

SV-318

Karakterisering van bronnen van
bodemverontreiniging op voormalige
gasfabrieksterreinen

P.O. de Vries (The Three Engineers)
G. van der Sterren (The Three Engineers)
R. Comans (ECN)
J. Gemoets (VITO)

april 2003

Gouda, SKB

Stichting Kennisontwikkeling Kennisoverdracht Bodem

Auteursrechten

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

Het is toegestaan overeenkomstig artikel 15a Auteurswet 1912 gegevens uit deze uitgave te citeren in artikelen, scripties en boeken mits de bron op duidelijke wijze wordt vermeld, alsmede de aanduiding van de maker, indien deze in de bron voorkomt, "©"Karakterisering van bronnen van bodemverontreiniging op voormalige gasfabrieksterreinen", april 2003, SKB, Gouda."

Aansprakelijkheid

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

Copyrights

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

It is allowed, in accordance with article 15a Netherlands Copyright Act 1912, to quote data from this publication in order to be used in articles, essays and books, unless the source of the quotation, and, insofar as this has been published, the name of the author, are clearly mentioned, "©"Characterisation of sources of soil contamination at former gas factory sites ", April 2003, SKB, Gouda, The Netherlands."

Liability

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

Titel rapport

Karakterisering van bronnen van bodemverontreiniging
op voormalige gasfabrieksterreinen

SKB rapportnummer

SV-318

Project rapportnummer

SV-318

Auteur(s)

P.O. de Vries
G. van der Sterren
R. Comans
J. Gemoets

Aantal bladzijden

Rapport: 124
Bijlagen: 38

Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)

Universiteit Twente (UT)
Wageningen Universiteit (WU)
Energie Onderzoekscentrum Nederland (ECN)
Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek (Vito)
HAK Milieutechniek B.V.
N.V. Deltanutsbedrijven / Provincie Zeeland
The Three Engineers (TTE)

Uitgever

SKB, Gouda

Samenvatting

Onderzoek is uitgevoerd naar de samenstelling en het emissiegedrag van bronnen met teer en cyaniden op voormalige gasfabrieksterreinen.

Vaste teren bevatten meer zware, slecht wateroplosbare componenten dan vloeibare teren. Vloeibare, hoog visceuze teren bevatten meer fenolen en NSO-verbindingen, maar minder vluchtige aromaten dan vloeibare, laag visceuze teren. Fenolen en NSO-verbindingen zijn vanwege hun hoge wateroplosbaarheid vaak maatgevend voor de emissie naar het grondwater.

Bronnen van cyaniden behoeven op voormalige gasfabrieksterreinen niet alleen te bestaan uit de bekende blauwgekleurde 'ijzeraarden'. Zij kunnen ook in andere restproducten van de voormalige zuiveringsprocessen voorkomen. In het veld zijn deze soms herkenbaar in de vorm van kalkachtig materiaal. Indien cyaniden in blauwgekleurde ijzeraarde voorkomen, bestaan zij uit een kern van Berlijns blauw of Turnbull's blauw, waar omheen in de loop van de tijd mangaanijzercyaniden zijn neergeslagen. De oplosbaarheid van deze mangaanijzercyanideneerslagen bepaalt de cyanideconcentraties in het grondwater ter plaatse van de bronnen.

Trefwoorden**Gecontroleerde termen:**

bron, cyanide, gasfabriek, pluim, teer

Vrije trefwoorden:

Berlijns blauw, fenolen, mangaan-
ijzercyaniden, NSO-verbindingen
Turnbull's blauw

Titel project

Karakterisering van bronnen van bodemverontreiniging
op voormalige gasfabrieksterreinen

Projectleiding

The Three Engineers (570-665873)

Dit rapport is verkrijgbaar bij:

SKB, Postbus 420, 2800 AK Gouda

Report title

Characterisation of sources of soil contamination at former gas factory sites

SKB report number

SV-318

Project report number

SV-318

Author(s)

P.O. de Vries
G. van der Sterren
R. Comans
J. Gemoets

Number of pages

Report: 124

Appendices: 38

Executive organisation(s) (Consortium)

Universiteit Twente (UT)
Wageningen Universiteit (WAU)
Energie Onderzoekscentrum Nederland (ECN)
Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek (Vito)
HAK Milieutechniek B.V.
N.V. Deltanutsbedrijven / Provincie Zeeland
The Three Engineers (TTE)

Publisher

SKB, Gouda

Abstract

Research was carried out into the compositions and emission behaviour of sources of tar and cyanides at former gas factory sites.

Solid tars contain more heavy components that are difficult to dissolve in water than liquid tars. Liquid, highly viscous tars contain more phenols and NSO compounds, but less volatile aromatics than liquid tars with low viscosity. Phenol and NSO compounds are frequently used as standards for emissions to groundwater due to their high degree of solubility in groundwater.

Sources of cyanides at former gas factory sites need not consist exclusively of the well-known blue 'iron earths'. They can also contain other remnant products from purification processes. In the field, these can sometimes occur in the form of a calcium-like material. If cyanides occur in blue-coloured iron earth, they consist of a core of Berlin blue or Turnbull's blue surrounded by manganese iron cyanides that have been deposited over time. The solubility of these manganese iron cyanide deposits determines the cyanide concentrations in the groundwater at the sources.

Keywords**Controlled terms:**

cyanide, gas factory, plume, source, tar

Uncontrolled terms

Berlin blue, manganese iron cyanides
NSO compounds, phenols, Turnbull's blue

Project title

Characterisation of sources of soil contamination at former gas factory sites

Projectmanagement

The Three Engineers (570-665873)

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

INHOUD

		SAMENVATTING.....	VII
		SUMMARY.....	XI
Hoofdstuk	1	INLEIDING	1
	1.1	Probleemstelling	1
	1.2	Projectstructuur.....	2
	1.3	Opbouw van het rapport.....	3
Hoofdstuk	2	ACHTERGRONDEN	7
	2.1	Historische ontwikkelingen.....	7
	2.1.1	Pioniersfase	7
	2.1.2	Oprichting van gasfabrieken in Nederland en België	7
	2.1.3	Ontwikkelingsfasen	8
	2.2	Economische en technologische ontwikkelingen	9
	2.2.1	Ontwikkelingen in oventechniek.....	10
	2.2.2	Ontwikkelingen in grondstofkeuze	11
	2.2.3	Ontwikkelingen in afzet van restproducten.....	13
	2.3	Chemische processen	14
	2.3.1	Droge destillatie	14
	2.4	Gaszuivering	16
	2.4.1	Condensatie.....	17
	2.4.2	Natte zuivering	17
	2.4.3	Droge zuivering.....	19
Hoofdstuk	3	INVENTARISATIE.....	21
	3.1	Selectie van locaties	21
	3.2	Inventarisatie bestaande gegevens	23
	3.2.1	Bronzone.....	23
	3.2.2	Pluimzone	25
Hoofdstuk	4	MONSTERKARAKTERISERING	31
	4.1	Veld- en laboratoriumwerkzaamheden.....	31
	4.1.1	Herkomst monsters en veldmetingen.....	31
	4.1.2	Visuele beoordeling en chemische analyse grondmonsters	32
	4.1.3	Chemische analyse grondwatermonsters	34
	4.2	Karakterisering grondmonsters teer.....	34
	4.2.1	Geroerdheid en waterverzadiging	34
	4.2.2	Aggregatietoestand en viscositeit	35
	4.2.3	Gehalten aan 'minerale olie'.....	36
	4.3	Karakterisering grondmonsters cyaniden.....	37
	4.3.1	Geroerdheid en waterverzadiging	37
	4.3.2	Materiaalvorm en kleur.....	37
	4.3.3	Analytische karakteristieken.....	39
	4.4	Karakterisering grondwatermonsters	40
Hoofdstuk	5	KARAKTERISERING VAN DE TEERBRONNEN.....	43
	5.1	Teerkarakterisaties	43
	5.1.1	Samenstelling	43
	5.1.2	Emissie	45

	5.2	Koppeling aan veldkenmerken teer.....	46
	5.2.1	Statistische verschillen.....	46
	5.2.2	Kenmerkende.....	49
	5.2.3	Karakteristieken van vaste, hoog visceuze en laag visceuze teer.....	50
	5.3	Risico's voor de mens.....	52
	5.3.1	Toxische effecten.....	52
	5.3.2	Toetsingskader.....	54
	5.3.3	Risicoprofielen.....	54
	5.3.4	Modellering blootstelling.....	56
	5.3.5	Inademing na uitdamping.....	58
	5.3.6	Huidcontact.....	58
	5.4	Risico's van verspreiding.....	59
	5.4.1	Modellering oplos- en verspreidingsgedrag.....	59
	5.4.2	Modelvoorspellingen.....	64
	5.5	Saneringsmogelijkheden.....	67
	5.5.1	Stripbaarheid en uitspoelbaarheid van de bron.....	67
	5.5.2	Afbreekbaarheid in de pluim.....	68
Hoofdstuk	6	DENKCONCEPT VOOR CYANIDEN.....	69
	6.1	Conceptueel model.....	69
	6.2	Mineralen.....	70
	6.2.1	Zuivere ijzercyanidemineralen.....	70
	6.2.2	IJzercyanidemineralen met andere kationen.....	72
	6.2.3	Kleuren van ijzercyanidemineralen.....	73
	6.3	Oplosbaarheid van ijzercyanidemineralen.....	74
	6.4	Alternatief conceptueel model.....	76
	6.4.1	Complexvormingsconstanten.....	76
	6.4.2	Evenwicht.....	77
	6.4.3	Experimenten van Ghosh.....	78
	6.4.4	Vergelijking met het conceptuele model volgens Meeussen.....	79
Hoofdstuk	7	SCHUDEXPERIMENTEN MET CYANIDEN.....	81
	7.1	Werkwijze en meetresultaten.....	81
	7.1.1	Opzet.....	81
	7.1.2	Meetprocedure.....	81
	7.1.3	Chemische modelberekeningen.....	82
	7.1.4	Analyseresultaten.....	83
	7.2	Schudproeven onder locatie-omstandigheden (1 ^e serie).....	83
	7.2.1	Concentratiebepalende mineralen.....	83
	7.3	Schudproeven onder aangepaste ph (2 ^e serie).....	86
	7.3.1	Redoxpotentialen.....	86
	7.3.2	IJzer- en mangaanconcentraties.....	86
	7.3.3	Cyanide- en thiocynaatconcentraties.....	87
	7.3.4	Cyanideconcentratiebepalende mineralen.....	88
	7.3.5	Speciatie van cyaniden in de evenwichtso oplossingen.....	91
Hoofdstuk	8	KARAKTERISERING VAN DE CYANIDEBRONNEN.....	93
	8.1	Cyanidekarakterisaties.....	93
	8.2	Koppeling aan veldkenmerken cyaniden.....	94
	8.2.1	Visuele eigenschappen bron.....	94
	8.2.2	Zuurgraad en kalkgehalte bron.....	95
	8.3	Risico's voor de mens.....	96
	8.3.1	Toxische effecten.....	96

		8.3.2	Toetsingskader	96
		8.3.3	Modellering blootstelling.....	98
		8.3.4	Concentraties aan blauwzuurgas in de bodemlucht.....	98
		8.3.5	Toetsing van risico's voor de mens.....	100
		8.4	Risico's van verspreiding	101
		8.5	Saneringsmogelijkheden.....	103
		8.5.1	Afbreekbaarheid.....	103
		8.5.2	Electroreclamatie	104
		8.5.3	Reactieve schermen	106
Hoofdstuk	9		BRON EN PLUIM	109
		9.1	Teercomponenten	109
		9.2	Cyaniden.....	111
Hoofdstuk	10		CONCLUSIES	113
		10.1	Mengselgedrag en samenstelling van teer.....	113
		10.2	Verschijningsvormen van cyaniden en gedrag in de pluim	114
		10.3	Thiocyanaat	115
		10.4	Overige conclusies.....	115
		10.5	Stellingen	116
			LITERATUUR	119
Bijlage	A		CONVERSIETABEL VOOR PROJECT- EN RAPPORTONDERDELEN	
Bijlage	B		FOTO'S VAN CYANIDEMONSTERS	
Bijlage	C		RESULTATEN CYANIDEMONSTERS	
Bijlage	D		RESULTATEN GRONDWATERMONSTERS	
Bijlage	E		METHODE VAN TEERKARAKTERISATIE	
Bijlage	F		TEERKARAKTERISATIES	
Bijlage	G		ANALYSERESULTATEN SCHUDEXPERIMENTEN MET CYANIDEN (EERSTE SERIE)	
Bijlage	H		ANALYSERESULTATEN SCHUDEXPERIMENTEN MET CYANIDEN (TWEEDE SERIE)	

SAMENVATTING

Karakterisering van bronnen van bodemverontreiniging op voormalige gasfabrieksterreinen

Bron en pluim

Bij de aanpak van bodemverontreiniging moet onderscheid gemaakt worden tussen bronnen en pluimen. Een bron bevat hoge gehalten aan verontreiniging (vaak "puur product"). Als grondwater met een bron in contact komt, gaat een gedeelte van de aanwezige verontreiniging in oplossing. Door grondwaterstroming verspreidt de grondwaterverontreiniging zich en ontstaat er een 'pluim'.

Door de (veel) hogere gehalten aan verontreiniging zijn in de bron vaker en in ernstiger mate risico's aanwezig dan in de pluim. Bovendien is de aanvoer van verontreiniging vanuit de bron naar de pluim bepalend voor het al dan niet bereiken van een stabiele eindsituatie.

Voormalige gasfabrieksterreinen worden gekenmerkt door verontreinigingen met teer en cyaniden. Een belangrijk knelpunt bij de aanpak van gasfabrieksterreinen is dat er heel weinig bekend is met betrekking tot de bronnen. Bij teer geldt vooral dat de samenstelling, en daarmee het gedrag van de afzonderlijke componenten, onbekend is. Voor cyanide geldt dat regelmatig pluimen gevonden worden zonder dat er een duidelijke bron aan ten grondslag lijkt te liggen. Daarnaast weet men in de praktijk slecht om te gaan met precipitatie als concentratieregulerend proces.

De knelpunten leiden ertoe dat het nauwelijks mogelijk is risico's betrouwbaar in te schatten, saneringsdoelstellingen vast te stellen en de geschiktheid van saneringstechnieken te beoordelen.

Doel en opzet onderzoek

In het project 'Karakterisering van bronnen van bodemverontreiniging op voormalige gasfabrieksterreinen' zijn bronnen zodanig gekarakteriseerd dat gasfabrieksterreinen effectiever kunnen worden aangepakt. In het onderzoek is onderscheid gemaakt tussen teer en cyanide. Specifieke aandachtspunten zijn:

- De samenstelling van teerbronnen en de grootte van de emissie eruit naar de pluim;
- De aard van de cyanidehoudende mineralen en het verspreidings- en precipitatiegedrag van ijzercyaniden in de pluim.

Het onderzoek is uitgevoerd op twaalf voormalige gasfabrieksterreinen en één terrein van een voormalige kleurstoffenfabriek waar cyanidehoudende ijzeraarde van gasfabrieken als grondstof voor de kleurstoffenproductie is gebruikt. Op basis van bestaande gegevens zijn deze terreinen gekarakteriseerd aan de hand van aantal, aard, ligging en grootte van de bronnen en ligging, aard en omvang van de pluim. Daarnaast zijn op elk van de terreinen één of meer bronnen bemonsterd, waarna op deze bronmonsters een analytisch chemische karakterisering is uitgevoerd. Tenslotte is informatie verzameld over de ouderdom en voormalige inrichting van de terreinen en over de processen, zoals die in het algemeen bij gasfabrieken hebben plaatsgevonden. De onderlinge relaties tussen al deze gegevens zijn in beeld gebracht. Daarbij heeft de nadruk gelegen op het toetsen van de voorspellingen over het gedrag van verontreinigende componenten op basis van de chemische bronkarakterisering aan de situatie in het veld en de voorspellende waarde die aan historische en veldkarakteristieken kan worden gegeven.

Teer

Samenstelling

Teer, zoals die tijdens de stadsgasproductie is ontstaan, bestaat vooral uit enkelvoudige en polycyclische aromaten. Daarnaast zijn fenolen aanwezig en diverse heterocyclische verbindingen (NSO-verbindingen) als benzofuranen, benzothiolen, quinolinen, acridinen, indolen en carbazolen. Teer bevat weinig verzadigde koolwaterstoffen.

De grootte van deze stofgroepen is in de literatuur nooit gekwantificeerd. Daarom is een methode voor teercharacterisatie ontwikkeld. De methode berust op het meten van de wateroplosbaarheid van alle stoffen in de teer en het relateren daarvan aan hun kookpunt, zoals dat uit de retentietijd bij gaschromatografie kan worden afgeleid. De combinatie van wateroplosbaarheid en kookpunt leidt tot een identificatie van de verbindingen op stofgroepniveau.

Uitloging en verspreiding

Teercharacterisaties zijn uitgevoerd op grondmonsters afkomstig van verschillende teerbronnen: vijf monsters met vaste teer, vijf monsters met dik vloeibare teer, vijf monsters met dun vloeibare teer, één bijna schoon monster en één monster uit de uitgeploegde sliblaag van een sloot.

Vaste teer onderscheidde zich van de overige teersoorten door een hoger percentage aan zware polycyclische verbindingen (zware PAK) en kleinere fracties aan fenolen en NSO-verbindingen. Doordat juist fenolen en NSO-verbindingen hoge wateroplosbaarheden hebben, is de emissie uit vaste teer veel kleiner dan de emissie uit vloeibare teer. De evenwichtsconcentraties in water zijn bij uitloging van vaste teer lager dan 2.000 µg/l. Bij vloeibare teer worden daarentegen concentraties gevonden van minimaal 4.000 µg/l, terwijl deze wel kunnen oplopen tot ten minste 60.000 µg/l.

Risico's

De aanwezigheid van fenolen en NSO-verbindingen in vloeibare teer maakt dat bij direct contact met puur product irriterende effecten op de blootgestelde lichaamsdelen zijn te verwachten. Bij dun vloeibare (laag visceuze) teer kan bovendien een aanzienlijke mate van uitdamping optreden van (enkelvoudige) aromaten. Van vaste teer zijn geen gezondheidsrisico's voor de mens te verwachten.

Gezien de belangrijke rol, die fenolen en NSO-verbindingen spelen bij de risico's en de verspreiding van teercomponenten in het grondwater, moet aan deze stoffen specifieke aandacht worden besteed bij onderzoek naar teerverontreinigingen. De ontwikkelde methode van teercharacterisatie heeft daarbij het voordeel dat zij vooral ook de fractie aangeeft, waarin de stofgroepen aanwezig zijn. Het 'overall' beeld, dat daarmee van de bron ontstaat, is voor de beoordeling van het gedrag minstens zo belangrijk als de concentratie. Deze hangt immers vooral ook af van de monsternemingsplek in de bron en is daarmee in hoge mate variabel en toevallig.

Locatie en herkomst

Met betrekking tot de herkomst blijkt dat onderscheid gemaakt kan worden tussen primaire teer bij de voormalige stokerijen, koelhuizen en teerputten, teer bij naftalinewassers en teer bij gashouders. De verschillen in samenstelling tussen teren van deze verschillende locaties lijken overeen te komen met de verschillen, zoals die op basis van industriële proceskennis kunnen worden verwacht. Doordat de waarde van gedetailleerde kennis omtrent het productieproces pas in een te laat stadium van het onderzoek werd onderkend, konden de teerbronnen in dit onderzoek slechts in beperkte mate met de locatie van de processen in verband worden gebracht. Wel kan geconcludeerd worden dat 'historische' informatie over de vroegere inrichting van het terrein en de specifieke processen, die bij de betreffende gasfabriek werden uitgevoerd, belangrijke

hulpmiddelen in het onderzoek zijn. Bronnen kunnen veel gericht worden opgespoord, pluimen kunnen beter in kaart worden gebracht en onderzoeksgegevens kunnen gemakkelijker en beter worden geïnterpreteerd.

Cyaniden

Gaszuivering

Bij het meest bekende zuiveringsprocédé voor cyanide werd stadsgas door ijzeraarde geleid. In de ijzeraarde vormde het cyanide Berlijns blauw, met karakteristieke blauwkleuringen tot gevolg. Uit literatuuronderzoek bleek evenwel dat cyaniden niet alleen op deze 'traditioneel bekende' wijze werden verwijderd. Er kon ook gebruik worden gemaakt van een droge zuivering met ijzervitriool en kalk (Mengsel van Laming) en van natte zuiveringen op basis van concepten volgens Bueb en Rutten. Bij de droge zuivering met het mengsel van Laming en bij de natte zuivering volgens Rutten kwam kalk vrij en ontstond geen blauwkleuring.

Op veel gasfabrieksterreinen werd geen éénduidige relatie gevonden tussen de aanwezigheid van blauwe grond (bron) en de omvang van de grondwaterpluim. Soms kon echter uit bestaande onderzoeksgegevens worden afgeleid dat op deze terreinen wel kalk aanwezig is (geweest). Op één terrein is deze kalk analytisch onderzocht. Daarbij werden in de kalk hogere cyanidegehalten gevonden dan op enig andere plek op het betreffende terrein (gehalten van 400 tot 700 mg/kg).

Blauwkleuring en evenwicht

Uit schudexperimenten met blauwgekleurde grondmonsters blijkt dat mangaan-ijzercyanide-neerslagen bepalend zijn voor de cyanideconcentraties in het pH-traject dat voor de bodem van belang is ($\text{pH} < 8$). Dit verklaart grotendeels waarom in neutrale tot zwak basische bodems niet veel hogere cyanideconcentraties gemeten worden, zoals op basis van de aanwezigheid als Berlijns blauw wel zou worden verwacht.

In grond zonder duidelijke blauwkleuringen worden géén evenwichtsconcentraties bereikt. In hoeverre, voor met name de kalkgebonden cyaniden, hierin ook calcium-ijzercyanideverbindingen (al dan niet in combinatie met ijzerhydroxiden) een rol spelen is niet onderzocht, omdat het belang van dit aspect in een te laat stadium van het project duidelijk is geworden. Inzicht hierin is vooral ook relevant in verband met de ontwikkeling en toepassing van immobilisatietechnieken. Hierin ligt een aandachtspunt voor verder onderzoek.

Denkconcept

Mangaanijzercyaniden zijn niet blauw. De geconstateerde mangaanafhankelijkheid lijkt dus in tegenspraak met de onmiskenbaar aanwezige blauwe kleur van het uitgangsmateriaal. De resultaten duiden daarom op een gezamenlijk voorkomen van blauwgekleurde ijzer-ijzercyaniden als Berlijns blauw of Turnbull's blauw 'in de kern' met mangaan-ijzercyaniden 'aan de rand'.

Het gezamenlijk voorkomen van ijzer-ijzercyaniden en mangaan-ijzercyaniden in één moleculaire structuur is verklaard met een nieuw denkconcept. Dit denkconcept geeft aan dat bij ijzercyaniden geen strikt onderscheid gemaakt moet worden tussen sorptiereacties, precipitatie-reacties en de vorming van solid solutions. Het denkconcept vormt daarmee een belangrijke brug om de resultaten van verschillende onderzoekers (onder meer Meeussen, Rennert en Ghosh) in een nieuw licht te bezien. Dit biedt nieuwe mogelijkheden om enerzijds methoden te ontwikkelen om ijzercyaniden - langs chemische weg - af te breken en anderzijds om cyaniden in ijzerhoudende structuren te immobiliseren.

Risico's

De concentraties, zoals gemeten in de evenwichtsexperimenten, zijn gebruikt om de mate van HCN-vorming te evalueren. Modelberekeningen geven aan dat risico's in het algemeen niet zijn te verwachten. De grootste kans hierop bestaat nog op terreingedeelten, die over een groter

aaneengesloten oppervlak verontreinigd zijn met duidelijk blauwgekleurd materiaal. Daarbij geldt de aantekening dat het gebruikte rekenmodel gebaseerd is op laboratoriumgegevens en nooit op grotere schaal of in het veld is gevalideerd.

Locatie en herkomst

Evenals voor teer is ook voor cyaniden achteraf gepoogd een relatie te leggen tussen het gedrag van de verontreinigende componenten en de verschijningsvorm in het veld of de plek op de locatie waar zij zijn aangetroffen. Duidelijk is dat bij het in kaart brengen van bronnen van cyanideverontreiniging niet alleen moet worden gelet op blauwe grond, maar ook op kalkachtig materiaal en op ijzeraarde zonder kleuring.

Thiocyanaat

De aanwezigheid van thiocyanaat op gasfabrieksterreinen is tot nu toe slechts zeer beperkt en onvolledig onderzocht. Het is daarom onduidelijk in hoeverre thiocyanaat een specifiek probleem is voor het beperkte aantal terreinen waar zij daadwerkelijk zijn aangetroffen of dat zij ook op andere terreinen aanwezig zijn, maar daar tot nu toe nooit zijn opgemerkt. De indruk bestaat dat thiocyanaat meer voorkomt op gasfabrieksterreinen waar veen of veenachtig materiaal in de bodem aanwezig is.

In het evengewichtswater van de onderzochte bronmonsters zijn de concentraties aan thiocyanaat in het algemeen laag. Omdat dit in de pluim niet altijd het geval is kan dit duiden op een omzetting 'onderweg'. Een proces volgens welke dit dan zou moeten gebeuren, is echter niet bekend. Ook wordt er in de literatuur geen duidelijke melding van gemaakt. Literatuur geeft wel aan dat tijdens de (droge) zuivering van het stadsgas op cyaniden, minder (blauwe) ijzercyaniden en meer thiocyanaat werd gevormd, indien de regeneratie van de ijzeraarde al tijdens het wasproces plaatsvond. Uit de beschikbare historische informatie kon echter niet worden afgeleid in hoeverre op de betreffende locaties met hogere thiocyanaatconcentraties sprake was van regeneratie tijdens de wassing.

Conclusies

Met betrekking tot teer heeft het onderzoek een methode opgeleverd om de samenstelling en het emissiegedrag van teerbronnen analytisch vast te stellen. Dit inzicht kan goed generiek worden vertaald naar de uiterlijke verschijningsvorm van teer (vast-vloeibaar) en in beperkte mate naar de plek van herkomst (stokerij/teerput-naftalinewasser-gashouder). Bovendien is duidelijk geworden dat fenolen en NSO-verbindingen bij de beoordeling van teerverontreinigingen van essentieel belang zijn en in het onderzoek niet mogen ontbreken.

Met betrekking tot cyanide geldt dat naast de bekende blauwe grond ook andere vormen van cyanidebronnen aanwezig kunnen zijn. Voor blauwe grond zijn mangaan-ijzercyanideneerslagen bepalend voor de concentratie in het grondwater. Voor de andere vormen, waarin cyaniden op gasfabrieksterreinen aanwezig zijn, is het concentratie-bepalende proces nog niet bekend. Het is aannemelijk dat, analoog aan teer, ook deze informatie zodanig generiek gemaakt kan worden dat ook de aard en het emissiegedrag van cyanidebronnen op basis van veldkenmerken (kleur) en historische informatie (zuiveringsprocédé) kan worden ingeschat.

Tenslotte heeft het onderzoek geleid tot het opstellen van een denkconcept voor de moleculaire structuur van ijzercyanidehoudende neerslagen. Dit denkconcept biedt nieuwe mogelijkheden om de stabiliteit van ijzercyanidecomplexen, die tot nu toe als niet afbreekbaar worden beschouwd, alsmede de potenties van immobilisatiereactie in een ander licht te bezien.

SUMMARY

Characterisation of sources of soil contamination at former gas factory sites

Sources and plumes

In dealing with soil contamination a distinction must be made between sources and plumes. Sources have high concentrations of contaminating species, often pure product. In contact with groundwater part of the source dissolves. The contaminant spreads by groundwater flow and a contaminant plume develops. Because concentrations are much higher, risks are greater and more abundant in sources than in plumes. Moreover the supply of contaminating species from the source to the plume determines future plume development and the regulatory status of 'stabiele eindsituatie' (definite end situation) it is accompanied with.

Former gas manufactory plants have tar and cyanides as typical contaminants. An important problem in dealing with these contaminants is that little is known about their behaviour. Most of the components of tar are unknown. Because the behaviour of all components in tar is influenced by the mixture, also the behaviour of known components in tar cannot be completely evaluated. With respect to cyanides sometimes contamination plumes are found without clearly defined sources. Moreover in practice it appears to be difficult to deal with precipitation as the concentration regulating process. The difficulties with tar and cyanides causes problems in evaluating risks, to define remediation targets and to choose between different remediation options.

Project

In the project 'Characterisation of sources of soil contamination at former gas factory sites' sources have been characterized in a way that facilitates the remediation of former gasworks plants. In this project a distinction is made between tar and cyanides. Points of interest were:

- The composition of tar in the source and the related emission to the plume;
- The identity of the cyanide minerals in the source and their migration and precipitation behaviour in the plume.

The project has been carried out on twelve former gasworks sites and one site of a former paint pigment industry. On the latter site, cyanide containing wastes from gasworks have been used as raw material in the paint pigment production. By interpreting existing data the sites were characterized by number, identity, location and magnitude of the sources and by location, identity and magnitude of the plumes. Secondly at each site samples were taken from one or more sources and these were chemically characterized. Thirdly historical information has been collected about the sites, e.g. period of operation and former locations of plants and installations, and about the processes on former gasworks in general. The correlations between all these facts were investigated with special attention to the agreement of the situation in the field with the chemical characteristics of the sources and to the predictive values of historical information and field characteristics.

Tar

Tar, as formed in the manufactured gas production process, consists predominantly of monocyclic and polycyclic aromatics. Besides phenols and heterocyclic compounds (NSO-compounds) such as benzofurans, benzothiophenes, indoles, quinolines, acridines and carbazoles are more or less abundant. Saturated hydrocarbons are rare.

Up to now the fractions of all these compounds or compound groups have rarely been quantified in the literature. For these reasons a tar characterization technique has been developed. The method is based on the measurement of water solubility and boiling point of each component in the tar. Because this combination is indicative of the compound group the component belongs to, the tar can be characterized at the compound group scale.

Tar characterizations have been performed on soil samples from different tar sources: five samples with solid tar, five samples with thick viscous tar, five samples with thin viscous tar, one nearly clean sample and one sample from the leached sludge layer of a ditch.

Solid tar differed from other tar types by a larger fraction of heavy polycyclic aromatic hydrocarbons and smaller fractions of phenols and NSO-compounds. Because phenols and NSO-compounds have a high solubility, the emission from solid tars is lower than the emission from viscous tars. The equilibrium concentrations in water by emission from solid tars were always lower than 2.000 µg/l. For viscous tars however equilibrium concentrations always exceeded 4.000 µg/l, in some cases running up to 60.000 µg/l.

The presence of phenols and NSO-compounds in viscous tars can cause irritating effects on skin by direct contact with the pure product. Thin viscous tars (low viscosity) have relatively more volatile compounds and cause additional risks of inhalation. Solid tars do not cause risks at all.

The prominent role of phenols and NSO-compounds in human risks and in the migration of tar components in the plume make these compounds of specific interest in soil survey programs on tar contaminated sites. One of the benefits of the tar characterization method is its identification of the fraction in which components are present. This gives an overall picture of the tar source that is at least equally valuable in evaluating tar component behaviour as concentration. Concentration also depends on sampling point in the source and so its value is highly variable and coincidental.

With respect to the origin of tars there are distinct differences between tars from former distilleries, coolers or tar pits, tar from naphthalene washers and tar in the direct vicinity of gas holders (condensate). These differences are closely related to the differences that can be expected on the basis of production processes. Because the value of this production process information was recognised too late in the project the relationship between the character of tar sources and their origin and location on the site has not been completely investigated. However historical information about former use of the site and about production processes at former gaswork sites in general seem very valuable to localize sources and to obtain a first estimate of tar component behaviour.

Cyanides

The best known process used to remove cyanides from manufactured gas is the bog iron process. In bog iron Prussian blue was formed, which caused the typical blue colours. Literature however suggests that cyanides also have been removed by other processes. Use could also have been made of an alternative dry cleaning process with ferrosulfate and lime (Laming mixture) or of two wet cleaning processes according to Bueb and Rutten. The dry method of Laming and the wet method of Rutten both produced lime. Moreover in none of these alternative methods blue colours developed. Hence, cyanides might not be exclusively related to blue colours.

Only few former gaswork sites showed a clear relationship between blue coloured sources and the location and size of the plume. In some of these cases existing data from earlier investigations on the site suggested lime had been present, indicating one of the alternative cleaning processes. At one site, the lime has been analytically investigated, showing higher cyanide concentrations than at any other place on the site (concentrations between 400 and 700 mg/kg).

Batch experiments with blue coloured soil samples indicated that manganese ironcyanide minerals are most likely to regulate cyanide concentrations in the water phase of the blue coloured sources in the pH range that is relevant for soil (pH<8). This explains why in neutral and slightly

alkaline soils never the much higher concentrations have been measured that are expected when Prussian blue would have been the concentration regulating mineral.

In soil samples without blue colours, no equilibrium concentrations of one of the known cyanide containing minerals have been found. Specially in the lime containing sources, calcium ironcyanides might play a role. However this has not yet been investigated because the importance of the alternative cleaning processes using lime was recognized in a too late stadium of the investigation. A better understanding of the role of calcium ironcyanides in regulating the cyanide concentration might however be useful to develop immobilization methods.

Manganese ironcyanides do not have a blue colour. This seems in contradiction with the observed dependency of the cyanide concentration on manganese in the definitely blue soil samples. Therefore the results indicate that manganese ironcyanides and iron ironcyanides like Prussian and Turnbull's blue are co-existing minerals. Possibly the iron ironcyanides are located in the core and the manganese ironcyanides at the surface of the 'mixed minerals'.

The simultaneous presence of iron ironcyanides and manganese ironcyanides in the same molecular structure can be by the following new hypothesis. The hypothesis is based on the concept that for ironcyanides no distinct difference exists between precipitation, sorption on iron hydroxides or solid-solution formation with ironhydroxides. These are just the 'end-members' of an overall proces. The new hypothesis interconnects the results of different previous investigators (Meeussen, Rennert and Ghosh) and offers new possibilities to develop methods to break down ironcyanides chemically or to immobilize ironcyanides in ironcontaining structures.

Concentrations as measured in the batch experiments are used to evaluate the formation of hydrogencyanide. Model calculations show that in general risks are not to be expected. The greatest potential risks would exist on sites that are contaminated with blue coloured minerals over some extensive area. However the model used in the calculations is based on laboratory data and has not been validated on a greater scale or in the field.

As for tar, also for cyanides efforts have been made to correlate the behaviour of cyanides in the field with field characteristics or the location of the sources at the site. In mapping sources of soil contamination with cyanides it is clear that attention not only has to be given to blue coloured materials but at least also to lime containing materials and bog iron without blue colours.

Thiocyanate

Up to now the presence of thiocyanate has rarely been investigated. This makes it difficult to answer the question whether thiocyanate is a general problem on former gaswork sites or only a problem on some sites. Probably the thiocyanate problem exist particularly at sites with peat layers in the subsoil.

Equilibrium concentrations of thiocyanate in batch samples are relatively low. Because this is not always the case in the plume, it looks like some conversion might take place between source and plume. The process however is still unknown and has also not been found in the literature.

The literature does mention whether more thiocyanate was formed in the dry cleaning process when the used bog iron was regenerated during, rather than after the gas washing. The existing historical information however was not detailed enough to correlate the sites with more thiocyanate with the sites with regeneration during the gas washing.

Conclusions

With respect to tar a tar characterization method has been developed. This method is useful to determine the composition of tar sources and to evaluate the behaviour of the individual tar components. Composition and behaviour can be related well to physical appearance and to a certain

extent also to the location where the tar is found at the site (distillery-naphthalene washer-gas holder). Moreover it has become clear that phenols and heterocyclic aromatic compounds (NSO-compounds) are essential elements in evaluating soils contaminated with tar.

With respect to cyanides it has been found that not only blue colours are indicative for cyanides containing sources. In blue coloured material manganese ironcyanide minerals are regulating the cyanide concentrations in groundwater. For other forms of cyanide containing sources this regulating process is still unknown. As for tar however, it is likely that for cyanides this information can be related to physical appearance and historical information as well.

Finally, the project has proposed a new hypothesis concerning the molecular structure of iron cyanide minerals which offers new possibilities to re-evaluate existing data on the (chemical) decomposition of ironcyanides or their immobilization.

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

1.1 Probleemstelling

Voormalige gasfabrieksterreinen zijn vaak verontreinigd. Specifiek zijn verontreinigingen met teer en cyaniden. Daarnaast komen echter ook andere, minder specifieke verontreinigingen voor zoals als zware metalen en andere vormen van 'minerale olie' en polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK).

De meeste gasfabrieksterreinen in Nederland zijn in de loop van de jaren onderzocht. De verontreinigingssituatie is daarbij in veel gevallen wel als 'ernstig', maar ook als 'niet urgent' gekwalificeerd. Dit betekende dat sanering veelal op zich liet wachten totdat andere 'meer urgente' gevallen waren aangepakt of totdat (her)ontwikkeling van de locaties aan de orde was. Omdat de sanering van de terreinen hierdoor stagneerde is in 1998 een aanzet gegeven tot een programmatische aanpak. Kern hiervan is dat het Rijk éénderde van de saneringskosten voor zijn rekening neemt, mits ook de provincies en de probleembezitters dat doen en de provincies de benodigde gelden niet uit het Wbb-budget financieren. Tevens houdt de programmatische aanpak in dat niet alleen de 'winstgevende' locaties worden aangepakt, waarvan de onroerendezaakwaarde na sanering hoog genoeg is om de kosten te kunnen terugverdienen, maar ook de in dat opzicht onrendabele terreinen in de kleinere plaatsen. Met dit doel zijn in een aantal provincies reeds convenanten gesloten tussen Rijk, Provincie en de betreffende energiemaatschappijen, die deels als huidige terreineigenaren (probleembezitter), deels als opvolger van de oorspronkelijke 'gasfabrikanten' (veroorzakers) bij de problematiek zijn betrokken.

In Vlaanderen zijn door OVAM (Openbare Afvalstoffenmaatschappij voor het Vlaamse Gewest) ongeveer 50 voormalige gasfabriekslocaties geïnventariseerd. Dit betreft voornamelijk de grotere gasfabrieken in de steden. Wanneer ook de kleinere gasfabrieken worden meegeteld, die deel uitmaakten van industriële complexen, dan loopt dit aantal op tot 150 à 200 locaties. Tot op heden zijn nog geen terreinen echt gesaneerd. OVAM beschouwt de sanering echter wel als prioriteit. Momenteel zijn echter slechts enkele locaties vermeld op de lijst van 'historisch verontreinigde gronden met een bedreiging', die voor 2036 moeten worden gesaneerd.

De aanpak, zoals die in Nederland in het convenant en in de programmatische aanpak wordt voorgestaan, is voor een belangrijk deel afhankelijk van de herontwikkelingswaarde van de aan te pakken terreinen. Herinrichting en bodemsanering - bovengrondse en ondergrondse ontwikkeling - gaan op gasfabrieksterreinen daarom in belangrijke mate samen.

Dit wordt nog eens versterkt doordat veel gasfabrieksterreinen fraai zijn gelegen of een waardevolle architectuur bezitten, waardoor behoud van de gebouwen gewenst is. Het samengaan wordt mogelijk gemaakt door de mogelijkheden die sinds Bever geschapen zijn voor functionele saneringsvarianten en het toepassen van in situ sanerings- en beheerstechnieken. Afhankelijk van de optimale afstemming van inrichting, inclusief de ondergrondse infrastructuur, en bodemkwaliteit kan zo voor een meer op de inrichting gerichte sanering of voor een meer op sanering gerichte inrichting worden gekozen.

De geschetste problematiek en oplossingsrichting zou niet specifiek voor gasfabrieken behoeven te zijn. Wèl specifiek is de relatief grote onbekendheid met het gedrag van twee typen bodemverontreiniging die veelvuldig op gasfabrieksterreinen worden gevonden: teer en cyaniden. Het project SV-318 'Karakterisering van bronnen van bodemverontreiniging op voormalige gasfa-

brieksterreinen' is erop gericht meer inzicht te verkrijgen in de processen die het gedrag van teercomponenten en cyaniden in de bodem bepalen. Dit toegenomen inzicht moet het mogelijk maken de risico's, die samenhangen met de aanwezigheid van deze stoffen op voormalige gasfabrieksterreinen, beter te kunnen inschatten en daarmee de saneringsdoelstelling voor deze terreinen beter te kunnen bepalen.

Daarnaast leidt het toegenomen inzicht mogelijk tot alternatieve saneringsmethoden.

De belangrijkste leemten in kennis hebben betrekking op:

- het mengselgedrag en de samenstelling van teer;
- de precipitatievormen van cyaniden in ijzeraarde;
- de bijdrage van (deze) precipitatie aan de vertraging van verontreinigende componenten tijdens hun transport door de bodem;
- de omstandigheden waaronder thiocynaat aanwezig is.

1.2 Projectstructuur

Project SV-318 is in drie clusters doorlopen. Cluster 1 omvatte de eigenlijke karakterisering en vormde daarmee de kern van het project. Cluster 2 gaf de meer fundamenteel-theoretische ondersteuning. Cluster 2 is dan ook grotendeels gelijktijdig met cluster 1 uitgevoerd. Cluster 3 ten slotte koppelde beide clusters en evalueerde de toepassingsmogelijkheden. In het bijzonder is daarbij ook de relatie gelegd met twee andere projecten die zich bezig hebben houden met de problematiek van verontreinigingen op gasfabrieksterreinen. Dit betrof SKB-project SV-311 'In situ aanpak van mobiele verontreiniging van gasfabrieksterreinen' onder penvoerderschap van Bioclear B.V. en de proefsanering op het voormalige gasfabrieksterrein in Oostburg door middel van electroreclamatie door HAK Milieutechniek B.V.

Gewijzigde projectonderdelen

De structuur en samenhang van de verschillende projectonderdelen is weergegeven in figuur 1. In de loop van het project is op basis van de tot dan toe verkregen resultaten aan sommige onderdelen een andere invulling gegeven. Dit betreft met name de onderdelen 2b, 2d en 2e.

Onderdeel 2b behelsde het experimenteel vaststellen van het oplosbaarheidsproduct van mangaanijzercyanide en het nazoeken van complexvormingsconstanten voor ammoniumijzercyanidecomplexen in de literatuur. De experimentele vaststelling van het oplosbaarheidsproduct is niet uitgevoerd. In de plaats daarvan is het analysepakket voor te schud- en grondwatermonsters uitgebreid met een breed scala aan kationen. Dit opende de mogelijkheid ná uitvoering van de schudexperimenten de relevantie van neerslagen vast te stellen in plaats van vóóraf, waardoor de kans op een verkeerde keuze kon worden vermeden.

Het onderzoeksprogramma van project SV-318 is sterk bepaald door de conceptuele modellen zoals die, voorafgaand aan het project, ten aanzien van het gedrag van teer en ijzercyaniden zijn opgesteld. De betreffende modellen zijn daarom beschreven en als essentiële bijlagen aan het basisprojectplan [TTE, 2000] toegevoegd.

Het conceptuele model voor ijzercyaniden werd minder zeker geacht dan het conceptuele model voor teer.

Voor cyaniden zijn daarom in het basisprojectplan twee onderdelen (2d en 2e) toegevoegd die het risico moesten verminderen dat mogelijk te weinig resultaten zouden worden behaald, indien een relevant aantal gevallen buiten het veronderstelde conceptuele (bodemchemische) model zou vallen:

- Mineralogisch onderzoek (onderdeel 2d) was opgenomen om in geval van ernstige twijfel de aard van de aanwezige mineralen nader vast te stellen. Daarbij is als mogelijkheid geopperd röntgendiffractiemetingen uit te voeren, eventueel gekoppeld aan korreloppervlakanalyse. Uit

de resultaten van de schudproeven van de onderdelen 1c en 2c is echter een tamelijk consistent beeld ontstaan dat goed aansluit bij het oorspronkelijke conceptuele model, waarin neerslagen van Berlijns blauw concentratiebepalend zijn in het zure, en neerslagen van mangaanijzercyaniden in het neutrale tot basische traject. Mineralogisch onderzoek is daarom achterwege gebleven ten gunste van andere, meer dringend geachte onderdelen.

- Desorptie-experimenten (onderdeel 2e) waren opgenomen om situaties te kunnen beoordelen, waarin de concentratie niet bepaald wordt door neerslagvorming. Uit de resultaten van de onderdelen 1c en 2c bleek dat dergelijke situaties in de bron van ondergeschikt belang zijn.

Tegenover de beperkte relevantie van uitvoering van het onderzoeksprogramma voor de onderdelen 2d en 2e, zoals oorspronkelijk in grote lijnen geschetst, stond een veel groter belang dat werd toegekend aan een grondige beoordeling van de verklarende potenties van een alternatief conceptueel model, waarvan in de literatuur melding wordt gemaakt [Ghosh et al., 1999].

Dit model is een reactie op het model, zoals dat eerder door Meeussen is geformuleerd [Meeussen et al., 1992a; 1994] en waarvan de meest essentiële delen zijn overgenomen in het conceptuele model dat aan project SV-318 ten grondslag ligt en in het basisprojectplan is beschreven [TTE, 2000].

1.3 Opbouw van het rapport

Het door elkaar lopen van met name onderdelen uit de clusters 1 en 2 en de deels gewijzigde invulling maakt dat een rapportage in de volgorde van de clusteronderdelen geen maximale duidelijkheid verschaft, omdat dan te vaak vooruitgelopen moet worden op resultaten die pas later in het rapport aan bod kunnen komen. Er is daarom gekozen voor een andere rapportstructuur. Hierin is dus de structuur van het basisprojectplan niet meer één op één herkenbaar. Een 'conversietabel' is opgenomen in bijlage A.

De kern van het project zit in de onderdelen 1d, 2f en 3a. De onderdelen 1d en 3a zijn dan voor de meer op de praktijk gerichte lezer, onderdeel 2f voor de meer wetenschappelijk geïnteresseerde lezer.

Onderdeel 1d wordt verwoord in hoofdstuk 9. Ondersteunend zijn de onderdelen 1.a1, 1b en 1c. Deze worden behandeld in respectievelijk de paragrafen 3.2, 5.1 en 8.1. Deze dienen zeker gelezen te worden voor een goed begrip van hoofdstuk 9.

De onderdelen 1.a2 en 2a kunnen als onderbouwend worden beschouwd. In vertrouwen dat deze onderbouwing 'goed' is, is lezing hiervan niet strikt noodzakelijk. De onderbouwende onderdelen 1.a2 en 2a zijn beschreven in respectievelijk paragraaf 3.1 en bijlage E.

Onderdeel 3a wordt behandeld in de paragrafen 5.3 t/m 5.5 voor teer en in de paragrafen 8.4 t/m 8.5 voor cyaniden en gaat voort op de conclusies van onderdeel 1d. Onderdeel 3a kan dan ook niet goed worden gelezen zonder begrip van onderdeel 1d.

Onderdeel 2f is onderbouwend. In vertrouwen dat deze onderbouwing 'goed' is -en door deskundigen wordt beoordeeld-, is lezing en begrip hiervan niet strikt noodzakelijk. Onderdeel 2f wordt beschreven in bijlage E voor teer en in hoofdstuk 6 en paragraaf 7.3.4 voor cyaniden.

Zoals gemeld in paragraaf 1.2 is aan de onderdelen 2b, 2d en 2e een andere invulling gegeven. Voorzover deze invulling verband houdt met het oorspronkelijke doel van de betreffende onderdelen zijn deze voor onderdeel 2b verwoord in paragraaf 7.1, voor onderdeel 2d in paragraaf 6.2 en voor onderdeel 2e in paragraaf 8.4.

Voorzover deze invulling geen verband houdt met het oorspronkelijke doel van de betreffende onderdelen is deze met betrekking tot achtergrondinformatie over gasfabrieken en processen

opgenomen in hoofdstuk 2 en met betrekking tot de evaluatie van een alternatief conceptueel model voor cyaniden in paragraaf 6.4. Hoofdstuk 2 laat zich goed lezen zonder dat specifieke informatie nodig is uit de rest van het rapport. Voor een goed begrip van paragraaf 6.4 is ten minste lezing van de paragrafen 6.1 en 6.3 noodzakelijk.

Onderdeel 3a vormde de opmaat voor de onderdelen 3b en 3c. Deze onderdelen zijn dan ook moeilijk op waarde te schatten zonder goed begrip van onderdeel 3a en de daaraan ten grondslag liggende onderdelen.

Onderdeel 3b wordt beschreven in paragraaf 5.5.2 voor teer en in paragraaf 8.5 voor cyaniden.

Onderdeel 3c wordt beschreven in paragraaf 5.2 voor teer en in paragraaf 8.2 voor cyaniden.

Daarnaast zijn elementen te vinden in de hoofdstukken 2 en 4.

Aanbevolen wordt eerst hoofdstuk 2 te lezen, vervolgens de hoofdstukken 3, 4, 5 en 8, dan de hoofdstukken 9 en 10 en tenslotte, voor de specifiek geïnteresseerde lezer, bijlage E en de hoofdstukken 6 en 7. Hoofdstuk 2 betreft achtergrondinformatie, die eventueel kan worden overgeslagen.

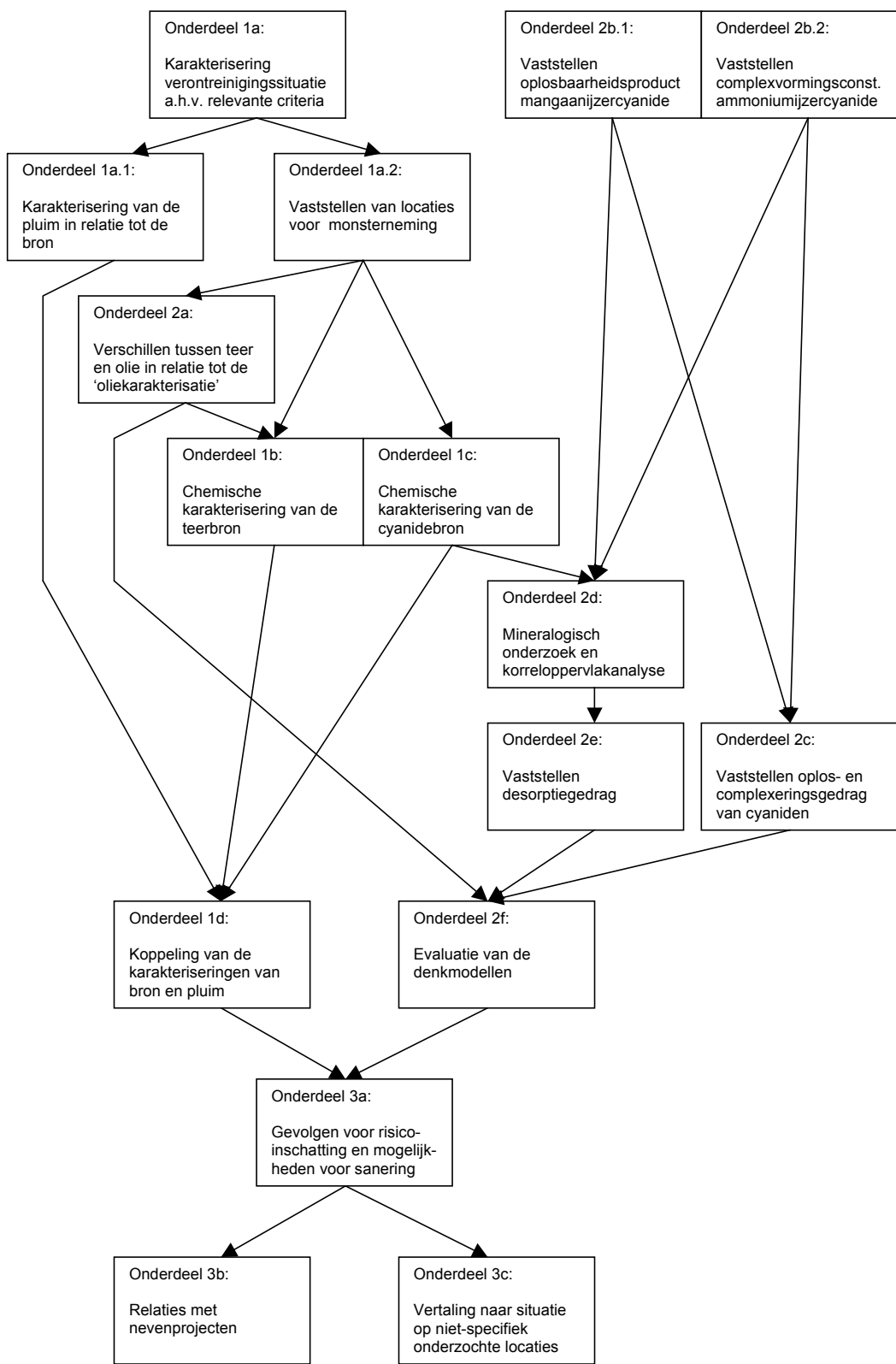


Fig. 1. Projectstructuur.

HOOFDSTUK 2

ACHTERGRONDEN

2.1 Historische ontwikkelingen

2.1.1 *Pioniersfase*

De vorming van brandbare gassen door het verhitten van steenkool onder zuurstofloze omstandigheden is vermoedelijk als eerste opgemerkt in 1681 door Becher in München. In Engeland volgden Hales in 1727 en Clayton in 1739. Zij kenden er echter nog geen praktische betekenis aan toe [Enz. der technische Chemie, 1931]. Dat gebeurde pas aan het einde van de achttiende eeuw door de Maastrichtenaar Jan Pieter Minckelers (geboren 1748) die daarmee als ‘ontdekker’ van de gebruiksmogelijkheden van het stadsgas geldt. In hoeverre hij anderen inderdaad vóór was, is onduidelijk. In 1786 gebruikte Dundonald een ruw kolengasmengsel voor de verlichting van Culross Abbey in Engeland. Lebon ontwikkelde in 1791 in Parijs een thermolamp die op steenkoolgas brandde, en in 1792 verlichte Murdoch zijn huis in Redruth in Cornwall met gaslicht (Enz. der technische Chemie, 1931). Het lijkt dus aannemelijk dat in ongeveer dezelfde periode op verschillende plekken mensen min of meer onafhankelijk van elkaar de gebruiksmogelijkheden van steenkoolgas begonnen te ontdekken.

2.1.2 *Oprichting van gasfabrieken in Nederland en België*

Gasfabrieken zijn in België vanaf 1818 en in Nederland vanaf 1826 in bedrijf geweest. De eerste fabriek stond in België aan de Zenne in Brussel. In Nederland werd de eerste gasfabriek opgericht in 1826 door J. Warin in Amsterdam. Rotterdam volgde in 1827.

Het waren vooral buitenlandse particulieren die het in de aanvangsperiode aandurfden in de gasproductie en de gaslevering te investeren. Met name in Engeland was de industrialisatie al eerder op gang gekomen en hadden ondernemers er belang bij hun bedrijven van licht te voorzien om zo de werkdag te verlengen. Ook was de toestand van de wegen nog zodanig slecht dat straatverlichting geen overbodige luxe was om werknemers veilig op en van hun werkplek te laten komen [Jansma, 1990]. In 1798 legde Murdoch een eerste gasverlichtingssysteem aan in Soho bij Birmingham. Al snel volgden er meer, vooral in fabrieken [Enz. der technische Chemie, 1931]. In Freiberg (Freiburg/PdV) in Duitsland had Lampadius al vanaf 1807 aan de productie van steenkoolgas gewerkt en in 1811 werd de eerste gasfabriek van het Europese vasteland opgericht. De eerste straatverlichting werd in 1813 in Londen aangelegd op de Westminster Bridge [Enz. der technische Chemie, 1931].

De in Londen gevestigde, maar multinationalaal opererende Imperial Continental Gas Association (ICGA) opende in 1827 en 1837 gasfabrieken in Rotterdam en Haarlem [Groote, 1995]. In 1834 had deze onderneming ook de fabriek van Warin in Amsterdam al overgenomen, die tot dan toe gas uit raapzaad geproduceerd had. Verder had zij met name ook in België een grote vinger in de pap. Zo was ICGA van 1844 tot 1874 eigenaar van de fabriek in Brussel, was zij van 1840 tot 1929 actief in Antwerpen en van 1844 tot 1881 in Gent.

De Franse Compagnie d’Eclairage au Gaz de Pays Bas opende in 1845 een fabriek in Den Haag [Groote, 1995]. Ook machinefabrieken die zich gespecialiseerd hadden in gastoestellen, zoals de firma Carl Francke en de Pachtgesellschaft von Gas- und Wasserwerken GmbH, bouwden wel gasfabrieken voor eigen rekening en risico. Deze werden dan door hen geëxploiteerd totdat een overnamekandidaat was gevonden [Groote, 1995].

In België was de Luikenaar John Cockerill (1790-1840) er al vroeg bij. Vanaf 1818 verlichtte hij al zijn woning met gaslicht en vermoedelijk ook zijn ijzergieterij. Mogelijk gebeurde dit zelfs al sinds 1810. Cockerill had het voordeel dat hij nauwe contacten had met Engelse industriëlen en vrijwel alle benodigde installaties zelf kon produceren.

In Antwerpen en Gent had de oprichting van gasfabrieken meer voeten in de aarde. Hoewel de Engelsman William Wood in 1823 al een oliegasfabriek had in Antwerpen, waarmee eerst zijn woning en later ook zijn werkplaatsen werden verlicht, wilde de bevolking en het stadsbestuur er nog niet aan. Pas in 1836 kwam er een vennootschap die in 1837 de eerste gasfabriek van Antwerpen aan de Kronenburgstraat zijn poorten liet openen.

In Gent was vanaf 1827 een gasfabriek die aanvankelijk vooral op (plantaardige) olie draaide, maar vanaf 1830 steenkoolgas produceerde.

Vanaf circa 1840 begonnen ook Nederlandse ondernemers fabrieken en leidingnetten aan te leggen. Dat was bijvoorbeeld het geval in Delft (1842), Arnhem (1844) en Leeuwarden (1847). De ijzergieterij L.J. Enthoven exploiteerde vanaf 1858 de gasfabriek van Enschede totdat deze in 1881, na diverse onderhandelingen en gebakkelei over de gasprijs, door de gemeente werd overgenomen. De Koninklijke Stoomweverij in Nijverdal stopte in 1909 met zijn gasfabriek, waardoor de inwoners van deze plaats zonder gaslicht kwamen te zitten [Groote, 1995].

De concessies die in deze plaatsen verleend werden, garandeerden de bedrijven steeds een vaste afname door de gemeente voor straatverlichting en een monopoliepositie in de gaslevering aan particulieren. Alleen in grotere steden zoals Amsterdam, Rotterdam, Brussel en Antwerpen bestond concurrentie tussen meerdere leveranciers.

Gunstige exploitatieresultaten deden sommige gemeenten ertoe besluiten zelf de gasvoorziening in handen te nemen of bestaande concessies niet te verlengen, maar over te nemen. De eerste gemeentelijke gasfabriek in Nederland werd in 1834 geopend in Leiden, daarna volgden Groningen en Delft (Groote, 1995). In de loop van de negentiende eeuw kreeg gemeentelijke exploitatie steeds meer de overhand. Vaak werd bij het aflopen van de concessie voor particuliere exploitatie de fabriek overgenomen door de gemeente. Dit was bijvoorbeeld het geval in Zwolle (1855) en Utrecht (1861). De fabrieken van ICGA hielden het nog lang vol. Rotterdam werd in 1884 door de gemeente overgenomen, Amsterdam in 1898, Haarlem in 1903 en Antwerpen zelfs pas in 1929.

Kleinere fabrieken waren blijkbaar minder lucratief of meer risicodragend. In Friesland zijn de gasfabrieken van Tzummarum en West-Terschelling altijd particulier gebleven. Ook de gasfabriek van 's-Gravendeel (Zuid-Holland) is vrijwel gedurende de gehele periode van bedrijf (1910-1958), in particuliere handen geweest alhoewel de gemeente hier al vanaf 1931 grip op de gaslevering probeerde te krijgen. Dit lukte uiteindelijk in 1956.

2.1.3 *Ontwikkelingsfasen*

Het aantal bedrijfsstichtingen van 227 gasfabrieken in Nederland is voor de periode van 1820 tot 1920 weergegeven in figuur 2. Van 32 bedrijven is het stichtingsjaar onbekend. Dit betreft grotendeels gasfabrieken in plaatsen waar al eerder een gasfabriek was opgericht of waar een nieuwe fabriek ter vervanging van een eerdere, op een andere locatie is gesticht. De oprichtingsdatum van deze fabrieken valt grotendeels ná 1900. Voor Vlaanderen is het aantal gasfabrieksterreinen, waarvan de benodigde gegevens bekend zijn, onvoldoende om daaruit een overeenkomstige ontwikkeling te kunnen afleiden.

Uit figuur 2 volgt dat de oprichting van gasfabrieken in Nederland na een aanvangsperiode tot circa 1845 twee duidelijke groeifasen kende. De eerste duurde van circa 1845 tot circa 1870 en vond voornamelijk plaats in grotere plaatsen. De tweede groeifase duurde van circa 1900 tot circa 1915 en vond vooral plaats in kleinere plaatsen [Groote, 1995]. Opvallend hierin is de veel kleinere bedrijfsoppervlakte van de ná 1900 gestichte gasfabrieken. Deze bedraagt gemiddeld

circa 7.000 m² tegen circa 14.000 m² voor de gasfabrieken die vóór 1870 en circa 29.000 m² voor de gasfabrieken die tussen 1870 en 1900 zijn gesticht.

In de periode tussen beide groeifasen in, nam niet het aantal gasfabrieken zozeer toe, alswel de productiecapaciteit. Zo werd in Groningen de fabriek aan de Bloemstraat in de periode 1865-1901 herhaalde malen uitgebreid en gemoderniseerd. Het aantal gashouders groeide van twee naar zes en vooral aan de zuivering van het gas werd veel verbeterd. De voor de zuivering gebruikte ongebluste kalk werd vervangen door ijzeraarde en er werden teerafscheiders, ammoniak- en naftalinewassers bijgeplaatst.

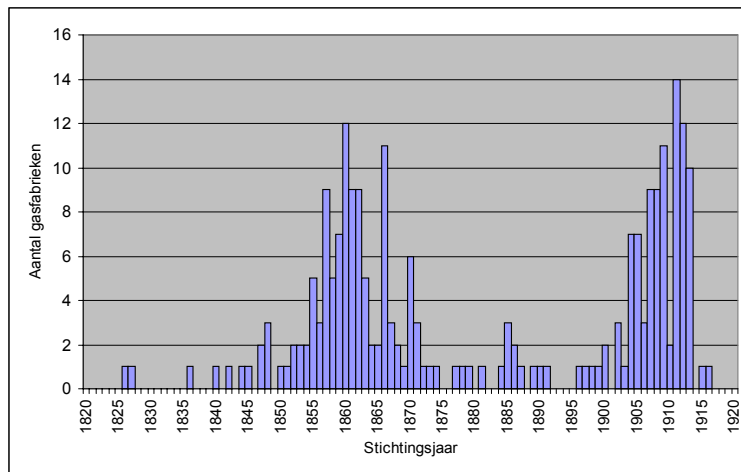


Fig. 2. Aantal gasfabrieksstichtingen in Nederland in de periode 1820-1920.

De tweede oprichtingsgolf werd mogelijk gemaakt door een aantal technologische ontwikkelingen in het eerste decennium van de twintigste eeuw. Naast het kolengasproces kon gas voortaan ook volgens het watergasproces worden geproduceerd. Daarnaast werden naadloze Mannesmann-buizen geïntroduceerd, waardoor gas onder hogere druk over grotere afstanden kon worden getransporteerd. Productie werd daardoor ook in kleinere plaatsen rendabel.

Een tegengestelde ontwikkeling deed zich voor door de opkomst van de electriciteit. In veel plaatsen werden gaslantaarns van een gloeilamp voorzien. Toch werd ook nog doorgegaan met de plaatsing en verbetering van de gasverlichting. Het keerpunt vond eigenlijk plaats in 1920. Vanaf toen verminderde het aantal gaslantaarns drastisch, al duurde het nog tot 1936 voor het laatste gaslicht voorgoed werd gedoofd [Groote, 1995].

2.2 Economische en technologische ontwikkelingen

In de jaren tot 1850 was het proces van de gasproductie nog verre van volmaakt. De eerste afnemers moesten accepteren dat de vlam soms amper licht gaf, dat textiele goederen ernstig werden aangetast door zwavelwaterstof en dat de brander soms verstikkende ammoniakgeuren verspreidde. Voor de producenten was, vooral in de beginperiode, met een lage productie en een relatief snelle uitbreiding van het gebruik, het leveren van voldoende druk in de leidingen een voortdurende zorg. Mede door de geweldige hoeveelheden gas die uit de buizen weglekten, was dit feitelijk zelfs een onmogelijke opgave. De verliezen konden wel oplopen tot 22%, zoals in Leeuwarden in 1879, en zelfs bij de in dat opzicht als efficiënt beschouwde fabriek in Sneek bedroeg dit percentage altijd nog 11% [Jansma, 1990].

De meeste nadelen verdwenen door enerzijds een betere techniek van primaire productie, anderzijds door verbeterde zuiveringstechnieken voordat het gas de leidingen inging. Een voorbeeld is de overgang van cilinders naar retorten, waardoor het gas minder lang in aanraking was met de hete steenkool. In de retorten, eerst van ijzer, later van keramisch materiaal, kon het gas

vanaf een dunne laag steenkool direct opstijgen zonder de kans te krijgen te vergaand te ontlede. Ook de ondervuring werd verbeterd, waardoor niet alleen een hoger economisch rendement, maar ook een meer constante gassamenstelling werd verkregen [Jansma, 1990]. Tenslotte was de technologische ontwikkeling er niet in de laatste plaats op gericht de restproducten een zo hoog mogelijke economische waarde te geven of de gebruikte materialen door regeneratie zo vaak mogelijk te kunnen hergebruiken.

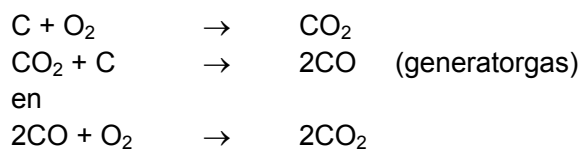
De economische en technologische ontwikkelingen kunnen in grote lijnen worden onderscheiden in ontwikkelingen in oventechniek, ontwikkelingen in grondstofkeuze en ontwikkelingen in het bruikbaar maken van restproducten. Deels hebben deze ontwikkelingen niet los van elkaar gestaan.

Oventype en grondstofkeuze hingen beide samen met de productie-omvang, maar waren ook van invloed op de mate waarin verontreinigende componenten in het primair geproduceerde gas ontstonden en daarmee op de mate waarin deze componenten na zuivering in restproducten terecht kwamen.

2.2.1 *Ontwikkelingen in oventechniek*

De droge destillatie vond plaats in ovens. Aanvankelijk waren dat roosterovens waarin lucht slechts vanaf de onderzijde kon worden ingelaten. De optimale vergassingstemperatuur lag tussen de 1200 en de 1400°C. De roosters mochten echter niet te heet worden, omdat dan te veel slakken werden gevormd die het vullen en legen van de ovens belemmerden [Pol, 1982]. De roosters werden daarom wel geblust met water [Pol, 1982]. Daarbij ontstonden koolmonoxide en waterstofgas dat later dan weer in de oven verbrandde en de opgenomen warmte opnieuw vrijgaf.

Om het stookproces te verbeteren ontstonden al spoedig halfgenerator- en later volgeneratorovens. In de halfgeneratorovens was een tweede luchtinlaat boven de cokes aangebracht. Daardoor vond een meer volledige verbranding plaats. In de volgeneratorovens werd lucht opnieuw alleen vanaf de onderzijde door een dikke laag gloeiende cokes geleid. Daarbij ontstond in eerste instantie vooral kooldioxide dat vervolgens echter in de hogere lagen van de gloeiende cokes weer reduceerde tot koolmonoxide. Het koolmonoxide vormde het brandbare bestanddeel van het zogenaamde generatorgas, dat kon worden afgevangen, getransporteerd en op de gewenste plek en tijd onder toevoeging van zuurstof kon worden verbrand. De optredende reacties kunnen worden weergegeven als:



Het voordeel van het gebruik van generatorgas was dat de temperatuur bij de eigenlijke stadsgasproductie (de droge destillatie) veel beter kon worden geregeld. Daardoor had het stadsgas een meer constante samenstelling en kon de vorming van ongewenste bijproducten beter worden gereguleerd. Vanaf 1878 waren volgeneratorovens vrijwel overal in gebruik.

De technologische ontwikkeling van roosterovens via halfgenerator- tot volgeneratoroven was erop gericht het feitelijke productieproces van de droge destillatie te optimaliseren. Deze droge destillatie gebeurde aanvankelijk in retorten. Retorten zijn 2 à 3 m lange, vuurvaste stenen buizen, die aan beide uiteinden konden worden afgesloten met gietijzeren deksels. De retorten werden gevuld met steenkool en doorgaans met een stuk of acht tegelijk in de ovens verhit. Aanvankelijk waren de retorten horizontaal geplaatst (horizontale retortovens). Later werden ze

verticaal geplaatst, omdat ze dan gemakkelijker gevuld en geleegd konden worden [Pol, 1982]. Men ging toen ook over op smalle, maar hoge en diepe stenen bakken, zogenaamde kamers, die een grotere capaciteit hadden. Deze konden ook weer aan de onderzijde worden geleegd (verticale kamerovens) of met een soort stootblok vanaf de zijkant worden leeggestoten (horizontale kamerovens).

Het gebruik van horizontale retortovens nam spoedig af. Verticale retortovens en zowel horizontale als verticale kamerovens zijn echter in gebruik geweest tot het einde van de periode, waarin stadsgas werd geproduceerd. De keuze voor een systeem hing vooral af van de benodigde productiecapaciteit in relatie tot een constante gaskwaliteit. Kamerovens hadden een beduidend grotere capaciteit dan retortovens, maar de productie in kleinere eenheden had als voordeel dat verschillen in gassamenstelling, zoals die optraden tussen het begin en het einde van een destillatie, konden worden uitgemiddeld door meer eenheden tegelijkertijd in bedrijf te hebben. Retortovens zijn dan ook vooral in gebruik geweest in kleinere gasfabrieken met een gasproductie tot circa 4.000 m³/dag [Beyderwellen en Spee, 19??].

De technologische ontwikkeling van horizontale retortovens via verticale retortovens naar verticale en horizontale kamerovens was er, in tegenstelling tot de ontwikkeling van roosterovens naar volgeneratorovens, niet zozeer op gericht om de droge destillatie beter te laten verlopen, alswel om de productie gemakkelijker te maken en de productiecapaciteit te vergroten.

2.2.2 *Ontwikkelingen in grondstofkeuze*

Kolengas

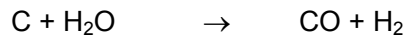
Kolengas vormde aanvankelijk het enige, later vaak het hoofdbestanddeel van het stadsgas. Kolengas werd gemaakt door de droge destillatie van steenkool. Hieronder verstond men het verhitten van steenkool tot hoge temperaturen onder afsluiting van lucht, zodat allerlei kleine, gasvormige stoffen ontstonden en zogenaamde 'cokes' als vaste reststof achterbleef. De belangrijkste, waardevolle gassen die hierbij werden gevormd waren waterstof, methaan, ethaan, etheen (ethyleen), ethyn (acetyleen), benzeen (benzol) en koolmonoxide. Deze vormden circa 85% van het geheel [Van Oss, 1936].

Naast steenkool werden aanvankelijk ook diverse plantaardige en dierlijke oliën gebruikt, zoals lijnolie, raapolie en traan. Omdat de prijs hiervan echter sterk wisselde met de omvang van de oogst, gingen de producenten uiteindelijk allen over op het gebruik van steenkool (Jansma, 1990). Alleen in perioden waarin steenkool schaars was, zoals tijdens de Eerste Wereldoorlog, is in enkele gevallen tijdelijk overgeschakeld op andere grondstoffen, waaronder hout. Toen werd echter ook al stadsgas geproduceerd op basis van het watergas-, oliegas- en luchtgasproces.

