NOBIS 96030 RISICOREDUCTIE VAN VLUCHTIGE VERBIN-DINGEN DOOR AFBRAAK IN DE ONVERZA-DIGDE ZONE

drs. j. Ter Meer (TNO-MEP) ir. R. Lubbers (Tauw bv) dr. ir. A.J.C. Sinke (TNO-MEP)

december 1999

Gouda, CUR/NOBIS

Nederlands Onderzoeksprogramma Biotechnologische In-situ Sanering

Auteursrechten

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

Het is toegestaan overeenkomstig artikel 15a Auteurswet 1912 gegevens uit deze uitgave te citeren in artikelen, scripties en boeken mits de bron op duidelijke wijze wordt vermeld, alsmede de aanduiding van de maker, indien deze in de bron voorkomt, "©"Risicoreductie van vluchtige verbindingen door afbraak in de onverzadigde zone", december 1999, CUR/NOBIS, Gouda."

Aansprakelijkheid

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

Copyrights

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

It is allowed, in accordance with article 15a Netherlands Copyright Act 1912, to quote data from this publication in order to be used in articles, essays and books, unless the source of the quotation, and, insofar as this has been published, the name of the author, are clearly mentioned, "©"Risk reduction of volatile compounds by degradation in the unsaturated zone", December 1999, CUR/NOBIS, Gouda, The Netherlands."

Liability

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

Titel rapport

Risicoreductie van vluchtige verbindingen door afbraak in de onverzadigde zone

CUR/NOBIS rapportnummer 96030

Project rapportnummer 96030

Auteur(s)

drs. J. Ter Meer ir. R. Lubbers dr. ir. A.J.C. Sinke Aantal bladzijden Rapport: 45 Bijlagen: 26

Met medewerking van: H. Verhage, B. Hafkamp, M. Waitz en R. Franken

Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)

TNO Milieu, Energie en Procesinnovatie, afdeling Milieubiotechnologie (dr. ir. A.J.C. Sinke, 055-5493116)

Uitgever

CUR/NOBIS, Gouda

Samenvatting

Bij het beoordelen van verontreinigde locaties en de afweging van de verschillende saneringsvarianten, speelt de risico-evaluatie een grote rol. Op basis van de risico-evaluatie vindt een beoordeling plaats van de urgentie van de sanering. Indien met de bestaande blootstellingsmodellen (CSOIL, VOLASOIL, SUS) humane risico's worden berekend, wordt een hoge prioriteit aan de sanering gegeven die vrijwel altijd leidt tot een intensieve saneringsaanpak. Uit veldmetingen is gebleken dat humane risico's vaak worden overschat met deze blootstellingsmodellen, aangezien de gemeten concentraties in de lucht van kruipruimten veelal lager zijn dan wordt voorspeld.

In dit rapport is naar voren gekomen dat deze risico-overschatting het gevolg is van een sterke concentratiesprong op het grensvlak van de verzadigde en onverzadigde zone. Deze concentratiesprong wordt naar alle waarschijnlijkheid veroorzaakt door een combinatie van diffusief transport en biologische afbraak. In de huidige blootstellingsmodellen wordt onvoldoende rekening gehouden met deze processen.

Op drie locaties (Hengelo, Groningen en Maarsbergen) is een risico-evaluatie uitgevoerd met VOLASOIL, waaruit bleek dat ook op deze locaties sprake ijs van een risico-overschatting. De mate waarin de risico's worden overschat met het huidige VOLASOIL-model is bepaald door de resultaten van een risico-evaluatie op basis van gemeten grondwaterconcentraties te vergelijken met die van een risico-evaluatie op basis van de gemeten luchtconcentraties in de onverzadigde zone. Er blijkt een duidelijke overschatting te zijn van het voorspelde risico indien dit wordt berekend op basis van de grondwaterconcentraties. Voor de locatie Hengelo wordt dit risico overschat met een factor > 1000 voor C!S en VC en een factor 10 tot 1000 voor TRI; voor de locatie Groningen worden op beide manieren geen overschrijdingen van het actuele risico voorspeld. Met een grote mate van waarschijnlijkheid kan worden gesteld dat de risico-overschatting te wijten is aan de concentratieafname wordt veroorzaakt door aërobe afbraak en/of diffusie onduidelijk blijft. Concentratieprofielen en batch-experimenten, die in dit kader zijn opgesteld en uitgevoerd, konden hierbij geen uitsluitsel geven op deze vraag. Geconcludeerd kan worden dat voor een betrouwbare risicobeoordeling het in ieder geval van belang is dat:

- aërobe afbraak in de onverzadigde zone wordt meegenomen in de berekeningen van blootstellingsmodellen;
- realistische grondwaterconcentraties vlak onder de grondwaterspiegel worden gebruikt als basis voor de risicoberekening.

Trefwoorden

Gecontroleerde termen: afbraak, modellen, onverzadigde zone, risico's vluchtige organische verbindingen

Titel project

Risicoreductie van vluchtige verbindingen door afbraak in de onverzadigde zone

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

-

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

Report title

Risk reduction of volatile compounds by degradation in the unsaturated zone

CUR/NOBIS report number 96030

Project report number 96030

Author(s)

drs. J. Ter Meer ir. R. Lubbers dr. ir. A.J.C. Sinke Number of pages Report: 45 Appendices: 26

With te cooperation of: H. Verhage, B. Hafkamp, M. Waitz en R. Franken

Executive organisation(s) (Consortium) TNO-MEP(dr. ir. A.J.C. Sinke, 055-5493116)

Publisher

CUR/NOBIS, Gouda

Abstract

Risk evaluation plays a major role in the evaluation of the actions to be taken at contaminated locations and the consideration and selection of remediation alternatives. On basis of a risk evaluation the urgency of the remediation is determined. In case human risks are calculated with existing exposure models (SUS, CSOIL and VOLASOIL in The Netherlands) a high priority is given to the remediation, leading to the implementation of intensive remediation techniques. Field measurements show that human risks are overestimated with current exposure models, since measured concentrations in crawl spaces of houses are often lower than predicted.

In this report is concluded that this risk overestimation is due to a steep concentration change around the transition zone between the saturated and unsaturated zone. This concentration gap is most likely due to a combination of diffusive transport and biodegradation. In the current exposure models, these processes are insufficiently taken into account.

On three locations in the Netherlands (Hengelo, Groningen and Maarsbergen) a risk evaluation has been performed with VOLASOIL, which indicated that also on these locations risks were overestimated. The extend to which risks are overestimated in the current exposure model VOLASOIL is determined by comparing the results of the risk evaluation based on groundwater concentrations with those based on soil air concentrations. The predicted risks appear to be largely overestimated when based on groundwater concentrations. For the location Hengelo an overestimation of a factor > 1000 has been found for DCE and VC and a factor 10 to 1000 for TCE; for the location Maarsbergen a factor > 1000 for DCE and a factor 10 to 1000 for VC and TCE; and for the location Groningen no exceeding of the actual risk was predicted for both methods. It is most likely that the risk overestimation is due to a concentration decrease around the transition between the saturated and unsaturated zone, but the extent to which aerobic degradation and diffusion contributed to this concentration decrease, remains unknown. Unfortunately, both concentration profiles and batch experiments could not provide a decisive answer.

It can be concluded that for a reliable risk assessment it is of primary importance that:

- aerobic biodegradation is taken into account in human exposure models;
- realistic groundwater concentrations just below the groundwater table are used for the prediction of exposure.

Keywords

Controlled terms: degradation, models, risks, unsaturated zone volatile organic compounds

Project title

Risk reduction of volatile compounds by degradation in the unsaturated zone

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

Uncontrolled terms

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

VOORWOORD

In opdracht van NOBIS (Nederlands Onderzoeksprogramma Biotechnologische In-situ Sanering) is een project gestart, waarin het belang van afbraak van vluchtige verbindingen in de onverzadigde zone wordt onderzocht. In het project wordt veldonderzoek verricht op drie locaties en laboratoriumonderzoek gedaan met materiaal afkomstig van deze drie locaties, om een beeld te krijgen van het belang van biologische afbraak in de onverzadigde zone en om een betrouwbare risico-evaluatie mogelijk te maken (dit NOBIS-rapport). Het project omvat verder een uitgebreid literatuuronderzoek, waarin een overzicht wordt gegeven van processen die plaatsvinden in de onverzadigde zone, de bestaande modellen worden beschreven die gebruikt worden voor het modelleren van humaan risico als gevolg van uitdamping uit de onverzadigde zone, en waarin een biologische afbraakmodule wordt voorgesteld voor de verbetering van het VOLASOIL-blootstellingsmodel. Dit onderdeel is verschenen als TNO-rapport [Ter Meer et al., 1999] en tevens zijn de belangrijkste bevindingen hieruit in dit rapport beschreven in hoofdstuk 4.

