEL NATUURLIJKE AFBRAAK

Fase 1: 'State of the art' meetmethoden

dr.ir. T.J. Heimovaara (IWACO B.V.)  
ir. S.W. Moolenaar (IWACO B.V.)  
dr.ir. P.A. Alphenaar (TAUW Milieu)  
dr.ir. T.N.P. Bosma (TNO-MEP)  
dr.ir. A.J.C. Sinke (TNO-MEP)  
ir. J. Quist (MTI Milieutechnologisch Instituut C.V.)  
dr.ir. F. Volkering (MTI Milieutechnologisch Instituut C.V.)

september 1998

Gouda, CUR/NOBIS

Nederlands Onderzoeksprogramma Biotechnologische In-situ Sanering

### **Auteursrechten**

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

Het is toegestaan overeenkomstig artikel 15a Auteurswet 1912 gegevens uit deze uitgave te citeren in artikelen, scripties en boeken mits de bron op duidelijke wijze wordt vermeld, alsmede de aanduiding van de maker, indien deze in de bron voorkomt, "©"Beslismodel Natuurlijke Afbraak - Fase 1: 'State of the art' meetmethoden", september 1998, CUR/NOBIS, Gouda."

### **Aansprakelijkheid**

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

### **Copyrights**

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

It is allowed, in accordance with article 15a Netherlands Copyright Act 1912, to quote data from this publication in order to be used in articles, essays and books, unless the source of the quotation, and, insofar as this has been published, the name of the author, are clearly mentioned, "©"Decision support model Natural Attenuation - Phase 1: 'State of the art' measurement techniques", September 1998, CUR/NOBIS, Gouda, The Netherlands."

### **Liability**

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

**Titel rapport**

Beslismodel Natuurlijke Afbraak

**CUR/NOBIS rapportnummer**

97-1-02

Fase 1: 'State of the art' meetmethoden

**Project rapportnummer**

97-1-02 fase 1

---

**Auteur(s)**

dr.ir. T.J. Heimovaara  
ir. S.W. Moolenaar  
dr.ir. P.A. Alphenaar  
dr.ir. T.N.P. Bosma  
dr.ir. A.J.C. Sinke  
ir. J. Quist  
dr.ir. F. Volkering

**Aantal bladzijden**

**Rapport:** 28  
**Bijlagen:** 55

---

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

IWACO B.V. (dr.ir. T.J. Heimovaara, 010-2865580)  
TAUW Milieu (dr.ir. P.A. Alphenaar, 0570-699911)  
TNO-MEP (dr.ir. A.J.C. Sinke, 055-5493116)  
MTI Milieutechnologisch Instituut C.V. (dr.ir. F. Volkering, 024-3601212)

---

**Uitgever**

CUR/NOBIS, Gouda

---

**Samenvatting**

Dit rapport is bedoeld als naslagwerk voor een groot aantal meetmethoden die kunnen worden gebruikt bij het beoordelen van het optreden van natuurlijke afbraak (NA) met behulp van het 'Beslissingsondersteunend model Natuurlijke Afbraak'.

Met natuurlijke afbraak worden in dit verband alle biologische en geochemische processen bedoeld die bijdragen aan een concentratievermindering van een stof in het grondwater. De belangrijkste processen zijn transport (incl. adsorptie/desorptie, dispersie, verdunning en uitdamping) en afbraak (zowel chemische als biologische degradatie). De meetmethoden in dit rapport zijn ontsloten door middel van een tweetal hoofdstukken, waarin de achtergronden van de deelprocessen transport en afbraak uitgebreid worden besproken. In deze hoofdstukken is vooral rekening gehouden met de 'meet'aspecten.

---

**Trefwoorden****Gecontroleerde termen:**

analysemethoden, biologische afbraak, processen, transport

**Vrije trefwoorden:**

snelheidsvariabelen, systeemeigenschappen, toestandsgrootheden

---

**Titel project**

Beslismodel Natuurlijke Afbraak

**Projectleiding**

TNO-MEP  
(dr.ir. A.J.C. Sinke, 055-5493116)

---

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

**Report title**

Decision support model Natural Attenuation

**CUR/NOBIS report number**

97-1-02

Phase 1: 'State of the art' measurement techniques

**Project report number**

97-1-02 phase 1

---

**Author(s)**

dr.ir. T.J. Heimovaara  
dr.ir. S.W. Moolenaar  
dr.ir. P.A. Alphenaar  
dr.ir. T.N.P. Bosma  
dr.ir. A.J.C. Sinke  
ir. J. Quist  
dr.ir. F. Volkering

**Number of pages****Report:** 28**Appendices:** 55

---

**Executive organisation(s) (Consortium)**

IWACO B.V. (dr.ir. T.J. Heimovaara, 010-2865580)  
TAUW Milieu (dr.ir. P.A. Alphenaar, 0570-699911)  
TNO-MEP (dr.ir. A.J.C. Sinke, 055-5493116)  
MTI Milieutechnologisch Instituut C.V. (dr.ir. F. Volkering, 024-3601212)

---

**Publisher**

CUR/NOBIS, Gouda

---

**Abstract**

This report is a manual in which a large number of methods used to measure parameters in order to assess the potential of natural attenuation (NA) is listed. This manual is a companion to the 'Decision support model for Natural Attenuation' developed within the NOBIS project 97-1-02.

Natural attenuation comprises all biological and geochemical methods that contribute to a concentration decrease of a substance in the groundwater. The most important processes are transport (including adsorption/desorption, dispersion, dissolution and evaporation) and degradation (both chemical as well as biological). The measurement methods and techniques in this report are introduced in two chapters discussing the backgrounds of the (sub-) processes transport and degradation. In these two chapters special emphasis is laid on the measurement aspects.

---

**Keywords****Controlled terms:**

analysis methods, biodegradation  
processes, transport

**Uncontrolled terms:**

rate variables, state variables, system properties

---

**Project title**

Decision support model Natural Attenuation

**Projectmanagement**

TNO-MEP  
(dr.ir. A.J.C. Sinke, 055-5493116)

---

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

## VOORWOORD

In opdracht van NOBIS (Nederlands Onderzoeksprogramma Biotechnologische In-situ Sanering) wordt een implementatieproject uitgevoerd inzake de ontwikkeling van een beslismodel voor natuurlijke (of intrinsieke) bodemreiniging. Dit project wordt uitgevoerd door een consortium bestaande uit TAUW Milieu, TNO-MEP, MTI, IWACO B.V., Provincie Noord-Holland, Provincie Utrecht, Provincie Gelderland, SBNS, Gemeente Arnhem, Gemeentelijk Havenbedrijf Rotterdam, Gemeentelijk Havenbedrijf Amsterdam, TEXACO, DOW Benelux, AKZO, ICI en Shell SIOP.

Deze 'state of the art' meetmethoden is samengesteld in het deelproject Meten 1, uitgevoerd in het kader van het NOBIS-project '*Ontwikkeling van een beslismodel ten behoeve van de acceptatie van Natuurlijke Afbraak als saneringsvariant*'. Dit rapport is onderdeel van de rapportage van de eerste fase en is vooral bedoeld als een naslagwerk bij het 'Beslissingsondersteunend model Natuurlijke Afbraak'.

september 1998

# INHOUD

		SAMENVATTING	vi
		SUMMARY	vii
		NOTATIES	viii
Hoofdstuk	1	INLEIDING	1
		1.1 Algemeen	1
		1.2 Achtergrond	1
		1.3 Deelproject 'State of the Art' meten	2
Hoofdstuk	2	TRANSPORTPROCESSEN EN NATUURLIJKE AFBRAAK	3
		2.1 Inleiding	3
		2.2 Watertransport	3
		2.2.1 Beschrijving	3
		2.2.2 Wat te meten? Toestandsgrootheden en materiaal-eigenschappen	4
		2.3 Transport van opgeloste stoffen	5
		2.3.1 Beschrijving	5
		2.3.2 Retardatie als gevolg van evenwichtsprocessen	6
		2.3.3 Evenwichtsprocessen (sorption)	6
		2.3.4 Niet-evenwichtssorption (kinetische sorption)	8
		2.3.5 Chemische evenwichten en precipitatieprocessen	8
		2.3.6 Afbraakprocessen	8
		2.3.7 Wat te meten?	8
		2.4 Transport in de andere bodemfasen	9
		2.5 Toepassing bij de karakterisatie van NA	10
Hoofdstuk	3	AFBRAAKPROCESSEN	11
		3.1 Inleiding	11
		3.2 Afbraak van chloorkoolwaterstoffen	11
		3.2.1 Anaërobe afbraak van chloorkoolwaterstoffen	11
		3.2.2 Aërobe afbraak van chloorkoolwaterstoffen	12
		3.2.3 Sequentiële afbraak van chloorkoolwaterstoffen	13
		3.3 Afbraak van BTEX en minerale olie	13
		3.4 Afbraak van PAK	15
		3.5 Schatten van afbraaksnelheden	15
		3.6 Conclusies	15
Hoofdstuk	4	MONSTERNAME EN ANALYSE	19
		4.1 Inleiding	19
		4.2 Monsternametechnieken en analysemethoden	19
		4.3 Knelpunten in monstername en analyse voor beoordeling van natuurlijke afbraak	20
		4.3.1 Knelpunten bij de monstername van grond	20
		4.3.2 Knelpunten bij de monstername van grondwater	20
		4.3.3 Knelpunten bij de voorbereiding en analyse	21

Bijlage	A	FYSISCHЕ MEETTECHNIEKEN
Bijlage	B	METHODEN GERELATEERD AAN BIOLOGISCHE AFBRAAK
Bijlage	C	CHEMISCHE BEPALINGSMETHODEN
Bijlage	D	MONSTERNAMEMETHODEN VOOR GROND
Bijlage	E	OVERIGE BEPALINGSMETHODEN

## SAMENVATTING

### Beslismodel Natuurlijke Afbraak

Dit rapport is bedoeld als naslagwerk voor een groot aantal meetmethoden die kunnen worden gebruikt bij het beoordelen van het optreden van natuurlijke afbraak (NA) met behulp van het 'Beslissingsondersteunend model Natuurlijke Afbraak'.

Met natuurlijke afbraak worden in dit verband alle biologische en geochemische processen bedoeld die bijdragen aan een concentratievermindering van een stof in het grondwater. De belangrijkste processen zijn transport (incl. adsorptie/desorptie, dispersie, verdunning en uitdamping) en afbraak (zowel chemische als biologische degradatie). De meetmethoden in dit rapport zijn ontsloten door middel van een tweetal hoofdstukken, waarin de achtergronden van de deelprocessen transport en afbraak uitgebreid worden besproken. In deze hoofdstukken is vooral rekening gehouden met de 'meet'aspecten.

#### *Transportprocessen en natuurlijke afbraak*

De verontreiniging in de bodem wordt namelijk getransporteerd met het bewegende water. Bij het kwantificeren van water en stoftransport bestaat een onderverdeling in de benodigde informatie. Deze onderverdeling is een onderscheid van de gewenste informatie in snelheden, toestandsgrootheden en systeem(/materiaal)eigenschappen. De snelheden, waarin wij het meest zijn geïnteresseerd, zijn helaas in het algemeen niet direct te meten, waardoor wij onze toevlucht zoeken tot indirecte methoden gebaseerd op modelmatige concepten van het transport. In deze modelmatige concepten worden met behulp van relaties tussen de meetbare toestandsgrootheden en systeemeigenschappen snelheden afgeleid. De belangrijkste toestandsgrootheid voor watertransport is de druk- of stijghoogte. De belangrijkste materiaaleigenschappen voor watertransport zijn de waterdoorlatendheid en de specifieke opslagcapaciteit.

Voor stoftransport zijn de toestandsgrootheden de concentraties van de stoffen in de bodem. Van belang is hierbij ook of deze concentraties zijn uitgedrukt per volume-eenheid grondwater, per volume-eenheid grond of per kilogram droge stof. Belangrijke systeemp parameters zijn de sorptiecapaciteit van de bodem en de dispersieparameters.

#### *Afbraakprocessen*

Alle chloorkoolwaterstoffen breken anaëroob af. Per breekt aëroob niet af. Tri-, cis-, trans- en 1,1-dichlooretheen kunnen aëroob worden afgebroken langs cometa-bolische weg. Vinylchloride is zeer goed afbreekbaar onder aërobe condities. Het voorkomen van een sequentiële redox-zonering lijkt gunstig voor de (complete) afbraak van gechlloreerde ethenen doordat in een anaërobe zone een initiële omzetting plaatsvindt naar minder gechlloreerde ethenen, waarna in de aërobe zone verdere omzetting plaatsvindt.

Alle stoffen in de BTEX-groep (Benzeen, Toluëen, Ethylbenzeen en Xyleen) breken goed af onder aërobe condities. Onder anaërobe condities breekt benzeen niet of nauwelijks af in tegenstelling tot de overige stoffen TEX.

PAK's zijn aëroob goed afbreekbaar. Anaëroob zijn PAK's niet of zeer slecht afbreekbaar.

De afbraaksnelheden worden bepaald door modellen te fitten op waarnemingen.



## SUMMARY

### Decision support model Natural Attenuation

This report is a manual in which a large number of methods used to measure parameters in order to assess the potential of natural attenuation (NA) is listed. This manual is a companion to the 'Decision support model for Natural Attenuation' developed within the NOBIS project 97-1-02.

Natural attenuation comprises all biological and geochemical methods that contribute to a concentration decrease of a substance in the groundwater. The most important processes are transport (including adsorption/desorption, dispersion, dissolution and evaporation) and degradation (both chemical as well as biological). The measurement methods and techniques in this report are introduced in two chapters discussing the backgrounds of the (sub-) processes transport and degradation. In these two chapters special emphasis is laid on the measurement aspects.

#### *Transport processes and natural attenuation*

Polluting substances in the soil are primarily transported with the moving water. When quantifying water transport, the required information can be subdivided into the rates (water flow rate, evaporation rate, degradation rate etc.), state values (water content, concentration etc.) and system or material properties (hydraulic conductivity, organic matter content etc.). The rate parameters, in which we are most interested, are not directly measurable which forces us to make use of indirect methods based on model concepts of transport. Using these model concepts we can derive the rate parameters from relationships between the state and system parameters. The most important state parameter for water flow is the hydraulic head. The most important system properties for water flow are the hydraulic conductivity and the specific storage capacity.

For solute transport the state parameters are the concentrations of the solutes in the soil. Important in this respect is also if the states are expressed per unit volume groundwater, per unit volume soil or per kilogram dry weight. Important system parameters are the sorption capacity of the soil and the dispersion parameters.

#### *Degradation processes*

All chlorinated hydrocarbons can degrade under anaerobic conditions. Perchloroethylene does not degrade under aerobic conditions. Trichloroethylene, cis-, trans- and 1,1-dichloroethylene can be degraded in a cometabolic pathway under aerobic conditions. Vinylchloride is degraded very easily under aerobic conditions. The existence of sequential redox zones seems to be very beneficial for the (complete) degradation of chlorinated ethylenes. In the anaerobic zone an initial dechlorination takes place towards less chlorinated ethylenes. In the subsequent aerobic zone further dechlorination takes place.

All substances in the BTEX group (Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene) are easily degradable under aerobic conditions. Under anaerobic conditions, benzene hardly is found to degrade in contrast to TEX.

Poly aromatic hydrocarbons (PAH's) are easily degraded under aerobic conditions. Little to no degradation of PAH's is found under anaerobic conditions.

Degradation rates are generally determined by fitting measured concentration changes to model concepts of the degradation.

## NOTATIES

$C_i$	opgeloste stofconcentratie van stof $i$ uitgedrukt per volume-eenheid water
$D$	gecombineerde diffusie- en dispersieterm ( $D = D_{\text{dif}} + D_{\text{dis}}$ )
$dC_i/dx$	opgeloste concentratiegradiënt van stof $i$ in de richting $x$
$dh/dl$	gradiënt in de hydraulische drukhoogte
$F_{i,x}$	flux van stof $i$ in de richting $x$
$J_{w,x}$	waterflux in de richting $x$
$K$	evenredigheidsconstante die een maat is voor de waterdoorlatendheid van de bodem (m/d)
$K_d$	distributiecoëfficiënt ( $\text{m}^3_{\text{water}} \text{kg}^{-1}_{\text{bodem}}$ )
$K_f$	Freundlich distributiecoëfficiënt
$K_{xx}, K_{yy}, K_{zz}$	componenten van de doorlatendheidsensor als de coördinaatassen gericht zijn langs de richtingen van anisotropie
$k_a$	eerste orde afbraakconstante
$N$	Freundlich exponent
$q$	Darcy flux ( $\text{m}^3_{\text{water}} \text{m}^{-2}_{\text{bodem}} \text{dag}^{-1}$ )
<i>Sink</i>	term die alle termen bevat die watertoevoeging dan wel wateronttrekking uit het REV beschrijven
<i>Sink<sub>c</sub></i>	snellheid van toevoeging of verwijdering uit de oplossing als gevolg van eventuele bronnen en putten
$S$	gesorbeerde concentratie ( $\text{kg}_{\text{stof}} \text{kg}^{-1}_{\text{bodem}}$ )
$S_s$	specifieke opslagcapaciteit
$x_{i,j}$	coördinaat van de $x$ -, $y$ - en $z$ -richtingen
$\alpha$	adsorptieconstante die gerelateerd is aan de bindingsenergie ( $\text{m}^3_{\text{bodem}} \text{kg}^{-1}_{\text{bodem}}$ )
$\beta$	maximale hoeveelheid stof die kan adsorberen ( $\text{kg}_{\text{stof}} \text{kg}^{-1}_{\text{bodem}}$ )
$\theta$	volumetrische watergehalte ( $\text{m}^3_{\text{water}} \text{m}^{-3}_{\text{bodem}}$ )
$\rho_b$	droge bulkdichtheid van de bodem ( $\text{kg}_{\text{bodem}} \text{m}^{-3}_{\text{bodem}}$ )

## HOOFDSTUK 1

### INLEIDING

#### 1.1 Algemeen

In opdracht van NOBIS (Nederlands Onderzoeksprogramma Biotechnologische In-situ Sanering) wordt een implementatieproject uitgevoerd inzake de ontwikkeling van een beslismodel voor natuurlijke (of intrinsieke) bodemreiniging.

In dit project hebben wij ervoor gekozen Natuurlijke Afbraak te hanteren als de verzamelnaam voor alle biologische, fysische en (geo)chemische processen die zich van nature in de bodem en het grondwater afspelen en die de omvang (massa, volume), toxiciteit (tussenproducten, concentratie) en verspreiding (mobiliteit) van verontreinigingen in deze compartimenten beïnvloeden. De belangrijkste processen die hierbij een rol spelen zijn transport (adsorptie/desorptie, dispersie, verdunning en uitdamping) en afbraak (zowel chemische als biodegradatie). Deze processen zijn van belang bij het inschatten van de transformatiesnelheden en daardoor dus noodzakelijk bij de risico-evaluatie die hoort bij de beoordeling van Natuurlijke Afbraak als mogelijke bodemsanerings- of beheervariant.

De 'Natuurlijke Afbraak', zoals hierboven is gedefinieerd, wordt in het Engels aangeduid met de term 'Natural Attenuation', beide worden in het vervolg van dit rapport afgekort wordt met 'NA'. Om NA voor de maatschappij en beleid acceptabel te maken als bodemsanerings- of beheervariant is het van belang om zowel kwalitatieve als kwantitatieve uitspraken ten aanzien van NA te kunnen doen. De huidige beschikbare methoden leveren veelal slechts een gedeelte van de gewenste informatie op. Dit project heeft tot doel om, door meten en modelleren te combineren, de informatieverwerving dusdanig te structureren dat met een minimum aan (financiële) inspanning een maximum aan relevante informatie wordt verkregen. Uiteindelijk zal er een methodiek zijn die gebruik maakt van zowel directe als indirecte metingen.

Deze methodiek (het beslissingsondersteunend model) is een structuur met behulp waarvan is na te gaan of een verantwoorde 'pluim managementstrategie' voor bodemverontreiniging door middel van NA is te ontwikkelen. Hierbij is van belang dat de verontreinigingsbron, de verspreiding en (gevoelige) receptoren in een geïntegreerde risico-evaluatie worden beschouwd. Het beslismodel zal uiteindelijk worden getoetst aan de hand van verschillende, nog te selecteren, locaties.

#### 1.2 Achtergrond

Veel stoffen komen als bodemverontreiniging voor. In het NA-beslismodel ligt het accent op vluchtige gechloreerde koolwaterstoffen (VOH, CKW), minerale olie en BTEX (Benzeen, Tolu-een, Ethylbenzeen, Xyleen). Chloorkoolwaterstoffen komen op zeer veel locaties als hoofdverontreiniging voor als gevolg van hun brede toepassing als oplosmiddel en ontvetter, bijvoorbeeld bij chemische wasserijen en in de metaalverwerkende industrie. BTEX is een belangrijke component in onder andere benzine en kent diverse toepassingen als oplosmiddel (o.a. verf en thinner) en als grondstof voor chemische syntheses. Ook wordt BTEX aangetroffen in steenkoolteer. Minerale olie bereikt de bodem veelal via lekkende brandstoftanks. Van de BTEX-groep en de vluchtige gechloreerde koolwaterstoffen worden met name benzeen, tolu-een, xylenen, tetra- en trichlooretheen als verontreiniging in de Nederlandse bodem aangetroffen.

De genoemde stoffen hebben met elkaar gemeen dat ze in het bodemmilieu geheel of gedeeltelijk kunnen worden afgebroken, dat ze (in meer of mindere mate) adsorberen aan organische

stof en dat ze vluchtig zijn. Op basis van deze eigenschappen kunnen bodems die verontreinigd zijn met BTEX en VOH in theorie onderhevig zijn aan NA. Of dat in de praktijk ook zo is, is afhankelijk van de lokale milieuomstandigheden, zoals redoxomstandigheden, aanwezigheid van organische stof, grondwaterstromingssnelheid, enzovoorts. Voor het aantonen en kwantificeren van NA zijn technisch en wetenschappelijk goed onderbouwde meetmethoden noodzakelijk.

### 1.3 Deelproject 'State of the Art' meten

Deze rapportage ('state of the art') geeft een overzicht van de reeds geaccepteerde meetmethoden (vastgelegd in NEN-normen en/of richtlijnen) en de in potentie aanwezige meetmethoden. Centrale vraag daarbij is: Wat willen we en wat kunnen we meten? Het beslismodel zal gestoeld worden op de tijdens de inventarisatie geschikt geachte parameters en de daartoe benodigde en (in potentie) aanwezige meetmethoden.

In hoofdstuk 2 wordt ingegaan op transportprocessen in relatie tot NA. In hoofdstuk 3 komen de belangrijkste afbraakprocessen aan bod. In hoofdstuk 4 wordt ingegaan op belangrijke aspecten ten aanzien van monsternamen en analyse in relatie tot NA. In bijlage A tot en met E wordt een overzicht gegeven van de meetmethoden die gebruikt kunnen worden om NA aan te tonen in het veld. Hierbij wordt onderscheid gemaakt in bestaande methoden die standaard worden toegepast en enkele in ontwikkeling zijnde methoden. Aan het eind van hoofdstuk 2 en 3 is een sleuteltabel met verwijzingen naar de bijlagen opgenomen.

## HOOFDSTUK 2

### TRANSPORTPROCESSEN EN NATUURLIJKE AFBRAAK

#### 2.1 Inleiding

Verontreinigingen zijn over het algemeen niet statisch maar bewegen door de bodem. Deze beweging is het gevolg van een aantal processen, waaronder:

- beweging als oplossing met de waterfase;
- beweging als gas in de gasfase;
- beweging door de bodem geadsorbeerd aan of geabsorbeerd in colloïdaal materiaal;
- dichtheidsstroming;
- beweging als gevolg van de verplaatsing van bodemmateriaal als geheel.

Bij het beoordelen van NA is inzicht in transportprocessen van wezenlijk belang. Tijdens het transport door de bodem kan een verontreiniging namelijk worden beïnvloed door tal van chemische, fysische en biologische processen. Een groot probleem is dat transport niet direct te meten is: transport kan alleen worden afgeleid uit andere metingen. In dit hoofdstuk wordt aangegeven hoe transport in de bodem kan worden beschreven. Hierbij wordt vooral aandacht besteed aan de gegevens en parameters die nodig zijn om transport te kwantificeren. Hoe de gegevens kunnen worden gemeten, is uitgewerkt in bijlage A.

Naast transport van de verontreiniging zelf speelt bij natuurlijke afbraak het transport (de aanvoer) van stoffen die essentieel zijn bij de afbraak van de verontreiniging een even belangrijke rol. Het gaat hierbij bijvoorbeeld om redoxcomponenten, zoals zuurstof, nitraat, ijzer, sulfaat en organische stof.

In dit hoofdstuk wordt eerst het transport van water beschreven, waarna het transport van opgeloste stoffen samen met water wordt beschreven. Vervolgens wordt heel kort ingegaan op transport in de gasfase en meefasenstroming (dichtheidsstroming). Tot slot worden er enkele opmerkingen gemaakt over colloïdaal transport en verplaatsing van bodemmateriaal.

#### 2.2 Watertransport

##### 2.2.1 Beschrijving

De snelheid, waarmee water door een poreus medium beweegt, wordt meestal beschreven met behulp van de vergelijking van Darcy:

$$q = -K \frac{dh}{dl} \quad (2.1)$$

waarin:

$q$  is de Darcy flux ( $\text{m}^3_{\text{water}} \text{m}^{-2}_{\text{bodem}} \text{dag}^{-1}$ );

$K$  is de evenredigheidsconstante die een maat is voor de waterdoorlatendheid van de bodem (m/d);

$dh/dl$  is de gradiënt in de hydraulische drukhoogte.

Met behulp van deze vergelijking wordt de 'snelheid' waarmee het water stroomt ( $q$ ) berekend als functie van de 'waterdoorlatendheid' ( $K$ ) en het verschil in 'waterdruk' ( $dh$ ) over de afstand ( $dl$ ). In principe geeft deze vergelijking aan dat water stroomt van een gebied met een hoge waterdruk naar een gebied met een lagere waterdruk en dat de stroomsnelheid evenredig is met het drukverschil. De waterdoorlatendheid is een evenredigheidsparameter die afhankelijk is van het

type materiaal waar het water doorheen stroomt. Zo is de waterdoorlatendheid van grof zand vele malen groter dan de waterdoorlatendheid van klei en vaste gesteenten.

Naast de snelheidsvergelijking is voor het beschrijven van watertransport de wet van behoud van massa nodig. Deze wet wordt veelal gebruikt in de vorm van een massabalans: *de massaverandering van water in een bepaald Representatief Elementair Volume (REV) gedurende een bepaalde tijdsperiode is het gevolg van de verandering in stroomsnelheid over de lengte van dit REV.*

Voor het beschrijven van grondwatertransport is het vaak van belang om de snelheidsveranderingen in alle drie de ruimtelijke dimensies ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) rondom het REV mee te nemen. Dit resulteert dan in de volgende vergelijking:

$$S_s \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( K_{xx} \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( K_{yy} \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( K_{zz} \frac{\partial h}{\partial z} \right) + Sink \quad (2.2)$$

waarin:

$Sink$  Is de term die alle termen bevat die watertoevoeging dan wel wateronttrekking uit het REV beschrijven;  
 $S_s$  is de specifieke opslagcapaciteit;  
 $K_{xx}$ ,  $K_{yy}$ ,  $K_{zz}$  zijn de componenten van de doorlatendheidsensor als de coördinaatassen gericht zijn langs de richtingen van anisotropie.

Om een uitspraak te doen over het watertransport worden deze vergelijkingen gecombineerd met zogenoemde randvoorwaarden aan de grenzen van het te bestuderen systeem.

Mogelijke randvoorwaarden zijn:

- een ondoorlatende laag;
- een grens waardoor geen horizontale waterstroming optreedt, bijvoorbeeld een waterscheiding;
- een grens waar de waterstroming bekend is;
- een grens met een bekende waterdruk.

### 2.2.2 *Wat te meten? Toestandsgrootheden en materiaaleigenschappen*

Worden de vergelijkingen onderworpen aan een nader onderzoek, waarbij rekening wordt gehouden met de informatie die nodig is om met deze vergelijkingen te rekenen, dan kunnen toestandsgrootheden, snelheden en materiaal eigenschappen worden onderscheiden. De toestandsgrootheid in vergelijking (2.2) is de waterdruk uitgedrukt als 'druk-' ( $h$ ) of 'stijghoogte' ( $H$ ), de snelheden zijn de 'Darcy flux'  $q$  en de onttrekking of 'bronflux' in  $Sink$ . De materiaaleigenschappen zijn de 'waterdoorlatendheid' ( $K$ ) en de 'specifieke opslagcapaciteit' ( $S$ ). In principe variëren al deze grootheden in de ruimte. De snelheden en toestandsgrootheden veranderen onder sommige condities ook nog in de tijd. De opslagcapaciteit hangt sterk af van de samendrukbaarheid van het substraat waar het water doorheen stroomt. Over het algemeen wordt deze parameter als constant verondersteld.

Om (enigszins) betrouwbare uitspraken te doen over watertransport moet een aantal zaken bekend zijn, waaronder in ieder geval:

- de grootte van de randvoorwaarden;
- de verdeling van de waterdoorlatendheid en de specifieke opslagcapaciteit als functie van de ruimte;

- op enkele punten in de ruimte een aantal metingen van de toestandsgrootheid. Deze metingen worden vergeleken met de resultaten van de voorspellingen gedaan met vergelijking (2.2).