Watergas

Vanaf circa 1900 werd stadsgas ook wel volgens het watergasproces gemaakt. De productie nam minder ruimte in beslag dan bij het kolengasproces, behoefde minder personeel, kon vaak gebruik maken van de 'eigen' cokes uit het kolengasproces en bood de mogelijkheid om in tijden van grote vraag snel extra gas te produceren. Watergasinstallaties konden namelijk binnen enkele uren op temperatuur gebracht worden terwijl het opwarmen van de retorten en kamers voor de kolengasproductie zes weken (!) vergde [Beyderwellen en Spee, 19??]. Toch was de productie, omgerekend naar geleverde kilocalorieën, relatief duur. Daar stond tegenover dat het gas weinig niet-brandbare componenten bevatte en daardoor goedkoper was in het transport [Beyderwellen en Spee, 19??]. Om voor- en nadelen zoveel mogelijk te combineren gebeurde watergasproductie op de reeds bestaande (kolengas)bedrijven dan ook vaak naast de kolengasproductie.

Watergas is een mengsel van voornamelijk koolmonoxide en waterstofgas. Het werd gemaakt door in een 'gasgang' stoom over gloeiende cokes te leiden:



Hierbij koelde de cokes af. Zodra deze onder een bepaalde temperatuur kwam werd in een 'blaasgang' het vuur weer aangewakkerd, waarna de temperatuur steeg en er opnieuw een gasgang kon plaatsvinden. Gasgang en blaasgang wisselden elkaar af in perioden van circa 10, respectievelijk 4 minuten. Het tijdens de gasgang gevormde gas bevatte kooldioxide en heette ook wel blauw watergas vanwege de blauwe vlam waarmee het verbrandde [Beyderwollen en Spee, 19??].

Gecarbureerd watergas

Door carbureren kon de verbrandingswarmte van watergas worden opgevoerd. Hierbij werd tijdens de gasgang olie in de oven gespreid. Deze verdampte, waarna de afzonderlijke componenten grotendeels werden gekraakt tot methaan, zwaardere alkanen en waterstofgas. De aanwezigheid van koolwaterstoffen in het gecarbureerde gas zorgde voor een andere, meer gele vlam bij verbranding, waarmee het gecarbureerde watergas zich dus onderscheidde van het niet-gecarbureerde 'blauw'watergas.

In de grotere gasfabrieken werd gecarbureerd watergas zeer veel gebruikt als piekgas om de productie gemakkelijk te kunnen aanpassen aan de behoefte. De samenstelling van gecarbureerd watergas kwam beter overeen met dat van kolengas dan blauw watergas, zodat het gedistribueerde product een meer constante kwaliteit had. Vanwege de volledige uitwisselbaarheid van gecarbureerd watergas en kolengas zijn sommige kleinere gasbedrijven ertoe overgegaan uitsluitend gecarbureerd watergas te produceren. De kostprijs van olie als grondstof was in het algemeen weliswaar hoger dan van kolen, maar de investerings- en bedieningskosten van de installaties waren beduidend lager.

Oliegas

Oliegas werd verkregen door gasolie te spuiten in een retort en deze tot ongeveer 600°C te verhitten. De olie ontleedde hierdoor, waarbij allerlei kraakproducten vrijkwamen. Door het gas vervolgens tot ongeveer 20 atmosfeer samen te persen, werden de zwaardere componenten opnieuw vloeibaar gemaakt, zodat ze konden worden afgescheiden. Als gas bleef dan een 'blauwgas' over, bestaande uit methaan, waterstof en koolmonoxide. De afgescheiden olie kon of opnieuw worden gekraakt of worden verdampt tot oliegas (ook wel Pintsch gas). Oliegas werd veel gebruikt voor spoorwegverlichting [Van Oss, 1936].

Luchtgas

De luchtgasfabriek of aerogene gasfabriek werkte in tegenstelling tot de steenkolengasfabrieken vrijwel reukloos en vroeg weinig ruimte. Per apparaat kon circa 30 m³/uur worden bereid in een lokaaltje van slechts 3 tot 4 m². Daarachter bevond zich dan nog een gashouder. De productie verliep simpel. Petroleumdamp werd belucht en vervolgens in de leidingen gepompt. Gaskousjes konden op dit mengsel van zuurstof en petroleumdamp prima branden [Jansma, 1990]. Voor verwarming was het echter minder geschikt.

Aerogene gasfabrieken hebben in enkele kleinere plaatsen gestaan, onder andere in Den Burg, Balk en Hurdegaryp. In Hurdegaryp werd als grondstof 'gasoline' gebruikt, een lichte benzine-soort.

Cokesovengas

Vanaf circa 1915 werd ook cokesovengas geproduceerd. De benaming doelde echter niet op een ander procédé, maar op een verschil in herkomst. Cokesovengas was steenkoolgas dat vrij-

kwam bij de productie van cokes, waarbij cokes primair product en cokesovengas bijproduct was. Het cokesovengas werd aanvankelijk slechts voor eigen gebruik in de cokesfabrieken aangewend. Pas vanaf circa 1921 werd cokesovengas ook als stadsgas aan gemeenten geleverd [De Koning, 1995].

Voor de productie van cokes, en dus van cokesovengas, werden cokeskolen gebruikt in plaats van de gaskolen, die in de gasfabrieken als grondstof dienden. Gaskolen hadden een hogere gasopbrengst, cokeskolen leverden betere cokes.

Een overzicht van de samenstelling van de verschillende soorten stadsgas is gegeven in tabel 1.

Tabel 1. Samenstelling van verschillende soorten gas.

Samenstelling in % (v/v)	Generator-gas	Kolengas		Cokes-ovengas	Blauw watergas		Gecarbureerd watergas		Aardgas
		Nat bedrijf	Droog bedrijf*		[Beyderw., 19??]	[Pol, 1982]	[Beyderw., 19??]	[Pol, 1982]	
H ₂	12	44	49	63	47	50	42	37	
CO	29	7	15	5	40	40	36	32	
CH ₄	0,8	20	16	20	1	1	6,5	12	87
C _x H _y	0,2	6	5	5			6,5	8	3
O ₂							0,5		
CO ₂	5	4	3	2	4	4	3,5	4	3
N ₂	53	19	12	5	8	5	5	7	7

* kolengas gemengd met watergas.

2.2.3 Ontwikkelingen in afzet van restproducten

In de verbetering van de zuiveringstechnieken in de latere perioden speelde vooral de economische waarde van de restproducten een rol. Door restproducten te fabriceren, die geschikt waren als grondstof voor de (mede daardoor) in die tijd opkomende chemische industrie of door deze soms zelf op het terrein te verwerken, kon de winstgevendheid van de gasfabriek aanzienlijk worden verhoogd. Een voorbeeld hiervan mag blijken uit de gegevens van in- en verkoopprijzen in Duitsland in 1913 zoals vermeld in tabel 2.

Tabel 2. In- en verkoopprijzen van steenkool en daaruit vrijkomende producten in Duitsland in 1913 [naar Van Oss, 1936].

Inkoop		Verkoop		
1 ton steenkool	Mark 11,00	770 kg cokes	à Mark 19,00 per ton	Mark 14,63
		50 kg teer	à Mark 25,00 per ton	Mark 1,25
		10 kg ammoniak	à Mark 260,00 per ton	Mark 2,60
		6 kg benzol	à Mark 180,00 per ton	Mark 2,69
Totaal	Mark 11,00			Mark 19,56

Uit tabel 2 blijkt dat alleen al uit de verkoop van enkele restproducten de kostprijs van de gebruikte steenkolen ruimschoots werd terugverdiend. Uiteraard kwamen daar aan de inkoopkant nog de productiekosten bij, maar kon aan de verkoopkant de waarde van 300 m³ stadsgas, 8 kg cyanideverbindingen, 2 kg grafiet en een niet vermelde hoeveelheid zwavel worden bijgeteld.

Het voornaamste bijproduct was cokes. De cokes'koek', die na de vergassing van de steenkolen in de retorten of kamers achterbleef, werd gebroken, waarna een deel ervan in het eigen bedrijf gebruikt kon worden voor de productie van generatorgas en/of watergas. De rest werd verkocht, vooral voor huishoudelijk gebruik. Voor gebruik in bijvoorbeeld ijzergieterijen was de cokes minder geschikt vanwege het vrij hoge zwavelgehalte en de sterke neiging tot slakkenvorming.

Teer kon worden afgezet naar de opkomende chemische industrie (teerdestilleerderijen). Daar diende het als grondstof voor onder andere de productie van benzeen, naftaleen en antraceen. Naftaleen en antraceen dienden op hun beurt als grondstof in de kleurstoffenindustrie, terwijl naftaleen ook als desinfectiemiddel werd toegepast. Het residu van de destillatie, pek, werd gebruikt als bindmiddel bij de fabricage van briketten of werd toegevoegd aan zwarte lakken.

De zuivering op teercomponenten gebeurde in verschillende stappen. Door met name in de latere stappen het restproduct niet in de teerput te laten lopen, maar afzonderlijk te behandelen, werden op sommige (grotere) gasfabrieksterreinen naftaleen en benzeen ook wel als min of meer zuivere stof gewonnen. Dit gebeurde in de zogenaamde naftaline- en benzolwassers.

In een aantal gevallen is teer ook wel uitgesproeid over de kolenopslag. Dit zal in ieder geval zijn gebeurd in tijden dat de afzetmogelijkheden van teer beperkt zijn geweest. Onduidelijk is in hoeverre hiermee ook nog een carburatie-effect werd beoogd.

Ammoniakwater kon worden geconcentreerd of worden verwerkt tot zwavelzure of salpeterzure ammoniak, die beide als kunstmest werden gebruikt. Dit gebeurde soms op het terrein zelf in de zogenaamde ammoniakfabriek.

Cyanide- en zwavelverbindingen konden afzonderlijk in een natte wassing of samen in een droge zuivering in ijzeraarde worden gebonden. De keuze hing samen met de waarde, die de cyanide- en zwavelverbindingen hadden voor respectievelijk de kleurstoffen- en meststoffenindustrie. In tijden met minder economische waarde werd het materiaal als ophoog- of dempingsmateriaal gebruikt of werd het simpelweg gestort. Na 1958 verloor afgewerkte ijzeraarde geheel zijn marktwaarde.

Andere restproducten met minder of geen economische waarde waren sintels, kolenas en kalk. Veelal zijn deze over het terrein uitgestort of in de omgeving als ophoog- of verhardingsmateriaal gebruikt.

2.3 Chemische processen

2.3.1 Droge destillatie

Kolengas werd geproduceerd door de droge destillatie van steenkool. In dit proces werd steenkool in afgesloten ruimten verhit, waarbij de koolstofstructuur van de steenkool uiteenviel in tal van kleinere, bij die temperatuur gasvormige verbindingen. De gasopbrengst nam toe met toenemende temperatuur (zie tabel 3). Om die reden werd de droge destillatie doorgaans uitgevoerd bij temperaturen van 1000 tot 1300°C.

Tabel 3. Gasopbrengst, dichtheid en vrij-koolstofgehalte van teer bij toenemende temperatuur (naar Wright, 1888; [Enz. der technischen Chemie, 1931]).

Destillatietijd (h)	Temperatuur* (°C)	Gasopbrengst per m ² retortoppervlak (m ³)	Dichtheid teer (kg/m ³)	Vrij-koolstof (%)
8	400	15.240	1.084	8,69
7	600	18.897	1.103	11,92
6	800	27.736	1.149	15,53
5	1000	40.537	1.204	24,67

* de temperatuur is niet specifiek vermeld, maar is negatief gecorreleerd met de destillatietijd.

Bij de droge destillatie ontweek allereerst water. Dit gebeurde vanaf 200 °C, waarbij de hoeveelheid toenam naarmate de kolen meer zuurstof bevatten. Het meeste water kwam vrij in het temperatuurtraject tussen 450 en 600 °C. Tussen 300 en 500 °C kwamen ook allerlei eenvoudige paraffinen (alkanen), olefinen (alkenen) en naftenen (cycloalkanen) vrij en ontstonden er radica-

len, die vervolgreacties op gang brachten. Daardoor werden uit de aanvankelijk kleine bouwstenen weer grotere verbindingen gevormd en werden verzadigde structuren omgezet in onverzadigde structuren onder afgifte van waterstofgas: naftenen aromatiseerden tot aromaten, fenolen hydroxyleerden tot aromaten en aromatische, fenolische en heterocyclische componenten verloren hun alkyl-zijgroepen voorzover deze langer waren dan methylgroepen [Visschers en Verschuieren, 1988]. Naarmate dit proces meer volledig verliep, ontstonden zo meer gecondenseerde (poly)cyclische aromaten, met minder alkyl-zijgroepen en met minder onverzadigde en fenolische componenten. De aromatiserings- en condensatiereacties zijn weergegeven in figuur 3 (naar [Badger, 1960]):

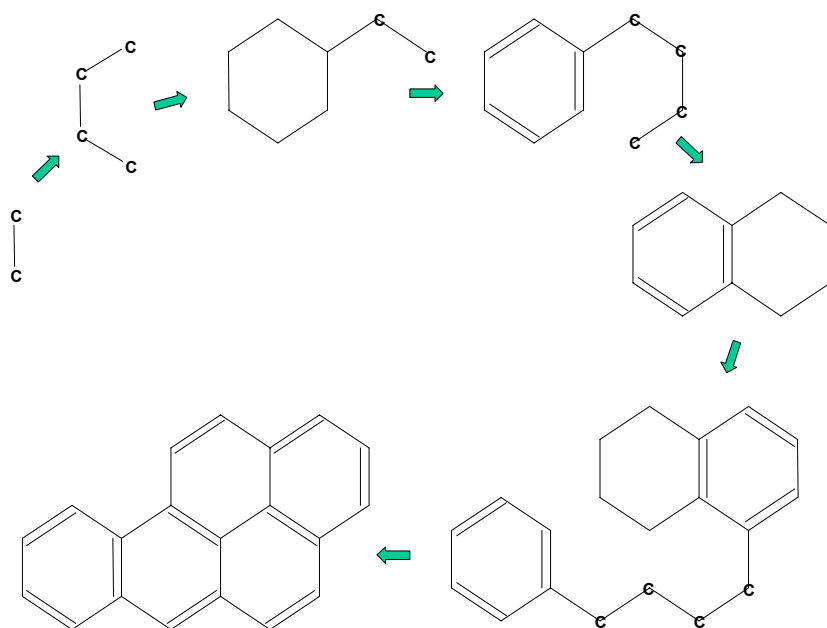


Fig. 3. Aromatiserings- en polymerisatiereacties bij de steenkool- en cokesvergasning.

Het gasmengsel werd uit de retorten afgezogen waarbij het afkoelde en waarbij de zwaardere polymerisatieproducten condenseerden. Deze vormden de primaire teer.

In relatie tot de bedrijfsvoering, hing de hoeveelheid, aard en viscositeit van de teer af van een aantal factoren [Visschers en Verschuieren, 1988]:

1. het temperatuurverloop;
2. de aanwezigheid van zuurstof of stoom;
3. de grondstof.

In de eerste plaats waren het temperatuurverloop en de maximale temperatuur tijdens de destillatie van belang. Bij hoge temperatuur (1000 tot 1300°C) werden de aanwezige koolwaterstoffen verder gekraakt, waardoor in eerste instantie kleinere en minder gealkyleerde aromatische verbindingen ontstonden. De condensatiegraad van deze (vrij zuivere) aromatische verbindingen was echter hoger dan bij lagere temperatuur, waardoor de teer uiteindelijk meer zware polycyclische aromatische koolwaterstoffen bevatte en visceuzer (minder vloeibaar) was. Hogere vergasingsstemperaturen leidden bovendien tot hogere cyanideconcentraties in het gas [Kostenbader en Flecksteiner, 1969].

Bij lage temperatuur (400 tot 700°C) was de totale hoeveelheid teer die gevormd werd groter, waren relatief minder aromaten aanwezig, met een lagere condensatiegraad, en bevatte de teer meer stikstofhoudende componenten (teerbasen, zoals indolen en carbazolen). Deze teer was minder visceus (meer vloeibaar).

Daarnaast was de wijze van afzuiging van geproduceerde gassen van invloed. Naarmate meer lucht of stoom toetrad, konden meer geoxideerde verbindingen ontstaan (teerzuren, zoals fenolen) of werden, door de afkoeling die dit meestal met zich meebracht, omstandigheden gecreëerd die het ontstaan van componenten van het lagere temperatuurregime stimuleerden.

Tenslotte speelde de grondstof een rol. Kolen die weinig lichte olie afscheidden, gaven een dikke teer (Dickteer) die gemakkelijk verstoppingen veroorzaakte. Het gas bevatte dan bovendien vrij veel naftaline. Dit gold met name voor Engelse, veel minder voor Duitse en Schotse kolen. Kolen die weinig lichte olie afscheidden (Engelse/PdV) werden daarom ofwel gemengd met kolen die meer lichte olie gaven, of werden langer en bij lagere temperatuur vergast.

Van de stikstof uit kolen kwam 11-25% terecht in NH_3 en 1,5-4,5% in HCN . Van de zwavel die in het primair geproduceerde gas terecht kwam, bestond 94-97% uit H_2S . Het overige gedeelte (org-S) bestond voor het merendeel (86%) uit CS_2 [Enz. der technische Chemie, 1931].

Bij hogere temperatuur kwam minder zwavel in de cokes terecht, doordat meer CS_2 werd gevormd uit het contact van H_2S met gloeiende cokes. Een overzicht van de verdeling van stikstof en zwavel in kolen over het geproduceerde kolengas en diverse restproducten is vermeld in tabel 4.

Tabel 4. Verdeling van stikstof en zwavel uit steenkool over de primaire (rest)producten bij de kolengasproductie (naar Knoblauch, 1883 en Wright, 1888; [Enz. der technische Chemie, 1931].

	Stikstof		Zwavel	
	Vorm	Fractie	Vorm	Fractie
Cokes	Nitriden	30-64%		45%
Gas	N_2 / NH_3 / HCN	16-55%	H_2S / org-S	3,5%
Gaswater	NH_4^+ / org-N-basen	10-16%		7,5%
Teer	org-N-basen	1-2%	org-S	44%

Bovengenoemde factoren waren van invloed op de teer, zoals die bij de kolenvergassing ontstond. Daarnaast ontstond teer bij de andere productieprocessen. Met name de (blauw)watergasproductie leverde niet alleen minder, maar ook minder visceuze en minder fenol- en stikstofhoudende teer.

2.4 Gaszuivering

Bij de droge destillatie van steenkool kwam een 'dikke' geelbruine damp vrij met een prikkelende geur. Behalve uit waardevolle, brandbare gasvormige koolwaterstoffen als methaan, waterstofgas en koolmonoxide, bestond de damp ook uit allerlei niet-brandbare verbindingen. In het minst ernstige geval droegen de niet-brandbare gassen niet bij aan de calorische waarde van het gas, zoals stikstofgas en kooldioxide. Andere konden echter verstoppingen of aantastingen van leidingen en toestellen veroorzaken of bij verbranding giftige verbindingen opleveren [De Koning, 1995].

Het primair geproduceerde gas moest daarom worden gezuiverd voordat het naar de klanten kon worden gedistribueerd.

In het algemeen bestond de zuivering van het ruwe gas achtereenvolgens uit een condensatiestap, een natte zuivering en een droge zuivering [De Koning, 1995]. In de loop van de tijd en afhankelijk van productieproces en productiegrootte zijn er echter variaties ontstaan in zowel de wijze als de volgorde van de stappen. Dit hing mede samen met de economische waarde van de verwijderde componenten, waardoor het soms wél, soms níet rendabel was de stoffen terug te winnen of zelfs op het terrein te verwerken.

Elk van de stappen omvatte meestal verschillende deelstappen, die in verschillende installaties op verschillende delen van het terrein werden uitgevoerd. Voorzover verliezen optraden of waar deloze restproducten ter plaatse achterbleven, hebben de toegepaste gaszuiveringstechnieken een directe relatie met de huidige aanwezigheid van bodemverontreiniging.

2.4.1 *Condensatie*

Koeler

Het ruwe gas kwam met een temperatuur van 250 à 300°C uit de retort of kamer [Pol, 1982]. In de condensatiestap werd het ruwe gas afgekoeld tot circa 100 °C. Dit gebeurde in een dompelvat en in koelers. Hier condenseerde het merendeel van de grotere teercomponenten en gaswater. Het condensaat werd afgevoerd naar een teerput waar de teer vervolgens van het gaswater werd gescheiden. Het gas bevatte na afkoelen nog ongeveer 10 g/m³ naftaleen, 1 tot 5 g/m³ cyaanwaterstof (blauwzuur), 5 tot 8 g/m³ ammoniak, 7 tot 20 g/m³ zwavelwaterstof en diverse vluchtige aromaten als benzeen, toluen en xylenen [De Koning, 1995].

Systeem van Pelouze

Verdere verwijdering van teercomponenten vond vervolgens plaats in het Systeem van Pelouze. [Pol, 1982]. Hierin werd het gas via dunne spleten in een ketel geperst, waarbij een belangrijk deel van de resterende teercomponenten tegen de wand van de ketel werd afgezet. Ook deze teer werd afgevoerd naar teerputten.

2.4.2 *Natte zuivering*

In de natte zuivering werd het gas door een wasvloeistof geleid, waarbij in het gas aanwezige componenten in de wasvloeistof achterbleven. Achtereenvolgens werden 'naftaline' en ammoniak verwijderd. Soms werd tussen deze beide zuiveringen door nog gezuiverd op cyaanwaterstof en ná de zuivering op ammoniak op 'benzol'. De volgorde hing samen met het gegeven dat naftaline beter bij hoge en ammoniak beter bij lage temperatuur wordt geabsorbeerd [Pol, 1982]. Wassing op cyaanwaterstof verloopt beter bij aanwezigheid van ammoniak, terwijl de aanwezigheid van cyaanwaterstof en zwavelwaterstof weer nadelig was voor het wasproces op benzol.

Naftalinewasser

Het ruwe gas bevatte nog ongeveer 10 g/m³ aan 'naftaline'. Hieronder vielen behalve naftaleen vermoedelijk ook allerlei andere naftaleen-achtige componenten, zoals methyl- en dimethylnaftalenen. Deze verbindingen moesten worden verwijderd, omdat zij als kristallen konden neerslaan en zo verstoppingen in de leidingen konden veroorzaken.

Naftaline werd verwijderd in roterende 'naphthalinewassers' [Visschers en Verschuieren, 1988]. Hierin werd zware teerolie als wasvloeistof gebruikt. Aan de teerolie werd vaak 'benzol' (benzeen) toegevoegd om te voorkomen dat benzeen, als waardevolle component, uit het gas gewassen werd. Voor het wassen was 2 tot 6 kg teerolie nodig per 1.000 m³ gas. De naftaline kon uit de olie worden teruggewonnen, waarbij de teer 16 tot 20 maal kon worden hergebruikt. Daarna werd deze te dik en harsachtig [Pol, 1982].

Natte zuivering op cyaanwaterstof

Verwijdering van cyaanwaterstof moest plaatsvinden vanwege de giftigheid en corrosieve werking. In de meeste gasfabrieken vond verwijdering plaats via een droge zuivering met kalk of ijzeraarde. In enkele grotere gasfabrieken werd echter ook wel een natte zuiveringstap toegepast. Deze was volgens [Pol, 1982] niet rendabel maar diende om een meer volledige zuivering te bereiken en om de ijzeraarde beter geschikt te houden voor zwavelwinning. Anderen melden echter dat de cyanide in het bij de natte zuivering vrijkomende slib zich gemakkelijker tot K₄Fe(CN)₆ (geel bloedloogzout) liet verwerken dan cyanide uit ijzeraarde [Enz. der technische Chemie, 1931].

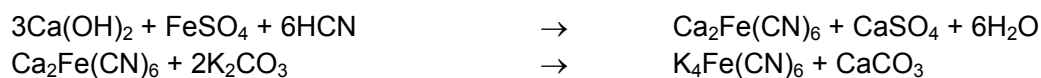
Natte zuivering op cyaanwaterstof gebeurde aanvankelijk ook om de hogere concentraties aan HCN uit het ruwe gas te verwijderen. Waar eerst de cyanideconcentraties in het gas na teerafscheiding, afhankelijk van het oventype, 1 tot 4 g/m³ bedroeg, was dat later circa 0,5 g/m³ [Enz. der technische Chemie, 1931]. Deze lagere concentraties konden goed samen met zwavelwaterstof in de droge zuivering worden verwijderd. In hoeverre de lagere concentraties aan HCN te maken hadden met een verbeterde productietechniek of met het mengen van watergas, dat geen of minder HCN bevatte, met steenkoolgas is onduidelijk. In het laatste geval zou verwacht mogen worden dat de zuivering op cyaanwaterstof met ijzeraarde pas na 1900 goed op gang is gekomen en dat daarvoor vooral natte zuivering in zwang is geweest. Hiertegen pleit dat de steenkolengasproductie en de watergasproductie op de meeste terreinen ruimtelijk gescheiden werden uitgevoerd en ook elk hun eigen zuiveringsinstallaties hadden. Het lijkt aannemelijk dat zuivering plaatsvond vóórdat beide gassoorten (in de gashouders) werden gemengd.

De natte zuivering op cyaanwaterstof gebeurde in roterende wassers en kon op verschillende reacties zijn gebaseerd. Bij de Buebreactie werd ijzersulfaat in het waswater opgelost en werd gebruik gemaakt van de aanwezigheid van ammoniak in het gas:



De gevormde ijzercyaniden, Fe(CN)₂ en (NH₄)₂FeFe(CN)₆, zijn slecht oplosbaar en werden vermoedelijk afgefiltreerd [Pol, 1982]. Mogelijk ook reageerden zij verder tot (NH₄)₄Fe(CN)₆ en daarna tot Fe₄(Fe(CN)₆)₃ [Enz. der technische Chemie, 1931].

Bij de Ruttenreactie werd naast ijzersulfaat (of ijzerchloride?) ook ongebluste kalk en kaliumcarbonaat gebruikt:



Het oplosbare kaliumferrohexacyanide (geel bloedloogzout) en de geoxideerde vorm ervan (kaliumferrihexacyanide of rood bloedloogzout) konden door indamping worden gewonnen en dan als grondstof worden geleverd aan andere industrieën, waaronder voor de productie van kleurstoffen, van citroenzuur, voor de verwerking van wijn en voor gebruik in de galvanische en fotografische industrie.

De kalk werd vermoedelijk ook vaak gestort. Mogelijk reageerde het gevormde ferrohexacyanide met in de bodem aanwezige ijzermineralen, waarbij Berlijns blauw of andere ijzerdubbelzouten werden gevormd:



Een indicatie hiervoor is de aanwezigheid van blauw- en/of groengekleurde kalk met cyanidegehalten tussen 96 en 560 mg/kg, zoals op het voormalige gasfabrieksterrein aan de Oudeweg in Haarlem.

Ammoniakwasser

Het ruwe gas bevatte nog ongeveer 5 tot 8 g/m³ aan ammoniak. Een deel hiervan was al tijdens het afkoelen met het gaswater uit het gas verwijderd. Het resterende deel moest ook worden verwijderd, omdat het een corrosieve werking had op leidingen, installaties en toestellen. Daarnaast vormde ammoniak een waardevol bijproduct. Wassing gebeurde door het gas in een ammoniakwasser door water te leiden. Het ammoniakwater werd, vaak samen met het eerder

vrijgekomen gaswater, afgevoerd en opgeslagen in ammoniakkuipen. Bij grotere gasfabrieken kon het ammoniak verder worden verwerkt tot ammoniumsulfaat [De Koning, 1995].

Benzolwasser

Afhankelijk van de marktvraag werden soms ook wel enkelvoudige aromaten ('benzol') uit het gas gewonnen. Dit gebeurde dan in roterende benzolwassers, waarin gasolie als wasvloeistof werd gebruikt. De benzol werd, evenals naftaline uit de zware teerolie, via destillatie later teruggewonnen. De benzolwasser stond in het zuiveringsproces doorgaans als laatste in de rij, omdat de gasolie door ammoniak en cyaanwaterstof snel onbruikbaar raakte [Pol, 1982].

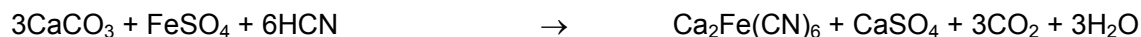
De gasolie kon na het wassen tot 70% benzeen, 15% toluen, 8% xylenen en 7% zwaardere aromaten en naftaleen bevatten [De Koning, 1995].

2.4.3 Droge zuivering

Zuiverkisten

De eerste zuivering op zwavelwaterstof en ammoniak gebeurde in zogenaamde kalkkisten. Een goede zuivering verkreeg men door in de zuiveringskist een 'mengsel van Laming' aan te brengen. Dit was een mengsel van ijzervitriool (ijzersulfaat), kalkhydraat en houtzaagsel [Jansma, 1990].

Later werd overgegaan op het gebruik van ijzeraarde om zwavelwaterstof en cyaanwaterstof te verwijderen. In sommige grotere gasfabrieken was het lonend om de zwavelwaterstof en de cyaanwaterstof afzonderlijk te verwijderen. Cyaanwaterstof werd dan in een aanvullende natte zuiveringsstap verwijderd alvorens het gas door middel van ijzeraarde op zwavelwaterstof werd gezuiverd. Dit gebeurde dan om de economische waarde van de afgewerkte ijzeraarde, als zwavelhoudend product, te vergroten. De reactie die hierbij plaatsvond, berustte vermoedelijk op hetzelfde principe als de bij de natte zuivering beschreven Ruttenreactie:

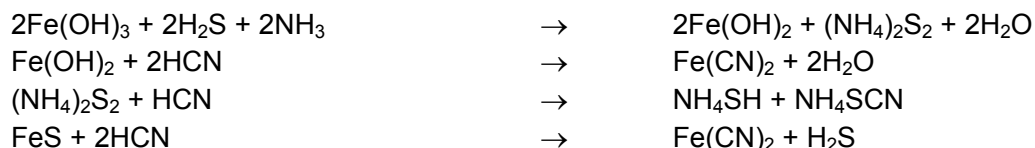


In de gebruikelijke droge zuivering op zwavelwaterstof en cyaanwaterstof werd het gas door kisten met ijzeraarde geleid. IJzeraarde bevat veel gehydrateerd ijzeroxide ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), waarvan het werkzame bestanddeel bestaat uit ijzerhydroxide ($\text{Fe}(\text{OH})_3$).

De verwijdering van zwavelwaterstof kan worden beschreven met de reacties [De Koning, 1995]:



De verwijdering van cyaanwaterstof kan worden beschreven met de reacties [De Koning, 1995]:



Regeneratieplaats

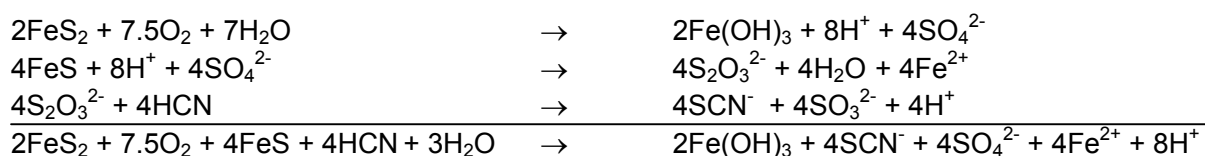
Tijdens het gebruik kleurde de ijzeraarde van (roest)bruin naar zwart. De zwarte aarde was uitgewerkt, maar kon worden geregenereerd. Deze regeneratie vond plaats door de ijzeraarde uit de zuiveringskisten te nemen en uit te spreiden over de grond. Dit gebeurde op de zogenaamde regeneratieplaats.

Door de blootstelling aan de lucht werden de ijzersulfiden weer omgezet in ijzerhydroxiden en zwavel, terwijl uit de gevormde ijzercyaniden Berlijns blauw-achtige verbindingen werden gevormd:



Wanneer het zwavelgehalte ongeveer 50% bedroeg kon de ijzeraarde niet meer verder worden geregenereerd. De ijzeraarde bevatte dan tot 15% ijzercyanideverbindingen.

Voor de regeneratie moesten de zuiverkisten worden gelegeerd en moest de inhoud met de schop worden omgewerkt. Dit was smerig en arbeidsintensief werk, waarvan de uitvoering sterk kon worden verminderd door lucht (met zuurstof) aan het te zuiveren gasmengsel toe te voegen. Zuivering en regeneratie vonden dan gelijktijdig plaats. Het toevoegen van luchtzuurstof had een effect op het gehalte aan Berlijns blauw. Waar de uitgewerkte ijzeraarde zonder toevoeging van luchtzuurstof tijdens het proces tot 15% Berlijns blauw bevatte, bedroeg dit gehalte bij toevoeging van luchtzuurstof nog slechts 8%. Bovendien trad een verhoogde thiocynaatvorming op [Enz. der technische Chemie, 1931]. Het reactieproces bestaat mogelijk uit de oxidatie van zwavelverbindingen onder productie van sulfaat, de vorming daaruit van thiosulfaat en de conjugatie daarvan met cyaanwaterstof onder de vorming van thiocynaat en sulfiet:



Een overzicht van de verschillende reacties, die bij de droge zuivering in de zuiverkisten en tijdens de regeneratie plaatsvinden, is gegeven in figuur 4.

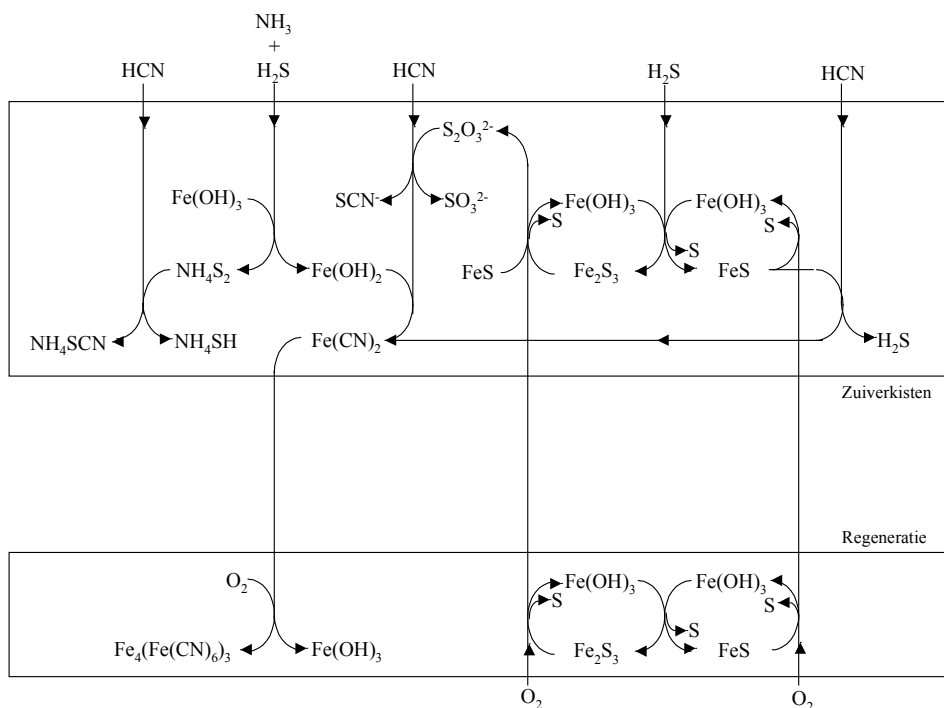


Fig. 4. Schematische weergave van reacties tijdens de droge zuivering op cyaanwaterstof.

HOOFDSTUK 3

INVENTARISATIE

3.1 Selectie van locaties

Het doel van de selectie is tweeledig:

- Het kunnen beschikken over voldoende gegevens om de relatie tussen bron en emissie in beeld te brengen en eventuele relevante verschillen daarin te kunnen koppelen aan in de praktijk bruikbare kenmerken;
- Het localiseren van de plekken binnen de geselecteerde terreinen waar met grote kans op succes bronnen kunnen worden bemonsterd.

Vanuit het consortium zijn N.V. Deltanutsbedrijven, de provincie Zeeland en Vito aangezocht om geschikte onderzoekslocaties aan te dragen en van deze locaties bestaande onderzoeksgegevens aan te leveren. Daarnaast zijn in beginsel de locaties geselecteerd waar in het kader van project SV-311 onderzoek werd gedaan door Bioclear B.V. en waar een electroreclamatieproef werd uitgevoerd door HAK Milieutechniek B.V. Tenslotte zijn buiten het consortiumverband om nog twee locaties aangedragen door de provincie Noord-Holland. Criteria bij de keuzen in deze stap zijn geweest:

- de beschikbaarheid van gegevens;
- de prioriteit van de locatie voor de benaderde instanties.

De geschiktheid van de aangedragen locaties is nader bepaald aan de hand van de bestaande onderzoeksgegevens. Criteria daarbij waren:

- de aanwezigheid van profielbeschrijvingen, waarin melding wordt gemaakt van teer, Berlijns blauw, blauw(groen)kleuring of ijzeraarde;
- de aanwezigheid van grondwaterkwaliteitsgegevens, waarmee de verspreiding van teercomponenten en van cyaniden in beeld kan worden gebracht;
- de aanwezigheid van gegevens betreffende de opbouw van de bodem en de hydrologische situatie;
- de aanwezigheid van omzettingsproducten van teercomponenten en cyaniden;
- de beschikbaarheid van plattegronden en dwarsdoorsneden;
- de diversiteit binnen het totaal aan geselecteerde locaties.

Op basis van de bovengenoemde criteria zijn elf locaties geselecteerd. Het betreft de locaties Axel, Diest, Gent, Goes, Lier, Mechelen, Oostburg, Oude Pekela, Wormer, Zaandam en Zierikzee.

Op de locaties Oostburg en Oude Pekela wordt ook onderzoek uitgevoerd in het kader van project SV-311. Daarnaast zijn in dit project de locaties Vlissingen, West-Terschelling en Workum opgenomen. Op deze locaties zijn echter geen bronzones meer aanwezig, zoals die in dit onderzoek zijn gedefinieerd. In de plaats van deze drie locaties uit project SV-311 is een extra locatie in Vlaanderen (Mechelen) en een extra locatie in Zeeland (Goes) geselecteerd.

Naast de bewust geselecteerde locaties zijn in het onderzoek tenslotte nog de gegevens gebruikt die beschikbaar kwamen uit twee andere projecten. Dit betrof de planvorming omtrent de herinrichting van een voormalige kleurstoffenfabriek in Roermond en van één van de voormalige gasfabrieksterreinen in Haarlem. De relatie tussen de kleurstoffenfabriek en het SKB-project lag in het gebruik van afgewerkte ijzeraarde als grondstof voor de kleurstoffenproductie en de aanwezigheid van grote hoeveelheden ongebruikt product op het terrein.

Een overzicht van de terreinen met enkele algemene karakteristieken is gegeven in tabel 5. De geografische verspreiding van de locaties is gegeven in figuur 5.

Tabel 5. Algemene karakteristieken van de geselecteerde locaties.

Locatie	Provincie	Adres	Oppervlakte	Periode van gebruik	Huidig gebruik
Axel	Zeeland	Buitenweg 35	13.000	1911-1955	Bedrijventerrein
Diest	Brabant	Turnhoutsebaan	5.012	1907-1944	Bedrijventerrein
Gent	Oost-Vlaanderen	Gasmeterlaan 107	63.220	1883-1945	Bedrijventerrein
Goes	Zeeland	Westhavendijk	15.000	1887-1954	Bedrijventerrein
Haarlem	Noord-Holland	Oude Weg	25.000	1902-1960	Bedrijventerrein
Lier	Antwerpen	Frederik Peltzerstraat	3.960	1856-1920	Bedrijventerrein
Mechelen	Antwerpen	Leuvensevaart	30.000	1880-1962	Bedrijventerrein
Oostburg	Zeeland	Oude Haven	25.000	1914-1958	Bedrijventerrein/wonen
Oude Pekela	Groningen	Gaslaan	12.000	1908-1955	Braakligging
Roermond*	Limburg	Molenweg	44.000	1869-1967	Braakligging
Wormer	Noord-Holland	P.E.Kramerstraat	3.850	1912-1930	Wonen
Zaandam	Noord-Holland	Vincent van Goghweg	13.000	1860-1952	Bedrijventerrein/wonen
Zierikzee	Zeeland	Scheepstimmerdijk	5.950	1857-1955	Bedrijventerrein

* Voormalige kleurstoffenfabriek.



Fig. 5. Geografische spreiding van onderzoekslocaties over Nederland en Vlaanderen.

3.2 Inventarisatie bestaande gegevens

3.2.1 Bronzone

Bronnen met teer en cyaniden op de geselecteerde locaties zijn in beeld gebracht aan de hand van de profielbeschrijvingen van uitgevoerde boringen. Bronnen met teer zijn alleen aanwezig verondersteld, indien specifiek melding werd gemaakt van teer. Voor zover mogelijk is daarbij onderscheid gemaakt naar bronnen met vaste teer en bronnen met vloeibare teer. Dit onderscheid kon bijvoorbeeld worden gemaakt, indien sprake was van de specifieke vermelding van teerbokjes (vast) of van carbolineum (vloeibaar). Sterke teergeuren, zwartkleuringen e.d. duiden onvoldoende op de aanwezigheid van teer als puur product. Voor vaststelling van bronnen met cyaniden is in eerste instantie alleen gelet op de vermelding van blauwkleuringen, groenkleuringen of ijzeraarde. Later is, naar aanleiding van de opgedane kennis inzake de natte zuivering op cyaniden en het toepassen van kalk in zuiverkisten, alsnog de aanwezigheid van kalk in beeld gebracht. In geval van twijfel zijn gemeten gehalten aan PAK of cyaniden in grondmonsters geraadpleegd. Hoge gehalten aan PAK of cyaniden zijn echter nooit énkél criterium geweest. Een overzicht van het aantal geïnventariseerde bronnen, brontype en brongrootte is vermeld in de tabellen 6a en 6b.

Tabel 6a. Teerbronnen op de geselecteerde locaties.

Locatie	Periode	Grootte	Aantal teerbronnen				Oppervlak teerbronnen			
			totaal	vast	vloeibaar	onbekend	totaal	vast	vloeibaar	onbekend
Axel	1911-1955	13.000	1		1		10		10	
Diest	1907-1944	4.820	5		3	2	480		160	320
Gent	1883-1945	59.000	2			2	380			380
Goes	1887-1954	15.000	2		1	1	35		25	10
Haarlem	1902-1962	25.000	5		5		350		350	
Lier	1856-1920	3.960	1		1		180		180	
Mechelen	1880-1962	30.000	2			2	650			650
Oostburg	1913-1958	2.840	1		1		40		40	
Oude Pekela	1908-1955	11.000	4			4	1300			1300
Roermond	1869-1967	44.000	0				0			
Wormer	1912-1930	2.880	2			2	330			330
Zaandam	1860-1952	13.000	11	3		8	1220	340		880
Zierikzee	1857-1955	6.800	3	1	1	1	950	25	850	75
Totaal			39	4	13	22	5.925	365	1.610	3.940

Tabel 6b. Cyanidebronnen op de geselecteerde locaties.

Locatie	Periode	Grootte	Aantal cyanidebronnen				Oppervlak cyanidebronnen			
			totaal	kleuring	ijzeraarde	kalk	totaal	kleuring	ijzeraarde	kalk
Axel	1911-1955	13.000	1		1		45		45	
Diest	1907-1944	4.820	1		1		250		250	
Gent	1883-1945	59.000	1	1			215	215		
Goes	1887-1954	15.000	7	1	2	4	85	10	25	50
Haarlem	1902-1962	25.000	2		1	1	620		120	500
Lier	1856-1920	3.960	2	2			350	350		
Mechelen	1880-1962	30.000	1	1			10	10		
Oostburg	1913-1958	2.840	4	3	1		135	70	65	
Oude Pekela	1908-1955	11.000	1	1			1.170	1.170		
Roermond	1869-1967	44.000	1	1			5.000	5.000		
Wormer	1912-1930	2.880	1	1			150	150		
Zaandam	1860-1952	13.000	8	2	5	1	2.010	40	1.820	150
Zierikzee	1857-1955	6.800	7	5	1	1	1.760	1.720	20	20
Totaal			37	18	12	7	11.800	8.735	2.345	720

In Axel is op basis van de bestaande onderzoeksgegevens alleen de ligging van een bronzone voor cyanideverbindingen aan te geven. De identificatie van de teerbron is gebaseerd op de waarnemingen tijdens het aanvullend veldwerk (zie hoofdstuk 4). Wel waren er in de voorgaande onderzoeken ter plaatse teergeuren waargenomen.

In Diest is geen 'blauwe grond' gevonden. Wel zijn afwijkende rode en bruine kleuren aanwezig op plekken waar in het verleden hoge gehalten aan cyaniden zijn gemeten. Vermoedelijk betreft het ijzeraarde zonder kleuring. De 'carbolineum' blijkt bij navraag een omschrijving voor vloeibare teer te zijn. Dit ter onderscheid van de vaste teer die ook op deze locatie is aangetroffen.

In Oostburg kon op basis van de bestaande onderzoeksgegevens alleen een teerbron worden gelocaliseerd in en nabij een (droge) sloot.

Deze bronzone sluit niet aan bij het beeld van de pluimzone, zoals die uit de grondwaterkwaliteitsgegevens volgt. Evenals in Axel is hier de identificatie van de bron gebaseerd op waarnemingen tijdens het aanvullend veldwerk (zie hoofdstuk 4).

In Wormer zijn twee cyanidebronnen aanwezig. Eén ervan betreft de plek waar in het verleden de regeneratie van ijzeraarde plaatsvond. De verontreiniging bevindt zich hier in de bovenste meter en boven grondwaterniveau. De bronzone heeft geen relatie met de pluim, zoals die in het grondwater aanwezig is. De andere bron ligt direct nabij de teerput en ligt deels in het grondwater. Deze bronzone lijkt verantwoordelijk voor de verspreiding van cyaniden met het grondwater.

Uit tabel 6a valt op dat de aard van veel teerbronnen onbekend is of althans niet uit de bestaande gegevens valt af te leiden. Het aantal cyanidebronnen in tabel 6b is groter dan veelal voor de betreffende locaties in de rapportages is vermeld. Dit komt met name doordat bronnen zonder blauwkleuring in het verleden vaak niet als zodanig zijn herkend.

De gegevens in de tabellen 6a en 6b zijn statistisch geëvalueerd aan de hand van de Spearman rangcorrelatietoets bij een betrouwbaarheid van 95%. Grotere locaties blijken niet meer of grotere bronnen te hebben. Ook hebben oudere terreinen niet meer of grotere bronnen dan jongere terreinen.

Wel geldt dat locaties die langer in gebruik zijn geweest meer cyanidebronnen hebben ($r_s=0,633$). Voor teerbronnen geldt dit overigens niet ($r_s=0,205$). Beide rangcorrelaties zijn weer gegeven in figuur 6.

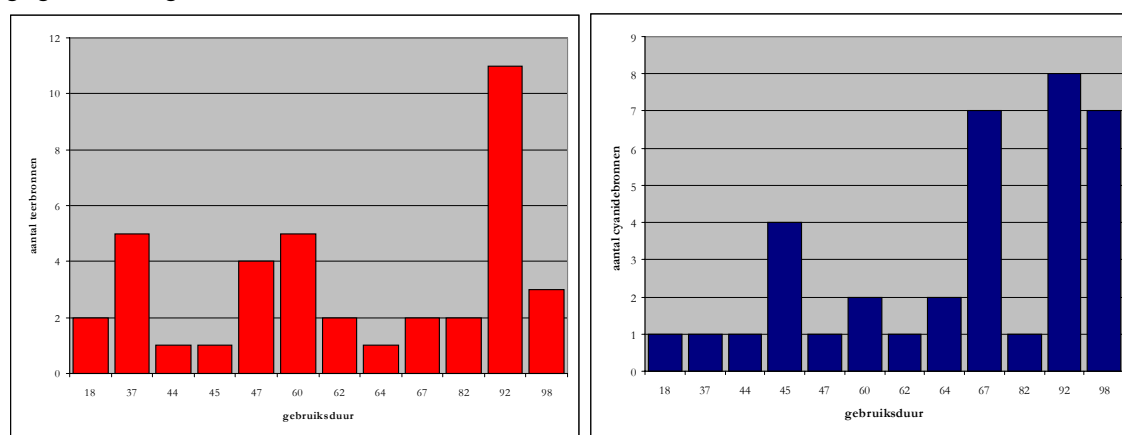


Fig. 6. Aantal teerbronnen (links) en cyanidebronnen (rechts) in relatie tot de gebruiksduur.

Een min of meer te verwachten positieve rangcorrelatie bestaat tussen het aantal teerbronnen en het oppervlak aan teerbronnen ($r_s=0,736$). Opvallend is echter dat een dergelijke relatie voor cyanide niet significant is ($r_s=0,420$).

Tenslotte blijkt een positieve rangcorrelatie te bestaan tussen het oppervlak aan teerbronnen en het oppervlak aan cyanidebronnen op een locatie ($r_s=0,650$).

3.2.2 Pluimzone

Inventarisatie

Van de geselecteerde locaties zijn de grondwaterkwaliteitsgegevens geïnventariseerd met betrekking tot pH, totaal cyanide volgens EPA, totaal cyanide volgens NEN, benzeen, toluen, ethylbenzeen, xylenen, fenolen en naftaleen. Verder is aan de hand van profielbeschrijvingen van diepe boringen en beschikbare dwarsprofielen voor iedere locatie een bodemopbouw geschematiseerd. Voor de lagen, waarin horizontale grondwaterstroming optreedt, zijn vervolgens de verspreidingsafstanden voor teercomponenten en cyaniden vastgesteld. Een overzicht van de geschematiseerde lagen, de verspreidingsafstanden en de hoogste gemeten concentraties is voor teercomponenten en cyaniden gegeven in de tabellen 7a en 7b.

Voor de locaties Axel en Goes zijn voor benzeen niet de hoogste, maar de op één na hoogste gemeten concentraties vermeld. Dit is gedaan, omdat de hoogste waarden zeer sterk afwijken van de overige metingen op de locatie en ook niet aansluiten bij de concentraties aan TEX of naftaleen.

'Fenolen' betreft in het overzicht meestal een waarde voor de fenol-index. Hieronder valt een grotere groep fenolachtige stoffen. In een enkel geval is hier de som vermeld van specifiek bepaalde fenolen, zoals cresolen, dimethyl- en ethylfenolen.

De bepaling van totaal cyanide volgens EPA wijkt af van de bepaling van totaal cyanide volgens NEN, waarbij uit het verschil de concentratie aan thiocynaat kan worden afgeleid. Op slechts drie locaties zijn monsters volgens beide methoden onderzocht. Alleen van deze drie locaties ontstaat dus een beeld van de mate waarin thiocynaat aanwezig is. Indien beide bepalingen zijn gedaan, zijn in tabel 3b de waarden volgens EPA opgenomen. Waarden volgens NEN zijn opgenomen voor de locaties Axel, Diest, Goes, Lier, Mechelen en Roermond.

Tabel 7a. Teerpluimen op de geselecteerde locaties.

Locatie	Diepte m -mv	Omschrijving	Verspreidings- afstand (m)	Maximale concentratie (µg/l)			
				Benzeen	TEX	Naftaleen	Fenolen
Axel	0-4	kleilig zand fijn zand met leemlaagjes	Afdekkend 10	2,0*	8,0	-	4,0
Diest	0-11	ziltig matig grof zand	30	23.000	8.130	11.000	8,0
Gent	0-17	goed doorlatend zand	50	1.200	10.370	2.500	-
Goes	0-2	ophooglaag	Afdekkend	0,2	1,9	1.900	12
	2-5	klei, plaatselijk onderbroken	Afdekkend				
	5-19	matig grof zand	15	0,1*	1,3	-	161
Haarlem	0-3	ophooglaag	Afdekkend	450	1.340	3.400	260
	3-5	klei en veen	Afdekkend				
	5-14	(wad)zand	120	2.800	13.100	32.000	1.700
Lier	0-5	zand	20	810	270	122	-
Mechelen	0-5	zand en leem	60	85	4,0	-	5,0
	5-10	lemig zand	200	111	40	-	5,0
Oostburg	0-5	klei en veen zand	Afdekkend 40	83	30	10	2,8
Oude Pekela	0-2	zand en veen	Afdekkend	740	470	1.300	160
	2-15	zand	50	2,5	153	820	-
Wormer	0-2	ophooglaag	Afdekkend	540	74	45	-
	2-4	veen op klei	Afdekkend				
	4-18	zand	30	60	15	8,5	-
Zaandam	0-3	ophooglaag met veenresten	Afdekkend	4.700	8.160	30.400	38.000
	3-7	klei	Afdekkend				
	7-13	zand	70	11.000	9.600	1.100	240
Zierikzee	0-3	ophooglaag	Afdekkend	11.000	11.800	7.700	690
	3-8	klei en veen zand	Afdekkend 60	4.500	1.670	250	2.400

* Eén na hoogste gemeten waarde.

Tabel 7b. Cyanidepluimen op de geselecteerde locaties.

Locatie	Diepte m -mv	Omschrijving	Verspreidings- afstand (m)	pH	Maximale concentratie (µg/l)	
					CN-t	SCN
Axel	0-4	kleilig zand fijn zand met leemlaagjes	Afdekkend 60	7,7	2.250	-
Diest	0-11	ziltig matig grof zand	70	6,5	5.550	-
Gent	0-17	zand	110	7,1	11.400	-
Goes	0-2	ophooglaag	Afdekkend	7,2	2.100	-
	2-5	klei, plaatselijk onderbroken	Afdekkend			
	5-19	matig grof zand	80	7,4	40.000	-
Haarlem	0-3	ophooglaag	Afdekkend		2.600	-
	3-5	klei en veen	Afdekkend			
	5-14	(wad)zand	160		3.600	-
Lier	0-5	zand	60	6,8	1.600	-
Mechelen	0-5	zand en leem	80		410	-
	5-10	lemig zand	300		7.000	-
Oostburg	0-5	klei en veen zand	Afdekkend 50	7,2	1.300	-
Oude Pekela	0-2	zand en veen	Afdekkend	5,9	420	-
	2-15	zand	180	6,2	17	-
Roermond	0-2	ophooglaag	Afdekkend	6,0	84.700	-
	2-6	leem en lemig fijn zand matig grof tot grof zand	Afdekkend 0			
Wormer	0-2	ophooglaag	Afdekkend	6,8	13.500	13.000
	2-4	veen op klei	Afdekkend			
	4-18	zand	70	6,9	38.000	37.500
Zaandam	0-3	ophooglaag met veenresten	Afdekkend	8,1	26.000	21.400
	3-7	klei	Afdekkend			
	7-13	zand	120	7,8	26.000	
Zierikzee	0-3	ophooglaag	Afdekkend	7,5	9.300	40
	3-8	klei en veen zand	Afdekkend 140	7,3	23.000	190

Verschillen tussen teercomponenten en cyaniden

Het in kaart brengen van de omvang van de pluim in het grondwater gebeurt op de schaal van enkele decameters. In (afdekkende) pakketten, waarin de verspreiding vooral verticaal is en de horizontale verspreiding vaak tot enkele meters beperkt blijft, is het onderscheidend vermogen van de uitkareringen daardoor erg klein. Verschillen in verspreidingsafstand tussen de locaties zijn om die reden alleen beoordeeld voor de (watervoerende) pakketten, waarin vooral horizontale stroming plaatsvindt.

Uit vergelijking van de tabellen 7a en 7b blijkt dat de verspreidingsafstand van cyaniden steeds groter is dan die voor teercomponenten (zie figuur 7). Het verschil bedraagt voor de meeste locaties (en bodemlagen) een factor 1,5 tot 3. Weinig verschil in verspreidingsafstand is aanwezig in Haarlem, Mechelen en Oostburg (factor <1,5). Zeer grote verschillen zijn aanwezig op de locaties in Axel (factor 6) en Goes (factor 5,3) en in mindere mate op de locatie in Oude Pekela (factor 3,6).

Het geringe onderscheidend vermogen van de verspreidingsafstand in afdekkende pakketten neemt niet weg dat afdekkende pakketten toch een rol spelen in de beoordeling van verspreidingsafstanden. Verblijf in het afdekkend pakket (of andere pakketten met voornamelijk verticale grondwaterstroming) vermindert de verblijftijd in het watervoerend pakket en daarmee de tijd, waarin horizontale verspreiding plaatsvindt. Het afdekkend pakket lijkt daarbij meer effect te hebben op de verblijftijd van teercomponenten dan op die van cyaniden. Dit duidt op een sterkere sorptie van teercomponenten in vergelijking tot die van cyaniden.

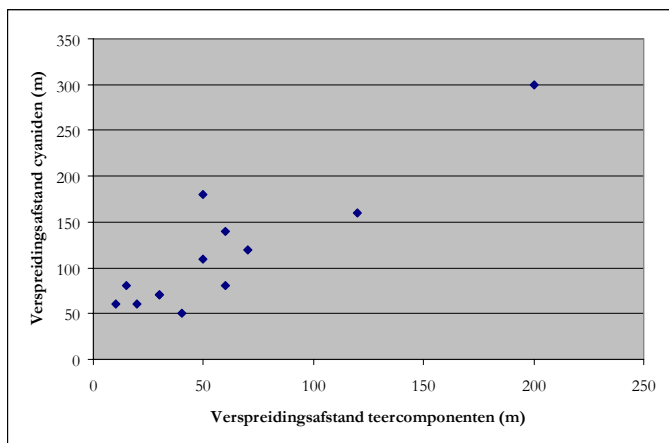


Fig. 7. Relatie tussen de verspreidingsafstanden van teercomponenten en cyaniden.

Het geringe verschil tussen de verspreidingsafstanden voor teercomponenten en cyaniden in Haarlem, ondanks de aanwezigheid van een afdekkend pakket, kan worden verklaard uit de aanwezigheid van puur product in het wadvoerende (wad)zandpakket. Het is daar terechtgekomen door stroming langs houten funderingspalen, die door het afdekkende klei-op-veenpakket zijn geslagen. De verhouding tussen de verspreidingsafstanden van teercomponenten en cyaniden moet voor de locatie Haarlem dus worden beschouwd als representatief voor een situatie zonder afdekkend pakket. De relatief hoge verhoudingsfactor voor de locatie in Lier kan te maken hebben met het sterk lemige karakter van de bovenste zandlaag. Het pakket vertoont daardoor mogelijk meer de sortie-eigenschappen van een afdekkend pakket. De dan nog resterende, relatief lage verhoudingsfactoren voor de locaties Oostburg en Zaandam zouden erop kunnen wijzen dat, hoewel niet bekend, ook op deze locaties puur product tot onder het afdekkend pakket is doorgedrongen.

Verschillen tussen locaties onderling

Vergelijking van de verspreidingsafstanden van de locaties onderling is slechts zinvol, indien de verschillen in bodemopbouw en hydrologie tussen de locaties tegelijkertijd in beschouwing worden genomen. Voor de lagen, waarin verspreiding van teercomponenten of cyaniden is vastgesteld, zijn daarom ook de maatgevende bodemkundige en hydrologische karakteristieken geïnventariseerd. De betreffende parameters bleken echter slechts zelden allemaal in de uitgevoerde onderzoeken te zijn beschreven. In veel gevallen zijn daarom ontbrekende waarden geschat. De gehanteerde geohydrologische karakteristieken zijn vermeld in tabel 8.

Op basis van de geohydrologische karakteristieken kan de afstand worden berekend die door het grondwater is afgelegd. De verhouding tussen de waargenomen verspreidingsafstand van de teercomponenten of de cyaniden en deze verspreidingsafstand van het grondwater geeft dan een relatieve verspreidingsafstand van de pluim weer, waarin verschillen in gebruiksduur en geohydrologische omstandigheden tussen de locaties zijn verrekend. De periode, waarin de pluim onderweg is, is onbekend. In de berekening voor de relatieve verspreidingsafstand is daarom de aanname gedaan dat de verontreiniging halverwege stichting en opheffing van de fabriek is ontstaan. De resultaten van de berekeningen zijn weergegeven in figuur 8 (a + b).

De resultaten van de berekeningen, zoals weergegeven in figuur 8, zijn onnauwkeurig. Naast de reeds genoemde onzekerheden in bodemopbouw en hydrologische parameters, speelt met name de onzekerheid in de periode, waarin de verontreiniging in de bodem 'onderweg' is, en, in samenhang met de geschatte onzekerheid in bodemopbouw en hydrologische parameters, wordt 'opgehouden' in het afdekkend pakket, een overheersende rol. De resultaten van de berekeningen moeten dan vooral ook in relatieve zin worden beoordeeld. Ze kunnen een grove indruk

geven van locaties waar meer of juist minder verspreiding is opgetreden en mogelijk algemene tendensen daarin aangeven.

Tabel 8. Geohydrologische karakteristieken voor de bodemlagen, waarin verspreiding van teercomponenten of cyaniden is vastgesteld: ε = porositeit, d = effectieve dikte van het afdekkend pakket (vanaf grondwaterniveau), c = weerstand, dh = potentiaalverschil tussen afdekkend en watervoerend pakket, k = doorlatendheid en dh/dx = verhang in watervoerend pakket.

Locatie	Gebruiksduur	Diepte (m-mv)	Grondsoort	ε (-)	Afdekkend pakket			Watervoerend pakket	
					d (m)	c (d)	dh (m)	k (m/d)	dh/dx (m/m)
Axel	1911-1955	0-4 4-	Kleiig zand Fijn zand	0,3 0,3	3	50	0,02	3	0,003
Diest	1907-1944	0-11	Ziltig matig fijn zand	0,3				1	0,015
Gent	1883-1945	0-17	Zand	0,4				3	0,004
Goes	1887-1954	0-5 5-19	Klei en veen Matig grof zand	0,3 0,4	3	200	0,03	45	0,001
Haarlem	1902-1962	0-5 5-14	Klei en veen (Wad)zand	0,3 0,3	3	0	0,20	15	0,002
Lier	1856-1920	0-5	Lemig fijn zand	0,3				0,6	0,013
Mechelen	1880-1962	0-5 5-10	Zand en leem Lemig zand	0,3 0,3				0,5 1	0,005 0,005
Oostburg	1913-1958	0-5 5-	Klei en veen Zand	0,3 0,3	3	250	0,03	1,5	0,0015
Oude Pekela	1908-1955	0-2 2-15	Zand en veen Matig fijn zand	0,4 0,3	3	150	0,05	3	0,002
Roermond	1869-1967	0-6 6-	Leem en lemig zand Zand en grind	0,3 0,3	5	5.000	0,30	100	0,003
Wormer	1912-1930	0-4 4-18	Zand en veen Zeer fijn zand	0,4 0,3	3	150	0,05	3	0,002
Zaandam	1860-1952	0-7 7-13	Veen en klei Matig grof zand	0,4 0,3	6	250	0,05	30	0,001
Zierikzee	1857-1955	0-8 8-	Klei en veen Zand	0,4 0,3	3	250	0,05	15	0,002

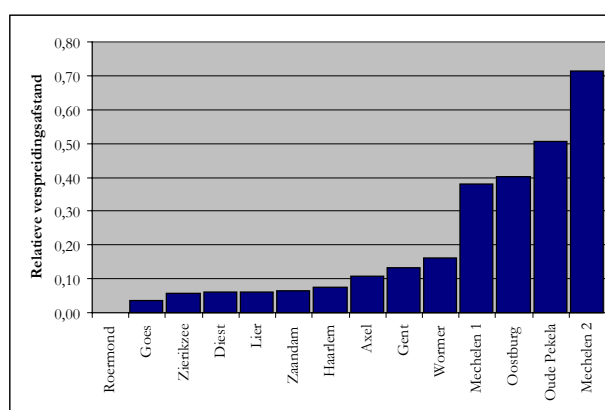
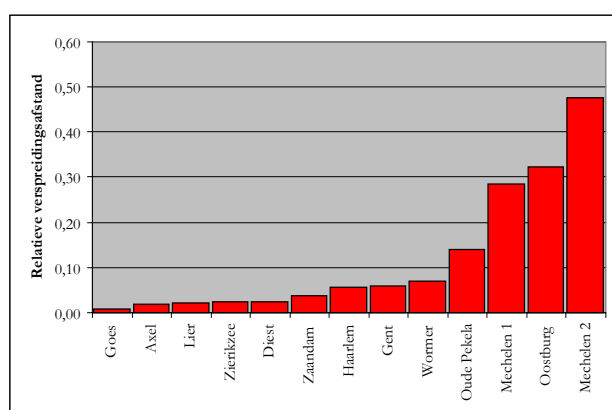


Fig. 8. Relatieve verspreidingsafstanden voor teercomponenten (links = a) en cyaniden (rechts = b) in de pluim.

Uit figuur 8a blijkt dat de pluim met teercomponenten zich in het algemeen uitstrekt tot circa 15% van de afstand waarover water zich in de periode na ontstaan van de verontreiniging heeft verplaatst. Mechelen en Oostburg lijken daarop een uitzondering te zijn met een beduidend grotere pluim.

Figuur 8b geeft aan dat met betrekking tot cyaniden de locaties beter dan voor teercomponenten ingedeeld lijken te kunnen worden in locaties met een relatief geringe verspreiding en in locaties met een relatief grote verspreiding. Relatief grote verspreiding is opgetreden op de locaties in Mechelen, Oostburg en Oude Pekela. Het ontbreken van een significante verspreiding op de locatie in Roermond komt door de slechte doorlatendheid van het afdekkende leempakket in combinatie met de zeer goede doorlatendheid van het grindhoudende watervoerende pakket eronder. In de eerste plaats is de verblijftijd in het leempakket groot, waardoor inzijing in het watervoerende pakket mogelijk nog maar beperkt de kans heeft gehad. In de tweede plaats is de verdunning in het watervoerende pakket zo groot dat twijfelachtig is of infiltrerende concentraties aan cyaniden in dit pakket meetbaar zullen zijn.

In het vervolg van het project wordt onder andere nagegaan in hoeverre de verschillen in pluimgrootte, zoals die niet uit gebruiksduur of geohydrologie volgen, kunnen worden verklaard uit verschillen in samenstelling van of omstandigheden in de bron.

Concentraties in relatie tot verspreidingsafstand

De hoogst gemeten concentraties in de pluim zijn niet gecorreleerd aan de verspreidingsafstand (Spearman; 95%). Voor teercomponenten zijn zij echter wèl gecorreleerd aan het aantal bronnen of het totale oppervlak van de teerbronnen, zoals vermeld in tabel 6a. Deze correlatie is het sterkst tussen het aantal teerbronnen en de hoogst gemeten concentratie aan naftaleen. Deze relatie is weergegeven in figuur 9. Voor cyaniden bestaat geen relatie tussen de hoogst gemeten concentratie en het aantal bronnen of de grootte daarvan.

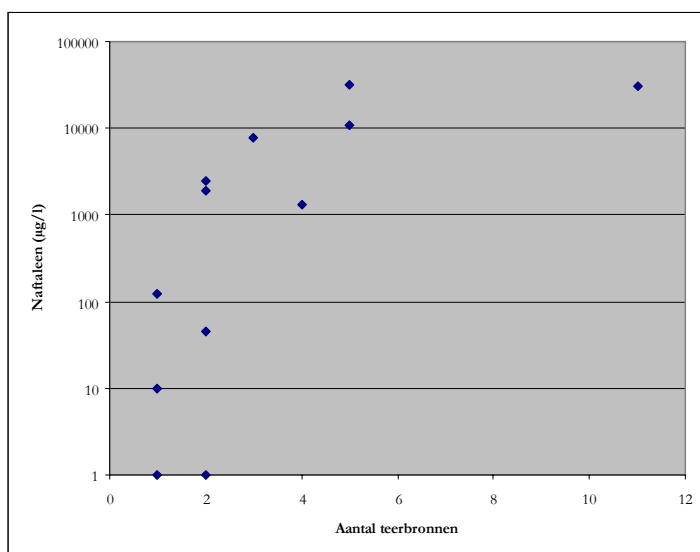


Fig. 9. Hoogste gemeten concentratie aan naftaleen in relatie tot het aantal teerbronnen.

HOOFDSTUK 4

MONSTERKARAKTERISERING

4.1 Veld- en laboratoriumwerkzaamheden

4.1.1 *Herkomst monsters en veldmetingen*

In de periode van december 2000 tot februari 2001 zijn op elf voormalige gasfabrieksterreinen in Nederland en Vlaanderen één of meer monsters genomen voor karakterisering van bronnen met teer of cyaniden.

Aanvullend zijn in juni 2001 nog twee monsters genomen op het terrein van de voormalige kleurstoffenfabriek Akcros in Roermond en zijn in januari 2002 nog twee teermonsters en twee 'cyanidehoudende' monsters genomen op een voormalig gasfabrieksterrein in Haarlem. Op het terrein in Haarlem is bovendien nog een peilbuis bemonsterd, waaruit een monster werd verkregen waarin zowel een teerfase als een, naar aangenomen mag worden, daarmee in evenwicht verkerende waterfase aanwezig was. Op het terrein van de voormalige kleurstoffenfabriek is, evenals op veel voormalige gasfabrieksterreinen, een omvangrijke bodemverontreiniging met cyanide aanwezig. Deze is veroorzaakt doordat afgewerkte ijzeraarde als grondstof in het productieproces is gebruikt en deels op het terrein is achtergebleven.

Grond

Op basis van de bekende gegevens ten tijde van de uitvoering van het veldwerk kon op de locatie Oude Pekela geen teerhoudend monster worden gevonden. Van de locaties Diest, Haarlem en Oostburg zijn twee teermonsters genomen en van de locatie Mechelen drie. Eén van de monsters van de locatie Mechelen was van een sliblaag in een sloot.

Voor cyaniden kon op de locatie Goes geen duidelijke bron worden gevonden. Van deze locatie is daarom geen cyanidemonster genomen. Van de locaties Diest, Haarlem, Roermond en Wormer zijn twee en van de locatie Lier zijn drie cyanidemonsters genomen. Voor zover de bemonsterde bron kon worden gekoppeld aan een vroeger bedrijfsproces is dit vermeld in tabel 9.

Tabel 9. Herkomst grondmonsters.

Teer			Cyanide		
Monstercode	Diepte	Aard van de bron	Monstercode	Diepte	Aard van de bron
Axel	2,0-2,8	Stokerij	Axel	1,1-1,2	Regeneratieplaats
Diest 1	1,4-1,7	Onbekend	Diest 1	0,2-1,3	Onbekend
Diest 2	2,6-3,0	Onbekend	Diest 2	1,3-2,4	Onbekend
Gent	0,0-1,8	Onduidelijk	Gent	1,2-1,6	Onduidelijk
Goes	0,2-0,6	Onduidelijk	Haarlem 1	0,9-1,1	Regeneratieplaats
Haarlem 1	1,0-1,5	Naftalinewasser	Haarlem 2	0,5-0,6	Regeneratieplaats
Haarlem 2	1,5-2,0	Gashouder	Lier 1	1,7-1,8	Onbekend
Haarlem 3		Onbekend	Lier 2	3,1-3,6	Onbekend
Lier		Onbekend	Lier 3	4,3-4,5	Onbekend
Mechelen 1	1,0-1,5	Onduidelijk	Mechelen		Onbekend
Mechelen 2	1,2-1,4	Onduidelijk	Oostburg	0,5-1,0	Teerput
Mechelen 3	0,0-0,4	Sloot	Oude Pekela	0,1-0,4	Onbekend
Oostburg 1	0,5-1,0	Teerput	Roermond 1		Stortplek
Oostburg 2	0,5-1,0	Teerput	Roermond 2		Stortplek
Wormer	0,8-1,1	Teerput	Wormer 1	0,7-0,9	Regeneratieplaats
Zaandam	1,0-1,5	Onduidelijk	Wormer 2	0,3-0,6	Stortplek
Zierikzee	3,2-3,6	Gashouder	Zaandam	0,5-0,8	Onduidelijk
			Zierikzee	0,7-1,2	Regeneratieplaats

Uit tabel 9 volgt dat de aard van de bemonsterde bronnen in veel gevallen onbekend of onduidelijk is. Van onduidelijke bronnen is sprake indien een bron aan meer dan één bedrijfsproces kan worden gekoppeld, bijvoorbeeld een bron die tussen een gashouder en de stokerij ligt. Bronnen van onbekende aard liggen op terreingedeelten waarvan geen specifieke bedrijfsprocessen bekend zijn. Dit kan komen doordat de betreffende informatiebronnen voor deze terreingedeelten geen informatie bevatten of omdat helemaal geen historische informatie beschikbaar is. Dit geldt onder andere voor de terreinen in Diest, Lier en Oude Pekela.