Dit project is uitgevoerd door een consortium bestaande uit TNO-MEP, RIVM, Tauw bv, en de Provincies Groningen, Overijssel en Utrecht die ieder een met chloorethenen verontreinigde locatie ter beschikking hebben gesteld.

december 1999

INHOUD

		SAMENVATTING	VI
		SUMMARY	VII
Hoofdstuk	1	INLEIDING	1
Hoofdstuk	2	THEORETISCHE BEVINDINGEN	3
Hoofdstuk	3	BEMONSTERINGS- EN ANALYSEMETHODEN	5
		 3.1 Bemonsteringsmethoden 3.1.1 Grondmonsters 3.1.2 Grondwater 3.1.3 Bodemlucht 3.2 Analysemethoden 3.2.1 Grondmonsters 3.2.2 Grondwatermonsters 3.2.3 Bodemluchtanalyse 3.2.4 Batchexperimenten 3.3 Totaaloverzicht van bemonsterings- en analysemethoden 	5 5 6 7 7 8 8 8
Hoofdstuk	4	LOCATIEBESCHRIJVING4.1Hengelo4.1.1Situatie4.1.2(Geo)hydrologie4.1.3Verontreinigingssituatie4.1.4Veldwerk4.2Groningen4.2.1Situatie4.2.2(Geo)hydrologie4.2.3Verontreinigingssituatie4.2.4Veldwerk4.3Maarsbergen4.3.1Situatie4.3.2(Geo)hydrologie4.3.3Verontreinigingssituatie4.3.4Veldwerk	10 10 11 11 12 13 13 14 14 14 15 15 16 16
Hoofdstuk	5	RESULTATEN5.1Hengelo5.1.1Grond5.1.2Grondwater5.1.3Bodemlucht5.1.4Batchexperimenten5.2Groningen5.2.1Grond5.2.2Grondwater5.2.3Bodemlucht5.2.4Batchexperimenten	18 18 18 20 22 23 23 23 23 24 25

		 5.3 Maarsbergen 5.3.1 Grond 5.3.2 Grondwater 5.3.3 Bodemlucht 5.3.4 Batchexperimenten 	26 26 26 28 29
Hoofdstuk	6	 RISICO-EVALUATIE 6.1 Hengelo 6.1.1 Risico-evaluatie op basis van grondwaterconcentraties 6.1.2 Risico-evaluatie op basis van bodemluchtconcentraties 6.2 Groningen 6.2.1 Risico-evaluatie op basis van grondwaterconcentraties 6.2.2 Risico-evaluatie op basis van bodemluchtconcentraties 6.3 Maarsbergen 6.3.1 Risico-evaluatie op basis van grondwaterconcentraties 6.3 Maarsbergen 6.3.2 Risico-evaluatie op basis van grondwaterconcentraties 6.3.2 Risico-evaluatie op basis van grondwaterconcentraties 	31 31 32 32 32 32 33 33 33
Hoofdstuk	7	BEREKENDE CONCENTRATIEPROFIELEN	35
Hoofdstuk	8	DISCUSSIE8.1Introductie8.2Risico-evaluatie en berekende concentratieprofielen8.3Concentratieprofielen8.3.1Hengelo8.3.2Groningen8.3.3Maarsbergen8.4Tijdreeksen enclosure meting8.5Verschil in aërobe afbraak tussen de drie locaties	36 36 37 38 38 39 40 41 41
Hoofdstuk	9	CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	43
		LITERATUUR	45
Bijlage	А	BEMONSTERINGSMETHODIEKEN	
Bijlage	В	ANALYSEMETHODIEKEN	
Bijlage	С	GASCHROMATOGRAAF	
Bijlage	D	ANALYSERESULTATEN	
Bijlage	Е	ACHTERGRONDEN VAN CL# BEREKENINGEN	
Bijlage	F	REDOXKARAKTERISERING	
Bijlage	G	BEREKENING VAN DE MAXIMALE AFBRAAKCAPACITEIT	

SAMENVATTING

Risicoreductie van vluchtige verbindingen door afbraak in de onverzadigde zone

Bij het beoordelen van verontreinigde locaties en de afweging van de verschillende saneringsvarianten, speelt de risico-evaluatie een grote rol. Op basis van de risico-evaluatie vindt een beoordeling plaats van de urgentie van de sanering. Indien met de bestaande blootstellingsmodellen (CSOIL, VOLASOIL, SUS) humane risico's worden berekend, wordt een hoge prioriteit aan de sanering gegeven die vrijwel altijd leidt tot een intensieve saneringsaanpak. Uit veldmetingen is gebleken dat humane risico's vaak worden overschat met deze blootstellingsmodellen, aangezien de gemeten concentraties in de lucht van kruipruimten veelal lager zijn dan wordt voorspeld.

In dit rapport is naar voren gekomen dat deze risico-overschatting het gevolg is van een sterke concentratiesprong op het grensvlak van de verzadigde en onverzadigde zone. Deze concentratiesprong wordt naar alle waarschijnlijkheid veroorzaakt door een combinatie van diffusief transport en biologische afbraak. In de huidige blootstellingsmodellen wordt onvoldoende rekening gehouden met deze processen.

Op drie locaties (Hengelo, Groningen en Maarsbergen) is een risico-evaluatie uitgevoerd met VOLASOIL, waaruit bleek dat ook op deze locaties sprake is van een risico-overschatting. De mate waarin de risico's worden overschat met het huidige VOLASOIL-model is bepaald door de resultaten van een risico-evaluatie op basis van gemeten grondwaterconcentraties te vergelijken met die van een risico-evaluatie op basis van de gemeten luchtconcentraties in de onverzadigde zone. Er blijkt een duidelijke overschatting te zijn van het voorspelde risico indien dit wordt berekend op' basis van de grondwaterconcentraties. Voor de locatie Hengelo wordt dit risico overschat met een factor > 1000 voor CIS en VC en een factor 10 tot 1000 voor TRI; voor de locatie Maarsbergen met een factor > 1000 voor CIS en een factor 10 tot 1000 voor TRI en VC; voor de locatie Groningen worden op beide manieren geen overschrijdingen van het actuele risico voorspeld. Met een grote mate van waarschijnlijkheid kan worden gesteld dat de risico-overschatting te wijten is aan de concentratieafname rond de overgang van de verzadigde en onverzadigde zone, maar dat de mate waarin de concentratieprofielen en batchexperimenten, die in dit kader zijn opgesteld en uitgevoerd, konden hierbij geen uitsluitsel geven op deze vraag.

Geconcludeerd kan worden dat voor een betrouwbare risicobeoordeling het in ieder geval van belang is dat:

- aërobe afbraak in de onverzadigde zone wordt meegenomen in de berekeningen van blootstellingsmodellen;
- realistische grondwaterconcentraties vlak onder de grondwaterspiegel worden gebruikt als basis voor de risicoberekening.

SUMMARY

Risk reduction of volatile compounds by degradation in the unsaturated zone

Risk evaluation plays a major role in the evaluation of the actions to be taken at contaminated locations and the consideration and selection of remediation alternatives. On basis of a risk evaluation the urgency of the remediation is determined. In case human risks are calculated with existing exposure models (SUS, CSOIL and VOLASOIL in The Netherlands) a high priority is given to the remediation, leading to the implementation of intensive remediation techniques. Field measurements show that human risks are overestimated with current exposure models, since measured concentrations in crawl spaces of houses are often lower than predicted.

In this report is concluded that this risk overestimation is due to a steep concentration change around the transition zone between the saturated and unsaturated zone. This concentration gap is most likely' due to a combination of diffusive transport and biodegradation. In the current exposure models, these processes are insufficiently taken into account.

On three locations in the Netherlands (Hengelo, Groningen and Maarsbergen) a risk evaluation has been performed with VOLASOIL, which indicated that also on these locations risks were overestimated. The extend to which risks are overestimated in the current exposure model VOLASOIL is determined by comparing the results of the risk evaluation based on groundwater concentrations with those based on soil air concentrations. The predicted risks appear to be largely overestimated when based on groundwater concentrations. For the location Hengelo an overestimation of a factor > 1000 has been found for DCE and VC and a factor 10 to 1000 for TOE; for the location Maarsbergen a factor > 1000 for DCE and a factor 10 to 1000 for VC and TCE; and for the location Groningen no exceeding of the actual risk was predicted for both methods. It is most likely that the risk overestimation is due to a concentration decrease around the transition between the saturated and unsaturated zone, but the extent to which aerobic degradation and diffusion contributed to this concentration decrease, remains unknown. Unfortunately, both concentration profiles and batch experiments could not provide a decisive answer.

It can be concluded that for a reliable risk assessment it is of primary importance that:

- aerobic biodegradation is taken into account in human exposure models;
- realistic groundwater concentrations just below the groundwater table are used for the prediction of exposure.