## 2.3 Transport van opgeloste stoffen

### 2.3.1 Beschrijving

Bij het bewegen van water door de bodem bewegen ook de in dat water opgeloste stoffen. Dit wordt 'convectief transport' genoemd. Daarnaast bewegen stoffen door de bodem als gevolg van concentratiegradiënten. Dit wordt 'diffusie' genoemd. Doordat het water door een poreus medium beweegt, is voor het beschrijven van het stoftransport ook het begrip 'dispersie' ingevoerd. Dit begrip is te illustreren door naar de beweging van water met daarin opgeloste stoffen op de schaal van de korrels in het medium te kijken. Water moet om de korrels heen stromen. Op deze schaal kan het water worden beschouwd als pakketjes met opgeloste stof. Niet alle pakketjes stromen langs dezelfde weg, maar zullen verschillende paden afleggen met verschillende lengten. Als water door een buis zand heen stroomt, zullen bepaalde pakketjes eerder arriveren dan andere die tegelijkertijd waren gestart. Dit betekent dat een scherp front wordt afgevlakt. Dit proces heet mechanische dispersie en uit zich op een vergelijkbare wijze als diffusie. Dit is de reden dat dispersie en diffusie vaak worden gecombineerd in één parameter, de 'schijnbare dispersie parameter'  $D$ .

Al deze processen gecombineerd kunnen worden beschreven met de volgende flux-vergelijking die de 'stroomsnelheid' van stof  $i$  beschrijft:

$$F_{i,x} = J_{w,x} C_i - D \frac{dC_i}{dx} \quad (2.3)$$

waarin:

- $F_{i,x}$  is de flux van stof  $i$  in de richting  $x$ ;
- $C_i$  is de opgeloste stofconcentratie van stof  $i$  uitgedrukt per volume-eenheid water;
- $dC_i/dx$  is de opgeloste concentratiegradiënt van stof  $i$  in de richting  $x$ ;
- $J_{w,x}$  is de waterflux in de richting  $x$ ;
- $D$  is de gecombineerde diffusie- en dispersieterm ( $D = D_{dif} + D_{dis}$ ).

Bij grote stroomsnelheden is de diffusiebijdrage aan de gecombineerde diffusie- en dispersieterm te verwaarlozen.

Wordt eenzelfde benadering gevolgd als voor watertransport dan kan op basis van de wet van behoud van massa voor een REV de Convectie Dispersie-Vergelijking (CDV) voor stoftransport worden afgeleid:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (J_{w,i} C) + Sink_c \quad (2.4)$$

waarin:

- $x_{i,j}$  is de coördinaat van de  $x$ -,  $y$ - en  $z$ -richtingen;
- $Sink_c$  is de snelheid van toevoeging of verwijdering uit de oplossing als gevolg van eventuele bronnen en putten.

De CDV is veelal het uitgangspunt voor het beschrijven van stoftransport in de bodem. Door een invulling aan de  $Sink_c$ -term te geven, kunnen de volgende processen worden ingevoegd:

- sorptie;
- mobiele en immobiele zones in de bodem;
- vorming en oplossing van neerslagen;
- chemische reacties in oplossing;
- afbraak.

Bij het bestuderen van natuurlijke afbraak en de relevante processen is het van belang stil te staan bij een aantal kenmerken van deze processen. Zo is het van belang onderscheid te maken in evenwicht en niet-evenwicht. Evenwichtsbeschrijvingen worden vooral gebruikt om in verhouding tot het watertransport relatief snelle reversibele processen te beschrijven. Bij langzame en irreversibele processen wordt een kinetische beschrijving gebruikt. Omdat de snelheid van de processen bij evenwicht er niet toe doet, wordt het evenwichtsproces niet als aparte  $Sink$  beschreven maar wordt deze vaak beschreven met de zogeheten retardatiefactor  $R$ .

### 2.3.2 Retardatie als gevolg van evenwichtsprocessen

Evenwichtsprocessen worden meestal beschreven als functie van 'de opgeloste stofconcentratie'. Veranderingen in de evenwichtsreactie als gevolg van veranderingen in de opgeloste stofconcentratie kunnen worden uitgewerkt met behulp van de kettingregel. Hierdoor kan dan de retardatiefactor worden afgeleid. Voor een algemeen evenwichtsproces geldt de volgende afleiding voor de 'retardatiecoëfficiënt'  $R$ :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \chi \frac{\partial E}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial f(C)}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} = R \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.5)$$

waarin:

$$R = 1 + \chi \frac{\partial f(C)}{\partial C} \quad (2.6)$$

Parameter  $E$  is de concentratie die verandert als gevolg van de evenwichtsreactie, die wordt beschreven met  $f(C)$ . De parameter  $\chi$  is noodzakelijk om de eenheden van  $E$  om te rekenen naar de eenheden van  $C$ .

De algemene vorm van de CDV inclusief retardatie en kinetische  $Sink$ -processen wordt hierdoor:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (J_{w,i} C) + Sink_c \quad (2.7)$$

### 2.3.3 Evenwichtsprocessen (sorptie)

Een belangrijke categorie  $Sink$ -processen wordt gevormd door de 'sorptieprocessen'. Onder sorptie wordt in het algemeen verstaan de binding van de opgeloste stof aan ander materiaal, waardoor de stof niet meer in de bewegende water fase zit. Voorbeelden van sorptieprocessen zijn:

- hydrofobe sorptie van verontreinigingen aan organische stof;
- ion-uitwisseling (competitieve sorptie);
- chemische sorptie (als gevolg van covalente bindingen);
- fysische sorptie (als gevolg van lading, of als gevolg van indringing in poriën).



Deze sorptieprocessen worden veelal beschreven met behulp van de volgende principes, waarbij onderscheid wordt gemaakt in evenwichtsprocessen en kinetische processen.

Voorbeelden van beschrijvingen van evenwichtssorptie:

*Lineaire adsorptie-isotherm (distributiecoëfficiënt)*

$$S = K_d C \quad (2.8)$$

waarin:

$S$  is de gesorbeerde concentratie ( $\text{kg}_{\text{stof}} \text{kg}^{-1}_{\text{bodem}}$ );  
 $K_d$  is de distributiecoëfficiënt ( $\text{m}^3_{\text{water}} \text{kg}^{-1}_{\text{bodem}}$ ).

$$\chi = \frac{\rho_b}{\theta} \quad (2.9)$$

waarin:

$\rho_b$  is de droge bulkdichtheid van de bodem ( $\text{kg}_{\text{bodem}} \text{m}^{-3}_{\text{bodem}}$ );  
 $\theta$  is het volumetrische watergehalte ( $\text{m}^3_{\text{water}} \text{m}^{-3}_{\text{bodem}}$ ).

De retardatiefactor is in dit geval:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_d \quad (2.10)$$

*Freundlich adsorptie-isotherm*

De Freundlich adsorptie-isotherm is een niet-lineaire adsorptie-isotherm:

$$S = K_f C^N \quad (2.11)$$

waarin:

$K_f$  is de Freundlich distributiecoëfficiënt;  
 $N$  is de Freundlich exponent.

De retardatiefactor is in dit geval:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_f N C^{N-1} \quad (2.12)$$

*Langmuir adsorptie-isotherm*

De Freundlich adsorptie-isotherm is in principe onbegrensd en beschrijft een onbeperkte adsorptie en is daardoor alleen toepasbaar bij lage concentraties in oplossing. De Langmuir adsorptie-isotherm is een begrensde niet-lineaire adsorptievergelijking:

$$S = \frac{\alpha\beta C}{1 + \alpha C} \quad (2.13)$$

waarin:

$\alpha$  is de adsorptieconstante die gerelateerd is aan bindingsenergie ( $\text{m}^3_{\text{bodem}} \text{kg}^{-1}_{\text{bodem}}$ );  
 $\beta$  is de maximale hoeveelheid stof die kan adsorberen ( $\text{kg}_{\text{stof}} \text{kg}^{-1}_{\text{bodem}}$ ).

De retardatiefactor is in dit geval:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} \left( \frac{\alpha\beta}{(1 + \alpha C)^2} \right) \quad (2.14)$$

#### 2.3.4 Niet-evenwichtssorptie (kinetische sorptie)

In sommige gevallen is de snelheid van de sorptie veel langzamer dan de transportsnelheden. In deze gevallen is er sprake van kinetische sorptie. Voorbeelden van deze processen zijn:

- kinetische reversibele lineaire en niet-lineaire sorptie die worden bepaald door de sorptie- en desorptiesnelheden;
- berging van opgeloste stof in immobiele fasen.

#### 2.3.5 Chemische evenwichten en precipitatieprocessen

Omdat we in de bodem te maken hebben met een cocktail van een groot aantal stoffen is het logisch te veronderstellen dat er interactie is tussen deze stoffen. Voor transport is het van belang of de stoffen door deze interacties in oplossing blijven, andere sorptie-eigenschappen krijgen, enzovoorts. Ook bij deze processen speelt het onderscheid tussen evenwicht en niet-evenwicht een rol. Er is een aantal modellen beschikbaar, waarbij chemische evenwichten worden gecombineerd met transportmodellen.

#### 2.3.6 Afbraakprocessen

Afbraak wordt altijd als een kinetisch proces beschreven. Afbraak kan op een groot aantal manieren worden beschreven. Biologische afbraak is het gevolg van de activiteit van enzymen en daarom wordt vaak gebruik gemaakt van modellen gebaseerd op de zogenoemde Michaelis-Menten-kinetiek. Aangezien opgeloste stoffen vaak voorkomen in lage concentraties én gezien het feit dat er nog weinig bekend is over de *in situ* afbraakkinetiek, wordt de afbraak vaak beschreven met een eerste orde afbraakreactie. De *Sink*-term in vergelijking (2.4) wordt als volgt beschreven:

$$Sink_C = k_a C \quad (2.15)$$

waarin:

$k_a$  is de eerste orde afbraakconstante.

Hoofdstuk 3 geeft een overzicht van de huidige stand van zaken ten aanzien van de afbraakprocessen die een rol spelen bij NA.

#### 2.3.7 Wat te meten?

Zoals al eerder is vermeld, is het bij het beschrijven van stoftransport van belang hoe en waar het water de bodem doorstroomt. Bij de beschrijving van watertransport voldoet veelal een macroscopische beschrijving van de bodem met gemiddelde eigenschappen. Bij stoftransport geeft dit resultaten die niet overeenstemmen met de werkelijkheid.

Essentieel bij het beoordelen van stoftransport is de vraag die men beantwoord wil zien. Wat bijvoorbeeld bij verontreinigingen speelt is de eerste 'doorbraak' van een bepaalde stof. In dit geval leidt de aanwezigheid van zandkolommen of banen in een kleipakket tot een veel snellere doorbraak dan verwacht zou worden op basis van gemiddelde eigenschappen alleen. Hoewel maar een klein gedeelte van het water door de zandbanen stroomt, brengt dit water de verontreiniging wél veel verder dan de gemiddelde hoeveelheid water.

De toestandsvariabelen voor het stoftransport zijn de concentraties van de stoffen in de bodem. De concentraties in de CDV zijn uitgedrukt per m<sup>3</sup> bodemvolume of bodemwater. Hier dient dan bij het bepalen van deze concentraties wel rekening mee te worden gehouden. De volgende concentraties kunnen worden bepaald:

- concentratie per volume-eenheid bodemwater;
- concentratie per volume-eenheid bodem;
- concentratie per kg droge stof.

Bij het beoordelen van het transport van opgeloste stoffen zijn, net zoals bij water, transportparameters voor specifieke bodemeigenschappen nodig. Hierbij horen de sorptieparameters, zoals de adsorptiecoëfficiënt, de ad- en desorptiesnelheden, de Freundlich of Langmuir parameters, enzovoorts. Voor de organische stoffen kan over het algemeen worden volstaan met de lineaire adsorptievergelijking, waarbij de distributiecoëfficiënt sterk gerelateerd is aan de octanol-water partiticoëfficiënt.

Het bepalen van de dispersie en van fysische niet-evenwichtsparameters is niet zo eenvoudig. Een groot probleem bij deze parameters is dat zij een zeer grote schaalafhankelijkheid vertonen, waardoor het bijna niet mogelijk is de veldwaarden in het laboratorium te bepalen. Vooral voor heterogene bodems is men aangewezen op veldexperimenten om deze parameters te meten.

Deze parameters worden veelal bepaald met zogeheten inverse modelleringstechnieken. Hierbij worden metingen, gedaan in het veld, met behulp van een model beschreven. Door de parameters in het model zo aan te passen dat de modelresultaten de veldresultaten 'fitten', kunnen de parameterwaarden worden gevonden. Er zijn veel verschillende experimenten mogelijk, zoals bijvoorbeeld 'tracer' experimenten.

#### 2.4 Transport in de andere bodemfasen

Naast het transport door de waterfase is er ook transport in de andere fasen die in de bodem voorkomen. Hier wordt onderscheiden: de gasfase, de vaste-stoffase en de puur product fase.

In de onverzadigde zone van de bodem speelt bij vluchtige stoffen het transport door de gasfase een grote rol. Gastransport kan op eenzelfde manier worden beschreven als stoftransport in de waterfase, alleen de bijdrage van diffusie is in de gasfase vele malen belangrijker dan in de waterfase. Bij NA is gastransport van ondergeschikt belang, omdat NA vooral optreedt in de verzadigde zone. Gastransport wordt betrokken bij NA in het geval dat er vluchtige toxische stoffen via gastransport voor risico's kunnen zorgen.

Doordat er dieren in de bodem graven, wordt bodemmateriaal verplaatst. Als er in dit materiaal verontreiniging zit, wordt de verontreiniging dus ook verplaatst. Voor NA is dit transport echter van ondergeschikt belang.

Bij zeer ernstige verontreinigingen kan het voorkomen dat de oplosbaarheid van de verontreiniging in de waterfase wordt overschreden. In dit geval is er dan sprake van puur product en krijgen we te maken met meefasenstroming. Het puur product in de bodem concurreert als het ware met het in de bodem voorkomende water en lucht voor een gedeelte van het poriënvolume. Het is mogelijk om deze meefasenstroming theoretisch te beschrijven. Voor de doelstellingen van dit rapport voert het te ver om hier in detail op in te gaan. Wat voor NA vooral van belang is, is het al of niet voorkomen van puur product in de bodem. Dit is echter zeer moeilijk te bepalen vanwege het heterogene karakter van meefasenstroming in de bodem. Bovendien is het te verwachten dat NA wordt toegepast op locaties waarbij de verontreiniging al zo oud is dat puur product transport al voorbij is.

## 2.5 Toepassing bij de karakterisatie van NA

Uit het voorgaande zou het idee kunnen ontstaan dat de meeste processen bekend zijn en dat NA makkelijk kan worden voorspeld. In de praktijk worden we vrijwel altijd geconfronteerd met de complexiteit van de bodem, waardoor we nooit precies zullen weten welke processen optreden. Bij het beoordelen van de geschiktheid van NA als sanering of beheermethode is het gelukkig ook niet nodig om in alle detail alles te weten. Eenvoudige modellen met slim gemeten data kunnen genoeg informatie leveren. Hierbij wordt de complexiteit van de bodem als uitgangspunt genomen, waarbij op basis van metingen en modellen uitspraken en voorspellingen worden gedaan waarbij de intrinsieke marges worden gekwantificeerd.

Tabel 1. Sleutel tabel transportparameters en meetmethoden, waterstroming in stoftransport.

parameter	type Informatie	belang voor NA	niveau <sup>1)</sup>	lab/veld	bijlage(n)
neerslagoverschot	meteorologische gegevens (bijvoorbeeld KNMI)	randvoorwaarde; niet in eerste instantie van belang; kan voor ondiepe lagen belangrijk zijn voor inschatting van de grootte van de stroomsnelheid	2, 3	veld/literatuur	niet in dit document of KNMI-gegevens
waterpeil oppervlaktewateren	hoogheemraadschap	randvoorwaarde; belangrijk als oppervlaktewater een belangrijke grens is van het systeem	1, 3	veld/literatuur	niet in dit document
stijghoogten grondwater	meten aan de randen van locatie	randvoorwaarde en toestandsgrootte; schatting van de stroomsnelheid; kalibratie waterstromingsmodel; controleren van het waterstromingsmodel	1, 3	veld	A10, A13
stijghoogten aquifer	meten aan de randen van locatie	randvoorwaarde en toestandsgrootte; schatting van de stroomsnelheid; kalibratie waterstromingsmodel; controleren van het waterstromingsmodel	1, 3	veld	A10, A13
verzadigde waterdoorlatendheid	meten op locatie	sys-teemeigenschap; schatting van de stroomsnelheid	2	veld	A2, A4, A5, A6, A7, A8
bodemopbouw	meten op locatie	sys-teemeigenschap; van belang voor de verdeling van de doorlatendheid in de bodem	1, 2	veld/literatuur	A1, A2 interpretatie van boorgegevens en op basis van geologische kaarten enzovoorts
adsorptie	meten op locatie	sys-teemeigenschap; van belang voor de retardatie	2	veld/literatuur	C12, E1, E2, E3

Toelichting:

<sup>1)</sup> niveau geeft aan wanneer in het NA-onderzoek de bepaling dient te worden uitgevoerd:

- 1 vooronderzoek (altijd)
- 2 vooronderzoek (aanvullend)
- 3 bij monitoring

## HOOFDSTUK 3

### AFBRAAKPROCESSEN

#### 3.1 Inleiding

In dit hoofdstuk wordt beknopt ingegaan op de processen die tijdens de natuurlijke afbraak van organische verontreinigingen een rol spelen. Daarbij wordt speciaal aandacht besteed aan de afhankelijkheid van het afbraakproces van de omstandigheden in de bodem, zoals de aanwezigheid van zuurstof c.q. de actuele redoxomstandigheden, de zuurgraad, de samenstelling van de microbiële populatie, enzovoorts. In de volgende paragrafen wordt kort ingegaan op de afbraakmechanismen van chloorkoolwaterstoffen (zie 3.2), BTEX en minerale olie (zie 3.3) en PAK (zie 3.4). Ten slotte worden de parameters samengevat die een rol spelen bij het aantonen van natuurlijke afbraak (zie tabel 3).

#### 3.2 Afbraak van chloorkoolwaterstoffen

Lange tijd is aangenomen dat chloorkoolwaterstoffen - op een enkele uitzondering na - niet afbreekbaar zijn. Gedurende de laatste tien jaar is dit beeld volledig veranderd. In laboratoriumonderzoek van vele groepen in binnen- en buitenland is inmiddels aangetoond dat deze verbindingen microbiologisch kunnen worden afgebroken. De reden dat lange tijd afbraak niet werd aangetoond is onder andere dat veel studies zich slechts gericht hebben op de mogelijke afbraak in aanwezigheid van zuurstof. Inmiddels is duidelijk geworden dat de afbraak van chloorkoolwaterstoffen juist in sterk gereduceerde milieus, bij afwezigheid van zuurstof, goed verloopt. Met name de afbraak van gechlloreerde ethenen is de laatste jaren goed onderzocht (zie tabel 2). De hoogst gechlloreerde verbinding in deze groep is tetra- of perchlooretheen (PER).

Tabel 2. De aërobe en anaërobe afbraak van gechlloreerde ethenen.

stof	afkorting	afbraak	
		anaëroob	aëroob
perchlooretheen	PER	+	-
trichlooretheen	TRI	+	+ (cometabolisch)
dichlooretheen:	DCE		
- cis-dichlooretheen	cis-DCE	+	+ (cometabolisch)
- trans-dichlooretheen	trans-DCE	+	+ (cometabolisch)
- 1,1-dichlooretheen	1,1-DCE	+	+ (cometabolisch)
vinylchloride	VC	+	+
etheen	n.v.t.	+	+

##### 3.2.1 Anaërobe afbraak van chloorkoolwaterstoffen

Alle gechlloreerde ethenen kunnen door het proces van reductieve dechlorering uit PER worden gevormd (zie fig. 1). Reductieve dechlorering vindt onder anaërobe omstandigheden, dat wil zeggen zonder zuurstof, plaats. Vroeger werd gedacht dat het om een toevallige reactie ging die moeilijk beheersbaar zou zijn. Tegenwoordig is bekend dat bacteriën energie kunnen winnen uit de reductieve dechlorering van chloorkoolwaterstoffen: de bacteriën gebruiken de chloorkoolwaterstoffen om organische verbindingen, zoals suikers en vetzuren, te verbranden. De chloorkoolwaterstof vervult voor deze organismen dus de rol die zuurstof voor aërobe organismen

- zoals de mens - heeft. De aanwezigheid van brandstof in de vorm van natuurlijke organische verbindingen, zoals suikers en vetzuren, is dus een belangrijke factor in het optreden van afbraak van chloorkoolwaterstoffen onder anaërobe omstandigheden.

Fig. 1. Hoofdroutes voor afbraak van chloorkoolwaterstof in een pluim met redoxzonering.

De aanwezigheid van producten die via reductieve dechlorering kunnen worden gevormd, is een belangrijke aanwijzing voor het optreden van natuurlijke afbraak. In het specifieke geval van PER wijzen de aanwezigheid van TRI, DCE, VC en etheen op natuurlijke afbraak. Daarbij kan uit de verhouding van de concentraties van deze verbindingen worden afgeleid hoever de natuurlijke afbraak reeds is gevorderd: wanneer hoog gechlorideerde producten domineren, heeft nog weinig afbraak plaatsgevonden, wanneer laag gechlorideerde producten of zelfs niet-gechlorideerde producten (zoals etheen) domineren, is de afbraak reeds ver gevorderd.

Tegenwoordig is er toenemende aandacht voor het optreden van afbraak in zwak gereduceerde anaërobe milieus, bijvoorbeeld onder omstandigheden waar ijzer en nitraat worden gereduceerd. De aard van deze afbraakprocessen is nog onvoldoende bekend om al aan te kunnen geven welke factoren het al dan niet optreden ervan sturen.

### 3.2.2 *Aërobe afbraak van chloorkoolwaterstoffen*

Van de met chloor verzadigde koolwaterstoffen, de perchloorkoolwaterstoffen, is nog nooit aërobe afbraak, preciezer: reactie met zuurstof, gevonden. De afbreekbaarheid van chloorkoolwaterstoffen in zuurstofrijke milieus neemt toe met afnemende chloreringsgraad. Er zijn in aërobe milieus twee wezenlijk verschillende processen die afbraak kunnen bewerkstelligen. De zogenoemde *metabolische* en *cometabolische* reacties. Metabolische reacties hebben een rol in de opbouw van biomassa en de winning van energie door de betrokken micro-organismen. De micro-organismen gebruiken de chloorkoolwaterstoffen dus als nutriënten en zijn ervan afhankelijk voor hun groei. Daarbij worden de verbindingen volledig geconverteerd in biomassa,

CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O en Cl<sup>-</sup>. Wanneer naar de chloorethenen wordt gekeken, zien we dat alleen het optreden van metabolische afbraak van VC is bewezen.

*Cometabolische* reacties zijn de tegenhanger van de metabolische reacties. Zij spelen een belangrijke rol bij de aërobe afbraak van chloorethenen. Deze reacties treden op als nevenreacties van metabolische reacties en zijn vaak het gevolg van een brede werking van de enzymen die de hoofdreactie katalyseren, bijvoorbeeld de oxidatie van methaan, fenol of toluen. Chloorkoolwaterstoffen worden cometabolisch omgezet door tal van micro-organismen die in een metabolische reactie zuurstof aan een ander molecuul koppelen, zoals de oxidatie van ammonium door nitrificerende bacteriën, de oxidatie van methaan door methanotrofe bacteriën en de oxidatie van aromaten door bacteriën die groeien op aromatische koolwaterstoffen, zoals BTEX, fenolen en benzoëzuur. De mate waarin cometabolische omzetting van chloorkoolwaterstoffen kan optreden is - uiteraard - afhankelijk van de beschikbaarheid van de eventuele primaire substraten, zoals ammonium, methaan en aromaten.

### 3.2.3 *Sequentiële afbraak van chloorkoolwaterstoffen*

Het bestaan van een redoxzonering met aan elkaar grenzende anaërobe en aërobe gebieden (zie fig. 1) lijkt gunstig te zijn voor het optreden van volledige natuurlijke afbraak van sterk gechlloreerde koolwaterstoffen. Daarbij vindt in de anaërobe zone een initiële omzetting in minder sterk gechlloreerde producten plaats die vervolgens aëroob kunnen worden gemineraliseerd.

Dit mechanisme geldt niet alleen voor de gechlloreerde ethenen, maar is algemeen toepasbaar voor vrijwel alle chloorkoolwaterstoffen, waaronder PCB's, dioxinen, chlooraromaten en HCH. Het algemene principe bij de afbraak van deze verbindingen is dat afbraak van sterk gechlloreerde componenten onder sterk gereduceerde condities makkelijker is dan aërobe afbraak. Voor de laag gechlloreerde componenten geldt het tegendeel. Deze zijn juist beter afbreekbaar in meer geoxideerde, aërobe, systemen.

## 3.3 **Afbraak van BTEX en minerale olie**

BTEX en minerale olie zijn onder aërobe omstandigheden goed afbreekbaar. De aërobe afbraak van BTEX en minerale olie leidt zelden tot een ophoping van intermediären. Zij worden onder deze condities gemineraliseerd tot CO<sub>2</sub> en water. De afbraakroutes worden weergegeven in figuur 2.

In de laatste jaren is gevonden dat BTEX en alkanen ook zonder zuurstof kunnen worden afgebroken en gemineraliseerd, zij het met aanzienlijk lagere snelheid. Voor benzeen is het nog niet helemaal duidelijk. Incidenteel wordt afbraak van deze verbinding zonder zuurstof gevonden, maar vaker treedt geen afbraak op. Onder anaërobe condities vindt een tijdelijke ophoping van tussenproducten van de afbraak van BTEX plaats. Dit betreft met name fenolen en benzoëzuren (zie fig. 2).

BTEX en minerale olie worden meestal afgebroken door micro-organismen die deze componenten als koolstof- en energiebron, dus voor hun groei, gebruiken. Deze organismen hebben daarnaast elektronenacceptoren nodig. Het verdwijnen van de elektronenacceptoren - zuurstof, nitraat, ijzer(III), mangaan(IV), sulfaat - of de vorming van methaan in combinatie met het verdwijnen van BTEX en minerale olie vormen op veldschaal een indicatie voor het optreden van natuurlijke afbraak. Voor deze stofgroep blijft het direct aantonen van afbraakproducten lastig, omdat de afbraakproducten zelf een onderdeel van het oorspronkelijk mengsel van verontreinigingen kunnen zijn (b.v. fenol) en omdat het afbraakproduct niet altijd herleidbaar is tot een specifieke component uit het oorspronkelijke mengsel. Een uitweg hieruit wordt mogelijk geboden door het aantonen van zogenoemde isotoopverschuivingen in, idealiter, CO<sub>2</sub>. Bij deze methode wordt gebruik gemaakt van het feit dat chemisch geproduceerde stoffen een andere

isotopenverhouding hebben dan in de natuur voorkomende verbindingen (b.v. het aandeel van  $^{14}\text{C}$  en  $^{13}\text{C}$  in koolwaterstoffen). Deze afwijkende verhouding zou ook in afbraakproducten en het eindproduct van afbraak ( $\text{CO}_2$ ) kunnen worden teruggevonden. Een andere toepassing voor de isotopenanalyses ligt in het aantonen van het type afbraakproces dat gaande is: verschillende typen micro-organismen met verschillende afbraakwegen hebben elk een eigen specificiteit ten aanzien van C-isotopen. Als gevolg hiervan vindt een aanrijking van één van de drie C-isotopen in de afbraakproducten plaats. De isotopenanalyse geeft daarmee zelfs een potentieel beeld van het type micro-organismen dat voor de afbraak verantwoordelijk is.

Fig. 2. Afbraakroutes voor benzeen (boven) en toluen (onder).

### 3.4 **Afbraak van PAK**



In tegenstelling tot de hiervoor besproken stofgroepen adsorberen polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) zeer sterk aan grond. Dit betreft met name de zwaardere PAK (4 of meer ringen). Bij het bepalen van de natuurlijke afbraak van deze verbindingen moet derhalve rekening worden gehouden met het achterblijven van gebonden residuen. De snelheid van afbraak verschilt per component. In het algemeen worden de lichte componenten (2 tot 3 ringen) sneller afgebroken dan de zware componenten (4 of meer ringen). Indicaties over het optreden van afbraak van PAK kunnen derhalve op basis van verschuivingen in de relatieve hoeveelheden van iedere component ten opzichte van één van de moeilijkst afbreekbare componenten worden verkregen. Meestal wordt hiervoor benzapyreen genomen.

PAK zijn onder aërobe omstandigheden afbreekbaar, wellicht met uitzondering van de 6-rings PAK. Zij worden onder deze omstandigheden gemineraliseerd tot CO<sub>2</sub> en water. Afbraak geschiedt in principe volgens hetzelfde mechanisme als bij BTEX. Dat wil zeggen dat in eerste instantie door koppeling met zuurstof een catecholgroep wordt gevormd, waarna de betreffende ring wordt gesplitst en 'opgepeuzeld'. Voor elke ring moet de eerste stap - vorming van de catecholgroep - opnieuw plaatsvinden. Bij de lichte componenten treedt in het algemeen geen ophoping van afbraakproducten op, bij de zware componenten echter wel. Daarbij ontstaan hydroxycomponenten, ook wel aangeduid als oxyPAK. Aangezien niet goed bekend is welke dit precies zijn, is de detectie hiervan een probleem.

Onder anaërobe omstandigheden is de afbraak van PAK in principe slecht, hoewel van enkele lichtere componenten (2- en 3-rings) afbraak is aangetoond. Dit betreft naftaleen en acenafteen. Mogelijke tussenproducten zijn niet bekend.

### 3.5 Schatten van afbraaksnelheden

In de literatuur zijn voor een groot aantal stoffen en voor een groot aantal condities afbraaksnelheden gerapporteerd. De afbraaksnelheden zijn veelal waarden voor de eerste orde afbraakconstante  $k_a$  uit vergelijking (2.15). De waarden in de literatuur bestrijken een grote bandbreedte, waardoor een locatie-specifieke inschatting vaak gewenst is. In de praktijk wordt deze parameter geschat door metingen te interpreteren met behulp van modellen die verspreiding en (multi-component) afbraak beschrijven. De afbraaksnelheid wordt geschat door de modellen te fitten op de metingen.