Vanwege de beperkte mogelijkheid om bronnen aan bedrijfsprocessen te kunnen toedelen, blijft wellicht een deel van de informatie die in het project is verzameld, onderbelicht.

De grondmonsters van de Nederlandse locaties zijn genomen met een edelmanboor en na visuele beoordeling in het veld verpakt in plastic emmers of glazen potten. De monsters zijn gekoeld bewaard tot analyse. De grondmonsters van de Vlaamse locaties zijn genomen met steekbussen. De steekbussen zijn in het laboratorium geopend, waarna de grond visueel is beoordeeld. De monsters van de Vlaamse locaties zijn vervolgens verpakt in glazen potten en tot analyse gekoeld bewaard. Vanwege het 'blind' steken van de grondmonsters op de Vlaamse locaties is van een aantal locaties minder duidelijk materiaal uit de bron verkregen. Dit betreft de teermonsters uit Lier en de cyanidemonsters uit Diest en Lier.

In Axel is een teerbron aangetroffen in het gebied waar in eerder onderzoek uitsluitend teergeuren waren waargenomen, maar waarvoor geen melding was gemaakt van teer als puur product. In enkele verkennende boringen is nu wèl teer aangetroffen in een gebied van beperkte omvang (circa 10 m²).

In Goes is tijdens de uitvoering van het veldwerk geen cyanidebron aangetroffen op de plekken waar volgens de bestaande gegevens cyanidehoudende mineralen aanwezig zouden moeten zijn. De teerbron is wel bemonsterd, maar onzeker is of het hier een bron betreft, zoals die in dit project is gedefinieerd. Het grondmonster is sterk zwart gekleurd en heeft een sterke teergeur, maar mist een olie-achtige glans.

In aansluiting op het uit de inventarisatiefase volgende beeld is tijdens het veldwerk op de locatie Oostburg inderdaad een tweede teerbron vastgesteld die beter aansluit bij de pluim in het grondwater. Het betreft hier een bron met zowel vaste als matig vloeibare (hoog visceuze) teer.

Grondwater

De grondwatermonsters zijn genomen met een slangenpomp. Er zijn geen specifieke maatregelen genomen om toetreding van zuurstof te voorkomen. In het veld zijn direct na monsterneming zuurgraad (pH), redoxpotentiaal (Eh), elektrisch geleidingsvermogen (Ec) en temperatuur (T) gemeten. Van de grondwatermonsters van de locaties Mechelen en Oostburg, alsmede van grondwatermonster PB4 van de locatie Lier, zijn de genoemde parameters in het laboratorium gemeten. De resultaten van de veldmetingen zijn gegeven in bijlage C. Omdat de locaties Haarlem en Roermond niet in het reguliere projectprogramma waren opgenomen, maar later zijn toegevoegd, zijn met betrekking tot de macrochemie van deze locaties slechts beperkt kwaliteitsgegevens aanwezig.

4.1.2 Visuele beoordeling en chemische analyse grondmonsters

Teer

De grondmonsters zijn in het laboratorium visueel beoordeeld. De monsters zijn vervolgens gehomogeniseerd, waarna een deel is afgescheiden voor het uitvoeren van een teercharacterisatie volgens de procedure, zoals beschreven in hoofdstuk 5. Een ander deel is gebruikt om de droogrest te bepalen.

Een overzicht van de monsters, hun herkomst, zintuiglijke beoordeling en analyseresultaten is gegeven in tabel 10. Uit tabel 10 blijkt dat de monsters sterk uiteenlopende gehalten aan teer bevatten. De gehalten variëren van schoon (6,5 mg/kg in het monster Lier) via licht verontreinigd (156 mg/kg in het monster Goes) tot matig en sterk verontreinigd (in de overige monsters). Ook de gehalten in het evenwichtswater variëren sterk. Zij variëren van 119 µg/l in een vermoedelijk sterk uitgeloopte teer uit een slootbodem (monster Mechelen 3), tot enkele duizenden tot tienduizenden microgrammen per liter in de overige monsters. Opvallend hierin is dat ook het 'schoone' monster van de locatie Lier toch nog 423 µg/l als 'minerale olie' detecteerbare componenten bevat.

Twee monsters zijn in duplo gekarakteriseerd. Het betreft de monsters van de locaties Wormer en Zierikzee. De reproduceerbaarheid van het teergehalte in de grondmonsters bedraagt 88 tot 98%. In het evenwichtswater bedraagt de reproduceerbaarheid van de concentratie 65 tot 97%. Zowel voor het gehalte in de grond als voor de concentratie in het evenwichtswater is de reproduceerbaarheid in het monster van de locatie Zierikzee beduidend beter dan die voor de locatie Wormer. Mogelijk speelt hierin het verschil in viscositeit een rol.

Tabel 10. Visuele beoordeling en analyseresultaten teermonsters.

Locatie	Diepte m – mv	Aggregatie- toestand en viscositeit	Aard bodemlaag	Droog- rest %	C6-C40			
					teerfase (mg/kg)	duplo (mg/kg)	waterfase (µg/l)	duplo (µg/l)
Axel	2,0-2,8	laag visceus	kleilig zand	80,4	11.412		14.145	
Diest 1	1,4-1,7	hoog visceus	heterogeen materiaal met sintels	84,8	17.817		8.680	
Diest 2	2,6-3,0	laag visceus	leem	77,2	44.035		12.020	
Gent	0,0-1,8	vast	sintels	71,6	9.281		1.058	
Goes	0,2-0,6	vast	humeus zand	84,2	156		1.855	
Haarlem 1	1,0-1,5	hoog visceus	zwak humeus, zwak ziltig, matig fijn zand	75,7	13.300		7.064	
Haarlem 2	1,5-2,0	laag visceus	matig humeus, zwak ziltig, matig fijn zand	77,7	1.975		5.006	
Haarlem 3		laag visceus	uit peilbuis	80,4	592		14.219	
Lier		schoon		79,5	6,5		423	
Mechelen 1	1,0-1,5	vast	leem	80,7	7.604		2.025	
Mechelen 2	1,2-1,4	vast	leem	81,9	6.891		1.800	
Mechelen 3	0,0-0,4	uitgeloopt	sliblaag	57,2	14.810		119	
Oostburg 1	0,5-1,0	hoog visceus	heterogeen materiaal met puin en afval	80,5	52.533		35.405	
Oostburg 2	0,5-1,0	hoog visceus	heterogeen materiaal met puin en afval	86,3	197.030		54.925	
Wormer	0,8-1,1	hoog visceus		55,6	4.807	4.250	5.590	3.945
Zaandam	1,0-1,5	vast	lichte klei met veen- resten	76,8	4.077		1.532	
Zierikzee	3,2-3,6	laag visceus	matig grof zand	83,5	5.911	6.006	30.239	29.278

Cyanide

De grondmonsters zijn in het laboratorium visueel beoordeeld en gefotografeerd, waarna in de vochtige monsters de pH- en Eh-waarden zijn gemeten. De monsters zijn vervolgens gedroogd bij 40°C en gezeefd over 2 mm. Enkele monsters bevatten maar weinig 'blauw' materiaal (Diest en Lier). Hier is geprobeerd de monsters zo geconcentreerd mogelijk te houden. Dat wil zeggen dat de minimaal benodigde hoeveelheid is 'aangemaakt' voor een schudproef, een algemene (bodembkundige) karakterisering en een cyanidebepaling. Van monsters, waarvan meer materiaal voorhanden was, zijn enkele duidelijk cyanidehoudende delen apart gehouden voor eventuele latere, mineralogische analyse. Na het drogen zijn de monsters opnieuw tegen een standaardachtergrond gefotografeerd. De foto's zijn opgenomen in bijlage B.

De grondmonsters zijn geanalyseerd op droogrest, gloeirest, carbonaatgehalte, lutum- en zandfractie, aanwezigheid van ijzer, mangaan en zwavel en de gehalten aan cyanide-totaal, cyanide-vrij en thiocynaat.

De bepalingen zijn bedoeld voor een algemene karakterisering van de bodem in de kern van de cyanideverontreinigingen. Het gaat daarbij niet zozeer om de absolute getallen voor de betreffende monsters aangezien de ruimtelijke variabiliteit hierin zeer groot is en deze binnen het onderzoekskader niet in beeld gebracht kan worden. Het gaat er wèl om een relatieve vergelijking tussen de verschillende locaties mogelijk te maken, met name richting pH-bufferend vermogen (carbonaatgehalte), sorptievermogen (lutum, gloeirest, ijzer- en mangaanhoudendheid) en biologische of chemische omzettingen (pH, Eh en zwavelhoudendheid). De resultaten zijn vermeld in bijlage C.

Het voorkomen van ijzer en mangaan in grond kan op verschillende manieren in beeld worden gebracht. Mogelijkheden zijn de totaalbepaling en extracties met ascorbinezuur, dithioniet of oxalaat.

De ascorbinezuurextractie bepaalt hoofdzakelijk het amorfe deel. De dithioniet- en oxalaatextracties bepalen zowel de amorfe als de kristallijne fractie. Deze beide extracties zijn daarom het meest geschikt om het 'reactieve' deel van de ijzer- en mangaanvoorkomens vast te stellen. Dithioniet lijkt iets beter in staat om ook ijzer(II)houdende mineralen mee te nemen.

In normale Nederlandse bodems komen dergelijke mineralen (hematiet, magnetiet) echter weinig voor. In het onderzoek is daarom gekozen voor een oxalaatextractie.

Ook ten aanzien van het voorkomen van zwavel in de grond is met name de beschikbare en reactieve fractie van belang. Hiervoor is aanvankelijk een extractie met een sterkbasische loogoplossing uitgevoerd. Deze extracten gaven echter een sterke storing bij de detectie. Als alternatief is daarom uiteindelijk een waterextractie uitgevoerd. Van de locaties Gent en Lier 3 resteerde hiervoor uiteindelijk echter te weinig monstermateriaal.

4.1.3 *Chemische analyse grondwatermonsters*

Van de grondwatermonsters zijn in het veld de zuurgraad (pH), redoxpotentiaal (Eh), elektrisch geleidingsvermogen (EC) en temperatuur (T) bepaald. In het laboratorium zijn de concentraties aan macrokationen (natrium, kalium, calcium, magnesium, ammonium, ijzer en mangaan), macro-anionen (chloride, bicarbonaat, sulfaat, nitraat), DOC (opgelost organisch koolstof) en cyanideverbindingen (cyanide-totaal, cyanide-vrij en thiocynaat) bepaald. Naar aanleiding van de beschouwingen in onderdeel 2b zijn aanvullend overige (micro)kationen bepaald voorzover die met ICP konden worden 'meegenomen'. De resultaten van de grondwaterbemonstering en de typering van deze monsters volgens Stuyfzand zijn vermeld in bijlage D.

4.2 **Karakterisering grondmonsters teer**

4.2.1 *Geroerdheid en waterverzadiging*

Er zijn 16 grondmonsters onderzocht van 12 terreinen. Elf monsters zijn afkomstig van geroerde lagen, vier monsters van ongeroerde lagen en één monster van de sliblaag van een sloot. Tevens is nog één monster genomen van een teer uit een peilbuis. Het filter van deze peilbuis bevond zich in de ongeroerde bodem.

Vier geroerde monsters zijn afkomstig uit de onverzadigde zone. De overige monsters komen uit de verzadigde zone. Dit betreft onder andere alle vier ongeroerde monsters.

Een overzicht van de herkomst van de monsters naar geroerdheid en waterverzadiging is gegeven in tabel 11.

Tabel 11. Herkomst (grond)monsters teer.

	Geroerd	Ongeroerd	Peilbuis	Sloot	Totaal
Onverzadigd	Gent Goes Oostburg 1 Oostburg 2				4
Verzadigd	Diest 1 Diest 2 Haarlem 1 Mechelen 1 Mechelen 2 Wormer Zaandam	Axel Haarlem 2 Lier Zierikzee	Haarlem 3	Mechelen 3	13
Totaal	11	4	1	1	17

4.2.2 Aggregatietoestand en viscositeit

Bij de monsterneming is gepoogd monsters te verkrijgen, waarin teer als puur product aanwezig was. Dit is niet overal gelukt. Op het terrein in Oude Pekela is geen teer gevonden, terwijl het monster van het terrein in Lier naderhand schoon bleek. In Mechelen is, aanvullend op twee teermonsters uit 'echte bronnen', ook een monster genomen van een sterk verweerde teer uit een sloot.

Buiten het schone monster en het monster uit de sloot zijn vijf vaste en negen vloeibare teren bemonsterd. Ook de teer uit de peilbuis was vloeibaar. Van de vloeibare teren waren er vijf hoog visceus en vijf laag visceus. Een indeling van de grondmonsters naar aggregatietoestand en viscositeit is gegeven in tabel 12.

Het schone monster uit Lier en het uitgeloopte monster uit de sloot in Mechelen zijn niet ingedeeld of als afzonderlijke categorie beschouwd. Op deze monsters is wél een teercharacterisatie uitgevoerd.

Tabel 12. Indeling van de grondmonsters naar aggregatietoestand en viscositeit.

Vast	Hoog visceus	Laag visceus
Gent Goes Mechelen 1 Mechelen 2 Zaandam	Diest 1 Haarlem 1 Oostburg 1 Oostburg 2 Wormer	Axel Diest 2 Haarlem 2 Haarlem 3 Zierikzee

De vaste teren waren alle afkomstig uit de geroerde laag. De teer was hier als zwarte, vaste deeltjes aanwezig (Goes, Mechelen 1 en 2 en Zaandam) of gebonden aan sterk naar teer geurende sintels (Gent). In Mechelen en Zaandam bevond de vaste teer zich beneden de grondwaterspiegel (verzadigde zone).

De hoog visceuze teren kwamen in alle gevallen uit de geroerde laag. In Oostburg (Oostburg 1 en 2) betrof dit tevens de onverzadigde zone. De teer was hier aanwezig in tamelijk grote teerbrokken, waarin aan de randen dikstroperige teer zichtbaar was. De teerbrokken waren gemengd met diverse andersoortige antropogene materialen zoals puin, metaal en plastic.

Het monster Haarlem 1 was afkomstig van een plek nabij een voormalige naphthaline-wasser. Deze teer was gebonden in een zwartkorrelige massa, waaruit deze na verloop van tijd vervloei-de en dan een sterke olie-op-waterreactie gaf. Het betreft hier mogelijk meermalen geregeneerde teerolie, die voor het uitwassen van de naftaleen gebruikt werd.

In het monster Diest 1 en Wormer was de teer in de vorm van kleine druppeltjes aanwezig. In het monster uit Diest kwamen daarbij ook sinteltjes en in het monster uit Wormer ook brokjes cokes voor.

De laag visceuze teren kwamen in alle vijf gevallen uit de verzadigde zone. Het monster Haarlem 2 en het monster uit Zierikzee zijn afkomstig van plekken waar zich vroeger gashouders hebben bevonden. Het betreft daarom vermoedelijk condensaat. De monsters Diest 2 en Haarlem 1 hebben een zeer duidelijke carbolineumachtige geur.

4.2.3 Gehalten aan 'minerale olie'

De gehalten aan minerale olie in de monsters variëren van 156 mg/kg tot 198.000 mg/kg. De hoogste gehalten komen voor in monsters met hoog visceuze teer. De verklaring hiervoor kan zijn dat dunne, laag visceuze teer bij monsterneming gemakkelijk uit de monsters wegloopt, terwijl dikke, hoog visceuze teer daarin veel meer blijft zitten. Vaste teer vormt veel minder een aaneengesloten massa, waardoor het gehalte veel meer afhangt van het aantal teerbrokjes dat in het monster aanwezig is. Vaste teer kenmerkt zich ook op monsterniveau dus al door een meer diffuus karakter.

De gemiddelde gehalten aan minerale olie (teer) in grond bedragen 5.600 mg/kg voor vaste teer, 57.000 mg/kg voor hoog visceuze teer en 13.000 mg/kg voor laag visceuze teer. Deze verschillen zijn echter niet significant (Wilcoxon/Mann-Whitney; 95%) en berusten vooral op de enkele hoge waarden voor hoog en laag visceuze teer en op een lage waarde voor vaste teer. De gehalten aan teer (minerale olie) in de teermonsters van de bemonsterde bronnen zijn weergegeven in figuur 10a. In figuur 10b zijn de concentraties in het evengewichtswater van de teermonsters naar opklimmende grootte gerangschikt. Uit figuur 10b blijkt dat de evenwichtsconcentraties van uitgeloopte teer (één waarneming) beduidend kleiner zijn dan die van vaste teer, terwijl die van vaste teer weer beduidend kleiner zijn dan die van vloeibare (hoog en laag visceuze) teer.

De verschillen tussen vaste teer en vloeibare teer zijn significant (Wilcoxon; 95%). De verschillen tussen hoog en laag visceuze teer niet. Op deze verschillen wordt nader ingegaan in paragraaf 5.2.

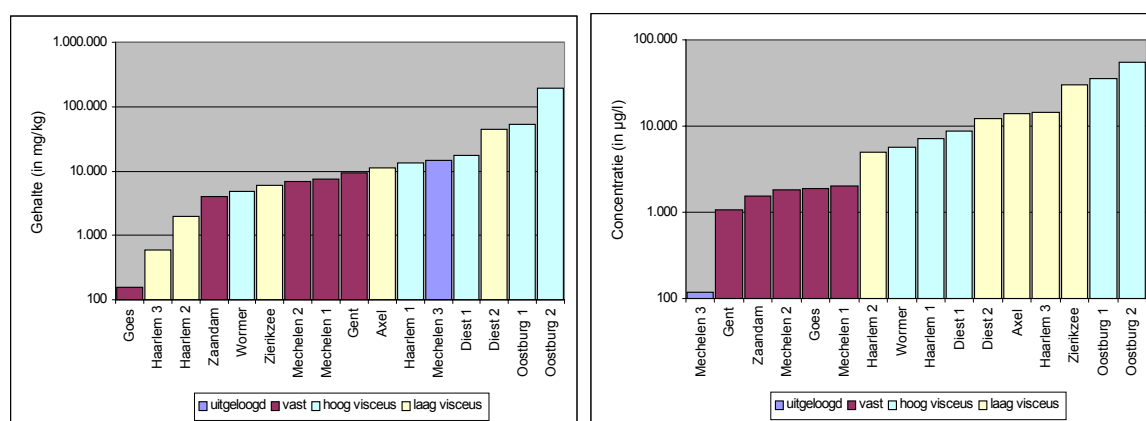


Fig. 10. Gehalten aan minerale olie in de grondmonsters van de teerbronnen en hun evenwichtsconcentraties in het schudwater (a en b).

4.3 Karakterisering grondmonsters cyaniden

4.3.1 Geroerdheid en waterverzadiging

Er zijn 18 grondmonsters onderzocht van 12 terreinen. Zestien monsters zijn afkomstig van geroerde lagen, twee monsters van ongeroerde lagen. In de beide monsters van de ongeroerde lagen (Axel en Roermond 1) duiden blauwe en groene verkleuringen op neerslagvorming van cyanidehoudende mineralen na inspoeling van cyaniden uit hogere lagen (secundaire neerslagen). Secundaire neerslagvorming is ook geconstateerd in één monster van een geroerde laag (Haarlem 2). Hier is echter de relatie met de oorspronkelijk bovenliggende, cyanidehoudende uitspoelingslaag blijkbaar verloren gegaan.

Behalve de beide monsters uit de ongeroerde ondergrond (Axel en Roermond 1) komen vijf monsters van geroerde lagen uit bodemzones die permanent of het grootste deel van het jaar verzadigd zijn met water. Dit betreft de monsters Gent, Lier 1, Lier 2, Lier 3 en Roermond 2. De monsters van de onverzadigde zone wijken op geen van de andere onderzochte kenmerken structureel af van de monsters van de verzadigde zone.

Een overzicht van de herkomst van de monsters naar geroerdheid en waterverzadiging is gegeven in tabel 13.

Tabel 13. Herkomst grondmonsters cyanide.

	Geroerd	Ongeroerd	Totaal
Onverzadigd	Diest 1 Diest 2 Haarlem 1 Haarlem 2 Mechelen Oostburg Oude Pekela Wormer 1 Wormer 2 Zaandam Zierikzee		11
Verzadigd	Gent Lier 1 Lier 2 Lier 3 Roermond 2	Axel Roermond 1	7
Totaal	16	2	18

4.3.2 Materiaalvorm en kleur

Bij de monsterneming is gepoogd monsters te verkrijgen van blauw- of groengekleurd, mineraalachtig materiaal uit lagen met ijzeraarde of uit inspoelingslagen. Dit is niet overal gelukt.

Op de terreinen in Diest, Haarlem en Wormer zijn in de aangetroffen ijzeraardelaag geen duidelijke blauw- of groengekleurde mineralen aanwezig (Diest 1 en 2, Haarlem 1 en Wormer 1). In Diest bevatte de laag zeer veel grof materiaal dat overwegend roodbruin tot donkerbruin, maar deels ook zwartblauw gekleurd was. In Haarlem bevatte de laag veel ijzerconcreties, kalkbrokjes en de karakteristieke 'gasfabrieksgeur'. De afwezigheid van blauw- of groenkleuringen houdt tenminste in Haarlem verband met de natte zuivering van het geproduceerde stadsgas op cyaniden, voordat het gas voor zuivering op waterstofsulfide door de ijzeraarde werd geleid. Overigens is elders op de locatie in Haarlem wél grond met enige groenkleuring aangetroffen (Haarlem 2).

Op het terrein in Wormer is op één plek ijzeraarde aangetroffen met meer blauwzwart gekleurde mineralen (Wormer 1). Het materiaal gaf echter bij vochtig maken wel duidelijk blauw af op een witte ondergrond.

Op het terrein in Lier zijn noch blauwkleuringen, noch duidelijke ijzeraardelagen gevonden. Wel werden op de plekken, waar volgens eerder uitgevoerde onderzoeken cyanidehoudend materiaal aanwezig zou moeten zijn, lagen gevonden met meer sintelachtig materiaal. Ditzelfde gold voor een tweede locatie in Wormer (Wormer 2). Evenals voor Haarlem kan ook voor Lier de afwezigheid van duidelijke blauw- of groenkleuringen te maken hebben met het afwezig zijn van de droge zuiveringsstap van het geproduceerde stadsgas op cyaniden.

Van de tien onderzochte monsters met ijzeraarde vertonen zeven duidelijke blauwkleuring en drie niet. De ijzeraardemonsters onderscheiden zich door een lagere droogrest, een hoger gloeiverlies en hogere gehalten aan extraheerbaar ijzer. Alleen het monster uit Mechelen lijkt hiervan door een hoge droogrest van af te wijken.

IJzeraarde met blauwkleuring onderscheidt zich van ijzeraarde zonder blauwkleuring door hogere gehalten aan extraheerbaar zwavel en cyanide-totaal en in mindere mate aan cyanide-vrij en thiocynaat.

De ijzeraarde met blauwkleuring is in drie gevallen kalkloos, in één geval kalkarm en in drie gevallen kalkhoudend. De kalkhoudendheid heeft zijn weerslag op de pH. De kalkloze monsters zijn alle extreem zuur, het kalkarme monster is zwak zuur en de kalkhoudende monsters neutraal tot licht basisch. Wellicht staat de kalkhoudendheid in verband met het gebruik van alleen ijzeraarde of een combinatie van ijzeraarde en kalk in de zuiveringskisten. Dit zou dan de verklaring kunnen zijn van het voorkomen van zuurreagerende en neutraalreagerende ijzeraarde.

Het niet aan ijzeraarde gebonden materiaal bevat in het algemeen minder water (hogere droogrest), bevat geen grove delen (> 2mm) en heeft minder gloeiverlies. Het sintelachtige (overige) materiaal heeft daarbij een hogere pH in combinatie met een lagere redoxpotentiaal, meer kalk en lagere gehalten aan cyaniden-totaal en thiocynaat dan de monsters uit de inspoelingslagen en in de ijzeraarde.

In de inspoelingslagen lijken groengekleurde cyanidemineralen relatief belangrijker te zijn. Deze zijn in twee van de drie inspoelingslagen aanwezig, terwijl zij in de ijzeraardelagen en in de lagen met sintelachtig materiaal niet zijn gevonden.

Samenvattend kunnen de grondmonsters naar materiaalvorm en kleur worden ingedeeld in vier groepen, die ook naar samenstelling van elkaar verschillen. Deze indeling is weergegeven in tabel 14.

Tabel 14. Indeling van de grondmonsters naar materiaalvorm en kleur.

IJzeraarde met kleuring	Inspoelingslaag met kleuring	IJzeraarde zonder kleuring	Overig
Gent	Axel	Diest 1	Lier 1
Mechelen	Haarlem 2	Diest 2	Lier 2
Oostburg	Roermond 1	Haarlem 1	Lier 3
Oude Pekela		Wormer 1	Wormer 2
Roermond 2			
Zaandam			
Zierikzee			
Meer extraheerbaar-S	Vaker groene kleuren		Minder CN-totaal
Meer CN-totaal			Minder thiocynaat

4.3.3 Analytische karakteristieken

Het gloeiverlies varieert van 1,3 tot 69,2%. Vier monsters hebben een zeer hoog gloeiverlies (40,3 tot 69,2%). Dit betreft de monsters van de terreinen in Mechelen, Oostburg, Oude Pekela en Wormer. Alle vier deze terreinen zijn kalkarm of kalkloos en hebben een lage pH. Twee monsters hebben een matig tot hoog gloeiverlies (13,7 tot 15,3%). Dit betreft de monsters van de terreinen in Gent en Zaandam. Deze beide kenmerken zich ook door hoge gehalten aan extraheerbaar ijzer. De monsters van de resterende vier terreinen tenslotte hebben een laag gloeiverlies. Dit betreft de monsters van de terreinen in Axel, Lier, Diest en Zierikzee.

De zeer hoge gloeiverliezen in veel monsters maken het aannemelijk dat het gloeiverlies slechts ten dele veroorzaakt wordt door organische stof. Vermoedelijk speelt ook de ontleding van ijzercyanide- en zwavelverbindingen hierin een rol.

De pH varieert van 1,77 tot 8,41. De laagste waarden komen voor in ijzeraarde. Echter niet in alle ijzeraardemonsters is de pH laag. IJzeraardemonsters met hoge pH zijn alle kalkhoudend. De verschillen hangen mogelijk samen met de aan- of afwezigheid van kalk bij de voormalige droge zuivering van het stadsgas. De redoxpotentiaal varieert van 331 tot 799 mV. Dit komt overeen met een pe tussen 5,6 en 13,5. De variatie wordt vrijwel volledig veroorzaakt door de koppeling van de redoxpotentiaal aan de zuurgraad. De redoxtoestand in de monsters (pH+pe) varieert slechts van circa 13 tot circa 17.

Het gehalte aan extraheerbaar ijzer varieert van 1.000 tot 21.100 mg/kg. De inspoelingslagen hebben duidelijk lagere gehalten. Dit kan worden verklaard uit de sterke ijzerhoudendheid van zowel ijzeraarde als sintels. Een deel van het ijzergehalte wordt tevens veroorzaakt door ijzercyanideverbindingen. De hoogste gehalten aan extraheerbaar ijzer komen voor in de monsters van de terreinen in Gent en Zaandam.

Het gehalte aan extraheerbaar mangaan varieert van 0,0 tot 213,7 mg/kg. Hoge gehalten zijn aanwezig in de monsters van de terreinen in Diest en Zaandam (188,6 tot 213,7 mg/kg). Matige gehalten komen voor in de monsters van de terreinen in Gent, Lier en Zierikzee (18,4-31,7 mg/kg) en lage gehalten komen voor in de monsters van de terreinen in Axel, Mechelen, Oostburg, Oude Pekela en Wormer (0,0 tot 6,3%). Dit zijn de monsters met niet-kalkhoudende ijzeraarde en een inspoelingslaag (Axel).

Het gehalte aan extraheerbaar zwavel varieert van 18,2 tot 1.820 mg/kg. Hoge gehalten zijn aanwezig in de monsters van de terreinen in Oostburg en Zaandam (1.553 tot 1.820 mg/kg), matige gehalten in de monsters van de terreinen in Oude Pekela en Zierikzee en lage gehalten in de monsters van de terreinen in Axel, Diest, Lier, Mechelen en Wormer. Het gehalte aan extraheerbaar zwavel lijkt niet gecorreleerd aan het gloeiverlies.

De gehalten aan cyaniden-totaal in de monsters variëren van 116 tot 46.060 mg/kg. De hoogste gehalten komen voor in de monsters van de terreinen in Mechelen, Oostburg en Oude Pekela. Dit betreft alle monsters van ijzeraarde met blauwkleuring. Binnen deze groep lijken zuurreagerende monsters in het algemeen hogere gehalten te bevatten dan neutraalreagerende monsters. Mogelijk is in de laatste groep toch al een grotere uitloging opgetreden.

De gehalten aan vrije cyaniden variëren van 1,04 tot 2.360 mg/kg. Verreweg het hoogste gehalte is gemeten in het monster van het terrein in Mechelen (2.360 mg/kg). De monsters van de terreinen in Oostburg en Oude Pekela volgen (137 tot 450 mg/kg). Matige gehalten komen voor in de monsters van de terreinen in Gent en Zaandam (41 tot 48 mg/kg). Lage gehalten zijn aanwezig op de overige terreinen (1,04 tot 15,6 mg/kg). De gehalten aan vrije cyaniden vertonen enige correlatie met het gloeiverlies, al dan niet in combinatie met ijzer.

De gehalten aan thiocynaat variëren van 0,98 tot 3.170 mg/kg. De hoogste gehalten komen voor in de monsters van de terreinen in Oostburg en Oude Pekela. Deze hebben beide ook zeer lage pH-waarden. Matige gehalten aan thiocynaat komen voor in de monsters van de terreinen in Gent, Mechelen, Wormer en Zaandam (100 tot 366 mg/kg). Deze terreinen hebben, behalve Zaandam, een zure tot neutrale pH. Zaandam is licht basisch. Lage gehalten aan thiocynaat komen voor in de monsters van de terreinen in Axel, Diest, Lier en Zierikzee. Deze monsters zijn alle neutraal tot licht basisch. Het gehalte aan thiocynaat lijkt dus een duidelijke pH-afhankelijkheid te hebben.

4.4 Karakterisering grondwatermonsters

De zuurgraad van het grondwater varieert van pH=5,17 in het diepe(re) grondwatermonster van de locatie Oude Pekela tot pH=8,01 op de locatie Diest (Diest-2). De overige grondwatermonsters hebben pH-waarden die variëren tussen pH=6,61 en pH=7,41.

De redoxpotentiaal van het grondwater varieert van -203 mV in het diepe(re) grondwater van de locatie Oude Pekela tot +270 mV op de locatie Diest (Diest-1). De redoxpotentialen in de monsters van de overige locaties zijn gelijkmatig over dit bereik verdeeld.

Het elektrisch geleidingsvermogen varieert van 162 mS/cm in het diepe(re) grondwater van de locatie Oude Pekela tot 5.020 mS/cm op de locatie Diest (Diest-2). Het elektrisch geleidingsvermogen is gecorreleerd aan de alkaliniteit (concentratie aan bicarbonaat).

Van de kationen vertonen ammonium, ijzer en mangaan een concentratiebereik dat méér dan twee ordegrotten omvat. Voor de macro-anionen is dat het geval voor sulfaat, nitraat en nitriet.

Meetbare ammoniumconcentraties komen voor in iets meer dan de helft van de grondwatermonsters. Hoge concentraties van 136 respectievelijk 273 mg/l komen voor in de monsters Wormer-2 en Gent-1. Een zeer hoge concentratie van 1.009 mg/l komt voor in het monster Diest-2. In de beide monsters, die buiten de pluim zijn genomen (Axel en Zierikzee-2), is géén ammonium aangetroffen.

Zeer lage concentraties ijzer (< 0,1 mg/l) zijn aangetroffen in de beide grondwatermonsters die buiten de pluim zijn genomen (Axel en Zierikzee-2) en in het grondwater van de locatie Oostburg. Relatief hoge concentraties (> 10 mg/l) zijn gemeten in het grondwater van de locaties Gent-1 en Lier-1.

De concentraties aan mangaan variëren van 0,014 mg/l in het grondwater van de locatie Diest-1 tot 3,4 mg/l in het grondwater van de locatie Zaandam-2. De concentraties in het grondwater van de overige locaties zijn gelijkmatig over dit bereik verdeeld.

De concentraties aan sulfaat zijn in het algemeen hoog. Zeer hoge concentraties (> 2.000 mg/l) komen voor op de locaties Diest-2, Gent en Mechelen-2). De concentraties op de overige locaties liggen onder de 500 mg/l.

De concentraties aan nitriet liggen in twaalf monsters onder de detectiegrens. Op vier van deze locaties zijn ook geen meetbare concentraties aan nitraat aanwezig. Op de locaties Oude Pekela-1, Wormer-1 en Zierikzee-1 komen lage concentraties (< 0,1 mg/l) voor en op de locaties Gent, Zaandam en Wormer-2 relatief hoge concentraties (1 tot 10 mg/l).

De concentraties aan nitraat liggen in hetzelfde ordegrottengebied als de concentraties aan nitriet op één uitschieter na van 107 mg/l op de locatie Mechelen-1. Op acht locaties liggen de concentraties onder de detectiegrens, waarbij op vier locaties óók geen meetbare concentraties aan nitriet aanwezig zijn. Buiten de eerdergenoemde uitschieter op de locatie Mechelen-1 komen de hoogste concentraties voor op de locaties Oostburg-1 en Diest-1. Op elk van deze locaties zijn geen meetbare concentraties aan nitriet en ammonium aangetroffen.

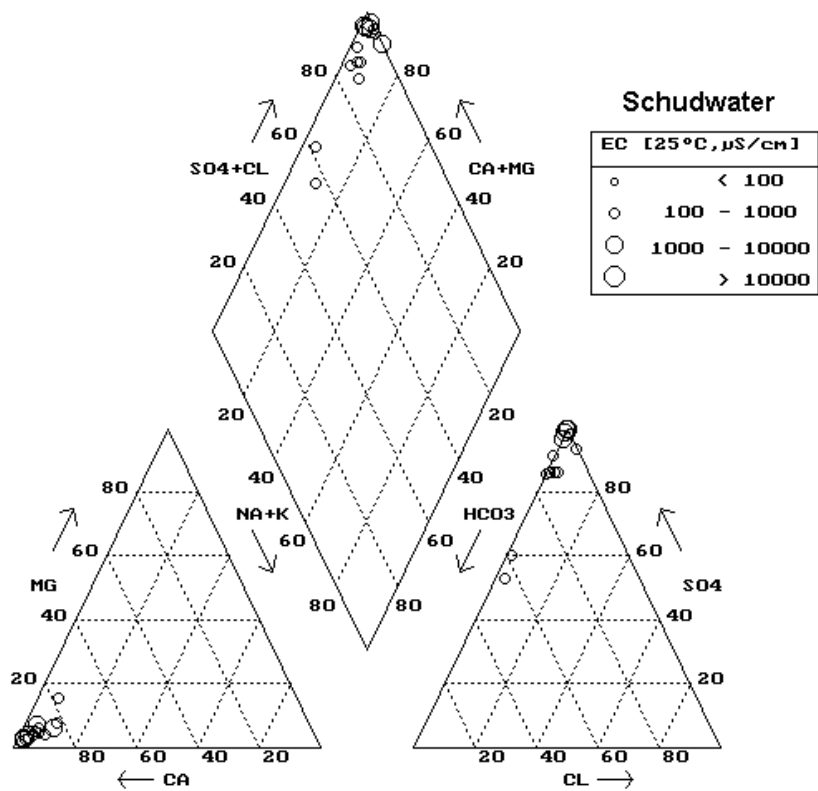


Fig. 11. Samenstelling van het grondwater in de bron.

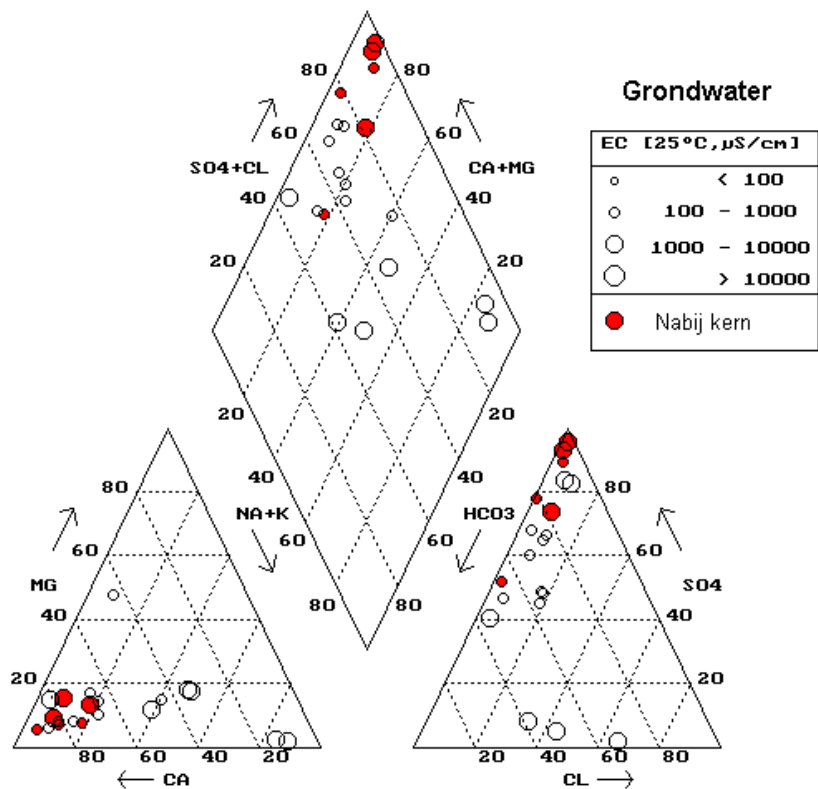


Fig. 12. Samenstelling van het grondwater in de pluim.

Een goede indruk van de samenstelling van het grondwater in de kern van de cyanideverontreiniging wordt verkregen uit de samenstelling van het evengewichtswater in de schudexperimenten. Deze samenstelling is weergegeven in het piperdiagram van figuur 11. Uit figuur 11 blijkt dat het grondwater in de kern een zeer sterk CaSO_4 -karakter heeft. Alleen de monsters van de locaties Diest hebben een meer $(\text{Ca})\text{HCO}_3$ -karakter.

De samenstelling van het grondwater in de pluim is weergegeven in het piperdiagram van figuur 12. Hierin is onderscheid gemaakt tussen grondwatermonsters die dichterbij en verderaf van de kern zijn genomen. Uit figuur 12 blijkt dat het CaSO_4 -karakter sterker is naarmate het grondwater dichterbij de kern is bemonsterd. Dit kan worden verklaard uit beïnvloeding van (ook) de macrochemische samenstelling van het grondwater in de pluim door de processen in de kern.

Uit de figuren 11 en 12 volgt dat de beïnvloeding van de pluim door de bron verder gaat dan alleen een aanvoer van cyaniden. Ook andere (macro)ionen logen uit en kunnen het gedrag van cyaniden in de pluim beïnvloeden.

De concentraties aan cyaniden in het grondwater vertonen geen samenhangend beeld met de ligging ten opzichte van de kern. Andere factoren dan een simpele afstandrelatie zijn blijkbaar bepalend. De concentraties aan vrij-cyanide en thiocynaat zijn laag. Zij overschrijden slechts in 5 van de 18 monsters de detectiegrens en vormen dan slechts enkele procenten van de totale concentratie aan cyaniden.

HOOFDSTUK 5

KARAKTERISERING VAN DE TEERBRONNEN

5.1 Teercharacterisaties

5.1.1 Samenstelling

De methode van teercharacterisatie is beschreven in bijlage E. De resultaten van de teercharacterisaties op de verschillende teerbronmonsters zijn weergegeven in bijlage F. De karakterisering van de locatie Lier is mogelijk minder representatief in verband met het kleine aantal componenten dat is gemeten. Fouten in de gemaakte koppelingen worden daardoor in mindere mate uitgemiddeld dan voor de monsters met meer componenten het geval is. Bovendien werken foutieve stofgroepbenoemingen sterker door in de massapercentages. De karakterisering van de teer uit de sloot op de locatie in Mechelen is wel representatief te noemen. Het kleine aantal meetbare pieken in de waterfase leidt hier tot een grote fractie aan asfaltenen. Dit geeft de situatie van een naar verwachting sterk uitgeloopte teer goed weer. Met uitsluiting van het minder representatieve monster uit Lier en het sterk afwijkende monster uit de sloot in Mechelen is een overzicht van de resultaten van de teercharacterisaties gegeven in tabel 15.

Tabel 15. Bereik van gehalten, concentraties, fracties en enkele stoffeigenschappen in de uitgevoerde teercharacterisaties.

	Teer (%)	Emissie (%)	M (g/mol)	S (mg/l)	Vp (Pa/m ³ mol)	LogKow
Gehalte in grond (mg/kg)	156-197.030					
Evenwichtsconcentratie (µg/l)		1.058-54.925				
Vluchtige paraffinen	-	-	-	-	-	-
Zware paraffinen	-	-	-	-	-	-
Vluchtige olefinen en naftenen	0,0-0,3	0,0-2,3	102-131	0,0*10 ⁰ -4,5*10 ⁵	3,3*10 ⁻¹ -9,2*10 ²	2,65-4,46
Zware olefinen en naftenen	0,0-4,6	0,0-8,3	130-171	2,0*10 ⁻³ -9,0*10 ⁴	3,4*10 ⁰ -8,1*10 ¹	3,26-4,83
Alkylbenzenen	0,0-9,2	0,0-16,3	116-135	2,2*10 ⁴ -1,5*10 ⁵	1,1*10 ⁻² -8,6*10 ²	3,58-4,15
Fenylalkanen	0,0-3,6	0,0-3,6	136-192	4,4*10 ² -5,1*10 ⁴	9,8*10 ⁻¹ -5,7*10 ¹	3,91-5,76
Furanen en thiofenen	0,9-7,4	1,3-22,4	176-186	0,0*10 ⁰ -1,5*10 ⁵	1,3*10 ⁻² -8,2*10 ⁰	4,19-4,96
Naftalenen	0,9-24,7	4,0-51,8	140-172	2,2*10 ² -6,4*10 ⁴	2,0*10 ⁰ -1,6*10 ¹	3,76-5,24
Naftenobenzenen	0,6-17,0	1,6-18,1	164-194	0,0*10 ⁰ -2,3*10 ⁴	1,7*10 ⁻¹ -4,5*10 ⁻¹	4,19-5,78
Antracenen	0,9-20,5	1,0-18,5	189-198	0,0*10 ⁰ -2,8*10 ⁴	4,2*10 ⁻³ -1,8*10 ⁻²	4,47-5,90
Zware polycyclische verbindingen	2,3-57,5	0,0-63,5	206-231	0,0*10 ⁰ -1,8*10 ³	1,5*10 ⁻⁴ -9,1*10 ⁻⁴	4,94-6,22
Pyridinen en pyrrolen	0,0-0,5	0,0-7,1	124-130	6,5*10 ⁴ -2,3*10 ⁶	2,2*10 ¹ -2,7*10 ²	2,48-3,64
Anilinen en fenolen	0,0-4,1	0,0-41,5	127-148	0,0*10 ⁰ -3,4*10 ⁶	4,8*10 ⁰ -7,6*10 ¹	2,90-5,13
Quinolinen en indolen	0,0-6,9	0,0-13,4	139-172	0,0*10 ⁰ -2,5*10 ⁵	5,1*10 ⁻¹ -4,0*10 ⁰	3,36-4,51
Naftaleen derivaten	0,0-1,9	0,0-5,5	164-176	6,1*10 ³ -4,2*10 ⁵	1,8*10 ⁻² -4,3*10 ⁻²	3,28-4,13
Acridinen, carbazolen en antraceen derivaten	2,6-17,0	0,9-28,5	185-217	0,0*10 ⁰ -3,3*10 ⁴	3,7*10 ⁻³ -1,3*10 ⁻²	4,05-5,54
Zware polycyclische derivaten	0,0-5,2	0,0-23,0	205-256	2,7*10 ³ -4,6*10 ⁴	2,1*10 ⁻⁷ -1,3*10 ⁻⁴	3,65-4,73
Organische zuren	-	-	-	-	-	-
Asfaltenen en wasen	11,8-49,7	-	182-236	-	1,3*10 ⁻⁴ -8,8*10 ¹	5,59-6,10

Uit tabel 15 blijkt dat in teer weinig tot geen alkanen (paraffinen), alkenen (olefinen), cycloalkanen en cycloalkenen (naftenen) voorkomen. Mogelijk zijn wel zwaardere componenten uit deze groepen aanwezig, maar zijn deze niet als zodanig onderscheiden vanwege hun zeer lage oplosbaarheid. Zij zijn in de categorie 'asfaltene' terechtgekomen.

De vrijwel afwezigheid van paraffinen en andere, meer alifatische componenten sluit aan bij de beschrijving van de chemische processen tijdens de droge destillatie en de samenstelling van de teer, zoals die op basis daarvan is te verwachten (paragraaf 2.3).

Het overgrote deel van de asfaltene bestaat naar verwachting uit polycyclische aromaten, mogelijk met korte vertakkingen van alkylgroepen. Dit maakt dat alle gekarakteriseerde teren ten minste voor 60 tot 70% uit PAK-achtige verbindingen bestaan. De resterende fractie bestaat hoofdzakelijk uit 'acridinen, carbazolen en antraceen derivaten' en uit 'furanen en thiofene'. In de eerste groep wordt de hoofdmoot gevormd door heterocyclische N-verbindingen zoals acridine en enkele carbazolen. Onder antraceenderivaten vallen voornamelijk O-gesubstitueerde aromatische 3-ringstructuren zoals anthronen en anthraquinonen. Deze zijn vermoedelijk slechts in beperkte mate aanwezig. De tweede groep bestaat uit heterocyclische O-verbindingen zoals benzofuranen en dibenzofuranen en uit heterocyclische S-verbindingen zoals benzothiofene en dibenzothiofene. De overige groepen zijn in het algemeen slechts in enkele tienden van procenten aanwezig.

De stoffeigenschaften van de in de teren aangetroffen componenten zijn bepaald aan de hand van regressies van molecuulgewicht en verzadigde dampspanning met kookpunt en van octanol-watervedelingscoëfficiënt met wateroplosbaarheid. Per stofgroep zijn de gewogen gemiddelden daarvan berekend. Deze kunnen worden gebruikt als invoergegevens in risico- en verspreidingsmodellen om het gewenste risico- c.q. verspreidingsgedrag te beschrijven.

Onderlinge vergelijking van de chromatogrammen van de afzonderlijke teermonsters geeft aan dat een aantal retentietijden regelmatig voorkomen. Hoewel de teerkarakterisatie in beginsel uitsluitend bedoeld is voor een identificatie op stofgroepniveau, zijn deze stoffen op basis van kookpunt zoveel mogelijk nader geïdentificeerd. Indien een keuze moest worden gemaakt uit stoffen met min of meer overeenkomende kookpunten, hebben stoffen waarvan hun voorkomen in teer bekend was vanuit de literatuur de voorkeur gekregen. Een overzicht van de aldus geïdentificeerde stoffen die in het meest frequent en in grotere hoeveelheden in de teermonsters zijn gevonden, is gegeven in tabel 16.

De frequentie in tabel 16 is berekend als het percentage van het aantal monsters, waarin de betreffende component is geïdentificeerd. Het totale aantal monsters bedroeg 15. Het monster uit Lier en van de sloot in Mechelen zijn in deze beschouwing als minder representatief niet meegenomen. De gepresenteerde fractie geeft de gemiddelde waarde weer van de monsters, waarin de betreffende component is gemeten.

Uit tabel 16 volgt dat naftaleen, (9-isopropyl)carbazol, benzo(c)fluoreen en een niet nader te identificeren zware polycyclische verbinding vaak en in tamelijk grote fracties in teer aanwezig zijn. De stoffen zijn aangetroffen in 10 of 11 van de vijftien beschouwde teermonsters en komen voor in gemiddelde fracties van meer dan 5%.

Dibenzothiofeen en acenaftyleen komen eveneens vaak voor, maar in kleinere fracties. Gemiddeld liggen deze fracties in de orde van enkele procenten.

De niet nader geïdentificeerde antraceen met een kookpunt van circa 367,8°C is slechts éénmaal vastgesteld, maar wel in een tamelijk grote fractie. Het betreft de teer van de locatie in Wormer. De stof is wellicht voor het beeld van de samenstelling van teer in het algemeen van minder belang.

Tabel 16. Stoffen die het meest frequent en in relatief grote fracties in teer aanwezig zijn.

Kookpunt (oC)	Stofgroep	Stof	Frequentie (%)	Fractie (%)
217,9	Naftalenen	Naftaleen	73	8,9
328,4	N-heterocyclische verbindingen	9-Isopropylcarbazol	73	8,0
370,4	Zware polycyclische verbindingen	7H-	67	7,8
374,7	Zware polycyclische verbindingen	Benzo(c)fluoreen	67	7,6
332,5	S-heterocyclische verbindingen		73	3,6
270,0	Naftenobenzenen	Dibenzothiofeen	67	2,5
295,0	Naftenobenzenen	Acenaftyleen	53	2,6
413,4	Asfaltene en wassen	9H-Fluoreen	47	2,6
241,1	Naftalenen		47	2,5
350,0	Antracenen	2-Methylnaftaleen	33	2,9
462,4	Asfaltene en wassen	2-methylfenantreen	60	1,6
448,0	Zware polycyclische verbindingen	'asfalteen'	26	3,2
282,8	Naftalenen	Chryseen	40	2,0
412,4	Zware polycyclische verbindingen	1,4,5-	20	3,6
244,7	Naftalenen	Trimethylnaftaleen	33	2,1
450,5	Asfaltene en wassen		20	3,4
367,8	Antracenen	1-Methylnaftaleen	7	9,8
414,4	N-gesubstitueerde zware polycyclische verbindingen		27	2,3
429,0			27	2,0
411,7	Zware polycyclische verbindingen	1-Aminopyreen	27	2,0
	Zware polycyclische verbindingen	Trifenyleen		

De monsters Haarlem 1, Haarlem 2 en Zaandam vallen op doordat zij geen of veel minder van bovengenoemde componenten bevatten. De grootste fracties in het monster Haarlem 1 bevatten twee niet nader geïdentificeerde antracenen en een zware polycyclische verbinding. Mogelijk hangt de afwijkende samenstelling samen met de aanwezigheid van (geregenereerde) teerolie uit de naftalinewasser. De grootste fracties in het monster Haarlem 2 betreffen 1-methylindol, 2-methylnaftaleen en een niet nader geïdentificeerde antracene.

Naftaleen komt hier pas 'op de vierde plaats'. De grootste fracties in het monster uit Zaandam betreffen twee niet nader geïdentificeerde zware polycyclische verbindingen en benzo(c)fluoreen. De monsters Haarlem 1, Haarlem 2 en Zaandam vallen verder op doordat het aandeel van de 20 'meest voorkomende' componenten minder dan 40% van de teer uitmaakt, terwijl dit voor de overige monsters in het algemeen boven de 60% ligt. De monsters Haarlem 1, Haarlem 2 en Zaandam wijken dan wellicht ook niet zozeer af doordat andere stoffen in grotere mate voorkomen, maar doordat naftaleen, isopropylcarbazol, benzo(c)fluoreen en de niet nader geïdentificeerde polycyclische verbinding minder dominant zijn. Dit geldt overigens in mindere mate ook voor de monsters Haarlem 3, Wormer en Zierikzee.

Met betrekking tot de samenstelling van de teermonsters vertonen derhalve Axel, Diest 1, Diest 2, Gent, Mechelen 1, Mechelen 2, Oostburg 1 en Oostburg 2 grote overeenkomsten. De monsters Haarlem 1, Haarlem 2 en Zaandam wijken daar het sterkst van af, terwijl de monsters Haarlem 3, Wormer en Zierikzee een tussenpositie innemen.

5.1.2 Emissie

De samenstellingen van het evengewichtswater zijn eveneens weergegeven in bijlage F en in tabel 15. De samenstellingen presenteren de aard van de emissie vanuit de betreffende teerbronnen naar de pluim. De karakterisering van de locaties Gent, Lier en Mechelen sloot zijn mogelijk minder representatief in verband met het kleine aantal componenten dat in de waterfase is gemeten. Fouten in de gemaakte koppelingen worden daardoor in mindere mate uitgemiddeld dan

voor de monsters met meer componenten het geval is. Bovendien werken foutieve stofgroepbenoemingen sterker door in de massapercentages.

Uit tabel 15 blijkt dat stofgroepen, die in de teerfase slechts een beperkt deel van de massa uitmaken, in de waterfase zeer dominant kunnen zijn. Het gaat feitelijk om alle polaire stofgroepen zoals pyridinen en pyrrolen, anilinen en fenolen, quinolinen en indolen en in mindere mate minder zich duidelijk polair gedragende groepen zoals de aromaten (alkylbenzenen en fenylalkanen). De furanen, thiofenen, naftalenen, acridinen en carbazolen komen in ongeveer gelijke massapercentages voor als in de teerfase, terwijl polycyclische aromaten in vergelijking tot hun voorkomen in de teer sterk ondervertegenwoordigd zijn. Dit hangt uiteraard samen met de veel lagere oplosbaarheid.

In het algemeen vormen naftalenen de grootste emissie vanuit de bron naar de pluim. Daarnaast kunnen furanen en thiofenen, naftenobenzenen, anilinen en fenolen en quinolinen en indolen een belangrijke emissie veroorzaken. De aandelen van deze stofgroepen verschillen echter sterk van locatie tot locatie.

5.2 Koppeling aan veldkenmerken teer

5.2.1 *Statistische verschillen*

De resultaten van de teercharacterisaties van de individuele teerbronnen zijn opgenomen in bijlage E. Op basis van visueel waarneembare verschillen kunnen de teermonsters, waarop een teercharacterisatie is uitgevoerd, worden ingedeeld in drie categorieën. Onderscheid kan worden gemaakt in vaste teer, hoog visceuze teer en laag visceuze teer. In elk van de drie categorieën vallen vijf monsters. Daarnaast is een teercharacterisatie uitgevoerd op een sterk verweerde teer uit een sloot (monster Mechelen 3).

De gemiddelde samenstellings- en emissieprofielen van de drie categorieën zijn weergegeven in de figuren 13 en 14. De verschillen tussen de profielen zijn statistisch geëvalueerd aan de hand van de Wilcoxon/Mann-Whitneytoets bij een betrouwbaarheid van 95%.

Samenstelling

Vaste teer onderscheidt zich in samenstelling van vloeibare teer door grotere fracties aan zware polycyclische verbindingen (met vier of meer ringstructuren), door kleinere fracties aan anilinen en fenolen en door kleinere fracties aan quinolinen en indolen. Van laag visceuze teer onderscheidt vaste teer zich bovendien nog door kleinere aandelen aan niet-vluchtige olefinen en naftenen, aromaten (zowel alkylbenzenen als fenylalkanen), naftalenen en naftaleenderivaten.

Hoog visceuze teer onderscheidt zich van laag visceuze teer door een groter aandeel aan zware polycyclische verbindingen en door minder aromaten (zowel alkylbenzenen als fenylalkanen) en minder anilinen en fenolen.

Emissie

De emissie uit vaste teer onderscheidt zich van de emissie uit vloeibare teer door kleinere fracties aan anilinen en fenolen. De hoge oplosbaarheid van deze verbindingen is deels ervan de oorzaak dat de totaalconcentratie in water bij evenwicht met vaste teer lager is dan bij evenwicht met vloeibare teer. De andere oorzaak is thermodynamisch van aard. Componenten, die vanuit een vaste fase oplossen in een vloeibare fase, moeten niet alleen het energieverval overwinnen om vanuit een 'teeromgeving' in een 'wateromgeving' terecht te komen, maar ook om van een vaste aggregatietoestand in een vloeibare aggregatietoestand te komen. Dit laatste energieverval hoeft niet te worden overbrugd bij het oplossen vanuit een vloeibare teer.

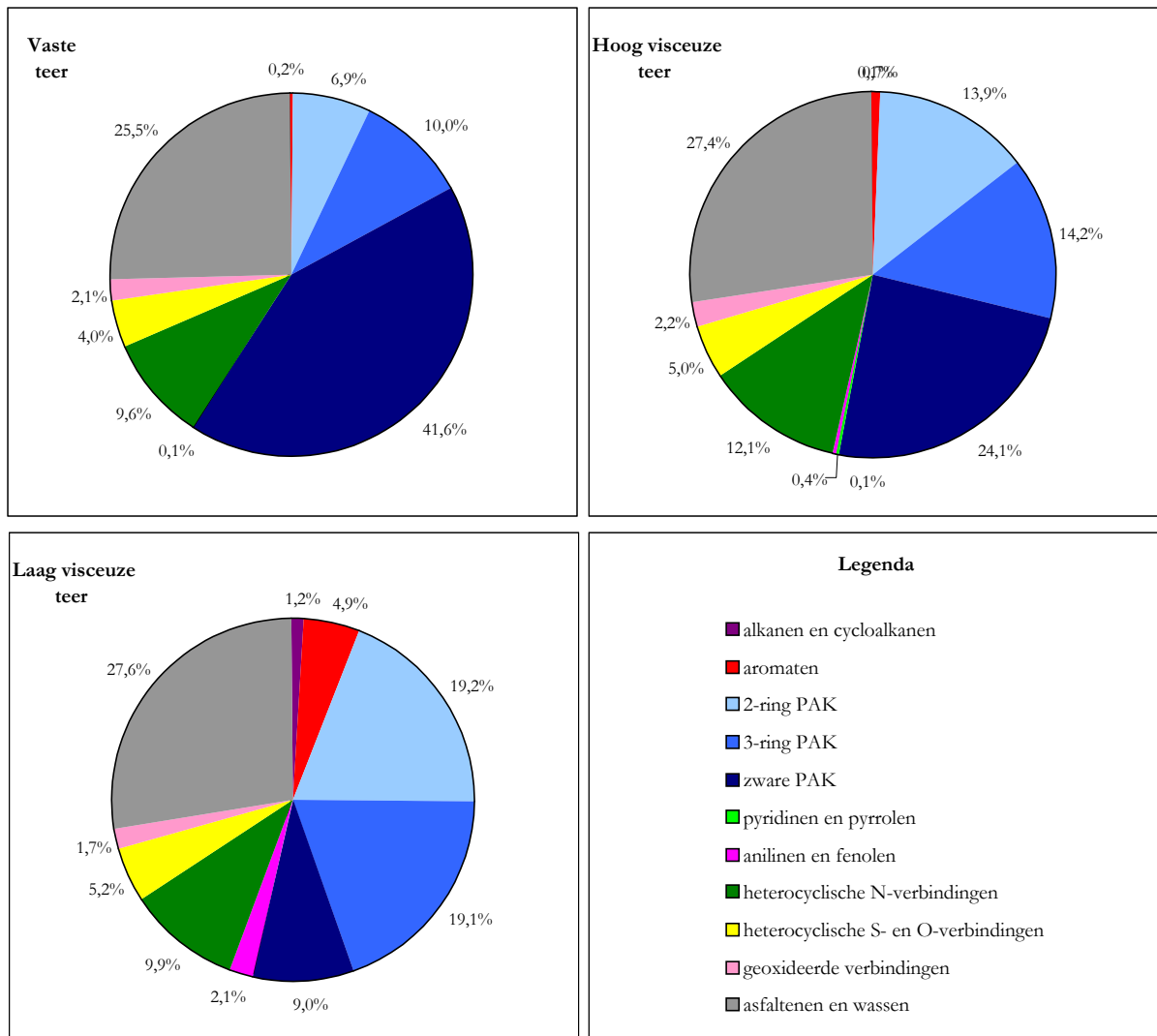


Fig. 13. Gemiddelde samenstelling van vaste, hoog visceuze en laag visceuze teer.

De grotere fractie aan goed-oplosbare verbindingen en de kleinere benodigde hoeveelheid energie veroorzaken samen dat de emissie uit vloeibare teer significant hoger is dan de emissie uit vaste teer. De grootte van de emissie in relatie tot de aggregatietoestand en viscositeit van de teer is weergegeven in figuur 14.

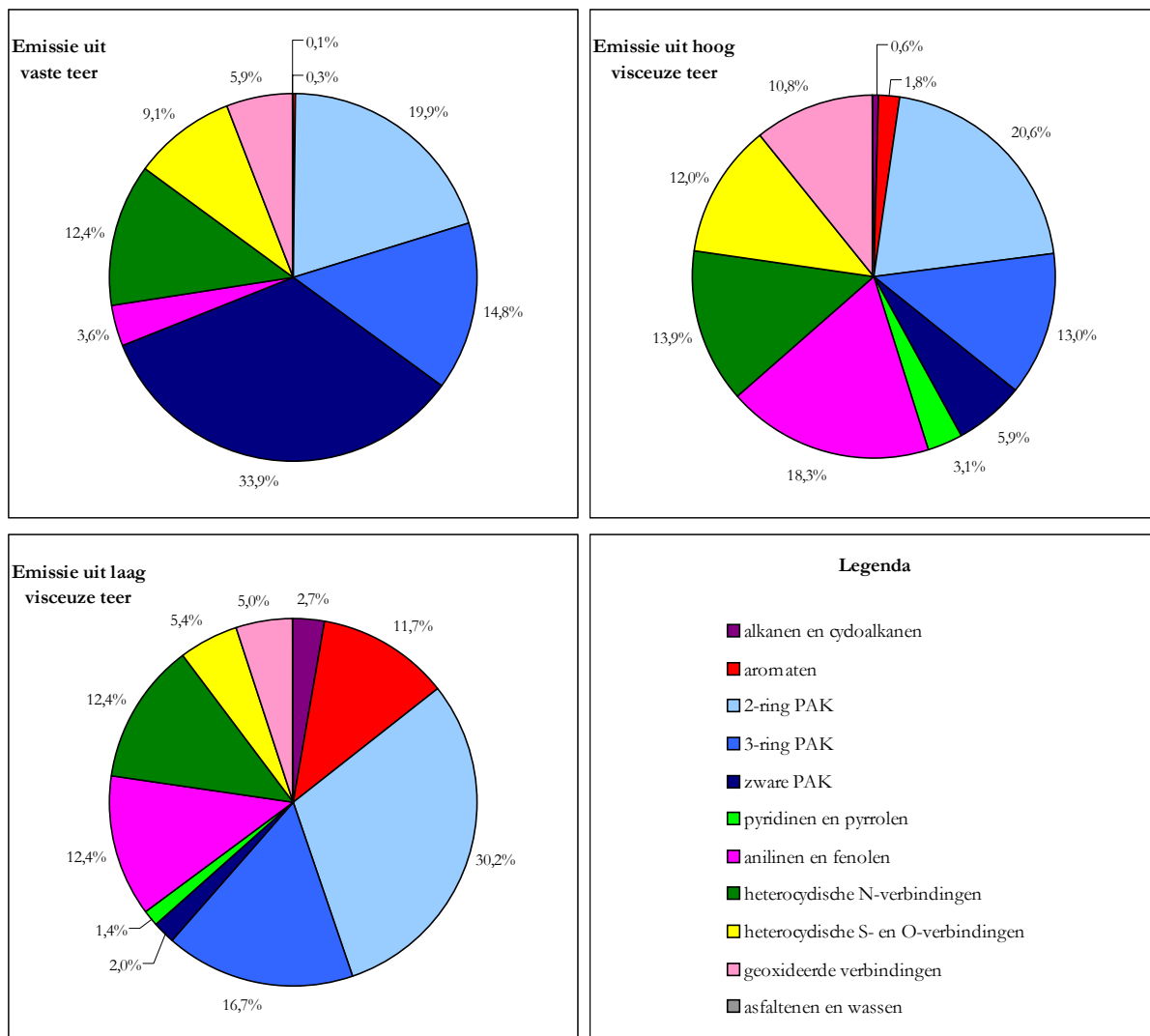


Fig. 14. Gemiddelde emissie uit vaste, hoog visceuze en laag visceuze teer.

Uit figuur 15 volgt duidelijk het verschil in emissie tussen vaste teer en vloeibare teer. Hoog visceuze teer onderscheidt zich in dit opzicht niet van laag visceuze teer. De emissie vanuit de verwerde teer in de sloot is minimaal.

Figuur 15 laat zien dat vaste teren grofweg een concentratie in het evenichtswater hebben tussen circa 1.000 en circa 2.000 µg/l. Laag visceuze teren hebben evenichtskoncentraties tussen circa 5.000 en circa 30.000 µg/l en hoog visceuze teren tussen circa 4.800 en circa 55.000 µg/l. De emissie van sterk verwerde monsters ligt in de orde van één tot enkel componenten e honderden microgrammen per liter.

Behalve in totale grootte (evenichtskoncentratie) en de deels daaraan ten grondslag liggende kleinere fractie aan anilinen en fenolen verschilt de emissie uit vaste teer van de emissie uit hoog visceuze teer door minder pyridinen en pyrrolen. Van de emissie uit laag visceuze teer onderscheidt de emissie uit vaste teer zich door minder niet-vluchtige olefinen en naftenen en door minder alkylbenzenen en fenylalkanen (aromaten).

De emissie uit hoog visceuze teer tenslotte, onderscheidt zich van die uit laag visceuze teer door een kleinere fractie aan niet-vluchtige olefinen en naftenen, een kleinere fractie aan alkylbenzenen en een grotere fractie aan heterocyclische S- en O-verbindingen.

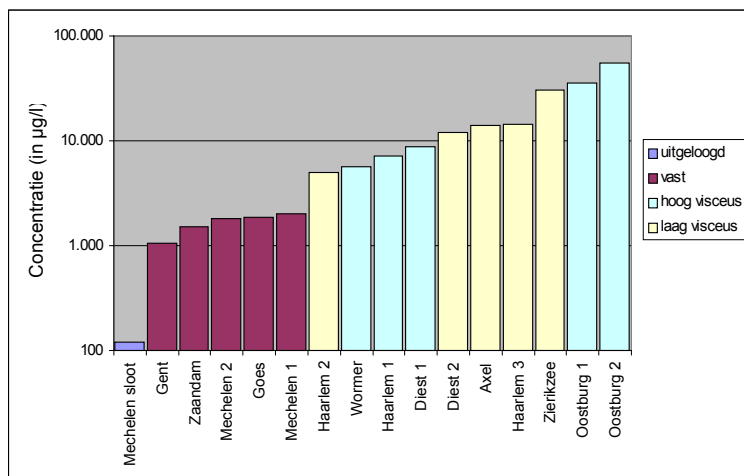


Fig. 15. Grootte van de emissie in relatie tot de aggregatietoestand en viscositeit van de teer.

5.2.2 Kenmerkende

De teercharacterisatie berust op een toekenning van stoffeigenschappen en een stofgroepbenaming voor iedere component. Omdat aan deze individuele toekenning geen erg grote nauwkeurigheid wordt toegeschreven, vindt presentatie plaats op het hogere stofgroepniveau. Fouten worden zo naar verwachting uitgemiddeld.

Hier tegenover staat de constatering dat pieken bij sommige retentietijden (en daarvan afgeleide kookpunten) wel zeer regelmatig voorkomen en blijkbaar frequent aanwezige teercomponenten vertegenwoordigen. Zeker wanneer dit bovendien stoffen zijn, waarvan de geschatte kookpunten sterk overeenkomen met de kookpunten van uit de literatuur bekende teercomponenten, is aannemelijk dat het ook daadwerkelijk deze componenten betreft.

Vaste teer

De significant grotere fracties aan zware polycyclische verbindingen, zoals die in vaste teren zijn aangetroffen in vergelijking tot vloeibare teren, blijken steeds voor een belangrijk deel te bestaan uit componenten met geschatte kookpunten tussen 374,5 en 376,3 °C (2 tot 16%), en tussen 367,9 en 369,8 °C (3 tot 13%). Het eerste kookpuntraject komt niet overeen met het kookpunt van een bekende polycyclische verbinding. Het zou een gemethyleerde PAK kunnen zijn, waarvan slechts weinig kookpunten (en andere eigenschappen) in de literatuur worden vermeld. De tweede component zou op basis van overeenkomst in kookpunt benzo(c)fluoreen kunnen zijn.

Andere zware polycyclische verbindingen, die relatief vaak en in grotere fracties op basis van hun geschatte kookpunt in vaste teer aanwezig lijken te zijn, zijn trifenyleen, chryseen, fluoranteen en (7,12-)dimethylbenzo(a)antraceen. De aandelen van deze componenten bedragen individueel tot circa 5%.

Stoffen uit andere stofgroepen, die relatief vaak en in grotere aandelen in vaste teer aanwezig lijken te zijn, zijn 9-isopropylcarbazol met fracties tot 12%, naftaleen met fracties tot 8%, dibenzothiofeen met fracties tot 5% en 2-methylfenantreen en acenaftaleen met fracties tot 3%.

De emissie vanuit vaste teer wordt gedomineerd door naftaleen, 2-methylnaftaleen en dibenzothiofeen, waarvan de aandelen in de waterfase van enkele procenten tot 16% (naftaleen) kunnen oplopen. Ondanks hun relatief grote aanwezigheid in vaste teer zelf, komen de zwaardere polycyclische verbindingen door hun relatief slechte oplosbaarheid slechts in beperkte mate in de emissie voor. Belangrijkste ervan is benzo(c)fluoreen met fracties tot circa 5%. Daarentegen zijn enkele lichtere, beter oplosbare verbindingen relatief belangrijker voor de emissie. Het betreft

fluoreen met fracties tot 9%, 1-methylnaftaleen met fracties tot 5%, acenaftyleen met fracties tot 4% en 2-ethylnaftaleen en 9-isopropylcarbazol tot 3%.

Hoog visceuze teer

De stoffen, die qua frequentie en fractie van voorkomen de belangrijkste zijn in hoog visceuze teer, zijn naftaleen met fracties tussen 10 en 16%, 9-isopropylcarbazol met fracties tussen 5 en 10%, benzo(c)fluoreen en (evenals bij vaste teer) de polycyclische verbinding met een kookpunt tussen circa 374,8 en 377,1 °C met fracties tussen 1 en 8% en dibenzothiofeen met fracties tussen 3 en 5%. Iets minder frequent en in iets minder grote fracties komen 1- en/of 2-methylnaftaleen, acenaftyleen, (1,4,5-)trimethylnaftaleen, fluoreen, fenantreen, 9-10-dimethyl-antraceen, fluoranteen en chryseen voor. Hun individuele bijdragen aan het totaal bedragen tot 3%.

De aard van de componenten in de emissie uit hoog visceuze teer lijkt wat meer variabel te zijn dan die uit vaste en laag visceuze teer. Stoffen komen slechts zelden in alle of vrijwel alle hoog visceuze teren voor. Alleen naftaleen is vrijwel steeds aanwezig. Het aandeel ervan varieert echter zeer sterk van niet aanwezig en slechts 2% tot meer dan 25%. Andere componenten, die relatief vaak en in relatief grotere fracties aanwezig lijken te zijn in de emissie uit hoog visceuze teer, zijn (o- en p-)cresol, N-methylaniline, benzofuran, 2-methylbenzofuran en dibenzofuran met individuele fracties van enkele procenten tot soms 10%, 4-butylpyridine, (1- en 2-)methylnaftaleen en diverse dimethylquinolinen met individuele fracties tot circa 6% en diverse dimethylnaftalenen, dibenzothiofeen, fenantreen en carbazol met individuele fracties tot circa 4%.