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

In Nederland wordt de ernst en de saneringsurgentie van een verontreinigde locatie bepaald aan de hand van de risico's voor mens en ecosysteem zoals is vastgelegd in de Urgentiesystematiek. Voor de bepaling van de humane risico's wordt gebruik gemaakt van CSOIL, een model dat de humane blootstelling berekent op basis van gemeten concentraties in het grondwater [Van den Berg, 1995]. Het model VOLASOIL kan worden ingezet om het actuele humane blootstellingsrisico op een locatie vast te stellen indien er sprake is van bodemverontreiniging met vluchtige verbindingen [Waitz et al., 1996]. Met name voor locaties in stedelijke gebieden, die zijn verontreinigd met vluchtige verbindingen zoals benzeen, xylenen of vinylchloride, wordt vrij snel een hoog humaan risico berekend. Dit wordt veroorzaakt doordat de vluchtige verbindingen door de onverzadigde bodem naar de kruipruimten onder de woningen worden getransporteerd. Het is echter bekend dat bij actuele metingen in de kruipruimten vaak lagere concentraties worden gemeten dan zou worden verwacht op basis van de berekeningen.

In de blootstellingsmodellen wordt geen rekening gehouden met afbraak van stoffen in de onverzadigde zone. Ook VOLASOIL houdt geen rekening met de afbraak in de onverzadigde zone. Of een vluchtige stof snel en onveranderd door de onverzadigde zone heen diffundeert hangt af van het type verontreiniging en van de eigenschappen van de bodem. Sommige verbindingen (PER, TRI) worden vermoedelijk 'ongestoord' door de bodem heen getransporteerd en ondergaan hooguit vertraging door het optreden van sorptie. Andere verbindingen kunnen onder de omstandigheden die in de bovenste laag van de bodem heersen vermoedelijk goed worden afgebroken. Het gaat daarbij om aëroob goed afbreekbare stoffen, zoals benzeen en vinylchloride. In grondwaterpakketten die anaëroob zijn kan de afbraak van VC of benzeen moeilijk of traag zijn. Wanneer deze verbindingen onderweg naar boven alsnog worden afgebroken, treedt een sterke reductie op van het humane risico dat op grond van de concentraties in het grondwater wordt geschat.

Om de volgende drie redenen is een overschatting van de actuele humane risico's onwenselijk:

- het leidt tot onnodige onrust;
- de saneringsprioriteit die gebaseerd is op een overschat risico kan ten onrechte erg hoog zijn, waardoor extensieve saneringsvarianten, zoals biologische in situ sanering, en natuurlijke afbraak snel worden afgewezen;
- het leidt tot overbodige kosten.

Doelstelling

Het doel van dit project is om kennis te vergaren over het belang van afbraak van vluchtige verbindingen in de onverzadigde zone op de emissie van deze verbindingen uit de bodem. Indien de afbraak daadwerkelijk bijdraagt aan de reductie van het bovengronds risico kan in een vervolgfase van dit project een verdere wetenschappelijke onderbouwing plaatsvinden van de factoren en mechanismen die de afbraak in de onverzadigde zone sturen. Het uiteindelijke doel van het project is om te komen tot een aanpassing van VOLASOIL met de inbouw van afbraak in de onverzadigde zone.

Het project richt zich op de oplossing van een generiek probleem; feitelijk alle eigenaren van locaties die verontreinigd zijn met vluchtige verbindingen moeten op basis van een risico-evaluatie bepalen of een locatie al dan niet moet worden gesaneerd en hebben er belang bij dat het actuele humane risico goed wordt ingeschat, waardoor onnodige saneringen kunnen worden voorkomen. In het consortium van dit project hebben dan ook 'generieke' instanties zitting, zoals de Provincies Utrecht, Overijssel en Groningen.

In deze eerste fase worden op drie locaties, waar vluchtige verbindingen aanleiding geven tot een (hoog) actueel humaan risico, verschillende veld- en laboratoriummetingen doorgevoerd.

De veldmetingen worden uitgevoerd in de verzadigde zone, de onverzadigde zone en aan de oppervlakte. Met deze metingen is het mogelijk een beeld te krijgen van de concentratieopbouw van de vluchtige verbindingen in de bodem, de emissie van de verontreiniging aan de oppervlakte en de condities die heersen in de bodem. In de verzadigde zone is op verschillende diepte het grondwater en de grond gemeten, in de onverzadigde zone de bodemlucht en de grond en aan de oppervlakte de lucht. De luchtmetingen aan de oppervlakte warden uitgevoerd in enclosure opstellingen, waarmee zowel de evenwichtsconcentratie kan worden bepaald ten behoeve van de concentratieopbouw aan de oppervlakte als de flux vanuit de bodem.

In de laboratoriumexperimenten wordt bepaald of er afbraakpotentie aanwezig is in de onverzadigde zone op de drie locaties. Met grond, die in het veld op verschillende diepte is gestoken, worden batchexperimenten ingezet waarbij de in het veld aanwezige variabelen (zuurstof en vochtgehalte) worden gehandhaafd. Door de toegevoegde VC in de tijd te meten kan een indruk worden verkregen van de afbraakpotentie. De bevindingen worden vervolgens vergeleken met de gemeten profielen om te kijken wat de voorspellende waarde is van de batchexperimenten en welke variabelen een rol spelen in de afbraak van VC.

Met behulp van de veldgegevens wordt een risico-evaluatie uitgevoerd met het huidige VOLASOIL-model om te bepalen of er sprake is van een risico-overschatting, en zo ja, hoe groot die is.

In een literatuurstudie, die onderdeel uitmaakt van dit project en in een afzonderlijk rapport is verschenen, zijn de belangrijkste processen die zich afspelen in de onverzadigde zone beschreven en is tevens beschreven aan welke eisen een geschikt blootstellingsmodel moet voldoen en welke aanpassingen er nodig zijn in het huidige VOLASOIL-model [Ter Meer et al., 1999]. In hoofdstuk 2 van dit verslag zullen de belangrijkste theoretische bevindingen van dit onderdeel worden samengevat.

In hoofdstuk 3 van dit rapport wordt een beschrijving van de bemonsterings- en analysemethoden gegeven. De drie locaties Hengelo, Groningen en Maarsbergen worden achtereenvolgens beschreven in hoofdstuk 4. In hoofdstuk 5 worden per locatie de resultaten van veld- en laboratoriumexperimenten beschreven. De resultaten van de risico-evaluatie worden per locatie apart behandeld in hoofdstuk In hoofdstuk 7 worden berekende concentratieprofielen beschreven. In hoofdstuk 8 worden de resultaten zowel locatiespecifiek als de locaties onderling vergeleken. De conclusies en aanbevelingen zijn te vinden in hoofdstuk 9.

HOOFDSTUK 2

THEORETISCHE BEVINDINGEN

In de afgelopen jaren is er sprake geweest van een toenemende interesse voor het gedrag van vluchtige verontreinigingen in de onverzadigde zone, een onderwerp waar relatief weinig over bekend was maar wat essentieel is voor het inschatten van risico's. De huidige blootstellingsmodellen houden onvoldoende rekening met alle processen die invloed hebben op het gedrag van vluchtige verontreinigingen, waardoor risico's veelal verkeerd worden ingeschat.

In een TNO-rapport [Ter Meer et al, 1999] zijn processen, die plaatsvinden in de onverzadigde zone en invloed hebben op het gedrag en risico van vluchtige verontreinigingen, in detail beschreven. Het geheel aan relevante processen in de onverzadigde zone is onder te verdelen in partitieprocessen, transportprocessen en biologische afbraakprocessen. De mate waarin deze processen optreden wordt sterk bepaald door verschillende karakteristieken van en heersende omstandigheden in de onverzadigde zone. Aangezien de onverzadigde zone een driefasensysteem is (bodem, water en lucht) zijn de processen die erin plaatsvinden divers en gecompliceerd.

Partitieprocessen zijn processen die de faseverdeling van een bepaalde component beïnvloeden. In de onverzadigde zone kunnen voor wat betreft vluchtige verontreinigingen de volgende fasen in beschouwing worden genomen: opgeloste fase, gasfase, NAPL-fase (puur product) en vaste fase (bodem). Tussen al deze fasen vinden interacties plaats. De belangrijkste partitieprocessen voor vluchtige verbindingen in de onverzadigde zone zijn:

- partitie tussen opgeloste fase en gasfase (verdamping);
- partitie tussen opgeloste/gasfase en vaste fase (sorptie);
- partitie tussen opgeloste/gasfase en NAPL (oplossing, verdamping).

De factoren die bepalend zijn voor het optreden van partitieprocessen zijn onder te verdelen in fysisch/chemische karakteristieken van de verontreiniging en eigenschappen van de onverzadigde zone, zoals: organisch stofgehalte, temperatuur en vochtgehalte.

Het transport in de bodem van een verontreiniging is afhankelijk van de fase waarin deze zich bevindt. De verontreiniging kan in de volgende fasen worden getransporteerd: opgeloste fase, NAPL en gasfase. In de opgeloste fase vindt transport plaats als gevolg van advectie en dispersie. Als NAPL wordt de verontreiniging als gevolg van de zwaartekracht door de onverzadigde zone naar beneden getransporteerd. Afhankelijk van de dichtheid van de NAPL, wordt het onderscheid gemaakt tussen NAPL's die blijven drijven op het grondwater (LNAPL's) en NAPL's die verder zakken door de verzadigde zone (DNAPL). Er bestaan twee transportprocessen waardoor verontreinigingen in de gasfase kunnen worden getransporteerd en een potentieel risico veroorzaken voor atmosfeer en grondwater. Diffusie is in de meeste situaties het belangrijkste transportproces voor gassen. Het vindt plaats als gevolg van willekeurige bewegingen van deeltjes. In sommige gevallen kan ook advectie een belangrijke rol spelen bij het transport van gassen. Dit proces vindt plaats als gevolg van: dichtheidsgradiënten, drukverschillen en vervluchtiging vanuit een verontreinigingsbron.