### 3.6 Conclusies

In het voorgaande zijn kort de processen, die leiden tot de afbraak van organische verontreinigingen, geschetst. Uiteraard is het van belang dat de omstandigheden gunstig zijn voor het optreden van natuurlijke microbiologische processen. In tabel 3 en 4 staat een globaal overzicht van de parameters (afkomstig uit bijlage A, B en C), die moeten worden gemeten ten aanzien van de meest belangrijke factoren, die van belang zijn voor het aantonen van natuurlijke afbraak.

Tabel 3. Sleuteltabel algemene bepalingmethoden.

parameter	fase	verontreiniging	belang voor NA	niveau <sup>1)</sup>	lab/veld	bijlage(n)
verontreinigingssituatie						
PER, TRI, CIS, VC	water, bodem	CKW	verontreiniging en afbraakproducten	1, 3	lab/veld	A13, C27, C29, C30
BTEX(N)	water, bodem	BTEX	verontreiniging	1, 3	lab/veld	A13, C27
overige organische verontreinigingen	water, bodem	alle	aanwezigheid overige verontreinigingen kan NA zowel bevorderen (door te dienen als brandstof) als remmen (toxiciteit)	2	lab	C20, C21, C24, C34, C38, C39, C40, C41, C44, C48, C49
anorganische verontreinigingen	water, bodem	alle	aanwezigheid kan NA remmen	2	lab	C23
elektronenacceptoren en omzettingsproducten						
zuurstof	water, (gas)	alle	elektronenacceptor	1, 3	veld/lab	A13, C8, C11, C38
nitraat	water	alle	elektronenacceptor	1, 3	lab/veld	A13, C2
nitriet	water	alle	product nitraatreductie	2	lab	C3
ijzer(III)	grond	alle	elektronenacceptor	2	lab	C9, C23
ijzer(II)	water	alle	product ijzer(III)reductie	1, 3	veld/(lab)	A13, C7
sulfaat	water	alle	elektronenacceptor	1, 3	lab	C5
sulfide	water	alle	product sulfaatreductie	2	veld	A13, C6
CO <sub>2</sub>	water, (gas)	alle	elektronenacceptor methanogenese, eindproduct oxidatie organische verbindingen	2	lab (veld)	C12, C14, C38
methaan	water (gas)	alle	product methanogenese	1	lab (veld)	C36, C38
etheen, ethaan	water	CKW	producten anaërobe omzetting CKW	1, 3	lab	C37, C38
chloride	water	CKW (BTEX)	product anaërobe omzetting CKW, algemene indicator waterkwaliteit	1	lab	A13, C18
overige parameters						
pH	water, grond	alle	algemene indicator waterkwaliteit; kan worden beïnvloed door biologische omzettingsprocessen	1, 3	veld	A13, C15
elektrische geleidbaarheid (Ec)	water, grond	alle	algemene indicator waterkwaliteit	1, 3	veld	C19
redoxpotentiaal	water, grond	alle	indicator heersende omstandigheden voor biologische processen	1, 3	veld	C16
waterstof	water	alle	indicator heersende omstandigheden voor biologische processen	2		C1
DOC/TOC	water	CKW	elektronendonoren anaërobe omzetting CKW	1, 3	lab	C12
organisch stof	grond	alle	bepaalt retardatiefactor	2		C12
stikstof	water	alle	macronutriënt	2	lab	C4
BZV	water	CKW	biologische (aërobe) afbreekbaarheid organisch stof	2	lab	C13
oxidatiecapaciteit	water	alle	randvoorwaarde; geeft aan of de algemene condities voor afbraak gunstig zijn	2		C9
alkaniteit	grond/water	alle	algemene waterkwaliteit, buffercapaciteit	2	lab	C12, C14

Toelichting:

- <sup>1)</sup> niveau geeft aan wanneer in het NA-onderzoek de bepaling dient te worden uitgevoerd:
- 1 vooronderzoek, altijd
  - 2 vooronderzoek, aanvullend
  - 3 bij monitoring

Tabel 4. Specifieke bepalingen gerelateerd aan biologische afbraak.

naam	fase	verontreiniging	belang voor NA	status	niveau	lab/veld	bijlage(n)
biologische activiteit	grond en grondwater	BTEX/CKW	karakterisering aërobe/anaërobe biodegradatie	beschikbaar	aanvullend onderzoek	lab	B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8, C4
kwaliteit organisch stof	grondwater	CKW	elektronendonoraërobe biodegradatie	nabije toekomst	karakterisatie, aanvullend onderzoek	lab	B6
H <sub>2</sub> -concentratie	grondwater	BTEX/CKW	karakterisering anaërobe biodegradatie	nabije toekomst		veld	C1
isotopenanalyse	grond en grondwater	alle	uit verschuiving in isotopenverhoudingen kunnen aanwijzingen voor biologische afbraak worden gevonden	beschikbaar, nabije toekomst			B2



## HOOFDSTUK 4

### MONSTERNAME EN ANALYSE

#### 4.1 Inleiding

In dit hoofdstuk wordt een opsomming van gangbare en mogelijke monstername- en analyse-technieken gegeven met verwijzingen naar gedetailleerdere beschrijvingen in de bijlagen. Daarnaast worden een aantal knelpunten, die bij monstername en analyse voor NA voorkomen, behandeld. Voor een invulling van het monsternameschema voor vooronderzoek en monitoring van NA wordt verwezen naar het beslissingsondersteunend model voor NA.

Om de benodigde gegevens voor beoordeling van NA te verkrijgen, is het noodzakelijk bodemonderzoek te doen waarbij diverse parameters van zowel grond als grondwater worden bepaald. Het verschil tussen monstername en analyse bij 'standaardmatig' bodemonderzoek en bodemonderzoek ten behoeve van NA wordt voornamelijk veroorzaakt door het *doel* waarvoor de monsters worden gebruikt. Het doel van een standaardmatig bodemonderzoek is het vaststellen van de omvang en de aard van de verontreiniging en eventueel voorspellingen te doen over het risico van de verontreiniging en over transport via het grondwater.

Het doel van onderzoek voor de beoordeling van NA omvat óók het vaststellen van de snelheid en capaciteit van chemische en biologische omzettingen. Hierdoor moeten ook monsters uit niet-verontreinigde zones worden onderzocht, waarbij de uit biologisch oogpunt belangrijke parameters moeten worden bepaald. Hierdoor, en doordat ook lage concentraties aan verontreinigingen en omzettingsproducten een belangrijke rol spelen, is de uitvoering van de monstername en analyse bij bodemonderzoek voor NA aanzienlijk kritischer dan bij standaardmatig bodemonderzoek.

#### 4.2 Monsternametechnieken en analysemethoden

In tabel 5 wordt een beknopt overzicht van de verschillende mogelijke technieken voor het nemen van grondmonsters en grondwatermonsters gegeven. In bijlage D worden deze technieken in meer detail besproken.

Tabel 5. Monsternametechnieken voor grond en grondwater.

grond	
techniek	opmerkingen
steekbus	ongestoord monster circa 0,3 - 0,6 m, voorboren nodig
zuigerboor	ongestoord monster 0,5 - 2,0 m, voorboren nodig
avegaarboor	sterk gestoord monster, soms werkwater nodig
Begemann	ongestoord monster 0,5 m, werkvloeistof nodig
Mostap	ongestoord monster 0,5 m, geen werkvloeistof
spitsmuis	ongestoord monster 0,8 m
grondwater	
techniek	opmerkingen
slangenpomp	grondwaterstand < 5 m; enige methode voor bemonstering minifilters
dompelpomp	alle diepten, minimum peilbuis diameter circa 5 cm
knikkerpuls	alle diepten, smalle peilbuizen
Bailers	alle diepten

In situ meettechnieken zijn momenteel nog niet standaardmatig toepasbaar bij bodemonderzoek voor NA; deze technieken worden behandeld in bijlage A.

#### 4.3 **Knelpunten in monstername en analyse voor beoordeling van natuurlijke afbraak**

De mogelijke problemen en knelpunten in monstername en analyse ten behoeve van de beoordeling van NA hangen direct samen met het doel ervan. Zo stelt monstername ten behoeve van 'biologische karakterisering' duidelijk andere eisen dan die ten behoeve van het vaststellen van de omtrek van de 'verontreinigingscontouren'. Hieronder wordt voor grond en grondwater een uitwerking gegeven van de belangrijkste knelpunten in monstername, voorbehandeling en de uiteindelijke bepaling (analyse) bij bodemonderzoek voor NA.

##### 4.3.1 *Knelpunten bij de monstername van grond*

###### *Contaminatie van het monster*

De belangrijkste algemene contaminatie is die met (elders in de bodem aanwezige) verontreiniging. Omdat de aanwezigheid van lage concentraties bij beoordeling van NA belangrijker is dan bij standaardmatig bodemonderzoek, verdient dit extra aandacht. Een contaminatie die specifiek van belang is voor NA is die van anaërobe monsters met zuurstof. Dit speelt met name een rol wanneer de monsters worden gebruikt voor anaërobe experimenten of beoordeling van aan de redoxconditie gerelateerde parameters.

###### *Ongestoorte versus gestoorde monsters*

De voordelen van een ongestoord monster zijn dat het nog de oorspronkelijke bodemopbouw heeft en dat de kans op contaminatie kleiner is dan bij een gemengd monster. Het nadeel is dat de voor interpretatie van processen benodigde uitgangssituatie moeilijk te bepalen is. Voor gemengde monsters geldt het omgekeerde: de kans op besmetting en verlies van vluchtige componenten is groter en de bodemopbouw is verstoord, maar de concentraties aan verschillende componenten in het monster kunnen beter worden bepaald

###### *Reproduceerbaarheid*

Het probleem van gebrek aan reproduceerbaarheid wordt voornamelijk door de heterogeniteit van de bodem veroorzaakt en is niet specifiek voor NA. Het weegt echter wel zwaarder dan bij standaardmatig bodemonderzoek, omdat bij NA wordt gekeken naar langzame processen en vaak lage verontreinigingsconcentraties. Slechte reproduceerbaarheid heeft gevolgen voor de interpretatie van processen in ruimtelijk opzicht en in de tijd.

###### *Kosten*

Een goede en zorgvuldige uitvoering van grondmonstername brengt met name voor monsters uit grotere diepten hoge kosten met zich mee. Dit kan een reden zijn om in sommige gevallen minder hoge eisen te stellen aan de monstername.

##### 4.3.2 *Knelpunten bij de monstername van grondwater*

###### *Verstoring van lokale evenwichten*

Bij het bemonsteren van filters moet een volume van een aantal maal de inhoud van de filters worden opgepompt voordat de eigenlijke monstername kan plaatsvinden. Dit kan verstoring van lokale evenwichten veroorzaken, waardoor een onderschatting van de concentratie plaatsvindt.

###### *Vervluchtiging*

Voor natuurlijke afbraak vindt relatief vaak bemonstering van grondwater plaats voor de bepaling van vluchtige componenten (aromaten, CKW's en tussenproducten, methaan). Verdamping van vluchtige componenten bij de monstername van grondwater treedt met name op bij een verlaging van de druk van het water. Dit kan gebeuren door (1) het bemonsteren bij het aanbrengen van onderdruk (slangenpomp; b.v. onvermijdelijk bij de bemonstering van minifilters) en (2) bij het

bemonsteren van diep grondwater, dat door de hoogte van de waterkolom erboven in de bodem een hogere druk heeft dan de atmosferische druk. Bij het naar de oppervlakte brengen kan er in het water gasvorming ontstaan door overschrijding van de oplosbaarheid van bijvoorbeeld stikstof of koolzuur. Vluchtige organische componenten zullen hierdoor uit de waterfase ontwijken. In het kader van een integrerend NOBIS-project wordt de geschiktheid van verschillende monsternamemethoden voor grondwatermonsternamete voor de bepaling van vluchtige verbindingen getoetst.

#### *Contaminatie*

Bij monsternamete uit peilbuizen kan contaminatie van het grondwater met zuurstof ontstaan, hetgeen met name bij anaërobe experimenten en meting van redox-gerelateerde parameters een negatieve invloed heeft.

#### 4.3.3 *Knelpunten bij de voorbereiding en analyse*

De knelpunten bij de voorbereiding en analyse gelden over het algemeen zowel voor grond als grondwater en worden hier samen besproken.

#### *Verlies van verontreiniging*

Verlies van verontreiniging speelt met name een rol bij vluchtige componenten. Er zijn twee belangrijke 'handelingen' waarbij verliezen optreden. De eerste handeling is *transport en opslag*. Het is van belang dat de monsters zo snel mogelijk worden geanalyseerd. Voor de beoordeling van NA wordt vaak een aantal afwijkende analyses uitgevoerd, waardoor extra transport en langere opslagtijden kunnen ontstaan. Hierdoor zullen processen als absorptie in verpakkingsmateriaal (ook teflon) en chemische of biologische omzettingen in sterkere mate optreden. De tweede handeling is de *voorbereiding*. Voor de eigenlijke analyse wordt slechts een gedeelte van het monster gebruikt en bij het nemen van deelmonsters zal vrijwel altijd verlies door verdamping optreden. In een recent uitgevoerd ringonderzoek naar de analyse van vluchtige aromaten en CKW's in grond door Nederlandse analyselaboratoria werd een gemiddelde opbrengst van 50 % gevonden (Interlaboratoriumonderzoek vluchtige verbindingen, november 1997).

#### *Monsterhoeveelheid*

Voor natuurlijke afbraak zijn veelal lage detectielimieten vereist. Omdat een monster vaak voor bepaling van verschillende parameters en voor experimenten wordt gebruikt, kan de hoeveelheid monster het aantal te bepalen parameters beperken. Dit geldt meestal voor monsters afkomstig van grote diepte.





## LITERATUUR

- Aggarwal, P.K., M.E. Fuller, M.M. Gurgas, J.F. Manning en M.A. Dillon, 1997.  
Use of stable oxygen and carbon isotope analyses for monitoring the pathways and rates of intrinsic and enhanced in situ biodegradation.  
Environmental Science and Technology, 31(2): 590-596, 1997.
- Application Note TA-9617  
Determination of H<sub>2</sub> in ground water as a marker for anaerobic bacteria.  
Application Note TA-9617 van Trace Analytical, CA USA.
- Bosman, M.J., 1996.  
Bepaling van de doorlatendheid binnen de dagelijkse praktijk van bodemonderzoek.  
IWACO-rapportage 91.3100.0.007, 1996.
- Bossio, D.A. en K.M. Scow, 1995.  
Impact of carbon and flooding on the metabolic diversity of microbial communities in soils.  
Applied and Environmental Microbiology, 61(11): 4043-4050, 1995.
- Chapelle, F.H., 1993.  
Ground-Water Microbiology and Geochemistry, Wiley, 1993.
- Chapelle, F.H., 1996.  
Identifying redox conditions that favor the natural attenuation of chlorinated ethenes in contaminated ground water systems.  
Abstract of symposium on natural attenuation of chlorinated organics in groundwater, 17-20, Dallas, 11-13 september, 1996.
- Christensen, T.H., P. Kjeldsen, H.-J. Albrechtsen, G. Heron, P.H. Nielsen, P.L. Bjerg en P.E. Holm, 1994.  
Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers.  
Critical Reviews in Environmental Science and Technology, Volume 24/Issue 2, 1994.
- Conrad, M.E., P.F. Daley, M.I. Fischer, B.B. Buchanan, T. Leighton en M. Kashgarian, 1997.  
Combined <sup>14</sup>C and  $\delta^{13}$ C monitoring of in situ biodegradation of petroleum hydrocarbons.  
Environmental Science and Technology 31(5): 1463-1469.
- CUR/NOBIS, 1998a.  
The intrinsic capacity of aquifers to degrade pollution from (old) landfills - Pahse 1.  
CUR/NOBIS-rapport 96-3-04, Gouda, 1998.
- CUR/NOBIS, 1998b.  
Intrinsic biodegradation of chlorinated solvents from thermodynamics to field.  
CUR/NOBIS-rapport 96004, Gouda, 1998.
- Dearlove, J.P.L., G. Longworth, M. Ivanovich, J.I. Kim, B. Delakwitz en P. Zeh, 1991.  
A study of groundwater-colloids and their geochemical interactions with natural radionuclides in gorse aquifer systems.  
Radiochimica Acta, 52/53, 83-89, 1991.
- Eleveld, R., 1992.

- Geologie en bodemverontreiniging/-sanering.  
 Dictaat 02032, onderwijsmodule M19 Bodemsanering, Prof. H.C. van Hall Instituut, 1992.
- Garland, J.L., 1996.  
 Analytical approaches to the characterization of samples of microbial communities using patterns of potential C source utilization.  
 Soil Biol. Biochem., 28(2): 213-221, 1996.
- Garland, J.L. en A.L. Mills, 1991.  
 Classification and characterization of heterotrophic microbial communities on the basis of patterns of community-level sole-carbon-source utilization.  
 Applied and Environmental Microbiology, 57(8): 2351-2359, 1991.
- Grbíc-Galić, D. en T.M. Vogel, 1987.  
 Transformation of toluene and benzene by mixed methanogenic cultures.  
 Applied and Environmental Microbiology, 53: 254-260, 1987.
- Haack, S.K., J. Garchow, M.J. Klug en L.J. Forney, 1995.  
 Analysis of factors affecting the accuracy, reproducibility, and interpretation of microbial community carbon source utilization patterns.  
 Applied and Environmental Microbiology, 61(4): 1458-1468, 1995.
- Heron, G., T.H. Christensen en J.C. Tjell, 1994.  
 Oxidation capacity of aquifer sediments.  
 Environmental Science and Technology, 28(1): 153-158, 1994.
- Hinchee, R.E. en S.K. Ong, 1992.  
 A rapid in situ respiration test for measuring aerobic biodegradation rates of hydrocarbons in soil.  
 Journal of Air and Waste Management Association, 42: 1305-1312, 1992.
- Kaplan, D.I., D.B. Hunter, P.M. Bertsch, S. Bajt en D.C. Adriano, 1994.  
 Applications of synchrotron X-ray fluorescence spectroscopy and energy dispersive X-ray analysis to identify contaminant metals on groundwater colloids.  
 Environmental Science and Technology, 28: 1186-1189, 1994.
- Kelley, C.A., B.T. Hammer en R.B. Coffin, 1997.  
 Concentrations and stable isotope values of BTEX in gasoline-contaminated groundwater.  
 Environmental Science and Technology, 31: 2469-2472, 1997.
- Kroes, R.F., 1997.  
 Inventarisatie veldmeetmethoden biologisch hekwerk op het terrein van SNR/SNC.  
 IWACO-rapportage 10.6928.0, in opdracht van NOBIS, 1997.
- Kroes, R.F. en C. Buise, 1997.  
 Monitoringsparameters voor biologische in situ sanering.  
 Bodem, 1997.
- Landmeyer, J.E., D.A. Vroblesky en F.H. Chapelle, 1996.  
 Stable carbon isotope evidence of biodegradation zonation in a shallow jet-fuel contaminated aquifer.  
 Environmental Science and Technology, 30: 1120-1128, 1996.
- Lieser, K.H., A. Ament, R. Hill, R.N. Singh, U. Stingl en B. Thybusch, 1990.

Colloids in groundwater and their influence on migration of trace elements and radionuclides.  
*Radiochimica Acta*, 49: 83-100, 1990.

McCarthy, J.F. en J.M. Zachara, 1989.  
Subsurface transport of contaminants.  
*Environmental Science and Technology*, 23(5): 496-502, 1989.

Mills, W.B., S. Liu en F.K. Kong, 1991.  
Literature review and model (COMET) for colloid/metals transport in porous media.  
*Ground Water*, 29(2): 199-208, 1991.

NEN 5119, 1991.  
Geotechniek. Boren en monsterneming in grond.  
Nederlands Normalisatie Instituut, Delft, 1991.

NEN 5738, 1996.  
Bodem. Bepaling van de actuele kationen-uitwisselingscapaciteit en uitwisselbare basische kationen in de grond.  
Nederlands Normalisatie Instituut, Delft, 1996.

NPR 5741, 1994.  
Bodem. Boorsystemen en monsternemingstoestellen voor grond, sediment en grondwater, die worden toegepast bij bodemverontreinigingsonderzoek.  
Nederlands Normalisatie Instituut, Delft, 1994

Suchomel, K.H., D.K. Kremer en A. Long, 1990.  
Production and transport of carbon dioxide in a contaminated vadose zone: a stable and radioactive carbon isotope study.  
*Environmental Science and Technology*, 24: 1824-1831, 1990.

Victorio, L., K.A. Gilbride, D.G. Allen en S.N. Liss, 1996.  
Phenotypic fingerprinting of microbial communities in wastewater treatment systems.  
*Water Res.*, 30(5): 1077-1086, 1996.

Wiedemeier, T.H., M.A. Swanson, D.E. Moutoux, J.T. Wilson, D.H. Kampbell, J.E. Hansen en P. Haas, 1996.  
Overview of the technical protocol for natural attenuation of chlorinated aliphatic hydrocarbons in ground water under development for the U.S. Air force center for environmental excellence.  
Abstract of symposium on natural attenuation of chlorinated organics in groundwater, 17-20, Dallas, 11-13 september 1996.

Wilson, H.W., J.T. Wilson en D. Luce, 1997.  
Design and interpretation of microcosm studies for chlorinated compounds.  
In: Proceedings of the symposium on natural attenuation of chlorinated organics in ground water, EPA/540/R-97/504, 1997.

*Geraadpleegde literatuur*

Alleman, B.C. en A. Leeson, 1997.

In situ and on site bioremediation: Volume 1.

Proceedings of the fourth international in situ and on site bioremediation symposium, Battelle Press, Columbus OH, USA, 1997.

Buchanan, R.J., D.E. Ellis, J.M. Odom, P.F. Maziersky en M.D. Lee, 1994.

Intrinsic and accelerated anaerobic biodegradation of perchloroethylene in groundwater.

Intrinsic Bioremediation, Battelle Press, Columbus, Ohio, 1995.

Dolfing, J. en J.M. Tiedje, 1986.

Hydrogen cycling in a three-tiered food web growing on the methanogenic conversion of 3-chlorobenzoate.

FEMS Microbiology Ecology, 38: 293-298, 1986.

Eleveld R. en A.E.C. van Dis, 1991.

Transportprocessen in de bodem.

Dictaat 02024, onderwijsmodule M09 Bodemverontreiniging, Prof. H.C. van Hall Instituut, 1991.

Fennell, D.E., S.H. Zinder en J.M. Gossett, 1997.

Comparison of butyric acid, ethanol, lactic acid and propionic acid as hydrogen donors for the reductive dechlorination of tetrachloroethene.

Environmental Science and Technology, 31: 918-926, 1997.

Heemstra, W., 1996.

Bediening van Landfill Analyser.

IWACO, Afdelingshandboek B (MTD), 1996.

Hinchee, R.E., J.T. Wilson en D.C. Downey (eds), 1995a.

Intrinsic bioremediation.

Bioremediation 3(1), Proceedings of the third international in situ and on site bioreclamation, San Diego (USA), 1995.

Hinchee, R.E., G.S. Douglas en S.K. Ong (eds), 1995b.

Monitoring and verification of bioremediation.

Bioremediation 3(1), Proceedings of the third international in situ and on site bioreclamation, San Diego (USA), 1995.

Holliger, C., G. Schraa, A. Stams en A. Zehnder, 1993.

A highly purified enrichment culture couples the reductive dechlorination of tetrachloroethene to growth.

Applied and Environmental Microbiology, 59: 2991-2997, 1993.

IWACO, 1996.

Veldmetingen met een gaschromatograaf.

Productsheet IWACO, 1996.

Jackson, A.W., J.H. Pardue en R. Araujo, 1996.

Monitoring crude oil mineralization in salt marshes: Use of stable carbon isotope ratios.

Environmental Science and Technology, 30: 1139-1144, 1996.

Locher, W.P. en H. de Bakker, 1987.  
Bodemkunde van Nederland deel 1: Algemene bodemkunde.  
Uitgegeven voor Stichting voor Bodemkartering en Ministerie van Landbouw en Visserij, 1987.

Meyer, H., 1997.  
Persoonlijke communicatie bij het Centrum voor Isotopenonderzoek, Rijksuniversiteit Groningen, 1997.

NEN 5752, 1994.  
Bodem. Bepaling van het gehalte aan carbonaten in de grond. Gravimetrische methode.  
Nederlands Normalisatie Instituut, Delft, 1994.

NEN 5756, 1995.  
Bodem. Bepaling van organische en totaal koolstofgehalte in grond na droge vergassing ('elementaire analyse').  
Nederlands Normalisatie Instituut, Delft, 1995.

Page, A.L., R.H. Miller, en D.R. Keeney, 1982.  
Methods of soil analysis. Part 2: Chemical and microbiological properties.  
Madison, Wisconsin USA, 1982.

Velde, K.D. van de, M.C. Marley, J. Studer en D.M. Wagner, 1995.  
Stable carbon isotope analysis to verify bioremediation and bioattenuation.  
In: Hinchee, R.E., G.S. Douglas en S.K. Ong SK (eds.), Monitoring and verification of bioremediation, Battelle Press, Columbus OH, USA, 1995.

Wheat, R.C., D.R. Lide, M.J. Astle en W.H. Beyer, 1989.  
Handbook of chemistry and physics, 70th edition.  
CRC Press Inc., Boca Raton, FL, USA, 1989.



## BIJLAGE A

### FYSISCHE MEETTECHNIEKEN

#### 1. Geofysische methoden

Naam	geofysische methoden
Proces	hydrologie, chemie;
Fase	bodem als geheel;
Parameter	heterogeniteit, verdeling van parameters in de ruimte;
Status	bestaand;
Toepassing	inschatting van ruimtelijke verdeling van bodemeigenschappen (interpolatie tussen puntwaarnemingen).

#### *Achtergrond*

Geofysische methoden zijn veelal non-destructieve technieken, waarbij een gedetailleerd beeld in de ruimte kan worden verkregen. De geofysische methoden worden onderverdeeld in direct afbeeldende technieken en indirect afbeeldende technieken.

Onder de direct afbeeldende technieken worden gevonden: luchtfoto's, satellietbeelden, topografische kaarten, thermische infraroodbeelden, SLAR-beelden (Side Looking Aperture Radar), enzovoorts. Dit zijn methoden die een overzicht geven van oppervlakkige verschijnselen. Veelal worden deze methoden op een 'airborne' platform gebruikt, zodat er eenvoudige grote oppervlakten mee bestreken kunnen worden. Thermische infraroodbeelden geven informatie over de warmtestraling van de bodem. Langs deze weg is het mogelijk om oppervlakkig liggende verontreinigingspluimen uit stortplaatsen te karteren. De toepasbaarheid van deze direct afbeeldende technieken ligt vooral in de initiële fase van een onderzoek en kan worden gebruikt om vragen te beantwoorden zoals: Wat zit er in de omgeving van mijn locatie? Zijn er opvallende verschijnselen, zoals oude sloten, riviertjes, enzovoorts?

De indirect afbeeldende technieken kunnen worden onderscheiden in de actieve methoden, waarbij een elektromagnetisch (EM) signaal, een trilling of een radioactief signaal door de grond wordt gestuurd en waarbij de respons als functie van de tijd wordt gemeten. Onder deze technieken vallen Georadar, EM-inductiemethoden, weerstandsmetingen, seismografie, enzovoorts.

De niet-actieve methoden onder de indirect afbeeldende technieken meten vooral intrinsieke eigenschappen en worden vooral toegepast als profileertechniek. Hierbij wordt bijvoorbeeld de temperatuur, de elektrische geleidbaarheid of de natuurlijke gammastraling als functie van de diepte gemeten.

Algemeen geldt voor deze geofysische methoden dat op basis van de fysica achter de methode uitspraken zijn te doen over de eigenschappen van de bodem. Resolutie, diepte en nauwkeurigheid zijn per situatie verschillend. In het algemeen zijn resultaten gebaseerd op interpretaties van seriemetingen in de tijd nauwkeuriger dan een enkele meting. De resultaten die worden verkregen, zijn doordat vele processen het signaal beïnvloeden zelden direct te interpreteren.

De metingen zullen moeten worden onderbouwd door andere metingen. Deze methoden zijn vooral toe te passen bij het bepalen waar peilbuizen moeten worden geplaatst en bij het interpoleren van puntgegevens in de ruimte.

Deze methoden zijn toegepast voor:

- het verkrijgen van inzicht in de opbouw van de ondergrond;
- het karteren van doorlatende paden;
- het karteren van anorganische pluimen;
- het karteren van organische pluimen;
- het lokaliseren van begraven objecten;
- enzovoorts.

Experimenten, waarin deze technieken kunnen worden toegepast, zijn vooral die experimenten waarbij ruimtelijke beelden van belang worden geacht. Door, voorafgaand aan boringen, geofysische metingen uit te voeren, kunnen boringen, enzovoorts worden geoptimaliseerd.

## 2. Voorbeeld van geofysische methode: Georadar

### *Toepassing*

Beeldgenererende methode die resultaten oplevert die bij alle transport- en afbraakprocessen te gebruiken zijn. Traditioneel wordt het beeld, dat wordt gegenereerd, gebruikt om de opbouw van de bodem te interpreteren.

Georadar wordt gebruikt om:

- lagen en voorwerpen in de ondergrond te detecteren;
- concentraties van opgeloste verontreinigingen te karteren;
- watergehalte van de onverzadigde zone te karteren.