Laag visceuze teer

Hoewel laag visceuze teer zich van hoog visceuze teer en vaste teer (significant) onderscheidt door een grotere fractie aan alkylbenzenen en fenylalkanen, zijn het stoffen uit andere stofgroepen die het meest frequent en in grootste hoeveelheden in laag visceuze teer voorkomen. Dit betreft naftaleen met fracties tussen 3 en 18%, 9-isopropylcarbazol en benzo(c)fluoreen met fracties tot 7%, dibenzothiofeen met fracties tot 5%, 1- en/of 2-methylnaftaleen en acenaftyleen met fracties tot 4% en (diverse) dimethylnaftalenen en fluoreen met fracties tot 3%.

Samenhangend met de significant grotere fracties aan alkylbenzenen in laag visceuze teer onderscheidt ook de emissie uit laag visceuze teer zich door grotere fracties aan alkylbenzenen. De belangrijkste hiervan zijn xylenen met fracties tussen 2 en 7% en trimethylbenzenen met fracties tussen 1 en 4%. Meest frequent en in grootste fracties voorkomend zijn echter ook in de emissie van laag visceuze teren naftaleen met fracties tot 15%. Daarnaast zijn 1- en/of 2-methylnaftaleen met individuele fracties tot 9%, tetraline met fracties tot circa 8%, diverse isopropylfenolen met individuele fracties tot 7%, acenaftyleen met fracties tot 5% en diverse dimethylnaftalenen met individuele fracties tot 2% aanwezig.

5.2.3 Karakteristieken van vaste, hoog visceuze en laag visceuze teer

De significante verschillen in stofgroepsamenstelling en in grootte van de emissie maakt onderscheid van teer in vast en vloeibaar en van de vloeibare teer in hoog en laag visceus zinvol. Kenmerkend gedrag, risico's en saneringsmogelijkheden kunnen dan voorsnog het beste beoordeeld worden aan de hand van de vastgestelde gemiddelde samenstelling en de gemiddelden van de belangrijkste fysisch-chemische karakteristieken van de afzonderlijke categorieën. Een overzicht hiervan is gegeven in de tabellen 17a t/m 17c. De belangrijkste verschillen in samenstelling en emissie tussen vaste en vloeibare teer en tussen hoog visceuze en laag visceuze teer zijn nog eens samengevat in tabel 18.

Tabel 17a. Karakteristieken van vaste teer.

Stofgroep	Teer (%)	Emissie (%)	M (g/mol)	S (mg/l)	Vp (Pa/m ³ mol)	logKow
Gehalte in grond (mg/kg)	5.600					
Evenwichtsconcentratie (µg/l)		1.700				
Vluchtige paraffinen	0,0	0,0				
Zware paraffinen	0,0	0,0				
Vluchtige olefinen en naftenen	0,0	0,0				
Zware olefinen en naftenen	0,0	0,1	148	3,25 10 ⁻¹	2,86 10 ¹	3,54
Alkylbenzenen	0,0	0,0				
Fenylalkanen	0,2	0,3	165	1,33 10 ⁻²	9,27 10 ⁰	5,12
Furanen en thiofenen	4,0	9,1	183	1,70 10 ⁻²	1,22 10 ⁻¹	4,68
Naftalenen	6,9	19,9	157	4,01 10 ⁻²	9,16 10 ⁰	4,88
Naftenobenzenen	3,4	5,9	173	1,97 10 ⁻²	3,07 10 ⁻¹	5,14
Antracenen	6,6	8,9	192	6,36 10 ⁻³	7,94 10 ⁻³	5,55
Zware polycyclische verbindingen	41,6	33,9	216	2,42 10 ⁻³	6,05 10 ⁻⁴	5,68
Pyridinen en pyrrolen	0,0	0,0				
Anilinen en fenolen	0,1	3,6	138	8,30 10 ⁻¹	4,75 10 ⁰	4,05
Quinolinen en indolen	0,1	2,6	154	2,34 10 ⁻¹	1,22 10 ⁰	4,01
Naftaleen derivaten	0,1	1,3	172	7,66 10 ⁻²	2,93 10 ⁻²	3,90
Acridinen, carbazolen en antraceen derivaten	9,4	9,8	196	2,58 10 ⁻³	7,89 10 ⁻³	5,41
Zware polycyclische derivaten	2,0	4,6	220	5,17 10 ⁻²	4,08 10 ⁻⁵	4,33
Organische zuren	0,0	0,0				
Asfaltenen en wassen	25,5	0,0	222		1,80 10 ⁰	
Totaal	100,0	100,0				

Tabel 17b. Karakteristieken van hoog visceuze teer.

Stofgroep	Teer (%)	Emissie (%)	M (g/mol)	S (mg/l)	Vp (Pa/m ³ mol)	logKow
Gehalte in grond (mg/kg)	57.000					
Evenwichtsconcentratie (µg/l)		22.000				
Vluchtige paraffinen	0,0	0,0				
Zware paraffinen	0,0	0,0				
Vluchtige olefinen en naftenen	0,0	0,5	123	2,51 10 ⁰	6,84 10 ¹	2,82
Zware olefinen en naftenen	0,1	0,0	171	1,18 10 ⁻²	3,40 10 ⁰	4,83
Alkylbenzenen	0,2	1,2	129	7,94 10 ⁻¹	2,71 10 ²	3,69
Fenylalkanen	0,4	0,6	151	2,16 10 ⁻¹	3,19 10 ¹	4,31
Furanen en thiofenen	5,0	12,0	180	4,76 10 ⁻¹	2,39 10 ⁰	4,48
Naftalenen	13,9	20,6	150	1,93 10 ⁻¹	1,09 10 ¹	4,17
Naftenobenzenen	4,7	7,3	167	6,69 10 ⁻²	2,97 10 ⁻¹	4,48
Antracenen	9,5	5,6	191	5,41 10 ⁻²	1,21 10 ⁻²	5,04
Zware polycyclische verbindingen	24,1	5,9	212	1,89 10 ⁻³	6,56 10 ⁻⁴	5,66
Pyridinen en pyrrolen	0,1	3,1	127	8,97 10 ⁰	3,23 10 ¹	2,90
Anilinen en fenolen	0,4	18,3	134	6,61 10 ⁰	2,26 10 ¹	3,69
Quinolinen en indolen	1,3	7,1	147	5,18 10 ⁻¹	2,04 10 ⁰	3,80
Naftaleen derivaten	0,5	2,3	168	1,02 10 ⁰	3,13 10 ⁻²	3,53
Acridinen, carbazolen en antraceen derivaten	10,7	6,8	187	4,27 10 ⁻²	9,83 10 ⁻³	5,02
Zware polycyclische derivaten	1,7	8,5	222	1,29 10 ⁻¹	5,26 10 ⁻⁵	3,89
Organische zuren	0,0	0,0				
Asfaltenen en wassen	27,4	0,0	219		3,22 10 ⁰	5,93
Totaal	100,0	100,0				

Tabel 17c. Karakteristieken van laag visceuze teer.

Stofgroep	Teer (%)	Emissie (%)	M (g/mol)	S (mg/l)	Vp (Pa/m ³ mol)	LogKow
Gehalte in grond (mg/kg)	13.000					
Evenwichtsconcentratie (µg/l)		15.000				
Vluchtige paraffinen	0,0	0,0				
Zware paraffinen	0,0	0,0				
Vluchtige olefinen en naftenen	0,1	0,1	117	3,02 10 ⁻²	7,10 10 ²	4,33
Zware olefinen en naftenen	1,1	2,6	141	3,02 10 ⁻¹	4,28 10 ¹	3,77
Alkylbenzenen	3,1	10,3	123	3,57 10 ⁻¹	5,52 10 ²	3,99
Fenylalkanen	1,8	1,4	161	1,06 10 ⁻¹	3,02 10 ¹	4,66
Furanen en thiofenen	5,2	5,4	182	6,35 10 ⁻²	1,15 10 ⁰	4,65
Naftalenen	19,2	30,2	154	1,00 10 ⁻¹	1,08 10 ¹	4,45
Naftenobenzenen	7,6	9,0	165	5,85 10 ⁻²	3,18 10 ⁻¹	4,66
Antracenen	11,5	7,7	191	3,73 10 ⁻²	1,12 10 ⁻²	4,96
Zware polycyclische verbindingen	9,0	2,0	211	4,63 10 ⁻³	6,11 10 ⁻⁴	5,52
Pyridinen en pyrrolen	0,0	1,4	128	2,28 10 ⁰	2,69 10 ²	3,36
Anilinen en fenolen	2,1	12,4	142	7,79 10 ⁻¹	3,75 10 ¹	4,65
Quinolinen en indolen	3,3	6,0	159	1,95 10 ⁻¹	2,15 10 ⁰	4,30
Naftaleen derivaten	1,3	2,2	174	1,23 10 ⁻¹	2,35 10 ⁻²	3,99
Acridinen, carbazolen en antraceen derivaten	6,6	6,4	188	1,61 10 ⁻²	9,25 10 ⁻³	4,79
Zware polycyclische derivaten	0,5	2,8	240	1,51 10 ⁻¹	1,34 10 ⁻⁵	3,79
Organische zuren	0,0	0,0				
Asfaltenen en wassen	27,6	0,0	205		2,48 10 ¹	5,80
Totaal	100,0	100,0				

Tabel 18. Belangrijkste verschillen in samenstelling en emissie tussen vaste, hoog en laag visceuze teer.

	Vast	Hoog visceus	Laag visceus
Teer	Meer zware polycyclische verbindingen Minder anilinen en fenolen Minder quinolinen en indolen	Meer zeer goed oplosbare fenolen (cresolen)	Meer alkylbenzenen en fenylalkanen
Emissie	Lagere evenwichtsconcentratie Minder anilinen en fenolen		Meer olefinen en naftenen Meer alkylbenzenen
Evenwichtsconcentratie	1.000-2.000 µg/l	4.000-60.000 µg/l	5.000-30.000 µg/l

5.3 Risico's voor de mens

5.3.1 Toxische effecten

Kankerverwekkende effecten

De relatie tussen carcinogene effecten en blootstelling aan chemische stoffen is al in de tweede helft van de 19^e eeuw komen vast te staan bij werknemers in de chemische industrie. Zo bleek in Duitsland veel blaaskanker voor te komen bij werknemers die in de kleurstoffenindustrie waren blootgesteld aan 2-naftylamine en benzidine [Koeman, 1983]. Deze stoffen zijn vrijwel zeker afkomstig geweest uit teer die in die tijd één van de voornaamste grondstoffen vormde voor de chemische industrie. Een groot deel van deze teer was weer afkomstig van gasfabrieken.

Ook studies bij cokesovenwerkers laten vrij overtuigend een toegenomen kans zien op longkanker, nierkanker en prostaatkanker. Daarnaast zijn extracten en condensaten van cokesovenemissies carcinogeen gebleken in zowel inademings- als huidcontactstudies bij proefdieren. Samen met de aangetoonde mutageniteit van deze extracten geldt koolteer daarmee als bewezen carcinogeen.

Minder dan voor 'echte' koolteer bestaan er aanwijzingen dat ook koolteercreosoot de ontwikkeling van tumoren bij de mens initieert of stimuleert. Uit proeven volgt wel voldoende bewijs voor het veroorzaken van huidkanker bij dieren en zijn er aanwijzingen van mutagene werking. Koolteercreosoot geldt om die reden als vermoedelijk carcinogeen.

De oorzaak van de kleinere, maar niet uit te sluiten carcinogene werking van koolteercreosoot ten opzichte van koolteer ligt vermoedelijk in de geringere aanwezigheid van fenolische, zwaardere polycyclische en heterocyclische aromaten.

Teercomponenten met bewezen carcinogene eigenschappen zijn onder andere benzo(a)pyreen, benzo(a)antraceen, chryseen, benzeen, aniline en naftylamine. Vermoedelijk carcinogeen zijn benzofuran, benzo(a,h)- en benzo(a,i)acridine. Mogelijk carcinogeen zijn carbazol, dibenzofuran, benzothiofeen en dibenzothiofeen.

Irriterende effecten

Sommige teercomponenten hebben een zodanige elektronenverdeling in de moleculen dat één of meer koolstofatomen positief geladen zijn. Deze stoffen staan bekend als alkylerende verbindingen. De positief geladen koolstofatomen zijn sterk reactief voor nucleofiele carboxyl- en aminogroepen die veelvuldig in eiwitten en nucleïnezuren voorkomen. De sterke reactiviteit en de aanwezigheid van eiwitten en nucleïnezuren in vrijwel alle organen en weefsels van organismen maakt dat de toxische werking van alkylerende stoffen in hoge mate acuut en aspecifiek is. Alkylerende effecten treden daarom vooral op in de weefsels, waarmee contact als eerste plaats vindt. Dit manifesteert zich bijvoorbeeld in een brandend of jeukend gevoel en, bij ernstiger blootstelling aan blaarvorming, van huid, slijmvliezen en ogen. Met name bij huidcontact kan ook fotosensibilisatie, het (extra) reageren op stoffen onder invloed van zonlicht, een rol spelen.

Teercomponenten met alkylerende eigenschappen zijn cresolen, dimethylfenolen (xylolen), aniline, pyridine, quinoline en acridine.

Narcotische effecten

Lipofiele, maar verder weinig reactieve stoffen hebben in het algemeen een aspecifieke, depressieve (narcotische) werking op het centrale zenuwstelsel [Van den Bercken et al., 1986]. Het effect berust op een verstoring van de fysische gesteldheid van de vloeistoffase in de zenuwvezels, waardoor de prikkelgeleiding afneemt [Koeman, 1983]. De concentratie, die daarvoor nodig is, is ongeveer omgekeerd evenredig met de lipofiliteit van de componenten. De octanol-watervedelingscoëfficiënt is om die reden een goede indicator voor narcotische toxiciteit.

Het werkingsbeeld van narcotische stoffen omvat hoofdpijn, duizeligheid, verhevigd transpireren en in extreme situaties, narcose en dood.

Op het laatste effect na zijn al deze effecten, ten minste bij kortstondige en weinig frequente blootstelling reversibel. Bij chronische blootstelling kan echter uiteindelijk een degeneratie van zenuwcellen optreden, waardoor effecten blijvend zijn.

Systemische effecten

Naast carcinogene, irriterende of narcotische effecten kunnen teercomponenten ook systemische effecten hebben op specifieke weefsels en organen. De effecten doen zich in het algemeen pas voor bij hoge ingenomen doses in goed opneembare vorm, bijvoorbeeld door ingestie van grotere hoeveelheden puur product. Systemische effecten doen zich dan ook vooral voor in het werkmilieu, bij ongelukken en bij intentionele vergiftigingen. Bij blootstelling aan bodemverontreiniging zijn systemische effecten niet te verwachten en nooit vastgesteld. Zij worden echter, mede omdat zij veelal beter zijn vast te stellen, in de toxicologische literatuur veelvuldig beschreven en spelen daardoor toch een rol in de (toxicologische) risicobeoordeling van bodemverontreiniging.

In de literatuur beschreven systemische effecten beginnen vaak met buikkrampen, misselijkheid, braken of diarree. Dit kan bovendien gepaard gaan met lusteloosheid, hoofdpijn en verwardheid. Weefsel- en orgaanschade kan optreden aan lever, nieren en hart en kan zich bijvoorbeeld manifesteren in verhoogde enzymactiviteiten (lever), verminderde functie (nieren) en stoornissen (hart). Verder kan de bloedsamenstelling wijzigen door aanwezigheid van metaboliëten of door de afbraak van rode bloedlichaampjes (hemolyse).

5.3.2 *Toetsingskader*

In teer komen zeer veel verschillende stoffen voor die ieder afzonderlijk een toxisch effect kunnen veroorzaken. Voorzover deze effecten berusten op hetzelfde werkingsmechanisme is daarbij sprake van additiviteit. Dat wil zeggen dat het totale effect het gevolg is van de bijdragen van de afzonderlijke componenten. De situatie doet zich dan voor dat voor ieder van de afzonderlijke componenten de werkzame dosis niet wordt overschreden, maar voor de gezamenlijke componenten wel. Voor teer geldt een dergelijke additieve werking voor irriterende en narcotische effecten [Koeman, 1983]. Voor een goede beoordeling van risico's is voor deze effecten dus een somtoetsing noodzakelijk.

De beoordeling van blootstelling aan toxische stoffen is in Nederland en Vlaanderen gebaseerd op toetsing van afzonderlijke stoffen. Voor teer wordt een volledige evaluatie daarom belemmerd doordat:

- slechts van enkele teercomponenten normen gesteld zijn en toetsing derhalve slechts voor deze stoffen mogelijk is;
- geen somtoetsing van irriterende en narcotische effecten mogelijk is.

Dit probleem doet zich ook voor bij de risico-evaluatie van olie. Daar is dit probleem onderkend en is door het RIVM een voorstel geformuleerd om specifieke effecten van olie te toetsen aan somfracties [Franken et al., 1999]. De olie wordt daarbij ingedeeld in zeven alifatische en acht aromatische fracties, waarbij voor vijf alifatische en vier aromatische fracties de irriterende en narcotische effecten zodanig relevant worden geacht, dat daarvoor normwaarden voor de fractietotalen zijn (voor)gesteld. Voor de overige fracties zijn ofwel de irriterende en/of narcotische effecten niet te verwachten (zware fracties) ofwel omvatten de fracties slechts één of hooguit enkele componenten (n-hexaan; benzeen) met een zodanig specifiek werkingsmechanisme dat zij op hun individuele effecten moeten worden beoordeeld.

5.3.3 *Risicoprofielen*

Teercomponenten kunnen op basis van toxicologische effecten in grote lijnen worden ingedeeld in vier categorieën:

Xyleenprofiel

Stoffen met het xyleenprofiel zijn niet-carcinogeen, zijn licht irriterend, hebben een sterke narcotische werking en vertonen bij ingestie van hoge doses sterke systemische effecten. De irriterende effecten blijven doorgaans beperkt tot het verschijnen van rode vlekken en huidontsteking (dermatitis), maar zonder blaarvorming en zonder fotosensibilisatie.

Acenaftyleenprofiel

Stoffen met het acenaftyleenprofiel zijn niet-carcinogeen, zijn licht irriterend, hebben een geringe narcotische werking en hebben een onduidelijke systemische werking. De irriterende effecten zijn overeenkomstig aan die van de stoffen met het xyleenprofiel. De geringere narcotische effecten worden vooral veroorzaakt door de lagere dampspanning, waardoor de inname kleiner is en effecten van inname minder bekend zijn. De onduidelijke systemische werking hangt vooral ermee samen dat de stoffen met het acenaftyleenprofiel minder dan de stoffen met het xyleenprofiel nauwelijks als zuivere stof voorkomen en vrijwel altijd slechts een klein deel van een mengsel

vormen. Toxische effecten zijn daarom zelden met zekerheid aan stoffen in deze categorie toe te schrijven.

Cresolprofiel

Stoffen met het cresolprofiel zijn niet-carcinogeen, zijn sterk irriterend, hebben een geringe narcotische werking en vertonen bij ingestie van hoge doses sterke systemische effecten. De irriterende effecten gaan verder dan bij stoffen met het xyleen- of acenaftyleenprofiel. Contact leidt algemeen tot een brandend en jeukend gevoel waarbij, bij ernstiger blootstelling, ook blaarvorming kan optreden. De effecten worden in het algemeen bovendien versterkt door zonlicht. De geringe narcotische werking hangt samen met de geringe dampspanning van de stoffen, waardoor zij vrijwel nooit in werkzame concentraties via de ademhalingswegen kunnen worden opgenomen. Bij opname via het maagdarmkanaal of de huid zijn altijd irriterende en systemische effecten dominant.

Benzo(a)pyreenprofiel

Stoffen met het benzo(a)pyreenprofiel zijn carcinogeen of verdacht carcinogeen. Evenals voor de stoffen met het acenaftyleenprofiel komen de stoffen in deze categorie vrijwel nooit als zuivere stof en altijd als geringe fractie in mengsels voor. Irriterende, narcotische en systemische effecten zijn daardoor nooit aan de stoffen in deze categorie toe te schrijven. Irriterende effecten zijn bovendien onwaarschijnlijk op basis van de reactiviteit van de stofgroepstructuren. Narcotische effecten zijn onwaarschijnlijk vanwege de zeer lage dampspanning.

Een overzicht van teercomponenten in de vier onderscheiden categorieën en een beschrijving van de daaraan gekoppelde toxiciteitsprofielen is gegeven in tabel 19.

Tabel 19. Indeling van teercomponenten naar toxiciteitsprofiel.

Xyleenprofiel	Acenaftyleenprofiel	Cresolprofiel	Benzo(a)pyreenprofiel
- niet-carcinogeen - licht irriterend - sterk narcotisch - systemisch	- niet-carcinogeen - licht irriterend - licht narcotisch - onduidelijk systemisch	- niet-carcinogeen - sterk irriterend - niet narcotisch - sterk systemisch	- carcinogeen - niet irriterend - niet narcotisch - niet systemisch
Xylenen Ethylbenzeen Trimethylbenzenen Butylbenzenen Naftaleen Methylnaftalenen Di- en trimethylnaftalenen Bifenylyl	Acenaftyleen Acenaftaleen Fluoreen Fenantreen Antraceen Pyreen Fluoranteen	Cresolen Dimethylfenolen (xylenolen) Propyl- en butylfenolen Pyridinen Quinolinen Acridinen	Benzopyreenen Benzo(a)antraceen Chryseen Dibenzoantracenen Benzofluorantenen Carbazol (Di)benzofuranen (Di)benzothiofenen (Di)benzoacridinen (Di)benzocarbazolen

Uit tabel 19 blijkt dat de stoffen met het xyleenprofiel vooral de vluchtige koolwaterstoffen zijn. De genoemde verbindingen zijn alle aromatisch. Ook de meeste vluchtige alifatische verbindingen vallen echter in deze categorie. Van de polycyclische verbindingen vallen alleen de naftalenen in deze categorie. Daarbij geldt dat de effecten van de zwaardere gealkyleerde naftalenen al minder specifiek narcotisch zijn. Zij vormen een overgangscategorie naar de stoffen met een meer acenaftyleenprofiel.

De categorie met acenaftyleenprofiel omvat de lichtere polycyclische verbindingen met minder dan vier aromatische ringen. Zwaardere PAK, die als niet-carcinogeen worden beschouwd, zoals pyreen en fluoranteen, maar ook een zesring als peryleene of een zevenring als antantreen zouden tot de categorie gerekend kunnen worden.

Stoffen met het cresolprofiel zijn vooral fenolen en de lichtere basische N-heterocyclische verbindingen. Vermoedelijk behoren ook lichtere alkylanilinen tot deze categorie.

De laatste categorie tenslotte omvat alle polycyclische verbindingen met vier of meer aromatische ringen, tenzij zeker is dat zij niet-carcinogeen zijn. Verder behoren vermoedelijk heterocyclische S- en O-verbindingen en de zwaardere N-heterocyclische verbindingen ertoe. Tenslotte kunnen vrijwel zeker ook geamineerde polycyclische verbindingen, zoals naftylaminen, tot de categorie gerekend worden.

Niet ingedeeld zijn stoffen met een zeer specifiek werkingsmechanisme, zoals n-hexaan, stoffen die een andere combinatie van effecten veroorzaken, zoals benzeen en aniline en de lichtere, neutrale N-heterocyclische verbindingen, zoals de pyrrolen en de indolen. Van de laatste beide stofgroepen zijn nauwelijks gegevens bekend.

5.3.4 *Modellering blootstelling*

De mate waarin effecten van teercomponenten te verwachten zijn, hangt naast het werkingsniveau van de betreffende verbinding (of som van verbindingen) ook af van de blootstellingsdosis. Deze wordt behalve door stoffeïenschappen ook bepaald door locatie-eigenschappen. Met name spelen hierin een rol de ligging van de verontreiniging in de bodem ten opzichte van het medium waarmee de mens met de verontreinigende componenten in contact treedt en het meer of minder intensieve gebruik dat de mens van de locatie maakt. Een algemene beoordeling van eventuele verschillen in de risico's van teer is dan ook slechts mogelijk op basis van een blootstellingsscenario, waarin zowel het transport van de teercomponenten door de bodem naar het contactmedium als de intensiviteit van het contact met dit contactmedium is gestandaardiseerd.

De risico's door inademing van vluchtige componenten na uitdamping uit de bodem zijn beoordeeld voor een situatie, waarin de teerverontreiniging in evenwichtsconcentratie voorkomt in het grondwater onder een woning met kruipruimte. De grondwaterstand bevindt zich op 1,25 m –mv, waarbij de kruipruimte een hoogte heeft van 0,5 m en een verversingsfactor van 1,25 per dag. De concentratie in de luchtfase wordt op grondwaterniveau verondersteld in evenwicht te zijn met de concentratie in het grondwater en van daaruit via diffusie in de kruipruimte en vervolgens in de woonruimte terecht te komen. In de modellering van dit transportproces zijn de defaultwaarden uit het model CSOIL overgenomen.

De risico's van dermaal contact zijn verondersteld vooral voort te komen uit direct contact met de teer. Maatgevend daarin is de al dan niet aanwezigheid van irriterende en carcinogene verbindingen in de teerfase. Het gaat daarbij meer om een wel/niet-oordeel dan om een meer/minder-oordeel, zoals bij het risico van inademing.

Risico's van ingestie worden als uitzonderlijk beschouwd. Zij moeten wellicht voor afzonderlijke situaties worden beoordeeld, maar zijn voor een algemene beschouwing van eventuele verschillen in risico's van verschillende soorten en vormen van teer niet van belang.

Tabel 20a. Berekende concentraties in woonruimtelucht.

	TCL	Gent	Goes	Mech 1	Mech 2	Zaan	Dies 1	Haar 1	Oost 1	Oost 2	Worm	Axel	Dies 2	Haar 2	Haarl 3	Zier
Alifaten																
EC5-6	18.400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
EC6-8	18.400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
EC8-10	1.000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,15	4,45	0,05
EC10-12	1.000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,45	0,00	0,06	0,03	0,00	0,45	0,53	0,24	0,53	3,28
EC12-16	1.000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
EC16-21		0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
EC>21		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Subtotaal		0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,45	0,13	0,06	0,09	0,00	0,46	0,53	0,39	4,98	3,33
Aromaten																
EC5-7		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
EC7-8	400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,27
EC8-10	200	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,82	0,23	5,01	0,00	10,31	4,06	0,64	175,73	3,35
EC10-12	200	0,02	0,00	1,91	0,69	0,07	0,79	1,14	19,97	4,93	0,40	9,08	13,90	6,09	22,25	8,84
EC12-16	200	0,09	0,94	0,58	0,48	0,32	10,87	1,21	1,25	17,89	0,37	19,54	1,14	1,98	10,99	1,49
EC16-21		0,03	0,03	0,02	0,04	0,01	0,03	0,06	0,05	0,04	0,01	0,02	0,05	0,07	3,15	0,05
EC21-35		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34	0,00
EC>35		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Subtotaal		0,14	0,94	2,51	1,22	0,39	11,69	3,23	21,51	27,88	0,79	38,94	19,14	8,78	276,60	14,00
Totaal		0,15	0,94	2,52	1,22	0,42	12,14	3,36	21,57	27,97	0,79	39,40	19,67	9,17	281,58	17,34

Tabel 20b. Berekende overschrijding van concentraties in woonruimtelucht.

	TCL	Gent	Goes	Mech 1	Mech 2	Zaan	Dies 1	Haar 1	Oost 1	Oost 2	Worm	Axel	Dies 2	Haar 2	Haarl 3	Zier
Alifaten																
EC5-6	18.400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
EC6-8	18.400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
EC8-10	1.000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
EC10-12	1.000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
EC12-16	1.000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
EC16-21		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
EC>21		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Subtotaal		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Aromaten																
EC5-7		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,00
EC7-8	400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,05	0,02	0,00	0,88	0,02
EC8-10	200	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,10	0,02	0,00	0,05	0,07	0,03	0,11	0,04
EC10-12	200	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,01	0,01	0,09	0,00	0,10	0,01	0,01	0,05	0,01
EC12-16	200	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,10	0,01	0,01	0,05	0,01
EC16-21		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
EC21-35		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Subtotaal		0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,06	0,02	0,11	0,14	0,00	0,19	0,10	0,04	1,21	0,07
Totaal		0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,06	0,02	0,11	0,14	0,00	0,20	0,10	0,04	1,21	0,07

5.3.5 *Inademing na uitdamping*

Berekende concentraties in een hypothetische woonruimte onder de gestandaardiseerde omstandigheden en het gestandaardiseerde scenario zoals beschreven, zijn vermeld in tabel 20a. De concentraties zijn in het algemeen laag en zullen naar verwachting niet meetbaar zijn ten opzichte van achtergrondconcentraties.

De mate, waarin de berekende concentraties de TCL-waarde (Toelaatbare Concentratie in Lucht) overschrijden, is vermeld in tabel 20b. Overschrijding treedt voor geen enkele fractie op. Wel is sprake van overschrijding in één situatie (Haarlem 3) indien onder veronderstelling van additieve werking de bijdragen van verschillende fracties worden gesommeerd.

De overschrijding van de (gesommeerde) TCL-waarde voor de situatie in Haarlem 3 wordt grotendeels veroorzaakt door de bijdrage van de aromatische fractie EC8-10. Deze fractie omvat voornamelijk alkylbenzenen. De fractie aan alkylbenzenen is ook relatief groot in de teer uit Axel waar, na de situatie in Haarlem 3, de grootste blootstelling via inademing is te verwachten. De daarop in grootte volgende blootstellingen voor de situaties in Diest 2 en Zierikzee hangen vooral samen met de aanwezigheid van iets zwaardere en daarmee iets minder vluchtige fenylalkanen en naftalenen (EC10-12).

Beschouwing van de blootstellingsconcentraties van vaste, hoog visceuze en laag visceuze teren geeft aan dat vaste teer bij een betrouwbaarheid van 95% een significant lager risico heeft dan (hoog en laag visceuze) vloeibare teer. Gezien de maximale invulling van slechts 1% van de TCL-waarde (Mechelen 1 en 2) in relatie tot de tamelijk 'worst case' condities van de modellering, worden risico's ten gevolge van uitdamping voor vaste teer uitgesloten geacht. De gemiddelde overschrijdingsfactor voor de vijf onderzochte vaste teren bedraagt 0,001.

De blootstellingsconcentraties van laag visceuze teer neigen naar hogere waarden dan van hoog visceuze teer, maar deze verschillen zijn niet significant. De eenmalig vastgestelde overschrijding van de TCL-waarde (Haarlem 3) en het grote 'gat' dat vervolgens aanwezig is met de daarop in grootte volgende blootstellingsconcentratie geeft aan dat overschrijding bij vloeibare teren weliswaar slechts zelden zal optreden, maar op voorhand ook niet kan worden uitgesloten. Met name bij teren met een relatief grote fractie aan alkylbenzenen moet men hierop bedacht zijn. Dergelijke teren zijn in het algemeen laag visceus. De overschrijdingsfactoren van de TCL-waarde voor de vijf onderzochte laag visceuze teren bedraagt gemiddeld 0,32. Van de vijf onderzocht hoog visceuze teren bedraagt de gemiddelde overschrijdingsfactor 0,06.

5.3.6 *Huidcontact*

De irriterende werking van teer hangt af van de mate waarin teercomponenten door de huid, of eventueel slijmvliezen en ogen, worden opgenomen of daarmee kunnen reageren en de mate waarin stoffen met irriterende werking in de teer aanwezig zijn. Daarnaast kan fotosensibilisatie een rol spelen. Vaste teer wordt niet via de huid en ook nauwelijks via slijmvliezen of ogen opgenomen. Vaste teer vormt daarom geen risico bij huidcontact. Bij vloeibare teer kan wel opname of reactie plaatsvinden. Voor vloeibare teer is daarom vooral van belang in welke mate stoffen met een irriterende werking in de teer aanwezig zijn. Uit tabel 19 volgt dat dit met name stoffen zijn met een 'cresolprofiel'. Het aandeel teercomponenten met vooral irriterende werking is weergegeven in figuur 16.

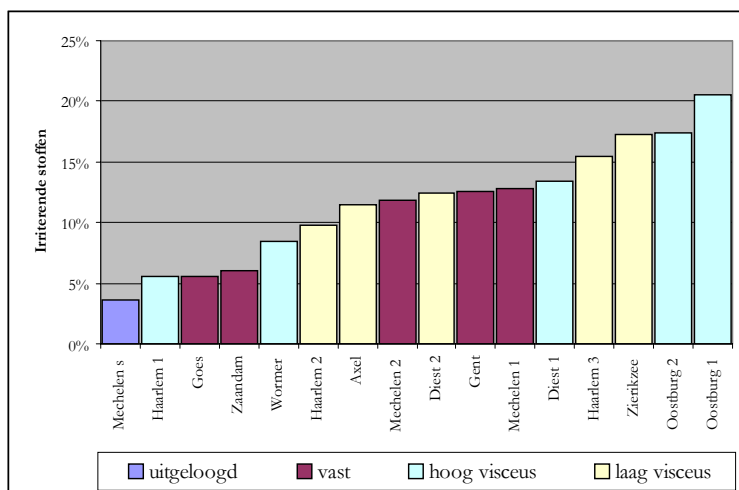


Fig. 16. Aandeel van stoffen met sterk irriterende werking in uitgeloopte teer, vaste teer hoog visceuze en laag visceuze teer.

Uit figuur 16 volgt dat vloeibare teren hoge percentages aan sterk irriterende stoffen kunnen hebben, maar dat dit niet altijd het geval is. Het afwijkende toxiciteitsprofiel van het monster Haarlem 1 kan te maken hebben met de herkomst van de naftalineswaster, waardoor de teer sterk verschilt van de andere (hoog visceuze) teren (zie ook paragraaf 5.1). Indien de vaste teren buiten beschouwing worden gelaten vanwege de afwezigheid van opnamemogelijkheden, dan geldt dat de risico's bij huidcontact toenemen van de uitgeloopte teer in de sloot in Mechelen tot de beide hoog visceuze teren in Oostburg. Het verschil tussen irritatie bij aanwezigheid van 5% aan stoffen met sterk irriterende werking in de uitgeloopte teer in Mechelen ten opzichte van 20% in Oostburg is echter onbekend. Vooralsnog wordt gesteld dat in alle vloeibare teren een substantiële fractie aan stoffen met irriterende werking aanwezig is en dat direct huidcontact moet worden vermeden.

5.4 Risico's van verspreiding

5.4.1 Modelleren oplos- en verspreidingsgedrag

Het in oplossing gaan van componenten uit vloeibare, niet-waterige mengsels, zogenaamde Non Aqueous Phase Liquids (NAPL's), is beschreven door een groot aantal auteurs. Het betreft het oplossen van olieproducten [Fried et al., 1979; Borden en Kao, 1989], van zuivere koolwaterstoffen of kunstmatig gemaakte mengsels daarvan [Fried et al., 1979; Burris en McIntyre, 1986; Miller et al., 1990; Powers et al., 1991] en van creosoot [Priddle en MacQuarrie, 1994].

Algemeen in de beschrijving van het oplosgedrag is de verandering van de samenstelling van de (residuaire) NAPL en van het contactoppervlak in de loop van de tijd. Daarnaast wordt vrijwel altijd ideaal gedrag volgens de Wet van Raoult verondersteld. Verschillen zijn met name aanwezig in de wijze waarop stofoverdracht tussen de NAPL- en de waterfase wordt beschreven. Shiu et al., [1988], Mackay et al., [1991] en Priddle en MacQuarrie, [1994] veronderstellen lokaal evenwicht (LEA = local equilibrium assumption). Miller et al., [1990] en Powers et al., [1991; 1994] stellen echter dat deze benadering met name bij grotere stroomsnelheden in de bodem niet meer geldt en beter kan worden vervangen door benaderingen met een stofoverdrachtflux.

Hoewel de laatste benadering in theorie een betere beschrijving geeft van het proces, zijn de uitkomsten van de modelberekeningen vooralsnog alleen nauwkeuriger op laboratoriumschaal. Op veldschaal spelen onzekerheden en heterogeniteit in NAPL-samenstelling en contactoppervlak in samenhang met hydrologische en geochemische condities een overheersende rol. Zo zal het effect van niet-volledig evenwicht op veldschaal niet zijn te onderscheiden van de variatie in ver-

dunning die optreedt doordat een deel van het water in de bodem wél en een ander deel níet in aanraking komt met de NAPL.

Eerlijkheidshalve moet daarbij worden vermeld dat juist voor teer, met relatief meer polaire componenten, het niet bereiken van volledig evenwicht relatief belangrijker is dan voor vele andere, minder polaire NAPL. Voor vaste teer ligt hierin mogelijk zelfs de verklaring van de geringe evenwichtsconcentraties in de waterfase. Desalniettemin wordt gesteld dat vooralsnog de grootste winst in het beter voorspellen van uitloog- en verspreidingsgedrag van teer ligt in een betere inschatting van teersamenstelling en contactoppervlak.

Minder voor het uitlooggedrag in de bron, maar zeker wél ten aanzien van het verspreidingsgedrag in de pluim wordt tenslotte ook aan een goede procesbeschrijving en een goede inschatting van procesparameters voor sorptie en afbraak een belangrijkere rol toegedacht dan aan het implementeren van stofoverdrachtfluxrelaties in de modellering.

Voor de voorspelling en evaluatie van het uitloog- en verspreidingsgedrag van teer is een eenvoudig model gebruikt, waarmee het oplossen van een hoeveelheid teer en het effect daarvan op de grondwatersamenstelling in afhankelijkheid van de tijd en afstand tot de bron wordt beschreven. In het model wordt rekening gehouden met de verandering van de teersamenstelling ten gevolge van uitloging (en uitputting), met het veranderen van de hoeveelheid teer en daarmee met de verandering van het contactoppervlak. In de pluim wordt vooralsnog wel sorptie, maar geen afbraak gemodelleerd. Dit laatste is in beginsel echter wel mogelijk. Onderliggende aannamen in het model zijn:

- er is evenwicht tussen teer- en waterfase, dat wil zeggen dat de concentratie van een teercomponent in de bron steeds gelijk is aan zijn effectieve wateroplosbaarheid;
- er is ideaal gedrag volgens de Wet van Raoult;
- dispersie is verwaarloosbaar.

Het model sluit daarmee zeer nauw aan bij modellen, zoals beschreven door Shiu et al., [1988] en Priddle en MacQuarrie [1994]. Aanvullend op deze modellen kunnen echter ook effecten van vervluchtiging worden geëvalueerd.

De verspreiding van teercomponenten buiten de bron hangt samen met drie factoren:

- de grootte en de aard van de emissie;
- de sorptie aan de vaste bodemdeeltjes;
- afbraak.

Grootte en aard van de emissie

De drijvende kracht achter het ontstaan van een verontreinigingspluim in het grondwater is het uitlogen van oplosbare componenten in de bron. De concentratie van een component in de emissie is volgens de Wet van Raoult gelijk aan het product van de wateroplosbaarheid van de component en de fractie waarin deze in de teerfase voorkomt. De wateroplosbaarheid van teercomponenten kan tot wel over negen ordegrootten variëren. De bulk van de teercomponenten, met name de vele zwaardere polycyclische verbindingen, heeft een slechte tot matige oplosbaarheid. Daardoor kunnen stoffen die sterk wateroplosbaar zijn maar slechts in enkele procenten in teer voorkomen, de samenstelling van de emissie aanvankelijk sterk domineren. Hun fractie neemt daardoor echter ook relatief snel af waardoor die van de overige, minder goed oplosbare componenten toenemen. Het verschijnsel doet zich dan voor dat de concentratie van relatief minder goed oplosbare componenten in het uitloogende water na verloop van tijd groter wordt.

Met name deze samenhang tussen grootte en aard van de emissie en de onderlinge verhoudingen waarin componenten in teer voorkomen, maakt dat uitloog- en verspreidingsgedrag alleen aan de hand van computerberekeningen goed kunnen worden verklaard en, daarna, met behulp daarvan in enige mate kunnen worden voorspeld. De invoerparameters voor dergelijke berekeningen volgen uit de teercharacterisatie. Het betreft de fractie van een component in de teerfase, het molecuulgewicht, de wateroplosbaarheid, de verzadigde dampspanning en de octanol-watervedelingscoëfficiënt. Daarbij kan ervoor worden gekozen de modellering op componentniveau uit te voeren en de resultaten vervolgens op stofgroepniveau of fractieniveau weer te geven. Dit levert het meest nauwkeurige resultaat.

Grovere berekeningen kunnen worden uitgevoerd door stofgroepfracties en gemiddelde stofgroepeigenschappen te gebruiken. De invoerparameters voor vaste, hoog en laag visceuze teer zijn opgenomen in de tabellen 17a t/m 17c.

Sorptie

Sorptie van organische verbindingen wordt in het algemeen beschreven als het zich verdelen van de totale hoeveelheid van een component over de waterfase en een 'organische stoffase'. De organische stoffase wordt daarbij voorgesteld als een stagnante vloeistof en de verdeling kan worden beschreven met een organische stof-watervedelingscoëfficiënt [Chiou et al., 1979]. Het proces verloopt identiek aan de verdeling van organische verbindingen over een waterfase en bijvoorbeeld een octanolfase, waarvan de verdelingscoëfficiënten voor vele verbindingen bekend zijn of waarvan deze, zoals bij de teercharacterisatie, uit de wateroplosbaarheid kunnen worden geschat. De relatie tussen de octanol-watervedelingscoëfficiënt en de organische stof-watervedelingscoëfficiënt is door verschillende auteurs beschreven. Verschillen hangen onder andere samen met verschillen tussen stofgroepen. Daarnaast kunnen verschillen bestaan door verschillen in aard van de organische stof. Een veel gebruikte relatie is die van Karickhoff [1981]:

$$\log K_{oc} = 0,99 \log K_{ow} - 0,35$$

waarin: K_{oc} = verdelingscoëfficiënt over organisch koolstof en water
 K_{ow} = verdelingscoëfficiënt over octanol en water

In de relatie van Karickhoff - en van vele anderen - wordt niet de organische stof-watervedelings-coëfficiënt, maar een organische koolstof-watervedelingscoëfficiënt gebruikt. De reden hiervoor ligt enerzijds erin dat veel 'organische stofbepalingen' feitelijk 'organische koolstofbepalingen' zijn, anderzijds in de eerder genoemde variatie in de aard van de organische stof. Deze kan enigszins worden verminderd door te corrigeren voor de variatie in organische koolstofgehalte, die vaak met de variatie in aard samenhangt. Voor zover omrekeningen tussen organisch koolstofgehalte (OC) en organische stofgehalte (OS) nodig zijn, wordt hiervoor vaak de 'van Bemmelenfactor' van 0,58 g OC/ g OS gebruikt. Deze waarde is tamelijk hoog. Met name in de ondergrond ligt de factor eerder tussen 0,4 en 0,5.

De vertraging, die organische verbindingen tijdens hun transport door de bodem ten gevolge van sorptie ondervinden, wordt doorgaans weergegeven door de retardatiefactor.

Deze wordt uit de organische koolstof-watervedelingscoëfficiënt berekend volgens:

$$R = 1 / (1 + f_{oc} K_{oc} \rho / \epsilon)$$

waarin: R = retardatiefactor
 f_{oc} = fractie organisch koolstof
 ρ = soortelijke dichtheid van de vaste bodemfase
 ε = porositeit (m^3/m^3)

De indirecte relatie tussen retardatiefactor en de octanol-watervedelingscoëfficiënt maakt dat de verdeling van $\log K_{ow}$ -waarden een goede indruk geeft van de potentiële verspreidingsmogelijkheden van teercomponenten in de pluim. De verdeling van $\log K_{ow}$ -waarden voor vaste, hoog visceuze en laag visceuze teer is weergegeven in figuur 17.

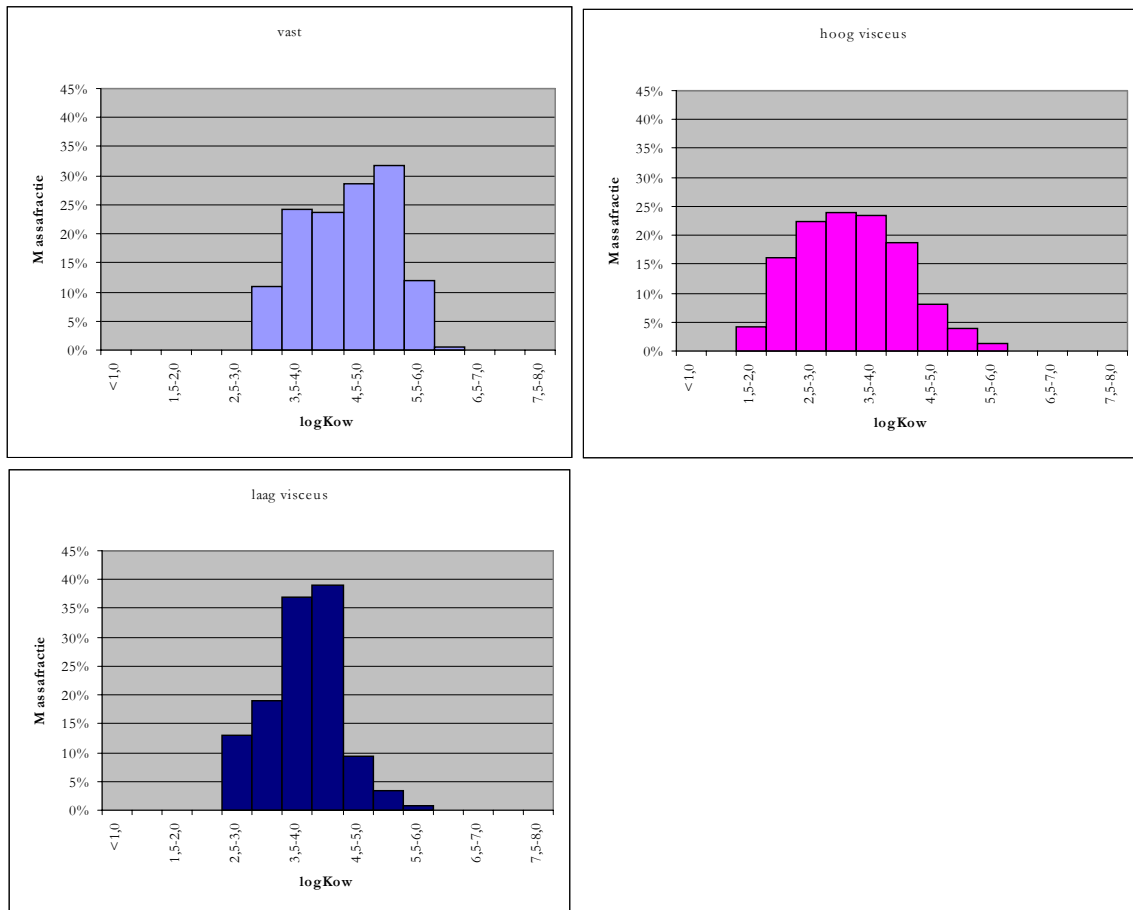


Fig. 17 Gemiddelde verdeling van $\log K_{ow}$ -waarden voor vaste, hoog visceuze en laagvisceuze teer.

Uit figuur 17 volgt dat het zwaartepunt van de $\log K_{ow}$ -waardenverdeling voor vaste teer bij hogere waarden (5,0-5,5) ligt dan bij vloeibare teer. Bij laag visceuze teer ligt het zwaartepunt (4,0-4,5) hoger dan bij hoog visceuze teer (3,0-3,5). Op grond van deze verschillen kan worden verwacht dat vooral hoog visceuze teer veel componenten bevat die zich relatief snel door de bodem kunnen verplaatsen.

Nadere beschouwing van de aard van de stoffen met lage $\log K_{ow}$ -waarden geeft aan dat dit voor vaste teer vooral zware (niet-vluchtige) olefinen en naftenen en naftaleenderivaten zijn. Deze vormen enkele tienden van een procent in de teer en één à enkele procenten in de emissie. De naftaleenderivaten bevatten polaire groepen die mogelijk voor aanvullende bindingsmechanismen aan de vaste bodemfase zorgen. De al tamelijk sterke sorptie van de minst-sorbeerbare componenten, de geringe fracties daarvan in teer en emissie, de mogelijke aanvullende binding aan de vaste bodemfase door andere bindingsmechanismen en de reeds eerder

vastgestelde geringe grootte van de totale emissie, maakt dat de verspreidingsrisico's van componenten uit vaste teer zeer gering zijn.

Het grote aandeel aan componenten met relatief lage $\log K_{ow}$ -waarden bij hoog visceuze teren komt vooral voor rekening van vele lichtere alkylfenolen, zoals cresolen, en lichtere heterocyclische (NSO-)-verbindingen. Deze kunnen tot circa 10% van de teer en wel tot 50% van de emissie uitmaken. Daarnaast komen, evenals bij vaste teer, ook wel olefinen en naftenen voor, maar de bijdrage hiervan is sterk ondergeschikt aan die van de fenolen en NSO-verbindingen. Beide laatste groepen bevatten echter wel veel polaire groepen, waardoor ook voor deze verbindingen mogelijk aanvullende bindingsprocessen aan de vaste bodemfase een rol kunnen spelen. De verspreiding van componenten uit de teer wordt dan kleiner. Mede gezien echter de hoge oplosbaarheid en de daardoor veroorzaakte grote waarde van de totale emissie, moet bij aanwezigheid van hoog visceuze teer toch worden uitgegaan van een duidelijk potentieel verspreidingsrisico.

Bij laag visceuze teren gaat het bij stoffen met lage $\log K_{ow}$ -waarden, behalve om zware (niet-vluchtige) olefinen en naftenen, vooral ook om alkylbenzenen, pyridinen en pyrrolen. De fracties hiervan lopen op tot 5% in teer en tot 15% in de emissie.

Evenals in hoog visceuze teer komen ook wel fenolen en heterocyclische NSO-verbindingen voor, maar deze zijn over het algemeen wat zwaarder (propyl- en butylfenolen, carbazolen e.d.), waardoor zij in fracties met grotere $\log K_{ow}$ -waarden vallen. Voor olefinen, naftenen en alkylbenzenen geldt veel minder dan voor de eerder beschouwde naftaleenderivaten, fenolen en NSO-verbindingen dat zij polaire componenten bevatten. Aanvullende bindingsmechanismen zullen voor deze groepen dan ook minder een rol spelen. Ondanks de minder goede oplosbaarheid in vergelijking tot veel componenten in hoog visceuze teer, moet ook bij aanwezigheid van laag visceuze teer worden uitgegaan van een duidelijk verspreidingsrisico.

Afbraak

De afbreekbaarheid van teercomponenten is vooralsnog niet meegenomen in de modellering. Wel wordt in de uitvoer onderscheid gemaakt in de bijdragen van de verschillende stofgroepen. Afbraak wordt verondersteld vooral in de pluim plaats te vinden. In de bron is de teer veelal te slecht biologisch beschikbaar, zijn de concentraties te hoog (toxisch) of is het fysieke milieu ongeschikt (teerfase). In de pluim daarentegen gelden deze beperkingen niet of in veel mindere mate.

Omdat afbraak in de bron als verwaarloosbaar wordt verondersteld, heeft het buiten beschouwing laten van afbraak in de modellering geen effect op de (gemodelleerde) samenstelling van de bron en daarmee ook niet op de aard van de emissie vanuit de bron naar de pluim. In de pluim wordt afbraak wél verondersteld een effect te hebben. Hier geldt echter niet meer de Wet van Raoult en kan het sorptiegedrag van organische componenten goed worden beschreven zonder specifiek rekening te houden met de gelijktijdige aanwezigheid van andere (teer)componenten [Chiou et al., 1979]. De rol van afbraak in de verspreiding in de pluim kan daardoor ongestraft worden beoordeeld door simpelweg de bijdrage van meer of minder goed afbreekbare componenten wél of juist niet mee te tellen.

De afbreekbaarheid van teercomponenten in de verschillende onderscheiden stofgroepen is beoordeeld aan de hand van de gegevens uit de EPISUITE Biowin Database. De gegevens in deze database zijn gebaseerd op een regressiemodel, waarin de afbreekbaarheid van een stof is gerelateerd aan het molecuulgewicht van de stof en 36 chemische fragmenten, waaruit de stof kan zijn opgebouwd. Van alle stoffen in het identificatieschema zijn de scores volgens het regressiemodel berekend, waarna per stofgroep een gemiddelde afbreekbaarheidsscore is vastgesteld. De scores in het model hebben een waarde tussen 0 en 1 waarbij 0,5 als grens wordt gehanteerd tussen goed afbreekbaar ($>0,5$) en slecht afbreekbaar ($<0,5$). Om het

tussen goed afbreekbaar (>0,5) en slecht afbreekbaar (<0,5). Om het onderscheidend vermogen te vergroten en het grote beoordelingsverschil tussen stoffen met een score net boven en net onder de grenswaarde van 0,5 te verkleinen, zijn in de beoordeling ook grenzen gehanteerd van 0,75 tussen goed afbreekbaar (>0,75) en matig afbreekbaar (0,5-0,75) en van 0,25 tussen slecht afbreekbaar (0,25-0,5) en persistent (<0,25). Een overzicht van de stofgroepgemiddelden en hun beoordeling is gegeven in tabel 21.

Tabel 21. Afbreekbaarheid van teercomponenten.

	Biologische afbreekbaarheid	Afbreekbaarheid
Vluchtige paraffinen	Matig	Goed
Zware paraffinen	Matig	Matig
Vluchtige olefinen en naftenen	Matig	Matig
Zware olefinen en naftenen	Matig	Matig
Alkylbenzenen	Goed	Langzaam
Fenylalkanen	Goed	Langzaam
Furanen en thiofenen	Matig	Langzaam
Naftalenen	Goed	Langzaam
Naftenobenzenen	Matig	Persistent
Antracenen	Matig	Persistent
Zware polycyclische verbindingen	Persistent	Persistent
Pyridinen en pyrrolen	Matig	Langzaam
Anilinen en fenolen	Goed	Matig
Quinolinen en indolen	Matig	Langzaam
Naftaleen derivaten	Matig	Matig
Acridinen, carbazolen en antra-ceen derivaten	Langzaam	Persistent
Zware polycyclische derivaten	Langzaam	Persistent
Organische zuren	Goed	Goed
Asfaltene en wassen	Persistent	Persistent

De biologische afbreekbaarheid in tabel 21 heeft betrekking op aërobe omstandigheden. Bij afbreekbaarheid gaat het meer om een beoordeling van het proces in de bodem als geheel. Zowel afwezigheid van zuurstof als beperkte beschikbaarheid kunnen in de beoordeling een rol spelen. De beoordeling volgens 'biologische afbreekbaarheid' lijkt dus meer van toepassing in bodem-systemen met gestimuleerde afbraak. De verwachting ten aanzien van niet-afbraakgestimuleerde systemen kan vermoedelijk beter aan de hand van 'afbreekbaarheid' worden beoordeeld.

Over de invloed van cyaniden op de afbraak van teercomponenten is weinig geschreven. Vrij cyanide is in hoge concentraties toxisch en remmend, maar vormt bij de concentraties, zoals die ook op verontreinigde gasfabrieksterreinen in de bodem voorkomen, vermoedelijk geen enkel probleem. Voor ijzercyaniden is een remmende werking zelfs nog minder waarschijnlijk. Neufeld en Valiknac, [1979] melden echter dat thiocynaat de biologische oxidatie van fenol blokkeert.

5.4.2 Modelvoorspellingen

De resultaten van berekeningen met het gebruikte model hangen af van een aantal keuzen die voor een goede modelvoorspelling zo goed mogelijk moeten aansluiten bij de lokale omstandigheden waarin bron en pluim zich bevinden. Om de verschillen in gedrag tussen de verschillende teren en teertypen, zoals die op basis van de teercharacterisatie zijn onderscheiden, inzichtelijk te maken zijn deze keuzen in eerste instantie gestandaardiseerd. Voor vergelijking van de modelresultaten en de veldwaarnemingen, zoals die op basis van geïnventariseerde gegevens zijn geïnterpreteerd, zijn de gestandaardiseerde resultaten vervolgens bewerkt om betere aansluiting bij de locatiespecifieke omstandigheden te verkrijgen.

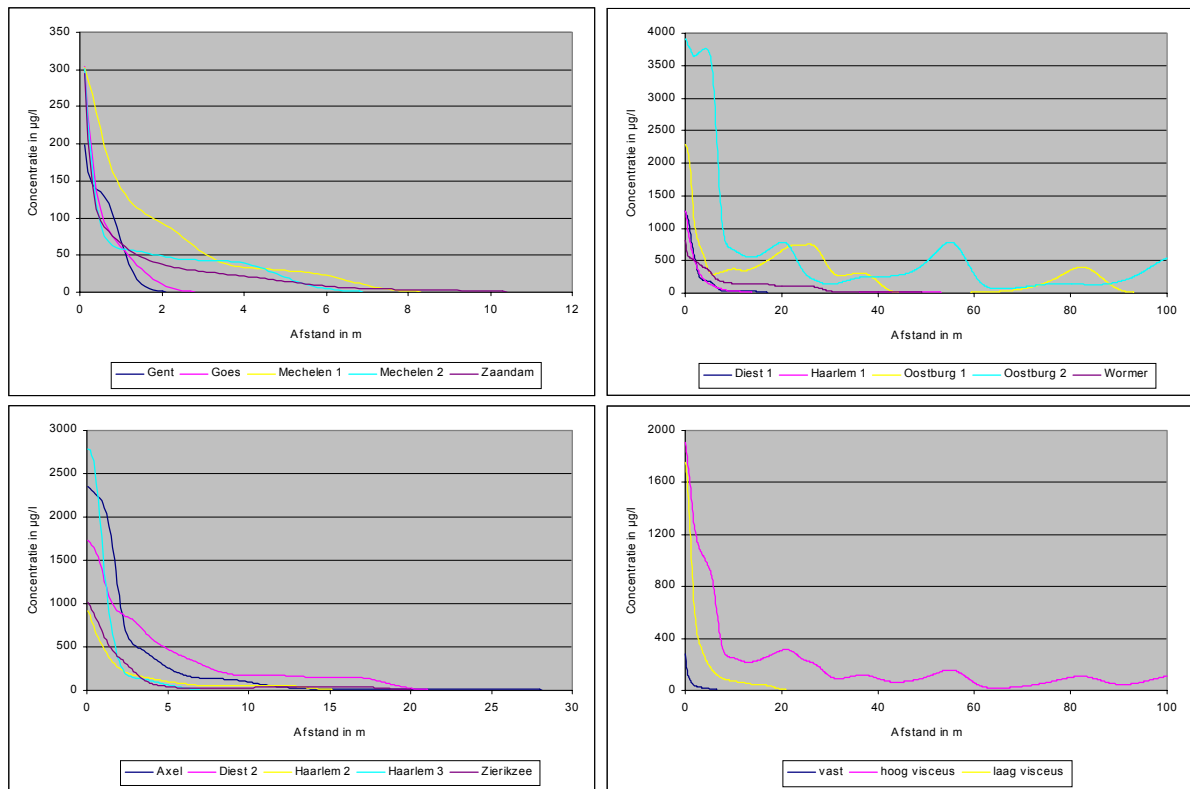


Fig. 18. Concentratieprofiel in de lengterichting van de pluim na 3.000 doorspoelingen van de bron (30 jaar) voor vaste teren (a), hoog visceuze teren (b), laag visceuze teren (c) en gemiddelden daarvan (d).

Voor onderlinge vergelijking van het verspreidingsgedrag van de verschillende teren en teertypen zijn berekeningen uitgevoerd waarin een bron aanwezig verondersteld is in 1 l grond (0,1m x 0,1m x 0,1m) met een porositeit van 0,4 m³/m³ en een totaal teergehalte van 50.000 mg/kg. De dichtheid van de teer is gesteld op 1.100 kg/m³ en van de bodem op 1.600 kg/m³.

Verder heeft de bodem een verondersteld gehalte aan organische stof van 2% (1% organisch koolstof), treedt 20%-verdunding op met water dat niet in contact is geweest met de bron en draagt de effectieve stroomsnelheid van het water 10 m/jaar. Dit impliceert dat in 30 jaar per liter bodem circa 3.000 verversingen van het water in de bron te verwachten zijn.

De concentratieprofielen, zoals die onder gestandaardiseerde omstandigheden na circa 30 jaar voor de verschillende gekarakteriseerde teren in de pluim worden verwacht, zijn weergegeven in figuur 18. Hierbij is geen rekening gehouden met afbraak. Uit figuur 18 volgt dat hoog visceuze teren de hoogste concentraties in de pluim veroorzaken en de grootste afstand afleggen. Vaste teren veroorzaken lagere concentraties en leggen ook de kleinste afstand af. Met name bij de hoog visceuze teren Oostburg 1 en Oostburg 2 is een chromatografisch effect zichtbaar, waarbij een meertoppig concentratieprofiel optreedt. De geconstateerde verschillen sluiten goed aan bij de verschillen in logK_{ow}-profielen, zoals die in figuur 17 zijn weergegeven.

Soortgelijke profielen kunnen worden gemaakt door afbraak van goed afbreekbare verbindingen (EPISUITE) aanwezig te veronderstellen of van goed en matig afbreekbare verbindingen. Voor de gemiddelden van vaste teren, hoog visceuze teren en laag visceuze teren zijn deze profielen weergegeven in figuur 19.

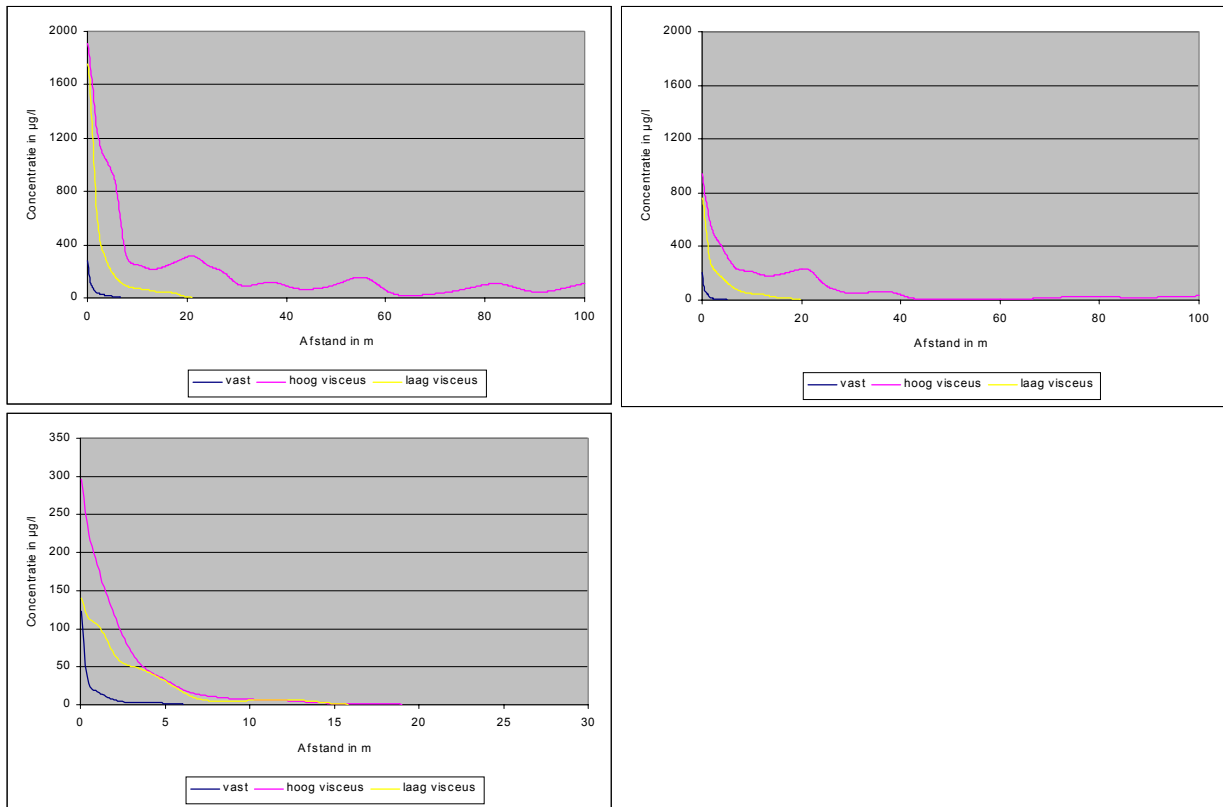


Fig. 19. Concentratieprofiel in de lengterichting van de pluim na 3.000 doorspoelingen van de bron (30 jaar) zonder afbraak (a), met afbraak van alleen goed afbreekbare componenten (b) en met afbraak van zowel goed als matig afbreekbare componenten (c).

Uit figuur 19 volgt dat aërobe afbraak van alleen goed afbreekbare componenten vooral effect heeft op de hoogte van de concentraties in de pluim. De verspreidingsafstand neemt er niet noemenswaardig door af. Indien ook matig afbreekbare componenten worden afgebroken, treedt niet alleen een verdere reductie van de concentraties op maar, met name bij de hoog visceuze teren, ook een aanzienlijke verkleining van de verplaatsingsafstand.

De afstanden vanuit de bron waarop de contouren van de streef- en interventiewaarden voor 'minerale olie' zich na circa 30 jaar bevinden zijn vermeld in tabel 22. De streefwaarde voor minerale olie in grondwater bedraagt 50 µg/l. De interventiewaarde bedraagt 600 µg/l.

Uit tabel 22 (en de figuren 18a en 19a) blijkt dat op basis van uitloging van vaste teer geen overschrijding van de interventiewaarde (van minerale olie) is te verwachten. Formeel is er voor deze brontypen dus al sprake van een stabiele eindsituatie. Voor vloeibare teren wordt deze situatie pas bereikt indien ook matig afbreekbare stoffen in voldoende mate worden afgebroken of indien verdunning een meer prominente rol speelt. Hoog visceuze teer onderscheidt zich daarbij niet significant van laag visceuze teer (Wilcoxon; 95%).

Beschouwing van de streefwaardecontouren geeft aan dat in volgorde van vast-laag visceus-hoog visceus een toenemende pluimgrootte is te verwachten. De verschillen tussen vaste teer en vloeibare teren zijn daarbij statistisch significant (Wilcoxon; 95%), die tussen hoog visceuze en laag visceuze teren zijn dat echter niet. De verschillen in pluimgrootte tussen hoog en laag visceuze teren nemen bovendien af met toenemende mate van afbraak.

Tabel 22. Afstanden van de streef- en interventiewaardecontouren vanuit de bron na 30 jaar onder gestandaardiseerde omstandigheden.

Locatie	Vracht (µg)	Afstand uit de bron					
		Geen afbraak		Afbraak van alleen snel afbreekbare stoffen		Afbraak goed en matig afbreekbare stoffen	
		I-contour	S-contour	I-contour	S-contour	I-contour	S-contour
Gent	439	-	1,1	-	1,1	-	-
Goes	507	-	1,1	-	0,8	-	0,7
Mechelen 1	1.544	-	3,0	-	1,1	-	-
Mechelen 2	918	-	1,9	-	0,5	-	0,4
Zaandam	818	-	1,4	-	0,7	-	0,3
Diest 1	9.426	1,8	7,2	0,2	6,9	-	1,4
Haarlem 1	9.765	1,5	8,2	1,3	7,8	-	7,7
Oostburg 1	79.557	3,7	42	3,4	42	-	1,3
Oostburg 2	167.631	11,5	>100	9,3	29	-	1,1
Wormer	18.258	0,4	29	0,2	28	-	5,3
Axel	19.451	2,5	12	-	7,5	-	0,3
Diest 2	22.358	4,0	19	1,8	16	-	4,7
Haarlem 2	6.122	0,7	13	0,1	13	-	5,3
Haarlem 3	10.654	1,6	5,3	1,0	5,2	-	5,1
Zierikzee	6.863	1,1	4,7	-	3,9	-	-
Vast	845	-	1,5	-	0,9	-	0,3
Hoog visceus	56.928	6,6	60	1,4	39	-	3,7
Laag visceus	13.090	1,9	14	0,6	9,7	-	3,1

5.5 Saneringsmogelijkheden

5.5.1 Stripbaarheid en uitspoelbaarheid van de bron

Behalve naar stofgroepen kunnen teercomponenten op basis van de teercharacterisatie ook worden ingedeeld naar oplosbaarheid in lucht en water. De bruikbaarheid van deze indeling ligt in de voorspellende en evaluerende waarde voor het maximaal bereikbare rendement dat bereikt kan worden met saneringstechnieken die op vervluchtiging (strippen) of uitspoeling (pump-and-treat) gebaseerd zijn. Daarvoor zijn de teercomponenten, zowel ten aanzien van oplosbaarheid in lucht als ten aanzien van oplosbaarheid in water, ingedeeld in drie categorieën, te weten goed, matig en slecht oplosbaar. De grenzen van de categorieën zijn arbitrair getrokken bij 10.000 µg/l en 100 µg/l voor lucht en bij 10.000 µg/l en 600 µg/l voor water.

Dit betekent dat stoffen met een betere luchtoplosbaarheid dan butylbenzenen als goed stripbaar en stoffen met een slechtere oplosbaarheid dan pyreen als slecht stripbaar worden beschouwd. Ook ten aanzien van uitspoelbaarheid ligt de grens tussen goed en matig min of meer bij stoffen die beter wateroplosbaar zijn dan butylbenzenen. De grens tussen matig en slecht uitspoelbaar ligt bij stoffen met een wateroplosbaarheid die grofweg overeenkomt met die van ethylfluoreen of fluoranteen. Deze laatste grens is mede ingegeven door de grootte van de interventiewaarde voor 'minerale olie' in grondwater. De overige grenzen komen grofweg overeen met de oplosbaarheden van stoffen die in de praktijk als goed, matig of slecht verwijderbaar gelden.

De gemiddelde fracties goed luchtoplosbare componenten bedragen 0,02% voor vaste teer, 0,2% voor hoog visceuze teer en 2,8% voor laag visceuze teer. Laag visceuze teer onderscheidt zich daarmee significant van vaste teer en hoog visceuze teer (Wilcoxon/Mann-Whitney; 95%). Vaste teer onderscheidt zich niet significant van hoog visceuze teer.

De goed stripbare fracties zijn zeer klein in vergelijking tot bijvoorbeeld verontreinigingen met olieproducten. De lage percentages geven aan dat op strippen gebaseerde saneringstechnieken, ten minste bij normale bodemtemperaturen, nauwelijks rendement zullen opleveren.

De gemiddelde fracties goed wateroplosbare componenten bedragen 2,6% voor vaste teer, 24% voor hoog visceuze teer en 34% voor laag visceuze teer. Vloeibare teren hebben daarmee een

significant grotere potentieel goed uitspoelbare fractie dan vaste teer. Het verschil tussen hoog en laag visceuze teer is niet significant.

De goed uitspoelbare fracties in vloeibare teer zijn substantieel. Op uitspoeling gebaseerde saneringstechnieken kunnen daarom worden overwogen, met name in situaties waarin de doorspoeling van de teerverontreiniging naar verwachting goed is en bijvoorbeeld de risico's door verwijdering van de goed uitspoelbare fracties aanzienlijk kunnen worden verminderd.

De gemiddelde fracties aan componenten die zowel slecht oplosbaar zijn in lucht als in water, en die door in-situsaneringstechnieken derhalve niet verwijderbaar zijn, bedragen 58% voor vaste teer, 51% voor hoog visceuze en 33% voor laag visceuze teer. De restfractie van laag visceuze teer is daarmee significant kleiner dan van hoog visceuze en vaste teer. Hoog visceuze teer en vaste teer verschillen niet significant.