Biologische afbraak is het enige proces wat leidt tot een werkelijk verlies van een verontreiniging en daarom ook kan voorkomen dat een verontreiniging een groot risico veroorzaakt. In de onverzadigde zone kan biologische afbraak plaatsvinden in de waterfase en op de grenslagen tussen water en lucht of bodemmateriaal. Op theoretische gronden kan het grootste afbraakpotentieel worden verwacht in verschillende zones, afhankelijk van het type verontreiniging en het type afbraakproces:

- de capilaire zone;
- de zone waar de flux van de verontreiniging en die van zuurstof in balans zijn (microbiologisch actieve zone);
- de nutriëntrijke actieve toplaag.

Exacte gegevens ontbreken echter voor met name de gechloreerde verbindingen.

Verschillende afbraakroutes zijn bekend voor BTEX en chloorethenen. Deze afbraakroutes zijn onder te verdelen in drie verschillende typen: afbraak als elektronendonor, afbraak als elektronenacceptor, en cometabolische afbraak. Belangrijke factoren die bepalend zijn voor het biodegradatieproces zijn:

- redoxcondities;
- beschikbaarheid van de verontreiniging;
- aanwezigheid en adaptatie van micro-organismen;
- beschikbaarheid van nutriënten.

Op basis van dit literatuuronderzoek is een overzicht verkregen van de belangrijke processen die van invloed zijn op het gedrag van verontreinigingen in de onverzadigde zone. Voor het inschatten van risico's is het van belang dat met al deze relevante processen rekening wordt gehouden. In de huidige blootstellingsmodellen is dat niet voldoende het geval. In geen van de modellen is biodegradatie in de onverzadigde zone meegenomen, terwijl dit proces in veel gevallen zorgt voor een aanzienlijke concentratieafname. Hierdoor is er veelal sprake van een risico-overschatting.

Ook het huidige VOLASOIL-model, wat in Nederland gebruikt wordt om het blootstellingsrisico te voorspellen, houdt geen rekening met afbraakprocessen in de onverzadigde zone. Ter verbetering van VOLASOIL is een eerste-orde afbraakvergelijking opgenomen. Berekeningen hebben uitgewezen dat afbraak in de onverzadigde zone een aanzienlijke invloed heeft op de voorspelde binnenluchtconcentraties en de blootstelling. Dit effect wordt belangrijker naarmate de dikte van de onverzadigde zone toeneemt.

Voordat een werkelijke aanpassing van het VOLASOIL kan plaatsvinden moet er een onzekerheidsanalyse worden uitgevoerd om vast te stellen welke parameters de grootste bijdrage leveren aan de onzekerheid van de te berekenen binnenluchtconcentratie. Verder moeten er metingen en experimenten worden uitgevoerd om afbraak te kwantificeren. Veldmetingen zullen moeten plaatsvinden op kleine intervallen in de overgangszone van de verzadigde naar de onverzadigde zone. Daarnaast zullen laboratoriumexperimenten moeten worden uitgevoerd om onder gecontroleerde condities de effecten van de verschillende veldomstandigheden op de afbraak van VC en CIS te kwantificeren.

HOOFDSTUK 3

BEMONSTERINGS- EN ANALYSEMETHODEN

In het onderzoek wordt op de drie geselecteerde locaties, te weten Nieuwstraat te Hengelo, Rademarkt te Groningen en Woudenbergseweg te Maarsbergen, veldwerk uitgevoerd. Per locatie worden in de onverzadigde en verzadigde zone de verontreinigingssituatie en de bodemcondities vastgesteld. Het gaat daarbij om grondwatermonsters uit de verzadigde zone, bodemluchtmonsters in de onverzadigde zone en enclosure, en grondmonsters uit zowel de onverzadigde als de verzadigde zone. In figuur 1 is een schematisch overzicht te zien van de bemonstering van bodemlucht en grondwater (grondbemonstering is niet weergegeven).





3.1 **Bemonsteringsmethoden**

Hieronder worden de bemonsteringmethoden behandeld. Voor een gedetailleerde beschrijving worden verwezen naar bijlage A.

3.1.1 Grondmonsters

Grondmonsters zijn met behulp van dubbele steekbussen genomen, één voor de analyse op chloorhoudende oplosmiddelen en één voor het gebruik in de batchexperimenten. Op de Rademarkt is grond voor de batchexperimenten bemonsterd met behulp van een handboor en in glazen potjes gestopt, omdat steekbussen niet konden worden gebruikt in dit bodemtype. Bij de tweede monstername was de bodem bevroren en was het ook niet mogelijk om grond te bemonsteren met een handboor. De bemonstering heeft daarom plaatsgevonden door grond van de bovenste 5 cm van de bodem af te schrapen. Indien de grondmonsters niet direct konden worden verwerkt voor batchexperimenten zijn ze opgeslagen bij 4 °C.

Voor de analyses, die zijn uitgevoerd om de samenstelling van de bodemlagen te definiëren, zijn grondmonsters met behulp van een handboor genomen en in glazen monsterpotten gestopt.

3.1.2 Grondwater

In het algemeen wordt de oppervlakkige grondwaterkwaliteit met betrekking tot chloorhoudende oplosmiddelen (CKW) vastgesteld door het plaatsen van een peilbuis met een doorsnede van

enkele centimeters en een filter vanaf 0,5 m onder het grondwaterniveau, met een lengte van 1 m. Deze wijze is gebruikelijk voor de afperking van de verontreiniging.

In dit onderzoek wordt de grondwaterkwaliteit in het bovenste gedeelte van de bodem vastgesteld om als uitgangspunt voor een risico-evaluatie te dienen. Derhalve is ervoor gekozen om in de verzadigde zone en in de onverzadigde zone vergelijkbare filters te plaatsen. Op deze wijze wordt een indruk verkregen van concentratieprofielen zoals deze kunnen voorkomen in het oppervlakkige grondwater en kan worden getoetst of de gebruikelijke wijze van het vaststellen van de oppervlakkige grondwaterkwaliteit als uitgangspunt voor een risico-evaluatie voldoet.

De filters zijn door een pulsboring vanaf het grondwaterniveau per 0,5 m in één boorgat geplaatst. De boven- en onderkant van de filters zijn afgedicht met bentoniet, het filter is omstort met grind. De grond ter hoogte van de geplaatste filters is geanalyseerd op chloorhoudende oplosmiddelen. Circa een week na de plaatsing zijn de grondwaterfilters door Tauw bv bemonsterd. De filters zijn driemaal doorgepompt waarna ze bemonsterd zijn en zuurstofmetingen zijn uitgevoerd. Deze monsternamen zijn na circa twee maanden herhaald.

3.1.3 Bodemlucht

Om de bodemluchtmetingen in de onverzadigde zone te kunnen uitvoeren zijn, op een onderlinge afstand van 0,5 m te beginnen direct boven het grondwaterstandniveau, filters geplaatst. De loodvrije PVC-filters hebben een lengte van *30 cm* en een diameter van 2,5 cm. Over de hele lengte zitten sleuven in het filter. Om het filter is een gewassen filterkous aangebracht om verstopping te voorkomen. Aan het filter is een polyethyleen slang bevestigd met een diameter van 0,5 cm. De filters voor de bodemluchtmetingen zijn in een aparte boring geplaatst en bovengronds afgewerkt in één straatpot. De filters zijn omstort met grind, verder is aangevuld met de uitkomende grond. De filters zijn op twee manieren bemonsterd:

- door on line meting;
- door luchtmonsters in zakken te pompen.

De bemonstering van bodemlucht voor de on line meting van chloorethenen en benzeen gebeurt met behulp van een gaschromatograaf (zie bijlage C) die kleine hoeveelheden lucht uit de peilbuis onttrekt. Naast de bemonstering van bodemlucht in peilbuizen, die speciaal voor dit doel zijn geplaatst in de onverzadigde zone, kan de on line meting ook worden uitgevoerd in de lucht die zich boven in bestaande peilbuizen bevindt. Op deze wijze kan de meting kwalitatief worden gebruikt om een grove indicatie te verkrijgen over de aanwezigheid van bepaalde componenten.

De bemonstering van bodemlucht voor de analyse van zuurstof, koolstofdioxide en vluchtige koolwaterstoffen (C2 - C5) heeft plaatsgevonden in aluminium gecoate monsterzakken die met behulp van een gasdichte pomp in combinatie met een kritische opening zijn gevuld. Het vullen heeft circa 30 minuten geduurd en is gebeurd direct na de on line meting.