### *Achtergrond*

De voortbeweging van elektromagnetische (EM) golven door de bodem wordt beïnvloed door de diëlektrische eigenschappen van deze bodem. De beïnvloeding van de EM-golven is afhankelijk van de frequentie van deze golven. Door met een zender en een ontvanger de vervorming van de EM-golven in de tijd te meten, kan door middel van beeldverwerkingstechnieken een patroon worden gegenereerd dat een weergave is van de diëlektrische eigenschappen van de bodem. De diepte die de EM-golven kunnen bereiken, is ook een functie van de diëlektrische eigenschappen. In kleiige gronden en gronden met hoge zoutgehalten is de indringingsdiepte slechts een paar meter. In droge zandgronden kan tot een meter of 30 worden gemeten.

De diëlektrische eigenschappen van de bodem worden bepaald door:

- de dichtheid van de bodem (bulk dichtheid);
- de mineralogische samenstelling (kleimineralen, zand);
- het volumetrische watergehalte;
- de hoeveelheid zouten;
- het organische stofgehalte;
- de samenstelling van het bodemvocht;
- enzovoorts.

Doordat de diëlektrische eigenschappen door alle bovengenoemde parameters worden bepaald, is het niet mogelijk om eenduidige uitspraken te doen op basis van georadargrammen. Er zal altijd aanvullend onderzoek noodzakelijk zijn. De interpretatie van de radargrammen vindt op dit moment op een zeer empirische manier plaats. Wel wordt steeds meer geavanceerde beeldverwerkingstechnieken gebruikt, waardoor de 'plaatjes' er steeds mooier uitzien en beter te interpreteren zijn doordat allerlei in het beeld aanwezig zijnde correlaties worden gebruikt bij het maken van de beelden. De interpretatie blijft echter kwalitatief.



### *Methode*

Georadar is bij uitstek geschikt om metingen, gedaan met andere meetmethoden, te interpreteren. Zo kan er eerst een georadar survey worden uitgevoerd, waarmee dan een kwalitatief beeld van de ondergrond wordt verkregen. Dit beeld wordt gecombineerd met bestaande kennis; waar zitten de pompen, tanks en pijpleidingen. Op basis van specifieke patronen, die vergelijkbaar zijn (vergelijkbare diëlektrische waarde), kan worden gekeken waar die door wordt veroorzaakt (b.v. heterogeniteit, concentratie, zout, enz.).

### **3. Bepaling van lutumgehalte en korrelgrootte**

Naam	bepaling van lutumgehalte en korrelgrootte van grondmonsters met behulp van zeef en pipet;
Proces	stoftransport;
Fase	waterfase en vaste fase;
Methoden	NEN 5753 (1994);
Toepassing	geeft een indicatie van de chemische en fysische bodemeigenschappen (CEC, waterdoorlatendheid).

### **4. Bepaling van waterdoorlatendheid: Kolomexperiment**

Naam	waterdoorlatendheidsbepaling met behulp van een kolomexperiment in het laboratorium [Eleveld, 1992];
Proces	stoftransport;
Fase	waterfase en vaste fase;
Bemonstering	er wordt een ongestoorde kolom grond gestoken;
Parameter	doorlatendheid $k$ in m/d;
Status	huidige techniek;
Toepassing	belangrijke parameter voor karakterisatie van waterstroming.

### *Methode*

In het laboratorium wordt de grondkolom zodanig opgezet dat het water aan de onderkant vrij kan weglopen. Aan de bovenkant wordt ervoor gezorgd dat er een waterkolom met constante dikte boven op de grondkolom aanwezig blijft. Het debiet van het uitstromende water wordt gemeten.

### *Interpretatie*

Door middel van de Wet van Darcy wordt de doorlatendheid bepaald:

$$v = -k \left( \frac{dh}{dz} + 1 \right)$$

waarbij:

$$v = \frac{Q}{A}$$

waarin:

- $v$  is de Darcy-snelheid (filtersnelheid);
- $h$  is de stijghoogte;
- $z$  is de plaatshoogte;
- $k$  is de doorlatendheid;
- $Q$  is het debiet;
- $A$  is het kolomoppervlak.

### **5. Bepaling van waterdoorlatendheid: Stationaire pompproef**

Naam	in situ waterdoorlatendheidsbepaling - stationaire pompproef [Eleveld, 1992];
Proces	stoftransport;
Fase	waterfase en vaste fase;
Bemonstering	niet van toepassing;
Parameter	doorlatendheid $k$ in m/d;
Status	huidige techniek;
Toepassing	belangrijke parameter voor karakterisatie van waterstroming.

#### *Methode*

Centraal wordt een onttrekkingsput geplaatst. Op verschillende afstanden van de onttrekkingsput worden een aantal waarnemingsfilters (minimaal 2) geplaatst. Voordat met de proef (pompfase) wordt begonnen, dient gedurende enige tijd het natuurlijke stijghoogteverloop te worden vastgelegd, het verloop van de atmosferische druk en de neerslag te worden gemeten. Vervolgens wordt uit de onttrekkingsput gedurende een bepaalde tijd water onttrokken met een bepaald debiet. Na een bepaalde periode zal in de waarnemingsfilters een stationair waterniveau ontstaan. Gemeten wordt het debiet van de onttrekkingsput, de afstanden van de waarnemingsfilters tot de onttrekkingsput en de stijghoogten in de waarnemingsfilters.

#### *Interpretatie*

Met behulp van de formules van Thiem-Dupuit is het mogelijk de  $k$ -waarde van het watervoerende pakket te berekenen. De formule van Thiem-Dupuit luidt:

$$h_2 - h_1 = \frac{Q}{2\pi kD} \cdot \ln \frac{r_2}{r_1}$$

waarin:

$h_2 - h_1$	is het verschil in stijghoogte van waarnemingsfilters;
$Q$	is het onttrekkingsdebiet;
$k$	is de doorlatendheid;
$D$	is de dikte van het watervoerende pakket;
$r_2, r_1$	is de afstand van waarnemingsfilters tot onttrekkingsput.

### **6. Bepaling van waterdoorlatendheid: Niet-stationaire pompproef**

Naam	in situ waterdoorlatendheidsbepaling - niet-stationaire pompproef of stopproef [Eleveld, 1992; Bosman, 1996];
Proces	stoftransport;
Fase	waterfase en vaste fase;
Bemonstering	niet van toepassing;
Parameter	doorlatendheid $k$ in m/d;
Status	huidige techniek;
Toepassing	schatten van waterstroming.

#### *Methode*

Er wordt een peilbuis geplaatst of een boorgat gemaakt. Voordat met de proef (pompfase) wordt begonnen, dient gedurende enige tijd het natuurlijke stijghoogteverloop te worden vastgelegd, het verloop van de atmosferische druk en de neerslag te worden gemeten. Vervolgens wordt met een constant debiet gedurende enige tijd water onttrokken uit het boorgat. Vervolgens wordt gestopt met pompen en zal de peilbuis/het boorgat weer langzaam volstromen. Vanaf het moment dat gestopt wordt met pompen, wordt de stijging van het water in de peilbuis/het boorgat gemeten in de tijd.

### Interpretatie

Met behulp van een empirische formule kan uit de op deze wijze verkregen set van meetgegevens de doorlatendheid van het watervoerende pakket worden berekend. De empirische formule (Theis) luidt:

$$kD = \frac{Q}{4\pi\Delta h} \cdot \ln \frac{t''}{t}$$

waarin:

- $k$  is de doorlatendheid;
- $D$  is de dikte van het watervoerende pakket;
- $Q$  is het onttrekkingsdebiet;
- $\Delta h$  is de verlaging ten opzichte van de waterstand voor de pompfase;
- $t$  is de pompperiode + de herstelperiode;
- $t''$  is de herstelperiode.

### Overig

Voor de uitvoering van de stopproef is een ontwerp-praktijkrichtlijn (NPR 5775) beschikbaar. Hierin wordt echter voorgesteld om tijdens de pompfase in het pompgat (of de waarnemingsfilters) op logaritmisch equidistante tijdstippen de stijghoogteveranderingen vast te leggen ten opzichte van de beginsituatie. Vervolgens wordt een tijdstijghoogtelijn verkregen die, afhankelijk van de gekozen schematisering, met behulp van standaardkrommen (analytische oplossingen) of numerieke programma's wordt geïnterpreteerd.

## 7. Bepaling van waterdoorlatendheid: Empirische benadering

Naam	empirische benadering van waterdoorlatendheid op basis van fysische gegevens van de grondsoort [Eleveld, 1992; Bosman, 1996];
Proces	stoftransport;
Fase	waterfase en vaste fase;
Bemonstering	nemen van een gestoord grond(meng)monster van het watervoerende pakket;
Parameter	doorlatendheid $k$ in m/d;
Status	huidige techniek;
Toepassing	schatting van waterstroming.

### Methode

Het slibgehalte, de mate van sortering (zeefkromme), het grindgehalte en eventueel het soortelijk oppervlak van de grond worden gemeten.

### Interpretatie

Op basis van empirisch onderzoek is voor in Nederland voorkomende zandige afzettingen een formule opgesteld, waarmee op basis van een nauwkeurige textuuranalyse de doorlatendheid kan worden geschat. De empirische formule (Ernst) luidt:

$$k = 54000 \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot \alpha_3 \cdot \frac{1}{U^2}$$

waarin:

- $k$  is de doorlatendheid;
- $\alpha_1$  is de correctiefactor voor het slibgehalte (< 16 m);
- $\alpha_2$  is de correctiefactor voor de mate van zandsortering;
- $\alpha_3$  is de correctiefactor voor het grindgehalte;
- $U$  is de quotiënt van het specifiek oppervlak van de grond en het specifiek oppervlak van eenzelfde gewichtshoeveelheid bolletjes met een standaarddiameter van 1 cm.

### Overig

Het Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding heeft lijsten opgesteld voor de waarden van de verschillende correctiefactoren.

## 8. Bepaling van waterdoorlatendheid: Andere methoden

Naam bepaling van waterdoorlatendheid van grond in het laboratorium met behulp van de constant-head methode;  
Proces water- en stoftransport;  
Fase waterfase;  
Methode NEN 5123 (1993).

Naam bepaling van verzadigde waterdoorlatendheid van grond in de onverzadigde zone;  
Methode NEN 5789 (1991);  
Toepassing alleen bij situaties waar onverzadigde waterstroming van belang is.

Naam bepaling van de waterdoorlatendheidskarakteristiek van grond in de onverzadigde zone met een infiltrometer;  
Methode NEN 5790 (1996);  
Toepassing van belang bij gas- en watertransport in de onverzadigde zone.

Naam bepaling van de waterdoorlatendheidskarakteristiek en de waterretentie-karakteristiek met de verdampingsmethode volgens Wind;  
Methode NEN 5791 (1995);  
Toepassing van belang bij gas- en watertransport in de onverzadigde zone.

## 9 Bepaling van waterretentiekarakteristiek (NEN-normen)

Naam in situ bepaling van de waterretentiekarakteristiek in de onverzadigde zone;  
Proces stoftransport;  
Fase waterfase en vaste fase;  
Methode NEN 5785 (1991);  
Toepassing van belang bij gas- en watertransport in de onverzadigde zone.

Naam bepaling van de waterretentiekarakteristiek tot  $h = -200$  cm in de onverzadigde zone - onderdrukmethode, bepaling met een poreuze plaat in combinatie met een buret;  
Methode NEN 5786 (1991);  
Toepassing van belang bij gas- en watertransport in de onverzadigde zone.

Naam bepaling van de waterretentiekarakteristiek tot  $h = -500$  cm in de onverzadigde zone - onderdrukmethode, gravimetrische laboratoriumbepaling;  
Methode NEN 5787 (1994);  
Toepassing van belang bij gas- en watertransport in de onverzadigde zone.

Naam bepaling van de waterretentiekarakteristiek van  $h = -500$  cm tot  $h = -2000$  cm in de onverzadigde zone - overdrukmethode, gravimetrische laboratoriumbepaling met een pers;  
Methode NEN 5788 (1994).

## 10. Bepaling van stijghoogten

Naam bepaling van stijghoogten van grondwater door middel van peilbuizen;  
Proces water- en stoftransport;  
Fase waterfase;  
Methode NEN 5120 (1990).

Naam plaatsing van peilbuizen en bepaling van stijghoogten van grondwater in de verzadigde zone;  
Methode NEN 5766 (1990).

## 11. Time Domain Reflectometry

Naam Time Domain Reflectometry (TDR);  
Proces stoftransport en biologische afbraak;  
Fase waterfase;  
Bemonstering meting in het veld;  
Parameter volumetrische watergehalte in  $\text{m}^3/\text{m}^3$ ;  
Status bestaand;  
Toepassing bij nadere beschouwing van gastransport.

### *Toepassing*

Het volumetrische watergehalte van de bodem is een belangrijke parameter voor het transport door de gasfase van bodems. Bij NA speelt gastransport een belangrijke rol bij het uitdampen van toxische stoffen, zoals vinylchloride.

### *Achtergrond*

Het volumetrisch watergehalte bepaalt voor een groot deel de waarde van de (schijnbare) diëlektrische constante van de bodem. Door middel van een regressie of model kan de gemeten diëlektrische constante worden omgerekend naar een watergehalte.

### *Methode*

Bij TDR wordt uit de snelheid van een elektromagnetische golf in de bodem de schijnbare diëlektrische constante van de bodem bepaald. Er zijn verschillende meetinstrumenten op de markt die werken volgens het TDR-principe. De meetduur bedraagt circa 10 seconden. De nauwkeurigheid na ijking bedraagt  $0,01 \text{ m}^3/\text{m}^3$ . Een ISO-norm is in voorbereiding voor de validatie.

Een groot voordeel bij de toepassing van TDR is de mogelijkheid om met één instrument tegelijkertijd volledig geautomatiseerd op een groot aantal verschillende plaatsen op een locatie te meten.

### *Interpretatie*

Het watergehalte wordt berekend door de schijnbare diëlektrische constante van de bodem in een regressielijn of model in te vullen. Voor een aantal meetinstrumenten zit deze omrekening in de bijgeleverde software.

### *Overig*

De meeste instrumenten, die meten volgens het TDR-principe, meten tegelijkertijd ook de bulk elektrische geleidbaarheid van de bodem. Kosten van het systeem:  $f$  10.000,-- tot  $f$  50.000,--.

## 12. Genormeerde watergehaltebepaling (NEN-normen)

Naam watergehaltebepaling in het (veld)laboratorium;  
Proces stoftransport;  
Fase waterfase;  
Methode NEN 5112 (1995) en NEN 5113 (1994).

Naam gravimetrische bepaling van watergehalte in de onverzadigde zone;  
Methode NEN 5781 (1992).

Naam bepaling van het watergehalte in de onverzadigde zone met een neutronendiepte-sonde;  
Methode NEN 5782 (1991).

Naam bepaling van het watergehalte in de onverzadigde zone met een gammadiepte-sonde;  
Methode NEN 5784 (1991).

## 13. In situ sensoren

Naam in situ sensoren  
Proces alle;  
Fase bodem als geheel;  
Parameter afhankelijk van sensor;  
Status voor een aantal parameters al bestaand, voor overige nog in ontwikkeling of nog niet bestaand.

### *Achtergrond*

In situ sensoren zijn instrumenten die in situ een parameter kunnen meten. Een thermometer is een goed voorbeeld van een in situ sensor. Tegenwoordig wordt er veel onderzoek gedaan naar de ontwikkeling van sensoren die kunnen worden toegepast in een groot aantal gebieden.

Sensoren werken op basis van een groot aantal principes. Zeer bekend zijn de sensoren wiens meetmethoden gebaseerd zijn op het meten van een uitzetting (kwikthermometers) of het meten van een kracht (weegschalen). Modernere sensoren werken op basis van elektromagnetische verschijnselen: spanningverschillen (pH-elektroden) of stroomverschillen (zuurstofelektroden), maar er zijn ook sensoren die werken op licht of andersoortige elektromagnetische straling (geigertellers, optische sensoren, enz.) of diëlektrische waarden (TDR).

Mogelijke in situ sensoren, die op dit moment beschikbaar of in ontwikkeling zijn, zijn:

- temperatuursensoren;
- diëlektrische watergehaltesensoren (TDR, capacitieve sensoren, enz.);
- tensiometers en tensimeters voor het meten van de waterpotential in de bodem;
- stromingsmeters voor het meten van gas- en waterstromingsnelheden;
- elektrische geleidbaarheidssensoren;
- gammastralingsdetectoren;
- EM-inductiemeters;
- actieve fluorescentiemeters (al of niet gebaseerd op röntgenfluorescentie);
- passieve fiberoptische sensoren (voor totaal koolwaterstoffen en specifiek voor BTEX en CKW);
- redox, NO<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, Br<sup>-</sup>, pH, elektroden;

- biologische sensoren (mosselen, enz);
- enzymensensoren (bijvoorbeeld voor de bepaling van fenolen en glucose);
- optische antilichaamsensoren.

Het is belangrijk om te realiseren dat de meetnauwkeurigheid of de gevoeligheid van deze sensoren soms problemen met zich meebrengt.

#### *Toepassing*

Voordat in het veld of laboratorium wordt gemeten, dient bekend te zijn wat men met die metingen wil gaan doen. Meetresultaten worden voor NA vooral gebruikt om inschattingen te doen over het verloop van NA. Gezien de heterogeniteit van de bodem en de onzekerheden die er zijn ten aanzien van het verloop van de processen is het niet zo erg dat sensoren minder nauwkeurig zijn en dat deze indicatieve waarden geven, omdat de voorspellingen over NA ook slechts indicatief zijn.

Doordat metingen met sensoren relatief goedkoop zijn, is het mogelijk om veel metingen te doen. De veelheid aan gegevens kan het gebrek aan nauwkeurigheid enigszins compenseren.

Wél is het zo dat de beschikbaarheid van in situ toe te passen sensoren een groot scala aan mogelijkheden opent om experimenten uit te voeren waarbij processnelheden kunnen worden gekwantificeerd. Zo is het mogelijk om eenvoudig een continue tijdreeks te meten. Dit soort tijdreeksen geeft inzicht in de dynamiek van processen en in de spreiding van de meetresultaten.

## BIJLAGE B

### METHODEN GERELATEERD AAN BIOLOGISCHE AFBRAAK

#### 1. Biologische activiteit in grondwater

Naam	biologische activiteit in grondwater;
Proces	aërobe en anaërobe biologische afbraak;
Fase	waterfase;
Bemonstering	grondwater, steriele en eventueel anaërobe monsternamen;
Parameters	biologische activiteit;
Status	op dit moment beschikbaar;
Toepassing	karakterisatie van biologische activiteit.

#### *Achtergrond*

De biologische activiteit wordt bepaald om aan te tonen dat er bacteriële activiteit aanwezig is in de bodem. Afhankelijk van de soort bepaling wordt inzicht verkregen in de aanwezigheid van bepaalde bacteriën en hun eventuele capaciteit voor biodegradatie van verontreinigingen. Uit de geraadpleegde literatuur blijkt dat biologische activiteit voornamelijk in grondmonsters (aquifer-materiaal) wordt bepaald. Omdat micro-organismen in de bodem voornamelijk aan de matrix gehecht voorkomen, zijn activiteitstests met grondmonsters veel gevoeliger dan met grondwatermonsters, hetgeen pleit voor het bepalen van de biologische activiteit in grondmonsters [Wilson et al., 1997]. De bepalingen in grondwater lijken vooral relevant als het niet mogelijk is om grondmonsters te nemen. Bij de monsternamen moet worden gerealiseerd dat het moeilijk is om op steriele wijze monsters te nemen en dat besmetting kan optreden met micro-organismen die niet afkomstig zijn uit het grondwatermonster.

#### *Methode*

Hieronder een korte opsomming van de verschillende methoden voor de bepaling van biologische activiteit:

- microcosm-experimenten, aëroob en anaëroob: aantonen van afbraak van (toe te voegen) verontreinigingen onder verschillende condities;
- microcosm-experimenten, redoxcondities: aantonen dat bepaalde redoxprocessen plaatsvinden;
- bacterietellingen, aëroob en anaëroob, eventueel substraat-specifiek;
- bepaling van enzymactiviteiten (b.v. dehydrogenasebepaling);
- vetzuursamenstelling van bacteriemembranen;
- RNA/DNA-bepalingen;
- toxiciteitstests.

#### *Interpretatie*

Microbiologische activiteit wordt doorgaans niet standaardmatig bepaald bij het beoordelen van natuurlijke afbraak. Alleen bij uitgebreide (wetenschappelijke) studies of wanneer de overige methoden niet voldoende bewijs leveren voor het optreden van natuurlijke afbraak worden biologische tests uitgevoerd. Deze tests zeggen alleen iets over de capaciteit om verontreinigingen af te breken; er kunnen geen afbraaksnelheden uit worden afgeleid.

Een ander punt dat aandacht verdient, is de duur van de experimenten; anaërobe microcosm-experimenten kunnen ruim een jaar duren.

#### 2. Koolstof-isotopenanalyse

Naam	koolstof-isotopenanalyse;
------	---------------------------



Proces	aërobe en anaërobe oxidatieve biologische afbraak;
Fase	waterfase en vaste fase;
Bemonstering	grond en grondwater, standaardmatig;
Parameters	concentratie en aard van afbraakproduct (CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> );
Status	op dit moment beschikbaar (nabije toekomst);
Toepassing	bewijs voor afbraak van BTEXN en andere gereduceerde organische verontreinigingen.

### *Achtergrond*

Naast de meest voorkomende isotoop van koolstof, koolstof-12 (<sup>12</sup>C), zijn er nog twee natuurlijk voorkomende isotopen, namelijk koolstof-13 (<sup>13</sup>C) en koolstof-14 (<sup>14</sup>C). Koolstof-13 is een stabiele isotoop die circa 1,1 % van alle aanwezige koolstof uitmaakt. Koolstof-14 is een radioactieve isotoop met een lange vervaltijd. De bepaling van de isotopensamenstelling van koolstof in organische verontreinigingen, natuurlijk organisch materiaal, CO<sub>2</sub> en eventueel CH<sub>4</sub> kan worden gebruikt om afbraak aan te tonen.

### Bepaling van het <sup>14</sup>C-gehalte

Koolstof-14 wordt in de atmosfeer gevormd onder invloed van kosmische straling. De halfwaardetijd van <sup>14</sup>C is 5730 ± 40 jaar en wanneer <sup>14</sup>C wordt ingebouwd zal het <sup>14</sup>C-gehalte langzaam afnemen. Na circa 50.000 jaar is het <sup>14</sup>C-gehalte gedaald tot beneden de detectiegrens. Omdat de koolstof in aardolie en daaruit afgeleide producten zeer oud is, bevat het geen <sup>14</sup>C meer. Natuurlijk organisch materiaal is van relatief recente datum en het <sup>14</sup>C-gehalte hiervan is dan ook vrij hoog. In het grondwater voorkomend CO<sub>2</sub> is afkomstig uit de carbonaathoudende grondbestanddelen (voornamelijk marine kalk dat geen <sup>14</sup>C bevat) en uit oxidatie van organisch bodemmateriaal. Natuurlijke <sup>14</sup>C-gehalten van CO<sub>2</sub> in grondwater variëren hierdoor met het type grond waar het grondwater door is gestroomd. In weinig kalkhoudende gronden worden over het algemeen <sup>14</sup>C-gehalten gevonden die weinig afwijken van het huidige <sup>14</sup>C-gehalte. CO<sub>2</sub> afkomstig van de afbraak van organische verontreinigingen bevat geen <sup>14</sup>C en het optreden van afbraak van de verontreiniging zal een daling van het <sup>14</sup>C-gehalte in CO<sub>2</sub> in het grondwater veroorzaken.

### Bepaling van het <sup>13</sup>C-gehalte

Het <sup>13</sup>C-gehalte wordt uitgedrukt als δ<sup>13</sup>C, een maat die het <sup>13</sup>C-gehalte ten opzichte van dat van een internationaal standaardmateriaal (Peedee belemniet; een marine kalksoort) weergeeft. Hoewel <sup>13</sup>C een stabiele isotoop is, bestaan er toch duidelijke verschillen in de δ<sup>13</sup>C van verschillende materialen, omdat met name bij biologische transformatieprocessen een verschuiving van de δ<sup>13</sup>C tussen de uitgangsstof en het product optreedt; dit wordt fractionering genoemd. Bij aërobe biodegradatie van organische verbindingen treedt slechts een beperkte fractionering op. De δ<sup>13</sup>C van het geproduceerde CO<sub>2</sub> zal dus in de buurt van die van de uitgangsstoffen liggen. Bij anaërobe biodegradatie speelt fractionering een sterkere rol. Er zijn geen gegevens gevonden over de fractionering die optreedt bij afbraakprocessen onder denitrificerende, ijzerreducerende of sulfaatreducerende omstandigheden, maar van afbraak onder methanogene omstandigheden is het bekend dat er een sterke mate van fractionering kan optreden. De δ<sup>13</sup>C van het bij acetaatfermentatie ontstane methaan ligt 20 - 30 ‰ lager en die van het ontstane CO<sub>2</sub> ligt 20 - 30 ‰ hoger dan de δ<sup>13</sup>C van het substraat.

### Toepassing van koolstof-isotopenanalyse voor het aantonen van biodegradatie

Verlaging van het <sup>14</sup>C-gehalte in CO<sub>2</sub> in bodemgas en grondwater ten opzichte van het natuurlijke gehalte vormt een sterk bewijs voor het optreden van de biologische afbraak van organische verontreinigingen. In een aantal studies is een duidelijke positieve correlatie tussen het optreden van biologische afbraak van organische bodemverontreinigingen en verlaging van het <sup>14</sup>C-gehalte in CO<sub>2</sub> waargenomen [Conrad et al., 1997; Suchomel et al., 1990]. Een zeer sterk bewijs voor de afbraak van een specifieke verontreiniging kan worden verkregen door het introduceren

van  $^{14}\text{C}$ -gelabelde verontreinigingen en het meten van de gelabelde producten. Toepassing hiervan in Nederland zal alleen mogelijk zijn in het laboratorium en de kosten ervan zijn hoog.

Koolstof-13-analyse kan op verschillende manieren worden gebruikt voor het aantonen van (natuurlijke) afbraak van organische verontreinigingen:

- verlaagde  $\delta^{13}\text{C}$  in  $\text{CO}_2$  in bodemgas of aëroob grondwater levert bewijs voor de aërobe afbraak van de verontreiniging;
- verhoogde  $\delta^{13}\text{C}$  in  $\text{CO}_2$  in anaëroob grondwater vormt een goed bewijs voor het optreden van methanogene activiteit;
- verandering van de  $\delta^{13}\text{C}$  van de verontreiniging door fractionering.

Omdat aërobe en methanogene afbraakprocessen een tegengestelde bijdrage leveren aan het  $^{13}\text{C}$ -gehalte van  $\text{CO}_2$ , kan het optreden van zowel aërobe als methanogene afbraak een verstoord beeld opleveren. Daarnaast kan bij methanogenese het gevormde  $\text{CO}_2$  weer worden opgenomen en worden omgezet in  $\text{CH}_4$ . Toch is het in de praktijk mogelijk gebleken duidelijke meetbare verschillen waar te nemen in het  $^{13}\text{C}$ -gehalte van  $\text{CO}_2$  in bodemgas of grondwater bij zowel aërobe [b.v. Aggarwal et al., 1997; Conrad et al., 1997] als methanogene [b.v. Conrad et al., 1997; Landmeyer et al., 1996] afbraak van organische verontreinigingen. De verandering van de  $\delta^{13}\text{C}$  van de verontreiniging lijkt een te ongevoelige parameter om afbraak vast te stellen [Kelley et al., 1997].

#### *Methode*

De bepaling van de  $\delta^{13}\text{C}$  gebeurt met isotopen massaspectrometrie. Voor bepaling van de  $\delta^{13}\text{C}$  is het aan te raden monsters te vergiftigen met bijvoorbeeld  $\text{HgCl}_2$  of  $\text{I}_2\text{-KI}$ . De opwerking van  $\text{CO}_2$  uit de monsters is zeer kritiek en kan het best gebeuren door een gespecialiseerd laboratorium. De minimale hoeveelheid koolstof die moet worden aangeleverd voor de  $\delta^{13}\text{C}$ -bepaling is 0,1 mmol; dit betekent dat watermonsters van 1 liter en grondmonsters van 100 g doorgaans voldoende zijn.

De  $^{14}\text{C}$ -bepaling kan op twee manieren gebeuren. Bij de eerste, minst dure methode wordt de  $^{14}\text{C}$ -activiteit bepaald met een proportionele gastelbuis. Voor deze methode is veel koolstof nodig (minimaal 80 mmol). Dit betekent dat afhankelijk van het koolstofgehalte circa 30 - 60 liter water nodig is. Eventueel kan de opwerking van  $\text{CO}_2$  uit het water zelf worden uitgevoerd. Bij de tweede, dure methode gebeurt de analyse door accelerator massaspectrometrie. Voor deze bepaling is slechts 0,2 mmol koolstof nodig en de nauwkeurigheid ervan is groter.

#### *Interpretatie*

Stabiele koolstof-isotopenanalyse kan worden gebruikt om oxidatieve biologische omzetting van organische verontreinigingen aan te tonen. De analyse is echter niet verontreinigings-specifiek, dat wil zeggen het is niet mogelijk vast te stellen welke organische verontreiniging de bron is van het  $\text{CO}_2$  dat verantwoordelijk is voor de verandering van het isotopengehalte. De methode is niet geschikt om de reductieve dechlorering van CKW's aan te tonen, omdat het  $\text{CO}_2$  dat hierbij ontstaat niet afkomstig is van de CKW's.

Bepaling van het  $^{14}\text{C}$ -gehalte van  $\text{CO}_2$  in grondwater vormt een sterk bewijs voor het optreden van biologische afbraak van bodemverontreinigingen. Gezien de hoge prijs en lange wachttijd lijkt het echter aan te raden  $^{14}\text{C}$ -analyse alleen toe te passen als andere methoden om natuurlijke afbraak aan te tonen niet voldoen. Hetzelfde geldt voor het uitvoeren van laboratoriumexperimenten met  $^{14}\text{C}$ -gelabelde verontreinigingen.