5.5.2 *Afbreekbaarheid in de pluim*

De afbreekbaarheid van teercomponenten in de verschillende onderscheiden stofgroepen is beoordeeld aan de hand van de gegevens uit de EPISUITE Biowin Database.

De gemiddelde fracties aan snel afbreekbare componenten in de waterfase bedragen circa 24% voor vaste teer, circa 41% voor hoog visceuze teer en circa 54% voor laag visceuze teer. Alleen het verschil tussen vaste teer en laag visceuze teer is significant (Wilcoxon/Mann-Whitney; 95%).

De gemiddelde fracties aan persistente stoffen in de waterfase bedragen circa 34% voor vaste teer, circa 6% voor hoog visceuze teer en circa 2% voor laag visceuze teer. De verschillen tussen vaste teer en vloeibare teer zijn slechts significant bij een betrouwbaarheid van 90% (Wilcoxon/Mann-Whitney). De lagere significantie wordt veroorzaakt door de samenstelling van het monster Mechelen 1. Bij uitsluiting van dit monster zijn de fracties aan persistente stoffen in water dat in contact staat met vloeibare teer wél significant lager dan in water dat in contact staat met vaste teer.

De tamelijk hoge percentages aan snel afbreekbare componenten in water dat in contact staat met vloeibare teer geeft aan dat op biologische afbraak gebaseerde saneringstechnieken potenties hebben. Dit geldt des te meer indien ook de 'matig snel' afbreekbare fractie in beschouwing wordt genomen. De gemiddelde fracties aan snel en matig snel afbreekbare componenten bedragen circa 80% voor hoog visceuze en circa 90% voor laag visceuze teer. Voor vaste teer draagt deze fractie circa 50%.

DENKCONCEPT VOOR CYANIDEN

6.1 Conceptueel model

Het theoretisch kader van waaruit het gedrag, de risico's en de saneringsmogelijkheden van cyaniden zijn beoordeeld, bouwt voort op het model, zoals dat eerder door Meeussen et al. is geschetst [Meeussen et al., 1992a; 1992b; 1994]. Belangrijk hierin is de constatering dat de speciatie van cyaniden in het grondwater niet overeenkomt met berekende evenwichtsinstellingen, wanneer de dissociatie van ijzercyanidecomplexen in vrij ijzer en vrij cyanide daarin wordt meegenomen. IJzercyanidecomplexen zijn alleen onder tamelijk uitzonderlijke omstandigheden van hoge pH en lage pe thermodynamisch stabiel. Het feit dat onder normale omstandigheden in het veld tóch geen hoge concentraties aan vrij cyanide worden gemeten, duidt erop dat de dissociatie van ijzercyanidecomplexen in vrije cyaniden niet gecontroleerd wordt door thermodynamisch evenwicht, maar door de kinetiek van trage dissociatiereacties [Meeussen, 1992b].

Cyanide wordt verondersteld vooral als Berlijns blauw ($\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$) op gasfabrieksterreinen aanwezig te zijn [Meeussen, 1994; Ghosh, 1999a; Kjeldsen, 1999]. De oplosbaarheid van Berlijns blauw hangt primair af van de concentratie aan ijzer en de redoxpotentiaal:



Omdat de concentratie aan driewaardig ijzer sterk samenhangt met de totale concentratie aan ijzer die op zijn beurt vaak - en zeker in ijzeraarde - wordt gereguleerd door de oplosbaarheid van ijzer(hydr)oxiden, is de oplosbaarheid van Berlijns blauw ook sterk pH-afhankelijk:



Tenslotte kunnen de primaire ijzercyanidecomplexen verder complexeren met tal van andere kationen, waaronder natrium, kalium, calcium, magnesium, ammonium, waterstof, barium, lithium en strontium. Met name calcium komt in veel bodems zodanig veel voor dat calciumijzercyanidecomplexen kunnen domineren:



Vanwege de sterke pH-afhankelijkheid volgens reactie 2, kan een zeer grote oplosbaarheid en kunnen zeer hoge concentraties aan (ijzer)cyaniden in het grondwater worden verwacht bij hoge pH. Hoewel de concentraties bij neutrale tot licht alkalische pH inderdaad veel hoger zijn dan bij lage pH zijn zij vaak toch niet zo hoog dat zij voldoen aan de oplosbaarheid van Berlijns blauw. Meeussen et al. [1994] suggereren dat hiervoor een diffusie gelimiteerd transport van bicarbonaat (HCO_3^-) naar het oppervlak van het Berlijns blauw verantwoordelijk zou kunnen zijn. Mogelijk kunnen echter ook andere mineralen concentratieregulerend zijn. Keizer et al. [1995] noemen bijvoorbeeld mangaanijzercyanideverbindingen.

Tenslotte kunnen vrije cyaniden worden omgezet in thiocyanaat en omgekeerd. Onduidelijk is in hoeverre deze reacties alleen destijds, tijdens de gaszuivering, hebben plaatsgevonden of dat zij ook nu in de bodem een rol van betekenis spelen. Voor de omzetting van ijzercyaniden in thiocyanaat of omgekeerd bestaan geen aanwijzingen. Het conceptuele model volgens Meeussen is schematisch weergegeven in figuur 20.

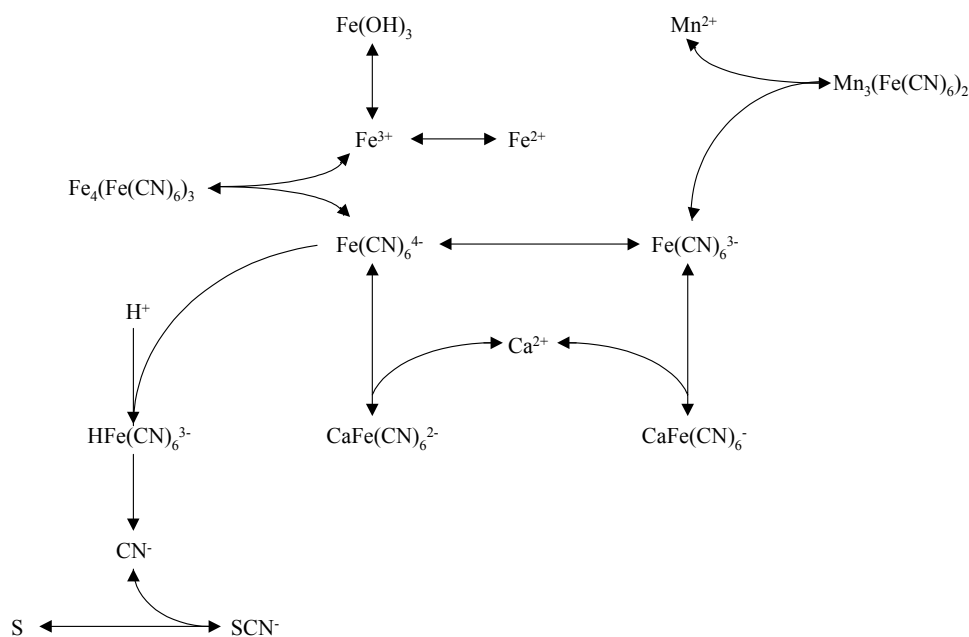


Fig. 20. Schematische weergave van het conceptuele model naar Meeussen.

6.2 Mineralen

6.2.1 Zuivere ijzercyanidemineralen

Ijzercyanidemineralen bestaan in verschillende vormen. De verschillen komen voort uit verschillende verhoudingen waarin Fe^{2+} en Fe^{3+} in de mineralen voorkomen en uiten zich onder andere in verschillen in kleur. Aannemelijk is dat ook andere, vanuit milieuopectiek meer belangrijke kenmerken van de verschillende mineraalvormen, zoals wateroplosbaarheid, zullen verschillen (zie tabel 23).

Tabel 23. Vormen van ijzercyanide mineralen (naar [Ghosh et al., 1999a]).

Mineraal	Molecuulformule	Fractie Fe^{3+}	Kleur
Berlijns bruin	$\text{FeFe}(\text{CN})_6$	1,00	Bruin
Berlijns groen	Niet gespecificeerd		Groen
Berlijns blauw	$\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$	0,57	Blauw
Turnbull's blauw	$\text{Fe}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$	0,40	Blauw
Berlijns wit of Williamson's zout	$\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	0,00	Wit

Alleen onder sterk oxiderende omstandigheden kan ferriferrocyanide of Berlijns bruin bestaan. Dit mineraal bevat uitsluitend driewaardig ijzer (Fe^{3+}) en heeft een bruine kleur. Onder minder sterk oxiderende omstandigheden is het mineraal niet stabiel en verandert het onder invloed van auto-redoxprocessen langzaam van samenstelling door de omzetting van de ferricyaniden ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) in ferrocyaniden ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$). Uiteindelijk ontstaat daarbij ferriferrocyanide of Berlijns blauw. De kleur gaat daarbij van bruin via groen naar blauw. De groene mineraalvormen kennen vermoedelijk geen éénduidige molecuul- en kristalstructuur en moeten als overgangsvormen worden beschouwd.

Aan het andere einde van het redoxspectrum, onder extreem anoxische omstandigheden, bestaat ferrocyanide, dat uitsluitend tweewaardig ijzer (Fe^{2+}) bevat. Het mineraal, dat ook bekend is onder de naam Williamson's zout of Berlijns wit, is, zoals de laatste naam aangeeft, wit

van kleur. De stabiliteit is zo mogelijk nog kleiner dan die van Berlijns bruin onder sterk oxiderende omstandigheden en het mineraal oxideert al bij de geringste toetreding van zuurstof tot ferroferricyanide of Turnbull's blauw. Dit laatste mineraal heeft dezelfde diepbloauwe kleur als Berlijns blauw en is daarvan op basis van kleur niet te onderscheiden.

Berlijns blauw geldt als de stabiele vorm in meer oxiderende milieus, Turnbull's blauw in meer reducerende milieus. Er bestaat echter geen duidelijk bewijs van de aanwezigheid van Turnbull's blauw naast Berlijns blauw. Beide neerslagen zijn blauw en ook de röntgendiffractiepatronen zijn identiek. Verschillen in Mössbauer spectra zijn niet overtuigend en kunnen in de betreffende meetssystemen met veel ijzer grote meetfouten vertonen.

Meeussen (mondelijke mededeling) beschrijft Berlijns blauw als een kubische structuur, waarin op de hoekpunten afwisselend een Fe^{2+} en een Fe^{3+} zijn geplaatst en op iedere ribbe een CN^- . Het laatste Fe-atoom neemt een plaats in binnenin de kubus en is uitwisselbaar tegen andere kationen.

In dit concept kunnen Berlijns blauw en Turnbull's blauw in elkaar overgaan, indien het ijzeraatoom midden in de kubische structuur overgaat van de driewaardige in de tweewaardige vorm. De enige andere verandering die optreedt is dat de cyanidemoleculen op de ribben niet langer naar het aangrenzende Fe^{2+} -atoom worden toegerekend, maar naar het Fe^{3+} -atoom op het andere hoekpunt. Het gaat hier dus niet om een fysieke omwisseling of verandering van valentie, maar slechts om een andere schrijfwijze. De structuren van Berlijns blauw en Turnbull's blauw zijn weergegeven in figuur 21.

De overgang van Berlijns blauw in Turnbull's blauw kan thermodynamisch worden beschreven als:

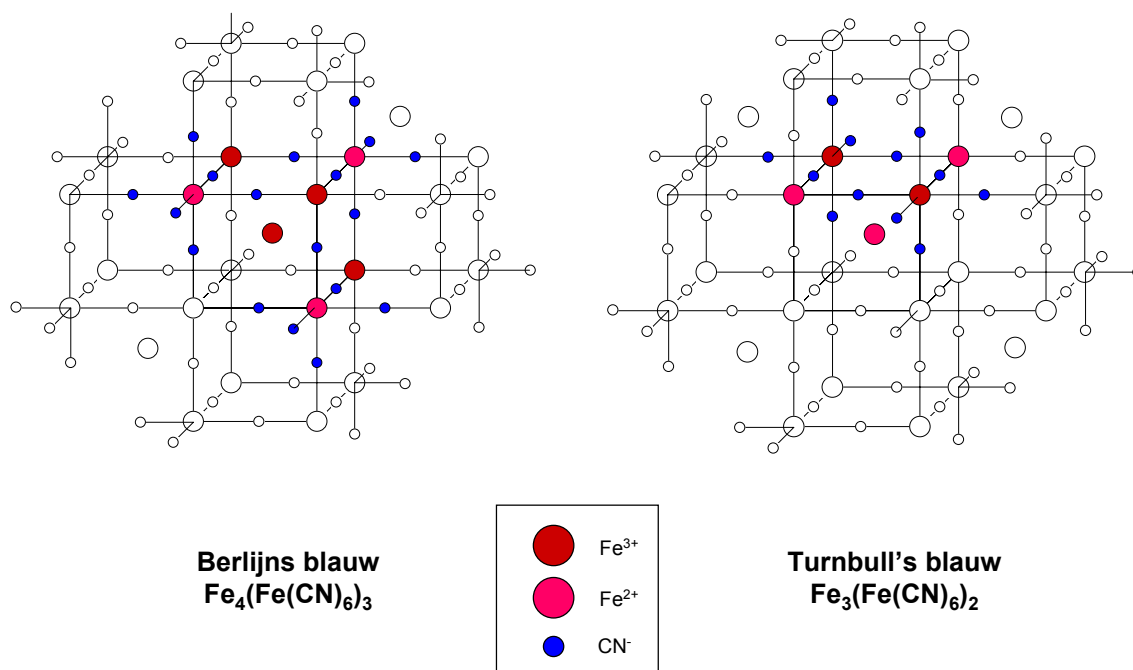
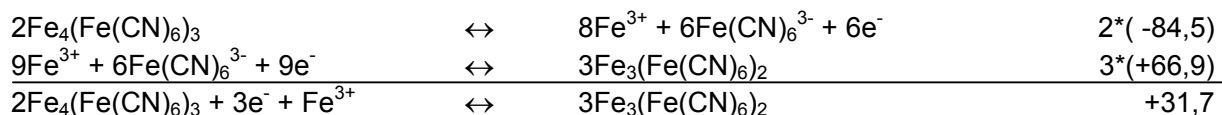


Fig. 21. Molecuulstructuren van Berlijns blauw en Turnbull's blauw.

Uit de reactievergelijking volgt dat Berlijns blauw meer omgezet wordt in Turnbull's blauw naarmate de redoxpotentiaal lager en de totale ijzerconcentratie groter is. Dit is het geval in meer reducerende milieus.

6.2.2 IJzercyanidemineralen met andere kationen

Naast zuivere ijzercyanidemineralen met alleen ijzer en cyanide, komen ook ijzercyanidemineralen voor, waarin een deel van het ijzer is vervangen door andere kationen. Meestal betreft dit alkali- of aardalkalimetalen, vaak ook mangaan en soms andere zware metalen. De bekendste hiervan zijn wellicht het rood en geel bloedloogzout (respectievelijk $K_3Fe(CN)_6$ en $K_4Fe(CN)_6$).

Mangaanijzercyaniden

$Mn_2Fe(CN)_6$ kan neerslaan uit oplossingen van een mangaanzout met natrium-, kalium-, calcium- of lithiumijzercyaniden. Bij kaliumijzercyaniden is daarvoor volgens Kolthoff [1923] een overmaat mangaan nodig (Gmelin Index). De kleur van het neerslag wordt door Williams beschreven als wit [Williams, 1913] tot geelachtig [Williams, 1912]. Mogelijk hangt de kleur samen met de wijze waarop het zout wordt gevormd. De geelachtige kleur zou dan samenhangen met de aanwezigheid van calcium.

Williams [1912] benoemt althans een uit een mangaanzout en een $Ca_2Fe(CN)_6$ -oplossing verkregen geel poederachtig neerslag als $Mn_2Fe(CN)_6 \cdot 8H_2O$ (Gmelin Index).

De neerslagreacties met natrium en lithium zijn in 1923 beschreven door Treadwell en Chervet (Gmelin Index).

Door oxidatie van $Fe(CN)_6^{4-}$ in $Fe(CN)_6^{3-}$ gaat het witte tot geelachtige neerslag van $Mn_2Fe(CN)_6$ over in $Mn_3(Fe(CN)_6)_2$. Williams [1913] en Werner [1919] beschrijven dit neerslag als donkerbruin na vorming door oxidatie van $Mn_2Fe(CN)_6$ met respectievelijk HNO_3 en Br_2 . Peters [1912] beschrijft $Mn_3(Fe(CN)_6)_2$ als helderbruin (Gmelin Index).

Als onzuivere mangaanijzercyanidezouten noemen Blum $(NH_4)_2MnFe(CN)_6$ in 1891 [Blum, 1891], Williams $MnH_2Fe(CN)_6 \cdot 5H_2O$ in 1912 en $Na_2Mn_7(Fe(CN)_6)_4$ in 1913 [Williams, 1912 en 1913] en Treadwell en Chervet $MnFe(CN)_6$ in 1923 [Treadwell en Chervet, 1923] (Gmelin Index).

$Mn_3(Fe(CN)_6)_2$ heeft een molecuulstructuur die sterke overeenkomsten vertoont met die van Turnbull's blauw. De molecuulstructuren van beide mineralen zijn weergegeven in figuur 22.

Het oplosbaarheidsproduct van Turnbull's blauw bedraagt circa $-66,9$ (zie volgende paragraaf). Van $Mn_3(Fe(CN)_6)_2$ bedraagt het oplosbaarheidsproduct $-27,0$. Dit houdt in dat beide mineralen vrijwel even stabiel zijn en dat bij aanwezigheid van zowel ijzer als mangaan in de bodemoplossing gelijktijdig in dezelfde kristalstructuur vertegenwoordigd zullen zijn (coprecipitaten):

$Fe_3(Fe(CN)_6)_2$	\leftrightarrow	$3Fe^{3+} + 2Fe(CN)_6^{3-} + 3e^-$	-66,9
$3Fe^{3+} + 3e^-$	\leftrightarrow	$3Fe^{2+}$	+39,1
$Fe_3(Fe(CN)_6)_2$	\leftrightarrow	$3Fe^{2+} + 2Fe(CN)_6^{3-}$	-27,8
$3Mn^{2+} + 2Fe(CN)_6^{3-}$	\leftrightarrow	$Mn_3(Fe(CN)_6)_2$	+27,0
$Fe_3(Fe(CN)_6)_2 + 3Mn^{2+}$	\leftrightarrow	$Mn_3(Fe(CN)_6)_2 + 3Fe^{2+}$	-0,8

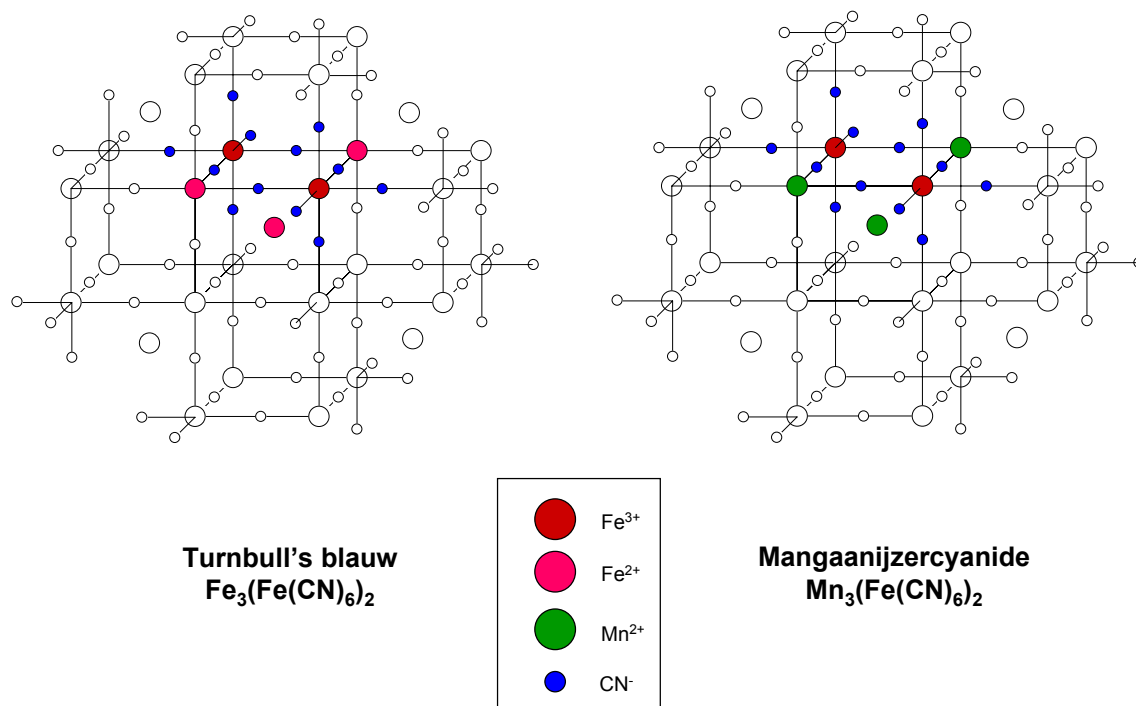


Fig. 22. Molecuulstructuren van Turnbull's blauw ($\text{Fe}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$) en mangaanijzercyanide ($\text{Mn}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$).

Calciumijzercyaniden.

Het calciumneerslag met ijzercyanide ($\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$) ontstaat volgens Berzelius [1820] onder andere bij het koken van Berlijns blauw met kalk of calciumhydroxide, volgens Schwarzkopf [1911] bij reactie van het pyridinezout met ongebluste kalk en volgens Williams [1912] in oplossingen van $(\text{NH}_4)_2\text{CaFe}(\text{CN})_6$ met calciumhydroxide. De kristallen worden door Schwarzkopf omschreven als groengeel en door Walker [1895] en Williams [1912] als heldergeel en gelden volgens Walker [1895] als goed oplosbaar (Gmelin Index).

$\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ is onder andere gebruikt als grondstof voor de fabricage van verfkleurstoffen en werd gewonnen uit afgewerkte ijzeraarde waarin het, bij aanwezigheid van calciumzouten (kalk) als nevenproduct ontstond. Deels werd daarbij volgens Grube en Dulk [1920] ook $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{CaFe}_3\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ gevormd dat slecht oplosbaar is, maar waarvan de vorming kon worden tegengegaan door gebruik van geschikte mengverhoudingen $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en FeCl_3 (Gmelin Index).

Naast $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ en $\text{Ca}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$ bestaan zeer veel onzuivere calciumijzercyanidezouten. Marchand [1844] noemt in 1844 $\text{K}_2\text{CaFe}(\text{CN})_6$, Blum [1891] in 1891 $(\text{NH}_4)_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$, Brown [1907] in 1907 $(\text{NH}_4)_2\text{CaFe}(\text{CN})_6$, en Farrow [1927] in 1927 $\text{Na}_2\text{CaFe}(\text{CN})_6$ (Gmelin Index).

6.2.3 Kleuren van ijzercyanidemineralen

In de herkenning van cyanidebronnen in de bodem en de verklaring van eventuele verschillen in gedrag, spelen kleuren van aanwezige neerslagen een belangrijke rol. Een overzicht van cyanidehoudende neerslagen, waarvan kleuren bekend zijn, is gegeven in tabel 24.

Tabel 24. Kleuren van cyanidehoudende neerslagen.

Molecuulformule	Naam	Kleur
$\text{FeFe}(\text{CN})_6$	Berlijns bruin	Bruin
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	Geel bloedloogzout	Geel
$\text{Fe}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$	Berlijns blauw	Blauw
$\text{Mn}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$	Turnbull's blauw	Donkerbruin tot helderbruin
$\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$		Blauw
$\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$		Wit tot geelachtig wit
$\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$		Groengeel tot heldergeel
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	Rood bloedloogzout	Rood

6.3 Oplosbaarheid van ijzercyanidemineralen

Meeussen et al. [1992a] leiden het oplosbaarheidsproduct (ionactiviteitsproduct) van Berlijns blauw af uit de samenstelling van oplossingen van geel bloedloogzout ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$) en gechelaateerd ijzer onder verschillende pH- en redoxcondities. In het lage pH-traject wordt neerslagvorming van ijzerhydroxiden effectief tegengegaan door de lage activiteit van hydroxide-ionen in combinatie met de door complexering met chelaten veroorzaakte lage activiteit van Fe^{3+} . Onder dergelijke omstandigheden kan ijzer alleen uit de oplossing neerslaan als ijzercyanidemineraal. Uit de molaire verhoudingen van de afname van ijzer-totaal ten opzichte van ijzercyaniden-totaal in de oplossingen, waarin evenwicht met de vers gevormde mineralen aannemelijk is, leiden Meeussen et al. [1992a] af dat (vrij)ijzer ten opzichte van ijzercyanidecomplex in de mineralen voor moeten komen in een verhouding van 4:3. Dit sluit aan bij de (klassieke) molecuulformule van Berlijns blauw ($\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$). Meeussen et al. [1992a] geven echter ook aan dat de berekende verhoudingen onnauwkeurig kunnen zijn, omdat de concentratie aan (vrij) ijzer (ijzer-totaal) in de oplossing berekend moet worden uit het verschil van ijzer-totaal en ijzer dat in ijzercyanidecomplexen is gebonden.

De door Meeussen et al. [1992a] gevonden afname van de concentratie aan ijzer en ijzercyanide bij afnemende pH is nog eens weergegeven in de grafieken van figuur 23. In tabel 25 is een overzicht gegeven van de gemeten concentraties aan vrij-ijzer, ijzercyaniden-totaal en hun verhouding bij verschillende pH in de meest relevante oplossingen. Dit zijn de oplossingen vlak vóórdat bij afnemende pH de concentraties aan vrij ijzer en ijzercyaniden door neerslagvorming gaan dalen. De molaire verhoudingen, waarin de concentraties afnemen, zijn berekend onder de aanname (zie figuur 6.4 a, b, c en d) dat de eindconcentraties aan vrij ijzer in de chelaatoplossingen respectievelijk 25 μM voor citraat en EGTA, 36 μM voor HEDTA en 30 μM voor NTA bedragen.

Uit tabel 25 volgt dat de verhoudingen in een aantal oplossingen ook wel op een molaire verhouding van 3:2 (1,50) in plaats van 4:3 (1,33) kunnen duiden. Mede vanwege de door Meeussen et al. [1992a] genoemde onzekerheid in de metingen is Turnbull's blauw ($\text{Fe}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$) daarom niet uit te sluiten. Meeussen et al. [1992a] hebben de resultaten uitsluitend gebruikt om het oplosbaarheidsproduct te berekenen onder de aanname dat het Berlijns blauw betreft.

De gegevens kunnen echter ook worden gebruikt om het oplosbaarheidsproduct te berekenen onder de aanname dat het mineraal bestaat uit Turnbull's blauw. De resultaten van Meeussen et al. [1992a] en de waarden voor Turnbull's blauw zijn vermeld in tabel 26.

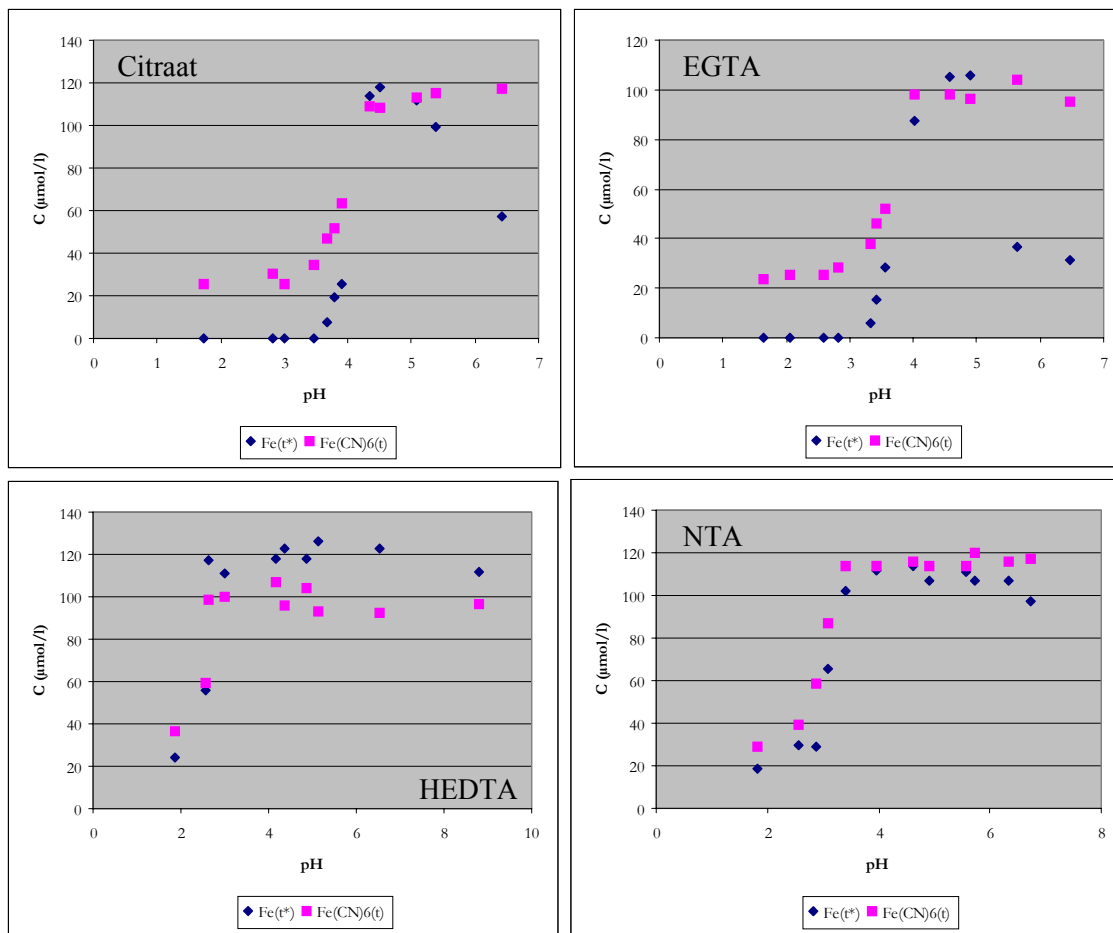


Fig. 23. Concentraties aan vrij ijzer en ijzercyaniden in relatie tot pH in 1 mM-oplossingen van citraat, EGTA, HEDTA en NTA (naar [Meeussen et al., 1992a]).

Tabel 25. Gemeten pH, Fe(t*), Fe(CN)₆(t) en Fe(t*):Fe(CN)₆(t)-verhouding in het pH-bereik met ijzercyanidemineralen (naar [Meeussen et al., 1992a]); concentraties in μmol/l.

	pH	Fe(t*)	Fe(CN) ₆ (t)	Verhouding
Citraat	4,35	114	109	1,36
	4,50	118	108	1,42
	5,09	112	113	1,27
EGTA	4,03	87,4	98,0	1,20
	4,57	105	98,3	1,43
	4,89	106	96,3	1,49
HEDTA	2,62	117	98,5	1,87
	3,00	111	100	1,73
	4,16	118	107	1,66
NTA	3,41	102	114	1,21
	3,96	112	114	1,33
	4,63	114	116	1,33

Tabel 26. Gemeten pH, pe, Fe(t*), Fe(CN)₆(t) en berekende oplosbaarheidsproducten van Berlijns blauw en Turnbull's blauw (naar [Meeussen et al., 1992a]).

	pH	pE	Fe(t*)	Fe(CN) ₆ (t)	Oplosbaarheidsproduct	
					Berlijns blauw	Turnbull's blauw
Citraat	3,78	6,38	1,91 * 10 ⁻⁵	5,14 * 10 ⁻⁵	-83,9	-66,4
	3,68	6,56	7,45 * 10 ⁻⁶	4,71 * 10 ⁻⁵	-84,7	-67,3
	3,91	6,47	2,54 * 10 ⁻⁵	6,33 * 10 ⁻⁵	-84,3	-66,2
EGTA	3,33	7,16	6,14 * 10 ⁻⁶	3,76 * 10 ⁻⁵	-86,1	-69,0
	3,42	6,68	1,54 * 10 ⁻⁵	4,60 * 10 ⁻⁵	-84,6	-67,6
	3,56	6,60	2,86 * 10 ⁻⁵	5,20 * 10 ⁻⁵	-84,1	-67,4
HEDTA	1,85	8,48	2,43 * 10 ⁻⁵	3,63 * 10 ⁻⁵	-82,3	-65,8
	2,56	6,26	5,62 * 10 ⁻⁵	5,91 * 10 ⁻⁵	-85,3	-66,1
NTA	1,83	8,17	1,84 * 10 ⁻⁵	2,88 * 10 ⁻⁵	-83,2	-66,0
	2,57	7,47	2,94 * 10 ⁻⁵	3,93 * 10 ⁻⁵	-84,7	-67,6
	2,88	6,96	2,87 * 10 ⁻⁵	5,88 * 10 ⁻⁵	-85,5	-68,1
	3,10	6,64	6,52 * 10 ⁻⁵	8,67 * 10 ⁻⁵	-84,3	-67,3

De gemiddelde oplosbaarheidsproducten in de meest relevante oplossingen bedragen -84,5 voor Berlijns blauw (volgens [Meeussen et al., 1992a]) en -66,9 voor Turnbull's blauw.

6.4 Alternatief conceptueel model

Het onderzoeksprogramma van project SV-318 is sterk bepaald door de conceptuele modellen zoals die, voorafgaand aan het project, ten aanzien van het gedrag van teer en ijzercyaniden zijn opgesteld. De betreffende modellen zijn daarom beschreven en als essentiële bijlagen aan het basisprojectplan toegevoegd [TTE, 2000]. Voor cyaniden zijn de hoofdpunten van het conceptuele model nog eens samengevat in paragraaf 6.1.

Een alternatief conceptueel model voor de beoordeling van het gedrag van cyaniden is beschreven door Ghosh et al. [1999a]. Dit model vloeit voort uit twee aanmerkingen van Ghosh op het eerdere werk van Meeussen. Dit betreft:

1. Meeussen zou 'outdated' complexvormingsconstanten hebben gebruikt, en
2. Meeussen zou het oplosbaarheidsproduct van Berlijns blauw hebben bepaald in systemen die nog niet in evenwicht waren.

Met inachtneming van deze beide bezwaren komt Ghosh met een conceptueel model dat op twee punten fundamenteel afwijkt van het model van Meeussen. Dit betreft:

1. de dissociatie van ferrohexasyanaide (Fe(CN)₆⁴⁻) en van ferrihexasyanaide (Fe(CN)₆³⁻) in ijzer (Fe²⁺ en Fe³⁺) en vrij cyanide (CN⁻) wordt in het model van Ghosh als evenwichtsreactie beschouwd, en
2. ijzercyanideneerslagen worden in het model van Ghosh beschouwd als coprecipitaten met amorfe ijzerhydroxiden, waarvan het oplosgedrag moet worden beschreven als (niet-ideale) solid solutions.

Daarnaast bestaan er andere, minder fundamentele verschillen, zoals de relevantie die door Ghosh wordt toegekend aan het onderscheid tussen Berlijns blauw en Turnbull's blauw en de relevantie die door Meeussen wordt toegekend aan de vorming van ijzercyanidecomplexen met calcium.

6.4.1 Complexvormingsconstanten

Ghosh hanteert complexvormingsconstanten uit Sehmel [1989]. Het vermeende 'outdated' zijn van de complexvormingsconstanten van Meeussen berust op de veronderstelling van Ghosh dat

Meeussen de betreffende waarden zou hebben gehaald uit een verouderd bestand van de U.S. National Bureau of Standards. Deze veronderstelling is echter onjuist.

De complexvormingsconstanten van Meeussen zijn beduidend recenter en afkomstig uit Capone et al. [1986] en Beck [1987].

De verschillen tussen de complexvormingsconstanten van beide gegevensbestanden vallen pas op indien zij worden uitgedrukt in dezelfde componenten. Volgens Ghosh (MINTEQ+) geldt bijvoorbeeld voor de complexvormingsconstante van het ferrohexacyanidecomplex:

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	\leftrightarrow	$\text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	45,61
Fe^{2+}	\leftrightarrow	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	13,03
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	\leftrightarrow	$\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- + \text{e}^-$	58,64

Meeussen (ECOSAT) komt voor dezelfde reactie op:

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	\leftrightarrow	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^-$	6,04
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	\leftrightarrow	$\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	43,90
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	\leftrightarrow	$\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- + \text{e}^-$	49,94

Het verschil tussen beide complexvormingsconstanten bedraagt 8,70 en is structureel voor alle ijzercyanidecomplexen die in beide gegevensbestanden voorkomen.

Ten aanzien van de complexvormingsconstanten wijkt Ghosh op vier punten af van Meeussen:

1. Ghosh veronderstelt evenwicht voor de dissociatie van $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ in CN^- ;
2. De complexvormingsconstanten van Ghosh zijn structureel 8,70 lager dan de waarden van Meeussen;
3. Meeussen hanteert waarden voor de complexvorming met calcium en magnesium;
4. Meeussen drukt de cyanide-activiteit, althans in latere publicaties [Meeussen et al., 1992b; Meeussen et al., 1994], uit in $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ terwijl Ghosh daarvoor CN^- gebruikt.

De verschillen 1, 2 en 4 zijn terug te voeren op de veronderstelling bij Ghosh dat vrij cyanide volgens een evenwichtsreactie uit ferrohexacyanide en ferrihexacyanide vrijkomt, terwijl Meeussen daarvoor een kinetisch bepaalde reactie voor verantwoordelijk houdt [Meeussen et al., 1992b]. In deze benadering moet de concentratie aan vrij cyanide worden berekend uit de halfwaardetijden van de instabiele ijzercyanidecomplexen ($\text{HFe}(\text{CN})_6^{3-}$ en $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$), waarvan de concentraties wél volgens een evenwichtsbenadering worden bepaald [Meeussen et al., 1992b]. In de benadering volgens Meeussen ontbreekt (logischerwijze) de dissociatiereactie (1) en is (noodzakelijkerwijze) een ander cyanidehoudend ion als primaire ionsoort opgenomen (4). Het structurele verschil van 8,70 (2) tenslotte, reflecteert de concentratieverhouding tussen vrij en gecompliceerd cyanide in de meetsystemen, waarmee de door MINEQL+ gehanteerde waarden als evenwichtsconstanten zijn berekend.

Het betreft hier dus geen gebruik van 'outdated' waarden, maar een bewuste aanpassing van het tot dan toe gebruikte gegevensbestand.

6.4.2 Evenwicht

De afwezigheid van evenwicht bij de experimenten van Meeussen is niet uit te sluiten. Over het algemeen gelden de redoxreacties van $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ naar $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ echter als snel. Om deze reden worden $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -oplossingen dan ook als referentie-oplossingen gebruikt bij redoxmetingen (Zo Bell oplossingen). Daarnaast zijn de resultaten grotendeels gebaseerd op schudproeven, waarbij een evenwichtssituatie wordt geforceerd. Een te korte insteltijd zal vooral een rol spelen onder veldomstandigheden of in grondkolommen, zoals bij de proeven van Ghosh.

Om onzekerheden in de mate van evenwicht toch zoveel mogelijk uit te sluiten zijn de grondmonsters bij de schudexperimenten van dit project gedurende vier weken in contact gebracht met water. Voor drie gronden zijn de experimenten tevens uitgevoerd met insteltijden van één week en twee weken. Gedurende deze periode lijken lichte verschuivingen in redoxtoestand (pH en pe) op te treden. Om deze reden is de insteltijd van vier weken in de tweede serie schudproeven gehandhaafd.

In de benadering volgens Meeussen wordt de dissociatie van ijzercyanidecomplexen in vrij cyanide verwaarloosd. Het proces treedt echter wèl op, zodat met deze aanname een kleine fout in de beoordeling wordt geïntroduceerd. Om de grootte van deze fout te minimaliseren is het belangrijk de insteltijd, en daarmee de vrij cyanidevorming, niet onnodig groot te laten zijn.

6.4.3 Experimenten van Ghosh

Ghosh voerde langdurige schudexperimenten uit met 'reagent-grade' Berlijns blauw en met vers gevormde ijzercyanideminerale in oplossingen van geel ($K_4Fe(CN)_6$) of rood bloedloogzout ($K_3Fe(CN)_6$) met een overmaat aan ijzer (als $FeCl_3$).

Ghosh constateerde dat in een aantal experimenten met $pH > 3$ geen evenwicht werd bereikt. Dit gold echter met name de concentraties aan vrij cyanide. Ghosh gebruikte daarom een fitprocedure om eindconcentraties te schatten. Gebruikmakend van deze waarden werden oplosbaarheidsproducten afgeleid van $-257,45$ voor Berlijns blauw en van $-173,44$ voor Turnbull's blauw met Fe^{3+} , Fe^{2+} en CN^- als componenten. Omgerekend naar Fe^{3+} , $Fe(CN)_6^{3-}$ en e^- als componenten levert dit een oplosbaarheidsproduct van $-138,63$ voor Berlijns blauw:

Ghosh:	$4\log Fe^{3+} + 3\log Fe^{2+} + 18\log CN^-$	=	-257,45
	$3\log Fe(CN)_6^{3-} - 3\log Fe^{3+} - 18\log CN^-$	=	$3 \cdot (52,628)$
	<u>$3\log Fe^{3+} + 3e^- - 3\log Fe^{2+}$</u>	=	<u>$3 \cdot (-13,02)$</u>
	$4\log Fe^{3+} + 3\log Fe(CN)_6^{3-} + 3e^-$	=	-138,63
Meeussen:	$4\log Fe^{3+} + 3\log Fe(CN)_6^{3-} + 3e^-$	=	-84,5

De door Ghosh gevonden waarde is daarmee veel kleiner dan de door Meeussen afgeleide waarde. Ghosh constateert dan ook een structurele oververzadiging ten opzichte van de concentraties aan ijzer en ijzercyanide en zoekt de verklaring daarvoor in de aanwezigheid van solid solutions. Solid solutions zijn kristalstructuren (solids) die zich gedragen als een (vloeibaar) mengsel van verschillende neerslagen (solutions). Het oplosbaarheidsproduct van de gemengde kristalstructuur (de solid solution) is dan onder ideale omstandigheden gelijk aan het molfractie gewogen gemiddelde oplosbaarheidsproduct van de samenstellende zuivere neerslagen. In het geval van Ghosh gaat het daarbij om Turnbull's blauw of Berlijns blauw enerzijds en ijzerhydroxide of goethiet anderzijds. Het lage oplosbaarheidsproduct van Berlijns blauw ($-138,63$) wordt zo gecompenseerd door het veel hogere oplosbaarheidsproduct van ijzerhydroxide ($-39,0$).

Het voornaamste bezwaar tegen de benadering is dat het bestaan van de solid solutions niet is bewezen. Ook de goede aansluiting bij de metingen in de experimenten kunnen niet als zodanig worden beschouwd, omdat onder aanname van de betreffende molverhouding, iedere waarde van het oplosbaarheidsproduct tussen die van Turnbull's blauw of Berlijns blauw enerzijds en die van ijzerhydroxide of goethiet anderzijds, kan worden gefit. Daarnaast worden de nog resterende afwijkingen van het model 'weggewerkt' in de constatering van 'niet-ideaal gedrag'.

De verschillen tussen de resultaten van Ghosh en Meeussen worden in hoofdzaak bepaald door het wel dan niet meenemen van de dissociatie van ijzercyanidecomplexen als evenwichtsreactie in de berekeningen. In tabel 6.4 zijn de oplosbaarheidsproducten vermeld voor Berlijns blauw en Turnbull's blauw, zoals die volgens de benadering van Meeussen worden berekend voor de vier

experimenten, waarvan de benodigde gegevens uit het artikel van Ghosh konden worden afgeleid.

Uit tabel 27 volgt dat de berekende oplosbaarheidsproducten van Berlijns blauw en Turnbull's blauw in experiment 1 van Ghosh vrijwel gelijk zijn aan de waarden, zoals die uit het werk van Meeussen worden afgeleid (-84,5 respectievelijk -66,9). De waarden in de experimenten 3, 4 en 10 liggen duidelijk hoger.

De toenemende grootte van het verschil tussen de oplosbaarheidsproducten, zoals die op basis van het werk van Ghosh en Meeussen worden gevonden, kunnen te maken hebben met de in dezelfde richting toenemende grootte van de concentratie aan vrij cyanide in de experimenten van Ghosh. Daarnaast kunnen de nagerekende oplosbaarheidsproducten uit de experimenten van Ghosh onnauwkeurig zijn, omdat onwaarschijnlijk is dat de pH en de pe constant zijn bij de sterk wisselende concentraties aan $\text{Fe}(t^*)$ en $\text{Fe}(\text{CN})_6(t)$.

Tabel 27. Uit Ghosh [1999a] afgeleide gegevens voor pH, pe, $\text{Fe}(t^*)$, $\text{Fe}(\text{CN})_6(t)$ en volgens Meeussen berekende oplosbaarheidsproducten van Berlijns blauw en Turnbull's blauw.

	Tijd (in uren)	pH	pE	$\text{Fe}(t^*)$ (in mol/l)	$\text{Fe}(\text{CN})_6(t)$ (in mol/l)	Oplosbaarheidsproduct	
						Berlijns blauw	Turnbull's blauw
Experiment 1	96	6,27	7,57	$7,71 \cdot 10^{-6}$	$4,62 \cdot 10^{-5}$	-84,3	-67,8
	192			$6,81 \cdot 10^{-6}$	$5,42 \cdot 10^{-5}$	-84,3	-67,8
	408			$9,86 \cdot 10^{-6}$	$5,69 \cdot 10^{-5}$	-83,6	-67,3
	840			$1,02 \cdot 10^{-5}$	$5,81 \cdot 10^{-5}$	-83,5	-67,2
	1176			$1,11 \cdot 10^{-5}$	$6,81 \cdot 10^{-5}$	-83,1	-67,0
	1464			$1,25 \cdot 10^{-5}$	$7,19 \cdot 10^{-5}$	-82,9	-66,7
	1800			$1,29 \cdot 10^{-5}$	$7,00 \cdot 10^{-5}$	-82,9	-66,7
Experiment 3	144	1,94	14,18	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-5}$	-73,1	-64,3
	288			$2,04 \cdot 10^{-4}$	$1,19 \cdot 10^{-5}$	-73,0	-64,1
	504			$2,08 \cdot 10^{-4}$	$7,31 \cdot 10^{-6}$	-73,6	-64,5
	792			$3,55 \cdot 10^{-4}$	$7,69 \cdot 10^{-6}$	-72,6	-63,8
	1200			$2,96 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-5}$	-72,3	-63,6
	1488			$3,12 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$	-72,4	-63,7
	1800			$3,08 \cdot 10^{-4}$	$3,08 \cdot 10^{-6}$	-74,0	-64,8
	2136			$2,78 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-6}$	-75,1	-65,5
2640	$2,74 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-6}$	-75,5	-65,8			
Experiment 4	72	1,91	12,84	$9,50 \cdot 10^{-5}$	$6,35 \cdot 10^{-6}$	-72,1	-62,4
	168			$1,34 \cdot 10^{-4}$	$1,19 \cdot 10^{-5}$	-70,7	-61,4
	312			$1,63 \cdot 10^{-4}$	$8,65 \cdot 10^{-6}$	-70,8	-61,5
	480			$1,79 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-5}$	-70,2	-61,1
	696			$1,85 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-6}$	-73,2	-63,0
	840			$1,76 \cdot 10^{-4}$	$7,69 \cdot 10^{-7}$	-73,8	-63,5
Experiment 10	240	2,60	14,25	$6,27 \cdot 10^{-4}$	$1,81 \cdot 10^{-3}$	-66,2	-59,7
	480			$5,20 \cdot 10^{-4}$	$1,42 \cdot 10^{-3}$	-66,9	-60,1
	984			$3,94 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	-67,8	-60,8
	1296			$3,94 \cdot 10^{-4}$	$8,85 \cdot 10^{-4}$	-68,0	-60,9
	1800			$3,76 \cdot 10^{-4}$	$7,31 \cdot 10^{-4}$	-68,3	-61,1
	2304			$3,58 \cdot 10^{-4}$	$6,15 \cdot 10^{-4}$	-68,6	-61,3
	2976			$3,41 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	-69,0	-61,6
	3480			$3,05 \cdot 10^{-4}$	$4,23 \cdot 10^{-4}$	-69,4	-61,9

6.4.4 Vergelijking met het conceptuele model volgens Meeussen

Het buiten beschouwing laten van de dissociatie van ijzercyanidecomplexen in vrij cyanide als evenwichtsreactie in het model volgens Meeussen wordt ondersteund door waarnemingen, zowel in het laboratorium als in het veld en is als zodanig beter conceptueel onderbouwd dan het gebruik van gefitte evenwichtsconcentraties in het model volgens Ghosh. Weliswaar wordt bij het verwaarlozen van de langzame dissociatie een fout gemaakt in de evenwichtsberekeningen, maar deze lijkt voorsnog klein te zijn in verhouding tot andere onzekerheden en meetfouten. Deze betreffen met name de aard van de oplosbaarheidsbepalende neerslagen, de grootte van

de oplosbaarheidsproducten daarvan, de vaststelling van de vrij-ijzerconcentratie als verschil tussen totale ijzerconcentratie en de uit de totaal-cyanide berekende ijzercyanideconcentratie, en de meting van de redoxpotentiaal. Deze onzekerheden en meetfouten bestaan bij gebruik van beide conceptuele modellen.

De resultaten van de experimenten van Ghosh kunnen met het model volgens Meeussen deels tamelijk goed worden beschreven, deels kunnen afwijkingen worden verklaard uit de uitvoering van de experimenten in combinatie met vermoedelijk aanwezige, maar niet gemeten variatie in enkele relevante parameters, in het bijzonder de redoxpotentiaal.

Andersom kunnen de resultaten van Meeussen ook worden geïnterpreteerd vanuit een veronderstelde aanwezigheid van andere neerslagvormen dan Berlijns blauw. In de eerste plaats betreft dit Turnbull's blauw. Daarnaast zijn mengvormen tussen verschillende ijzercyanideneerslagen, maar óók met ijzer(hydr)oxiden, zoals verondersteld in het model volgens Ghosh, zeker niet ondenkbeeldig. Feitelijk maakt dit de vorming van mangaanijzercyaniden, zoals gesuggereerd door Keizer et al [1995] alleen maar aannemelijker. De aanwezigheid van mengvormen wordt bovendien ondersteund door de kleurovergangen, zoals die in neerslagen worden waargenomen en de aannemelijkheid van het uitwisselbare karakter van metaalionen in de kristalstructuur. Wellicht moet in de beschouwing ook de vorming van het zeer slecht oplosbare $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{CaFe}_3\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ worden meegenomen, zoals die in de oude literatuur is genoemd (zie paragraaf 6.2.2).

Vooralsnog wordt geconcludeerd dat de bezwaren van Ghosh tegen het model van Meeussen voor het grootste deel kunnen worden weerlegd en dat daarentegen tegen de bewijsvoering voor het model van Ghosh enkele fundamentele bezwaren kunnen worden gemaakt. Desalniettemin biedt het concept van solid solutions een interessante invalshoek. Het model volgens Ghosh wordt dan ook als een aanvulling op het model van Meeussen beschouwd, niet als een vervanger daarvan.

SCHUDEXPERIMENTEN MET CYANIDEN

7.1 Werkwijze en meetresultaten

7.1.1 Opzet

In het conceptuele model zijn een aantal processen beschreven die bepalend kunnen zijn voor de concentratie aan cyaniden in de bron. De bron is daarbij gedefinieerd als die delen van de bodem, waarin cyaniden in de vorm van een neerslag (als puur product) aanwezig zijn [TTE, 2000]. De potentieel concentratiebepalende processen zijn:

- oplossen en neerslaan van Berlijns blauw, eventueel Turnbull's blauw, in combinatie met een diffusie gelimiteerde stofoverdracht vanuit microporiën naar macroporiën;
- oplossen van Berlijns blauw, eventueel Turnbull's blauw en neerslaan van mangaanijzercyaniden;
- oplossen van Berlijns blauw, eventueel Turnbull's blauw en coprecipitatie in een solid solution van ijzercyaniden met ijzerhydroxiden (Ghosh).

Deze processen kunnen mogelijk ook tegelijk of in verschillende delen van het pH- of redoxtraject optreden. Tevens is uit literatuurgegevens niet op te maken in hoeverre de processen alleen plaatsvinden in 'verse' systemen, gemaakt met (kalium)ijzercyanide-oplossingen en (amorphe) ijzerhydroxiden, of dat zij ook optreden in het 'meer uitgekristalliseerde' materiaal, zoals dat in de bodem van voormalige gasfabrieksterreinen aanwezig is.

Om de relevantie van de verschillende theoretische processen vast te stellen zijn in eerste instantie schudproeven uitgevoerd met 17 grondmonsters van 12 terreinen in uitsluitend gedemineraliseerd water (pH en redoxpotentiaal worden door het monster zelf opgelegd). Aan de hand van de samenstelling van het schudwater is nagegaan in hoeverre de concentraties aan (ijzer)cyaniden verklaard kunnen worden uit het oplossen en neerslaan van verschillende ijzercyanidemineralen of dat aanwijzingen worden gevonden voor solid solution-achtige mechanismen. Vervolgens is een tweede serie schudproeven uitgevoerd om de keuze voor het meest aannemelijke proces nader te onderbouwen en het gedrag onder meer of minder afwijkende omstandigheden beter in beeld te krijgen. Hierbij is voor ieder monster de oplosbaarheid van (ijzer)cyaniden gemeten over een breed pH-traject, waardoor meer informatie omtrent de onderliggende processen werd verkregen.

7.1.2 Meetprocedure

De grondmonsters zijn in het donker bij 20°C in een geklimatiseerde ruimte op een rollenbank in contact gebracht met gedemineraliseerd water. De verhouding vloeistof/vaste stof (L/S) bedroeg circa 5 l/kg. Daar op voorhand rekening werd gehouden met een mogelijk langzame evenwichtsinstelling tussen de vloeistof en de vaste stof [Meeussen et al. 1992a], zijn de oplossingen van enkele monsters op verschillende tijdstippen (na 1, 2 en 4 weken) tijdens de schudproeven geanalyseerd, na filtratie door een 0.45 µm membraanfilter. De resultaten (figuur 24) vertoonden een toename tot circa een factor 2 in de concentraties van CN-totaal, CN-vrij en SCN tussen 1 en 4 weken. De onderlinge verhouding tussen de verschillende cyanide-species vertoonde over deze periode geen significante veranderingen. Bij alle verdere schudproeven is een schudtijd van 4 weken aangehouden.

De tweede serie schudproeven is uitgevoerd in de vorm van een zogenaamde ANC (acid neutralisation capacity) test, conform CEN [2001], maar met een schudtijd van 4 weken (i.p.v. 48 uur).

In deze procedure wordt vooraf een hoeveelheid zuur (HNO_3) of base (NaOH) aan de suspensies toegevoegd, om na de schudperiode voor ieder monster een pH-range te overspannen van circa pH=2 tot pH=12. Bij deze schudproeven worden door de grote variatie in pH doorgaans grote verschillen gemeten in de oplosbaarheid van componenten.

De verkregen geochemische "fingerprints" (concentratie-curven als functie van pH) leveren daarmee aanzienlijk meer informatie t.b.v. de identificatie van de oplosbaarheidsbepalende processen dan enkelvoudige schudtesten.

Analyse op cyaniden heeft plaatsgevonden bij Vito. CN-totaal en CN-vrij zijn bepaald volgens ISO 14403 met colorimetrische eindpuntdetectie, waarbij voor CN-totaal een aanvullende UV-destructie heeft plaatsgevonden. Thiocynaat is bepaald door in dezelfde procedure destillatie achterwege te laten en CN-vrij te maskeren met formaldehyde. In de bepaling van CN-vrij kan tot 5% gecomplexeerde cyaniden als CN-vrij worden gemeten.

Analyse op alle overige parameters heeft plaatsgevonden bij ECN. Deze metingen (Bijlagen G en H) zijn verricht met ICP, met uitzondering van carbonaat en DOC (Carbon Analyser), chloride, nitraat (ion-chromatografie), en ammonium (flow injection analysis).

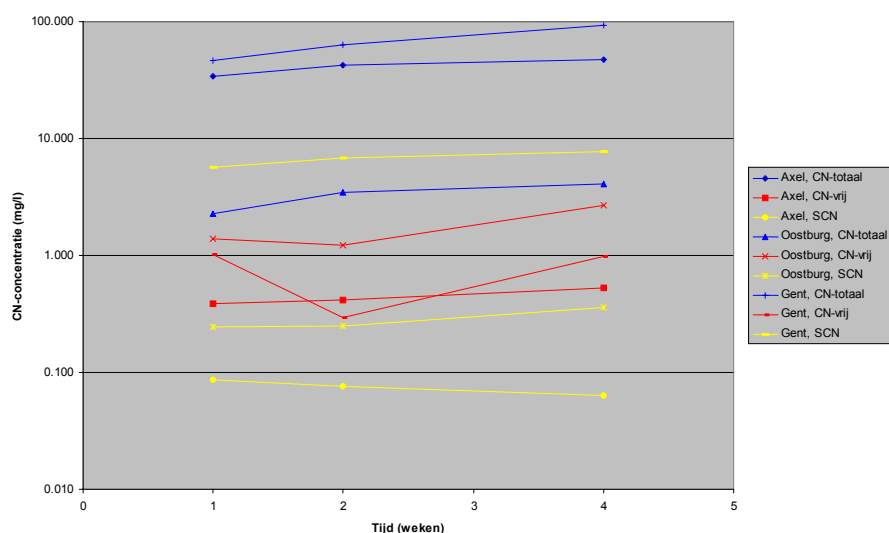


Fig. 24. Verloop van totaal-, vrij-cyanide en thiocynaat in oplossing als functie van de tijd tijdens de schudproeven.

7.1.3 Chemische modelberekeningen

Rekenprocedure

De chemische berekeningen zijn uitgevoerd met het programma ECOSAT, versie 4.17.

De complexvormingsconstanten voor de thiocynaatcomplexen zijn overgenomen uit ECHM Thermochemical Database (1988).

Als ionsoorten zijn alle bekende ijzercyanide- en thiocynaatcomplexen opgenomen, alsmede de meest relevante complexen van aluminium, calcium, magnesium, ijzer en mangaan met hydroxiden, carbonaten, sulfaten, fosfaten en humuszuren. In overeenstemming met het conceptuele model (paragraaf 6.1) en in aansluiting op de bevindingen van Meeussen et al. [1992b] is de dissociatie van ijzercyanide naar vrij cyanide in de modellering niet toegestaan.

Vorming van ijzercyanidecomplexen en thiocynaatcomplexen zijn in de modellering niet rechtstreeks aan elkaar gekoppeld: er zijn geen vormings- of dissociatieconstanten bekend van thiocynaat uit ijzercyanide of andersom. Vermoedelijk zijn eventuele vormings- of dissociatiereacties, net als de dissociatie van ijzercyanide in vrij cyanide, ook geen evenwichtsreacties. De vorming van ijzercyanide- en thiocynaatcomplexen staan wel in relatie tot elkaar, doordat beide gekoppeld zijn aan de aanwezigheid van ijzer- en mangaanspecies.

Invoerconcentraties

De redoxpotentiaal (Eh in mV) is de gemeten waarde met de calomelelectrode vermeerderd met een vaste waarde van +198,8 mV om het verschil tussen de Ag/AgCl-electrode en de referentie-electrode te compenseren. De pe is berekend als Eh/59.

Omdat ferricyanidecomplex ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) als component voor cyanide is opgenomen, is de ijzerconcentratie gecorrigeerd voor het ijzer dat aan cyanide gebonden is.

De correctie bedraagt:

$$[\text{Fe}_{\text{corr}}] = [\text{Fe}_{\text{met}}] - ([\text{CN}_{\text{tot}}] - [\text{CN}_{\text{vrij}}])/6,$$

waarin: $[\text{Fe}_{\text{corr}}]$ = concentratie aan ijzer-totaal gecorrigeerd voor cyanidegebonden ijzer
 $[\text{Fe}_{\text{met}}]$ = gemeten concentratie aan ijzer-totaal
 $[\text{CN}_{\text{tot}}]$ = gemeten concentratie aan cyanide-totaal
 $[\text{CN}_{\text{vrij}}]$ = gemeten concentratie aan vrij cyanide

7.1.4 Analyseresultaten

De analyseresultaten van de schudproeven in de series 1 en 2 zijn weergegeven in bijlage G en H.

7.2 Schudproeven onder locatie-omstandigheden (1^e serie)

7.2.1 Concentratiebepalende mineralen

IJzer en mangaan

De oplosbaarheid van cyaniden in de bodem wordt sterk bepaald door de aanwezigheid van ijzer en ijzermineralen. Daarnaast is de hypothese gesteld dat ook de aanwezigheid van mangaan een belangrijke rol zou kunnen spelen. In eerste instantie is daarom gekeken naar de factoren die de concentraties aan ijzer en mangaan in de evenwichtssystemen met ijzercyanideverbindingen bepalen.

De concentratie aan ijzer dat niet aan ijzercyaniden is gebonden (vrij ijzer) wordt bepaald uit het verschil tussen de concentratie aan ijzer-totaal en de concentratie aan cyanidecomplex gebonden ijzer. Uit de analyseresultaten volgt dat deze concentratie in een aantal gevallen negatief uitvalt. Dit betreft systemen, waarin de pH relatief hoog is ($\text{pH} > 6$) en waarin de concentratie aan niet (cyanide)complex gebonden ijzer daardoor laag is. De negatieve waarden voor vrij ijzer komen voort uit onnauwkeurigheden in de analyse. In de beschouwing van de processen die de concentratie aan vrij ijzer in het schudwater bepalen, zijn de negatieve waarden niet meegenomen.

De activiteiten van ijzer (als Fe^{3+}) en van mangaan (als Mn^{2+}) zijn weergegeven in figuur 25b).

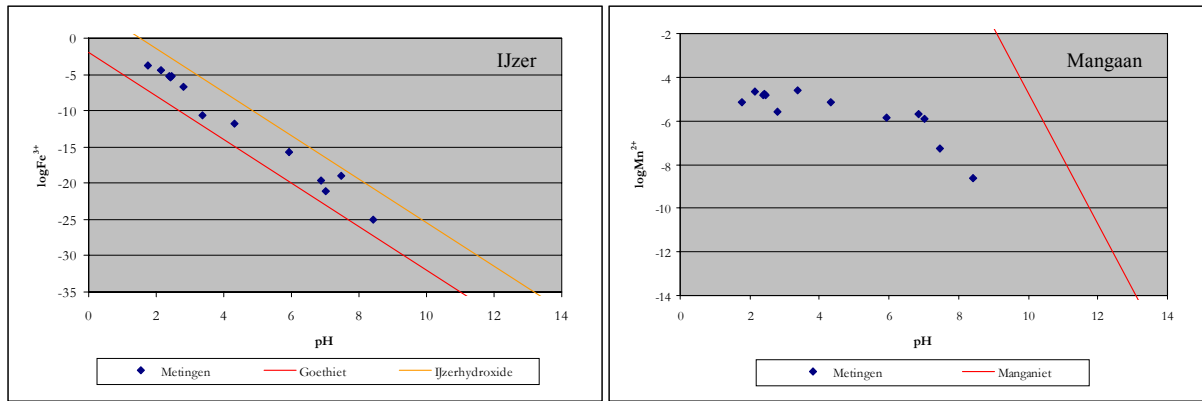
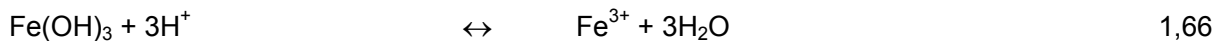


Fig. 25. IJzer- en mangaanactiviteiten in relatie tot pH en de oplosbaarheid van de belangrijkste ijzer- en mangaanmineralen in de bodem.

De oplosbaarheid van ijzer(hydr)oxiden in de bodem vertoont een grote variatie. In Nederlandse en Vlaamse bodems gelden goethiet en (amorf) ijzerhydroxide doorgaans als onder- en bovengrens. Uit de eerste grafiek van figuur 25 blijkt dat de concentraties aan ijzer over het gehele pH-traject goed worden verklaard uit evenwicht met ijzerhydroxiden. De gemiddelde logaritme van het ionactiviteitsproduct voor de gebruikte grondmonsters volgens onderstaande reactievergelijking bedraagt 1,66 (voor goethiet bedraagt deze -0.5 , voor amorf ijzerhydroxide $+4.5$):



Vanwege de goede correlatie voor alle monsters is aannemelijk dat slechts een kleine fout wordt geïntroduceerd, indien voor de monsters, waarin een negatieve waarde voor de concentratie aan vrij ijzer is bepaald, evenwicht met een ijzer(hydr)oxide volgens bovenvermelde oplosbaarheid aanwezig wordt verondersteld. Op deze aanname zijn verdere berekeningen voor deze monsters gebaseerd.

Ook voor mangaan bestaan een groot aantal verschillende (hydr)oxiden met verschillende oplosbaarheid. In Nederlandse en Vlaamse bodems is hiervan eigenlijk alleen manganiet (MnOOH) van belang. Dit is tevens het minst oplosbare mangaanoxide. Uit de tweede grafiek van figuur 25 blijkt dat de onderzochte bodemsystemen in alle gevallen onderverzadigd zijn ten opzichte van manganiet (MnOOH). Aannemelijk is dat de bodemsystemen te weinig manganiet bevatten om de zeer hoge oplosbaarheid te realiseren.

Cyanide

In figuur 26 zijn de verzadigingsindices in relatie tot de pH weergegeven ten opzichte van Berlijns blauw ($\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$), Turnbull's blauw ($\text{Fe}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$), $\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ en $\text{Mn}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$. De verzadigingsindex is gedefinieerd als het quotiënt van het gemeten ionactiviteitsproduct in het schudwater en het oplosbaarheidsproduct, zoals dat (in de literatuur) bekend is. Evenwicht met de betreffende mineralen is aannemelijker naarmate de verzadigingsindex de nulwaarde beter benadert over een zo breed mogelijk pH-traject.

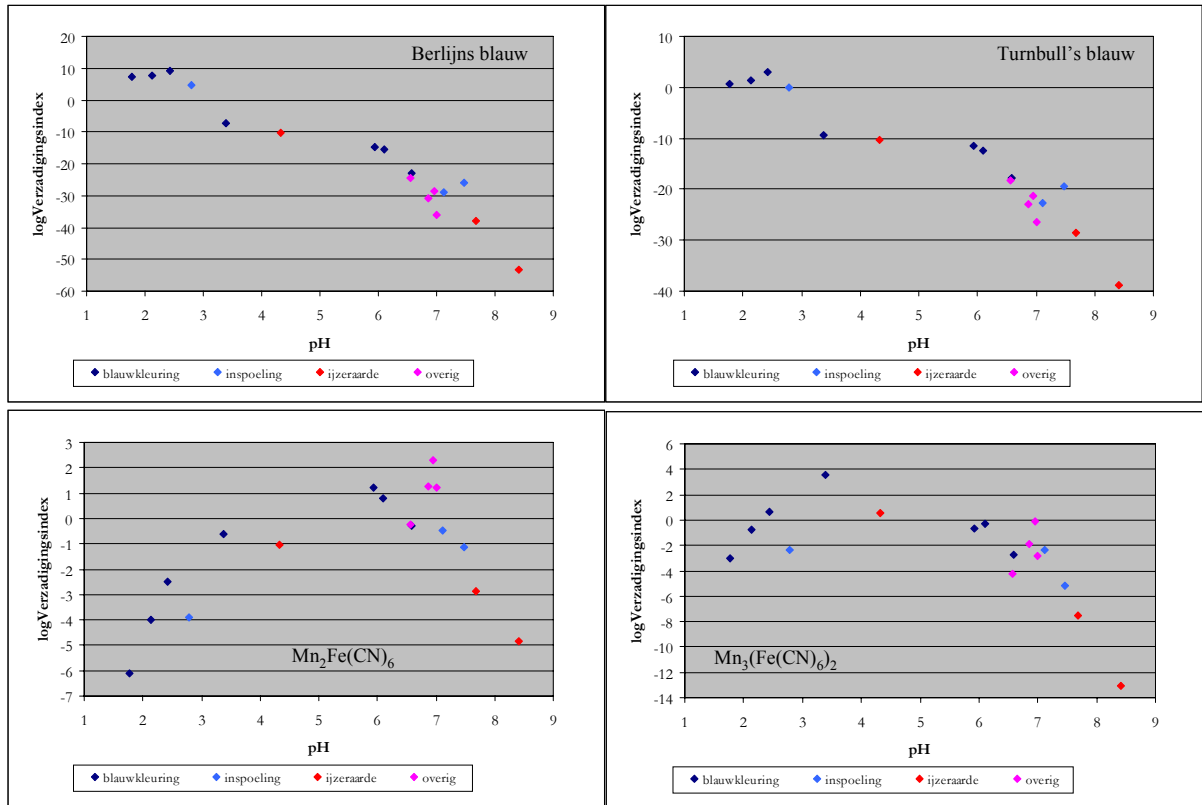


Fig. 26. Verzadigingsindexen voor Berlijns blauw ($Fe_4(Fe(CN)_6)_3$), Turnbull's blauw ($Fe_3(Fe(CN)_6)_2$), $Mn_2Fe(CN)_6$ en $Mn_3(Fe(CN)_6)_2$ in relatie tot pH.

Figuur 26 laat zien dat in het lage pH-traject de oplosbaarheid van ijzercyaniden beter kan worden verklaard uit evenwicht met Turnbull's blauw dan met Berlijns blauw. Ten opzichte van Turnbull's blauw treedt oververzadiging op tot een factor 10^3 (1.000).

Dat lijkt veel, maar dit wordt genuanceerd doordat de grootte van het oplosbaarheidsproduct van Turnbull's blauw niet nauwkeurig bekend is.

In het zwakzure tot zwakbasische pH-traject zijn de evenwichtoplossingen sterk onderverzadigd ten opzichte van zowel Berlijns blauw als Turnbull's blauw. Hier lijken de verzadigingsindexen ten opzichte van de beide beschouwde mangaanijzercyaniden echter goed te passen. $Mn_2Fe(CN)_6$ past daarbij mogelijk beter over een groter pH-traject. De geconstateerde afwijking van de verzadigingsindex ten opzichte van de nulwaarde bedraagt in het pH-traject tussen $pH=3.5$ en $pH=7.5$ minder dan circa een factor 10.

Uit figuur 26 blijkt verder dat de grondmonsters, waarin geen duidelijke kleuring aanwezig was, (ijzeraarde zonder kleuring en 'overig') een duidelijk minder goede (geen) correlatie met de oplosbaarheid van de beschouwde mineralen vertonen.

De resultaten van de schudproeven uit de eerste serie geven aan dat de concentraties aan cyaniden in het schudwater alleszins acceptabel kunnen worden verklaard uit oplos- en neerslagreacties met ijzer- en mangaanijzercyanidehoudende mineralen. Voornamelijk zijn daarvoor geen solid solution-achtige mechanismen nodig. De tweede serie schudproeven is daarom gericht op het nader onderbouwen van neerslagvorming met ijzer- en mangaanijzercyanidemineralen als processen die de concentratie aan (ijzer)cyaniden in de bron bepalen.

7.3 Schudproeven onder aangepaste pH (2^e serie)

7.3.1 Redoxpotentialen

De redoxpotentialen in de ANC-proeven zijn niet in dezelfde oplossingen gemeten als die waarop de chemische analyses zijn verricht. In een tweede serie ANC-proeven is voor ieder monster (m.u.v. Mechelen, zie tabel 28) bij een viertal pH-waarden over het bereik van pH=2 tot pH=12 de redoxpotentiaal gemeten na een schudtijd van zowel 24 als 48 uur. Er waren geen significante veranderingen in de redoxpotentiaal tussen deze twee tijdstippen. Per monster is vervolgens de gemiddelde pH+pe-waarde berekend (tabel 28) en toegepast op de gemeten pH-waarden in de oorspronkelijke ANC-proeven om de bijbehorende pe-waarden te bepalen.