Naast de bemonstering in peilbuizen in de onverzadigde zone is tevens bemonsterd in enclosure opstellingen (zie figuur 2). De enclosure is een metalen cilinder van circa 50 cm in diameter die aan de onderkant open is. Met de open kant wordt de enclosure op de bodem geplaatst, zodat de lucht binnenin afgesloten is van de buitenlucht. Door een ventiel vindt bemonstering van de lucht plaats. De enclosure is voor twee verschillende doeleinden bemonsterd:

- bepaling van de evenwichtsconcentratie;
- fluxmetingen.



Fig. 2. Schematische weergave van een enclosure opstelling.

Voor de bepaling van de evenwichtsconcentratie wordt bemonsterd nadat evenwicht is ontstaan met de bodemlucht onder de enclosure. Omdat dit evenwicht zich niet direct instelt, wordt pas bemonsterd en geanalyseerd minimaal 5 uur na het plaatsen van de enclosure. Voor de fluxmeting is sneller na het plaatsen van de enclosure en op aangewezen tijdstippen daarna bemonsterd, om op deze wijze een beeld te krijgen van de concentratieopbouw in de enclosure opstelling. De maximale toename kan worden beschouwd als de flux vanuit de bodem.

3.2 Analysemethoden

Hieronder worden de analysemethoden behandeld. Voor een gedetailleerde beschrijving wordt verwezen naar bijlage B.

3.2.1 Grondmonsters

Na de bemonstering zijn de grondmonsters door Tauw bv geanalyseerd. Om de aangetroffen bodemlagen nader te definiëren en de omstandigheden voor aërobe afbraak vast te stellen, is geanalyseerd op droogrest, organisch stofgehalte en nutriënten (ammoniumstikstof, nitraat, stikstof-Kjeldahl, totaal fosfaat en sulfaat). Verder is de pH, het gehalte calciumcarbonaat en de zeefkromme (maat voor doorlatendheid) vastgesteld.

Om verstoring van het uitdampingsprofiel vanuit het grondwater door grondverontreinigingen ter plaatse uit te kunnen sluiten of daar rekening mee te kunnen houden, zijn de grondmonsters ter hoogte van de geplaatste filters geanalyseerd op chloorhoudende oplosmiddelen (CKW).

3.2.2 Grondwatermonsters

On line zijn de volgende metingen uitgevoerd: Ec, pH, temperatuur en zuurstof.

Nadat het grondwater is bemonsterd, is het enkele dagen later in het laboratorium van Tauw bv geanalyseerd op verontreinigingen (chloorhoudende oplosmiddelen en vinylchloride), afbraakproducten (etheen en ethaan), componenten die de redoxsituatie beschrijven (methaan, ijzertotaal, ijzer(II), nitraat en sulfaat) en opgelost organisch koolstof (DOC). De redoxcomponenten warden van belang geacht, omdat daaruit kan worden afgeleid of de natuurlijke omstandigheden zodanig zijn dat vinylchloride kan worden geproduceerd (anaërobe omstandigheden en aanwezigheid van DOC) of dat sprake is van aërobe omstandigheden (aanwezigheid van nitraat en zuurstof). Onder aërobe omstandigheden wordt geen vinylchloride geproduceerd, maar kan de stof worden afgebroken door micro-organismen.

3.2.3 Bodemluchtanalyse

Door TNO-MEP zijn in situ on line bodemluchtanalyses uitgevoerd. Hierbij gaat het om monsters afkomstig uit de filters op verschillende diepte in de onverzadigde zone en monsters uit de enclosure. In beide gevallen werd geanalyseerd op chloorethenen (TRI, CIS, TRANS, VC) en benzeen. De analyses werden uitgevoerd met een gaschromatograaf. Tevens is de temperatuur on line gemeten met een thermokoppel.

Verder zijn de luchtzakken in het laboratorium van TNO-MEP geanalyseerd op vluchtige koolwaterstoffen (C2 - C5). Een bepaalde hoeveelheid monsterlucht wordt over een koude val geleid, alvorens te worden geanalyseerd met een gaschromatograaf. Koolstofdioxide is bepaald met een koolstofdioxidemonitor en zuurstof met een zuurstofmonitor.

3.2.4 Batchexperimenten

Om inzicht te verkrijgen in de afbraakpotentie van VC worden batchexperimenten uitgevoerd met grondmonsters van verschillende diepte van de drie locaties. Het bodemmateriaal wordt geïncubeerd met de hoeveelheid zuurstof die zich normaal gesproken in lucht bevindt (20 %) en een bekende hoeveelheid vinylchloride. De afbraak van VC is bestudeerd in 120 ml penicillineflesjes (bruin, om UV-invloeden uit te sluiten) in drievoud. Aan deze flesjes is een bekende hoeveelheid bodemmateriaal toegevoegd (ca. 10 g voor de monsters afkomstig uit Hengelo en ca. 20 g voor de monsters uit Groningen en Maarsbergen). Voor toevoeging is het bodemmateriaal gehomogeniseerd in een bekerglas, grove delen zoals steentjes zijn verwijderd. Het vochtgehalte in de monsters is bepaald volgens NEN 5747 en wordt vermeld in bijlage B. Na overbrenging van de grond in de penicillineflesjes zijn deze afgesloten met een butylrubber stop met daaroverheen een aluminium cap.

Steriele batches zijn geprepareerd door een afgesloten flesje met bodemmateriaal te steriliseren gedurende 2-60 minuten bij 121 °C. Deze bepaling wordt uitgevoerd om het effect van niet-biologische invloeden te beoordelen. Tevens wordt per monster een batch uitgevoerd waaraan geen VC is toegevoegd om te kunnen corrigeren voor endogene VC-productie.

Na 24 - 48 uur pre-incuberen in een geconditioneerde kast van 14 °C wordt 1 ml van een gasmengsel dat 3,96 μ l VC/ml N₂ bevat toegevoegd. Dit wordt uitgevoerd met een glazen Hamiltonspuit van 1 ml. Na 2 uur evenwichtsinstelling wordt de exacte hoeveelheid VC in de gasfase bepaald met behulp van gaschromatografie.

De batches worden horizontaal, staande in een bak gevuld met enkele centimeters water om condensvorming aan de binnenwand te minimaliseren, geïncubeerd bij 14 °C in een geconditioneerde kast en regelmatig doorgemeten op de concentratie VC.

3.3 Totaaloverzicht van bemonsterings- en analysemethoden

In tabel 1 wordt per locatie en per monsterpunt een overzicht weergegeven van de bemonsteringsmethoden en de geanalyseerde parameters.

locatie	monsterpunt	medium	bemonstering	analyse*
Hengelo	H1 (verzadigde zone)	grond	steekbus	А
	H1 (onverzadigde zone)	grondwater	waterfilters	В
		grond	steekbus	A, D
		bodemlucht	luchtfilters, enclosure, zak	С
	H2 (verzadigde zone)	grond	steekbus	A
	H2 (onverzadigde zone)	grondwater	waterfilters	В
		grond	steekbus	A, D
		bodemlucht	luchtfilters, enclosure, zak	С
Groningen	G1 (verzadigde zone)	grond	boring + pot	A
	G1 (onverzadigde zone)	grondwater	waterfilters	В
		grond	boring + pot	A, D
		bodemlucht	luchtfilters, enclosure, zak	С
	mix (toplaag)	grond	afschraping + pot	D
Maarsbergen	M1 (verzadigde zone)	grond	steekbus	A
	M1 (onverzadigde zone)	grondwater	waterfilters	В
		grond	steekbus	A, D
		bodemlucht	luchtfilters, enclosure, zak	С
	M2 (verzadigde zone)	grond	steekbus	А
	M2 (onverzadigde zone)	grondwater	waterfilters	В
		grond	steekbus	A, D
* A: droge stof (%	b) PER_TRL en CIS [.]			

Tabel 1. Totaaloverzicht van bemonsterings- en analysemethoden.

A: droge stof (%), PER, TRI en CIS; B: PER, TRI, CIS, VC, etheen, ethaan, DOC, Fe(II), Fe-totaal, nitraat, sulfaat, methaan, zuurstof, pH en Ec; C: TRI, CIS, VC, etheen, ethaan, C2 - C_5 , koolstofdioxide, zuurstof en temperatuur; D: batchexperiment.

HOOFDSTUK 4

LOCATIEBESCHRIJVING

Bij de keuze van de locaties voor het uitdampingonderzoek spelen een aantal zaken die van belang zijn:

- Er moet sprake zijn van een relevante, bekende en goed gedocumenteerde verontreiniging met een vluchtige verbinding. Doordat bij het betrokken consortium VC is ervaren als het meest urgente probleem is met name aandacht besteed aan deze verbinding en de andere chloorethenen.
- Er moet bij voorkeur geen grondverontreiniging aanwezig zijn in de onverzadigde zone, dit kan namelijk het concentratieprofiel verstoren en daarmee uitspraken over het optreden van afbraak bemoeilijken.
- De locatie moet goed toegankelijk zijn voor veldwerk.
- De locaties moeten ten opzichte van elkaar verschillend zijn (qua bodemtype, grondwaterstand en heersende condities) om te kunnen achterhalen welke variabelen een belangrijke rol spelen.