De  $\delta^{13}\text{C}$ -bepaling lijkt een geschikt middel om natuurlijk voorkomende aërobe en methanogene omzettingen van met name BTEX-componenten aan te tonen en in beperkte mate te kwanti-

ficeren. Aërobe afbraak veroorzaakt een verlaging van de  $\delta^{13}\text{C}$  in  $\text{CO}_2$  in grondwater, terwijl bij methanogenese juist een sterke stijging hiervan optreedt. Koppeling van de  $\delta^{13}\text{C}$ -data met gegevens over de lokale geochemie kan inzicht geven in de heersende biologische processen. Voor de  $\delta^{13}\text{C}$ -bepaling is geen speciale monsternamen nodig en de bepaling is relatief goedkoop. Een mogelijke manier om verontreinigingsspecifieke informatie te krijgen is toepassing van de  $\delta^{13}\text{C}$ -bepaling bij een push-pull-experiment.

### 3. Zuurstofstopproef

Naam	zuurstofstopproef [Kroes en Buise, 1997; Hinchee en Ong, 1992];
Proces	biologische afbraak;
Fase	gas- en waterfase;
Bemonstering	nemen van bodemluchtmonsters;
Parameter	aërobe biologische afbraaksnelheid in mg/kg per dag;
Status	huidige techniek;
Toepassing	bepaling van de snelheid van biologische afbraak.

#### *Achtergrond*

De proef gaat uit van beluchting van een met BTEX (of andere organische verontreinigingen) verontreinigde grond in de onverzadigde zone (in situ dus) en periodieke stopzetting van de beluchting. Door direct na stopzetting het verloop van de zuurstofafname en de kooldioxide-toename in de tijd te volgen, kan een uitspraak worden gedaan over de snelheid van de biologische afbraak.

#### *Methode*

Door middel van een bemonsteringspompje wordt lucht uit de luchtonttrekkingsfilters gehaald. Voordat de zuurstof- en kooldioxidegehalten worden genoteerd, wordt 1 à 2 minuten gewacht totdat de zuurstof- en kooldioxidegehalten constant blijven. Dit wordt initieel met intervallen van 2 uur herhaald, later met intervallen van 4 tot 8 uur. Tevens wordt hierbij een monitoringsfilter buiten de verontreinigingsvlek meegenomen, zodat gecorrigeerd kan worden voor de natuurlijke respiratie van organisch materiaal en voor anorganische bronnen van kooldioxide. De monitoring wordt gestopt na 4 à 5 dagen. Kooldioxide kan worden gemeten door middel van infraroodabsorptie (NDIR), terwijl zuurstof met een elektrochemische cel (zuurstofelektrode) kan worden gemeten. Beide technieken zijn verenigd in de Landfill Gas Analyser met een nauwkeurigheid van circa 5 %.

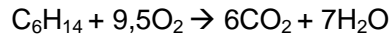
#### *Interpretatie*

Met behulp van eenvoudige formules, via partiële gasdruk, de universele gaswet en een conversie efficiëntie voor kooldioxideproductie (een deel van de koolstofatomen wordt ingebouwd in biomassa), kan op basis van de zuurstofafname en de kooldioxide-toename een afbraaksnelheid worden berekend. Hierbij moet een aanname worden gedaan omtrent de samenstelling van de minerale olie, zodat een reactievergelijking voor de oxidatie van minerale olie kan worden opgesteld.

Er kan bijvoorbeeld van worden uitgegaan dat hexaan representatief is voor de oliecomponenten in de grond:

Omrekening van  $O_2$ -verbruikssnelheid ( $K_{O_2}$ : percentage  $O_2$  per uur) en  $CO_2$ -productiesnelheid ( $K_{CO_2}$ : percentage  $CO_2$  per uur) naar  $K$  uitgedrukt in mg hexaan per kg grond per dag, via partiële gasdruk en de universele gaswet ( $PV = nRT$ ).

Stoichiometrie voor de oxidatie van hexaan:



Voor iedere mol hexaan is 9,5 mol  $O_2$  vereist voor complete mineralisatie en ontstaat 6 mol  $CO_2$ . Substitutie van de molmassa relatie in de biodegradatiesnelheden geeft de geschatte biodegradatiesnelheid:  $K$  (mg hexaan per kg grond per dag) =

$$24 \cdot (K_{O_2}/100) \cdot P/RT \cdot (\theta/\rho_b) \cdot (\text{molecuulgewicht hexaan} \times 1000/9,5)$$

Verdere details ten aanzien van de berekeningen zijn te vinden in Hinchee and Ong [1992].

#### 4. **Biolog**

Naam	BIOLOG Microtiter platen;
Proces	biologische afbraak;
Fase	bodem als geheel;
Bemonstering	sediment en watermonsters;
Parameter	potentieel van micro-organismen om stoffen af te breken;
Status	als methode voor afbraak in de bodem in ontwikkeling;
Toepassing	verkrijgen van een indicatie van de soorten micro-organismen in, en het afbraakpotentieel van een monster.

##### *Achtergrond*

Micro-organismen kunnen gespecialiseerd zijn in het afbreken van bepaalde substraten. Door te kijken welke substraten worden afgebroken door micro-organismen in een monster is het mogelijk een indicatie te krijgen van de soorten micro-organismen in, en het afbraakpotentieel van het monster.

##### *Methode*

Het Biolog-systeem bestaat uit een 96 well microtiter plaat met 95 verschillende substraten (koolstofbronnen) met een redoxkleurstof, 2,3,5-triphenyl-tetrazolium-chloride (TTC). Op het moment dat de koolstofbron wordt verbruikt, zal vanwege de activiteit van het enzym dehydrogenase en/of elektronentransport het kleurloze TTC worden gereduceerd tot het paarse formazan.

Door nu deze microtiter platen te enten met water of sediment en deze onder de veldcondities weg te zetten (b.v. anaëroob bij 15 °C) kunnen gemeenschapsspecifieke karakterisaties van de functionele diversiteit van heterotrofe populaties worden verkregen [Bossio en Scow, 1995; Victorio et al., 1996; Garland en Mills, 1991].

Ook is het mogelijk om in plaats van de standaardsubstraten, specifieke substraten te gebruiken, zoals BTEX, gechlorideerde alifaten, enzovoorts. Hiermee kunnen meer specifieke karakterisaties worden verkregen. Toxiciteitsproblemen kunnen worden opgelost door de toediening van substraat aan te passen. Deze laatste methoden worden op dit moment verder ontwikkeld.

### *Interpretatie*

Biolog-platen kunnen op twee manieren worden gemonitord:

- waarnemen van een negatieve of positieve respons op een substraat;
- waarnemen van de hoeveelheid TTC die is omgezet en eventueel de snelheid waarmee dit gebeurt.

De laatste methode is vrij tijdrovend. Omdat activiteit ook samenhangt met het aantal micro-organismen is het van belang dat de inoculatie-dichtheid goed bekend is en de platen kunnen worden doorgemeten bij verschillende incubatietijden [Haack et al., 1995; Garland, 1996].

Nadelen die gepaard gaan aan het gebruik van Biolog-platen zijn:

- Zoals alle kweek-gebaseerde technieken (zoals MPN), is de Biolog-methode selectief, alleen de activiteit van kweekbare micro-organismen wordt waargenomen. Daardoor is het niet te verwachten dat de metabolische capaciteit van een gehele populatie in kaart kan worden gebracht.
- De standaardsubstraten in de Biolog-platen zijn vrij gewoon en daardoor kunnen de verkregen profielen niet selectief zijn voor biodegradatie.
- De interpretatie van de verschillen is op dit moment vrij lastig. Er moet een soort databank van referentieprofielen worden gemaakt. Als deze databank er is, kan op basis van een waargenomen profiel op een gedefinieerde set van substraten een oordeel ten aanzien van het biodegradatiepotentieel worden gegeven.

## **5. DNA/RNA**

Naam	karakterisatie op basis van DNA/RNA;
Proces	biologische afbraak;
Fase	bodem als geheel;
Bemonstering	sediment en watermonsters;
Parameter	potentieel van micro-organismen om stoffen af te breken;
Status	als methode voor afbraak in de bodem in ontwikkeling;
Toepassing	samenstellen van metabolische 'fingerprints', waarmee een uitspraak kan worden gedaan over het biodegradatiepotentieel van micro-organismen in de bodem.

### *Achtergrond en methode* [CUR/NOBIS, 1998a]

Alle organismen bevatten DNA en/of RNA. Deze kernzuren zijn van essentieel belang bij het gehele metabolisme van deze organismen. Elke enzym is gecodeerd door een gen in het micro-organisme. Dit gen bestaat uit DNA. Voor de afbraak van xenobiotische stoffen zijn veelal specifieke enzymen nodig. Met moleculair biologische technieken kan worden gezocht naar een specifiek gen dat voor zo'n specifieke enzym codeert. Hiervoor moet eerst de samenstelling van zo'n gen bekend zijn en hiervoor moet nog flink wat fundamenteel onderzoek worden uitgevoerd. In plaats van op zoek te gaan naar specifieke genen, kan ook worden gezocht naar specifieke organismen door naar bekende stukjes 16S rRNA/DNA te zoeken. DNA wordt geïsoleerd uit de bodem. Omdat de hoeveelheid DNA die uit de bodem kan worden geëxtraheerd vrij klein is, wordt deze met behulp van de zogenoemde PCR-technieken vermeerderd. DNA bestaat uit twee strengen basen die elkaars complement vormen. Onder bepaalde omstandigheden kunnen deze strengen worden gesplitst. Deze gesplitste strengen worden gebruikt om met behulp van de basen complementaire strengen te synthetiseren. Door nu uit te gaan van twee bekende stukjes DNA (de zogenoemde probes) kan met PCR alle DNA, voorkomend in een streng tussen de twee bekende stukjes, worden vermeerderd. Op dit moment zijn van een aantal genen en enzymen probes bekend en het is dus mogelijk stukjes DNA uit de bodem op te pikken en te vermeerderen. Omdat het DNA van alle organismen anders is, zal voor elk beestje een ander stukje worden opgepikt. Met behulp van de zogenoemde Denaturing Gradient Gel Electrophoresis (DGGE) methode is het mogelijk om de

verschillen tussen de verschillende vermeerderde stukjes DNA zichtbaar te maken. DGGE is een methode waarbij het DNA (geladen moleculen) door een gelatine netwerk (de gel) heen worden getrokken door middel van een elektrisch spanningsveld. Aan dit gel is een chemisch stofje toegevoegd, waardoor het DNA gaat denatureren (splitsen). De concentratie van dit stofje vormt een gradiënt over de gel. Dit denatureren wordt vooral bepaald door de basenvolgorde in het DNA. Met DGGE is het dus mogelijk om het opgepikte DNA uit de grond te karakteriseren. Door deze karakterisaties in een database te stoppen, samen met de biodegradatie-eigenschappen van de populatie in het sediment, kunnen metabolische fingerprints worden samengesteld. Als de databases groot genoeg zijn, kan op den duur een fingerprint worden bepaald en door in de database te kijken kan een uitspraak worden gedaan over het biodegradatiepotentieel van de populatie micro-organismen in de bodem.

Het voordeel van deze methode boven de meer toegepaste kweekmethoden is dat alle DNA in principe bij de analyse wordt betrokken. Het nadeel is dat PCR een relatief moeilijk toe te passen methode is, waarbij het DNA zeer makkelijk wordt besmet met ander DNA. Hierdoor ontstaan allerlei moeilijk te interpreteren signalen.

Voor het karakteriseren van micro-organismen uit de bodem en de diepe ondergrond wordt vooral het zogenoemde 16S rRNA onderzocht. Van alle bekende micro-organismen is het 16S rRNA goed in kaart gebracht. Ook is het zo dat het 16S rRNA-soort specifiek is en bovendien is het vrij stabiel.

#### *Microbiële populatie met behulp van moleculaire technieken*

Aandachtspunt is dat zowel 16S rRNA als 5S rRNA direct toepasbaar zijn voor niet-grondsyste-  
men, maar nog problematisch zijn in grond en grondwater.

## **6. Kwaliteitstoets voor organische stof**

### *Belang van de activiteitstoets en kwaliteitstoets voor organische stof*

Het blijkt dat dechloreringsreacties sterk afhangen van het type elektronendonor [CUR/NOBIS, 1998b]. Zo blijkt dat met name met complexe elektronendonoren, zoals compostextract en gistextract vergaande dechlorering kan worden gerealiseerd [CUR/NOBIS, 1998b]. Het is nog onduidelijk, waarom met complexe elektronendonoren een verdergaande dechlorering kan worden bereikt. Mogelijk bevatten complexe elektronendonoren essentiële componenten voor de omzettingreactie en/of groei van de bacteriën. Bij de kwaliteitstoets wordt de samenstelling van de elektronendonor vastgesteld en de dechloreringsgraad van de verontreiniging bepaald. Tevens wordt bepaald welk deel van de totaal aanwezige organische stof wordt omgezet. Met deze toets wordt inzicht verkregen in de geschiktheid van het totaal aanwezig organisch stof als elektronendonor voor de dechlorering.

### *Bepaling van de activiteit en kwaliteit van organische stof*

Het eerste deel van de kwaliteitstoets betreft het bepalen van de samenstelling (humuszuren, BTEX) van de totaal aanwezige natuurlijke organische stof. Vervolgens worden batchexperimenten uitgevoerd met het sediment en het grondwater van de locatie, waaraan de chloor-koolwaterstof wordt toegevoegd (voor uitvoering zie punt 1 in deze bijlage). De afbraak van de verontreiniging wordt in de tijd gevolgd en de dechloreringsgraad wordt vastgesteld. Na afloop van de batchexperimenten wordt de omzettingsgraad van het totaal aanwezig organisch stof naar samenstelling bepaald.

## 7. Batchproeven afbraak van koolwaterstoffen

Naam	batchproeven afbraak van koolwaterstoffen;
Proces	biologische afbraak;
Fase	bodem als geheel;
Bemonstering	sediment en grondwater;
Parameter	afbraakroute en afbraakpotentieel;
Status	moet aan locatie worden aangepast, algemeen principe gevalideerd, aantal aspecten nog in ontwikkeling;
Toepassing	screening van afbraakproces en mogelijke varianten ter stimulering daarvan.

### *Achtergrond*

Op veel locaties bieden de veldgegevens onvoldoende houvast voor de vaststelling van het optreden van NA. Het voorhanden zijnde afbraakpotentieel kan op relatief eenvoudige wijze worden vastgesteld door middel van batchproeven. Gedurende de proef worden de condities in het veld zo goed mogelijk gesimuleerd. Batchproeven bieden ook een goede mogelijkheid voor de screening van concepten die men zou willen toepassen bij het stimuleren van het afbraakproces in het veld, wanneer dat nodig blijkt.

### *Uitvoering*

Een algemeen kookboek kan niet worden gegeven, omdat de proef altijd op de vraagstelling moet worden aangepast. Wel kan een algemene procedure worden geschetst. Er wordt gewerkt met ongestoorde grondwater- en grondmonsters uit het veld. Deze worden in het laboratorium in flessen van 150 ml gebracht. Wanneer de condities in het oorspronkelijk monster anaëroob waren, moet dit in een anaërobe handschoenenkast gebeuren. De gebruikte gassen moeten in dat geval door middel van een katalysator van de laatste sporen zuurstof zijn ontdaan. De grond/waterverhouding in de flessen dient zodanig te zijn dat een goede menging van grond en water mogelijk is. 10 - 20 % grond is meestal een goede keuze. Vervolgens wordt (een mengsel van) de te onderzoeken verontreiniging(en) toegevoegd. De precieze werkwijze hangt af van de aard van de stof(fen). Belangrijke aandachtspunten zijn doorgaans: het vermijden van ongecontroleerde verdamping en sorptie gedurende de gehele proef en bij de handelingen met de flessen (inzetten proef en bemonstering). Afbraak van de onderzochte stoffen wordt gevolgd door een regelmatige bemonstering, bijvoorbeeld eens per week. De precieze frequentie hangt uiteraard af van de snelheid van afbraak. De monsters worden geanalyseerd op de verontreiniging zelf en mogelijke afbraakproducten. Er wordt naar gestreefd een volledige massabalans van de verontreiniging en zijn afbraakproducten te maken.

### *Vraagpunten*

Het testen van afbraak in batchproeven brengt altijd modificaties ten opzichte van de veldsituatie met zich mee. Een belangrijk verschil met de situatie in het veld is dat het monster in een batch-experiment voortdurend in contact is met hetzelfde water. In het veld is het monster in contact met water dat langsstroomt en dus voortdurend wordt 'ververst'. Dit is geen probleem voor stoffen die makkelijk afbreekbaar zijn. De conclusies uit een batchproef zijn in zo'n geval eenduidig en goed te hanteren. Dit geldt bijvoorbeeld voor het toetsen van de afbraak van minerale olie. Wanneer de afbraak moeilijk verloopt, is het allemaal niet zo eenvoudig. Bekende 'probleemgevallen' zijn de anaërobe afbraak van CKW en BTEX. De afbraak van deze componenten verloopt in een batchproef nog weleens onvolledig of niet spontaan. Aan een oplossing van de volgende vragen wordt nog gewerkt:

- In hoeverre mag je - ter vaststelling van NA - stoffen in de proef doseren die het afbraakproces bevorderen? Ertegen pleit dat je afwijkt van de oorspronkelijke conditie. Toch geeft een directe respons op zo'n dosering aan dat het afbraakproces van nature mogelijk is. Bedenk hierbij dat een batchproef - als gevolg van de dosering van de verontreiniging - altijd afwijkt van de veldsituatie.

- Hoe kunnen resultaten worden geïnterpreteerd? Deze vraag doet zich voor bij het uitblijven van afbraak in een proef (soms worden er in het veld sterke aanwijzingen voor afbraak gevonden die in het lab niet worden bevestigd) en bij het optreden van afbraak na het doseren van extra stoffen. De laatste situatie doet zich zeer vaak voor bij het onderzoek naar de afbraak van chloorkoolwaterstoffen in anaërobe systemen.

## 8. Kolomproeven afbraak van koolwaterstoffen

Naam	kolomproeven afbraak van koolwaterstoffen;
Proces	biologische afbraak;
Fase	bodem als geheel;
Bemonstering	sediment en grondwater;
Parameter	afbraakroute en afbraakpotentieel onder grondwaterstromingscondities;
Status	moet aan specifieke situatie worden aangepast;
Toepassing	verificatie van afbraakproces als geïdentificeerd in batchproeven onder condities van grondwaterstroming.

### *Achtergrond*

Kolomproeven vormen een aanvulling op de hiervoor besproken batchproeven en spelen een rol bij de vertaling van de resultaten naar de veldsituatie, met name in situaties waar stimulering van NA noodzakelijk is. Het belangrijkste verschil tussen batchproeven ligt erin dat processen die in een batchproef achtereenvolgens in de tijd gebeuren, in een kolomproef simultaan, doch in de ruimte gescheiden plaatsvinden: wat zich in een batchproef sequentieel in de tijd afspeelt, ziet men in een kolom sequentieel in het lengteprofiel.

### *Uitvoering*

De kolommen kunnen van diverse materialen gemaakt zijn, afhankelijk van de aard van de verontreinigingen. Veel toegepast worden glas en perspex. Bij voorkeur zijn de kolommen uitgerust met monsterpoorten over de lengte van de kolom, zodat het volgen van het afbraakproces gedurende het transport door de kolom mogelijk is. De kolommen worden gevuld met ongestoorde grondmonsters. Wanneer de condities in het oorspronkelijk monster anaëroob waren, moet dit in een anaërobe handschoenenkast gebeuren. De gebruikte gassen moeten in dat geval door middel van een katalysator van de laatste sporen zuurstof zijn ontdaan. Belangrijke aandachtspunten tijdens de proef zijn doorgaans: het vermijden van ongecontroleerde verdamping en sorptie gedurende de hele proef en bij de bemonstering. Door de kolom wordt grondwater, verontreinigd met de te onderzoeken verbinding(en), geleid. De snelheid van doorstromen wordt zoveel mogelijk gelijkgesteld aan die van de grondwaterstroming op de locatie, hoewel men vaak gedwongen is uit praktische overwegingen (tijd) voor een hogere snelheid te kiezen. Afbraak wordt gevolgd door een regelmatige bemonstering, bijvoorbeeld eens per week, van het influent en effluent en de tussenliggende monsterpoorten. De precieze frequentie hangt uiteraard af van de snelheid van afbraak. De monsters worden geanalyseerd op de verontreiniging zelf en mogelijke afbraakproducten. Er wordt naar gestreefd een volledige massabalans van de verontreiniging en zijn afbraakproducten te maken.



## BIJLAGE C

### CHEMISCHE BEPALINGSMETHODEN

#### 1. Waterstof

Proces	biologische afbraak;
Fase	bodem als geheel;
Bemonstering	grondwater;
Parameter	redoxcondities en afbraakpotentieel;
Status	in ontwikkeling;
Toepassing	beoordeling van NA, in kaart brengen van redoxsituatie.

#### *Belang van de bepaling van waterstof in grondwater*

Voor het inzicht in het optreden van NA is het van groot belang dat de redoxsituatie van de verontreinigde locatie nauwkeurig in kaart wordt gebracht. Het optreden van microbiële afbraakprocessen is namelijk sterk afhankelijk van de redoxconditie in de grond [CUR/NOBIS, 1998b]. Anderzijds kunnen veranderingen in de redoxconditie langs een stroomlijn aanwijzingen zijn voor het optreden van microbiële afbraakprocessen. Sinds kort is een nieuwe methode, gebaseerd op microbiële physiologie, ontwikkeld om optredende redoxprocessen aan te kunnen tonen [Chapelle, 1996]. Deze methode kan als ondersteuning dienen van de gebruikelijke redoxmeting met de platina elektrode. Naast de bepaling van elektronenacceptor/elektronendonorkoppels, wordt in deze methode de waterstofconcentratie bepaald. Waterstof is een tussenproduct van microbiële metabolisme bij de anaërobe afbraak van koolwaterstoffen. De verschillende redoxcondities corresponderen met eigen karakteristieke evenwichtswaterstofconcentraties. Een overzicht hiervan is weergegeven in tabel C1.

Tabel C1. Overzicht van de waterstofconcentratieranges behorende bij anoxische redoxcondities [Wiedemeier et al., 1996].

redoxconditie	waterstofconcentratie (nM)
nitraatreducerend	< 0,1
ijzerreducerend	0,2 - 0,8
sulfaatreducerend	1 - 4
methanogenese	5 - 15

#### *Bepaling van waterstof in grondwater*

De waterstofconcentratie in het grondwater wordt in het veld gaschromatografisch bepaald. Hier toe wordt uit een peilbuis continu grondwater door een glazen 250 ml gasverzamelbuis (gas sampling bulb) gepompt met een debiet van 500 ml/min. Aan deze gasverzamelbuis wordt door het septum 20 ml stikstofgas, dat waterstofvrij is gemaakt door het over een 'hopcalite' kolom te leiden, toegevoegd met een gasdichte spuit. Deze gasbel blijft op haar plaats, terwijl er continu grondwater door de gasverzamelbuis wordt gepompt. Hierbij vindt een continue evenwichtsinstelling plaats tussen de hoeveelheid waterstof (en andere licht oplosbare gassen) in de gasfase en in het grondwater. Na 20 tot 25 minuten is er een evenwicht bereikt en wordt met een gasdichte spuit een monster genomen dat gaschromatografisch wordt geanalyseerd op het waterstofgehalte. Het is mogelijk om zeer lage waterstofconcentraties (< 5 ppb) in het grondwater te bepalen, omdat de zeer gevoelige reduction gas detector (RGD) wordt gebruikt. Bij deze specifieke detectietechniek wordt na de kolomscheiding het dragergas over een verwarmd kwik-

oxidebed geleid, waarbij het kwikoxide door reducerende gascomponenten, zoals waterstof en koolmonoxide, wordt gereduceerd tot gasvormig kwik.

De UV-detector, die direct achter het kwikoxidebed is gemonteerd, is in staat om zeer lage concentraties van het gasvormige kwik te kunnen detecteren [Application Note TA-9617]. Omdat het een nieuwe en dure technologie is, wordt de bepaling nog niet vaak toegepast bij de karakterisatie van verontreinigde locaties.

## 2. Nitraatstikstof

Proces	anaërobe afbraak;
Fase	grond en grondwater;
Bemonstering	grond en grondwater;
Parameter	redoxparameter, elektronenacceptor;
Status	genormeerd;
Toepassing	karakterisatie, beoordeling van redoxsituatie.

### *Method*

- NEN 6652; Water - Fotometrische bepaling van de som van de gehalten aan opgelost nitraat en nitriet met behulp van een doorstroomanalysesysteem; 1992;
- Ontwerp-NEN 5769; Bodem - Bepaling van het gehalte aan nitraat en ammonium in grond na extractie met een calciumchloride-oplossing (0,01 mol/l); 1991.

### *Samenvatting*

Een bodemmonster wordt geëxtraheerd met een calciumchloride-oplossing. Het opgeloste nitraat wordt met een cadmiumreductor gereduceerd tot nitriet, waarna nitriet fotometrisch wordt bepaald. Door te corrigeren voor het eventueel aanwezige nitriet kan het gehalte aan nitraat worden berekend. Watermonsters worden niet voorbehandeld.

## 3. Nitrietstikstof

Proces	anaërobe afbraak;
Fase	grond en grondwater;
Bemonstering	grond en grondwater;
Parameter	redoxparameter;
Status	genormeerd;
Toepassing	karakterisatie, beoordeling van redoxsituatie.

### *Method*

NEN 6653; Water - Fotometrische bepaling van het gehalte aan opgelost nitriet met behulp van een doorstroomanalysesysteem; 1992.

## 4. Stikstof volgens Kjeldahl

Proces	anaërobe afbraak;
Fase	grond en grondwater;
Bemonstering	grond en grondwater;
Parameter	redoxparameter;
Status	genormeerd;
Toepassing	karakterisatie, beoordeling van redoxsituatie.

#### *Methode*

- NEN 6646; Water - Fotometrische bepaling van het gehalte aan ammoniumstikstof en van de som van de gehalten aan ammoniumstikstof en aan organisch gebonden stikstof volgens Kjeldahl met behulp van een doorstroomanalyzesysteem; 1990;
- Ontwerp-NEN 5769; Bodem - Bepaling van het gehalte aan nitraat en ammonium in grond na extractie met een calciumchloride-oplossing (0,01 mol/l); 1991;
- NEN 6641; Slib - Bepaling van de som van de gehalten aan ammoniumstikstof en aan organisch gebonden stikstof volgens Kjeldahl na mineralisatie met seleen; 1983.

#### *Samenvatting*

##### **Doorstroomanalyse**

Het analysemonster wordt ontsloten in zuur milieu met kaliumsulfaat en seleen als katalysatoren, waardoor alle aanwezige organisch gebonden stikstof wordt omgezet in ammoniumstikstof. Het gehalte aan ammoniumstikstof wordt gemeten met behulp van een doorstroomanalyzesysteem (analoog aan de ammoniumbepaling van watermonsters).

#### **5. Sulfaat**

Proces	anaërobe afbraak;
Fase	grondwater;
Bemonstering	grondwater;
Parameter	redoxparameter;
Status	genormeerd;
Toepassing	karacterisatie, beoordeling van redoxsituatie.

#### *Methode*

- NEN-EN-ISO 10304-2; Water - Bepaling van opgeloste anionen met vloeistofchromatografie - Deel 2: Bepaling van bromide, chloride, nitraat, nitriet, ortho-fosfaat en sulfaat in afvalwater; 1996;
- DIN 38405 Teil 20; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Anionen (Gruppe D) - Bestimmung der gelösten Anionen Bromid, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat (ortho-) und Sulfat in Abwasser mit der Ionchromatographie; 1991.

#### *Samenvatting*

##### **Ionchromatografie**

Een bodemonster wordt geschud met water. Het waterige extract wordt verder geanalyseerd met ionchromatografie. Watermonsters worden direct geanalyseerd.

#### **6. Sulfide**

Proces	anaërobe afbraak;
Fase	grondwater;
Bemonstering	grondwater;
Parameter	redoxparameter;
Status	genormeerd;
Toepassing	karacterisatie, beoordeling van redoxsituatie.

#### *Methode*

NEN 6608; Water - Fotometrische bepaling van het sulfidegehalte; 1996.

Zwavelwaterstof vormt met dimethyl-p-fenyleen-diamine leukomethyleenblauw, dat met ijzer(III)-ionen wordt geoxideerd tot methyleenblauw. De hoeveelheid ontstane methyleenblauw wordt bepaald door de extinctie te meten bij 670 nm.

## 7. IJzer(II)

Proces	anaërobe afbraak;
Fase	grondwater;
Bemonstering	grondwater;
Parameter	redoxparameter;
Status	genormeerd;
Toepassing	karakterisatie, beoordeling van redoxsituatie.

### *Method*

NEN 6482; Water - Spectrofotometrische bepaling van het gehalte aan ijzer; 1982.

IJzer(II) vormt met 1,10-fenantroline een roodgekleurd complex. De extinctie bij 510 nm is een maat voor het ijzer(II)gehalte.

Driewaardig ijzer en complexe ijzerverbindingen worden niet meebepaald.

## 8. Zuurstof

Proces	aërobe afbraak;
Fase	grondwater;
Bemonstering	grondwater;
Parameter	redoxparameter;
Status	genormeerd;
Toepassing	karakterisatie, beoordeling van redoxsituatie.

### *Method*

NEN-ISO 5814; Water - Bepaling van het gehalte aan opgelost zuurstof; 1993.

Zuurstof wordt in alkalisch milieu door mangaan(II)hydroxide gebonden. Een product van deze reactie maakt in zuur milieu een aan zuurstof gelijke hoeveelheid jood vrij. Het ontstane jood wordt titrimetrisch met natriumthiosulfaat en zetmeel als indicator bepaald.