Tabel 28. Gehanteerde relaties tussen pe en pH voor de vijf series grondmonsters.

Locatie	pH-pe-relatie
Axel	$\text{pH} + \text{pe} = 14,73$
Gent	$\text{pH} + \text{pe} = 14,09$
Mechelen	$\text{pH} + \text{pe} = 14,97^*$
Oostburg	$\text{pH} + \text{pe} = 15,21$
Zierikzee	$\text{pH} + \text{pe} = 14,86$

* gebaseerd op pH+pe-waarde in eerste serie schudproeven met demiwater.

De gemeten redoxpotentialen en de gebruikte pe-pH-relaties zijn weergegeven in figuur 27. Uit figuur 27 blijkt dat in de chemische modellering in het lage pH-traject mogelijk iets te hoge waarden zijn gehanteerd en in het hoge pH-traject iets te lage waarden. De invloed van deze verschillen op de uitkomsten van de chemische berekeningen is klein en niet van invloed op de beoordeling.

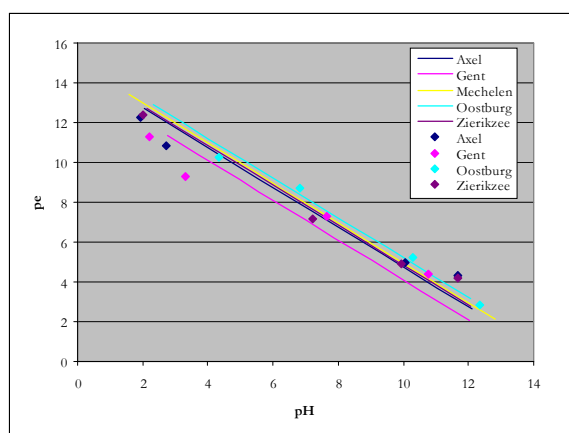


Fig. 27. Gehanteerde pH-pe-relaties voor de vijf series grondmonsters (getrokken lijnen) en gemeten waarden in controlemonsters.

7.3.2 IJzer- en mangaanconcentraties

Evenals in de eerste serie schudproeven zijn ook in de tweede serie de concentraties aan ijzer gecorrigeerd voor de hoeveelheid ijzer die in ijzercyanidecomplexen is gebonden. In tegenstelling tot de eerste serie werd daarbij in géén van de oplossingen een negatieve waarde gevonden. Er behoeft daarom geen gebruik te worden gemaakt van een geschatte ijzerconcentratie op basis van een oplosbaarheidsbepalend ijzermineraal. Desalniettemin is ook in de tweede serie een beschouwing van het ijzerconcentratiebepalende mechanisme op zijn plaats, omdat daarmee inzicht wordt verkregen in de nauwkeurigheid van de metingen en de betrouwbaarheid van de conclusies.

In vergelijking tot de eerste serie schudproeven zijn de ijzerconcentraties hoog. Behalve in het lage pH-traject liggen de Fe^{3+} -activiteiten ook boven de activiteiten, zoals die voor de gangbare ijzermineralen worden verwacht. Dit is weergegeven in figuur 7.5a. De Mn^{2+} -activiteiten vertonen hetzelfde patroon als in de eerste serie schudproeven. Ook in de tweede serie geldt dat de concentraties aan mangaan alleen bij hoge pH worden bepaald door de oplosbaarheid van mangaaniet (MnOOH). Bij zwakbasische tot sterkzure pH bevat de bodem te weinig mangaan om aan de maximale oplosbaarheidswaarde te kunnen voldoen. De Mn^{2+} -activiteiten in relatie tot de pH en in vergelijking met de oplosbaarheid van mangaaniet is weergegeven in figuur 7.5b.

Uit figuur 28a blijkt dat de oververzadiging van Fe^{3+} ten opzichte van het best oplosbare ijzermineraal (amorf ijzerhydroxide) het grootst is voor de serie grondmonsters uit Mechelen. De resultaten van de serie Mechelen zouden om die reden minder nauwkeurig kunnen zijn.

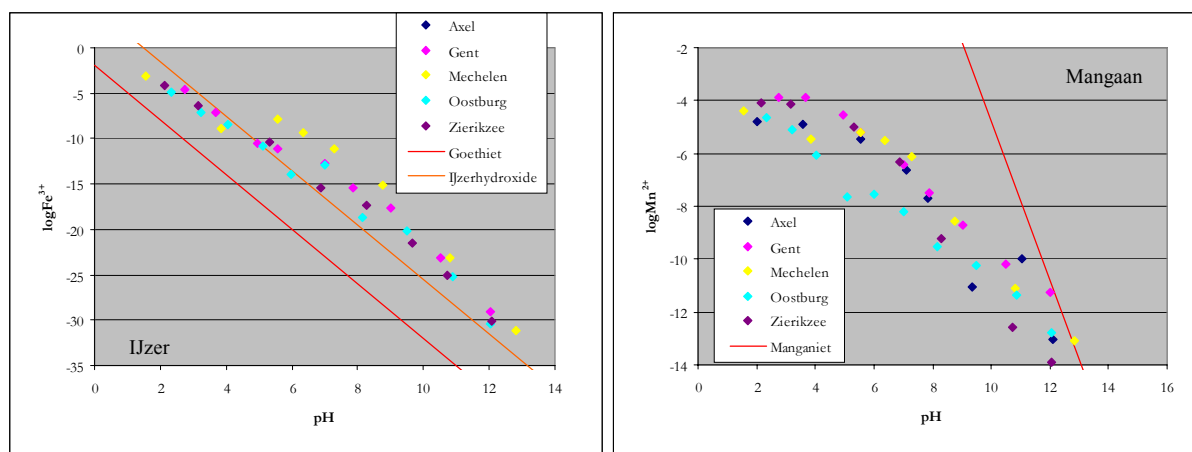


Fig. 28. Activiteiten van Fe^{3+} en Mn^{2+} in relatie tot pH en in vergelijking met de oplosbaarheid van goethiet, ijzerhydroxide en mangaaniet.

7.3.3 Cyanide- en thiocynaatconcentraties

De concentraties aan ijzercyanide-totaal, thiocynaat-totaal en vrij cyanide zijn weergegeven in de figuren 29a, b en c. Uit figuur 29a blijkt dat de concentraties aan ijzercyanide-totaal bij lage pH tot circa $\text{pH} = 8$ sterk toenemen, maar daarna afvlakken (Oostburg) of weer licht dalen (overige locaties). De serie Oostburg vertoont relatief hoge, de serie Axel relatief lage concentraties.

Uit figuur 29b blijkt dat de concentraties aan thiocynaat-totaal kleiner worden met toenemende pH. Twee waarnemingen uit de serie Oostburg en één waarneming uit de serie Mechelen lijken enigszins afwijkend door relatief hoge concentraties aan thiocynaat.

Uit figuur 29c blijkt dat de concentraties aan vrij cyanide een veel minder éénduidige relatie vertonen met de pH dan de concentraties aan ijzercyanide-totaal en thiocynaat-totaal. De stijging blijft beperkt tot circa 2,5 log-eenheden. Bovendien lijkt er sprake van een lager concentratieniveau bij $\text{pH} < 6$ en een hoger concentratieniveau bij $\text{pH} > 9$ waartussen de concentraties meer of minder duidelijk toenemen. De serie monsters uit Axel wijkt in dit opzicht af doordat de concentraties daar tot circa $\text{pH} = 10$ op een vrijwel gelijk niveau blijven waarna pas de stijging inzet. De series uit Mechelen en Oostburg vertonen een groter verschil tussen begin en eindniveau, terwijl de concentraties van de serie monsters uit Oostburg over het gehele pH-traject relatief hoge waarden geven.

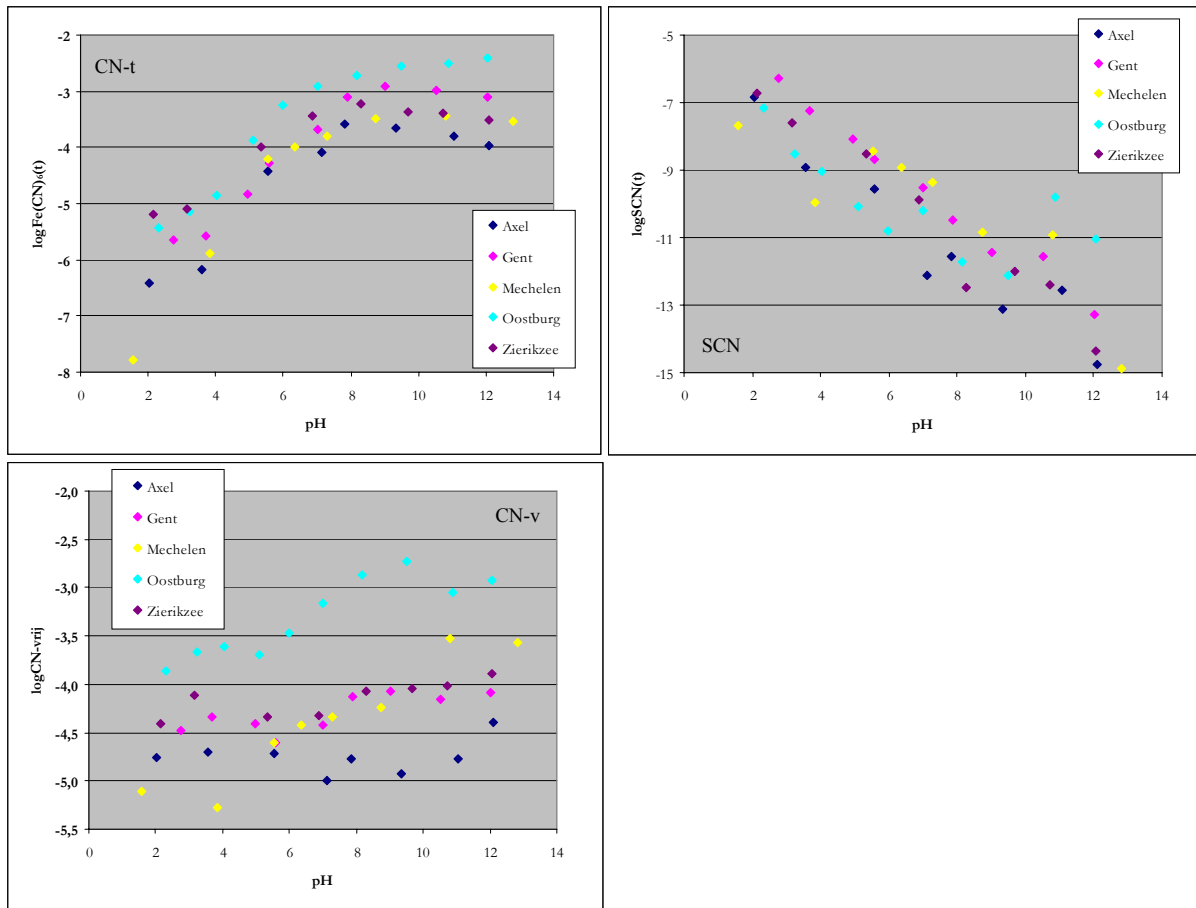


Fig. 29. Concentraties aan ijzercyanide-totaal (CN-t), thiocynaat (SCN) en cyanide-vrij (CN-v) in relatie tot pH.

Vergelijking van de figuren 29a en 29b geeft aan dat alleen bij zeer lage pH overeenkomstige of hogere concentraties aan thiocynaat-totaal optreden dan concentraties aan ijzercyanide-totaal. Dit verschijnsel is niet gebaseerd op thermodynamische relaties tussen thiocynaat en ijzercyanide, maar op de gemeten concentraties. Het is dus niet uit te sluiten dat in andere monsters ook bij hogere pH-waarden toch dominantie van thiocynaat-totaal over ijzercyanide-totaal optreedt.

7.3.4 Cyanideconcentratiebepalende mineralen

De verzadigingsindices van de evenwichtoplossingen ten opzichte van vier ijzercyanidehoudende mineralen zijn weergegeven in figuur 30..

Uit figuur 30a blijkt dat de samenstelling van de evenwichtoplossingen noch voor de metingen gezamenlijk, noch voor een serie van één van de afzonderlijke locaties duidt op neerslagvorming van Berlijns blauw. Bij het monster uit Mechelen treedt al bij $\text{pH} < 8$, bij de monsters uit Gent, Oostburg en Zierikzee bij $\text{pH} < 6$ en bij het monster uit Axel bij $\text{pH} < 4$ sterke oververzadiging op met factoren tot 10^{13} . Berlijns blauw lijkt derhalve geen aannemelijk concentratiebepalend mineraal te zijn.

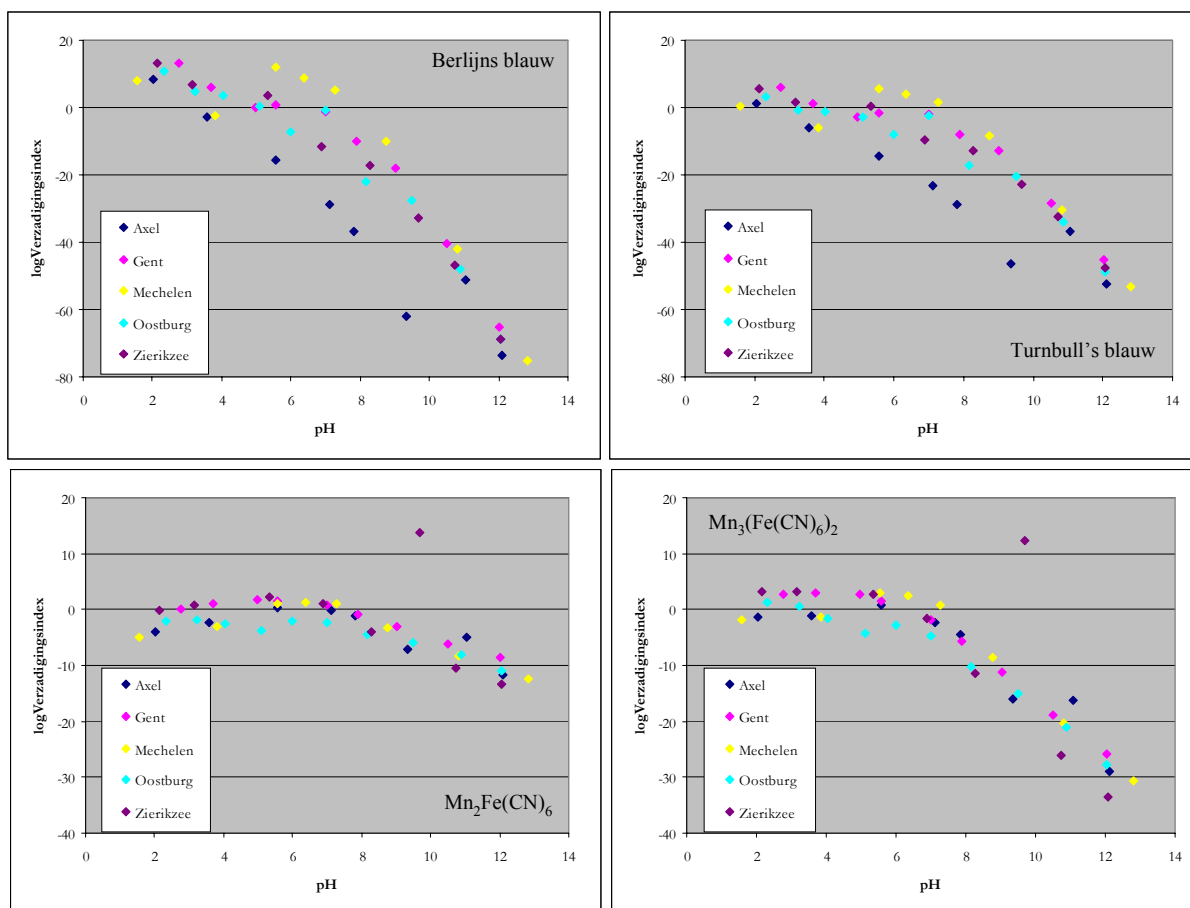


Fig. 30. Verzadigingsindexen ten opzichte van Berlijns blauw ($\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$), Turnbull's blauw ($\text{Fe}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$), $\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ en $\text{Mn}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$ in relatie tot pH.

Minder uit de metingen gezamenlijk, maar meer uit de series van de afzonderlijke locaties geeft figuur 30b aan dat de samenstelling van de evenwichtoplossingen in het lichtbasische tot zure pH-traject kunnen duiden op neerslagvorming van Turnbull's blauw. Bij de monsters uit Gent, Mechelen en Oostburg zou dit al aan de orde kunnen zijn bij $\text{pH} < 7$ à 8, bij het monster uit Zierikzee bij $\text{pH} < 6$ en bij het monster uit Axel bij $\text{pH} < 3$. In vergelijking met Berlijns blauw treden sterke oververzadigingen veel minder frequent op. De maximaal vastgestelde oververzadigingen bedragen minder dan circa een factor 10^6 . Turnbull's blauw lijkt daarmee een beduidend aannemelijker concentratiebepalend mineraal te zijn dan Berlijns blauw.

Op één afwijkende waarneming in de serie Zierikzee na, vertonen de figuren 30c en d, zowel voor de metingen gezamenlijk als voor de afzonderlijke series, een patroon dat wijst op een concentratiebepalend effect van de betreffende mangaanijzercyanidemineralen op de samenstelling van de evenwichtoplossingen in het lichtbasische tot zure pH-traject.

Ten opzichte van het oplosbaarheidsproduct van $\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ lijkt daarbij vanaf $\text{pH} < 3$ overigens weer een geringe onderverzadiging op te treden. Voor de serie Oostburg is dit over het gehele pH-bereik het geval, al is de onderverzadiging minimaal en bedraagt deze vanaf $\text{pH} < 7$ maximaal een factor 10^4 . De oververzadigingen zijn maximaal een factor 200 ($10^{2.3}$).

De afwijkingen van de verzadigingsindexen ten opzichte van de nullijn zijn voor $\text{Mn}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$ weliswaar iets groter dan voor $\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, maar daar staat tegenover dat de structurele onderverzadigingen bij $\text{pH} < 3$ ontbreken en dat óók voor Oostburg de 'nullijn' bereikt. Indien de onze-

kerheden in de grootte van de oplosbaarheidsproducten in beschouwing worden genomen, kunnen met name $Mn_3(Fe(CN)_6)_2$ en in mindere mate $Mn_2Fe(CN)_6$ worden beschouwd als de mineralen die het meest waarschijnlijk de oplosbaarheid van ijzercyaniden in de bodem bepalen. Met name de bij alle monsters waarneembare strakke trends met afvlakking van de verzadigingsindex van $Mn_3(Fe(CN)_6)_2$ rond de nulwaarde wijst sterk in de richting van oplosbaarheidscontrole door dit mineraal.

Mangaanijzercyanideneerslagen zijn echter niet blauw! Gezien de overtuigend blauwe kleur van de gebruikte (grond)monsters moet dus wel worden geconcludeerd dat, hoewel mangaanijzercyanideneerslagen de chemische activiteit bepalen, toch ook nog ijzerijzercyanideneerslagen aanwezig moeten zijn, vermoedelijk overwegend als Turnbull's blauw.

Een schematische weergave van het conceptuele model, zoals dat ten aanzien van concentratiebepalende processen na de beschouwingen in hoofdstuk 7 en de experimenten in hoofdstuk 8 is ontstaan, is weergegeven in figuur 31.

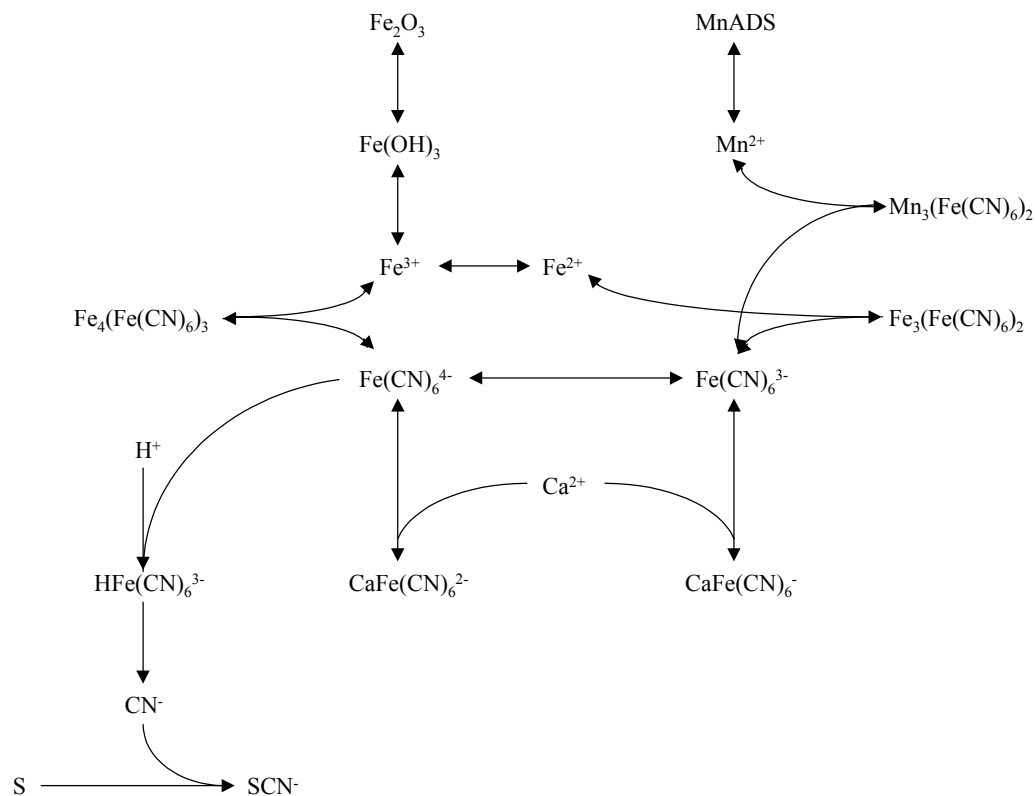


Fig. 31. Schematische weergave van het aangepaste conceptuele model.

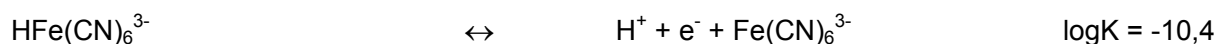
Vergelijking van figuur 31 met figuur 20 geeft aan dat de hoofdstructuur van het conceptuele model volgens Meeussen intact is gebleven. Er heeft alleen op enkele punten een nadere invulling plaatsgevonden. Dit betreft het incorporeren van Turnbull's blauw en het nader specificeren van het mangaanijzercyanideneerslag als $Mn_3(Fe(CN)_6)_2$. Daarnaast is aangegeven dat de mangaanactiviteit in de meeste gevallen, mogelijk alleen bij $pH > 8$, door de oplosbaarheid van mangaaniet ($MnOOH$) wordt bepaald. Bij lagere pH is het concentratieregulerende proces onduidelijk. Wellicht speelt hier uitputting een rol.

7.3.5 Speciatie van cyaniden in de evenwichtsooplossingen

De belangrijkste ijzercyanidespecies in relatie tot pH zijn voor de meetseries van de afzonderlijke locaties weergegeven in figuur 32. Uit de figuren gezamenlijk blijkt dat de ferrivormen ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) in het zure pH-traject en ferrovormen ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) in het basische pH-traject domineren. De pH waarbij de overgang optreedt, is niet vast, maar varieert van $\text{pH} < 6$ bij Gent en Zierikzee tot circa $\text{pH} = 7$ bij Axel en Oostburg en tot bijna $\text{pH} = 8$ bij Mechelen. De oorzaak van de pH-afhankelijkheid van de dominante ijzercyanidespecies ligt vermoedelijk niet zozeer in de pH zelf, maar in de intrinsieke pH-pe-afhankelijkheid, zoals die in de meetsystemen, maar ook in de bodem aanwezig is.

Behalve bij Mechelen, Oostburg en Zierikzee zijn de calciumgecomplexeerde species dominant over de niet verder gecomplexeerde ijzercyaniden. Bij hele hoge pH-waarden worden de natriumgecomplexeerde species nog belangrijker. In de meetsystemen is dit opgetreden door de toevoegingen van NaOH. De concentraties aan natrium zijn daardoor in het hoge pH-traject veel hoger dan welke normaliter in de bodem voorkomen. Nog afgezien van de onwaarschijnlijkheid dat dergelijk hoge pH-waarden optreden, zijn situaties met dominantie van natrium-ijzercyanidecomplexen in de bodem niet te verwachten.

Niet zozeer vanwege hun dominantie als wel vanwege hun potentie om te dissociëren tot vrij cyanide is ook het verloop van de instabiele ijzercyanidecomplexen ($\text{HFe}(\text{CN})_6^{3-}$ en $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$) met de pH weergegeven. De instabiele complexen vertonen een verloop met de pH dat opvallend veel gelijkenis vertoont met het verloop van $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. De oorzaak hiervan ligt in de aangenomen vaste intrinsieke relatie tussen pH en pe. Er geldt immers:



Bij een $\text{pH} + \text{pe}$ van 13,4 tot 15,0 (zie tabel 28) betekent dit dat de activiteit (en concentratie) van $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ steeds circa een factor 10^3 tot $10^{4.5}$ groter moet zijn dan de activiteit (en concentratie) van $\text{HFe}(\text{CN})_6^{3-}$. Dit manifesteert zich in een verschil van 3 à 4 logaritmische eenheden tussen beide activiteitslijnen in figuur 32. Uit het verloop van de activiteitslijn van instabiele ijzercyanidecomplexen volgt dat de grootste dissociatie-activiteit – en de grootste risico's – zijn te verwachten in het neutrale pH-traject tussen circa $\text{pH} = 6$ en $\text{pH} = 8$.

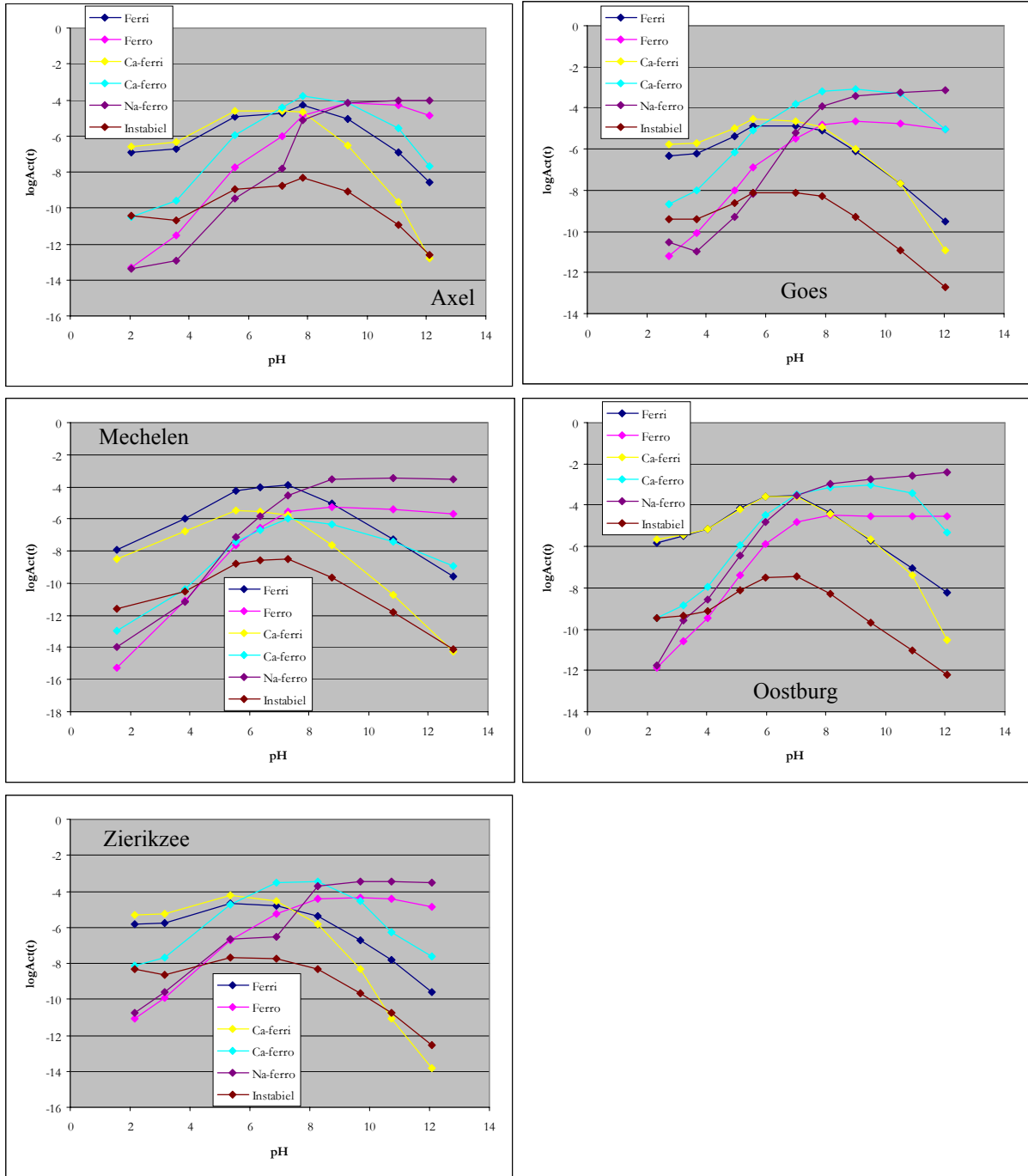


Fig. 32. Belangrijkste ijzercyanidespecies in relatie tot pH voor de locaties in Axel, Goes, Mechelen, Oostburg en Zierikzee.

KARAKTERISERING VAN DE CYANIDEBRONNEN**8.1 Cyanidekarakterisaties**

De resultaten van de schudexperimenten zijn opgenomen in bijlage G. De gemeten totaalconcentraties zijn gebruikt als invoergegevens in ECOSAT versie 4.7 om de verdeling van de totaalconcentratie aan cyaniden en thiocynaat over de verschillende species te bepalen. De resultaten van deze berekeningen zijn weergegeven in tabel 29.

Tabel 29. Concentraties aan cyanide-totaal (excl. thiocynaat) en thiocynaat-totaal en de procentuele verdeling over relevante speciesgroepen.

	Fe(CN) ₆ -t (µg/l)	SCN-t (µg/l)	%ferri	%Ca-ferri	%ferro	%Ca-ferro	%instabiel	%SCN
Axel	46.570	63	49	15	5	30	0,005	0,1
Diest 2	1.568	1	45	6	13	36	0,004	0,1
Gent	92.030	7.770	23	10	9	50	0,014	7,8
Haarlem 1	2.072	97	2	0	17	68	0,001	4,5
Haarlem 2	7.842	5	22	4	15	58	0,007	0,1
Lier 1	4.923	49	12	4	12	71	0,016	1,0
Lier 2	5.053	411	6	2	15	70	0,017	7,5
Lier 3	3.936	143	21	5	13	57	0,020	3,5
Mechelen	6.564	139	85	12	0	0	0,003	2,1
Oostburg	1.390	358	61	18	0	0	0,009	21
Oude Pekela	80	278	22	0	0	0	0,001	78
Roermond 1	252	5	81	16	0	0	0,017	1,9
Roermond 2	70	55	55	1	0	0	0,002	44
Wormer 1	1.667	300	15	4	11	54	0,042	15
Wormer 2	2.112	145	72	21	0	0	0,005	6,4
Zaandam	35.693	2.730	23	9	10	49	0,065	7,1
Zierikzee	315.360	1.080	39	14	8	39	0,041	0,3

In tabel 29 zijn de belangrijkste species aangegeven die het gedrag van cyaniden in de bodem bepalen. Thiocynaat geeft andere toxische effecten dan ijzercyaniden (paragraaf 8.3.1) en heeft een ander sorptiegedrag (paragraaf 8.4). Verschillen in sorptiegedrag zijn ook de belangrijkste overweging om ferri- en ferro-ijzercyanidecomplexen van elkaar te onderscheiden (paragraaf 8.4). De fracties aan instabiele ijzercyanidecomplexen tenslotte zijn van belang in verband met het vrijkomen van giftig vrij-cyanide (paragraaf 8.3.4).

Uit tabel 29 volgt dat de fracties aan ferricomplexen (ferri + Ca-ferri) behalve op de locaties Gent, Haarlem, Lier, Wormer 1 en Zaandam groter zijn dan de fracties aan ferrocomplexen. Dit is in tegenspraak tot wat doorgaans in de literatuur wordt vermeld. Theis et al. [1988] en Rennert en Mansfeldt [2002b] noemen ferrocyaniden als de stabiele species onder normale bodemomstandigheden. De oorzaak van het grote aandeel aan ferricomplexen kan zijn dat de meeste grondmonsters uit de onverzadigde zone afkomstig zijn, waarin meer geoxideerde omstandigheden domineren. Opvallend is in ieder geval dat de monsters uit de verzadigde zone van de locaties in Gent en Lier wèl grotere fracties aan ferrocomplexen hebben.

De fracties aan thiocynaat zijn relevant in de monsters van de locaties Oostburg, Oude Pekela, Roermond 2 en Wormer 1. In het monster Oude Pekela is thiocynaat zelfs dominant. De mon-

sters met grote fracties aan thiocynaat betreffen steeds monsters met lage pH. Dit sluit aan op de bevindingen in paragraaf 7.3.3. De geringere aanwezigheid van thiocynaat in het monster Roermond 1 met eveneens een lage pH hangt mogelijk samen met de herkomst van dit monster uit een inspoellaag. Alleen voor de eveneens tamelijk kleine fractie thiocynaat in het zure monster van de locatie in Mechelen bestaat dan geen verklaring die in de lijn van het geschetste beeld past.

8.2 Koppeling aan veldkenmerken cyaniden

8.2.1 Visuele eigenschappen bron

De resultaten van de cyanidekarakterisaties zijn opgenomen in bijlage F. Op basis van visueel waarneembare verschillen kunnen de cyanidebronnen waaruit de monsters afkomstig zijn, worden ingedeeld in vier categorieën. Onderscheid is gemaakt in ijzeraarde met (blauw)kleuring, inspoelingslagen waarin géén ijzeraarde, maar wél kleuring aanwezig is (groen of blauw), ijzeraarde zónder kleuring en overige bronnen. De laatste categorie bestaat uit bronnen waarin geen zichtbaar puur product is aangetroffen maar waarin, in het verleden, wel hoge gehalten aan cyaniden zijn gemeten. Feitelijk vallen deze ‘bronnen’ buiten de definitie, zoals die in het basisprojectplan ten aanzien van bronnen is gegeven [TTE, 2000].

De concentraties aan cyaniden-totaal, thiocynaat en vrij cyanide, zoals die in het grondwater ter plaatse van de onderzochte bronnen op de verschillende locaties zijn te verwachten, zijn naar opklimmende grootte weergegeven in figuur 33.

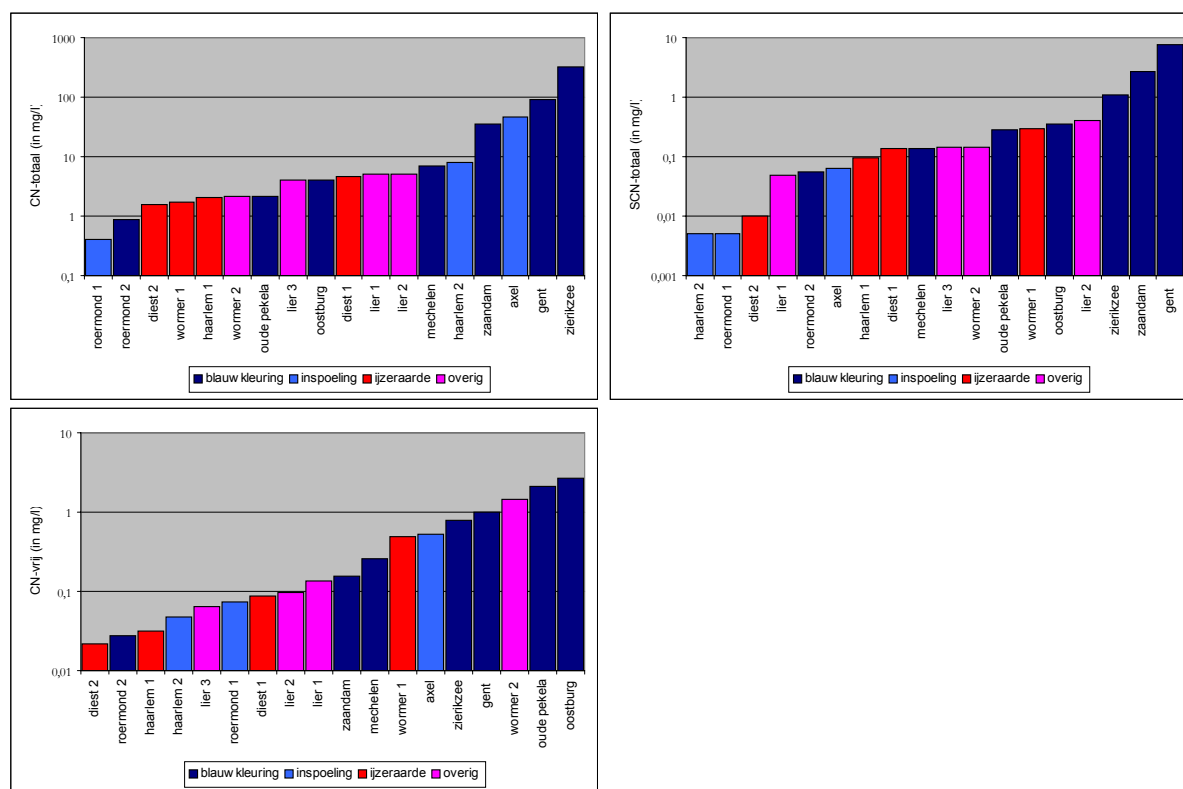


Fig. 33. Concentraties aan totaal-cyanide, thiocynaat en vrij cyanide in de schudoplossingen.

Uit figuur 33 volgt dat hoge concentraties aan cyanide-totaal altijd gepaard gaan met de aanwezigheid van kleuring, hetzij in ijzeraarde, hetzij in inspoelingslagen. Echter, niet altijd bij aanwezigheid van kleuring zijn de concentraties hoog. In de bronnen in Roermond zijn de

concentraties, ondanks de zeer duidelijke en grote mate van aanwezigheid van blauwe mineralen, zelfs uitzonderlijk laag.

Voor thiocynaat zijn de hoge concentraties minder duidelijk aan kleuring gerelateerd. Hier lijken echter de inspoelingslagen allemaal vrij laag te scoren. Dit kan goed worden verklaard uit de afwezigheid van neerslagreacties voor thiocynaat in deze lagen, zoals die blijkbaar wél optreden voor ijzercyaniden.

Voor cyanide-vrij tenslotte bestaat eveneens geen duidelijk patroon. Ijzeraarde met kleuring lijkt in het algemeen hogere concentraties te veroorzaken.

Voor geen van de parameters zijn de verschillen tussen de onderscheiden categorieën significant (Wilcoxon/Mann-Whitney; 95%). Dit wordt mede veroorzaakt door het geringe aantal metingen per categorie.

Op basis van de gegevens over de gaszuivering op cyaniden was, met name voor de ijzeraarde met kleuring, onderscheid logisch geweest tussen ijzeraarde met kalk en ijzeraarde zonder kalk. De relevantie van dit onderscheid was echter ten tijde van monsterneming en analyse nog niet onderkend. Achteraf kan op basis van de analyseresultaten met betrekking tot pH en kalkgehalte nog wél een dergelijke onderverdeling worden gemaakt, maar deze is daarmee niet meer volledig gebaseerd op visuele waarnemingen. Wel kan worden verwacht dat met name de aanwezigheid van kalkbrokjes goed waarneembaar is, waardoor wel een goed onderscheidingscriterium te verwachten is. De relevantie van het verschil tussen ijzeraarde met kalk en ijzeraarde zonder kalk is nader uitgewerkt in paragraaf 8.2.2.

Aanvullend op de onderscheiden categorieën zou bovendien nog een categorie voor kalk uit de natte zuivering kunnen worden ingericht. Uit deze categorie zijn geen monsters verkregen. Wél zijn er enige gegevens van cyanidegehalten in kalklagen die op het terrein in Haarlem zijn aangetroffen en die vrijwel zeker afkomstig zijn van de natte zuivering. Het betrof hier kalk met gehalten aan cyanide-totaal van 100 tot 500 mg/kg (7 monsters) en waar ter plaatse in het grondwater concentraties aan cyanide-totaal zijn vastgesteld tot circa 1.500 µg/l. De gehalten in de kalk zijn laag in vergelijking met de gehalten, zoals die in het merendeel van de grondmonsters zijn aangetroffen. De concentraties lijken eveneens relatief laag.

8.2.2 Zuurgraad en kalkgehalte bron

In aansluiting op de beschouwing in paragraaf 8.1.1 is een indeling gemaakt van de monsters naar pH en aanwezigheid van kalk. De relevantie van dit onderscheid is voor cyanide-totaal weergegeven in figuur 34. Voor thiocynaat en cyanide-vrij lijkt onderscheid op basis van de aanwezigheid van kalk niet relevant.

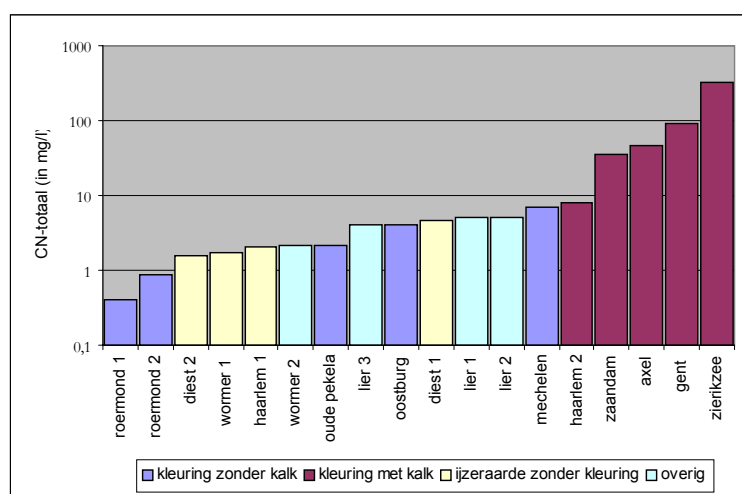


Fig. 34. Concentraties aan totaal-cyanide bij onderscheid naar monsters met en zonder kalk.

Uit figuur 34 blijkt duidelijk dat in bronnen met kleuring en kalk hogere concentraties in het grondwater zijn te verwachten dan in bronnen zonder kalk. De bronnen met kalk hebben alle een relatief hoge pH (pH>6) terwijl in de bronnen zonder kalk ook lagere pH-waarden kunnen voorkomen. Wanneer dit bronnen met kleuring betreft, hebben deze altijd een lage pH (pH<3.5).

8.3 Risico's voor de mens

8.3.1 Toxische effecten

Vrij cyanide is zeer giftig. De werking berust op de binding van cyanide aan het enzym cytochromoxidase dat essentieel is in de oxidatieve fosforylering. Bij voldoende dosis kan cyanide daardoor de celademhaling blokkeren. Symptomen bij vergiftiging variëren van hoofdpijn, overgeven, een zwakke maar snelle hartslag tot spierkrampen en uiteindelijk sterfte [Souren, 2000]. Cyanide heeft een zeer steile dosis-responscurve. Dit houdt in dat een slechts weinig grotere blootstelling tot een sterke toename van het effect kan leiden. Daar staat tegenover dat het lichaam lage concentraties aan cyanide snel afbreekt, waarbij eventueel eerder opgetreden symptomen volledig verdwijnen [Kjeldsen, 1999].

Voor ingestie is door USEPA een NEL (No Effect Level) vastgesteld van 0,06 mg kg⁻¹ (Kjeldsen, 1999). De fatale dosis ligt daar echter relatief dicht tegenaan. Deze bedraagt 0,5 tot 3,5 mg kg⁻¹.

Ijzercyanidecomplexen gelden als zwak toxisch. De giftigheid van gecomplexeerde cyaniden en van cyanidezouten hangt af van de snelheid waarmee en de mate waarin vrij cyanide uit deze species vrijkomt. Ijzercyanidecomplexen gelden om die reden circa een factor 1.000 minder giftig dan vrij cyanide. De vergelijking is dubieus, omdat de toxiciteit van gecomplexeerde (ijzer)cyaniden behalve op het vrijkomen van vrij cyanide, ook op andere effecten berust. In tegenstelling tot de acute, maar ook volledig reversibele werking van vrij cyanide, werken ijzercyanidecomplexen chronisch en zijn hun effecten mogelijk niet of minder reversibel. Mogelijk worden deze effecten van ijzercyaniden toch ook overschat. Zo worden ijzercyaniden ook wel therapeutisch toegediend, onder andere bij thalliumvergiftigingen, zonder dat daarvan ongewenste neveneffecten bekend zijn [Heydlauf, 1969; Stevens et al., 1974; Ghezzi en Bozza Marrubini, 1979]. Ingestie tot 2 g ferrocyanide per dag wordt als ongevaarlijk beschouwd [Kjeldsen, 1999]. Stevens et al. [1974] noemen therapeutische doseringen van 250 mg/kg.

Ook thiocynaat is veel minder toxisch dan vrij cyanide [Kjeldsen, 1999]. De fatale dosis wordt geschat op 50 tot 80 mg kg⁻¹ dag⁻¹. Chronische effecten zijn bekend bij doses vanaf 2 tot 12 mg kg⁻¹ dag⁻¹. Het gaat dan met name om effecten op de schildklier [Fukayama et al., 1992].

8.3.2 Toetsingskader

Een overzicht van waarden die gebruikt worden om risico's van cyaniden voor de mens te toetsen is gegeven in tabel 30.

Tabel 30. Toetsingskader voor blootstelling van de mens aan cyaniden (naar [Köster, 2001]).

	TDI	Ingestie				Inhalatie		
		grond		drinkwater		lucht		
Innamewijze		chronisch	acut	acut	acut	chronisch	chronisch	acut
Individu	Mens	kind	kind	volw.	kind	mens	mens	mens
norm voor:		grond	grond	grondwater	grondwater	grondwater	lucht	lucht
Eenheid	Mg kg ⁻¹ d ⁻¹	mg/kg	mg/kg	µg/l	µg/l	µg/l	mg/m ³	mg/m ³
CN-vrij	0,05	-	-	-	-	1.500	0,025 (TCL)	11 (MAC)
CN-totaal	0,8	80.000	5.000	28.000	12.000	-	-	-
SCN	0,005	500	15	170	75	-	-	-

De TDI voor vrij cyanide is gebaseerd op een NOAEL (No Observed Adverse Effect Level) van 350 mg in een dierstudie. Met een veiligheidsfactor van 100 en verrekend naar een lichaamsgewicht van 70 kg voor een volwassene leidt dit dan tot de TDI-waarde van $0,05 \text{ mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$. De TCL voor vrij cyanide berust op een LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level) van $2,5 \text{ mg/m}^3$ met eveneens een veiligheidsfactor van 100. De grootte van de veiligheidsfactor is gemotiveerd als nodig ter compensatie van een eventuele grotere gevoeligheid van mensen dan van de proefdieren en ter bescherming van 'gevoelige' individuele personen.

De TDI voor opgeloste en mineraalgebonden ijzercyanidecomplexen is gebaseerd op een conservatieve inschatting van het vrijkomen van vrij cyanide uit de gecomplexeerde vormen, waarbij geen onderscheid wordt gemaakt naar de opgeloste en de mineraalgebonden (zoals Berlijns blauw) vormen.

De TDI voor thiocynaat is in vergelijking tot die van vrij cyanide en totaal cyanide erg laag. Dit komt door het chronische effect dat thiocynaat verondersteld wordt te hebben op de schildklier. Vermoedelijk is de achtergrondbelasting al groter dan de TDI, waardoor de relevantie van de waarde discutabel is.

Bij ingestie van grond, of inhalatie van gronddeeltjes, zou bij chronische blootstelling alleen een overschrijding van de TDI bij kinderen kunnen optreden bij zeer hoge gehalten aan totaal cyanide in de grond ($>80.000 \text{ mg/kg}$). Er moet dan sprake zijn van een gemiddelde inname van 150 mg grond per dag. Indien ook incidentele grotere inname worden beschouwd, zou een 'kritisch gehalte' van 5.000 mg/kg aan totaal cyanide kunnen worden gesteld. Er wordt dan rekening gehouden met een éénmalige inname van 5 g grond per dag.

Voor thiocynaat liggen de kritische gehalten een factor 160 lager. Deze hangt samen met het verschil in TDI.

Voor vrij cyanide worden kritische gehalten aangehouden van 5.000 mg/kg voor chronische en van 150 mg/kg voor acute blootstelling van kinderen. Dergelijke waarden komen 'eigenlijk' nooit voor en berusten, indien tóch gemeten, vrijwel zeker op monsternemingsfouten.

Ingestie van grondwater is in Nederland en Vlaanderen een nauwelijks voorstelbaar innameproces. Het zal hooguit in accidentele of incidentele sfeer voorkomen. Opnieuw is de eventuele inname door kinderen daarbij maatgevend. Uitgaande van een consumptie van 1 l grondwater per dag, zou dan overschrijding van de TDI optreden bij een concentratie van $28.000 \text{ } \mu\text{g/l}$ voor totaal cyanide en van $170 \text{ } \mu\text{g/l}$ voor thiocynaat.

De kritische concentratie voor thiocynaat ligt opnieuw de bekende factor 160 lager dan voor totaal cyanide. Opnieuw geldt ook dat overschrijding van een op overeenkomstige wijze af te leiden waarde van $750 \text{ } \mu\text{g/l}$ voor vrij cyanide, eerder op monsternemings- en analysefouten duidt dan op daadwerkelijke risico's.

Inhalatie van cyaniden via de lucht is de meest aannemelijke inname weg voor de mens, waarbij alleen vrij cyanide een effect veroorzaakt (inhalatie van stofdeeltjes wordt beoordeeld als ingestie).

Het vaststellen van een risico als gevolg van te hoge concentraties aan HCN in de inademingslucht is problematisch. Metingen blijken in de praktijk niet in staat relevante, kortstondige piekbelastingen te detecteren. Anderzijds hebben berekende waarden een onbekende nauwkeurigheid, omdat de (best onderbouwde) modellen niet zijn gevalideerd en het aantal variabele parameters groot is.

In principe kan de aanwezigheid van een risico worden beoordeeld door de gemeten of berekende concentraties in lucht te toetsen aan de TCL-waarde voor chronische, en eventueel aan de MAC-waarde voor acute effecten.

Een belangrijk punt van de risico-evaluatie is het esthetische aspect van sterk blauw gekleurde grond [Kjeldsen, 1999]. Ondanks dat er in veel situaties rekenkundig geen risico's zijn te duch-

ten, wekt de aanwezigheid van zichtbare verontreiniging onrust die in het minst ernstige geval afkeer, maar in het meest ernstige geval (psychisch geïnduceerde) ziekteverschijnselen kan veroorzaken. Zichtbare aanwezigheid van blauwe grond is om die reden vrijwel nooit acceptabel.

8.3.3 *Modellerings blootstelling*

Blootstelling aan cyanide vindt plaats via ingestie en via inademing. Voorzover de verontreiniging niet aan de oppervlakte ligt, is blootstelling aan toxische concentraties aan cyaniden niet aanneemelijk. Dit wordt veroorzaakt doordat enerzijds de contactmogelijkheden sterk beperkt zijn en anderzijds doordat het vrijkomen van de toxicologisch meest actieve, vrije cyanidevormen in de ondergrond zeer beperkt is.

De bijdrage van ingestie aan de opname van cyanide wordt enerzijds bepaald door de relatief goede opnamecapaciteit van de blootgestelde weefsels, t.w. de slijmvliezen in de mond en in het maag-darmstelsel. Anderzijds is de beschikbaarheid van (vrije) cyaniden uit de voornamelijk in zouten aanwezige cyaniden slecht en neemt deze in het zure maagmilieu nog verder af. In het algemeen is daarom de opname van cyaniden via ingestie van grond klein.

Vrij cyanide is bij de pH-waarden, zoals die in zure, neutrale en zwak basische gronden voorkomen vluchtig vanwege de vorming van HCN. De giftigheid van dit blauwzuurgas is evident. Belangrijkste vraag is hier in welke mate en met welke snelheid blauwzuurgas uit bijvoorbeeld ijzercyaniden gevormd kan worden.

Licht kan hierin een belangrijke factor zijn. Onder invloed van licht (UV-straling) ontlede ijzercyanidecomplexen tamelijk snel. Omdat licht echter niet in de bodem doordringt, doen risico's van HCN-vorming onder invloed van UV-straling zich alleen voor in situaties, waarbij cyanidecomplexen in een waterfase aan licht worden blootgesteld en waarbij sprake is van een geringe luchtverversing. Er kunnen zich dan mogelijk toxische concentraties aan cyanide ophopen. In het donker kan ook dissociatie van ijzercyaniden optreden. De snelheid waarmee dit gebeurt, hangt onder andere samen met de cyanidefractie die als waterstofgebonden ijzercyanide aanwezig is ([Jeeussen et al., 1992b]). Dit is nader uitgewerkt in paragraaf 8.3.4.

Cyaniden worden niet of nauwelijks opgenomen door planten of worden, indien zij worden opgenomen, omgezet in voor planten nuttige stoffen. Risico's van doorvergiftiging zijn daarom nihil [Shifrin et al., 1996]. De gevallen waarin planten een rol spelen in cyanidevergiftiging hebben alle betrekking op planten, zoals cassave, waarin organische cyano-verbindingen door de plant zelf worden aangemaakt zonder dat daar een relatie ligt met de aanwezigheid van cyanideverbindingen in het milieu.

Berlijns blauw is wel toegepast als onkruidbestrijdingsmiddel. Vermoedelijk ligt de werking hiervan echter niet zozeer in de aanwezigheid van cyaniden, maar in de lage zuurgraad die het in oplossing gaan van het cyanidezout met zich meebrengt [Kjeldsen, 1999].

Cyanide is niet in staat door de wand van waterleidingen heen te dringen. Risico's van het drinken van verontreinigd water zijn daarom buiten het mogelijk incidentele contact of drinken van verontreinigd grond- of oppervlaktewater niet aan de orde.

8.3.4 *Concentraties aan blauwzuurgas in de bodemlucht*

De concentraties aan blauwzuurgas (HCN) in bodemlucht die in evenwicht zijn met cyanidegehalten in de bodem, kunnen worden berekend met het dissociatiemodel volgens Meeussen [Meeussen et al., 1992b]). Dit dissociatiemodel is de enige, wetenschappelijk onderbouwde methode om aan de hand van berekeningen tot een inschatting te komen van het vrijkomen van blauwzuurgas uit gecomplexeerde cyaniden. De (wetenschappelijke) onderbouwing berust echter uitsluitend op een correlatie onder laboratoriumomstandigheden en het model is nooit onder veldomstandigheden of aan praktijkgegevens getoetst. De resultaten van de modelberekeningen moeten daarom vooral in relatieve zin worden beoordeeld. Zij geven aan van welke cyanidehou-

dende materialen meer en van welke minder risico's te verwachten zijn. In hoeverre potentiële risico's daadwerkelijk optreden, hangt daarnaast grotendeels af van andere, veelal locatie-specifieke factoren.

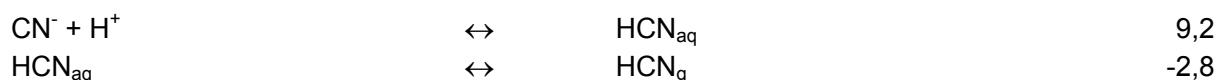
Uitgangspunt in het dissociatiemodel volgens Meeussen is dat de concentratie aan vrij cyanide afhangt van de mate waarin het cyanide in de waterfase voorkomt in de vorm van instabiele $\text{HFe}(\text{CN})_6^{3-}$ - en $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$ -complexen en de tijdsduur waarover contact plaatsvindt. De dissociatieconstanten bij 10°C voor $\text{HFe}(\text{CN})_6^{3-}$ - en $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$ bedragen (berekend naar [Meeussen et al., 1992b]):

$$k = 1,57 \cdot 10^{-8} \text{ mol mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{voor } \text{HFe}(\text{CN})_6^{3-},$$

en

$$k = 9,91 \cdot 10^{-9} \text{ mol mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{voor } \text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$$

Uitgaande van 100 verversingen van het grondwater per jaar, zoals ook in de modellering bij teer is aangehouden, kan dan een concentratie aan vrij cyanide worden berekend. Deze (CN^-) -concentratie in de waterfase kan vervolgens via evenwichtsreacties worden omgezet in een HCN_{aq} -concentratie in de waterfase (HCN_{aq}) en een HCN_{g} -concentratie in de bodemluchtfase (HCN_{g}):



De resultaten van de berekeningen voor de cyanidebronnen, waarop een karakterisatie is uitgevoerd, zijn weergegeven in figuur 35.

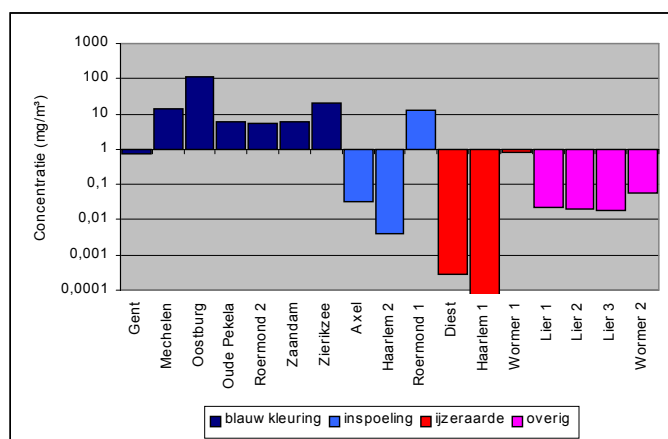


Fig. 35. Berekende concentraties aan vrij cyanide (HCN) in de bodemlucht van bronnen met cyanideverontreiniging.

Uit figuur 35 blijkt dat de hoogste concentraties in bodemlucht naar verwachting optreden in bronnen, waarin cyanide als blauwkleuring (primair product) aanwezig is. De overschrijding kan dan fors zijn. Eveneens wordt nog een forse evenwichtsconcentratie berekend voor het monster van de inspoellaag van de locatie in Roermond (secundair product). Hieraan is met name de lage pH op de locatie debet.

Op basis van figuur 35 wordt geconcludeerd dat verhoogde concentraties aan vrij cyanide in bodemlucht eventueel zouden kunnen optreden bij aanwezigheid van blauwgekleurde mineralen.

8.3.5 Toetsing van risico's voor de mens

De gemeten gehalten in de grondmonsters, de gemeten concentraties in het evengewichtswater en de berekende evenwichtsconcentraties in de bodemlucht kunnen worden gebruikt om een eerste inschatting te geven van de risico's, zoals die zich mogelijk in de betreffende bronnen voordoen. Daarbij is in de eerste plaats van belang te bedenken dat de contactmedia, waarvoor de normen zijn opgesteld, niet dezelfde behoeven te zijn als de media, waarin de gehalten of de concentraties zijn gemeten of waarvoor zij zijn berekend. In het bijzonder geldt dit voor grondwater, waarvan de samenstelling veelal niet gelijk zal zijn aan die van het geanalyseerde evengewichtswater en voor inademingslucht, waarin de concentraties niet gelijk zullen zijn aan de berekende evenwichtsconcentraties in de bodemlucht. Naast het transporteffect speelt daarbij nog eens het onzekerheidseffect van het gebruikte dissociatiemodel, zoals is beschreven in paragraaf 8.3.4.

Tevens is belangrijk om te bedenken dat, gezien de wijze van monsterneming, de gemeten gehalten in de grondmonsters met hoge mate van waarschijnlijkheid de hoogste gehalten zijn in de betreffende bronnen. Het is niet reëel te veronderstellen dat de mens bij gemiddeld contact ook daadwerkelijk deze gehalten inneemt of dat, indien de inname via een ander contactmedium loopt, de gemiddelde concentratie in dit andere contactmedium (grondwater, bodemlucht, gewas) rechtstreeks hieraan is gekoppeld.

Toetsing van de gemeten of berekende concentraties in de bronnen aan normen levert daarmee geen risico-evaluatie voor de betreffende locaties, maar geeft inzicht in de mate waarin de aard van het bronmateriaal invloed kan hebben op de aanwezigheid van risico's. De resultaten van de toetsing zijn per type bronmateriaal weergegeven in de figuren 36a, b en c.

Uit figuur 36a volgt dat alleen in bronnen met blauwkleuring de gehalten in grond aanleiding kunnen geven tot normoverschrijding. Het betreft dan de norm voor ingestie van grond door kinderen van 500 mg/kg bij chronische blootstelling aan thiocynaat en van 5.000 mg/kg respectievelijk 15 mg/kg bij acute blootstelling aan cyanide-totaal en thiocynaat. Bij geen van de bemonsterde inspoelingslagen, niet-blauwgekleurde bronnen met ijzeraarde of overige materialen zijn gehalten gemeten die risico's ten aanzien van ingestie van grond doen vermoeden.

Uit figuur 36b volgt dat in bronnen met blauwkleuring zodanige concentraties aan cyanide-totaal en thiocynaat kunnen optreden dat de normen voor ingestie van grondwater bij acute blootstelling, zowel bij kinderen als volwassenen regelmatig kunnen worden overschreden. Daarbij moet wel worden bedacht dat het scenario waarin dit plaatsvindt, het drinken van 2 liter grondwater door een volwassene of van 1 liter door een kind, uitermate onwaarschijnlijk is en daarmee in de praktijk nauwelijks aan de orde. Inspoelingslagen vormen mogelijk (in één van de drie gevallen) een probleem ten aanzien van de concentraties aan cyanide-totaal. Voor ijzeraarde zonder blauwkleuring en het overige (bron)materiaal geldt dit in een iets groter aantal gevallen ten aanzien van thiocynaat.

Figuur 36c tenslotte toont, in aansluiting op figuur 35, de overschrijding van de TCL-waarde door de berekende evenwichtsconcentratie in bodemlucht. De toetsing is van twijfelachtige waarde, omdat bodemlucht nooit onverdund zal worden ingeademd. Uit de toetsing volgt dat ten gevolge van emanatie (uitdamping uit grondwater) alleen in bronnen met blauwkleuring een overschrijding zou kunnen optreden. Voor de overige typen grondmonsters (bronmonsters) zijn, zowel in grootte als in aantal, afnemende overschrijdingen te verwachten in bronnen met blauwkleuring, in inspoelingslagen, bronnen met ijzeraarde zonder blauwkleuring en overige bronnen. Indien bij de berekening van de blootstellingen de factor 1.000 wordt gehanteerd, zoals die in gangbare blootstellingsmodellen gebruikelijk is om het verdunningseffect in rekening te brengen (CSOIL), wordt nog slechts één overschrijding berekend voor een bron met blauwkleuring.

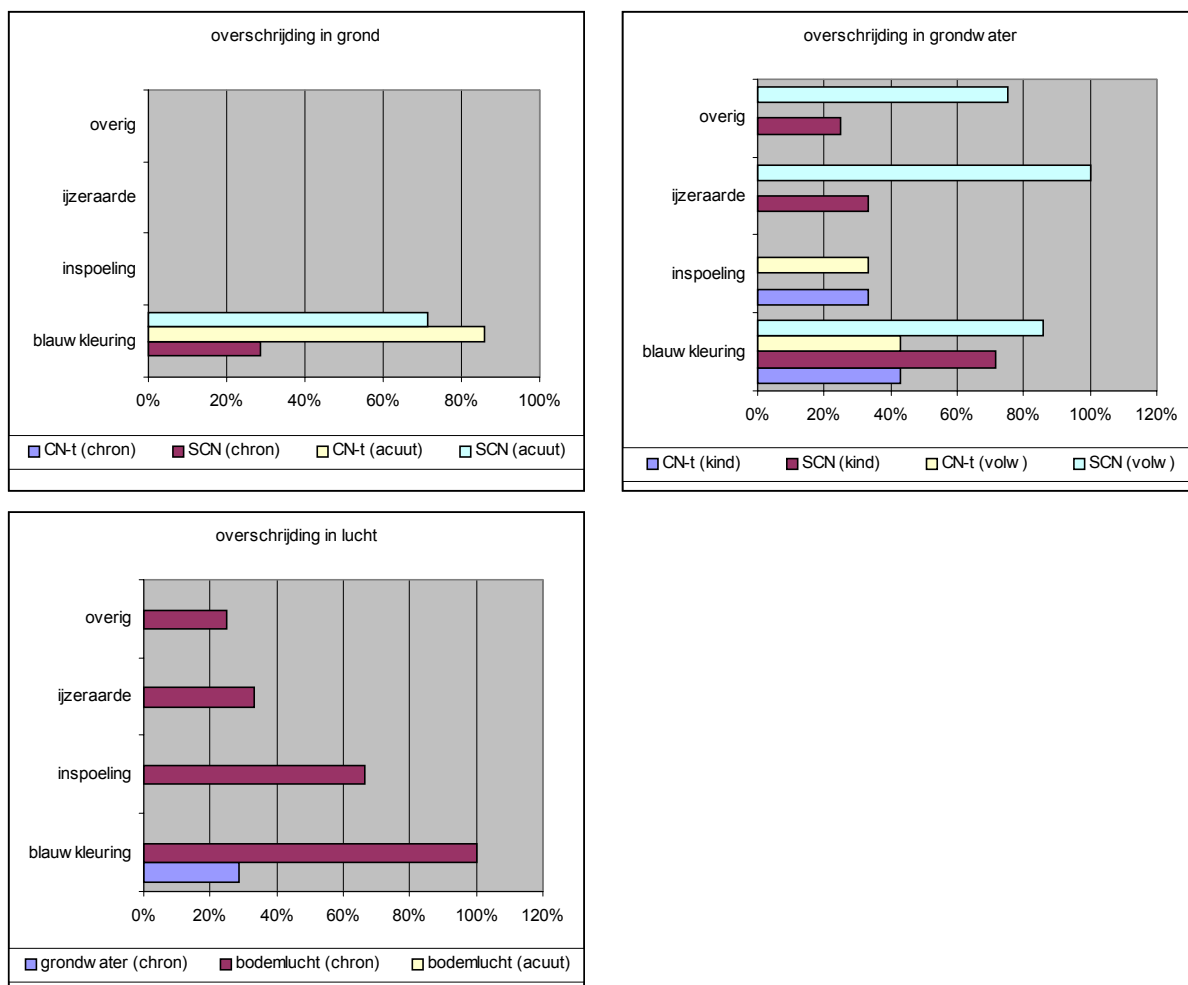


Fig. 36. Overschrijding van kritische gehalten in grond, grondwater en bodemlucht.

Samenvattend wordt geconcludeerd dat risico's ten gevolge van de aanwezigheid van cyaniden alleen te verwachten zijn in tamelijk uitzonderlijke situaties. Deze kunnen worden getypeerd als situaties waarin ingestie van blauwe grond gemakkelijk is, bijvoorbeeld doordat het dicht aan de oppervlakte ligt, of waarin blauwe grond over een grote oppervlakte kan uitdampen en het gevormde blauwzuur op relatief korte afstand kan ophopen in verblijfsruimten met beperkte ventilatie. De verdunningsfactor is dan relatief klein. Verder kunnen risico's optreden, indien een onwaarschijnlijk grote hoeveelheid uit het brongebied afkomstig grondwater als drinkwater wordt ingenomen.

8.4 Risico's van verspreiding

De verspreiding van ijzercyaniden wordt in eerste instantie bepaald door precipitatiereacties [Kjeldsen, 1999]. Binnen de definitie van bron en pluim, zoals die in het basisprojectplan is aangegeven, betekent precipitatie van ijzercyaniden feitelijk dat ter plaatse van de neerslagvorming een nieuwe bron ontstaat. Van verspreiding in de pluim is dan alleen sprake, indien de concentraties aan ijzercyaniden te laag zijn voor precipitatie in welke vorm dan ook. In die gevallen is sorptie het maatgevende proces [Rennert, 2002].

Sorptie van ijzercyaniden vindt vooral plaats aan ijzerhydroxiden. Ijzerhydroxiden hebben een pH-afhankelijke lading. Hun ladingsnulpunt ligt bij circa pH=9. Dit houdt in dat ijzerhydroxiden bij lagere pH een positieve en bij hogere pH een negatieve lading hebben. Met afnemende pH neemt ook de grootte van de positieve lading toe met als gevolg dat ijzercyaniden in zure bo-

dems sterker sorberen dan in neutrale of zwakbasische bodems. In sterk basische bodems vindt minder of geen sorptie plaats.

Precipitatie en sorptie van ijzercyaniden aan ijzerhydroxiden zijn minder een tegenstelling dan op het eerste gezicht lijkt. Met name voor ferrocyaniden wordt de sorptie beheerst door de vorming van 'inner-sphere' complexen die gemakkelijk kan overgaan in een vorm van (co)precipitatie [Rennert en Mansfeldt, 2001]. Voor ferricyaniden geldt dit precipitatiekarakter van de sorptie minder. Sorptie van ferricyaniden wordt vooral beheerst door 'outer-sphere' complexering met zwakke kenmerken van inner-sphere complexering. Er is echter geen (co)precipitatie-achtig gedrag waarneembaar.

Outer sphere complexering is een relatief zwak sorptiemechanisme dat voornamelijk veroorzaakt wordt door electrostatische aantrekking. Chloride is een voorbeeld van een ion dat op deze wijze wordt geadsorbeerd. Bij inner-sphere complexering gaat het adsorberende ion een covalente (chemische) binding aan met het adsorptie-oppervlak, waarvan het vervolgens deel gaat uitmaken. Inner-sphere complexering is daardoor sterker dan outer-sphere complexering, maar kan vaak ook meer tijd nodig hebben, vooral bij desorptie.

Gevolg van het verschil in sorptiekarakter is dat sorptie van ferricyaniden in het algemeen zwakker is dan van ferrocyaniden. De sorptie is bovendien meer reversibel en gevoeliger voor de totale ionenconcentratie [Rennert en Mansfeldt, 2001]. Ferrocyanide sorbeert meer irreversibel en bovendien ook bóven het ladingsnulpunt van ijzerhydroxiden.

Het sorptiekarakter van ferricyaniden komt sterk overeen met dat van sulfaat. Omdat sulfaat op vrijwel alle gasfabrieksterreinen in belangrijke mate, veelal dominant, in de pluim aanwezig is vanwege de aanwezigheid van veel zwavelhoudend materiaal in afgewerkte ijzeraarde, treedt een sterke concurrentie op tussen ferricyanide en sulfaat om sorptieplaatsen [Rennert en Mansfeldt, 2002a].

Chloride desorbeert alleen ferricyanide van goethiet en ijzerhydroxide. Volledige desorptie treedt op bij concentraties van circa 1.700 mg/l (0,5 M). Fosfaat desorbeert zowel ferricyanide als ferrocyanide. Het precipitatiekarakter van de sorptie zorgt ervoor dat voor ferrocyanide de desorptie bij lage pH (pH<4.0) niet volledig is.

Naast ijzer(hydr)oxiden beïnvloeden ook kleimineralen en organische stof de sorptie van ijzercyaniden. Zowel ferri- als ferrocyaniden vormen outer-sphere complexen met $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Cheng en Huang, 1996]. Sorptie aan kleimineralen is daarom naar verwachting vrij zwak, reversibel en gevoelig voor ionsterkte en chlorideconcentratie.

De sorptie aan organische stof berust vermoedelijk op de binding van de cyanide-N aan quinongroepen van humuszuren [Schenk en Wilke, 1984]. Quinongroepen zijn oxidatieproducten van fenolen en polycyclische aromatische koolwaterstoffen [Stevenson, 1994] en kunnen, behalve als natuurlijke bestanddelen van humuszuren, ook vanwege de afbraak van teercomponenten op gasfabriekslocaties aanwezig zijn. De vorming van quinongroepen door oxidatie van fenolen treedt vooral op in neutrale en basische bodems. Sorptie aan organische stof is dan ook met name in organische stofrijke bodems met neutrale tot hoge pH aan de orde [Rennert en Mansfeldt, 2002b].