Op basis van deze criteria zijn de volgende drie locaties tot stand gekomen: de Nieuwstraat te Hengelo, de Rademarkt te Groningen en de Woudenbergseweg te Maarsbergen. In tabel 2 wordt een algemeen overzicht gegeven van de locaties die in de volgende paragrafen individueel verder worden beschreven.

locatie	Hengelo	Groningen	Maarsbergen
bodemmateriaal	fijn zand	zand en keileem	(humeus, veenachtig) grof zand
diepte grondwater	1,5 m	4,7 m	1,0 m
redoxconditie (verzadigde zone)	sterk anaëroob/ anaëroob	aëroob	aëroob/anaëroob
grondverontreiniging (ΣPER,TRI,CIS)	< 25 mg/kg d.s.	< 0,3 mg/kg d.s.	< 35 mg/kg d.s.
hoofdverontreiniging grondwater	CIS + TRI of CIS + VC	PER	TRI + CIS

Tabel 2. Overzicht van de locaties.

4.1 Hengelo

Gegevens over de locatie, de bodemopbouw, verontreinigingssituatie en risico's zijn afkomstig van het "Nader onderzoek Nieuwstraat 11-13 Hengelo" projectcode: OV/I113/0052/200 Oranje-woud.

4.1.1 Situatie

Op het perceel Nieuwstraat 11-13 in Hengelo is sedert 1970 een chemische wasserij actief geweest. Als reinigingsproduct is gebruik gemaakt van PER. In de beginjaren is het PER-houdende afvalwater geloosd op het riool, welke zich aan de achterzijde van het pand bevond. Resultaten van onderzoeken wijzen op een kern van verontreiniging in de vaste bodem bij de huisaansluiting met het riool aan de achterzijde van het pand. Waarschijnlijk is dat hier lekkage van PERhoudend waswater uit het riool is opgetreden. Een oriënterend onderzoek heeft uitgewezen dat direct benedenstrooms van de voormalige chemische wasserij aan de Nieuwstraat sterk verhoogde concentraties aan vluchtige chloorkoolwaterstoffen in het grondwater aanwezig zijn. In het bijzonder is vinylchloride in verhoogde concentraties gemeten. De Nieuwstraat maakt deel uit van de winkelpromenade van Hengelo. De winkelpromenade bestaat volledig uit winkels, op de begane grond zijn geen woningen aanwezig. De metingen voor dit onderzoek zijn verricht aan de achterzijde van de Nieuwstraat 11-13.

4.1.2 (Geo)hydrologie

De lokale bodemopbouw van het eerste watervoerende pakket (tot circa 7 m-mv) wordt grofweg geschetst in tabel 3.

Tabel 3.	Lokale bodemopbouw.
----------	---------------------

diepte in m-mv	samenstelling
0,0 - 0,8 à 1,7	(zwak) humeus matig fijn zand
0,8 à 1,7 - 2,5	lemig/venig zand
2,5 - 7,5	matig fijn zand
7,5 - 8,5	lemig zand

Het freatisch grondwater bevindt zich volgens het nader onderzoek rond 1,0 m-mv. De grondwaterstroming ligt in de orde van 5 meter per jaar, de stroming is overwegend westelijk.

4.1.3 Verontreinigingssituatie

De filters ten behoeve van bodemlucht- en grondwatermetingen zijn geplaatst aan de achterzijde van het pand Nieuwstraat 11-13. Eén serie filters is geplaatst in de buurt van peilbuis 18, een andere serie bevindt zich in de omgeving van peilbuis 19. In respectievelijk tabel 4 en 5 zijn de concentraties van chloorhoudende oplosmiddelen in de grond en in het grondwater vermeld.

Tabel 4.	Chloorhoudende oplosmiddelen i	n de grond	l (mg/kg d.s.) (datum: april '§	96).
----------	--------------------------------	------------	---------------------------------	------

	boring 18 (2,8 - 3,0 m-mv)	boring 19 (1,6 1,8 m-mv)
PER	0,34	0,20
TRI	0,63	0,11
CIS	0,89	0,29
VC	< 0,01	-
etheen	-	-

Tabel 5. Chloorhoudende oplosmiddelen in het grondwater (μ g/l) (datum: april '96).

	peilbuis 18 (3,0 - 4,0)	peilbuis 19 (3,0 - 4,0)
PER	13	4,3
TRI	150	3,3
CIS en TRANS	49	7,7
VC	970	240
etheen	-	-

4.1.4 Veldwerk

Na oriënterende metingen, onder andere in bestaande peilbuizen, die zijn uitgevoerd op 15 september 1998 om de methode te testen en te optimaliseren hebben de werkelijke grondwaterbemonstering en bodemluchtmetingen plaatsgevonden op 25 september.

Op 24 november 1998 zijn de grondwaterbemonstering en bodemluchtmetingen herhaald.

Gekozen is om uitdampingsprofielen vast te stellen nabij de reeds geplaatste peilbuizen 18 en 19. In april 1996 zijn ter plaatse hoge gehalten aan VC aangetroffen. Er wordt in de onverzadigde zone geen grondverontreiniging verwacht en de locatie is gelegen op openbare grand.

Onverzadigde zone

In peilbuis 18 is een grondwaterstand van 1,5 m-mv waargenomen. Nabij peilbuis 18 zijn vervolgens in de onverzadigde zone 3 filters boven elkaar geplaatst, ieder in een apart boorgat. De filters bij peilbuis 18 zijn geplaatst op 0,2 - 0,5 m-mv, 0,7 -1,0 m-mv en 1,2 -1,5 m-mv.

Bovengronds zijn deze drie filters afgewerkt in één straatpot op monsterpunt H1. Nabij peilbuis 19 zijn drie filters op dezelfde manier geplaatst op monsterpunt H2, waarbij het diepste filter op 1,1-1,4 m-mv is geplaatst.

Verzadigde zone

Nabij de peilbuizen 18 en 19 zijn in de verzadigde zone 5 filters boven elkaar geplaatst in één boorgat op respectievelijk monsterpunt H1 en H2. Bij beide monsterpunten bevinden de filters zich op 1,7 - 2,0 m-mv, 2,2 - 2,5 m-mv, 2,7 - 3,0 m-mv, 3,2 - 3,5 m-mv en 3,7 - 4,0 m-mv.

Er zijn per monsterpunt vijf filters geplaatst, omdat ondanks de waargenomen grondwaterstand op 1,5 m-mv werd verwacht dat de bovenste twee filters vanwege de bodemopbouw onvoldoende water zouden leveren voor de gewenste monsternamen. Filters in de verzadigde zone zijn gebruikt voor grondwaterbemonstering.

De bovenste twee filters van monsterpunt H1 en H2 (1,7 - 2,0 en 2,2 - 2,5 m-mv) leveren beide geen water. De filters van monsterpunt H2 staan eveneens in een lemige omgeving, waardoor de toestroming van het grondwater langzaam is en luchtbellen meekomen. In twee van deze filters zijn dan ook geen zuurstofmetingen uitgevoerd.

Enclosure opstelling

Nabij zowel monsterpunt H1 als H2 zijn enclosure opstellingen geplaatst.

De ligging van de monsterpunten en de enclosure opstellingen zijn weergegeven in figuur 3.



Fig. 3. Ligging van de monsterpunten en de enclosure opstellingen (Hengelo).

4.2 Groningen

Gegevens over de bodemopbouw en grondwaterstroming van de Rademarkt in Groningen zijn afkomstig van "Aanvullend nader onderzoek" projectnummer: 2223400, IWACO BA/ en "Afbraak van per- en trichlooretheen onder sequentiële redoxomstandigheden", CURINOBIS-rapport 95-1-41.

4.2.1 Situatie

Een ter plaatse van een in het verleden op Rademarkt 25 aanwezige wasserij (vanaf 1969 tot 1990) kan als bron worden aangemerkt van de chlooretheenverontreiniging. Het ter plaatse van de Rademarkt aanwezig (lekkend) riool heeft als verspreidingsmedium gefungeerd. Ten aanzien van de verspreiding van de op de locatie aangetroffen chloorethenen bestaat een actueel verspreidingsrisico. Daarnaast zijn er ter hoogte van het riool interventiewaarde-overschrijdingen waargenomen van benzeen. Een in het verleden op dezelfde plaats als de wasserij aanwezige garage met benzine-afleveringspunt (van 1955 - 1969) kan als bron van deze verontreiniging worden aangemerkt.

4.2.2 (Geo)hydrologie

De lokale bodemopbouw van het eerste watervoerende pakket (tot ca. 8 m-mv) kan grofweg worden geschetst volgens tabel 6.

Tabel 6. Lok	ale bodemopbouw.
--------------	------------------

diepte in m-mv	samenstelling	
0,0 - 2,0	middel tot grof zand met puin	
2,0 - 8,0	keileem, sterk zandig met keien	
8,0 - 12,0	scheidende leemlaag	
> 12,0	fijn tot matig grof zand	

De grondwaterstromingssnelheid is laag en heeft globaal een oostelijke richting.