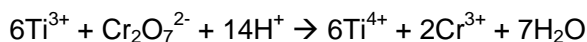
## 9. Bepaling van de oxidatiecapaciteit

Proces	(an)aërobe afbraak;
Fase	grond als geheel;
Bemonstering	grond;
Parameter	redoxparameter, totaal beschikbare elektronenacceptor;
Status	in ontwikkeling;
Toepassing	karakterisatie, beoordeling van redoxsituatie.

### *Method*

De oxidatiecapaciteit (mogelijkheid om elektronen op te nemen) van een sediment wordt bepaald door de hoeveelheid geoxideerde vaste componenten en geoxideerde opgeloste stoffen in het grondwater. In natuurlijke omstandigheden bestaan deze vaste componenten uit ijzer(III)oxiden en -hydroxiden, mangaan(IV)oxiden en -hydroxiden en organisch materiaal; de opgeloste geoxideerde componenten omvatten  $O_2$ ,  $NO_3^-$  en  $SO_4^{2-}$ . Bepaling van de oxidatiecapaciteit van sedimentmonsters dient plaats te vinden onder de oorspronkelijke redoxcondities [Heron et. al., 1994]. Monsternamen vindt daarom plaats met een Waterloo piston sampler, waardoor contact met de atmosfeer wordt vermeden en het poriënwater aanwezig blijft. Van het gestoken monster wordt uit het centrum 0,6 - 1,0 g genomen en onder anaërobe condities in 15 ml reageerbuisjes gedaan en afgesloten met een rubberdop.

Onder anaërobe omstandigheden wordt aan de sedimentmonsters 10 ml 0,008 M  $Ti^{3+}$  in 0,05 M EDTA van pH 6,0 toegevoegd, waarna de monster in het donker bij 20 °C worden geschud. Het toegevoegde  $Ti^{3+}$  reduceert de ijzer- en mangaan(hydr)oxiden en mogelijk ook organisch materiaal in het sedimentmonster. De monsters worden gecentrifugeerd om deeltjes 0,25  $\mu m$  te verwijderen. In 4 ml van het extract wordt de overmaat  $Ti^{3+}$  onder anaërobe condities terug getitreerd met 0,006 N  $K_2Cr_2O_7$  in 10 %  $H_2SO_4$  tot het omslagpunt van de redoxindicator Neutral Red. Alle  $Ti^{3+}$  is nu omgezet in  $Ti^{4+}$  volgens de volgende reactie:



Het omslagpunt van de redoxindicator verandert de kleur van doorzichtig naar violet [Christensen et. al., 1994; Heron et. al., 1994]. Alle  $Ti^{3+}$  is nu omgezet; bij verdere titratie wordt  $Fe^{2+}$  geoxideerd.

### 10. In situ analyse van macroparameters

Proces biologische afbraak;  
 Fase grondwater;  
 Bemonstering grondwater;  
 Parameter concentratie in  $\mu g/l$ ;  
 Status huidige techniek, niet genormeerd;  
 Toepassing bepaling van de concentraties van verschillende macrocomponenten.

#### Methode

Verwezen wordt naar de Colorimetric Test Kit, HNU-Hanby methode. Door toevoeging van een chemisch reagens aan het grondwatermonster kunnen de concentraties worden bepaald door gebruik te maken van een fotometer en een kalibratiekaart voor de verschillende componenten. De analysetijd bedraagt 15 tot 45 minuten per monster. De nauwkeurigheid bedraagt circa 30 - 50 %. De detectielimiet ligt op ppb-niveau. De meetrange van enkele macroparameters (redoxindicatoren) is tabel C2 weergegeven.

Tabel C2. Meetrange van enkele macroparameters.

$Fe_{\text{totaal}}$ tot 1,0 en 10 mg/l	$Mn_{\text{totaal}}$ tot 3,0 mg/l	$NO_3^-$ tot 1,0 en 20 mg/l N	$SO_4^{2-}$ tot 200 mg/l
$Fe^{2+}$ tot 2,0 mg/l	$Mn^{2+}$ ?	$NO_2^-$ tot 0,5 mg/l N	$S^{2-}$ tot 0,5 mg/l

#### Interpretatie

Met behulp van een ijklijn van oplossingen met een bekende concentratie kan de hoeveelheid van de betreffende component worden bepaald. De analyseresultaten zijn kwantitatief.

### 11. Biochemisch zuurstofverbruik (BZV)

Proces biologische afbraak;  
 Fase bodem en water;  
 Bemonstering sediment en water;  
 Parameter maat voor de hoeveelheid aëroob afbreekbaar organische stof;  
 Status huidige techniek;  
 Toepassing inzicht in aërobe afbreekbaarheid.

#### *Methode/Naam*

- NEN 6634; Water - Bepaling van het biochemisch zuurstofverbruik na  $n$  dagen ( $BZV_n$ ) - Verdunningsmethode met enting; 1991;
- RIZA richtlijnen voor onderzoek van de kwaliteit van baggerslib ten behoeve van slibstorings; 1982.

#### *Samenvatting*

##### **Potentiometrische bepaling**

Het monster wordt met water verdund en geënt met aërobe micro-organismen en gedurende een vastgestelde tijd (meestal vijf dagen) in een geheel gevulde stopfles bij 20 °C in het donker bewaard. De in het analysemonster aanwezige opgeloste zuurstof wordt verbruikt door biochemische oxidatie van organische bestanddelen. Het zuurstofgehalte wordt voor en na de incubatietijd potentiometrisch bepaald. Het verschil tussen deze twee gehalten is het BZV.

## **12. Koolstofbepalingen (anorganisch, totaal koolstof, totaal organisch, opgelost organisch)**

Proces	biologische afbraak/geochemische evenwichten;
Fase	bodem en waterfase;
Bemonstering	sediment en water;
Parameter	koolstof is de belangrijkste bouwsteen van organische stof; TOC geeft een indruk van de substraat-beschikbaarheid;
Status	huidige techniek;
Toepassing	karakterisatie van organische stof en indicaties voor biologische afbraak.

#### *Methode/Naam*

Ontwerp NEN-EN 1484; Water - Leidraad voor de bepaling van het totale gehalte aan organische koolstof (TOC); 1994.

#### *Samenvatting*

In het analysemonster worden de koolstofverbindingen omgezet in onder meer CO<sub>2</sub>. De hoeveelheid ontstane CO<sub>2</sub> wordt bepaald met behulp van infraroodspectrometrie. Anorganische koolstofverbindingen (carbonaat en waterstofcarbonaat) worden door aanzuren omgezet (TIC). Organische koolstofverbindingen worden geoxideerd met persulfaat en UV-licht (TOC). Door het monster vooraf te filtreren kunnen de opgeloste organische koolstofverbindingen worden bepaald (DOC). Door het monster zonder voorbehandeling te meten wordt het totaal koolstofgehalte bepaald (TC).

## **13. Gloeirest/gloeiverlies (organische stof)**

Proces	biologische afbraak/geochemische evenwichten;
Fase	bodem en waterfase;
Bemonstering	sediment en water;
Parameter	organisch koolstof;
Status	huidige techniek;
Toepassing	karakterisatie van organische stof en indicaties voor biologische afbraak.

#### *Methode/Naam*

- NEN 6620; Afvalwater en slib - Bepaling van de indamprest en de gloeirest - Gravimetrische methode; 1986;
- NEN 5754; Bodem - Bepaling van het gehalte aan organische stof in grond volgens de gloeiverliesmethode; 1992.

### *Samenvatting*

#### **Gravimetrische bepaling**

De indamprest van een watermonster of een bij 105 °C gedroogd bodemmonster wordt gewogen en gegloeid bij 600 °C. De gloeirest wordt teruggewogen.

Het percentage gewichtsverlies (gloeiverlies) wordt wel beschouwd als het percentage organisch materiaal dat in het monster aanwezig is. Bij de gehanteerde temperatuur ontwijkt echter ook het aan de kleimineralen gebonden kristalwater. Bovendien kunnen anorganische verbindingen ontleden. Uit de bepaling van de gloeirest kan derhalve slechts een globale indruk van het percentage organisch materiaal worden verkregen (zie ook: 'Organische stof volgens IB-methode').

#### **14. Bicarbonaat/hardheid, alkaliniteit**

Proces	biologische afbraak/geochemische evenwichten;
Fase	bodem en waterfase;
Bemonstering	sediment en water;
Parameter	anorganische koolstof;
Status	huidige techniek;
Toepassing	hoge concentraties aan bicarbonaat vormen onder sommige omstandigheden een aanwijzing voor biologische activiteit.

#### *Methode/Naam*

NEN 6531; Water - Titrimetrische bepaling van het gehalte aan waterstofcarbonaat in water met een pH lager dan of gelijk aan 8,35; 1986.

### *Samenvatting*

#### **Titrimetrische bepaling (zuur-basereactie)**

Titratie met zoutzuur met fenolftaleïne als indicator voor het gehalte aan vrij alkalicarbonaat en met methylooranje voor het gehalte aan waterstofcarbonaat.

#### **15. pH-KCl, pH-CaCl<sub>2</sub>**

Proces	geochemische evenwichten;
Fase	bodem en waterfase;
Bemonstering	sediment en water;
Parameter	zuurgraad;
Status	huidige techniek;
Toepassing	toestandsgrootheid dat ligging van tal van chemische evenwichten bepaalt.

#### *Methode/Naam*

- NEN 6411; Water - Bepaling van de pH; 1981;
- NEN 5750; Bodem - Bepaling van de pH in grondmonsters; 1989.

### *Samenvatting*

#### **Potentiometrische bepaling**

Een bodemmonster wordt geschud met water, met een oplossing van kaliumchloride of met een oplossing van calciumchloride. In deze oplossing wordt de pH gemeten. Omdat er een uitwisseling plaatsvindt tussen de H<sup>+</sup>-ionen die in de bodem aanwezig zijn en de K<sup>+</sup>-ionen dan wel de Ca<sup>2+</sup>-ionen uit de oplossing, is de pH-KCl en de pH-CaCl<sub>2</sub> vrijwel altijd lager dan de pH-H<sub>2</sub>O. Watermonsters worden direct gemeten.

## 16. Redoxpotentiaal (Eh)

Proces	geochemische evenwichten;
Fase	bodem en waterfase;
Bemonstering	sediment en water;
Parameter	indicatieve waarde voor de redoxpotentiaal;
Status	huidige techniek;
Toepassing	toestandsgrootheid dat ligging van tal van chemische evenwichten bepaalt.

### *Samenvatting*

#### **Potentiometrische bepaling**

De redoxpotentiaal wordt gemeten met een platina elektrode met als referentie een calomel elektrode (244 mV t.o.v. de standaard waterstofelektrode). De redoxpotentiaal is een maat die de oxiderende en reducerende omstandigheden aangeeft.

Voor de bepaling van de redoxpotentiaal van grond wordt een suspensie gemaakt en na 24 uur wordt in deze suspensie de redoxpotentiaal potentiometrisch vastgesteld.

## 17. Bromide

Proces	transport/geochemische evenwichten;
Fase	bodem en waterfase;
Bemonstering	sediment en water;
Parameter	bromideconcentratie;
Status	huidige techniek;
Toepassing	wordt vaak als conservatieve tracer gebruikt omdat het van nature zelden in de bodem voorkomt.

### *Methode/Naam*

- DIN-EN-ISO 10304-2; Water-Quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 2: Determination of bromide, chloride, nitrate, nitrite, ortho-phosphate and sulphate in waste water; 1996;
- DIN 38405 Teil 20; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Anionen (Gruppe D) - Bestimmung der gelösten Anionen Bromid, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat (ortho-) und Sulfat in Abwasser mit der Ionchromatographie; 1991.

### *Samenvatting*

#### **Ionchromatografische bepaling**

Een bodemonmonster wordt geschud met gedemineraliseerd water. Het waterige extract wordt verder geanalyseerd met ionchromatografie. Watermonsters worden niet voorbehandeld.

## 18. Chloride

Proces	transport/geochemische evenwichten;
Fase	bodem en waterfase;
Bemonstering	sediment en water;
Parameter	chlorideconcentratie;
Status	huidige techniek;
Toepassing	is een afbraakproduct van gechleerde verbindingen en wordt vaak als conservatieve tracer gebruikt omdat het door antropogene invloeden sterk verhoogd kan zijn.

### *Methode/Naam*

- NEN 6476; Water - Bepaling van het gehalte aan chloride door potentiometrische titratie; 1981;



- Methode of analysis RIJP; pp 26 (voorbewerking bodemmonsters); 1983;
- DIN-EN-ISO 10304-2; Water-Quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 2: Determination of bromide, chloride, nitrate, nitrite, ortho-phosphate and sulphate in waste water; 1996;
- DIN 38405 Teil 20; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuch - Anionen (Gruppe D) - Bestimmung der gelösten Anionen Bromid, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat (ortho-) und Sulfat in Abwasser mit der Ionchromatographie; 1991.

#### *Samenvatting*

##### **Titrimetrische bepaling (neerslagreactie)**

Een bodemmonster wordt geschud met gedemineraliseerd water. In het schudwater wordt het chloridegehalte bepaald met een potentiometrische titratie met zilvernitraat. Een watermonster wordt zonder voorbehandeling getitreerd.

##### **Ionchromatografische bepaling**

Een bodemmonster wordt geschud met gedemineraliseerd water. Het waterige extract wordt verder geanalyseerd met ionchromatografie. Watermonsters worden niet voorbehandeld.

## **19. Geleidingsvermogen**

Proces	transport/geochemische evenwichten;
Fase	bodem en waterfase;
Bemonstering	sediment en water;
Parameter	elektrische geleidbaarheid van het water of bodem;
Status	huidige techniek;
Toepassing	wordt vaak als conservatieve tracer gebruikt omdat door antropogene invloeden de geleidbaarheid vaak wordt verhoogd.

#### *Methode/Naam*

- NEN-ISO 7888; Water - Bepaling van het elektrisch geleidingsvermogen; 1994;
- NEN 5749; Bodem - Bepaling van de soortelijke elektrische geleiding in grond; 1991.

#### *Samenvatting*

##### **Weerstandsmeting**

Een bodemmonster wordt geschud met water. De elektrische weerstand van het analysemonster wordt bepaald met behulp van een toestel voor de weerstandsmeting. De soortelijke geleiding is de reciproque waarde van de soortelijke weerstand. Watermonsters worden niet voorbehandeld.

De bepaling dient om op snelle en eenvoudige wijze een indruk te krijgen van het gehalte aan elektrolyten.

## **20. Cyanide (Totaal en EPA)**

Proces	afbraak, verspreiding;
Fase	bodem en waterfase;
Bemonstering	sediment en water;
Parameter	totaal concentratie aan cyaniden;
Status	huidige techniek;
Toepassing	hoge concentraties aan cyanide zijn toxisch voor micro-organismen en remmen dus de natuurlijke afbraak.

#### *Methode/Naam*

- EPA 335.3; Water and wastes - Total Cyanide - Colorimetric, automated UV method; 1978. Thiocynaat wordt meebepaald;

- Ontwerp-NEN 6655; Water en bodem - Fotometrische bepaling van het totale gehalte aan cyanide en het gehalte aan vrij cyanide met behulp van een doorstroomanalysestelsel; 1992. Thiocynaat wordt niet meebepaald.

#### *Samenvatting*

##### **Doorstroomanalyse**

Een bodemonmonster wordt geschud met loog. De loog wordt na verdunning verder geanalyseerd met een doorstroomanalysestelsel. Watermonsters worden niet voorbehandeld. Complexgebonden cyaniden worden in zuur milieu met behulp van UV-licht ontsloten. De hoeveelheid ontsane cyaanwaterstof wordt na destillatie fotometrisch bepaald.

#### **21. Cyanide (Vrij)**

Proces	afbraak, verspreiding;
Fase	bodem en waterfase;
Bemonstering	sediment en water;
Parameter	totaal concentratie aan cyaniden;
Status	huidige techniek;
Toepassing	hoge concentraties aan cyanide zijn toxisch voor micro-organismen en remmen dus de natuurlijke afbraak.

#### *Methode/Naam*

Ontwerp-NEN 6655; Water en bodem - Fotometrische bepaling van het totale gehalte aan cyanide en het gehalte aan vrij cyanide met behulp van een doorstroomanalysestelsel; 1992.

#### *Samenvatting*

##### **Doorstroomanalyse**

Een bodemonmonster wordt geschud met loog. De loog wordt na verdunning verder geanalyseerd met een doorstroomanalysestelsel. Watermonsters worden niet voorbehandeld. Het gehalte aan vrij cyanide wordt in zuur milieu na destillatie fotometrisch bepaald. Complexgebonden cyaniden en thiocynaat worden niet meebepaald.

#### **22. Detergentia (Anion, Kation en Nonion)**

Proces	afbraak, verspreiding;
Fase	bodem en waterfase;
Bemonstering	sediment en water;
Parameter	concentratie aan detergentia;
Status	huidige techniek;
Toepassing	vergroten de oplosbaarheid in water van een groot aantal slecht oplosbare stoffen.

#### *Methode/Naam*

- NEN-EN 903; Water - Bepaling van het gehalte aan anion-actieve detergentia met behulp van de methyleenblauw-index; 1994;
- Deutsche Einheits Verfahren H23; 1979;
- ISO 7875/2; 1984.

### *Samenvatting*

#### **Anion: Spectrofotometrische bepaling**

In alkalisch milieu vormt het anion van de oppervlakte-actieve verbinding een complexe verbinding met methyleenblauw. Na extractie met chloroform en uitwassen met een zure oplossing wordt de extinctie bepaald bij 650 nm.

#### **Kation: Spectrofotometrische bepaling**

In zuur milieu vormt het kation van de oppervlakte-actieve verbinding een complexe verbinding met broomfenolblauw. Na extractie met chloroform wordt de extinctie bepaald bij 416 nm.

#### **Nonion: Titrimetrische bepaling**

Detergenten worden uit het analysemonster geblazen met stikstof en opgevangen in een ethylacetaatoplossing. De nonion-actieve detergentia worden neergeslagen met een bismut reagens. Na filtratie wordt het neerslag opgelost en de hoeveelheid bismut bepaald met behulp van een potentiometrische titratie met een carbatoplossing.

### **23. Bepaling van het zware-metalengehalte in bodemmonsters**

Proces	geochemische evenwichten;
Fase	bodem en waterfase;
Bemonstering	sediment en water;
Parameter	metaalconcentratie;
Status	huidige techniek;
Toepassing	van belang in verband met toxische invloeden op de microbiologie.

#### *Methode*

De hier beschreven methode voor de bepaling van het zware-metalengehalte in de bodem is geschikt voor de zware metalen uit de toetsingstabel leidraad bodembescherming.

Voeg aan 2,0 gram gedroogd bodemmonster in een PFA-destructievat 10 ml HNO<sub>3</sub> (> 15 mol/l,  $d > 1,42$  g/ml) en 2 ml demiwater toe. Voer een koude voorextractie uit door het destructievat 5 minuten in de zuurkast te plaatsen. Sluit daarna het destructievat. Plaats per monster 12 vaten, waarvan een blanco in een gekalibreerde microgolfoven en doorloop het volgende extractieprogramma:

5 minuten 30 % (180 W, 3,4 bar), 10 minuten 60 % (360 W, 8,2 bar), 15 minuten 85 % (510 W, 12 bar) en een afkoelstap van 5 minuten 0 %. Spoel de monsters via een trechter over in een maatkolf, vul aan tot 50 ml en homogeniseer de oplossing. Filtreer kort voor de analyse met ICP/MS via een voorbevochtigd vouwfilter de benodigde hoeveelheid monstermateriaal af. Verdun het monster met 'SUPRA PURE' met een factor 40, zodat de totale verdunningsfactor 1 : 1000 wordt. Het elementgehalte in bodemmonster in mg/kg droge stof wordt bepaald door de analysewaarde met de verdunningsfactor ( $1000 = (50\text{gr}/2\text{gr}) \cdot 40$ ) te vermenigvuldigen.

Wanneer in de tekst wordt gesproken over de bepaling van metalen, wordt naast de bepaling van een aantal metalen ook de bepaling van een aantal niet-metalen (elementen) bedoeld, zoals arseen.

Het totale analytische proces voor de bepaling van metalen bestaat uit de volgende onderdelen:

- ontsluiting (destructie) van het monster;
- instrumentele meting.

#### *Ontsluiting*

De koningswaterontsluiting wordt beschreven door twee normen: NEN 6465 en NVN 5770. Voor de bepaling van het totaalgehalte aan kwik in onder andere water wordt een ontsluiting met

broom conform NEN 6445 gebruikt. Voor de bepaling van kwik in bijvoorbeeld afvalwater wordt een ontsluiting met kaliumpermanganaat/kaliumpersulfaat conform NEN 6449 gebruikt. Deze norm zal worden vervangen door NEN-EN 1483 (1994).

#### *Instrumentele meting*

##### *Methode/Naam*

- Ontwerp NEN-EN 1483; Water - Bepaling van het gehalte aan kwik (zal NEN 6449 gaan vervangen); 1994;
- NPR 6425; Atomaire-emissie spectrometrie met inductief gekoppeld plasma - Algemene richtlijnen; 1995;
- NEN 6426; Water - Bepaling van 40 elementen met behulp van atomaire emissiespectrometrie met inductief gekoppeld plasma; 1995;
- NEN 6445; Water - Bepaling van het totale gehalte aan kwik met behulp van atomaire-absorptiespectrofotometrie. Ontsluiting met broom; 1978;
- NEN 6449; Water - Bepaling van het totale gehalte aan kwik met behulp van atomaire-absorptiespectrofotometrie. Ontsluiting met permanganaat en persulfaat; 1981;
- NPR 6450; Water - Algemeen voorschrift voor atomaire-absorptiespectrometrie; 1980;
- NEN 6457; Water en slibhoudend water - Bepaling van het gehalte aan arseen met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie (grafietoventechniek); 1994;
- NEN 6458; Water - Bepaling van het gehalte aan cadmium met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie (grafietoventechniek); 1983;
- NEN 6465; Water, lucht en bodem - Monstervoorbehandeling van slib, slibhoudend water, luchtstof en grond voor de bepaling van elementen met atomaire-absorptiespectrometrie - ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur; 1992.

## **24. PAK**

Proces	afbraak, verspreiding;
Fase	bodem en waterfase;
Bemonstering	sediment en water;
Parameter	PAK-concentratie;
Status	huidige techniek;
Toepassing	aanwezigheid en eventuele afname van PAK's.

##### *Werkwijze/Naam*

- VPR C85-11; Ministerie van VROM, voorlopige praktijkrichtlijnen voor bemonstering en analyse bij bodemverontreinigingsonderzoek; december 1985;
- 2<sup>e</sup> Ontwerp-NEN 5731; Bodem - Bepaling van de gehalten aan tien polycyclische aromatische koolwaterstoffen met behulp van hogedruk-vloeistofchromatografie; 1994;
- 2<sup>e</sup> Ontwerp-NEN 5771; Bodem en waterbodem - Bepaling van de gehalten aan polycyclische aromatische koolwaterstoffen in waterbodem met behulp van hogedruk-vloeistofchromatografie; 1994.

##### *Samenvatting*

Watermonsters worden met petroleumether geëxtraheerd. De organische fase wordt afgescheiden en met natriumsulfaat gedroogd. Het extract wordt ingedampt en gezuiverd over gedeactiveerde aluminiumoxide. Na het indampen wordt het residu overgebracht in acetonitril. Dit extract wordt vervolgens gemeten met behulp van HPLC (Hoge Druk Vloeistof Chromatografie).

## **25. Olie en vetten (pee)**

Proces	afbraak, verspreiding;
Fase	bodem en waterfase;

Bemonstering sediment en water;  
Parameter concentratie;  
Status huidige techniek;  
Toepassing dit zijn soms afbraakproducten én deze dienen als substraat bij de afbraak van CKW's.

*Methoden/Naam*

- NEN 6671; Afvalwater en slib - Gravimetrische bepaling van gehalte aan petroleumether extraheerbare oliën en vetten - Soxhlet extractie; 1994;
- NEN 6672; Afvalwater - Gravimetrische bepaling van gehalte aan petroleumether extraheerbare oliën en vetten - Directe extractie; 1994.

*Samenvatting*

**Gravimetrische bepaling**

In zuur milieu worden de met petroleumether extraheerbare bestanddelen afgescheiden en op een filter verzameld. Na een soxhlet extractie met petroleumether en afdampen van het oplosmiddel wordt het geëxtraheerde vetachtige materiaal gravimetrisch bepaald.

**26. Lagere vetzuren**

Proces afbraak, verspreiding;  
Fase bodem en waterfase;  
Bemonstering sediment en water;  
Parameter concentratie;  
Status huidige techniek;  
Toepassing dit zijn soms afbraakproducten én deze dienen als substraat bij de afbraak van CKW's.

*Werkwijze/Naam*

**Gaschromatografische bepaling met LR-MS-detectie**

Gaschromatografische bepaling van lagere vetzuren (C<sub>1</sub> tot en met C<sub>5</sub>); Vakgroep Waterzuivering, LH Wageningen; ongedateerd.

*Samenvatting*

Een watermonster wordt, na aanzuren met zoutzuur, rechtstreeks geïnjecteerd en gemeten. Een bodemonster wordt eerst geëxtraheerd met een verdunde oplossing van zoutzuur.

**27. Aromatische en chloorhoudende oplosmiddelen**

Proces afbraak, verspreiding;  
Fase bodem en waterfase;  
Bemonstering sediment en water;  
Parameter concentratie;  
Status huidige techniek.

#### Werkwijze/Naam

#### **Gaschromatografische bepaling met LR-MS-detectie (SIM)**

- 2<sup>e</sup> Ontwerp-NEN 6407; Water - Gaschromatografische bepaling van het gehalte van een aantal monocyclische aromaten en naftaleen met behulp van de 'purge and trap' methode en thermische desorptie; 1996;
- Ontwerp-NVN 5732; Bodem - Gaschromatografische bepaling van het gehalte aan vluchtige aromatische koolwaterstoffen en naftaleen en vluchtige gehalogeneerde koolwaterstoffen met behulp van 'purge en trap' en thermische desorptie; 1994;
- EPA Method 524.2 rev. 3.0; Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gaschromatography-mass spectrometry; 1989;
- EPA Method 624 en EPA Method 1624; Water and solids - Volatile organic compounds by isotope dilution GC-MS; 1989;
- Ontwerp-NEN 5718; Bodem - Bepaling van de gehalten aan organochloorbestrijdingsmiddelen (OCB's), chloorbenzenen en polychloorbifenylen (PCB's) in waterbodem met behulp van gaschromatografie; 1994;
- Ontwerp-NEN-ISO 6468; Water - Bepaling van het gehalte aan organochloorbestrijdingsmiddelen, polychloorbifenylen en chloorbenzenen - Gaschromatografische methode na vloeistofextractie; 1994.

#### Samenvatting

#### **Aromatische en chloorhoudende oplosmiddelen**

De vluchtige verbindingen worden uit het watermonster gedreven met behulp van helium en geadsorbeerd aan een adsorptiemiddel (purge en trap). De geadsorbeerde verbindingen worden online thermisch gedesorbeerd en gaschromatografisch gemeten met behulp van LR-MS-detectie, gebruikmakend van de SIM-techniek.

Bodemmonsters, slib en vaste materialen worden geëxtraheerd met methanol. Een deel van het methanolextract wordt toegevoegd aan zuiver water, waarna de opwerking en meting analoog aan watermonsters plaatsvindt.

#### **Chloorbenzenen**

De meest vluchtige chloorbenzenen (mono-, di- en tri-) worden opgewerkt en gemeten zoals is beschreven bij aromatische en chloorhoudende oplosmiddelen. De niet-vluchtige chloorbenzenen (tetra-, penta- en hexa-) worden opgewerkt en gemeten zoals is beschreven bij organochloorpesticiden en PCB's met pentaan in plaats van petroleumether. Bij monsterneming van vinylchloride moet men erop bedacht zijn dat vinylchloride zeer vluchtig is.

#### **28. Extraheerbare organohalogeenvverbindingen (EOX)**

Proces	afbraak, verspreiding;
Fase	bodem en waterfase;
Bemonstering	sediment en water;
Parameter	concentratie;
Status	huidige techniek.

#### Werkwijze/Naam

#### **Microcoulometrische bepaling na verbranding van het monsterextract**

- 2<sup>e</sup> Ontwerp-NEN 5735; Bodem - Bepaling van het halogeengehalte afkomstig van niet-vluchtige, met petroleumether extraheerbare organohalogeenvverbindingen; 1994;
- Ontwerp-NEN 5777; Bodem - Bepaling van het halogeengehalte afkomstig van niet-vluchtige met petroleumether en aceton extraheerbare organohalogeenvverbindingen (EOX) in waterbodem met behulp van coulometrie; 1994;
- NEN 6402; Water - Bepaling van het halogeengehalte afkomstig van niet-vluchtige, met petroleumether extraheerbare organohalogeenvverbindingen; 1991;

- NEN 6676; Afvalwater - Bepaling van met petroleumether extraheerbare organisch gebonden halogenen (EOX-AW); 1994;
- Besluit Aanwijzing Gevaarlijke Afvalstoffen; Staatsblad 1993.

#### *Samenvatting*

Een watermonster wordt geëxtraheerd met petroleumether; een bodemonster met aceton en petroleum-ether, waarna het extract microcoulometrisch wordt gemeten. Als de bepaling volgens NEN 6676 wordt uitgevoerd (afvalwater, EOX-AW), is er tijdens de monsteropwerking *geen* indampstap. Dit houdt in dat de vluchtige extraheerbare bestanddelen worden meebepaald.

NEN 6402 heeft wel een indampstap; bij deze methode worden de vluchtige extraheerbare bestanddelen niet of onvolledig meebepaald.