Een overzicht van verschillen in sorptiegedrag aan ijzer(hydr)oxiden tussen ferri- en ferrocyaniden is gegeven in tabel 31.

Tabel 31. Verschillen in sorptiegedrag van ijzercyaniden aan ijzer(hydr)oxiden (naar [Rennert, 2002]).

Ferricyanide	Ferrocyanide
Outer-sphere en inner-sphere kenmerken	Inner-sphere en precipitatie kenmerken
Meer sorptie bij lagere pH	Meer sorptie bij lagere pH, maar invloed is minder prominent dan bij ferricyanide
Meer sorptie bij lagere ionsterkte	Geen invloed van ionsterkte
Volledige desorptie outer-sphere gecomplexeerde ijzercyaniden door chloride	Geen desorptie door chloride
Volledige desorptie inner-sphere gecomplexeerde ijzercyaniden door fosfaat	Volledige desorptie inner-sphere gecomplexeerde ijzercyaniden door fosfaat alleen bij pH>5,0
Competitie om outer-sphere en inner-sphere adsorptieplaatsen met sulfaat	Alleen competitie om inner-sphere adsorptieplaatsen met sulfaat (dat is bij lage pH)

In tabel 29 zijn de dominanties van de belangrijkste cyanidespecies aangegeven. Ferricomplexen blijken relatief belangrijk op de locaties Axel, Diest, Mechelen, Oostburg, Oude Pekela, Roermond, en Zierikzee. Op de locaties Gent, Haarlem, Lier, Wormer en Zaandam zijn ferrocomplexen dominant.

De dominante aanwezigheid van ferricomplexen kan een verklaring zijn voor de grote relatieve verspreidingsafstanden, zoals die voor de locaties Mechelen, Oostburg en Oude Pekela zijn geschat (zie paragraaf 3.2.2 en figuur 8b). Enigszins tegenstrijding hierbij is dat binnen de groep locaties met dominantie van ferricomplexen dan weer juist een sterkere sorptie en dus een kleinere verspreiding zou worden verwacht voor de sterk zuur reagerende monsters van de laatstgenoemde locaties in vergelijking tot de meer neutraal reagerende monsters van de locaties in Axel, Diest en Zierikzee.

8.5 Saneringsmogelijkheden

8.5.1 Afbreekbaarheid

Vrij cyanide

Over de afbreekbaarheid van vrij cyanide bestaat weinig twijfel. Zowel aëroob als anaëroob kan vrij cyanide door diverse organismen worden afgebroken tot CO₂ en NH₃ of kan het worden opgenomen en worden ingebouwd in aminozuren [Knowles, 1976]. Omdat vrij cyanide echter óók acuut toxisch is voor alle organismen, waarvan de celademhaling plaatsvindt door middel van oxidatieve fosforylering, mogen voor afbraak of opname in celmateriaal nooit té hoge concentraties aanwezig zijn. Vanwege de langzame dissociatie van ijzercyanidecomplexen en door verdunning treden acuut toxische concentraties aan vrij cyanide in de bodem naar verwachting slechts onder uitzonderlijke omstandigheden op. Het gedoseerd vrijkomen van geringe hoeveelheden vrij cyanide kan daarentegen als gunstig worden beoordeeld, omdat daarmee een verwijdering van cyanide wordt bereikt zonder belasting van andere milieucompartimenten.

Ijzercyanidecomplexen

Biologische afbraak van ijzercyanidecomplexen geldt in het algemeen als problematisch. Voorzover afbraak plaatsvindt, is deze vrijwel altijd niet-biologisch van aard of kunnen niet-biologische processen, zoals dissociatie onder invloed van UV, bij de waarnemingen niet worden uitgesloten. Incidenteel schijnt afbraak van ijzercyanidecomplexen echter toch te zijn aangetoond. Dursun et al. [1999] meldt de afbraak van ferrocyanide bij aanwezigheid van glucose als koolstofbron en een niet te lage pH (pH>5) door *Pseudomonas fluorescens*. Ferrocyanide wordt dan benut als stikstofbron en breekt af tot kooldioxide en ammonia. Vanwege de lage pH beschouwt Rennert [2002] een dergelijke afbraak op gasfabrieksterreinen als verwaarloosbaar. De lage pH is echter

alleen ter plaatse van (sommige) ijzeraarde, in de bron, te verwachten. Elders op het terrein en zeker in de pluim, heersen over het algemeen veel hogere pH-waarden, waardoor de pH hier geen belemmering zou behoeven te zijn. Desalniettemin lijkt biologische afbraak van ijzercyaniden geen rol van betekenis te spelen.

Thiocyanaat

Thiocyanaat kan door verschillende bacteriën van het geslacht Thiobacillus worden afgebroken tot kooldioxide, ammonium en sulfaat (Souren, 2000). Daarvoor is wél een aanvullende koolstofbron nodig. Thiobacillus thioparus is een chemolitho-autotrofe bacterie die energie kan genereren uit de afbraak van thiocyanaat. De omzetting vindt plaats onder invloed van het enzym thiocyanaat hydrolase, waarbij thiocyanaat wordt omgezet in carbonyl sulfide en ammonia. De werking van het enzym heeft een optimum bij pH = 7,5 à 8,0 en een temperatuur van 30 tot 40°C [Katayama et al., 1992]:



Geadapteerde bacteriepopulaties kunnen tot 1.400 mg/l SCN afbreken binnen 6 dagen. Deze afbraak wordt geblokkeerd door fenol bij concentraties groter dan 500 mg/l en door cyanide bij concentraties aan CN-vrij groter dan 10 mg/l. Sulfide in concentraties van 32 mg/l en ammonia in concentraties van 4.000 mg/l bij neutrale pH verlengen de afbraakperiode met respectievelijk 3 tot 6 en 4 tot 8 dagen [Paruchuri et al., 1990].

Potenties van (gestimuleerde) afbraak

In SKB-project SV-311 is de afbraak van cyaniden in de pluim onder al dan niet gestimuleerde omstandigheden onderzocht. Ten aanzien van de afbreekbaarheid sluiten de conclusies van dit project aan bij de vermelde gegevens uit de literatuur: vrij cyanide en thiocyanaat zijn aëroob en anaëroob afbreekbaar, ijzercyaniden niet of nauwelijks [Van der Veen en Van der Werf, 2002].

De bruikbaarheid van (gestimuleerde) afbraak bij de sanering van grondwaterverontreinigingen met cyaniden beperkt zich dus tot grondwaterpluimen, waarin een belangrijk deel van de verontreiniging in de vorm van thiocyanaat aanwezig is. Het aandeel van dit soort pluimen in de grondwaterverontreiniging op gasfabrieksterreinen is onbekend, omdat in het verleden weinig aandacht is geschonken aan thiocyanaat (zie hoofdstuk 3). Voor de aanpak van pluimen, die voor een belangrijk deel uit ijzercyanidecomplexen bestaan, biedt (gestimuleerde) afbraak vooralsnog geen mogelijkheden.

8.5.2 Electroreclamatie

Op de locatie in Oostburg is op een beperkt deel van het terrein door HAK Milieutechniek een proefsanering uitgevoerd door middel van in situ electroreclamatie. Het betrof hier electroreclamatie met gelijkstroom. Bij deze vorm van electroreclamatie berust de verwijdering van verontreinigende componenten op het verplaatsen van geladen deeltjes in een aangelegd elektrisch veld. Omdat cyaniden overwegend als negatief geladen ijzercyanidecomplexen voorkomen, zou een opgelegd potentiaalverschil moeten leiden tot een transport van cyaniden van de negatieve kathode naar de positieve anode. Door de cyaniden vervolgens bij de anode af te vangen kunnen zij uit de bodem worden verwijderd [Godschalk en Lageman, 2002].

Laboratoriumexperimenten

Vooruitlopend op de proefsanering in het veld zijn laboratoriumtesten uitgevoerd. Hierbij werd grond met duidelijke blauwkleuring in het middelste compartiment van een plexiglazen opstelling gebracht. Het compartiment was aan weerszijden afgescheiden van twee andere compartimenten door middel van een semi-permeabel doek. In deze gedeelten bevonden zich respectievelijk de anode met anodevloeistof en de kathode met kathodevloeistof. Over de opstelling werd een

electrisch veld aangebracht, waarna in de grond in het middelste compartiment vanaf de kathodezijde een ontkleuring zichtbaar werd, die langzaam groter werd en zich verplaatste in de richting van de anodezijde.

Het experiment is in duplo uitgevoerd, waarbij vooraf én na afloop het gehalte aan CN-totaal in de grond is bepaald. Daarbij was sprake van een afname van 3.300 mg/kg naar 1.310 mg/kg, en van 12.000 mg/kg naar 400 mg/kg [Godschalk en Lageman, 2002].

De ontkleuring toont vrij overtuigend de omzetting van Berlijns blauw of Turnbull's blauw aan. Hoewel geen concentraties aan cyaniden zijn gemeten in het onttrokken water, lijkt de afname van het gehalte in de grond na afloop van het experiment op een effectieve verwijdering van cyaniden uit het systeem te duiden.

Het proces van verwijdering is onduidelijk. Enerzijds kan het worden verklaard uit een verhoging van de pH door de omzetting van H_2O in H_2 en OH^- . Daardoor stijgt de pH en wordt de oplosbaarheid van Berlijns blauw of Turnbull's blauw verhoogd. Anderzijds kan ook sprake zijn van een omwisseling van het uitwisselbare ijzerion in de Berlijns blauw of Turnbull's blauw matrix door een ander kation, bijvoorbeeld calcium, waarmee dan tevens de blauwe kleur verdwijnt (zie paragraaf 7.2). Omdat neerslagen van ijzercyanide met andere kationen dan met ijzer alle beter oplosbaar zijn dan de ijzer-ijzercyanideneerslagen, zal ook dit proces gepaard gaan met een verhoging van de oplosbaarheid en daarmee met een verwijderingsmogelijkheid van cyaniden uit het systeem. Meer kennis van het proces kan de techniek wellicht optimaliseren en vooral ook het vertrouwen in de toepasbaarheid vergroten.

Veldproef

Aansluitend op de laboratoriumexperimenten is een in situ electroreclamatie uitgevoerd op een terreingedeelte van een tiental vierkante meters. Het electroreclamatiesysteem bestond uit twee rijen kathoden met daartussen een rij anoden. De elektroden waren geplaatst op een terreingedeelte waar van tevoren de verontreinigde grond door ontgraven was verwijderd.

De verontreiniging bevond zich derhalve vooral in het grondwater. Tussen de beide kathoderijen en de anoderij zijn vier peilbuizen geplaatst, waarvan twee in de buurt van de kathoderijen en twee in de buurt van de anoderij stonden. De deelsanering heeft circa een half jaar geduurd. Tijdens de deelsanering zijn op zes tijdstippen uit de vier peilbuizen grondwatermonsters genomen en geanalyseerd op thiocynaat, totaal en vrij cyanide [Godschalk en Lageman, 2002].

De resultaten laten tussen het begin van de sanering en de eerste meting tijdens de sanering (na 20 dagen) een afname zien van de concentratie aan cyanide-totaal in de beide peilbuizen die dichtbij de kathode staan. Na deze eerste daling is geen verdere, voor beide peilbuizen éénduidige, significante tendens vast te stellen. In de beide peilbuizen die dichtbij de anode staan, lijkt een afname van de concentratie in de eerste periode tot circa 90 dagen te worden gevolgd door een vrijwel even grote stijging in de daaropvolgende periode tot 180 dagen.

De sterke daling van de concentratie in de beide peilbuizen bij de kathode wordt geweten aan het verdrijven van negatief geladen cyanidecomplexen uit de omgeving van de kathode [Godschalk en Lageman, 2002]. Opvallend is echter dat de aanvangsconcentraties, dus vóórdat met electroreclamatie werd begonnen, bij de beide kathodepeilbuizen (900 tot 1.200 $\mu g/l$) zoveel hoger waren dan bij de anodepeilbuizen (200 tot 300 mg/l). Feitelijk zijn gedurende de electroreclamatieperiode in alle peilbuizen concentraties gemeten tot 200 $\mu g/l$ zonder dat een duidelijk trend waarneembaar is. De geconstateerde afname is wellicht niet zozeer het gevolg van lagere concentraties tijdens de electroreclamatie als door (plaatselijk) hogere concentraties vóór electroreclamatie. De oorzaak hiervan kan liggen in verstoring van de bodemchemische situatie tijdens de inrichting van het proefveld, waardoor de heterogeniteit in grondwaterconcentraties is

toegenomen en toevalligerwijze bij de beide kathodepeilbuizen hogere concentraties zijn ontstaan. Mogelijk speelt ook een rol dat de kathodepeilbuizen dicht bij het niet-ontgraven gebied liggen van waaruit aanvulling met sterker verontreinigd grondwater kan hebben plaatsgevonden.

Potenties van electroreclamatie

De resultaten van proefsanering en laboratoriumexperimenten duiden erop dat electroreclamatie met gelijkstroom bruikbaar lijkt om neerslagen van Berlijns blauw of Turnbull's blauw te mobiliseren. Aantoonbaar transport van cyaniden over grotere afstanden in het grondwater is niet duidelijk aangetoond. Electroreclamatie met gelijkstroom heeft daarmee potenties voor de aanpak van cyanidebronnen, niet zozeer van cyanidepluimen.

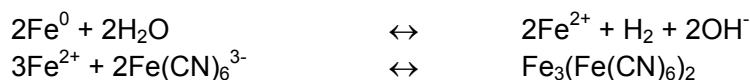
Bij de proefsanering zijn geen concentraties aan thiocynaat en vrij cyanide gemeten boven de detectiegrens. De metingen geven daarom geen uitsluitsel over eventuele omzettingen van de verschillende cyanidevormen. Carey et al [1996] melden echter het ontstaan van gasvormig HCN en H₂S bij electrolyse van (ammonium)thiocynaathoudend afvalwater van de fotografische industrie. Electroreclamatie heeft dus mogelijk aanvullende potenties voor de verwijdering van thiocynaat.

8.5.3 Reactieve schermen

Ghosh et al. [1999b] hebben aan de hand van laboratoriumexperimenten de bruikbaarheid van 'nulwaardig' ijzer onderzocht als precipitatiemedium voor ijzercyaniden in het grondwater. IJzer zou dan in een reactieve barrière kunnen worden ingebracht om een grondwaterpluim van ijzercyaniden af te vangen. In oxiderend milieu berust de werking op:



en in reducerend milieu op:



Ghosh et al. [1999b] concluderen dat de gemeten concentraties aan cyaniden en ijzer overeenkomen met concentraties, zoals die onder aanname van de vorming van solid solutions worden verwacht. In paragraaf 6.4 is aangegeven dat er vooralsnog geen redenen zijn om een dergelijke 'ingewikkelde' en niet-geverifieerde benadering te gebruiken. Bovendien steunt de theorie op de aanname dat ijzercyaniden in het neutrale pH-traject niet sorberen. De onderzoeken van Rennert et al. [Rennert, 2002; Rennert en Mansfeldt 2001; 2002a en 2002b] geven echter een duidelijk andere zienswijze.

In een systeem met (reactief) ijzer moeten precipitatie, sorptie en solid solution-verschijnselen daarom niet zozeer als afzonderlijke processen worden gezien, waartussen moet worden gekozen, maar als verschillende benaderingen die verschillende kanten van hetzelfde proces belichten.

Op basis van hun laboratoriumexperimenten concluderen Ghosh et al. [1999b] dat de toepassing van ijzer in reactieve barrières bruikbaar is voor het afvangen van grondwaterpluimen met ijzercyaniden. De concentraties in het (grond)water, waarmee zij hun experimenten uitvoeren, zijn echter wel erg hoog (CN-totaal > 5.000 µg/l) en zullen zeker in positieve zin hebben bijgedragen aan het resultaat. In hoeverre goede resultaten ook kunnen worden behaald bij lagere (aanvangs)concentraties in het grondwater, is onbekend. De gebruikte hoge concentraties zijn in het veld in ieder geval alleen in of vlakbij de bron te verwachten (hoofdstuk 3). De toepasbaarheid

van ijzerscherminconstructies blijft daarom mogelijk beperkt tot het scheiden van bron en pluim. Voor het afschermen van kwetsbare objecten verderop in de pluim zijn de concentraties in het influent wellicht al te laag.

Een ernstiger nadeel van ijzerscherminconstructies is dat ook de effluentconcentraties in de experimenten hoog zijn en in de orde van grootte liggen van de concentraties, zoals die veelal in grondwaterpluimen op gasfabrieksterreinen worden aangetroffen (CN-totaal tussen 500 en 2.000 µg/l). Dit laatste zou ook kunnen betekenen dat de processen, zoals die bij toevoeging van (reactief) ijzer plaatsvinden, ook zonder deze toevoeging al in de bodem plaatsvinden, bijvoorbeeld door de aanwezigheid van ijzer(hydr)oxidemineralen.

Bij aanvang en in de loop van het project is diverse malen ook de rol van mangaan ter sprake gebracht als mogelijk reagens bij de vastlegging van ijzercyaniden. Uit hoofdstuk 7 blijkt dat mangaan inderdaad een rol heeft in het matigen van de concentraties aan ijzercyaniden in het grondwater. Mangaan heeft derhalve mogelijk toch potenties voor de vastlegging van ijzercyaniden.

Het gebruik van reactieve (ijzer)scherminconstructies voor het immobiliseren van grondwaterverontreiniging met ijzercyaniden is duidelijk nog in een ontwikkelingsstadium. Daarbij is in de eerste plaats een herbezinning nodig op het conceptuele model waarop de werking van immobilisatie is gebaseerd. De resultaten van Ghosh en de conceptuele modellen van Meeussen, Ghosh en Rennert zouden hieraan invulling kunnen geven.

HOOFDSTUK 9

BRON EN PLUIM

In hoofdstuk 3 is de relatieve verspreidingsafstand berekend voor teercomponenten en cyaniden. Dit is de afstand die teercomponenten en cyaniden hebben afgelegd in verhouding tot de afstand die grondwater in dezelfde tijd heeft afgelegd. De pluimgrootte is zodoende gecorrigeerd voor verschillen in geohydrologische parameters. Vanwege de zeer beperkte beschikbaarheid van geohydrologische gegevens en doordat de parameters 'op locatieniveau' zijn geschat zonder rekening te houden met lokale heterogeniteit, is de relatieve verspreidingsafstand een erg onnauwkeurige grootte die slechts gebruikt mag worden om een indicatie te krijgen van de processen die een rol kunnen spelen bij de ontwikkeling van een verontreinigingspluim in het grondwater van voormalige gasfabriekslocaties.

9.1 Teercomponenten

In paragraaf 5.4 is de afstand van de bron tot aan de S-contour berekend voor vaste, laag visceuze en hoog visceuze teren, uitgaande van 3.000 verversingen en een organische stofgehalte van 2%. Paragraaf 3.2 heeft aangetoond dat van de meeste teerbronnen op de locaties de aard (vast, laag of hoog visceus) onbekend is. Het is om die reden moeilijk om de pluimgrootte van teercomponenten te kunnen koppelen aan de emissiekenmerken, zoals die voor het beperkte aantal onderzochte bronnen zijn vastgesteld. Voor enkele locaties is dit misschien tóch mogelijk omdat zich er, voorzover bekend, maar één bron bevindt en deze in het onderzoek is gekarakteriseerd. Dit betreft de locaties Axel (laag visceus) en Oostburg (hoog visceus).

Hoewel bij de selectie van monsternemingslocaties de voorkeur voor bronnen met vermoedelijk vloeibare teer een rol heeft gespeeld, bleek de aard van de teer tijdens de uitvoering vaak 'anders' dan verwacht. De verdeling van vaste, hoog en laag visceuze teren in het onderzoek kan dan ook een eerste indruk zijn voor de verhouding waarin vaste, hoog en laag visceuze teren op gasfabriekslocaties aanwezig zijn. Deze verhouding zou dan grofweg 1:1:1 bedragen. Bij een gemiddeld aantal van 2 à 3 bronnen per locatie (stokerij, teerput, gashouder) is dan de kans groot dat tenminste één van deze bronnen nog vloeibare teer bevat en daarmee bepalend is voor de pluimgrootte.

Uit tabel 32 blijkt dat de waargenomen pluimgrootte op de locaties alleen voor Goes in overeenstemming lijkt met het emissiegedrag van vaste teer.

Dit kan worden verklaard uit de reeds uitgevoerde sanering en komt overeen met de bevinding tijdens het veldwerk dat op de locatie geen vloeibare teerbron kon worden gevonden. De pluimgrootte van de locatie in Goes duidt er niet op dat afbraak significant is.

De pluimgrootte op de locaties Axel, Lier, Zierikzee, Diest en Zaandam lijkt het beste te kunnen worden beschreven door laag visceuze teer aanwezig te veronderstellen met weinig tot veel afbraak. Dit betekent dat op deze locaties alle goed afbreekbare verbindingen en een deel van de matig afbreekbare verbindingen door afbraak uit de pluim zijn verdwenen. Op de locaties Axel, Zierikzee en Diest is inderdaad laag visceuze teer aangetroffen. In Axel betreft dit bovendien vermoedelijk de enige bron. Voor deze locatie lijkt er dus een goede aansluiting te zijn tussen de vastgestelde pluimgrootte en het voorspelde emissiegedrag op basis van de teercharacterisatie.

Tabel 32. Relatieve verspreidingsafstanden voor teercomponenten en hun verhouding ten opzichte van de verwachte verspreidingsafstand voor bronnen met vaste teer, laag visceuze teer en hoog visceuze teer en bij verschillende mate van afbraak (- = onderschatting; + = overschatting verwachte verspreidingsafstand).

Locaties	Relatieve verspreidingsafstand teercomponenten	Vaste teer			Laag visceuze teer			Hoog visceuze teer		
		Veel afbraak	Weinig afbraak	Geen afbraak	Veel afbraak	Weinig afbraak	Geen afbraak	Veel afbraak	Weinig afbraak	Geen afbraak
Goes	0,01	-	-	1,0	+	+	+	+	+	+
Axel	0,02	-	-	-	0,6	2,0	+	-	+	+
Lier	0,02	-	-	-	0,5	1,6	+	-	+	+
Zierikzee	0,02	-	-	-	0,5	1,7	+	-	+	+
Diest	0,03	-	-	-	0,4	1,3	+	-	+	+
Zaandam	0,04	-	-	-	0,4	1,2	+	-	+	+
Haarlem	0,06	-	-	-	-	-	0,8	0,2	2,3	+
Gent	0,06	-	-	-	-	-	0,8	0,2	2,2	+
Wormer	0,07	-	-	-	-	-	0,8	0,2	2,3	+
Oude Pekela	0,14	-	-	-	-	-	-	-	1,1	+
Mechelen 1	0,29	-	-	-	-	-	-	-	-	0,7
Oostburg	0,32	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0
Mechelen 2	0,48	-	-	-	-	-	-	-	-	0,4

Voor de locaties Haarlem, Gent en Wormer wordt de verspreidingsafstand licht onderschat (0,8) indien de emissie wordt voorspeld uit gemiddeld emissiegedrag van laag visceuze teer. Bovendien moet dan geen afbraak aanwezig verondersteld worden. Anderzijds kan de verspreidingsafstand ook worden verklaard onder de veronderstelling dat met name hoog visceuze teer verantwoordelijk is voor de emissie, waarbij weinig tot veel afbraak optreedt. Ook op deze locaties zijn dan alle goed afbreekbare teercomponenten en een deel van de matig afbreekbare componenten door afbraak uit de pluim verdwenen. Op de locaties in Haarlem en Wormer is zeker hoog visceuze teer aanwezig, zodat dit laatste scenario tenminste voor deze locaties het meest aannemelijk is.

De pluimgrootte op de locaties Mechelen en Oostburg duiden op bronnen met hoog visceuze teer als maatgevend voor de emissie, waarbij geen noemenswaardige afbraak zou moeten zijn opgetreden. De goede afbreekbaarheid (41%) van een belangrijk deel van teercomponenten uit hoog visceuze teer (paragraaf 5.5.2), de constatering dat op alle andere locaties wél sprake lijkt van afbraak en het feit dat zelfs zónder afbraak de verspreidingsafstand voor de locatie in Mechelen nog wordt onderschat, duiden erop dat voor de locaties in Mechelen en Oostburg wellicht de pluimgrootte niet juist is vastgesteld (in hoofdstuk 3) of dat onjuiste geohydrologische parameters in de berekeningen zijn gebruikt.

De gegeven vergelijking van waargenomen pluimgrootte en emissiegedrag van teerbronnen moet met zeer veel nuanceringen worden gebracht. De onzekerheden in vaststelling van de pluimgrootte, de onbekendheid van geohydrologische parameters, de heterogeniteit van de bodem, alsmede de grote onzekerheid over de tijd sinds het ontstaan van de verontreiniging – ergens tussen stichting en beëindiging van de fabriek – maakt dat de vergelijking slechts een indicatieve waarde kan bezitten. De indicatie is, dat op alle gasfabrieksterreinen tenminste wel één teerbron met vloeibare teer aanwezig lijkt te zijn en dat ook op alle terreinen wel sprake lijkt van tenminste afbraak van goed afbreekbare teercomponenten en in veel gevallen ook van matig afbreekbare componenten. Dit houdt in dat enkelvoudige aromaten, fenolen en de meeste naftalenen naar verwachting uit de pluim zijn verdwenen en dat naftenobenzenen, antracenen en heterocyclische NSO-verbindingen wellicht de belangrijkste componenten blijken.

9.2 Cyaniden

In tabel 33 zijn de relatieve verspreidingsafstanden van de grondwaterpluimen met cyaniden naar opklimmende grootte gerangschikt en zijn enkele karakteristieken van de cyaniden in de bron en in het grondwater vermeld.

In de beschouwing van mogelijke oorzaken van de verschillen in pluimgrootte neemt de locatie Roermond een aparte plaats in. Indien de verontreiniging hier al door het tamelijk dikke, lemige pakket is doorgedrongen, is de verdunning in het onderliggende watervoerende pakket naar verwachting zo groot dat geen meetbare pluimontwikkeling kan worden vastgesteld. Voor de overige locaties is dit naar verwachting niet of in mindere mate het geval.

Aansluitend op de beschouwingen over het verspreidingsrisico in paragraaf 8.4 kan de verwachting worden uitgesproken dat de relatieve verspreidingsafstand (de relatieve pluimgrootte) groter is naarmate meer ferricomplexen en minder ferrocomplexen aanwezig zijn. Dit geldt met name indien veel sulfaat of chloride aanwezig is die ferricomplexen sterker dan ferrocomplexen van de beschikbare sorptieplaatsen in de bodem kunnen verdringen.

Verder is de pluimgrootte naar verwachting kleiner in zure milieus en is thiocynaat wellicht relatief mobiel. Dit zou dan moeten resulteren in relatief grotere pluimen bij sterkere aanwezigheid van thiocynaat.

Tabel 33. Relatieve verspreidingsafstanden en enkele bron- en pluimkarakteristieken voor cyaniden op de onderzochte locaties.

Locatie	Relatieve verspreidingsafstand cyaniden	%ferri	%ferro	%thio-cyanaat	Grondwater		
					pH	sulfaat	chloride
Roermond	(0,00)	(81)	(0)	(1,9)	-	-	-
Goes	0,04	-	-	-	7,8	11	1,1
Zierikzee	0,06	39	8	0,3	7,0	200	20
Diest	0,06	45	13	0,1	6,4	3.100	200
Lier	0,06	12	12	1,0	6,7	560	46
Zaandam	0,06	23	10	7,1	8,5	150	41
Haarlem	0,08	2	17	68	7,1	210	-
Axel	0,11	49	5	0,1	7,2	87	26
Gent	0,13	23	9	7,8	6,8	2.300	210
Wormer	0,16	15	11	15	7,8	17	110
Mechelen 1	0,38	85	0	2,1	7,2	2.800	59
Oostburg	0,40	61	0	21	7,2	81	2,5
Oude Pekela	0,51	22	0	78	6,0	240	12
Mechelen 2	0,71	85	0	2,1	7,2	2.800	59

Tabel 33 laat geen éénduidige relaties van de relatieve verspreidingsafstand met één van bovengenoemde grootheden zien. Wél kunnen combinaties van grootheden mogelijke verklaringen geven. Deze combinaties zijn wisselend van aard. Hierdoor en omdat het aantal mogelijke combinaties erg groot is, mag aan de beschouwing van de relaties slechts een beperkte waarde worden toegekend.

In zijn algemeenheid kan worden gesteld dat de variatie in pH te klein is om daarvan een significant effect op de verspreidingsafstand te verwachten. Hetzelfde geldt voor de concentraties aan chloride die laag zijn en vele malen lager dan de concentraties, zoals die in de literatuur worden genoemd voor substantiële verdringing van ferricomplexen van het adsorptiecomplex in de bodem (paragraaf 8.3).

Wellicht kan op basis van de gegevens in tabel 33 wél de tendens worden afgeleid dat grotere pluimen gepaard gaan met grotere aandelen aan ferricomplexen in combinatie met hogere concentraties aan sulfaat (Mechelen en Oostburg) óf met grotere aandelen aan thiocyanaat (Oude Pekela). De pluimen op de locaties in Diest (veel ferricomplexen en sulfaat) en Haarlem (veel thiocyanaat) lijken echter niet in het plaatje te passen.

CONCLUSIES

In paragraaf 1.1 zijn de belangrijkste leemten in kennis ten aanzien van een effectieve aanpak van bodemverontreiniging op gasfabrieksterreinen benoemd als:

- het mengselgedrag en de samenstelling van teer;
- de precipitatievormen van cyaniden in ijzeraarde;
- de bijdrage van (deze) precipitatie aan de vertraging van cyaniden tijdens hun transport door de bodem;
- de omstandigheden waaronder thiocynaat aanwezig is.

In dit hoofdstuk wordt aangegeven welke antwoorden aan deze onderzoeksvragen vanuit de uitvoering van het project kunnen worden gegeven. Daarnaast worden de belangrijkste bijkomende conclusies vermeld en zijn een aantal stellingen geformuleerd naar aanleiding van inzichten, zoals die tijdens de uitvoering van het project zijn ontstaan.

10.1 Mengselgedrag en samenstelling van teer

Mengselgedrag en samenstelling betroffen in het basisprojectplan geen afzonderlijke aandachtspunten, maar zaken die in onderlinge relatie staan. Om mengselgedrag goed te kunnen beschrijven is inzicht in de samenstelling nodig. Aan mengselgedrag als zodanig is in het project dan ook geen andere of aanvullende invulling gegeven. Wél is een methode ontwikkeld - de teercharacterisatie - waarmee invoerparameters worden gegenereerd om reeds beschikbare kennis omtrent mengselgedrag met behulp van rekenmodellen te concretiseren. Tevens is in het project van enkele teertypen het mengselgedrag beschreven. Het gaat dan om het gedrag, de risico's en de saneringsmogelijkheden van vaste, hoog visceuze en laag visceuze teer.

Teer bevat weinig paraffinen, olefinen en naftenen. Het overgrote deel wordt gevormd door polycyclische verbindingen, (lichtere) aromaten, fenolen en heterocyclische NSO-verbindingen. Van een aanzienlijk deel van de polycyclische verbindingen valt de wateroplosbaarheid onder de detectiegrens (asfaltene).

Polaire stofgroepen, zoals pyridinen en pyrrolen, anilinen en fenolen, quinolinen en indolen en in mindere mate minder polaire stofgroepen, zoals alkylbenzenen, benzofuranen en benzothiofenen kunnen door hun relatief hoge wateroplosbaarheid maatgevend zijn in de waterfase, óók indien zij slechts in kleine fracties in de teer aanwezig zijn. In verreweg de meeste gevallen zijn de naftalenen echter dominant. Dit wordt veroorzaakt door de combinatie van een niet al te kleine wateroplosbaarheid en een grote fractie in de teerfase.

Vaste teer

Vaste teren bevatten relatief veel zware polycyclische verbindingen en geven een geringe emissie. De opneembaarheid van componenten uit vaste teer is klein, waardoor geen risico's voor de mens aanwezig zijn.

De evenwichtsconcentraties liggen onder de interventiewaarde voor minerale olie, waardoor ten opzichte dáárvan altijd sprake is van een stabiele eindsituatie. Pluimen van vaste teren strekken zich bovendien slechts zelden meer dan enkele meters van de bron uit.

Hoog visceuze teer

Hoog visceuze teren bevatten relatief veel fenolen en NSO-verbindingen en geven een grote emissie.

De opneembaarheid van componenten is groot, waardoor met name risico's bestaan bij (huid)contact met puur product. Het gaat dan om irriterende en carcinogene effecten. Risico's door uitdamping en inademing zijn niet aannemelijk.

Circa 80% van de vrijkomende componenten is goed of matig (aëroob) afbreekbaar. Hoewel in pluimen in het algemeen anaërobe omstandigheden heersen, zal een deel van deze componenten vermoedelijk ook anaëroob afbreken. Hierop duidt in ieder geval de beschouwing van geïnventariseerde verspreidingsafstanden.

De substantiële, goed wateroplosbare en goed afbreekbare fracties, die bovendien het overgrote deel van de risicobepalende componenten bevatten, maken op uitspoeling of gestimuleerde afbraak gebaseerde saneringstechnieken geschikt om grondwaterpluimen aan te pakken die veroorzaakt zijn door hoog visceuze teren.

Laag visceuze teer

Laag visceuze teer bevat relatief veel vluchtige componenten, met name aromaten en geeft een grote emissie.

Evenals voor hoog visceuze teer is de opneembaarheid van componenten groot. Ook voor laag visceuze teer bestaan daarom risico's van irriterende en carcinogene werking bij (huid)contact met puur product. Vanwege het lagere gehalte aan fenolen is de mate van de irriterende werking kleiner dan van hoog visceuze teer. Evenzo doet het lagere gehalte aan NSO-verbindingen een geringere carcinogene werking veronderstellen dan van hoog visceuze teer. De hogere vluchtigheid van een groter deel van de componenten in laag visceuze teer zorgt echter wèl voor een aanvullend risico van uitdamping en inademing.

Circa 90% van de vrijkomende componenten is goed of matig (aëroob) afbreekbaar. Hoewel in pluimen in het algemeen anaërobe omstandigheden heersen, zal een deel van deze componenten vermoedelijk ook anaëroob afbreken. Hierop duidt in ieder geval de beschouwing van geïnventariseerde verspreidingsafstanden.

De substantiële, goed wateroplosbare en goed afbreekbare fracties die bovendien het overgrote deel van de risicobepalende componenten bevatten, maken op uitspoeling of gestimuleerde afbraak gebaseerde saneringstechnieken geschikt om grondwaterpluimen, die veroorzaakt zijn door laag visceuze teren, aan te pakken. Ondanks de grotere vluchtigheid van veel componenten in vergelijking tot vaste en hoog visceuze teer, valt weinig rendement te verwachten van saneringstechnieken die op strippen zijn gebaseerd.

10.2 Verschijningsvormen van cyaniden en gedrag in de pluim

In het sterk zure tot licht basische pH-traject wordt de ijzercyanideconcentratie bepaald door mangaanijzercyanideneerslagen, vermoedelijk vooral $\text{Mn}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$. Daarnaast kan ook Turnbull's blauw aanwezig zijn. In het sterk basische pH-traject treedt onderverzadiging op ten opzichte van alle bekende ijzercyanidehoudende neerslagen. In dit pH-traject wordt de ijzercyanideconcentratie in de bodem bepaald door de oplosbaarheid en verdunning.

De concentraties aan ijzercyaniden nemen in het sterk zure tot zwak basische pH-traject sterk toe met toenemende pH. IJzeraarde mét (blauw)kleuring èn kalk geeft daardoor een grotere emissie dan andere cyanidebronnen. In het neutrale tot basische pH-traject nemen de concentraties niet meer verder toe.

Behalve als ijzercyanideneerslagen en in ijzeraarde kunnen bronnen van cyanideverontreiniging op gasfabrieksterreinen ook aanwezig zijn in een aan kalk gebonden vorm. Deze kalk is dan het restproduct van de natte zuivering op cyaanwaterstof. Deze zuiveringsvorm is bekend van grotere gasfabrieken. Informatie over de productieprocessen geeft echter aanleiding te veronderstellen dat natte zuivering algemeen gangbaar was tot aan het einde van de 19e eeuw.

Kalklagen op gasfabrieksterreinen, die vermoedelijk gerelateerd zijn aan de natte zuivering op cyaniden, bevatten gehalten aan cyaniden-totaal tot 500 mg/kg. De concentraties in het grondwater lijken voorsnog lager dan de concentraties bij 'ijzeraarde'-type cyanideverontreiniging, maar kunnen de interventiewaarde wél overschrijden.

Bij interpretatie van bestaande onderzoeksgegevens is het nuttig na te gaan in hoeverre in de profielbeschrijvingen melding wordt gemaakt van kalk. Met name geldt dit, indien weinig ijzeraarde of (blauw)kleuringen op het terrein zijn aangetroffen. Indien nog veldonderzoek moet worden uitgevoerd, moet de aanwezigheid van kalk zeker een aandachtspunt zijn. Onderscheid moet daarbij worden gemaakt in kalk dat in grotere brokken (>dm³) of in laagjes aanwezig is en in kalk dat in kleine brokjes aanwezig is. Grotere brokken en laagjes duiden op natte zuivering, kleine brokjes op droge zuivering.

Grotere cyanidepluimen in het grondwater lijken gepaard te gaan met grotere aandelen aan ferri-complexen in combinatie met hogere concentraties aan sulfaat óf grotere aandelen aan thiocynaat. Dit sluit aan bij de geringere en meer reversibel geachte sorptie-eigenschappen van deze cyanidespecies in vergelijking tot de ferrocomplexen.

Op de meeste locaties zijn de fracties aan ferricomplexen dominant over de fracties aan ferrocomplexen. Dit is in tegenspraak tot de algemene mening in de literatuur. In monsters van de verzadigde zone lijken ferrocomplexen overigens wél te overheersen.

10.3 Thiocynaat

De aanwezigheid van thiocynaat op gasfabrieksterreinen en de grootte van een eventuele pluim is op de meeste terreinen onbekend, omdat hiernaar in het verleden geen of weinig onderzoek is gedaan. In het grondwater van de bron zijn de concentraties aan thiocynaat in het algemeen laag. Zij overschrijden slechts in circa 30% van de monsters de detectiegrens. Om deze reden zouden ook slechts lage concentraties in de pluim worden verwacht. De fragmentarische gegevens hierover geven echter aan dat juist dít niet altijd het geval is. Dit zou betekenen dat thiocynaat dan 'onderweg' zou moeten worden gevormd. Voorsnog is dit omzettingsproces en de omstandigheden waaronder dit gebeurt onbekend.

De aanwezigheid van thiocynaat in de bron (ijzeraarde) hangt samen met het uitvoeren van regeneratie van ijzeraarde tijdens of ná de gaszuivering. Indien regeneratie tijdens de gaszuivering plaatsvond, ontstond meer thiocynaat en minder ijzercyanide. Helaas is de wijze van regeneratie voor de afzonderlijke gasfabriekslocaties nooit beschreven. Daardoor kan op basis van historische informatie geen uitspraak worden gedaan over de kans thiocynaat op afzonderlijke gasfabrieksterreinen aan te treffen.

De concentraties aan thiocynaat in het grondwater van de bron nemen af met toenemende pH. Thiocynaat zou daardoor met name bij een lage pH in de bron een belangrijk aandeel van de emissie naar de pluim kunnen vormen.

De biologische afbreekbaarheid van thiocynaat maakt dat op biologische afbraak gebaseerde saneringstechnieken alleen interessant zijn bij grondwaterverontreinigingen waar een groot deel van de cyaniden voorkomt in de vorm van thiocynaat.

10.4 Overige conclusies

De verspreidingsafstand van cyaniden in de pluim is steeds groter dan die van teercomponenten. Meestal betreft het een verhoudingsfactor van 1,5 tot 3. De verhoudingsfactor lijkt toe te nemen naarmate een eventueel aanwezig afdekkend pakket sterkere sorptie-eigenschappen bezit. Dit

zorgt blijkbaar voor een relatief sterkere retardatie, mogelijk ook afbraak, van teercomponenten in vergelijking tot (ijzer)cyaniden.

Vaste teren en hoog visceuze teren zijn in alle gevallen slechts aangetroffen in de geroerde laag. Laag visceuze teren zijn alleen aangetroffen in de verzadigde zone.

Grondmonsters met laag visceuze teer bevatten meestal lagere gehalten dan monsters met hoog visceuze teer. Dit wordt veroorzaakt doordat de teer tijdens monsterneming 'uit de boor loopt'. Grondmonsters met vaste teer hebben doorgaans de laagste gehalten, omdat de teer in vaste bronnen vaak meer diffuus aanwezig is. De verdunning met schone grond is daardoor groter.

Ijzeraarde is in sommige gevallen sterk zuurreagerend, in andere gevallen neutraal of licht-basisch. De verschillen worden vermoedelijk veroorzaakt door al dan niet gebruik van kalk tegelijk met ijzeraarde bij de droge zuivering.

De zuurreagerende grondmonsters hebben in het algemeen hogere gehalten aan cyaniden-totaal. Wellicht is in de neutrale en licht basische monsters toch al meer uitloging opgetreden. In de neutrale en licht basisch monsters zijn de gehalten aan thiocynaat in het algemeen hoger.

Het grondwater in cyanidebronnen heeft vrijwel altijd een duidelijk CaSO_4 -karakter. Dit karakter neemt af met toenemende afstand tot de kern, maar is in een groot deel van de pluim nog wel meetbaar.

10.5 Stellingen

Mineralogisch onderzoek is in dit project achterwege gebleven, omdat de prioriteit voor het aanwenden van de beschikbare onderzoekstijd en het beschikbare onderzoeksbudget elders lag. Desalniettemin is mineralogisch onderzoek – met name röntgendiffractie in combinatie met oppervlakte-analyse – gewenst om de aard van concentratiebepalende ijzercyanideneerslagen in grond, onafhankelijk van de identificatie via ionactiviteitsproducten, vast te stellen.

Met name voor teer geldt dat de beschikbare informatie veelal onvoldoende was om de aard van de teerverontreiniging te kunnen koppelen aan bedrijfsprocessen. Een deel van de informatie die in dit project is verzameld, is daardoor onderbelicht gebleven. Te denken valt bijvoorbeeld aan karakteristieke samenstellingen van condensaat ter plaatse van gashouders, van wasolie, zoals die in naftaline- of benzolwassers werden gebruikt en van primaire koolteer ter plaatse van stokerij, koelergebouw en teerputten.

Kennis hiervan maakt een meer directe koppeling mogelijk tussen de aanwezigheid van teer op specifieke delen van het gasfabrieksterrein en hun gedrag, risico's en saneringsmogelijkheden. Het verdient aanbeveling hiermee bij toekomstig onderzoek meer rekening te houden.

De tamelijk goede verklaring, die de benadering van Meeussen voor waargenomen verschijnselen in de bodem geeft en de kanttekeningen, die bij de benadering van Ghosh kunnen worden geplaatst, maakt dat de bodemverontreinigingsproblematiek met betrekking tot cyaniden voorsnog beter volgens het concept van Meeussen kan worden benaderd.

Dat neemt niet weg dat in de benadering door Ghosh interessante aandachtspunten zitten. Met name het concept van solid solutions sluit aan bij literatuur inzake de mineralogie van ijzercyanideverbindingen en bij de meer recente resultaten inzake sorptiegedrag door Rennert et al. Vermeerdering van kennis inzake het gedrag van cyaniden kan wellicht plaatsvinden door de denkconcepten van precipitatie, solid solutions en sorptie te combineren.

Teer

De grootte van de grondwaterpluimen duidt erop dat op alle gasfabrieksterreinen ten minste wel één bron met vloeibare teer aanwezig moet zijn en dat in alle gevallen ook wel sprake lijkt te zijn van afbraak van goed afbreekbare componenten en van enige afbraak van matig afbreekbare componenten. Naftenobenzenen, antracenen en heterocyclische NSO-verbindingen vormen om die reden naar verwachting de belangrijkste componenten in de pluim op grotere afstand van de bron.

Risico's van teer beperken zich tot direct contact met vloeibare teer en inademing van vluchtige componenten uit laag visceuze teer.

Om die reden behoeven vanuit risicoperspectief alleen vloeibare teren in de contactzone en laag visceuze teren in de nabijheid van ruimten met een beperkte ventilatie, te worden verwijderd.

Cyaniden

De inname van ijzercyaniden en thiocynaat via ingestie van grond of grondwater kan alleen in de accidentele of incidentele sfeer de gestelde blootstellingsnormen overschrijden. De effecten daarvan zijn onduidelijk. Risico's tengevolge van ingestie van grond of grondwater zijn in de praktijk verwaarloosbaar.

Ophoping van HCN (blauwzuurgas) in concentraties, die de blootstellingsnorm overschrijden (TCL of MAC), is niet aannemelijk. De grootste kans erop doet zich voor bij bronnen met blauwgekleurde cyanidemineralen, die over een grotere aaneengesloten oppervlakte aanwezig zijn.

Saneringsmogelijkheden

(Gestimuleerde) afbraak van teerpluimen moet met name gericht zijn op het verwijderen van componenten, die maatgevend zijn voor het risico. Het bereiken van concentraties 'beneden de interventiewaarde' zal moeilijk zijn.

De bruikbaarheid van (gestimuleerde) afbraak bij sanering van cyanidepluimen is beperkt tot grondwaterverontreinigingen, waarin een substantieel deel in de vorm van thiocynaat aanwezig is.

Electroreclamatie met gelijkstroom lijkt ijzercyanideneerslagen te kunnen mobiliseren en daarmee bruikbaar te zijn voor sanering van cyanidebronnen. Potenties voor sanering van grondwaterpluimen zijn niet aangetoond.

De bruikbaarheid van reactieve schermen voor het immobiliseren of afschermen van cyanidepluimen verkeert nog in een ontwikkelstadium. Hierbij bestaat in de eerste plaats behoefte aan een goed conceptueel model, waarop de werking kan zijn gebaseerd. Dit model zal naar verwachting elementen bevatten van zowel de benadering volgens Meeussen (precipitatie), volgens Ghosh (solid solutions) als volgens Rennert (inner- en outersphere sorptie).

LITERATUUR

Badger, G.M., R.W.L. Kimber en T.M. Spotwood, 1960. Mode of formation of 3,4-benzopyrene in human environment. *Nature* 187, 663-665.

Beck, M.T., 1987. Critical survey of stability constants of cyano complexes. *Pure & Applied Chemistry*, 59, 1703-1720.

Bercken, J.M.M. van den, H. van Genderen en M. de Vlieger, 1986. Neurotoxische Stoffen. *Toxicologische Reeks*, 4. Pudoc Wageningen.

Berzelius, J.J., 1820. *Ann. Chim. Phys.*, 15, p155. In: *Gmelin Index*, deel 59, B3, 1075-1083.

Beyderwellen, J. en G. Spee, 19?? (jaartal onbekend). Gas en de toepassing van gas in de industrie. *Diligentia Reeks*. Uitgeverij Diligentia Amsterdam.

Blum, L., 1891. *Z. Anal. Ch.*, 30, p282. In: *Gmelin Index*, deel 59, B3, 1152-1153.

Borden, R.C. and C. Kao, 1989. Water flushing of trapped residual hydrocarbon: Mathematical model development and laboratory validation. In: *Proceedings Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water*, Houston, TX, Nov. 15-17, 1989. *Natl. Water Well Assoc.*, Dublin, OH, pp 473-486.

Brown, J.C., 1907. *J. Chem. Soc.*, 91, 1826. In: *Gmelin Index*, deel 59 B3, 1079.

Burris, D.R. en W.G. MacIntyre, 1986. A thermodynamic study of solutions of liquid hydrocarbon mixtures in water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 1545-1549.

Capone, S., A. De Robertis, S. Sammartano en C. Rigano, 1986. *Thermochimica Acta*, 102, 1-14.

Carey, J.J., S.N. Lowery, D.R. English en R.T. Emerich, 1996. Decomposition of thiocyanates during electrolysis. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 57(11), 1044-1046.

CEN, 2001. Characterization of waste-leaching behaviour test - pH dependance test with initial acid/base addition. TC292 WI 292032

Cheng, W.P. en C. Huang, 1996. Adsorption characteristics of iron-cyanide complex on γ -Al₂O₃ interface: a coagulation approach. *J. Colloid Interface Sci.*, 213, 204-207.

Chiou, C.T., L.J. Peters en V.H. Freed, 1979. A physical concept of soil-water equilibria for non-ionic organic compounds. *Science* 206, 831-832.

Dursun, A.Y., A. Calik en Z. Aksu, 1999. Degradation of ferrous(II) cyanide complex ions by *Pseudomonas fluorescens*. *Process Biochem.*, 34, 901-908.

Enzyklopädie der technischen Chemie, 1931. 2e druk. Urban & Schwarzenberg. Berlin.

Franken, R.O.G., A.J. Baars, G.H. Crommentuijn en P. Otten, 1999. A proposal for revised intervention values for petroleum hydrocarbons ('minerale olie') on base of fractions of petroleum hydrocarbons. National Institute of Public Health and the Environment. RIVM-report 711701015. Bilthoven, The Netherlands.

Fried, J.J. P. Muntzer and L. Zilliox, 1979. Ground-water pollution by transfer of oil hydrocarbons. *Ground Water*, 17 (6), 586-594.

Fukayama, H., M. Nasu, S. Murakami en M. Sugawara, 1992. Examination of antithyroid effects of smoking products in cultured thyroid follicles: only thiocyanate is a potent antithyroid agent. *Acta Endocrinol.*, 127(6), 520-525.

Ghezzi, R., en M. Bozza Marrubini, 1979. Prussian blue in the treatment of thallium intoxication. *Veterinary and Human Toxicology*, 21, 64-66.

Ghosh, R.S., D.A. Dzombak en R.G. Luthy, 1999a. Equilibrium precipitation and dissolution of iron cyanide solids in water. *Environ. Eng. Science*, 16(4), 293-313.

Ghosh, R.S., D.A. Dzombak, R.G. Luthy en J.R. Smith, 1999b. In situ treatment of cyanide-contaminated groundwater by iron cyanide precipitation. *Water Environmental Research*, 71(6), 1217-1228.

Godschalk, M.S. en R. Lageman, 2002. In-situ-sanering cyaniden een feit. *Bodem*, 2002(2), 73-75.

Groote, P., 1995. Kapitaalvorming in infrastructuur in Nederland 1800-1913. Capelle aan de IJssel.

Grube, G. en B. Dulk, 1920. *Z. Anorg. Ch.*, 33 I, p141. In: *Gmelin Index*, deel 59 B3, 1075-1083.

Heydlauf, H., 1969. Ferric-cyanoferrate(II): an effective antidote in thallium poisoning. *European Journal of Pharmacology*, 6(3), 340-344.

Jansma, K., 1990. Licht en warmte, anderhalve eeuw energie in Friesland, 1840-1990. PENN Publiciteit b.v. in opdracht van de N.V. Energie Samenwerking Friesland, Leeuwarden.

Karickhoff, S.W., 1981. Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere* 10(8), 833-846.

Katayama, Y., Y. Narahara, Y. Inoue, F. Amano, T. Kanagawa en H. Kuraishi, 1992. A thiocyanate hydrolase of *thiobacillus thioparus*. A novel enzyme catalyzing the formation of carbonyl sulfide from thiocyanate. *J. Biol. Chem.*, 267(13), 9170-9175.

Keizer, M.G., J.C.L. Meeussen en W.H. van Riemsdijk, 1995. Manganese iron cyanide as possible mineral form in contaminated non-acid soils. *Land Contamination & Reclamation*, 3(4), 13/7-13/9

Kjeldsen, P., 1999. Behaviour of cyanides in soil and groundwater: a review. *Water, Air and Soil Pollution*, 115, 279-307.

Knowles, C.J., 1976. Microorganisms and cyanide. *Bacteriological Reviews*, 40(3), 652-680.

- Koeman, J.H., 1983. Algemene inleiding in de toxicologie. Toxicologische Reeks. Pudoc Wageningen
- Kolthoff, I.M., 1923. Z. Anal. Ch., 62, p209-213. In: Gmelin Index, deel 59 B3, 1152-1153.
- Koning, J. de., 1995. Het onderzoek naar de gekombineerde behandeling van met hexacyanoferraat verontreinigd grondwater en stedelijk afvalwater. Proefschrift Technische Universiteit Delft.
- Kostenbader, P.D. en J.W. Flecksteiner, 1969. Biological oxidation of coke plant weak ammonia liquor. Journal of the Water Pollution Control Federation, 41, 199-207.
- Köster, H.W., 2001. Risk assessment of historical soil contamination with cyanides; origin, potential human exposure and evaluation of intervention values. National Institute of Public Health and the Environment. RIVM-report 711701019. Bilthoven, The Netherlands.
- Mackay, D., W.Y. Shiu, A. Maijanen and S. Feenstra, 1991. Dissolution of non-aqueous phase liquids in groundwater. J. Contam. Hydrol., 8, 23-42.
- Marchand, E., 1844. J. Chim. Med., 2, 10, p558. In: Gmelin Index, deel 59 B3, 1079.
- Meeussen, J.C.L., M.G. Keizer, W.H. van Riemsdijk en F.A.M. de Haan, 1992a. Dissolution behavior of iron cyanide (Prussian blue) in contaminated soils. Environ. Sci. Technol., 26, 1832-1838.
- Meeussen, J.C.L., M.G. Keizer en F.A.M. de Haan, 1992b. Chemical stability and decomposition rate of iron cyanide complexes in soil solutions. Environ. Sci. Technol., 26(3), 511-516.
- Meeussen, J.C.L., M.G. Keizer, W.H. van Riemsdijk en F.A.M. de Haan, 1994. Solubility of cyanide in contaminated soils. J. Environ. Qual., 23, 785-792.
- Miller, C.T., M.M. Poirier-McNeill en A.S. Mayer, 1990. Dissolution of trapped non-aqueous phase liquids: mass transfer characteristics. Water Resources Research, 26(11), 2783-2796.
- Neufeld, R.D. en T. Valiknac, 1979. Inhibition of phenol biodegradation by thiocyanate. J. Water Pollut. Control Fed., 51(9), 2283-2291.
- Oss, J.F. van, 1936. Warenkennis en Technologie. N.V. Internationale Uitgevers & Handelsmaatschappij Amsterdam.
- Paruchuri, Y.L., N. Shivaraman en P. Kumaran, 1990. Microbial transformation of thiocyanate. Environ. Pollut., 68(1-2), 15-28.
- Peters, W., 1912. Z. Anorg. Ch., 77, p147 en p162. In: Gmelin Index, deel 59 B3, 1152-1153.
- Pol, H., 1982. Stads gasproductie in Nederland en de consequenties in verband met bodemverontreiniging. RUG. Groningen
- Powers, S.E., C.O. Loureiro, L.M. Abriola and W.J. Weber, 1991. Theoretical study of the significance of nonequilibrium dissolution of non-aqueous phase liquids in subsurface systems. Water Resour. Res., 27 (4), 463-477.

Powers, S.E., L.M. Abriola en W.J. Weber Jr., 1994. An experimental investigation of nonaqueous phase liquid dissolution in saturated subsurface systems: transient mass transfer rates. *Water Resources Research*, 30(2), 321-332.

Priddle, M.W. and K.T.B. MacQuarrie, 1994. Dissolution of creosote in groundwater: an experimental and modeling investigation. *J. of Contaminant Hydrology*, 15, 27-56

Rennert, T., 2002. Sorption of iron-cyanide complexes on iron oxides and in soils. Dissertation Fakultät für Geowissenschaften der Ruhr-Universität Bochum.

Rennert, T., en T. Mansfeldt, 2001. Sorption of iron-cyanide complexes on goethite. *Eur. J. of Soil Sci.*, 52, 121-128

Rennert, T., en T. Mansfeldt, 2002a. Sorption of iron-cyanide complexes on goethite in the presence of sulfate and desorption with phosphate and chloride. *J. of Environ. Qual.*, 31, 745-751.

Rennert, T., en T. Mansfeldt, 2002b. Sorption of iron-cyanide complexes in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 66, 437-444.

Schenk, B. en B.M. Wilke, 1984. Cyanidabsorption an Sesquioxiden, Tonmineralen und Huminstoffen. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 147, 669-679.

Schwarzkopf, P., 1911. Abh. Deutsch. Naturw.-med. Vereins Böhmen "Lotos", p36. In: *Gmelin Index*, deel 59 B3, 1075

Sehmel, G.A., 1989. Cyanide and antimony thermodynamic database for the aqueous species and solids for the EPA-MINTEQ Geochemical Code. Rep. PNL-6835, Pac. Northwest Lab., Richland, Wash.

Shifrin, N.S., B.D. Beck, T.D. Gauthier, S.D. Chapnick en G. Goodman, 1996. Chemistry, toxicology and human health risk of cyanide compounds in soils at former manufactured gas plant sites. *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 23, 106-116.

Shiu, W.Y., A. Maijanen, A.L.Y. Ng en D. Mackay, 1988. Preparation of aqueous solutions of sparingly soluble organic substances: II Multicomponent systems - hydrocarbon mixtures and petroleum products. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 7, 125-137.

Souren, A.W.M.G., 2000. Living with cyanide. *The Geochemical News*, 105, oktober 2000.

Stevens, W., C. van Peteghem, A. Heyndrickx en F. Barbier, 1974. Eleven cases of thallium intoxication treated with Prussian blue. *Int. J. Clin. Pharmacol. Ther. Toxicol.*, 10(1), 1-22.

Stevenson, F.J., 1994. *Humus Chemistry*. 2nd edition. John Wiley & Sons. New York.

Theis, T.L., R. Iyer en L.W. Kaul, 1988. Kinetic studies of cadmium and ferricyanide adsorption on goethite. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1013-1017.

Treadwell, W.D. en D. Chervet, 1923. *Helv. Chim. Acta*, 6, p550-553. In *Gmelin Index*, deel 59 B3, p1152-1153.

TTE, 2000. Karakterisering van bronnen van bodemverontreiniging op voormalige Gasfabrieksterreinen. Basisprojectplan SKB-project SV-318. The Three Engineers Deventer.

Veen, A.J. van der en A.W. van der Werf, 2002. Biologische in-situ-aanpak van de mobiele grondwaterverontreiniging van voormalige gasfabrieksterreinen. *Bodem*, 2002(2), 67-69.

Visschers, M. en K. Verschueren, 1988. Teer- en PAK-problematiek bij onderzoek van bodemverontreinigingsgevallen met teerachtige stoffen. Reeks Bodembescherming nr. 72. Staatsuitgeverij, Den Haag

Walker, P.H., 1895. *J. Am. Soc.*, 17, p931. In: Gmelin Index, deel 59 B3, 1075-1083.

Werner, F.F., 1919. *Z. Anal. Ch.*, 58, p23. In: Gmelin Index, deel 59 B3, 1152-1153.

Williams, H.E., 1912. *Chem. World*, 1, p43. In: Gmelin Index, deel 59 B3, 1152-1153.

Williams, H.E., 1913. *Pr. Chem. Soc.*, 29, p32. In: Gmelin Index, deel 59 B3, 1152-1153.

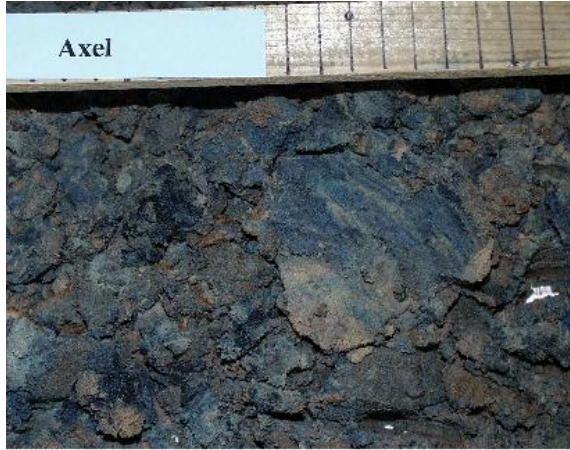
BIJLAGE A

CONVERSIETABEL VOOR PROJECT- EN RAPPORTONDERDELEN

Onderdeel in basisprojectplan		Onderdeel in rapport	
Nr.	Omschrijving	Paragraaf	Titel
1a.1	Karakterisering van de pluim in relatie tot de bron Vaststellen van locaties voor monsterneming	3.2	Inventarisatie van bestaande gegevens
1a.2		3.1	Selectie van locaties
1b	Chemische karakterisering van de teerbron	5.1	Teerkarakterisaties
1c	Chemische karakterisering van de cyanidebron	8.1	Cyanidekarakterisaties
1d	Koppeling van de karakterisering van bron en pluim	9	Bron en pluim
2a.	Verschillen tussen teer en minerale olie in relatie tot de chemische karakterisatie	Bijlage E	Methode van teerkarakterisatie
2b.1	Vaststellen van het oplosbaarheidsproduct van mangaanijzercyaniden Vaststellen van de complexvormingsconstanten van ammoniumijzercyanidecomplexen	7.1	Werkwijze en meetresultaten schudproeven
2b.2			
2c	Vaststellen oplos- en complexvormingsgedrag van cyaniden	7.2	Schudproeven onder locatieomstandigheden
		7.3	(1e serie) Schudproeven onder aangepaste pH (2e serie)
2d	Mineralogisch onderzoek en korreloppervlakte-analyse	6.2	IJzercyanidehoudende neerslagen
2e	Vaststellen desorptiegedrag	8.4	Verspreidingsrisico's van cyaniden
2f	Evaluatie van de denkmodellen	Bijlage E	Teerkarakterisatie als product
		6.1	Conceptueel model voor cyaniden
		6.4	Alternatief conceptueel model voor cyaniden
3a	Gevolgen voor risico-inschatting en mogelijkheden voor sanering	5.3	Risico's van teer voor de mens
		5.4	Verspreidingsrisico's van teer
		5.5	Saneringsmogelijkheden voor teer
		8.3	Risico's van cyaniden voor de mens
		8.4	Verspreidingsrisico's van cyaniden
8.5	Saneringsmogelijkheden voor cyaniden		
3b	Relaties met nevenprojecten	5.5.2	Afbreekbaarheid van teercomponenten in de pluim
		8.5	Saneringsmogelijkheden voor cyaniden
3c	Vertaling naar situatie op niet-specifiek onderzochte locaties	4	Monsterkarakterisering
		5.2	Koppeling aan veldkenmerken teer
		8.2	Koppeling aan veldkenmerken cyaniden
aanvullend		2	Achtergronden
		6.3	Oplosbaarheid van ijzercyanideneerslagen

BIJLAGE B

FOTO'S VAN CYANIDEMONSTERS



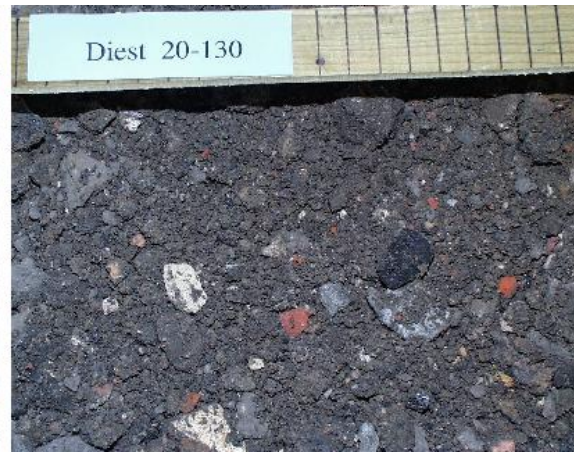
Axel-nat



Axel-droog



Diest 1-nat



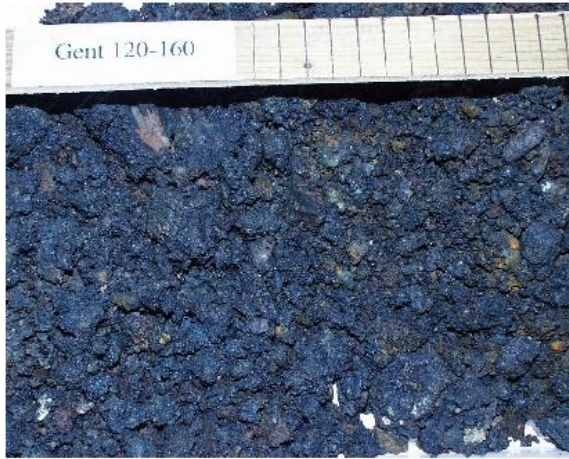
Diest 1-droog



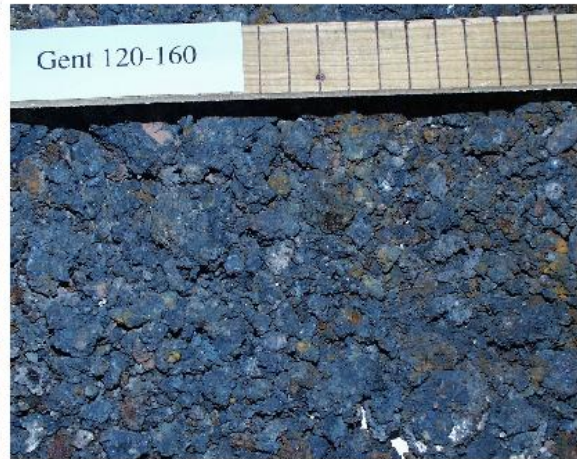
Diest 2-nat



Diest 2-droog



Gent-nat



Gent-droog



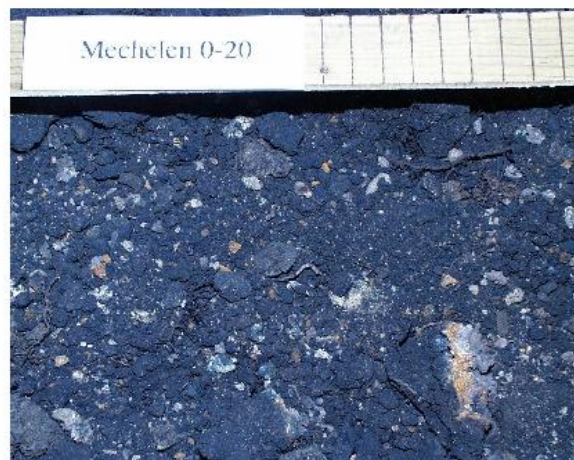
Lier-nat



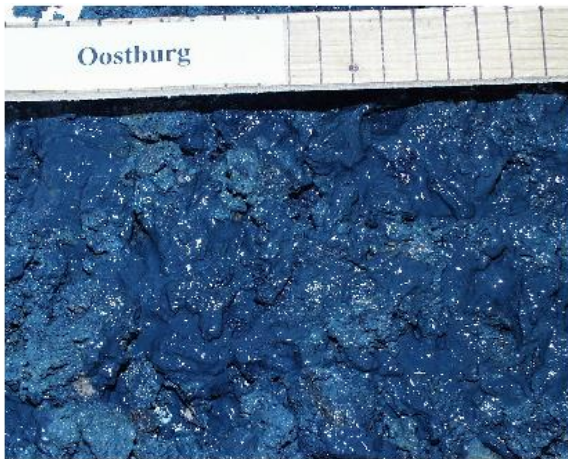
Lier-droog



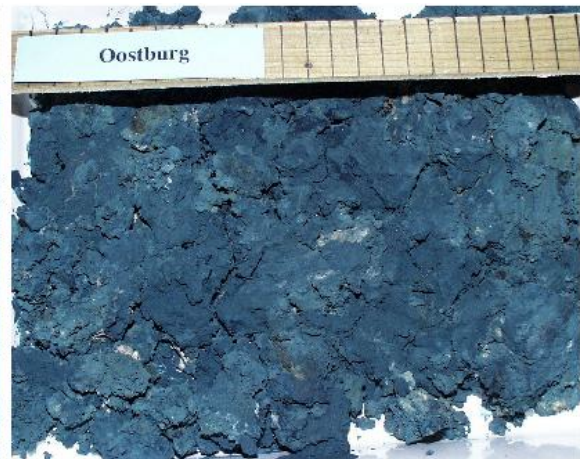
Mechelen-nat



Mechelen-droog



Oostburg-nat



Oostburg-droog



Oude Pekela-nat



Oude Pekela-droog



Wormer 1-nat



Wormer 1-droog



Wormer 2-nat



Wormer 2-droog



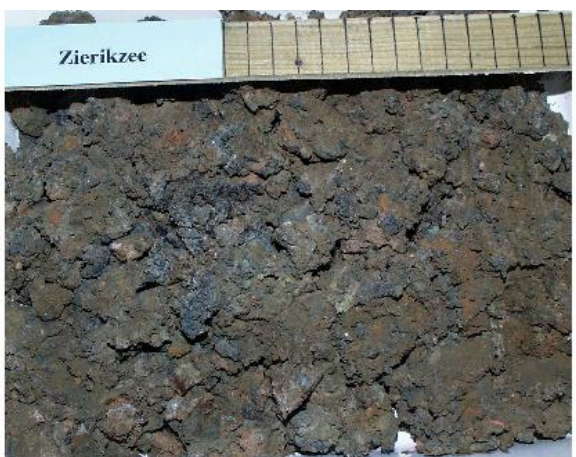
Zaandam-nat



Zaandam-droog



Zierikzee-nat



Zierikzee-droog



Haarlem 1-nat



Haarlem 1-droog



Haarlem 2-nat



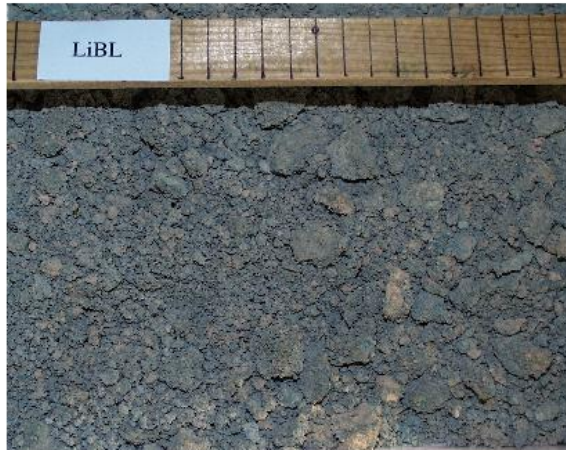
Haarlem 2-droog



Roermond 1-nat



Roermond 1-droog



Roermond 2-nat



Roermond 2-droog

BIJLAGE C

RESULTATEN CYANIDEMONSTERS

Locatie	Diepte (m -mv)	Vorm	Kleur	Droog-rest (% w/w)	> 2 mm (% w/w)	< 2 µm (% w/w)	CaCO3 (% w/w)	Globei-verlies (% w/w)	pH	Eh (mV)	Fe-extr. (mg/kg)	Mn-extr. (mg/kg)	S-extr. (mg/kg)	CN-t (mg/kg)	CN-v (mg/kg)	SCN (mg/kg)
Axel	1,1-1,2	Inspoeling	Blauwgroen	80,3	0	5,3	0,5	1,3	7,91	302	1.000	4,1	38,1	533	15,6	13,4
Diest 1	0,2-1,3	IJzeraarde	Donkerbruin	86,9	56	6,8	0,0	2,6	8,50	443	4.600	213,7	18,2	116	1,04	9,54
Diest 2	1,3-1,6	IJzeraarde	Roodbruin													
Gent	1,2-1,6	IJzeraarde	Donkerblauw	74,4	35	8,4	1,1	15,3	6,06	186	21.100	24,8		10.280	48,0	109
Haarlem 1	0,9-1,1	IJzeraarde	Roodbruin													
Haarlem 2	0,5-0,6	Inspoeling	Groen													
Lier 1	1,7-1,8	Sintelachtig	Groene glans	83,7	0	6,8	2,1	1,7	8,26	132	3.500	18,4	54,8	490	7,32	6,25
Lier 2	3,1-3,8	Sintelachtig	Zwart	87,3	0				8,08	132			41,9	560	8,92	5,2
Lier 3	4,3-4,5	Sintelachtig	Blauwgroen	95,1	0				7,95	134				144	7,00	0,98
Mechelen	0,0-0,2	IJzeraarde	Donkerblauw	92,0	22	2,3	0,1	54,3	4,24	499	5.900	4,1	66,6	46.060	2.360	365
Oostburg	0,5-1,0	IJzeraarde	Donkerblauw	64,8	10	8,2	0,0	50,6	2,55	453	4.200	0,0	1.820	29.160	137	1.810
Oude Pekela	0,1-0,4	IJzeraarde	Lichtblauw	61,7	0	7,6	0,0	69,2	2,56	573	8.600	6,3	654	39.550	450	3.170
Roermond 1		Inspoeling	Lichtblauw						2,79	672						
Roermond 2		IJzeraarde	Donkerblauw						1,77	799						
Wormer	0,7-0,9	IJzeraarde	Blauwzwart	60,1	42	9,0	0,0	40,3	5,85	484	7.100	4,1	91,4	5.370	11,0	100
Zaandam	0,5-0,8	IJzeraarde	Donkerblauw	81,0	50	0,8	0,5	13,7	7,28	430	13.700	188,6	1.553	5.780	41,0	366
Zierikzee	0,7-1,2	IJzeraarde	Lichtblauw	74,3	30	1,4	0,4	5,5	7,16	217	9.300	31,7	486	3.070	13,8	8,28

BIJLAGE D

RESULTATEN GRONDWATERMONSTERS

Locatie	Peilbuis	Diepte (m -mv)	Stuyfzand- classificatie	Veld				Laboratorium					
				pH	Eh	EC	T	pH	EC	CN-tot.	CN-vrij	SCN	
Axel	1	1,0-2,0	g1CaMIS	7,2	15	620	13,6	6,81	553	10	< 5,0	< 5,0	
Diest 1	13		G0CaSO4	6,4	270	396	12,5	6,74	325	182	< 5,0	< 5,0	
Diest 2	204		f3NH4SO4	6,3	-8	510	12,5	8,01	5.020				
Gent 1	113		f3NaSO4+					7,04	2.960				
Gent 2			F3CaSO4+	6,8	-170	798	13,7	7,28	3.240	1.090	8,0	16,3	
Goes	1		G*CaSO4	7,8	-70	270	14,3	7,41	100	477	< 5,0	< 5,0	
Haarlem	2062			7,1		3.700				230	< 5,0	350	
Lier 1	4		F2CaSO4+	6,8	-62	1.442	13,8	6,68	1.148	584	< 5,0	< 5,0	
Lier 2	5		G1CaSO4	6,6	-156	721	11,9	6,61	528	252	5,5	6,84	
Lier 3	9												
Mechelen 1	100		F1CaSO4+	7,1	92	2.300	13,2	7,02	1.798	844	< 5,0	< 5,0	
Mechelen 2	102		g2CaHCO3	7,3	-113	1.336	14,1	7,15	1.029	452	< 5,0	19	
Oostburg 1	'hek'		G*CaSO4+	7,3	120	670	12,8	7,10	137	88	< 5,0	< 5,0	
Oostburg 2	'inrit'		g1CaMIS	7,1	120	188	13,0	7,10	488	106	< 5,0	< 5,0	
Oude Pekela 1	1		g2MgSO4	6,9	-57	1.082	11,3	6,70	888	532	< 5,0	< 5,0	
Oude Pekela 2	100		g0NH4SO4	5,1	-203	162	11,5	5,16	148	42	< 5,0	< 5,0	
Wormer 1	1		F2NaHCO3	7,8	-60	1.460	9,9	6,79	1.166	96	< 5,0	< 5,0	
Wormer 2	2		F2NH4HCO3	7,9	-158	1.340	9,6	6,79	1.094	112	< 5,0	10,2	
Zaandam 1	1		F2CaMIS	8,8	67	920	10,3	7,14	819	938	13,6	13,6	
Zaandam 2	2		f2CaCl	8,1	-150	2.010	6,5	6,77	1.639	756	10,8	10,8	
Zierikzee 1	1		g2CaSO4	7,1	-55	1.170	12,8	6,87	872	4.890	13,7	31	
Zierikzee 2	2		g2CaSO4	6,9	-195	680	12,9	6,87	832	49	< 5,0	< 5,0	

	Macro-kationen										Macro-anionen									
	Na	K	Mg	Ca	NH4	Al	Fe	Mn	Br	Cl	DIC	SO4	NO2	NO3	SiO2	PO4	DOC			
Axel	30,14	17,60	9,397	105,2	0,015	0,001	0,042	0,443	0,279	26,15	89,5	86,63	0,025	2,877	12,22	0,620	5,5			
Diest 1	12,57	7,00	3,769	59,1	0,015	0,004	0,101	0,014	0,000	1,934	59,1	52,53	0,025	8,214	10,87	0,188	6,2			
Diest 2	104,3	11,13	1,164	10,8	1009	0,065	0,598	0,026	1,257	200,4	415,8	3079	0,025	0,025	10,84	3,918	380,1			
Gent 1	735,4	19,54	10,4	103,1	16,2	1,034	56,6	2,222	1,032	212,0	257,8	2313	9,775	0,025	32,27	14,85	80,7			
Gent 2	57,58	9,99	65,7	517,8	273	0,001	0,656	2,448	0,287	73,06	268,0	4208	2,121	4,099	38,27	0,179	20,1			
Goes	2,59	2,55	1,154	17,9	0,015	0,010	1,081	0,364	0,000	1,048	14,3	11,1	0,025	2,292	7,35	0,785	2,7			
Haarlem			47,0	344,0			0,093	0,390			2,000*	210					97,0			
Lier 1	40,71	35,65	23,6	198,8	15,8	0,003	32,3	0,755	0,196	45,77	178,8	558,8	0,025	0,482	16,15	7,959	5,9			
Lier 2	5,02	2,65	4,392	113,2	10,2	0,001	8,463	0,767	0,025	2,735	80,9	234,8	0,025	0,810	28,77	0,113	2,6			
Lier 3																				
Mechelen 1	46,78	13,58	34,2	487,6	0,015	0,006	0,178	0,481	0,168	58,27	70,9	2807	0,025	107,2	25,59	0,066	8,7			
Mechelen 2	7,97	6,49	22,5	196,7	38,9	0,003	4,466	0,899	0,046	8,720	189,7	110,9	0,025	0,025	25,00	0,536	8,7			
Oostburg 1	2,70	4,46	1,669	33,7	0,015	0,009	0,069	0,027	0,025	2,532	8,0	81,42	0,025	9,699	9,62	4,651	4,2			
Oostburg 2	26,90	6,57	16,5	107,5	0,015	0,001	0,067	1,908	0,348	25,77	83,8	92,64	0,025	1,317	33,06	2,330	11,0			
Oude Pekela 1	19,16	10,05	74,3	114,0	0,395	0,007	5,230	0,411	0,061	11,83	123,5	243,1	0,081	1,789	22,13	3,261	11,5			
Oude Pekela 2	4,62	1,25	1,029	5,055	11,5	1,660	3,189	0,078	0,077	12,26	51,2	111,9	0,025	0,025	58,09	1,823	48,6			
Wormer 1	165,7	35,61	35,1	111,3	18,9	0,003	0,854	1,781	0,837	106,0	212,5	16,75	0,061	3,484	45,81	4,153	22,0			
Wormer 2	46,1	20,61	9,177	63,4	136	0,005	0,656	0,504	0,722	56,1	168,8	18,78	1,241	0,025	38,03	10,87	35,9			
Zaandam 1	48,2	16,46	21,6	163,0	0,015	0,001	0,518	1,257	0,264	41,19	136,7	153,9	7,699	0,087	41,80	11,12	7,1			
Zaandam 2	242,1	23,47	52,0	159,4	15,0	0,004	5,534	3,353	1,555	271,4	232,8	10,17	6,965	0,025	46,20	2,518	10,1			
Zierikzee 1	18,10	3,21	7,525	175,5	41,7	0,001	0,268	0,169	0,066	19,61	140,0	203,4	0,041	0,025	47,57	10,87	18,8			
Zierikzee 2	23,78	12,25	12,7	205,0	0,437	0,001	0,044	0,075	0,135	28,17	125,4	250,6	0,025	0,025	32,89	2,678	10,4			

* als bicarbonaat

BIJLAGE E

METHODE VAN TEERKARAKTERISATIE

E1 Opzet en werkwijze

E.1.1 Doelstelling

Om het gedrag en de risico's van teer te kunnen beoordelen en eventuele verschillen in samenstelling te kunnen aangeven, zoals die op basis van verschillende bedrijfsprocessen of verschillen in voorkomen zijn te verwachten, is een methode ontwikkeld om teer te kunnen karakteriseren.