4.2.3 Verontreinigingssituatie

De filters ten behoeve van bodemlucht- en grondwatermetingen zijn geplaatst in het plantsoen aan de zuidwestkant van de Rademarkt rond de peilbuizen 222 en 244. In tabel 7 zijn de concentraties van chloorethenen in het grondwater vermeld. De concentraties in de grond zijn op deze plekken niet bekend.

Tabel 7. Chioomoudende oplosmiddelen in het grondwater (μg)	Tabel 7.	Chloorhoudende oplosi	middelen in het	grondwater	(μg/l).
--	----------	-----------------------	-----------------	------------	---------

	peilbuis 222 *	peilbuis 244 **
PER	4700	5300
TRI	150	2300
CIS	150	4000
VC	-	420
etheen	-	-

Toelichting:

* juli 1993 geanalyseerd

** juni 1996 geanalyseerd

niet geanalyseerd

4.2.4 Veldwerk

Het veldwerk is uitgevoerd op 25 september 1998. Boringen zijn mechanisch uitgevoerd met een avegaarboor. De grondwaterbemonstering en bodemluchtmetingen hebben plaatsgevonden op 7 oktober 1998 en 25 november 1998. Een additionele grondmonstername ten behoeve van batchexperimenten is uitgevoerd op 25 november. Omdat op deze dag de ondergrond bevroren was heeft er geen boring plaatsgevonden, maar zijn de monsters van de toplaag van de bodem geschraapt. Op de Rademarkt in Groningen was, wegens herinrichting, maar één plaats beschikbaar voor het plaatsen van filters. Deze zijn geplaatst nabij peilbuis 222 en 244.

Verzadigde zone

Door de aanwezige keileemlaag is handmatig boren niet mogelijk, daarom is een avegaarboor ingezet om de peilbuis met drie filters te plaatsten op monsterpunt G1. De grondwaterstand is circa 4,6 m-mv, de filters zijn aangebracht op 4,7 - 5,0 m-mv, 5,2 - 5,5 m-mv en 6,0 - 6,3 m-mv. Filters in de verzadigde zone zijn gebruikt voor grondwaterbemonstering. De toestroming is in alle filters gering.

Onverzadigde zone

Omdat er geen ruimte was voor meerdere boringen zijn alleen op monsterpunt G1 in de onverzadigde zone filters geplaatst in een boorgat. Tussen de filters is het boorgat afgedicht met bentoniet-cement. Totaal zijn er vier filters geplaatst, op 0,2 - 0,5 m-mv, 1,2 -1,5 m-mv, 2,2 - 2,5 m-mv en 4,2 - 4,5 m-mv. Het nemen van steekbussen is niet mogelijk bij het gebruik van een avegaarboor, monsters zijn derhalve genomen in gebruikelijke glazen monsterpotten.

Enclosure opstelling

Nabij monsterpunt G1 is een enclosure opstelling geplaatst en op geringe afstand daarvan een tweede. Figuur 4 geeft een overzicht van de ligging van de peilbuizen en de enclosure opstellingen.





4.3 Maarsbergen

Gegevens over de locatie (Woudenbergseweg), de bodemopbouw, verontreinigingssituatie en risico's zijn afkomstig van het "Nader onderzoek fase 2 Woudenbergseweg 68 te Maarsbergen" rapportnummer: 10.5084.0 van IWACO B.V.

4.3.1 Situatie

Op de hoek van de Woudenbergseweg en de Van Beuningenlaan in de bebouwde kom van Maarsbergen, was tot oktober 1991 de metaalwarenfabriek Marver B.V. gevestigd. Op het terrein met een oppervlakte van circa 1.000 m² was een bedrijfspand met onder andere een werkplaats, een ontvettingsruimte en een spuiterij aanwezig. Het bedrijfspand is in 1992 gesloopt. Tot 0,5 m-mv is een verontreiniging met cadmium en zink aangetroffen. In het grondwater, op het perceel Woudenbergseweg 70 zijn de hoogste gehalten aan TRI, CIS en VC aangetroffen.

De bewoners van het perceel Van Beuningenlaan 1 hebben stankklachten gemeld in hun woning. Tijdens en na regenachtige perioden, wanneer de grondwaterstand hoger is dan normaal (inschatting circa 0,5 m-mv), ruiken de bewoners een weeïge geur in de woning.

4.3.2 (Geo)hydrologie

De lokale bodemopbouw van het eerste watervoerende pakket (tot circa 9,5 m-mv) wordt in tabel 8 geschetst.

diepte in m-mv	samenstelling
0,0 - 1,0	matig tot sterk humeus fijn zand
1,0 - 1,5	matig grof zand
1,5 - 2,0	veen, plaatselijk matig humeus, matig grof zand
2,0 - 4,0	matig grof zand
4,0 - 4,5	veen, plaatselijk matig grof zand
4,5 - 9,5	zwak grindig, fijn zand
> 9,5	klei (eerste scheidende laag)

Tabel 8. Lokale bodemopbouw.

Het freatisch grondwater bevindt zich rond 1,0 m-mv. De grondwaterstroming ligt in de orde van 15 à 30 meter per jaar, de stroming is noordelijk.

4.3.3 Verontreinigingssituatie

De filters ten behoeve van bodemluchtmetingen en grondwatermetingen zijn geplaatst aan de achterzijde van het pand Woudenbergseweg 70 op een braakliggend terrein. Eén serie filters is geplaatst in de buurt van peilbuis T36 en 113, een andere serie staat tussen peilbuis 108 en 105. Van deze omgeving zijn geen concentraties van chloorhoudende oplosmiddelen in de grond bekend. In tabel 9 worden de concentraties in het grondwater vermeld. In peilbuis T36 zijn hoge gehalten aan TRI, CIS en VC aangetroffen, de grondverontreiniging is niet bekend.

	T36 (1,5 - 2,5)	108 (1,5 - 2,5)	105 (3,0 - 4,0)	113 (5,0 - 6,0)
PER	<	<	<	<
TRI	5200	14	<	88
CIS en TRANS	3000	1,1	1,9	21
VC	51	-	-	-
etheen	-	-	-	-

Tabel 9. Chloorhoudende oplosmiddelen in het grondwater (µg/l).

Toelichting:

< beneden detectiegrens

- niet geanalyseerd

periode monstername tussen april '95 en september '97

4.3.4 Veldwerk

Het veldwerk is uitgevoerd op 6 oktober 1998. De grondwaterbemonstering en bodemluchtmetingen hebben plaatsgevonden op 14 oktober 1998 en 26 november 1998. Het betreft een braakliggend terrein waar tijdens het plaatsen van de filters een ontgraving tot circa 0,5 m-mv plaatsvond. De bodem was op dat moment tot 0,5 m-mv afgegraven. De 0,5 m afgegraven grond is dezelfde week weer aangevuld met grond tot maaiveldniveau. De grondwaterstand bevindt zich op 1,0 m-mv.

Verzadigde zone

Nabij peilbuis T36 en 113 zijn in de verzadigde zone drie filters boven elkaar geplaatst in één boorgat op monsterpunt M1. De filters bevinden zich op 1,2 - 1,5 m-mv, 1,7 - 2,0 m-mv en 2,2 - 2,5 m-mv (ten opzichte van oorspronkelijk maaiveld).

Nabij peilbuis 108 en 105 zijn drie filters op dezelfde manier geplaatst op monsterpunt M2. De filters bevinden zich op 1,2 -1,5 m-mv, 1,7 - 2,0 m-mv en 2,2 - 2,5 m-mv.

Onverzadigde zone

Nabij peilbuis T36 en 113 is in de onverzadigde zone I filter geplaatst op 0,7 -1,0 m-mv op monsterpunt M1. Op 14 oktober (direct voorafgaand aan de luchtbemonstering) is een filter bijgeplaatst (0,2 - 0,5 m-mv). Nabij peilbuis 108 en 105 zijn twee filters in de onverzadigde zone geplaatst op monsterpunt M2. De filters bleken op 14 oktober te zijn verdwenen en zijn direct voorafgaand aan de luchtbemonstering herplaatst (0,2 - 0,5 en 0,7 -1,0 m-mv).

Enclosure opstelling

In de buurt van monsterpunt M1 zijn twee enclosure opstellingen geplaatst. In figuur 5 zijn de locatie van de peilbuizen en de enclosure opstellingen weergegeven.



SITUERING MONSTERPUNTEN

Fig. 5. Ligging van de monsterpunten en de enclosure opstellingen (Maarsbergen).

HOOFDSTUK 5

RESULTATEN

In dit hoofdstuk worden de resultaten per locatie beschreven. Voor elke locatie worden achtereenvolgens de grondanalyses, grondwateranalyses, bodemluchtanalyses en de resultaten van de batchexperimenten besproken. Voor alle onderdelen geldt dat de analyseresultaten in de vorm van tabellen is terug te vinden in bijlage D.