Minerale olie wordt verdund met hexaan en kan daarna rechtstreeks worden gemeten. Met de microcoulometrische meting worden alle chloorverbindingen in het extract volledig bepaald. Broom- en joodverbindingen worden niet volledig bepaald; fluorverbindingen worden niet meebepaald.

### **29. Bemonstering van vinylchloride**

Proces	afbraak, verspreiding;
Fase	waterfase;
Bemonstering	watermonsters, waarbij dient te worden opgelet dat er geen vervluchtiging optreedt;
Parameter	concentratie;
Status	huidige techniek;
Toepassing	afbraakproduct.

#### *Naam/Methode*

- Gaschromatografische bepaling met LR-MS-detectie (SIM);
- EPA 524.2 rev. 3.0; Water - Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Gaschromatography-Mass Spectrometry; 1989;
- EPA 624 en EPA 1624; Water and solids - Volatile Organic Compounds by Isotope Dilution GC-MS; 1989.

#### *Samenvatting*

Vinylchloride wordt uit het water gedreven met behulp van helium en geadsorbeerd aan een adsorptiemiddel (purge and trap). De geadsorbeerde vinylchloride wordt on-line thermisch gedesorbeerd en gaschromatografisch gemeten met LR-MS-detectie gebruikmakend van de SIM-techniek.

De dienst Milieu en Water (afdeling Bodemsanering) van de Provincie Zuid Holland heeft, in overleg met de Regionale Inspectie voor de Milieuhygiëne in Zuid Holland, met TAUW Milieu B.V. en IWACO B.V. een onderzoek uitgevoerd, waarin verschillende methoden voor de bemonstering van vinylchloride in grondwater worden vergeleken.

Aanleiding voor dit onderzoek vormen de verschillen in monsternamemethoden die momenteel naast elkaar worden gebruikt worden.

Het betreft de volgende methoden:

- IWACO-methode (IWA-Bailer);
- TAUW-methode (vials);
- traditionele methode conform de NEN-5745: 1993 (flessen).

### **IWACO**

Het belangrijkste kenmerk van de IWACO-methode is dat monstername en monsteropslag worden gecombineerd. Een met kogelkranen afsluitbaar vaatje (de IWA-Bailer) wordt in de peilbuis gebracht. Onder grondwaterniveau (ter hoogte van het filter) wordt de IWA-Bailer een aantal maal doorspoeld. Nadat het vaatje aan de slang omhoog getrokken is, worden de kogelkranen afgesloten. Een pulsknikker aan de onderzijde van de IWA-Bailer voorkomt het leeglopen tijdens het omhoog halen.

De IWA-Bailer wordt in een transportkoker met koelelementen geplaatst. Verder worden geen conserveringsmiddelen toegevoegd. In het laboratorium laat men de IWA-Bailer uitstromen in een vial met behulp van een uitstroomslang. Deze vial wordt in het analyse-apparaat on-line behandeld. Voor de analyse wordt vinylchloride met behulp van de purge and trap techniek uit het watermonster geïsoleerd en van andere componenten gescheiden met behulp van gaschromatografie. De detectie vindt hierna plaats met behulp van een massaspectrometer. De bepalingsgrens van de methode is 0,1 µg/l.

### **TAUW**

De door TAUW Milieu ontwikkelde bemonsteringsmethode richt zich vooral op het beperken van vervluchtiging na de monstername. De monstername vindt plaats door middel van vials, waarin door middel van een injectiespuit onderdruk is aangebracht. Door middel van een 'dubbele naald' wordt het water direct uit de pompslang (achter de pomp) in de vial getrokken, met de onderdruk als drijvende kracht. Het grondwater wordt met behulp van een slangpomp (grondwater ondieper dan 5 m -mv en PE-slang) of een onderwaterpomp (grondwater op grotere diepte dan 5 m -mv) onttrokken.

De vials worden in aluminiumfolie gewikkeld en gekoeld. De analysemethode is gebaseerd op 'purge and trap' in combinatie met gaschromatografie gekoppeld met massaspectrometrie (GC-MS). Hierbij wordt de vinylchloride door middel van doorleiden van helium uit het watermonster en de bovenstaande lucht gedreven ('purge') en geadsorbeerd op een vaste fase ('trap'). Door thermische desorptie wordt de vinylchloride weer vrijgemaakt en vervolgens met GC-MS gemeten (idem IWACO). Het geheel wordt in een volledig geautomatiseerde 'on-line' opstelling gerealiseerd. Hierbij kan de afgesloten vial rechtstreeks op het instrument worden geplaatst, zonder enig risico van vervluchtigen bij het hanteren van het monster.

### **NEN 5745: 1993 Ontw.**

Nadat het filter is schoongespoeld, wordt de slang van de slangpomp naar beneden gebracht ter hoogte van het filter. Vervolgens wordt een monsterfles (groen glas, inhoud 250 ml) voorgespoeld en daarna wordt de glazen monsterfles volledig gevuld. De monsterfles wordt gekoeld naar het laboratorium gebracht.

In een door TAUW Milieu B.V. en IWACO B.V. gezamenlijk uitgevoerd onderzoek is niet eenduidig aangetoond dat de met specifiek ontwikkelde methoden verkregen methoden significant verschillen van de met de normale monstermethode verkregen resultaten. Ook onderling vertoonden de methoden geen verschillen.

Volgens de NPR 5741: 1994 moet de wachttijd tussen het plaatsen van de peilbuis en de monsterneming van het grondwater uit de peilbuis minimaal 1 week bedragen [NPR 5741, 1994].



De inhoud van de peilbuis wordt minimaal 3 x doorgepompt alvorens een pH- en Ec-meting wordt uitgevoerd. Grondwater wordt met een PE-slang op filterhoogte rustig afgepompt. Monsternameflessen worden volledig gevuld.

### 30. Vluchtige organohalogeenvverbindingen (VOX)

Proces	afbraak, verspreiding;
Fase	waterfase;
Bemonstering	sediment en water;
Parameter	concentratie;
Status	huidige techniek.

#### *Werkwijze/Naam*

#### **Microcoulometrische bepaling na thermische desorptie van de tenaxbuis**

NEN 6401; Water - Bepaling van het halogeengehalte afkomstig van vluchtige organohalogeenvverbindingen; 1991.

#### *Samenvatting*

Door een verwarmd watermonster of een verwarmde suspensie van bodemmateriaal wordt stikstof geleid. De hierbij uitgeblazen vluchtige componenten worden geadsorbeerd op een tenaxbuis die daarna rechtstreeks kan worden gemeten. Zeer vluchtige verbindingen, zoals vinylchloride, kunnen onvolledig worden geadsorbeerd. Met deze methode worden alle geadsorbeerde chloorverbindingen volledig bepaald. Broom- en joodverbindingen worden niet volledig bepaald; fluorverbindingen worden niet meebepaald.

### 31. Adsorbeerbare organohalogeenvverbindingen (AOX)

Proces	afbraak, verspreiding;
Fase	waterfase;
Bemonstering	water;
Parameter	concentratie;
Status	huidige techniek.

#### *Werkwijze/Naam*

#### **Microcoulometrische bepaling na verbranding van het adsorbens**

- ISO 9562; Water quality - Determination of adsorbable organic halogens (AOX); 1989;
- KIWA-handleiding bij de AOCl-bepaling in water;
- DIN 38409, Teil 14; 1985;
- DIN 38414, Teil 18; 1989;
- Ontwerp NEN-EN 1485; Water - Bepaling van het gehalte aan adsorbeerbare organisch gebonden halogenen (AOX); 1994.

#### *Samenvatting*

De in een watermonster aanwezige organische verbindingen worden geadsorbeerd aan actieve kool. Het halogeengehalte wordt daarna gemeten door verbranding.

Een bodem- of slibmonster wordt gemengd met actieve kool en daarna rechtstreeks gemeten door verbranding.

Met deze methode worden alle geadsorbeerde chloorverbindingen volledig bepaald. Broom- en joodverbindingen worden niet volledig bepaald; fluorverbindingen worden niet meebepaald.

### 32. Organochloorpesticiden en PCB's

Proces	afbraak, verspreiding;
Fase	bodem en waterfase;
Bemonstering	sediment en water;
Parameter	concentratie;
Status	huidige techniek.

#### *Werkwijze/Naam*

##### **Gaschromatografische bepaling met ECD-detectie**

- Ontwerp NEN 5718; Bodem - Bepaling van de gehalten aan organochloor-bestrijdingsmiddelen (OCB's), chloorbenzenen en polychloorbifenylen (PCB's) in waterbodem met behulp van gaschromatografie; 1994;
- 2<sup>e</sup> Ontwerp-NEN 5734; Bodem - Gaschromatografische bepaling van de gehalten aan organochloorbestrijdingsmiddelen (OCB's), polychloorbifenylen (PCB's) en chloorbenzenen; 1995;
- J.T. van de Bos, Verslag afstudeeronderzoek GPC; 1995;
- 'The Pesticide Manual', C.R. Worthing en S.B. Walker (eds.), 9<sup>e</sup> editie; 1991;
- 'Chemiekaarten', 7<sup>e</sup> editie; 1991.

#### *Samenvatting*

Watermonsters worden geëxtraheerd met petroleumether. Bodem, slibmonsters en vaste materialen worden geëxtraheerd met aceton en petroleumether. Het petroleumetherextract wordt gedroogd met behulp van natriumsulfaat, ingedampd met behulp van Kuderna-Danish en gezuiverd over gedeactiveerde aluminiumoxide met behulp van preparatieve vloeistofchromatografie.

Olie wordt verdund met petroleumether en gezuiverd met behulp van preparatieve vloeistofchromatografie. Het extract wordt simultaan over twee kolommen van verschillende lengte en polariteit gescheiden. Een verbinding wordt aanwezig geacht, wanneer op beide kolommen een piek op de juiste plaats verschijnt. Voor de kwantificering wordt de laagste van beide pieken gebruikt.

### 33. Organofosfor- en organostikstofpesticiden

Proces	afbraak, verspreiding;
Fase	bodem en waterfase;
Bemonstering	sediment en water;
Parameter	concentratie;
Status	huidige techniek.

#### *Werkwijze/Naam*

##### **Gaschromatografische bepaling met NPD-detectie**

- Voorlopige Praktijkrichtlijnen (VPR) voor opwerking en analyse organofosfor bestrijdingsmiddelen in grond en grondwater (VPR C85-17/18 of VPR C88-17/18);
- R.C.C. Wegman, H.H. van den Broek, A.W.M. Hofstee en J.A. Marsman; Determination of triazines, organophosphorous containing pesticides and aromatic amines in soil samples; Laboratory of Organic Chemistry National Institute of Public Health and environmental Hygiene, P.O. Box 1, 3720 BA Bilthoven, the Netherlands; 1984;
- 'The Pesticide Manual', C.R. Worthing en S.B. Walker (eds.), 9<sup>e</sup> editie; 1991;
- Ontwerp-NVN 6409; Water- Bepaling van stikstof- en fosforbestrijdingsmiddelen met gaschromatografie; 1996.

#### *Samenvatting*

Bodem- en slibmonsters worden geëxtraheerd met aceton en dichloormethaan. Watermonsters worden geëxtraheerd met dichloormethaan. Het dichloormethaanextract wordt gedroogd met

behulp van natriumsulfaat, Kuderna-Danish ingedampt en onder stikstof overgebracht in heptaan. De organofosfor- en organostikstofbestrijdingsmiddelen worden gaschromatografisch gescheiden op twee capillaire kolommen met verschillende polariteit en gedetecteerd met behulp van twee stikstof-fosfordetectoren (NPD).

#### 34. Broomhoudende koolwaterstoffen

Proces	afbraak, verspreiding;
Fase	bodem en waterfase;
Bemonstering	sediment en water;
Parameter	concentratie;
Status	huidige techniek.

##### *Werkwijze/Naam*

##### ***Gaschromatografische bepaling met LR-MS-detectie (SIM)***

- NEN 6498; Drinkwater - Gaschromatografische bepaling van de gehalten aan trihalomethanen; 1986;
- Voorlopige Praktijkrichtlijnen voor bemonstering en analyse bij bodemverontreinigingsonderzoek; C85-10/12; 1985;
- EPA Method 601 - purgeable Halocarbons; 1984.

##### *Samenvatting*

De bepaling vindt analoog plaats aan die van aromatische en chloorhoudende oplosmiddelen.

#### 35. Alcoholen en diverse polaire oplosmiddelen

Proces	afbraak, verspreiding;
Fase	bodem en waterfase;
Bemonstering	sediment en water;
Parameter	concentratie;
Status	huidige techniek.

##### *Werkwijze/Naam*

##### ***Gaschromatografische bepaling met LR-MS-detectie (SIM)***

Headspace Analysis and Related Methods in Gas Chromatography; B.V. Loffe, A.G. Vitenberg; ISBN-0-471-06507-2; 1982.

##### *Samenvatting*

De bepaling wordt uitgevoerd met behulp van statische headspace. Van een bodem- of slibmonster wordt vooraf met water een slurry gemaakt; een watermonster wordt zonder voorbehandeling in behandeling genomen.

Een analysemonster wordt in een septumflesje bij een bepaalde temperatuur in een afgesloten systeem verwarmd. Nadat evenwicht bereikt is tussen de water- en gasfase, worden de oplosmiddelen die in de gasfase aanwezig zijn on-line gaschromatografisch gemeten.

### 36. Methaan

Proces	afbraak;
Fase	waterfase/gasfase;
Bemonstering	water en bodemlucht;
Parameter	concentratie;
Status	huidige techniek.

#### *Werkwijze/Naam*

Zie 37.

### 37. Ethaan/Etheen

Proces	afbraak;
Fase	waterfase/gasfase;
Bemonstering	water en bodemlucht;
Parameter	concentratie;
Status	huidige techniek.

#### *Werkwijze/Naam*

Analyse zeer vluchtige koolwaterstoffen (Interne IWACO-standaard). Deze methode is geschikt voor de kwantitatieve analyse in grondwater van: methaan, ethaan, etheen, propaan, acetyleen, propeen, propyn, n-butaan en n-pentaaan.

#### *Samenvatting*

##### **Monstername**

De monstername is aan strikte voorwaarden gebonden. De snelheid, waarmee het grondwater wordt opgepompt, mag maximaal 200 ml/min bedragen; de te bemonsteren vial dient eerst volledig te worden doorgespoeld, voordat deze zonder headspace wordt afgesloten. De vial moet koel worden vervoerd.

##### **Analyse**

In de bemonsterde vial wordt 10 ml headspace gemaakt. De monstervial wordt in de tray van de autosampler geplaatst. Nadat de vials geconditioneerd zijn bij een vooraf ingestelde temperatuur, wordt uit de headspace een hoeveelheid op de gaschromatograaf geïnjecteerd. Op een CPWax-voorkolom worden gechloroerde en hoogkokende componenten afgevangen. De zeer vluchtige componenten worden geconcentreerd op een cryogeen gekoelde, gecoate liner. Door ballistische verwarming worden de componenten vervolgens op een analytische kolom met fase  $Al_2O_3$  gebracht en gescheiden. Detectie vindt plaats met een vlamionisatiedetector (FID).

### 38. In situ analyse van zuurstof, koolstofdioxide en methaan in de bodemlucht

Proces	biologische afbraak;
Fase	gasfase;
Bemonstering	continue bodemluchtmonstering;
Parameter	concentratie in vol % (bodemlucht);
Status	huidige techniek;
Kosten	aanschafkosten van de Landfill Analyser bedragen circa f 5.500,- en de operationele kosten per dag zijn f 100,- ;
Toepassing	in situ analyse van zuurstof, koolstofdioxide en methaan in de bodemlucht.

#### *Achtergrond*

Methaan en koolstofdioxide hebben een specifiek absorptiespectrum. Wanneer moleculen van deze gassen tussen een stralingsbron (IR) en een detector worden geplaatst, kan de in het gas

optredende absorptie voor specifieke golflengten worden gemeten. Voor zuurstof wordt aangenomen dat het elektrisch signaal van de gepolariseerde elektrode, waar reductie van zuurstof naar water plaatsvindt, een maat is voor de zuurstofconcentratie.

#### *Methode*

Van de bodemlucht wordt het zuurstofgehalte elektrochemisch bepaald (zuurstofelektrode), terwijl de gehalten aan methaan en koolstofdioxide worden bepaald volgens NDIR (Non Dispersive InfraRed). De analysetijd (simultaan voor zuurstof, methaan en koolstofdioxide) bedraagt circa 20 seconden. De nauwkeurigheid bedraagt 0,3 % (bij range 0 - 10 vol %) tot 5 % (bij range 0 - 00 vol %). De detectielimiet is circa 0,1 vol %. Het systeem is gevalideerd.

#### *Interpretatie*

Kalibratie van de meter vindt zowel voor als na elke meting plaats per individuele component. Er behoeft zodoende geen handmatige correctie voor temperatuur en druk meer plaats te vinden.

### **39. Minerale olie en olieproducten met behulp van gaschromatografie**

Proces	afbraak, verspreiding;
Fase	bodem en waterfase;
Bemonstering	sediment en water;
Parameter	concentratie;
Status	huidige techniek.

#### *Werkwijze/Naam*

#### ***Gaschromatografische bepaling met FID-detectie; kwantitatieve en kwalitatieve methode***

- Ontwerp-NEN 5733; Bodem - Bepaling van het gehalte aan minerale olie in grond met behulp van infrarood-spectrometrie en gaschromatografie; 1991;
- Ontwerp-NVN 6678; Water - Bepaling van het gehalte aan minerale olie met gaschromatografie; 1995;
- R.J. van Delft; De gaschromatografische bepaling van minerale olie; intern rapport TAUW Milieu B.V.; 1994;
- R.J. van Delft, A.S.M.J. Doveren, A.G. Snijders; Fresenius J. Anal. Chem. 350, 638-641; 1994.

#### *Principe*

Watermonsters worden geëxtraheerd met heptaan; bodem-, slibmonsters en monsters bestaande uit vaste materialen met aceton en heptaan. Om polaire verbindingen van natuurlijke oorsprong te verwijderen, worden de extracten van bodemmonsters gezuiverd met florisil. Het heptaanextract wordt zonder indampstap gemeten tegen een externe standaard van motorolie.

Bij de rapportage wordt de volgende informatie verstrekt:

#### ***Kwantitatief***

gehalte in het monster, bepaald op basis van het traject tussen C<sub>10</sub>-alkaan en C<sub>40</sub>-alkaan (kooktraject 175 - 525 °C);

bij een uitgebreide analyse: gehalte in het monster opgedeeld in acht koolwaterstoffracties (C<sub>10</sub> - C<sub>12</sub>, C<sub>12</sub> - C<sub>16</sub>, C<sub>16</sub> - C<sub>20</sub>, C<sub>20</sub> - C<sub>24</sub>, C<sub>24</sub> - C<sub>28</sub>, C<sub>28</sub> - C<sub>32</sub>, C<sub>32</sub> - C<sub>36</sub>, C<sub>36</sub> - C<sub>40</sub>).

#### ***Kwalitatief***

olieproduct of onbekend product, met vermelding van het overeenkomstige normaalalkanen-traject.

### **40. Minerale olie en olieproducten met behulp van infraroodspectrometrie**

Proces	afbraak, verspreiding;
Fase	bodem en waterfase;

Bemonstering sediment en water;  
Parameter concentratie;  
Status huidige techniek.

#### *Werkwijze/Naam*

##### **Spectrofotometrische methode**

- NEN 6675; Water - Bepaling van het gehalte aan minerale olie met behulp van infraroodspectrofotometrie; 1989;
- NEN 6675/C1; Water - Bepaling van het gehalte aan minerale olie met behulp van infraroodspectrometrie; 1992;
- RIZA richtlijnen voor onderzoek van de kwaliteit van baggerslib ten behoeve van slibstortingen; 1982.

#### *Principe*

Watermonsters worden geëxtraheerd met freon 113, gezuiverd over florisil en gemeten met behulp van FT-IR conform NEN 6675.

Bodemmonsters worden na drogen gesoxhletteerd met freon, gezuiverd over florisil en gemeten met behulp van FT-IR overeenkomstig de richtlijnen van het RIZA.

Bij de IR-methode is het niet mogelijk het kooktraject van de minerale olie te definiëren en de herkomst van de verbindingen te bepalen. Relatief hoge concentraties aan polaire verbindingen en halogeen-koolwaterstoffen kunnen een vals-positief resultaat veroorzaken. Zwak polaire verbindingen van recent biogene oorsprong kunnen worden meebepaald.

#### **41. GC-MS**

Proces afbraak, verspreiding;  
Fase bodem en waterfase;  
Bemonstering sediment en water;  
Parameter concentratie;  
Status huidige techniek.

#### *Standaard onderzoek naar vluchtige verbindingen met behulp van GC-MS*

##### **Gaschromatografische bepaling met LR-MS-detectie**

Bij het standaard GC-MS-onderzoek wordt een monster onderzocht op de aanwezigheid van circa 42 vluchtige verbindingen. De werkwijze is identiek aan die beschreven voor 'Aromatische en chloorhoudende oplosmiddelen'.

#### *Standaard onderzoek naar niet-vluchtige verbindingen met behulp van GC-MS*

##### **Gaschromatografische bepaling met LR-MS-detectie**

Bij het standaard GC-MS-onderzoek wordt op basis van standaardpakketten een monster onderzocht op de aanwezigheid van circa 104 niet-vluchtige verbindingen. Identificatie en kwantificering vindt plaats ten opzichte van de zuivere stoffen. Als in het monster nog andere verbindingen worden gedetecteerd, zal hiervan melding worden gemaakt bij de rapportage; deze verbindingen worden echter niet geïdentificeerd of gekwantificeerd.

Watermonsters worden geëxtraheerd met dichloormethaan. Het extract wordt na indampen gaschromatografisch gemeten.

#### *Uitgebreid onderzoek naar vluchtige of niet-vluchtige verbindingen met behulp van GC-MS*

##### **Gaschromatografische methode met LR-MS-detectie**

Bij het uitgebreid GC-MS-onderzoek worden alle in het monster aanwezige vluchtige of niet-vluchtige verbindingen (mits gaschromatografeerbaar en in voldoende concentratie aanwezig) geïdentificeerd en gekwantificeerd. De analyse bestaat uit twee onderdelen:

- Op basis van standaardpakketten wordt een monster onderzocht op de aanwezigheid van circa 42 vluchtige of circa 104 niet-vluchtige verbindingen. Identificatie en kwantificering vindt plaats ten opzichte van de zuivere stoffen.
- Identificatie van alle overige gedetecteerde verbindingen, waarbij gebruik wordt gemaakt van een computerbestand van 100.000 referentiespectra. De (semi-)kwantificering vindt plaats ten opzichte van interne standaarden.

De werkwijze is vergelijkbaar met die van 'Standaard onderzoek van vluchtige of niet-vluchtige verbindingen met GC-MS'. Dat wil zeggen dat uitsluitend de verbindingen kunnen worden aangetoond, die met één van deze methoden isoleerbaar (met behulp van 'purge and trap' of extractie) zijn.

#### *Niet-standaard onderzoek naar vluchtige of niet-vluchtige verbindingen met behulp van GC-MS* **Gaschromatografische methode met LR-MS-detectie**

Bij niet-standaard GC-MS-onderzoek wordt het monster kwalitatief en kwantitatief onderzocht op de aanwezigheid van 1 - 5, 6 - 10 of 11 - 20 vluchtige of niet-vluchtige verbindingen. Het maximum aantal verbindingen wordt vooraf door de opdrachtgever bepaald.

De methode kent twee doeleinden:

- Met de methode kan worden nagegaan of bepaalde vooraf door de opdrachtgever gespecificeerde organische microverontreinigingen, die eventueel niet behoren tot de standaardpakketten, aanwezig zijn in het analysemonster.
- Met de methode kunnen ook onbekende organische microverontreinigingen, mits gaschromatografeerbaar en isoleerbaar, worden geïdentificeerd. Rapportage vindt plaats van maximaal 5, 10 of 20 verbindingen met de hoogste concentratie. De overige verbindingen met lagere concentratie worden niet gerapporteerd. In sommige gevallen kan ook op stofgroep worden geselecteerd.

De werkwijze is meestal vergelijkbaar met die van 'Standaard onderzoek van vluchtige of niet-vluchtige verbindingen met GC-MS'. Het is mogelijk dat afhankelijk van de gevraagde verbindingen een afwijkende monstervoorbehandeling moet worden gehanteerd. Als de zuivere stof voorhanden is, en het opwerkrendement van de gevraagde verbinding bekend is, vindt kwantificering plaats ten opzichte van de zuivere stof. Als dit niet het geval is, vindt een semi-kwantificering plaats ten opzichte van een interne standaard. Bij de rapportage wordt dan vermeld dat de concentratie als 'indicatieve waarde' moet worden beschouwd. Voor bepalingsgrenzen van de niet-vluchtige verbindingen uit het standaardpakket zie 'Standaard onderzoek naar niet-vluchtige verbindingen met GC-MS'. Voor de bepalingsgrenzen van de vluchtige verbindingen uit het standaardpakket worden veelal 5 tot 10 maal hogere grenzen gerealiseerd als opgegeven bij 'Standaard onderzoek naar vluchtige verbindingen met GC-MS'.

#### *GC-MS-bevestiging van een groep organische verbindingen* **Gaschromatografische methode met LR-MS-detectie**

Bij een chromatografische analyse kan het, als gevolg van een complex chromatogram, moeilijk zijn een verbinding op basis van de retentietijd met zekerheid te identificeren. In dit geval kan gebruik worden gemaakt van de massaspectrometer, waarbij identificatie niet alleen plaatsvindt op grond van de retentietijd maar ook op grond van het massaspectrum, zodat een betrouwbare uitspraak wordt verkregen.

## **42. BTEX en minerale olie met een kit**

Naam	in situ analyse van BTEX en minerale oliecomponenten door middel van de Colorimetric Test Kit (HNU-Hanby methode) [Kroes, 1997];
Proces	stoftransport;
Fase	combinatie;
Bemonstering	grond, grondwater of (bodem)lucht;
Parameter	concentratie;
Status	huidige techniek.

#### *Achtergrond*

Er wordt van uitgegaan dat de lichtabsorptie bij een bepaalde golflengte een maat is voor de concentratie.

#### *Methode*

Deze test kit is gebaseerd op de HNU-Hanby methode en toepasbaar voor de (semi-kwantitatieve) analyse van BTEX en minerale oliecomponenten. De methode omvat het extraheren van koolwaterstoffen uit een lucht-, water- of grondmonster. Door het extract te mengen met een testoplossing wordt een gekleurd complex verkregen. De intensiteit van de kleur van het complex is evenredig met de hoeveelheid aromatische koolwaterstoffen in het extract. SRC heeft de Hanby methode aangepast door een ander oplosmiddel (testoplossing) te gebruiken voor extractie. Het gekleurde complex, wat met dit oplosmiddel wordt verkregen, is geheel oplosbaar (in tegenstelling tot een onoplosbare neerslag bij de HNU-Hanby methode), waardoor de mogelijkheid wordt verkregen om de 'kleurintensiteit' te meten in een (spectro)fotometer of een colorimeter. De analysetijd bedraagt circa 45 minuten per monster. De nauwkeurigheid bedraagt circa 30 - 50 %. De detectielimiet is vastgesteld op 0,05 - 0,4 ppm in grondwater en 5 - 200 ppm in grond, afhankelijk van de te analyseren componenten. De maximale detectielimiet geldt voor zware minerale olie, terwijl de minimale detectielimiet geldt voor BTEX. Het systeem is nog niet gevalideerd.

#### *Interpretatie*

Met behulp van een ijklijn van oplossingen met een bekende concentratie kan de hoeveelheid van de betreffende componenten worden bepaald. De analyseresultaten zijn semi-kwantitatief: de methode is niet component-specifiek, maar slechts 'groep-specifiek'.

#### *Overig*

De aanschafkosten van de test kit zijn circa f 2.700,--. De kosten per test zijn f 15,--. Opgemerkt moet worden dat tijdens de validatie, die in 1995 door IWACO is uitgevoerd, is vastgesteld dat de veldmeetmethode zeer gevoelig is voor de aanwezigheid van PAK.



#### 43. Fenolen (waterdampvluchtig, index)

Proces	afbraak, verspreiding;
Fase	waterfase;
Bemonstering	water;
Parameter	concentratie;
Status	huidige techniek.

##### *Methodes/Naam*

- EPA 420.2; Water en wastes - Total recoverable phenolics - Colorimetric, automated 4-AAP with distillation; 1974;
- NEN 6670; Water - Fotometrische bepaling van het gehalte aan met waterdampvluchtige fenolen; 1982.

##### *Samenvatting*

##### **Doorstroomanalyse**

De waterdampvluchtige fenolen worden door middel van een stoomdestillatie geïsoleerd uit een bodemonmonster. In het destillaat wordt het gehalte aan waterdampvluchtige fenolen fotometrisch bepaald. Watermonsters worden niet voorbehandeld. Naast fenol worden ook cresolen en andere fenolen (gedeeltelijk) meebepaald.

#### 44. Chloorfenolen en cresolen

Proces	afbraak, verspreiding;
Fase	bodem en waterfase;
Bemonstering	sediment en water;
Parameter	concentratie;
Status	huidige techniek.

##### *Werkwijze/Naam*

##### **Gaschromatografische bepaling met simultane FID- en ECD-detectie**

- R.C.C. Wegman en A.W.M. Hofstee; Chlorophenols in surface waters of the Netherlands (1976-1977), Water Research 13, 65-657; 1979;
- R.C.C. Wegman en H.H. van den Broek; Chlorophenols in sediment in the Netherlands (1976-1977), Water Research 17, 227-230; 1983;
- Voorlopige Praktijkrichtlijnen (VPR) voor bemonstering en analyse bij bodemverontreinigingsonderzoek, C85-114; 1985;
- Rijkswaterstaat Dienst Binnenwateren/RIZA analyse: OCB/PCB en chloorfenolen in oppervlaktewater, 336/8326/331.