E.1.2 Werkwijze

Uitgangspunt voor de ontwikkeling van de teerkarakteriseringsmethode was een reeds eerder, in NOBIS-verband ontwikkelde oliekaracteriseringsmethode - de oliekaracterisatie -. Deze methode is gebaseerd op een (stofgroep)identificatie van de afzonderlijke componenten in het olie- c.q. teermengsel aan de hand van retentietijd en wateroplosbaarheid. Het principe van de methode is beschreven in bijlage A van het basisprojectplan [TTE, 2000].

De ontwikkeling van de teerkarakterisatie heeft plaatsgevonden in drie stappen:

- het geschikt maken van de 'identificatieprocedure' voor componenten die niet in olie, maar wel in teer voorkomen;
- het kiezen van een geschikte extractieprocedure voorafgaande aan de gaschromatografische analyse;
- het vaststellen van de tijd die nodig is voor het bereiken van evenwicht tussen water en teer in het kolomexperiment.

De beide eerste onderdelen zijn op hun beurt óók weer uiteengevallen in een aantal verschillende werkzaamheden:

- het inventariseren van literatuurgegevens over de samenstelling van teer;
- het zoeken van de benodigde fysisch-chemische eigenschappen van deze stoffen;
- het opstellen van een 'identificatie-diagram';

en

- het vaststellen van de reproduceerbaarheid van de methode;
- het vaststellen van de opbrengst ('recovery');
- de invloed van het extractiemiddel;
- de invloed van de ontsluitingstechniek.

E.1.3 Uitgangsmateriaal

De experimenten voor het vaststellen van de mogelijkheden van de oliekaracterisatiemethode voor de karakterisering van teer zijn uitgevoerd op een monster met hoog visceuze teer van de locatie Oostburg en op een monster met laag visceuze teer van de locatie Zierikzee.

Het monster van de locatie Oostburg is gekozen, omdat dit in een vroeg stadium van het onderzoek beschikbaar was. Het monster bevatte teerdeeltjes van een stopverfachtige substantie waarin, aan de breukvlakken met name, vloeibare teer zichtbaar aanwezig was. Voor het overige was het monster zeer heterogeen. Naast geroerde grond van zandige klei en zand was veel organisch materiaal, puin, plastic en metaal aanwezig.

Bij de uitwerking van de resultaten van de verschillende experimenten bleek het onmogelijk onderscheid te maken tussen verschillen ten gevolge van verschillende behandelingen (extractiemethoden, contacttijden e.d.) en verschillen ten gevolge van de heterogeniteit van de teer in het monster. Omdat later verkregen monsters van andere locaties homogener leken met betrekking tot de aanwezige teer en daarmee geschikter voor 'het ontwikkelen' van de teerkarakterisatie, is

besloten een groot deel van de experimenten, die op dit eerste monster waren uitgevoerd, opnieuw uit te voeren op het naar verwachting meer homogene monster van de locatie Zierikzee.

E.2 Identificatieprocedure

E.2.1 Chemische samenstelling van teer in de literatuur

Steenkoolteer bestaat uit enkele honderden componenten met verschillende polariteiten en verschillende functionele groepen. Doordat deze verbindingen deels ook kunnen zijn gepolymeriseerd lopen bovendien de molecuulgewichten en de daarmee samenhangende eigenschappen sterk uiteen. De chemische samenstelling is betrekkelijk slecht gekarakteriseerd. Veelal bestaat de karakterisering uit een opsomming van (destillatie)fracties met aanvulling van enkele specifiek benoemde componenten als benzeen, naftaleen, bepaalde fenolen e.d. Voorzover er verder gegevens over bekend zijn, betreft het voornamelijk de apolaire componenten. Veel aandacht is besteed aan de identificatie van polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK), met name in verband met hun vermeende carcinogene werking [Visschers en Verschueren, 1988].

De (organische) componenten van steenkoolteer kunnen worden onderverdeeld in polaire, goed in water oplosbare bestanddelen en apolaire, slecht oplosbare bestanddelen. De eerste groep is relatief klein ten opzichte van de laatste groep, maar kan sterk maatgevend zijn voor het uitlooggedrag van de teer 'in het milieu'.

Polaire componenten worden vaak slechts gedeeltelijk meegenomen in de veelal op apolaire componenten gerichte extractie van teerachtige substanties. Zo wordt bij extractie met methyleenchloride, gevolgd door een analyse met GC-MS, gemiddeld slechts 50% van de parameters chemisch zuurstofverbruik en totaal organisch koolstof gekwantificeerd. Overigens behoeft de ontbrekende fractie niet alleen uit polaire verbindingen te bestaan. Voor een belangrijk deel bestaan zij vermoedelijk ook uit de zware apolaire fractie, waarvan de kookpunten boven het temperatuurbereik van de gaschromatografische scheiding liggen.

Als polaire componenten worden genoemd (poly)fenolen, thiofenol, anilinen en enkele (poly)carbonsuren, (poly)alcoholen en combinaties daarvan. Ook een aantal heterocyclische verbindingen kunnen zich polair gedragen. Het betreft onder andere quinolinen, acridinen, benzofuranen en benzothiofenen. Ter onderstreping van het polaire gedrag gelden fenolen veelal als 'teerzuren' en de laatstgenoemde groep van quinolinen en acridinen als 'teerbasen'.

Binnen de apolaire componenten wordt vaak alleen maar onderscheid gemaakt naar verschillende destillatiefracties met benamingen als lichte, middelzware en zware olieën of als carbololieën, creosoot-olieën, antraceen-olieën e.d. Duidelijk is dat het fracties betreft met een groot aantal stoffen die ondanks hun overeenkomstige destillatiegedrag verder een zeer uiteenlopend gedrag kunnen vertonen met betrekking tot oplosbaarheid in water, vervluchtiging naar de lucht, afbraak en toxiciteit. Meer informatie over juist deze laatste aspecten wordt verkregen indien onderscheid wordt gemaakt naar stofgroepen. Dergelijke informatie is echter slechts zeer beperkt aanwezig. Bovendien geldt daarbij dat teermengsels zelden volledig zijn benoemd. Als stofgroepen worden in dergelijke gevallen veelal onderscheiden:

- enkelvoudige aromaten, waaronder gealkyleerde en NSO-gesubstitueerde aromaten, en pyridinen, furanen en thiofenen;
- polycyclische aromaten (PAK);
- gealkyleerde PAK;
- NSO-gesubstitueerde PAK;
- heterocyclische PAK.

Daarnaast wordt soms een restgroep genoemd, die dan echter vrijwel nooit nader wordt beschreven. Het gaat om benamingen als 'pitch', 'residue', 'asphalthenes', koolteerpek e.d., waarin

het vermoeden doorschemert dat deze bestaan uit zeer grote alifaatachtige componenten, componenten met gemengd alifaat-(poly)aromaatig karakter en andere zeer hoogkokende componenten. De structuurformules van enkele karakteristieke vertegenwoordigers van de verschillende onderscheiden groepen zijn weergegeven in figuur E1.

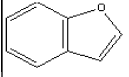
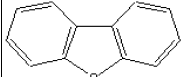
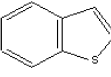
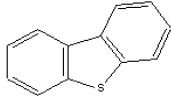
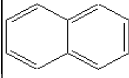
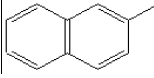
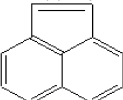
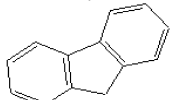
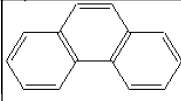
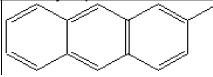
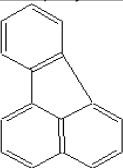
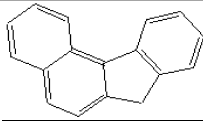
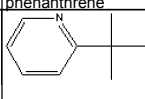
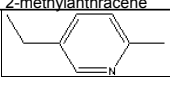

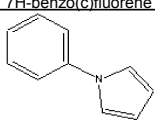
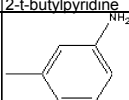
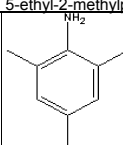
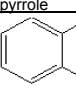
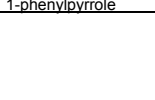
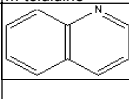
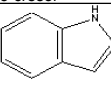
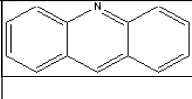
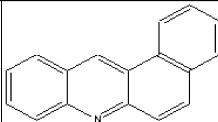
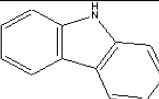
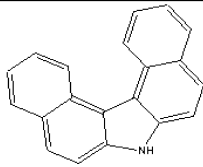
Compound class	Examples of compound structures		Compound class	Examples of compound structures	
furans			thiophenes		
	benzofuran	dibenzofuran		benzo(b)thiophene	dibenzothiophene
naphthalenes			naphthenobenzenes		
	naphthalene	2-methylnaphthalene		acenaphthylene	9H-fluorene
anthracenes			heavy polycyclics		
	phenanthrene	2-methylanthracene		fluoranthene	7H-benzo(c)fluorene
pyridines			pyrroles		
	2-t-butylpyridine	5-ethyl-2-methylpyridine		pyrrole	1-phenylpyrrole
anilines			phenols		
	m-toluidine	2,4,6-trimethylaniline		o-cresol	2,4,6-trimethylphenol
quinolines			indoles		
	quinoline			indole	
acridines			carbazoles		
	acridine	benzo(a)acridine		carbazole	7H-dibenzo(c,g)carbazole

Fig. E1. Structuurformules van enkele karakteristieke teercomponenten.

E.2.2 Stofeigenschappen van teercomponenten

Van de stoffen die in de literatuur als teercomponenten worden genoemd en sterk daaropgelij-kende stoffen zijn relevante stofeigenschappen geïnventariseerd. Het betreft ten minste kook-punt, smeltpunt en wateroplosbaarheid. Kookpunt en wateroplosbaarheid zijn de onderscheidende kenmerken op basis waarvan de beoogde karakteriseringsmethode de compo-nenten identificeert. Het smeltpunt (T_m) is van belang om een omrekening te kunnen uitvoeren van de wateroplosbaarheid van de vaste stof (S) naar de wateroplosbaarheid van de onderkoel-de vloeistof (S_{sc}). Het is deze laatste wateroplosbaarheid die wordt gemeten wanneer stoffen uit een (vloeibare) teerfase in een waterfase oplossen. De omrekening moet plaatsvinden voor stof-fen die bij laboratoriumtemperatuur ($T = 20^\circ\text{C}$) vast zijn. De omrekening vindt plaats aan de hand van [Shiu et al., 1988]:

$$S_{sc} = S \exp[6,8*(T/T_m - 1)]$$

De geïnventariseerde stofeigenschappen zijn afkomstig uit PhysProp Database met aanvullingen uit TPHCWG Database, JINNA Database en Perry. Ontbrekende gegevens zijn via QSAR-benadering afgeleid met EPISUITE. De databases bevatten samen een 25.000 stoffen, waarvan ruim 600 bekeken zijn op basis van hun voorkomen in teer. Van een groot aantal daarvan worden in de databases echter niet alle, minimaal benodigde stofeigenschappen (kookpunt, smelt-punt en wateroplosbaarheid) genoemd. Deels zijn deze stoffen weer uit de selectie verwijderd, deels zijn de gegevens via QSAR-benadering afgeleid met EPISUITE.

Tabel E1. Aantallen geïnventariseerde teercomponenten en hun indeling in groepen.

Chemische groep	Aantal stoffen	Identificatiegroep	Aantal stoffen	Karakterisering			
Alkanen	56	Paraffinen	56	Vluchtige paraffinen Zware paraffinen			
Alkenen	31	Olefinen en naftenen	59	Vluchtige olefinen en naftenen Zware olefinen en naftenen			
Alkadienen	1						
Alkynen	2						
Cycloalkanen	22						
Cycloalkenen	3						
Cycloalka-dienen	3	Aromaten	49	Alkylbenzenen Fenylalkanen			
Aromaten	43						
Tetralinen en decalinen	3						
Bifenylen	4	Polycyclische aromaten	60	Naftalenen Naftenobenzenen Antracenen Zware polycyclische aromaten			
Polycyclische aromaten	56						
Neutrale N-heterocyclische verbindingen	22				N-heterocyclische verbindingen	54	Pyridinen en pyrrolen Quinolinen en indolen Naftaleenderivaten Acridinen en carbazolen Benzoacridinen en benzocarbazolen
Basische N-heterocyclische verbindingen	32						
S-heterocyclische verbindingen	9	S- en O-heterocyclische verbindingen	20	S-verbindingen (thiofenen) O-verbindingen (furanen)			
O-heterocyclische verbindingen	8						
Anisolen	3						
Anilinen	32	Anilinen en fenolen	59	Anilinen en fenolen (teerzuren)			
Thiofenolen	1						
Fenolen	26						
Geamineerde polycyclische verbindingen	11	Polycyclische derivaten	22	Naftaleenderivaten Antraceenderivaten Zware polycyclische derivaten (geoxideerde PAK)			
Geoxideerde polycyclische verbindingen	11						
Polyfenolen en zuren	18	Organische zuren	18				
Overige verbindingen (MTBE)	1	Overige verbindingen	1				
Totaal	398	Totaal	398				

De uiteindelijke selectie omvat 398 componenten, verdeeld over 23 'chemische groepen'. Deze stoffen kunnen op basis van verschillend gedrag (uitgedrukt in de combinatie van oplosbaarheid en kookpunt) worden ingedeeld in 10 'identificatiegroepen': paraffinen hebben andere combina-

ties van wateroplosbaarheid en kookpunt dan aromaten, polycyclische aromaten of heterocyclische N-verbindingen. Binnen de zo onderscheiden 'identificatiegroepen' kan vervolgens op basis van verschillende zwaarte (uitgedrukt in kookpunt) onderscheid worden gemaakt in grotere en kleinere molecuulstructuren: vluchtige paraffinen hebben een lager kookpunt dan zware paraffinen, alkylbenzenen hebben een lager kookpunt dan fenylalkanen en acridinen en carbazolen hebben een hoger kookpunt dan quinolinen en indolen. Een overzicht van de indelingen is gegeven in tabel E1.

De aangegeven groepen zijn niet volledig homogeen. Zo bevat de groep vluchtige paraffinen ook een aantal vluchtige olefinen en naftenen en bevat de groep vluchtige olefinen en naftenen enkele vluchtige paraffinen en alkylbenzenen. In het algemeen veroorzaakt dit geen grote fout in de totale karakterisering, omdat de fouten bij het grote aantal stoffen in teer de neiging hebben uit te middelen.

Daarnaast geldt voor verreweg de meeste stoffen dat er sprake is van een geleidelijke overgang in stofeigenschappen tussen stofgroepen: de eigenschappen van alkanen gaan via cycloalkanen, cycloalkenen, cycloalka-dienen langzaam over in die van aromaten. Voor de beschrijving van een mengsel van deze stofgroepen is het dan ook niet erg wanneer een beperkt deel van de stoffen tot een onjuiste categorie wordt gerekend. Anders is dit indien sommige stoffen tamelijk specifieke eigenschappen bezitten of een relatief groot aandeel in de teer vormen. Benzeen en naftaleen zijn voorbeelden van stoffen uit respectievelijk de eerste en de tweede categorie. Omdat deze stoffen echter ook als ijkstoffen in de teerkarakterisatie zijn opgenomen, kan correctie op een eventuele foutieve indeling eenvoudig plaatsvinden.

De uitgevoerde werkzaamheden in onderdeel 2a hebben een veel groter aandachtsveld dan de 'NSO-verbindingen', zoals die in het basisprojectplan zijn omschreven. Van de geselecteerde 398 componenten behoren er 71 (18%) tot de eerstgenoemde groep en nog eens 58 (15%) tot de fenolen en anilinen, die aanvullend op de bedoelde groep eveneens als specifieke teercomponenten kunnen worden beschouwd. De overige componenten vallen onder groepen die ook met de oorspronkelijke 'oliekarakterisatie', zoals beschreven in bijlage A van het basisprojectplan, konden worden geïdentificeerd.

E.2.3 Identificatie-diagram

De geïnventariseerde of afgeleide gegevens betreffende de wateroplosbaarheid en het kookpunt van (olie- en) teercomponenten zijn weergegeven in figuur BE.2. Figuur BE.2 dient als identificatie-diagram, waarmee afzonderlijke (olie- of) teercomponenten aan stofgroepen worden toegevoegd. Deze identificatie wijkt op twee punten essentieel af van de procedure, zoals die in de oorspronkelijke 'oliekarakterisatie' werd uitgevoerd:

1. De identificatie maakt gebruik van identificatievlakken in plaats van identificatielijnen. De ligging van componenten uit eenzelfde stofgroep in het diagram geeft aan dat identificatielijnen in een aantal gevallen een betrekkelijk willekeurige relatie vormen: bijvoorbeeld voor polycyclische aromatische koolwaterstoffen hangt de lijn in sterke mate af van de gekozen componenten. Bij het gebruik van vlakken behoeft geen subjectieve keuze gemaakt te worden op basis van welke componenten de identificatielijnen worden getrokken;
2. De identificatie gebeurt op basis van kookpunt in plaats van retentietijd. In tegenstelling tot de retentietijd is het kookpunt een fysische grootte met een vaste waarde. Het identificatie-diagram is dan ook voor alle karakterisering en dezelfde.

Een eerste bijkomend voordeel van het identificatie-diagram is dat de presentatie van de gebruikte referentiestoffen voor de totstandkoming van de identificatievlakken inzicht geeft in de nauwkeurigheid van de stofgroepbenoeming. Minder nauwkeurige identificatievlakken zijn met name die voor S- en O-verbindingen, naftenbenzenen, antracenen, naftaleenderivaten en acridinen.

dinen, carbazolen en antracenderivaten. In deze vlakken bevinden zich relatief veel stoffen die tot andere stofgroepen behoren en waarvan de aanwezigheid in teer zeker niet onwaarschijnlijk is.

Een tweede bijkomend voordeel is dat niet voor iedere stofgroep een afzonderlijke ijklijn voor de retentietijd hoeft te worden opgesteld, maar dat kan worden volstaan met het vaststellen van de relatie tussen retentietijd en kookpunt voor een representatieve selectie van componenten. Met name het vaststellen van afzonderlijke ijklijnen voor heterocyclische N-verbindingen en voor heterocyclische S- en O-verbindingen zou door het gebrek aan zuiver verkrijgbare referentiestoffen erg kostbaar worden.

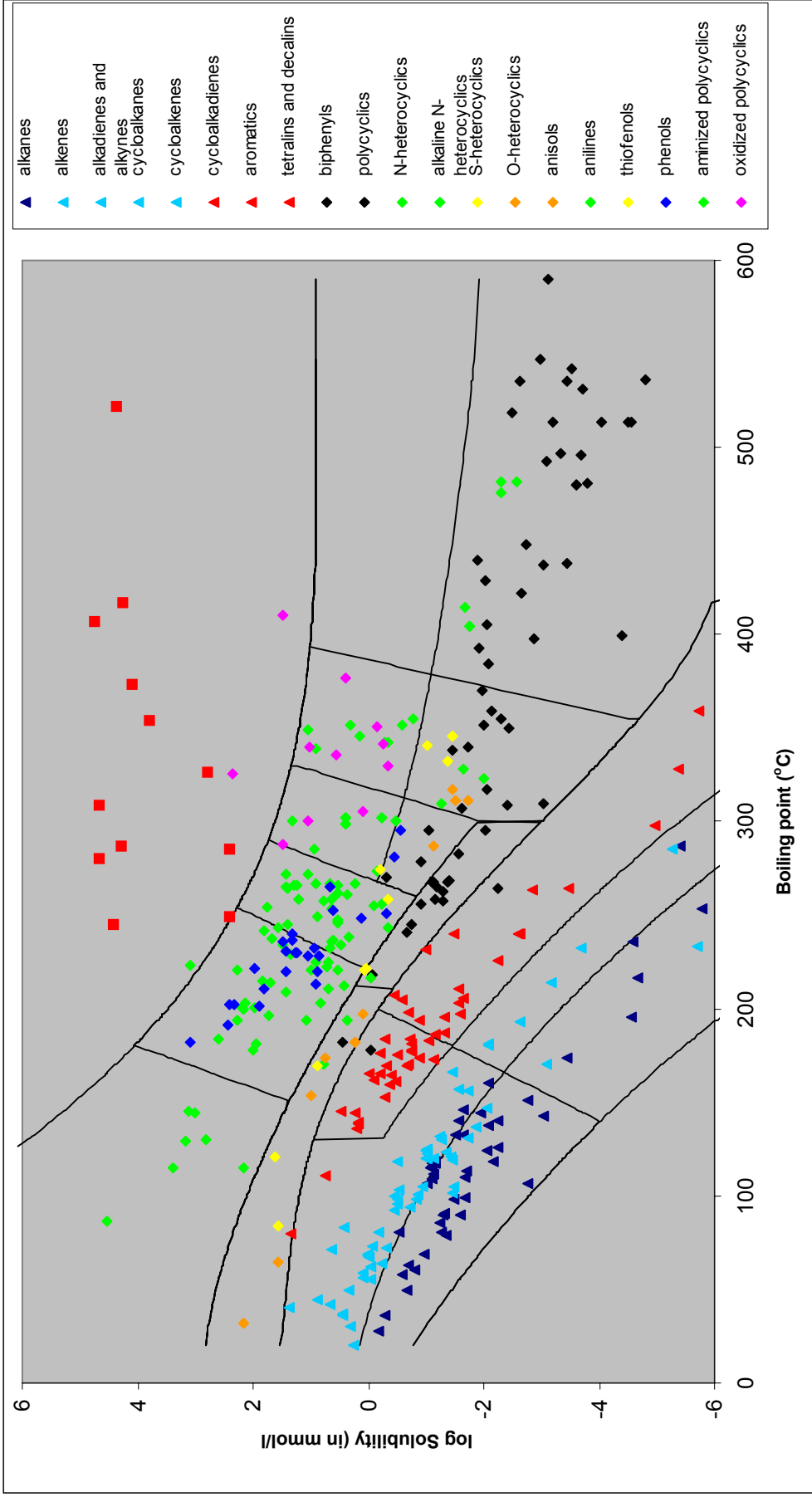


Fig. E2. Identificatie-diagram.

E.3 Extractieprocedure

E.3.1 Beoordelingscriteria

De gangbare analyse op minerale olie maakt gebruik van een extractie van de olie uit grondmonsters met hexaan. In de eerder ontwikkelde oliekaracterisatie is hexaan vervangen door pentaan om meer componenten in het bereik C6-C10 te kunnen meenemen. Pentaan is bovendien minder giftig dan hexaan. Verder worden voor het oplossen van teer vaak toluen en dichloormethaan gebruikt. Naast pentaan zijn daarom ook toluen en dichloormethaan als extractiemiddel getest.

Teer bevat deels zuur of basisch reagerende componenten. Teerzuren zijn voornamelijk fenolachtige verbindingen. Zij kunnen zuur reageren door afsplitsing van H^+ van de hydroxidegroep. Enkele N-houdende heterocyclische verbindingen kunnen basisch reageren door opname van H^+ . Op basis van het zure of basische gedrag van sommige teercomponenten zijn zure respectievelijk basische extracties mogelijk beter in staat om de betreffende componenten uit de teer vrij te krijgen voor analyse. Ether is een geschikt extractiemiddel dat zowel onder zure als onder basische condities kan worden toegepast. Naast de drie eerdergenoemde extractiemiddelen is ether daarom ook getest onder zure, neutrale en basische omstandigheden.

De resultaten van de extracties zijn beoordeeld aan de hand van vijf criteria:

1. opbrengst;
2. aantal pieken;
3. mogelijkheid van zure en/of basische extractie;
4. bevochtiging;
5. uitvoerbaarheid.

De opbrengst is bepaald aan de hand van het aantal counts. In tegenstelling tot de instelling van het teer-waterevenwicht is het aantal counts direct afhankelijk van de hoeveelheid teer in het monster. De parameter is dus gevoelig voor de heterogene verdeling van de teer in het monster.

Het aantal pieken geeft aan hoeveel verschillende componenten door het extractiemiddel uit de teer worden getrokken. Op basis van de retentietijden van de pieken kan bovendien een oordeel worden gegeven over de mate waarin de gebruikte extractiemiddelen dezelfde dan wel andere componenten extraheren.

Het aantal pieken is afhankelijk van de wisselende gevoeligheid van de detector. Er vindt daarom een correctie plaats waarbij slechts de componenten worden geteld waarvan de molfractie meer dan 1/10.000-ste deel van de totale molfractie van het monster uitmaakt. Nadere analyse leert dat de gesommeerde molfractie van de aldus verwaarloosde pieken minder dan 1% van de totale hoeveelheid teer betreft. De correctie heeft daardoor nauwelijks invloed op de uiteindelijke karakterisering, terwijl de vergelijkbaarheid van de analyseresultaten onderling toeneemt.

Slechts enkele organische extractiemiddelen zijn geschikt om zuur of basisch te maken en daarmee zure respectievelijk basische componenten uit de teer te extraheren. Omdat nog niet duidelijk is hoe belangrijk deze componenten zijn, is de mogelijkheid van extractie onder zure of basische omstandigheden als criterium in de beoordeling meegenomen.

De bevochtiging van het grondmonster is een goede indicatie van de mate waarin het extractiemiddel de grond ontsluit en de teer bereikt. De bevochtiging is visueel vastgesteld.

De uitvoerbaarheid is beoordeeld op de mogelijkheden van standaardisatie en op veiligheidsaspecten.

E.3.2 Methode

Voor de keuze van een geschikt extractiemiddel is in eerste instantie steeds 50 g grond van het monster van de locatie Oostburg in een rondbodemkolf gebracht, waarna 50 ml aceton is toegevoegd voor het verdringen van zoveel mogelijk water uit de grondmatrix. Vervolgens is 100 ml extractiemiddel toegevoegd, waarna de kolf met daarin de grond, de aceton en het extractiemiddel 30 min is rondgezwinkt. Vervolgens is de vloeistoffase overgebracht in een scheidrechter, waarna de aceton door wassen met water is verwijderd. Van het extractiemiddel met de daarin opgeloste teercomponenten is een gaschromatogram gemaakt (VARIAN 3400 met STAR DATA system; CPSIL5 CB-MS 25 m x 0.25 mm, inwendige diameter 0.25 µm; temperatuurprogramma 40°C tot 4 min, vervolgens temperatuurstijging 10°C/min tot 290°C, totale looptijd 75 min; on-column injectie met injectievolume 1 µl; Detectie 300C FID).

Later zijn opnieuw experimenten uitgevoerd, waarbij steeds 10 g gehomogeniseerde grond van de locatie Zierikzee is gebruikt en waarbij verschillende ontsluitingsmethoden en de invloed van zuur- en basetoevoegingen zijn getest.

De standaardontsluiting vindt plaats met aceton. Aceton verdringt het aanwezige bodemvocht en zorgt voor een meer complete bevochtiging van de gronddeeltjes met het extractiemiddel, waardoor een beter extractierendement wordt bereikt. Nadeel van de procedure is dat de aceton vooraf aan de analyse weer verwijderd moet worden. Dit gebeurt door het extract te wassen met water. De kans is reëel dat daarbij met name de meer polaire componenten ook verdwijnen. Om de invloed van de ontsluitingsmethode vast te stellen is naast de standaardprocedure met 50 ml aceton, ook een ontsluiting met 25 ml aceton en een ontsluiting zonder aceton getest. In de laatste procedure behoefde niet te worden gewassen met water, maar moest het extract wel worden gefiltreerd om zwevende gronddeeltjes te verwijderen. Bij ontsluitingen, waarbij aceton wordt gebruikt, komen deze deeltjes hoofdzakelijk in de aceton terecht en worden zij met de aceton afgevoerd. Naast de procedures met een afzonderlijke ontsluitingsstap voorafgaand aan de extractie is ook een procedure getest, waarbij de aceton in een 1:4-verhouding direct aan de ether is toegevoegd. Feitelijk gaat het hierbij om een nieuw extractiemiddel met 'verbeterde' wettingeigenschappen. De resultaten van de aceton-etherextracties worden om die reden dan ook niet in paragraaf BE.3.6 inzake de ontsluitingstechniek, maar in paragraaf BE.3.5 inzake het extractiemiddel besproken.

In de procedures, waarbij zure en basische extractiemiddelen zijn getest, is vooraf aan de toevoeging van ether als extractiemiddel, 2 ml van een 1M HCl-oplossing of 2 ml van een 1M NaOH-oplossing toegevoegd.

E.3.3 Reproduceerbaarheid

Om verschillen tussen verschillende (extractie)procedures te kunnen beoordelen, is inzicht nodig in de variatie die binnen eenzelfde procedure optreedt. Om hierin enig inzicht te hebben zijn vijf extractieprocedures in duplo uitgevoerd. Het betreft alle procedures, waarbij ether als extractiemiddel is gebruikt. De resultaten met betrekking tot aantallen pieken en counts zijn vermeld in tabel E2.

Tabel E2. Reproduceerbaarheid bij verschillende extractieprocedures.

Etherextractie met:	#pieken			#counts		
	Meting (1)	Meting (2)	Vershil [%]	Meting (1)	Meting (2)	Vershil [%]
50 ml aceton	240	279	15.0%	41.166.923	38.528.004	6.6%
1:4 aceton-ether	338	196	53.2%	39.871.770	43.180.322	8.0%
25 ml aceton	176	345	64.9%	42.627.848	43.504.249	2.0%
25 ml aceton	268	171	44.2%	39.777.881	38.546.447	3.1%
25 ml aceton na aanlogen	189	309	48.2%	44.812.300	38.352.097	15.5%
Gemiddelde			45.1%			7.1%

Uit tabel E2 volgt dat het aantal pieken tussen twee identieke procedures in gehomogeniseerde grondmonsters een gemiddelde procentuele afwijking vertoont van circa 45%. De procentuele afwijking van het aantal counts is beduidend minder groot.

Deze bedraagt gemiddeld circa 7%. Eén en ander betekent dat twee procedures verschillen indien de ene procedure meer dan circa 1,5 maal het aantal pieken of meer dan circa 1,1 maal het aantal counts heeft van de andere procedure. In de beoordeling is verondersteld dat de afwijkingen in aantallen pieken en counts voor andere extractiemiddelen in dezelfde orde van grootte liggen.

E.3.4 Opbrengst

De extractieprocedures worden onder andere beoordeeld aan de hand van verschillen in aantallen componenten (aantallen pieken) en hoeveelheden daarvan (aantallen counts). Om deze verschillen in een relevantiekader te kunnen plaatsen, is het nodig inzicht te hebben in het totaal aantal componenten en de totale hoeveelheden. Deze zijn onbekend, maar kunnen worden geschat uit de maximale aantallen en de maximale hoeveelheden, zoals die in sequentiële extracties worden bepaald.

In totaal zijn in de 'Zierikzee'-serie 10 sequenties met twee extractiestappen en 2 sequenties met drie extractiestappen uitgevoerd. Een overzicht van deze sequenties en de daarbij gevonden aantallen pieken en counts zijn gegeven in de tabellen E3 en E4.

Tabel E3. Aantallen pieken bij uitgevoerde sequentiële extracties.

Extractiemiddel	Ontsluiting	Nabehandeling	1e stap	2e stap	3e stap	Totaal
Ether	50 ml aceton	Wassen	279	7		286
Ether	25 ml aceton	Wassen	345	9		354
Ether	25 ml aceton	Wassen	171	19		190
Ether	Geen	Geen	178	35	0	213
Aceton-ether	Geen	Filtreren	338	22	0	360
Aceton-ether	Geen	Filtreren	196	12		208
Pentaaan > ether	50 ml aceton	Wassen	174	39		213
Ether > pentaan	50 ml aceton	Wassen	240	51		291
Ether > pentaan	25 ml aceton	Wassen	176	17		193
Ether-zuur > ether	25 ml aceton	Wassen	188	42		230
Ether-basisch > ether	25 ml aceton	Wassen	249	9		258
Ether > ether-basisch	25 ml aceton	Wassen	268	9		277
Gemiddeld						256

Tabel E4. Aantallen counts bij uitgevoerde sequentiële extracties.

Extractiemiddel	Ontsluiting	Nabehandeling	1e stap	2e stap	3e stap	Totaal
Ether	50 ml aceton	Wassen	38.528.004	1.409.932		39.937.936
Ether			43.504.249	2.237.833		45.742.082
Ether	25 ml aceton	wassen	38.546.447	3.212.129		41.758.576
Ether	Geen	Geen	27.670.516	4.286.169	3.112.255	35.068.940
Aceton-ether	Geen	Filtreren	39.871.770	2.827.195	987.095	43.686.060
Aceton-ether	Geen	Filtreren	43.180.322	1.308.669		44.488.991
Pentaaan > ether	50 ml aceton	Wassen	28.198.521	6.898.452		35.096.973
Ether > pentaan	50 ml aceton	Wassen	41.166.923	5.348.814		46.515.737
Ether > pentaan	25 ml aceton	Wassen	42.627.848	1.198.428		43.826.276
Ether-zuur > ether	25 ml aceton	Wassen	37.535.775	3.789.848		41.325.853
Ether-basisch > ether	25 ml aceton	Wassen	41.582.199	1.014.745		42.596.944
Ether > ether-basisch	25 ml aceton	Wassen	39.777.881	5.524.998		45.302.879
Gemiddeld						42.112.271

Op basis van de gegevens in de tabellen E3 en E4 is een opbrengst van 360 pieken met 46.515.737 counts op 100% gesteld. Bij de vaststelling van het totaal aantal pieken is daarbij op basis van retentietijd gecorrigeerd voor het aantal overlappende pieken in opeenvolgende chromatogrammen. In de beide derde-stapextracties werden daarbij geen 'nieuwe' pieken meer aangetroffen.

E.3.5 Extractiemiddel

Experimenten in de 'Oostburg'-serie

In een eerste selectieronde zijn extracties uitgevoerd met dichloormethaan, ether, pentaan en toluen op grondmonsters van de locatie Oostburg. Dit grondmonster was tevoren niet gehomogeniseerd, waardoor de resultaten mogelijk beïnvloed zijn door de heterogeniteit van de grond. De resultaten van de extractie-experimenten zijn weergegeven in tabel E5.

Tabel E5. Beoordeling extractiemiddelen 1^e serie.

Extractiemiddel	# pieken	# counts	Zuur-/base-extractie	Ontsluiting	Uitvoerbaarheid
Dichloormethaan	78	1.810.000	-	+	-
Ether	203	16.300.000	+	+	+
Pentaaan	222	16.600.000	-	0	+
Tolueen	69	1.160.000	-	+	-

Uit tabel E.5 volgt dat de extracties met dichloormethaan en toluen een beduidend lager aantal counts hebben dan die met ether of pentaan. De mate waarin dit veroorzaakt is door de heterogeniteit van het uitgangsmateriaal is minder relevant, omdat ook het aantal pieken beduidend achterblijft en beide extractiemiddelen op uitvoerbaarheid slecht scoren. Dichloormethaan is erg giftig en schadelijk voor het milieu. Het wordt om die redenen mogelijk op korte termijn verboden voor toepassingen, waarvoor goede alternatieven bestaan. Toluene heeft een piek die in het chromatogram een grote overlap heeft met het spectrum van 'normale' teercomponenten. Met name de karakterisering van lichtere teersoorten kan daarvan last hebben, waardoor standaardisatie van de procedure wordt gehinderd.

Ether en pentaan scoren beide veel beter en ontlopen elkaar op het eerste gezicht weinig. Ether biedt de mogelijkheid van extractie onder zure en basische omstandigheden en geeft een iets

betere ontsluiting. Pentaan geeft daarentegen een groter aantal pieken en identificeert daarmee dus een groter aantal stoffen.

De chromatogrammen van de ether- en de pentaanextracten zijn via de retentietijden vergeleken. Het blijkt dat 139 componenten zowel met de ether- als met de pentaanextractie worden bepaald. De etherextractie mist dus 83 componenten die de pentaanextractie wél pakt, terwijl daarvoor 64 componenten in de plaats treden die de pentaanextractie niet pakt. Onder de aanname dat beide extracties een tamelijk compleet beeld geven, kan dan voorzichtig worden geconcludeerd dat pentaan circa 78% van de 286 componenten in de teer benoemd en ether circa 71%.

Vanwege de veel betere score van ether en pentaan op bovengenoemde beoordelingscriteria in vergelijking tot dichloormethaan en toluen vallen de beide laatstgenoemde als geschikte extractiemiddelen af. De resultaten van de extracties met ether en pentaan zijn nader beschouwd, waarbij ook aanvullende experimenten zijn uitgevoerd.

Experimenten in de 'Zierikzee'-serie

Om de onderlinge vergelijkbaarheid van de resultaten van verschillende extractie- en evenwichtsexperimenten te vergroten, is de methode van teercharacterisering verder ontwikkeld aan de hand van experimenten op het monster met vloeibare teer van de locatie Zierikzee. De vloeibaarheid van dit monster in combinatie met de afwezigheid van grof en divers bodemmateriaal maakt aannemelijk dat dit monster veel homogener is dan het monster met hoog visceuze teer van de locatie Oostburg. Het monster is daarmee geschikter als uitgangsmateriaal voor de experimenten. De homogeniteit is bovendien vergroot door het monster vooraf te homogeniseren en in een groot aantal deelmonsters te verdelen.

In de tweede selectieronde zijn extracties uitgevoerd met ether, pentaan, een 1:4 aceton-ethermengsel, aangezuurde ether en aangeloopte ether. De extractie met ether is in duplo uitgevoerd om inzicht te krijgen in de reproduceerbaarheid. De resultaten zijn vermeld in tabel E6.

Tabel E6. Resultaten extractiemiddelen 2^e serie.

Experiment	# pieken			# counts		
	Gemeten	Ondergrens	Bovengrens	gemeten	Ondergrens	bovengrens
Ether	240	160	360	41.166.923	37.424.475	45.283.615
Ether (duplo)	279	186	419	38.528.004	35.025.458	42.380.804
Pentaan	174	116	261	28.198.521	25.635.019	31.018.373
Aceton-ether	338	225	507	39.871.770	36.247.064	43.858.947
Ether-zuur	188	125	282	37.535.775	34.123.432	41.289.353
Ether-basisch	249	166	374	41.582.199	37.801.999	45.740.419

Uit tabel E6 volgt dat de geschatte bovengrens voor het aantal counts van de extractie met pentaan beneden de geschatte ondergrenzen voor de aantallen counts van de overige extracties ligt. Pentaan scoort dus slechter dan de overige extracties. Tussen de overige extracties is vanwege de verwachte spreiding binnen de afzonderlijke extractieprocedures (zie paragraaf E.3.3) geen duidelijk onderscheid aan te geven.

E.3.6 Ontsluitingstechniek

De aandacht voor de ontsluitingstechniek berust hoofdzakelijk op de vrees dat in de benodigde wasprocedure met water na een gangbare ontsluiting met aceton met name polaire verbindingen met het waswater uit het extract worden verwijderd. Bij een 'normale' oliecharacterisatie is dat geen probleem, omdat in olie betrekkelijk weinig goed wateroplosbare componenten voorkomen. In teer is dat naar verwachting anders. In teer komen teerzuren (fenolen en anilinen) en basisch

reagerende stikstofverbindingen voor (quinolinen en acridinen) die juist vanuit toxicologisch oogpunt van belang kunnen zijn.

Om de invloed van het gebruik van aceton en het noodzakelijk wassen met water te onderzoeken zijn vijf extracties uitgevoerd met verschillende hoeveelheden aceton. In de extractie, waarbij vooraf geen ontsluiting met aceton heeft plaatsgevonden, is ook niet gewassen met water. Daarentegen moest het extract wel worden gefiltreerd om zwevende gronddeeltjes te verwijderen. In de gangbare ontsluitingstechniek met aceton komen deze deeltjes in de aceton terecht en worden zij samen met de aceton afgevoerd. De resultaten van de extracties zijn weergegeven in tabel E7.

Tabel E7. Resultaten ontsluitingsprocedure.

Experiment	Pieken			Counts		
	gemeten	Ondergrens	Bovengrens	Gemeten	Ondergrens	bovengrens
50 ml	240	160	360	41.166.923	37.424.475	45.283.615
50 ml (duplo)	279	186	419	38.528.004	35.025.458	42.380.804
25 ml	176	117	264	42.627.848	38.752.589	46.890.633
25 ml (duplo)	345	230	518	43.504.249	39.549.317	46.890.633
0 ml	178	119	267	27.670.516	25.155.015	30.437.568

Uit tabel E7 volgt dat de geschatte bovengrens voor het aantal counts bij nalaten van een ontsluiting met aceton (0 ml) beneden de geschatte ondergrenzen voor de aantallen counts ligt van de procedures waarbij de grond vooraf wél is ontsloten. Het achterwege laten van een ontsluiting met aceton scoort dus slechter dan de procedures met ontsluiting. Tussen de ontsluiting met 25 en met 50 ml aceton bestaan geen structurele verschillen gezien de vastgestelde spreiding binnen de afzonderlijke extractieprocedures (zie paragraaf E.3.3).

E4 Evenwichtsprocedure

De tijd die nodig is om evenwicht tussen de teerfase en de waterfase tot stand te brengen is onderzocht door evenwichtsexperimenten bij verschillende contacttijden uit te voeren. Analyses zijn uitgevoerd na 6 uur, 15 uur, 30 uur en 100 uur. De resultaten zijn vermeld in tabel E8.

Tabel E8. Resultaten insteltijd evenwicht.

Experiment	Pieken			Counts			
	insteltijd	gemeten	Ondergrens	Bovengrens	Gemeten	Ondergrens	Bovengrens
6 uur		144	96	216	62.147.147	56.497.406	68.361.862
15 uur		171	114	257	86.630.634	78.755.122	95.293.697
15 uur		145	97	218	82.217.795	74.743.450	90.439.575
30 uur		150	100	225	80.428.891	73.117.174	88.471.780
100 uur		131	87	197	50.780.740	46.164.309	55.858.814
100 uur		92	61	138	45.726.134	41.569.213	50.298.747

Uit de resultaten blijkt dat in de periode tot 15 uur sprake is van een toename van de concentratie in de waterfase en in de periode na 30 uur van een afname. De bovengrens van het aantal counts na 6 en 100 uur ligt beneden de ondergrens van het aantal counts na 15 en 30 uur.

Het aantal pieken is niet onderscheidend. Tussen 15 en 30 uur zijn geen duidelijke veranderingen meetbaar in totaalconcentratie. Over de oorzaak van de afname van de concentratie na 30 uur bestaat nog geen duidelijkheid. Oorzaken kunnen liggen in het uitgeput raken van vluchtige componenten door uitdamping uit de kolom en in (microbiologische) afbraak.

Om ten behoeve van onderdeel 1b de teercharacteriseringen voor de afzonderlijke locaties te kunnen uitvoeren, is op grond van de voorlopige resultaten geconcludeerd dat de insteltijd tussen 15 en 30 uur moet liggen. Uit praktische overwegingen is daarbij gekozen voor circa 20 uur. Een monster dat in de loop van de ochtend wordt ingezet, kan dan aan het begin van de volgende dag worden geëxtraheerd en geanalyseerd.

E.5 Teercharacterisatie als product

Op basis van de eerder in Nobis-verband ontwikkelde en later door TTE aangepaste oliecharacterisatie is een methode ontwikkeld om ook (vloeibare) teer te karakteriseren. De methode karakteriseert de teer aan de hand van verdelingen van stofeigenschappen die relevant zijn voor het gedrag van de teer in het milieu. Het betreft wateroplosbaarheid, molecuulgewicht, verzadigde dampspanning en octanol-watervedelingscoëfficiënt. Hieruit kunnen weer andere eigenschappen worden afgeleid als Henry-coëfficiënt, bioconcentratiefactoren en aquatische en narcotische toxiciteit. Tevens geeft de methode aan tot welke stofgroepen de componenten moeten worden gerekend. Hierdoor ontstaat een beter inzicht in de potenties voor (biologische) afbraak en van eventuele specifieke toxiciteit.

De aanpassingen van de eerder ontwikkelde oliecharacterisatie hebben betrekking op de identificatieprocedure, de extractieprocedure en de contacttijd voor het bereiken van evenwicht tussen de teerfase (oliefase) en de waterfase.

De identificatie berust op een identificatie-diagram, waarin bekende wateroplosbaarheden en kookpunten van circa 400 stoffen die in teer kunnen voorkomen, zijn opgenomen. De procedure verloopt daarmee anders dan in de oorspronkelijke oliecharacterisatie waar identificatie plaatsvond op basis van ijklijnen.

De afwijkingen tussen duplo's bedragen circa 50% op het aantal pieken en circa 10% op het aantal counts. Het aantal pieken blijkt daarmee nauwelijks onderscheidend om verschillen in extractieprocedures aan te geven. Het aantal counts blijkt wél bruikbaar.

De extractieprocedure is getest voor dichloormethaan, pentaan, toluen, ether, aangezuurde ether, aangeloopte ether en ether dat in 1:4-verhouding is gemengd met aceton. De extracties met dichloormethaan en toluen hebben duidelijk kleinere aantallen pieken en counts en scoren bovendien slecht op werkbaarheid en gezondheidsaspecten. De extractie met pentaan scoort slechter op aantal counts. Tussen de overige extractiemiddelen bestaan geen duidelijke verschillen. Het gebruik van ether vergt daarbij de minste handelingen. Vooral nog maakt de extractieprocedure derhalve gebruik van extractie met ether.

De extractie wordt uitgevoerd in een enkelvoudige stap met ether. De winst van een hogere opbrengst (aantal counts) bij meerdere stappen is klein, terwijl daar onzekerheid betreffende het mogelijk verdwijnen van meer vluchtige componenten tegenover staat.

De extractie wordt uitgevoerd na ontsluiting met aceton en wassen van het extract met water. Er zijn nog geen aanwijzingen dat met het wassen met name polaire verbindingen in belangrijke mate weer aan het extract worden onttrokken. Daarentegen verhoogt de ontsluiting met aceton wel duidelijk de opbrengst. Vooral nog maakt de extractieprocedure derhalve gebruik van ontsluiting met aceton.

Extractie van de waterfase blijkt de hoogste opbrengst te hebben bij contacttijden tussen 15 en 30 uur tussen de teer in het grondmonster en contactwater. Op grond van praktische overwegingen is vooral nog gekozen voor een evenwichtsinsteltijd van circa 20 uur.

Met name voor zeer goed oplosbare componenten lijkt de teerkarakterisatie in het algemeen te lage concentraties in de waterfase te meten. De oplosbaarheden worden daardoor onderschat. Deze onderschatting is groter naarmate de wateroplosbaarheid groter is. Daardoor kan de teerkarakterisatie in beginsel geen goed onderscheid maken tussen zeer sterk polaire en minder sterk polaire componenten. Dit speelt vooral een rol bij de identificatie van pyridinen, fenolen en anilinen en in mindere mate bij het onderscheid van geoxideerde polycyclische verbindingen en N-heterocyclische verbindingen. Polaire en apolaire componenten worden wèl goed onderscheiden. Evenzo kunnen alifaten, aromaten en polycyclische verbindingen goed van elkaar worden onderscheiden. Het goede onderscheid tussen polaire en apolaire stoffen maakt bovendien dat teer goed kan worden onderscheiden van (minerale) olie en olieproducten.

BIJLAGE F

TEERKARAKTERISATIES

BIJLAGE G

**ANALYSERESULTATEN SCHUDEXPERIMENTEN MET CYANIDEN
(EERSTE SERIE)**

	pH	Eh mV	EC µS/cm	CN-t µg/l	CN-v µg/l	SCN µg/l	Na mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Ca mg/l	NH4 mg/l	Fe mg/l	Mn mg/l	Li mg/l	Sr mg/l	Ba mg/l	Zn mg/l	Cl mg/l	DIC mg/l	S mg/l	P mg/l	NO3 mg/l	DOC mg/l	
Axel	7,91	302																						
1 wk	6,80	217	323	34.120	389	86	1,02	3,82	1,72	64,4	0,800	9,22	0,012	0,002	0,073	0,003	0,014	0,509	16,3	24,3	0,076	0,751	28,2	
2 wk	6,70	221	462	42.200	413	76	1,38	4,92	2,20	83,3	1,02	12,1	0,014	0,003	0,094	0,002	0,004	0,369	20,7	33,5	0,071	0,688	34,9	
4 wk	7,12	233	634	47.100	530	63	1,51	11,0	3,22	131	1,24	14,7	0,027	0,004	0,193	0,005	0,001	4,79	30,6	62,4	0,066	0,492	38,6	
Diest 1	8,50	433																						
1 wk	7,40	220	265																					
2 wk	7,30	205	341																					
4 wk	6,48	280	381	4.550	88	136	1,78	5,37	2,77	82,2	0,199	1,52	0,007	0,011	0,171	0,037	0,007	1,16	39,9	16,5	0,306	10,6	10,7	
Diest 2	7,90	494																						
1 wk	7,68	199	106																					
2 wk	7,60	170	130																					
4 wk	7,68	199	106	1.590	22	0,002	1,96	2,71	1,40	24,8	0,276	0,382	0,004	0,009	0,091	0,009	0,008	0,538	11,9	3,81	0,719	4,16	12,5	
Gent	6,06	186																						
1 wk	6,40	234	2.280	46.050	1.010	5.680	5,65	5,30	12,5	691	2,50	13,0	0,049	0,014	0,741	0,013	0,002	1,61	48,4	565	0,033	4,11	44,6	
2 wk	6,36	227	2.510	63.900	294	6.760	7,39	5,22	13,7	702	2,97	18,5	0,015	0,015	0,760	0,011	0,001	1,66	49,3	571	0,059	7,89	59,7	
4 wk	6,58	217	2.400	93.020	990	7.770	7,70	8,04	15,1	744	3,71	30,1	0,049	0,018	0,843	0,020	0,002	2,87	67,6	597	0,056	4,81	79,8	
Haarlem 1																								
1 wk																								
2 wk	8,41	125		2.104	32	97	130	10,8	1,27	143	0,820	1,09	0,015	0,012	0,325	0,017	0,065	203	22,0	69,3	0,086	22,7	141	
4 wk																								
Haarlem 2																								
1 wk	7,47	180		7.888	46	5	5,66	6,39	2,28	48,0	2,85	3,67	0,019	0,001	0,172	0,004	0,029	2,45	20,0	7,11	0,114	10,8	42,0	
2 wk	8,26	132																						
4 wk	7,29	163		5.060	137	49	1,84	6,78	2,68	188	20,5	1,96	0,278	0,021	0,464	0,072	0,006	0,536	45,7	121	0,033	0,174	24,3	
Lier 1																								
1 wk	7,31	140																						
2 wk	7,29	163	419																					
4 wk	6,86	180	921	5.060	137	49	1,84	6,78	2,68	188	20,5	1,96	0,278	0,021	0,464	0,072	0,006	0,536	45,7	121	0,033	0,174	24,3	
Lier 2																								
1 wk	8,08	132																						
2 wk	7,28	163	364																					
4 wk	7,00	152	531	5.150	97	411	1,18	4,98	2,09	100	14,3	1,98	0,224	0,019	0,235	0,020	0,004	0,857	40,8	66,4	0,030	0,258	41,4	
Lier 3																								
1 wk	7,95	134																						
2 wk	7,10	194	334																					
4 wk	6,95	184	351	4.000	64	143	1,06	9,68	1,53	61,5	3,17	1,15	0,461	0,004	0,154	0,066	0,009	0,970	19,1	33,4	0,095	0,223	10,5	

	pH	Eh MV	EC µS/cm	CN-t µg/l	CN-v µg/l	SCN µg/l	Na mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Ca mg/l	NH4 mg/l	Fe mg/l	Mn mg/l	Li mg/l	Sr mg/l	Ba mg/l	Zn mg/l	Cl mg/l	DIC mg/l	S mg/l	P mg/l	NO3 mg/l	DOC mg/l	
Mechelen	4,24	499																						
	3,42	517	406																					
	3,32	507	463																					
	3,38	485	437	6.820	256	139	3,02	2,35	5,51	44,3	0,538	3,02	2,17	0,029	0,433	0,065	0,113	8,00	1,00	57,8	0,025	8,12	47,8	
Oostburg	2,55	453																						
	2,45	506	3.630	2.280	1.400	245	10,2	11,8	11,9	561	23,3	41,2	2,80	0,058	1,05	0,040	1,41	1,23	1,4	796	0,131	1,82	29,0	
	2,38	507	3.900	3.470	1.230	248	11,3	13,0	12,7	570	25,5	38,3	3,01	0,063	1,09	0,027	1,53	1,33	0,9	827	0,177	2,49	33,0	
	2,43	505	3.620	4.070	2.680	358	11,4	13,8	12,9	545	25,7	33,9	3,08	0,071	1,09	0,029	0,934	1,59	1,0	790	0,089	2,96	36,3	
Oude Pekela	2,56	573																						
	2,21	563	4.430																					
	2,01	560	4.700																					
	2,13	556	4.650	2.180	2.100	278	1,72	1,26	0,833	17,9	33,6	103	3,05	0,004	0,120	0,027	0,533	0,570	1,8	388	0,285	0,832	76,1	
Roermond 1																								
	2,79	474	1.190	405	153	5	3,82	14,8	1,74	92,9	5,70	2,42	0,279	0,025	0,103	0,035	0,607	7,06	0,3	130	0,136	5,31	17,5	
	1,77	600	9.240	860	790	55	11,5	0,789	5,21	68,9	83,1	1.330	1,67	0,063	0,386	0,037	1,96	45,8	3,0	2.060	7,96	0,000	263	
Roermond 2																								
	1,77	600	9.240	860	790	55	11,5	0,789	5,21	68,9	83,1	1.330	1,67	0,063	0,386	0,037	1,96	45,8	3,0	2.060	7,96	0,000	263	
Wormer 1	5,85	484																						
	5,09	315	472																					
	5,08	295	525																					
	4,33	406	716	1.740	73	300	7,31	3,65	5,92	140	0,633	1,21	0,806	0,019	0,439	0,056	0,079	4,07	1,7	122	0,220	28,3	23,8	
Wormer 2	7,65	445																						
	6,18	208	283																					
	6,20	226	329																					
	6,56	180	334	2.140	28	145	2,76	4,25	2,02	67,2	0,071	0,278	0,036	0,004	0,264	0,034	0,008	3,69	15,9	37,1	0,062	0,399	7,9	
Zaandam	7,28	430																						
	5,97	276	2.430																					
	5,94	260	2.680																					
	5,93	216	2.480	36.180	487	2.730	10,3	44,0	31,6	701	15,8	14,3	0,320	0,059	0,943	0,029	0,007	1,47	38,3	662	0,019	0,091	66,2	
Zierikzee	7,16	217																						
	6,11	225	1.573																					
	6,09	217	1.800																					
	6,10	231	1.730	317.000	1.440	1.080	6,49	8,26	8,28	468	1,43	44,4	0,082	0,008	0,691	0,010	0,002	3,01	39,6	331	0,003	2,02	98,3	

BIJLAGE H

**ANALYSERESULTATEN SCHUDEXPERIMENTEN MET CYANIDEN
(TWEEDE SERIE)**

	pH	Eh mV	L/S (/kg)	CN-t mg/l	CN-v mg/l	SCN mg/l	Na mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Ca mg/l	NH4 mg/l	Fe mg/l	Mn mg/l	Li mg/l	Sr mg/l	Ba mg/l	Zn Mg/l	Cl mg/l	DIC mg/l	S mg/l	P mg/l	NO3 mg/l	DOC mg/l	
Axel	12,10		5,02	125	1,04	4,02	824	6,10	0,063	1,66		47,2	0,012	0,001	0,008	0,002	0,003	0,666	135	280	2,84		168	
	11,06		5,01	107	0,446	2,54	219	6,13	2,15	8,16		57,4	0,109	0,008	0,024	0,020	0,046	1,17	75,6	75,4	1,73		134	
	9,34		5,00	103	0,307	1,18	113	4,48	0,260	21,8		36,8	0,003	0,001	0,016	0,001	0,000	0,740	67,0	38,3	0,864		91	
	7,83		5,00	78,8	0,439	0,675	64,2	6,66	2,03	90,0		28,4	0,019	0,001	0,087	0,008	0,012	0,600	77,5	71,4	0,113		59	
	7,12		5,03	24,6	0,261	0,015	1,84	7,65	5,22	241		9,04	0,041	0,005	0,362	0,004	0,003	0,659	120	57,0	0,067		27	
	5,56		5,12	14,8	0,508	0,458	2,36	11,7	24,9	439		5,52	0,402	0,017	0,895	0,004	0,023	0,467	1,00	27,8	0,036		18	
	3,57		5,14	0,777	0,519	0,397	2,80	13,9	27,4	498		0,494	1,55	0,030	1,42	0,007	0,071	2,06	2,57	24,6	0,035		6	
	2,04		5,03	0,647	0,456	0,335	3,99	19,1	36,6	593		39,6	2,20	0,060	2,21	0,029	0,382	0,835	1,51	22,0	0,517		10	
	12,03		5,18	1,860	2,10	11,5	7,250	129	0,062	143		864	0,100	0,005	1,32	0,040	0,052	1,19	27,5	4,280	0,964		1,190	
	10,51		5,08	1,800	1,82	9,63	3,200	70,2	0,281	832		812	0,042	0,004	1,05	0,012	0,002	1,51	27,4	2,100	1,47		1,050	
9,02		5,05	1,540	2,18	7,78	2,000	65,6	3,16	851		672	0,037	0,014	0,913	0,012	0,002	1,93	53,5	1,420	3,02		846		
7,88		5,02	564	1,92	4,68	844	38,3	8,12	652		227	0,045	0,034	0,866	0,016	0,002	2,42	56,3	941	0,450		300		
7,00		5,01	98,5	0,990	1,78	232	24,2	16,9	591		44,8	0,101	0,061	1,13	0,018	0,000	2,52	52,1	733	0,044		66		
5,57		5,03	22,0	0,657	1,76	6,53	6,15	19,7	692		9,82	1,05	0,086	1,33	0,020	0,006	2,33	15,1	509	0,020		20		
4,96		5,07	7,25	1,00	1,57	6,65	6,72	23,4	761		3,28	5,05	0,125	1,56	0,021	0,086	2,25	6,08	484	0,012		11		
3,69		5,03	2,45	1,21	1,20	10,7	10,9	27,3	1,030		7,93	23,6	0,224	2,39	0,031	8,98	2,46	6,03	470	0,004		11		
2,75		5,04	2,32	0,871	0,851	104	5,01	33,3	1,530		381	28,7	0,285	3,20	0,028	68,7	2,10	5,04	622	0,004		15		
Mechelen	12,82		50,33	562	7,07	6,11	10,20	200	0,420	10,4		2,810	0,280	0,000	0,030	0,040	0,860	13,6	1,930	1,010	74,6		6,730	
	10,81		50,20	686	7,75	6,79	0	154	1,13	15,5		3,270	0,230	0,000	0,060	0,190	0,290	12,5	803	965	71,8		6,910	
	8,75		50,13	519	1,47	5,00	7,550	79,8	3,73	7,81		2,220	0,290	0,000	0,090	0,630	0,300	12,9	958	559	31,2		4,610	
	7,28		50,07	135	1,19	0,572	4,740	23,7	2,65	9,74		772	1,29	0,000	0,080	0,570	1,45	25,0	209	3,80			1,660	
	6,36		50,03	67,8	0,971	0,202	1,120	24,1	1,76	10,4		491	1,20	0,000	0,070	0,330	1,91	10,2	5,0	185	3,10		929	
	5,55		50,02	33,3	0,637	0,111	584	30,6	1,86	14,6		356	1,04	0,030	0,080	0,160	2,93	10,4	5,0	159	2,31		499	
	3,83		50,05	0,572	0,137	0,018	338	20,0	3,78	28,9		3,59	0,350	0,020	0,220	0,050	1,44	9,67	5,0	83,3	0,020		52,2	
	1,57		50,03	0,216	0,202	0,005	62,5	40,1	7,60	57,4		376	5,51	0,040	0,680	1,53	6,24	9,87	5,0	35,5	0,300		129	
	Oostburg	12,05		5,28	7,740	31,2	168	10,80	121	0,026	195		2,790	0,105	0,001	0,934	0,024	0,002	5,47	201	5,960	2,52		3,820
		10,88		5,20	6,870	23,0	61,5	0	65,0	0,644	911		2,540	0,056	0,013	1,40	0,026	0,002	4,69	81,0	3,850	2,32		3,290
9,50			5,15	5,730	48,0	39,8	7,760	54,4	6,67	1,300		2,190	0,038	0,018	1,33	0,011	0,002	3,38	34,5	3,080	1,94		2,820	
8,16			5,10	4,050	35,6	15,8	5,960	27,2	11,1	859		1,530	0,033	0,042	0,948	0,016	0,002	2,62	32,1	2,140	0,354		1,900	
7,00			5,07	1,900	17,6	6,44	3,790	18,8	11,2	595		778	0,027	0,003	0,88	0,007	0,002	2,44	31,4	1,590	0,126		989	
5,99			5,04	595	8,78	2,61	2,290	20,0	11,8	483		226	0,031	0,060	1,00	0,014	0,000	2,14	5,0	1,280	0,065		297	
5,10			5,03	119	5,32	2,04	1,370	20,3	14,3	438		48,6	0,008	0,063	1,06	0,013	0,003	1,31	5,0	1,120	0,086		88	
4,04			5,03	16,6	6,39	1,29	1,000	22,5	17,3	455		7,11	0,204	0,073	1,20	0,015	0,010	1,66	5,0	983	0,068		33	
3,23			5,01	10,2	5,57	0,774	779	21,7	17,6	464		4,91	1,65	0,082	1,20	0,016	0,062	1,96	5,0	899	0,065		32	
2,32			5,00	5,57	3,60	0,390	509	10,7	18,3	533		75,4	4,47	0,084	1,25	0,017	1,10	2,99	5,0	890	0,146		38	
Zierikzee	12,07		5,07	614	3,31	2,35	2,330	104	0,071	4,31		253	0,010	0,000	0,007	0,002	0,013	1,74	351	960	22,3		600	
	10,72		5,03	644	2,52	2,92	1,200	16,8	0,070	5,70		257	0,007	0,000	0,007	0,002	0,011	2,03	132	490	7,82		415	
	9,68		5,03	624	2,35	2,85	992	11,4	0,205	34,0		243	0,001	0,000	0,031	0,002	0,003	1,92	107	437	1,56		340	
	8,28		5,02	442	2,21	1,93	568	10,2	1,39	162		173	0,006	0,001	0,132	0,004	0,002	2,44	61,2	356	0,125		232	
	6,88		5,00	126	1,25	1,58	649	7,29	8,09	501		49,3	0,125	0,002	0,674	0,008	0,001	2,18	98,0	346	0,004		93	
	5,34		5,01	46,1	1,18	1,39	137	15,5	25,9	885		21,3	1,75	0,025	2,27	0,038	0,008	1,85	2,51	334	0,052		47	
	3,16		5,04	6,10	2,01	1,08	97,5	19,9	34,1	1,060		6,84	12,7	0,054	3,63	0,129	1,00	2,08	1,00	146	0,025		21	
	2,14		5,07	5,00	1,01	0,609	12,1	18,4	38,0	1,110		130	15,3	0,064	3,71	0,386	8,30	1,33	1,00	63,7	0,023		24	