##### *Samenvatting*

Een watermonster wordt aangezuurd met zoutzuur tot pH 2. Vervolgens wordt het monster tweemaal geëxtraheerd met toluen. Het toluenextract wordt tweemaal geëxtraheerd met een natriumhydroxide-oplossing. Na toevoeging van azijnzuuranhydride (derivatiseringsreagens) wordt de loofase geëxtraheerd met toluen. Het extract wordt gaschromatografisch geanalyseerd met elektron-capture en vlamionisatiedetectie. Een bodem- of slibmonster wordt, na aanzuren met zoutzuur, ultrasoon getrild met toluen. De verdere opwerking is hetzelfde als die van een watermonster.

#### 45. Weekmakers (ftalaten)

Proces	afbraak, verspreiding;
Fase	bodem en waterfase;
Bemonstering	sediment en water;
Parameter	concentratie;
Status	huidige techniek.

##### *Werkwijze/Naam*

##### ***Gaschromatografische methode met LR-MS-detectie (SIM)***

EPA Method 606, Phthalate Ester; 1984.

##### *Samenvatting*

Een watermonster wordt geëxtraheerd met dichloormethaan; een bodemmonster met aceton en dichloormethaan. Omdat bij de monsterextractie veel storende verbindingen worden meegeëxtraheerd, wordt LR-MS-detectie toegepast, gebruikmakend van de SIM-techniek. Hierdoor kunnen de ftalaten selectief worden bepaald.

#### 46. Glycolen

Proces	afbraak, verspreiding;
Fase	bodem en waterfase;
Bemonstering	sediment en water;
Parameter	concentratie;
Status	huidige techniek.

##### *Werkwijze/Naam*

##### ***Gaschromatografische bepaling met LR-MS-detectie***

##### *Samenvatting*

Een watermonster wordt zonder voorbereiding, rechtstreeks geïnjecteerd en gaschromatografisch gemeten. Een bodemmonster wordt geëxtraheerd met water, dat rechtstreeks wordt gemeten.

#### 47. Acrylaten

Proces	afbraak, verspreiding;
Fase	bodem en waterfase;
Bemonstering	sediment en water;
Parameter	concentratie;
Status	huidige techniek.

##### *Werkwijze/Naam*

##### ***Gaschromatografische bepaling met LR-MS-detectie***

Headspace Analysis and Related Methods in Gas Chromatography; B.V. Loffe, A.G. Vitenberg, ISBN-0-471-06507-2; 1982.

##### *Samenvatting*

De bepaling wordt uitgevoerd met behulp van statische headspace. Van een bodemmonster wordt vooraf met water een slurrie gemaakt; een watermonster wordt zonder voorbehandeling in behandeling genomen.

Een analysemonster wordt in een septumflesje bij een bepaalde temperatuur in een afgesloten systeem verwarmd. Nadat evenwicht bereikt is tussen de water- en gasfase, worden de acrylaten, die in de gasfase aanwezig zijn, on-line gaschromatografisch gemeten.

#### 48. Polychloordibenzo-*p*-dioxinen (PCDD) en polychloordibenzofuranen (PCDF)

Proces	afbraak, verspreiding;
Fase	bodem en waterfase;
Bemonstering	sediment en water;
Parameter	concentratie;
Status	huidige techniek.

##### *Werkwijze/Naam*

##### **Gaschromatografische bepaling met HR-MS-detectie**

- EPA Method 1613; Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution; revision B; 1994;
- F.W. Kutz et al.; The International Toxicity Equivalency Factor (I-TEF) Method of Risk Assessment for Complex Mixtures of Dioxins and Related Compounds; Chemosphere 20, p. 751; 1990.

##### *Samenvatting*

De bepaling wordt uitgevoerd overeenkomstig EPA Method 1613.

Aan het monster wordt een bekende hoeveelheid stabiele, <sup>13</sup>C-gelabelde, isomeren toegevoegd, waarna een extractie plaatsvindt. Het extract wordt gezuiverd door herhaalde kolomchromatografie en ingedampt tot een zeer klein volume, waarna de dioxinen worden bepaald met behulp van lage- en hoge-resolutie GC-MS.

Door de hoeveelheid gemeten <sup>13</sup>C-isomeren te vergelijken met de toegevoegde hoeveelheid, wordt het rendement van de opwerking bepaald.

Bij de rapportage worden de totalen per homologe groep vermeld. Tevens wordt bij iedere homologe groep de hoeveelheid 2,3,7,8-isomeren aangegeven, omdat deze als meest toxische isomeren worden beschouwd. Ten slotte worden de gehalten weergegeven als toxiciteitsequivalent, gebruikmakend van internationaal geaccepteerde toxiciteitsequivalentiefactoren (I-TEF).

#### 49. Non-ortho polychloorbifenylen (PCB'S)

Proces	afbraak, verspreiding;
Fase	bodem en waterfase;
Bemonstering	sediment en water;
Parameter	concentratie;
Status	huidige techniek.

##### *Werkwijze/Naam*

##### **Gaschromatografische bepaling met LR-MS-detectie**

- EPA Method 8280; The Analysis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxines and polychlorinated dibenzofurans Revision A, 1992;
- Voorlopige Praktijkrichtlijnen voor bemonstering en analyse bij bodemverontreinigingsonderzoek, C85-16; 1985;
- U.G. Ahlborg et al., Toxic Equivalency Factors for Dioxin-like PCBs. Report on a WHO-ECEH and IPCS consultation, December 1993; Chemosphere, Vol. 28, No. 6, 1049-1067; 1994.

##### *Samenvatting*

De monsteropwerking voor non-ortho PCB's is identiek aan die van dibenzodioxinen en dibenzofuranen.

## BIJLAGE D

### MONSTERNAMEMETHODEN VOOR GROND

#### 1. **Handboorgereedschap (Edelman-boor, 'riverside'-boor, grindboor, guts, ramguts, zuigerboor)**

Van het handboorgereedschap lijkt alleen de zuigerboor interessante toepassingen te hebben voor onverstoord monstername ten behoeve van NA. De zuigerboor bestaat uit een dunwandige roestvrijstalen buis met daarin een zuiger. Door de zuigerboor de grond in te drukken en tegelijk de zuiger(stang) omhoog te trekken, ontstaat er een onderdruk in de buis. Door de onderdruk komt en blijft het monster in de zuigerboor. De hoeveelheid gestoken monster per keer kan variëren tussen de 50 cm en 200 cm.

*Nadelen:* Alleen toepasbaar in weinig cohesieve gronden onder de grondwaterspiegel. Er moet met een ander boortype altijd eerst een gat worden geboord tot de gewenste monsterdiepte. Dit heeft een verstoring van de bovenkant van het monster tot gevolg, verstoring door blootstelling aan lucht of door wegzijgend boorwater. De onderkant van het gestoken monster wordt verstoord door blootstelling aan de atmosfeer bij het ophalen van het monster.

Een ander probleem betreft het overbrengen van het monster in monsterpotten. Dit kan nog veel meer atmosferische verstoring tot gevolg hebben. Eijkelpomp komt met een nieuw systeem (Biocore), dat deze atmosferische verstoring probeert te voorkomen. Het overbrengen van de monsters in monsterpotten gebeurt in een monsteropsplittingsvat onder stikstofstroom (anaërobe-kast-principe).

#### 2. **Pulsboorgereedschap (handpuls, lichte pulsstelling, mechanische pulsinstallatie)**

Pulsboren is het boren met behulp van een buis die aan de bovenzijde open is en aan de onderzijde is voorzien van een klepmechanisme met een naar beneden afsluitende werking, onder toepassing van steunbuizen. Pulsboren kan alleen worden uitgevoerd als er voldoende werkwater in het boorgat met steunbuis aanwezig is. Dit werkwater kan weer het bovenste deel van het te nemen monster verstoren. Het opgeboorde monster zelf is sterk verstoord en alleen daarom al niet geschikt voor NA-bemonstering.

#### 3. **Roterende boorsystemen**

##### - Spiraalboring en holle avegaar

Het spiraal- of avegaarboren is het boren met een boortoestel bestaande uit een cilindervormige centrale as, voorzien van een schroefblad met een constante spoed, die de grond roterend omhoogbrengt. De as kan zowel massief als hol zijn (holle avegaar). Werkwater en de kwaliteit van de boring bepalen de verstoring van de grond en daarmee of de monstername geschikt is ten behoeve van NA.

##### - Spoel/spuitboring

Bij het spuit- of spoelboren wordt een boorbeitel op de bodem van het boorgat geroteerd. Er wordt gebruik gemaakt van boorvloeistof voor het smeren en koelen van de beitel en voor de afvoer van het opgeboorde materiaal naar het maaiveld. Voordeel van deze methode is dat in verschillende gronden tot grote diepte kan worden geboord, zo'n 200 m. Deze methode lijkt ongeschikt voor monstername ten behoeve van NA.

- Zuigboring  
De zuigboring is een soort omgekeerde spoelboring; het boorwater met de af te voeren grond wordt afgezogen. Deze methode lijkt ongeschikt voor monsterneming ten behoeve van NA.

#### 4. Monsternemingstoestellen voor grond

- a. Steektoestellen (folie-steektoestel; Van der Horst-steektoestel; Ackermann-steektoestel)  
Er zijn 3 soorten steektoestellen: een open dunwandig monstersteekapparaat, een open dikwandig monstersteekapparaat en een open monstersteekapparaat met binnenbuis en snijdraad. De verschillende steektoestellen worden in de grond gedrukt of geslagen. In de steekkop bevindt zich een terugslagklep, waardoor water c.q. lucht kan ontwijken. Met een monstersteekapparaat kan een minimaal verstoord monster worden genomen. De grootste verstoring (atmosferische verstoring) vindt plaats bij het ophalen van het monster en het afsluiten van de steekbussen of bij het overbrengen van het monster in verschillende monsterpotten. De manier van verwerking en de indringingsdiepte van O<sub>2</sub> in het monster bepaalt de geschiktheid voor monsterneming ten behoeve van NA.  
Een ander nadeel van deze techniek is dat er, net als bij de zuigerboor, met een ander boortype altijd eerst een gat moet worden geboord tot de gewenste monsterdiepte. Dit heeft een verstoring van de bovenkant van het monster tot gevolg door blootstelling aan lucht of door wegzijgend boorwater.
- b. Continu monstersteekapparatuur:
  - Begemann-monstersteekapparaat  
Het Begemann-monstersteekapparaat wordt in de grond gedrukt door standaardsondeerapparatuur en neemt continu een monster over zo'n 17 tot 20 m (29 mm en 66 mm). Het grondmonster wordt wrijvingsloos in een kunststofkous gevoerd en vervolgens in een kunststofbinnenbuis gedrukt. Tussen de kous en de binnenbuis bevindt zich een steunvloeistof voor 1) de horizontale steundruk van het monster en 2) het wrijvingsloos verplaatsen van de binnenbuis langs de kunststofkous. Deze boortechniek geeft een ongeroerd monster over grote diepte. Echter door het gebruik van de steunvloeistof lijkt deze techniek niet geschikt voor monsterneming ten behoeve van NA.
  - Mostap (Mostap 35 PS)  
Het Mostap-monstersteekapparaat is een gesloten apparaat dat de grond in wordt gedrukt tot de gewenste monsterdiepte door standaardsondeerapparatuur. Op de gewenste monsterdiepte wordt de punt van het apparaat losgekoppeld van de snijmond, waardoor er een monster van maximaal een halve meter kan worden gestoken. Dit monster komt in een roestvrijstalen binnenbuis, bestaande uit 2 helften. Na het ophalen van het monster kan de steekbus met het monster worden afgesloten met bijbehorende RVS-doppen.
  - Spitsmuis  
De spitsmuis (29 mm en 66 mm) is een gesloten systeem met een punt die de grond in wordt gedrukt tot de gewenste monsterdiepte. Daar wordt het monster genomen door de monsterbus voor de punt uit te drukken. De spitsmuis bestaat in 2 uitvoeringen, de 29 en 66 mm uitvoering. De 66 mm uitvoering kan in slappe lagen tot zo'n 50 m boren, maar in hardere lagen maar tot 10 à 20 m. De monsterlengte is 80 cm. De 29 mm uitvoering kan grotere diepten bereiken, zelfs in hardere gronden kan tot 30 à 40 m worden geboord, waar dan 20 cm monster kan worden genomen.
- c. Zuigerboor  
Het handboor- en pulsboorgereedschap is zowel geschikt voor het op diepte komen als voor de monsterneming. Roterende boorsystemen kunnen alleen worden gebruikt voor het op diepte komen en de monsternemingstoestellen zijn alleen geschikt voor monsterneming.

Bij het selecteren van de meest geschikte bemonsteringsmethode moet goed het doel van de monsternamen in gedachten worden gehouden. Welke analyses moeten met het monster worden uitgevoerd; vluchtige verontreinigingen, redoxtoestand, elektronenacceptoren, microbiële bepalingen.

Voor de werkelijk onverstoorde monsternamen lijken de sondeertechnieken, met name de Mostap en de spitsmuis, het meest geschikt, omdat de grond niet eerst wordt verstoord door het boren van een gat. De Begemann-boor lijkt minder geschikt door de toepassing van de steunvloeistof in de boor. In de hardere zandige lagen is de monsterdiepte beperkt en moet er voor een bemonstering op grote diepte toch eerst een gat worden geboord.

Van de meer gangbare bemonsteringsmethoden lijken de zuigerboor of één van de steektoestellen zeker geschikt voor bemonstering ten behoeve van de bepaling van vluchtige componenten. Het is echter de vraag of één van deze bemonsteringsmethoden grondmonsters oplevert die voldoende anaëroob (en steriel) zijn. Dit heeft te maken met de kwaliteit van de boring en met de snelheid en de indringingsdiepte van zuurstof op de plaatsen waar het monster heeft blootgestaan aan de atmosfeer.

#### *Methode/Naam*

- NPR 5741; Bodem. Boorsystemen en monsternemingstoestellen voor grond, sediment en grondwater, die worden toegepast bij bodemverontreinigingsonderzoek; 1994;
- NEN 5119; Geotechniek. Boren en monsterneming in grond; 1991.

### **5. Monsternamen voor grondwater**

#### *NEN-normen*

Naam: Water - Monsterneming - Deel 2: Richtlijn voor monsternemingstechnieken;  
Proces: monsternamen;  
Fase: waterfase;  
Methode: NEN-ISO 5667-2: 1993.

#### *Samenvatting*

This part of ISO 5667 provides guidance on sampling techniques used to obtain the data necessary to make analyses for the purposes of quality control, quality characterization and identification of sources of pollution of waters. Detailed instructions for specific sampling situations and sampling procedures are not included.

Naam: Water - Monsterneming - Deel 16: Leidraad voor het biologisch onderzoek van monsters;  
Fase: waterfase;  
Methode: NEN-EN-ISO 5667-16: 1997.

#### *Samenvatting*

Gives practical guidance on sampling, pretreatment, performance and evaluation in the context of biotesting. Information is given on how to cope with the problems for biotesting arising from the nature and disposition of the sample and the suitability of the test design.

Naam: Bodem - Boorsystemen en monsternemingstoestellen voor grond, sediment en grondwater, die worden toegepast bij bodemverontreinigingsonderzoek;  
Methode: NPR 5741: 1994.

#### *Samenvatting*

This code of practice give directions for the selection and use of boring systems and sampling apparatus for soil, sediment or groundwater, that are used in soil pollution investigations.

Naam: Bodem - Monsterneming van grondwater ten behoeve van de bepaling van metalen, anorganische verbindingen, matig-vluchtige organische verbindingen en fysisch-chemische eigenschappen;

Methode: NEN 5744: 1991.

Naam: Bodem - Monsterneming van grondwater ten behoeve van de bepaling van vluchtige verbindingen;

Methode: NEN 5745: 1993 Ontw.

#### *Samenvatting*

This standard describes the sampling of groundwater for the determination of volatile compounds in the framework of soil testing. The standard describes the sampling, packing and eventually the conservation of samples in the field. The standard is applicable to groundwater sampling from dip sticks for the determination of volatile compounds.

Naam: Water - Monsterneming - Deel 16: Leidraad voor het biologisch onderzoek van monsters;

Methode: NEN-EN-ISO 5667-16: 1997 Ontw.

Naam: Bodem - Plaatsing peilbuizen en bepaling van stijghoogten van grondwater in de verzadigde zone;

Methode: NEN 5766: 1990.

#### *Samenvatting*

This standard describes the installation of observation wells in previously bored holes or by pushing them directly into the soil, as well as the installation of several observation wells in an observation post and the determination with various means of the hydraulic heads of groundwater in the saturated zone, at one or more predetermined depths. The standard applies to hydrological examination in the saturated zone of the soil.

## **6. Conserveren en voorbehandelen**

### *Conserveren volgens NEN*

Naam: Water - Bemonstering - Deel 3: Richtlijn voor de conservering en behandeling van monsters;

Methode: NEN-EN-ISO 5667-3: 1996

Tabel D1. Conservering.

analyse	fles	100 %	filtratie	conservering	
	Inhoud (l)	vullen		middel	hoeveelheid
AOX	0,25	ja		HNO <sub>3</sub> pH < 2	0,2 ml
aromatische oplosmiddelen, chloorhoudende oplosmiddelen, vluchtige chloorbenzenen	0,25	ja		HNO <sub>3</sub> pH < 2	0,2 ml
bezinksel	1	ja			
bromide	0,5	ja	ja		
BZV	1	ja	ja		
chloorfenolen, fenolen (GC)	0,5	ja			
chloride	0,25	ja	ja		
chrom VI	0,5	ja			
cyanide	0,25	ja	ja	NaOH pH = 12	0,25 ml
CZV	0,25	ja	ja	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH = 2	0,1 ml
DOC, TC, TIC, TOC	0,5	ja			
EOX	1	ja			
fenolen (waterdampvluchtig)	0,25	ja		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> pH < 4 CuSO <sub>4</sub>	3 druppels 0,25 gr
fluoride	0,25	ja	ja		
fosfaat totaal	0,25	ja	ja	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH = 2	0,1 ml
fosfaat ortho, sulfaat	0,25	ja	ja		
GC-MS	1	ja			
GC-prescreening	1	ja			
hardheid totaal	0,25	ja	ja		
hardheid bicarbonaat (HCO <sub>3</sub> /CO <sub>3</sub> /OH)	0,25	ja			
ijzer II	0,25	ja			
kwik	0,25	nee	ja	HNO <sub>3</sub> pH < 1 K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2 ml 0,05 gr
niet-vluchtige chloorbenzenen	1	ja		HNO <sub>3</sub> pH < 2	0,75 ml
nitraat, nitriet	0,25	ja			
nitrofenolen	1	ja			
olie (GC)	0,25	ja		HNO <sub>3</sub> pH < 2	0,2 ml
olie (IR)	1	ja		HNO <sub>3</sub> pH < 2	0,8 ml
organofosforpesticiden, organostikstofpesticiden	1	ja			
PAK (polycyclische aromaten)	1	ja		HNO <sub>3</sub> pH < 2	0,8 ml
PCB's, organochloorpesticiden	1	ja			
stikstof ammonium, stikstof Kjeldahl	0,25	ja	ja	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH = 2	0,1 ml
sulfide	0,25	ja		1M Zn(Ac) <sub>2</sub> 1M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,5 ml 3 druppels
vinylchloride*	0,02	nee			
vluchtige koolwaterstoffen (C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> )	0,5	ja		HNO <sub>3</sub> pH < 2	0,4 ml
VOX	0,25	ja		HNO <sub>3</sub> pH < 2	0,2 ml
wateroplosbare oplosmiddelen en acrylaten (headspace)	0,25	ja			
zuurstof**	0,3	ja		winkler I winkler II	2,0 ml 2,0 ml
zware metalen	0,25	nee	ja	HNO <sub>3</sub> pH < 2	0,2 ml
zwevende stof	1	ja			

\* 2 headspacevials (22 ml) vullen met 15 ml monster en één met 5 ml monster (zie 23600/AT/02/);

\*\* speciale fles en winkler I en II bij het laboratorium halen; toevoegen met behulp van Finnpijet!



Tabel D2. Voorbehandeling zware metalen TAUW Milieu B.V.

monstersoort	ontsluiting	meettechniek
schone waters (grondwater, uitloogwater, drinkwater, effluent)	geen	Cd, As, Sb, Se: grafietoventechniek overige: ICP-techniek
voor Hg	NEN 6445	koude-damptechniek
vervuilde waters (afvalwater, oppervlaktewater, influent, diverse water)	NEN 6465/NVN 5770	Cd, As, Sb, Se: grafietoventechniek overige: ICP-techniek
voor Hg	NEN 6449	koude-damptechniek

## BIJLAGE E

### OVERIGE BEPALINGSMETHODEN

#### 1. Bepaling adsorptie-isotherm

Proces	stoftransport;
Fase	waterfase en vaste fase;
Bemonstering	eluaat;
Parameter	adsorptie-isotherm, verdelingscoëfficiënt $K$ in l/kg;
Status	huidige techniek.

##### *Methode*

Een gewichtshoeveelheid (losse) grond wordt geschud met een hoeveelheid vloeistof met een bekende componentconcentratie. Na een bepaalde schudtijd wordt de concentratie van de component in de vloeistoffase opnieuw bepaald.

##### *Interpretatie*

Door de schudproeven bij verschillende componentconcentraties te herhalen, kan een adsorptie-isotherm worden verkregen en een maximale adsorptiecapaciteit worden bepaald. In het geval van organische verontreinigingen kan uit de adsorptie-isotherm een (logaritmisch) verband tussen de verdelingscoëfficiënt en bijvoorbeeld het organisch stofgehalte van de grond worden afgeleid. Ook kan een gemiddelde verdelingscoëfficiënt worden bepaald door:

$$K = \frac{q_{\max}}{C_{\max}}$$

waarin:

$q_{\max}$	is de maximale hoeveelheid component geadsorbeerd;
$C_{\max}$	is de hoeveelheid component in oplossing bij maximale adsorptie;
$K$	is de verdelingscoëfficiënt.

#### 2. Colloïdaal materiaal in grondwater

Proces	anaërobe afbraak en facilitated transport;
Fase	grondwater;
Bemonstering	grondwater;
Parameters	hoeveelheid en samenstelling van het colloïdaal materiaal en de adsorptiecapaciteit voor verontreinigingen;
Status	op dit moment beschikbaar.

##### *Achtergrond*

De meest voorkomende en relevante colloïden in het grondwater zijn ijzeroxiden en -hydroxiden, mangaanoxiden en -hydroxiden en organische stof. Colloïden zijn niet-opgeloste kleine deeltjes. Afhankelijk van de oxidatiecapaciteit van de colloïden kunnen deze een rol spelen als elektronenacceptor bij de anaërobe afbraak van verontreinigingen.

Een andere eigenschap van colloïden in het grondwater, met name opgeloste organische stof, is de adsorptiecapaciteit voor organische verontreinigingen. De mobiliteit van slecht oplosbare en weinig mobiele verontreinigingen wordt dan afhankelijk van de mobiliteit van de opgeloste organische stof, wat betekent dat deze sterk zal toenemen. Opgeloste organische stof kan als een mobiele vaste fase worden beschouwd [McCarthy en Zachara, 1989; Lieser et al., 1990; Mills et

al., 1991]. Het proces van de verhoogde mobiliteit van verontreinigingen door transport van colloïden wordt 'facilitated transport' genoemd.

#### *Methode*

Colloïdale deeltjes kunnen uit het grondwater worden gewonnen en gescheiden van andere opgeloste stoffen door een combinatie van filtratie en ultrafiltratie of door een combinatie van centrifugatie en ultracentrifugatie [Lieser et al., 1990]. Verschillende auteurs definiëren de afmetingen van colloïden verschillend. Dearlove et al. [1991] en Mills et al. [1991] definiëren colloïden als deeltjes met een grootte van 0,001 tot 1  $\mu\text{m}$ , Kaplan et al. [1994] definiëren colloïden als deeltjes groter dan 0,05  $\mu\text{m}$  en Lieser et al. [1990] definiëren colloïden tussen de 0,002 en 0,45  $\mu\text{m}$ . Door deze methode van scheiden wordt er alleen rekening gehouden met de grootte van de deeltjes en niet met de colloïdale stabiliteit.

De bepaling van de oxidatiecapaciteit dient plaats te vinden onder de oorspronkelijke redox-omstandigheden. Het is moeilijk realiseerbaar om de colloïdale deeltjes uit het grondwater te winnen en te scheiden op grootte, zonder atmosferische verstoring van het monster. Daarnaast is de oxidatiecapaciteit van alleen de colloïden in het grondwater waarschijnlijk relatief klein ten opzichte van de oxidatiecapaciteit van het sediment.

De hoeveelheid opgeloste organische stof kan worden bepaald, na scheiding van de colloïdale deeltjes uit het grondwater, door verbranding bij 500 à 600 °C. Hiervoor wordt een bepaalde hoeveelheid oplossing verbrand in een oven en de hoeveelheid CO<sub>2</sub> die vrijkomt wordt gemeten met een infrarooddetector. De hoeveelheid opgeloste organische stof kan ook via een chemische oxidatie worden bepaald.

De opgeloste organische stof wordt door kaliumpersulfaat (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) in combinatie met UV-licht geoxideerd. De daarbij vrijkomende CO<sub>2</sub> wordt gereduceerd tot CH<sub>4</sub>, wat gemeten wordt met behulp van een FID.

#### *Interpretatie*

Voor de beoordeling van het wel of niet optreden van natuurlijke afbraak lijkt de oxidatiecapaciteit van alleen de colloïden in het grondwater niet van belang, omdat de meerwaarde van deze bepaling ten opzichte van de makkelijker te bepalen oxidatiecapaciteit in sediment en poriewater niet duidelijk is.

'Facilitated transport' kan van belang zijn als er veel colloïdale deeltjes in het grondwater aanwezig zijn; het is een proces waar vooral tijdens het modelleren rekening mee moet worden gehouden. Het lijkt logisch om er pas rekening mee te houden als er aanwijzingen zijn dat het daadwerkelijk optreedt. Deze aanwijzingen kunnen worden gevonden in de vorm van:

1. een groter verspreidingsgebied van de verontreiniging dan kan worden berekend zonder rekening te houden met een mobiele vaste fase;
2. een grote hoeveelheid colloïdale deeltjes in het grondwater.

Het lijkt mogelijk om de hoeveelheid verontreiniging in oplossing en geadsorbeerd aan colloïden te schatten door de colloïden te scheiden van het grondwater en de hoeveelheid verontreiniging in beide fasen te bepalen. Deze schatting wordt echter wel beïnvloed door verstoring van het adsorptie-evenwicht; de grootte van deze verstoring is afhankelijk van kinetische processen.

### 3. Bepaling van CEC in bodemmonsters

Proces	adsorptie en uitwisseling;
Fase	grond;
Bemonstering	grond;
Parameters	kation adsorptiecapaciteit;
Status	op dit moment beschikbaar.

#### *Samenvatting*

CEC staat voor 'cation exchange capacity' en is een maat voor de hoeveelheid uitwisselbare kationen die aan negatief geladen bodembestanddelen zijn gebonden. De hoeveelheid en het type kationen dat door de negatieve oppervlaktelading wordt gebonden, varieert met onder andere de zuurgraad, de elektrolytconcentratie en de valentie van het kation. De bepaling van CEC dient daarom onder standaardcondities plaats te vinden. Voor de bepaling van CEC van bodems met een variabele lading van adsorptieplaatsen wordt de methode van Gillman gebruikt, omdat hierbij omstandigheden, zoals in de bodem aanwezig, worden benaderd wat betreft pH en ionsterkte. Deze methode is eenvoudig en kan ook worden gebruikt voor bepaling van de AEC (anion exchange capacity). De hier beschreven methode is gebaseerd op NEN 5738 en is een modificatie van de methode van Gillman [NEN 5738, 1996].

Voor de CEC-bepaling wordt 2,5 tot 5 gram bodem met een hoog klei- en/of organisch stofgehalte en 10 gram zandgrond met een laag organische stofgehalte afgewogen in een polyetheen centrifugebuis. Voeg hieraan 30 ml 0,1M BaCl<sub>2</sub>-oplossing toe en schud twee uur in een 100 ml maatkolf. Herhaal deze stappen tweemaal en voeg de gedecanteerde oplossingen bij elkaar in de maatkolf en vul deze met de 0,1M BaCl<sub>2</sub>-oplossing aan tot 100 ml. Meng en filtreer deze oplossing voor de eventuele bepaling van natrium en kalium of calcium en magnesium met ICP-AES. In principe kunnen in het extract ook Al, Mn en Fe worden bepaald.

Voeg aan de grondsuspensie nogmaals 30 ml 0,1M BaCl<sub>2</sub>-oplossing toe en schud gedurende 16 uur. Centrifugeer het mengsel 10 minuten bij 3000 maal de zwaarteveldsterkte (*g*) en decanteer de heldere vloeistof. Weeg na de vierde maal afgieten het bodemmonster en de resterende oplossing. Voeg aan de grondsuspensie 30 ml 0,02M MgSO<sub>4</sub> toe, schud het mengsel gedurende 16 uur en centrifugeer het mengsel 10 minuten bij 3000 maal de zwaarteveldsterkte (*g*). Alle aanwezige barium slaat neer als onoplosbaar BaSO<sub>4</sub> en de adsorptieplaatsen worden volledig bezet met Mg. Decanteer de heldere oplossing over filtreerpapier van 7 cm doorsnede in een erlenmeyer en bewaar de oplossing voor de bepaling van de overmaat van de toegevoegde magnesium. Voer ook een blanco bepaling uit door alle handelingen met 0,1M BaCl<sub>2</sub>-oplossing uit te voeren [NEN 5738, 1996].