De grondanalyses omvatten metingen van de bodemverontreiniging en metingen van de grondkarakteristieken.

De resultaten van de grondwaterverontreiniging worden in dit hoofdstuk weergegeven als concentratieprofielen in de diepte. Voor de interpretatie van de grondwatergegevens wordt gebruik gemaakt van het chloridenummer (Cl#), wat een indicatie is voor de mate van afbraak van chloorethenen. Het Cl# geeft aan wat de gemiddelde chlooratoombezetting is op de ethenen, dus hoe lager het getal is, hoe verder de afbraak is voortgeschreden [Sinke et al., 1998]. Verdere uitleg over het Cl# en het berekenen ervan wordt gegeven in bijlage E. Redoxcondities die heersen in het grondwater worden geschat op basis van de concentraties van de volgende redoxspecies: O_2 , NO_3 , Fe^{2+} , SO_4 en CH₄. In bijlage F is een schema te zien op basis waarvan de redoxcondities worden ingedeeld als aëroob, anaëroob of sterk anaëroob [Sinke et al., 1998].

De resultaten van de bodemluchtmetingen worden voor wat betreft de verontreiniging weergegeven in concentratieprofielen en tijdreeksen.

De resultaten van de batchexperimenten worden in dit hoofdstuk in termen van 'lagfase' en 'afbraakcapaciteit' beschreven. Een lagfase is de periode die voor micro-organismen die afbraak bewerkstelligen die nodig is om zich aan te passen aan de heersende condities in de batchcultuur en zich te vermenigvuldigen. De afbraakcapaciteit is de hoeveelheid VC die per kilogram grond in een bepaalde tijd kan worden afgebroken en zegt dus meer dan alleen een afbraaksnelheid. In bijlage G zal dieper worden ingegaan op deze twee termen en warden uitgelegd hoe ze kunnen worden berekend.

5.1 Hengelo

5.1.1 Grond

Uit de analyseresultaten blijkt dat in de onverzadigde zone op beide meetpunten (H1 en H2) sprake is van een beperkte grondverontreiniging met PER (0,1 -1,1 m g / k g d.s.). Lager gechloreerde componenten zijn niet aangetroffen. In de verzadigde zone op beide meetpunten worden eveneens grondverontreinigingen aangetroffen en neemt de bijdrage van lager gechloreerde verbindingen naar de diepte toe.

5.1.2 Grondwater

In figuur 6 is te zien dat de concentratieprofielen sterk verschillen tussen de twee monsterpunten. Op monsterpunt H1 (waar de bron van de verontreiniging zich bevindt) zijn CIS, PER en TRI in relatief grote hoeveelheden aanwezig. Terwijl op monsterpunt H2 (buiten de bron van de veront-reiniging) naast CIS vooral de lager gechloreerde producten overheersen. PER en TRI zijn slechts in lage concentraties aanwezig. Naast een verschil in dominantie van bepaalde chloorethenen, is er ook een verschillend profiel met de diepte tussen de twee monsterpunten waarneembaar.



Fig. 6. Concentratieprofielen in grondwater: a. monsterpunt H1 op 25-09-1998; b. monsterpunt H2 op 25-09-1998; c. monsterpunt H1 op 24-11-1998; d. monsterpunt H2 op 24-11-1998.



Fig. 6. Vervolg.

Op monsterpunt H2 valt op dat de componenten een parallel concentratieprofiel hebben, terwijl op monsterpunt H1 de componenten een verschillende trend vertonen: VC, etheen en ethaan nemen toe met de diepte, PER neemt sterk af met de diepte en TRI en CIS blijven min of meer gelijk met de diepte. Dit kan duiden op het optreden van reductieve dechlorering. Beide bemonsteringsseries hebben vergelijkbare concentratieprofielen opgeleverd.

Het verschil in dechlorering tussen de beide monsterpunten komt ook tot uiting in het Cl#. Op monsterpunt H1 is het Cl# over het algemeen een factor 2 hoger dan op monsterpunt H2, wat wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van een relatief grote hoeveelheid hooggechloreerde producten (zie tabel 10). Ook met de diepte is een trend waarneembaar. Met de diepte neemt het Cl# af, wat er op duidt dat de dechlorering in een verder gevorderd stadium is. Tussen de verschillende meetseries is slechts een gering verschil waarneembaar.

monsterpunt	diepte (m-mv)	Cl#, 25 september	Cl#, 24 november
H1	2,7 - 3,0	2,2	2,1
	3,2 - 3,5	2,1	2,1
	3,8 - 4,0	1,7	1,7
H2	2,2 - 2,5	-	0,8
	2,7 - 3,0	1,1	0,7
	3,2 - 3,5	0,8	0,6
	3,7 - 4,0	0,7	0,4

Tabel 10.	Cl# voor grond	dwater van	verschillende	diepte en	bemonsteringsdata	op beide	meet-
	punten.						

De redoxcondities die kunnen worden afgeleid uit de gemeten redoxparameters lijken invloed te hebben op het reductieve dechloreringsproces. Op monsterpunt H2, waar de grootste mate van dechlorering is opgetreden (laagste Cl#), zijn de condities sterk anaëroob, terwijl op monsterpunt H1, waar minder dechlorering is opgetreden de condities anaëroob zijn. Hoewel het dechloreringsproces onder sterk anaërobe condities sneller verloopt dan onder aërobe condities, is de mate van dechlorering ook op monsterpunt H1 aanzienlijk te noemen.

5.1.3 Bodemlucht

In de onverzadigde zone is op drie verschillende dagen gemeten. Het concentratieprofiel van chloorethenen verschilt zowel tussen de twee monsterpunten als tussen de verschillende bemonsteringstijdstippen (zie figuur 7). Bij de eerste meting (25 september) zijn significante hoeveelheden VC op beide monsterpunten aangetroffen tussen 50 en 100 cm diepte in de onverzadigde zone. Dit was op de andere twee bemonsteringsdagen niet het geval. TRI en CIS variëren minder sterk in de tijd. TRI is altijd in hogere concentraties aanwezig dan CIS en beide nemen slechts in beperkte mate af naar boven toe.

Bij monsterpunt H1 is naar boven toe eerst een lichte stijging van de concentratie TRI en CIS gevolgd door een relatief sterke daling. PER is niet gemeten in de onverzadigde zone. Etheen is alleen in de laatste meetserie bepaald en bleef vrij constant met de diepte.



Fig. 7. Concentratieprofielen bodemlucht onverzadigde zone: a. monsterpunt H1 op 25-09-1998; b. monsterpunt H2 op 25-09-1998; c. monsterpunt H1 op 13-10-1998; d. monsterpunt H2 op 13-10-1998; e. monsterpunt H1 op 24-11-1998; f. monsterpunt H2 op 24-11-1998.



Fig. 7. Vervolg.



Fig. 7. Vervolg.

5.1.4 Batchexperimenten

In batchexperimenten is in monsters van verschillende diepte op beide monsterpunten de afname van VC-concentratie in de tijd gemeten. Op basis van deze gegevens is bepaald wat de afbraakcapaciteit van de bodem is en hoe lang de lagfase duurt.

Zoals te zien is in tabel 11 verschilt de afbraak voor de twee monsterpunten. Op beide punten treedt een lagfase op voordat significante afbraak kan worden aangetoond. Ten opzichte van de bovenste twee monsters van monsterpunt H1 is de lagfase op monsterpunt H2 korter. De afbraakcapaciteit is hier echter wel in dezelfde orde van grootte. Het diepste monster van monsterpunt H1 heeft een korte lagfase die gelijk is aan die van monsterpunt H2, maar heeft duidelijk een lagere afbraakcapaciteit.

monsterpunt	diepte (cm)	lagfase (dagen)	afbraakcapaciteit (µmol/kg/dag)
H1	30 - 50	67	0,52
	80 -100	75	0,64
	130 -150	27	0,26
H2	30 - 50	27	0,58
	80 -100	27	0,54
	120 - 140	27	0,52

Tabel 11. Afbraak van VC in batchexperimenten, waarbij voor twee monsterpunten per diepte is aangegeven hoe lang de lagfase is en hoe hoog de afbraakcapaciteit.

5.2 Groningen

5.2.1 *Grond*

Uit de analyseresultaten blijkt dat er geen grondverontreiniging aanwezig is in de verzadigde zone op monsterpunt G1 of in de onverzadigde zone op monsterpunt G1.

5.2.2 Grondwater

De concentratieprofielen op beide bemonsteringstijdstippen zijn vergelijkbaar, waarbij de concentraties PER het hoogst zijn gevolgd door respectievelijk CIS, TRI, VC, etheen en ethaan (zie figuur 8). Voor zover aanwezig nemen de concentraties van de componenten licht af richting maaiveld. Dit zou kunnen worden verklaard door diffusie van de verschillende chloorethenen. Hoewel de redox condities voor aërobe afbraak gunstig zijn (aanwezigheid van zowel zuurstof en nitraat duidt op aërobe omstandigheden), lijkt het hier niet, of slechts in zeer geringe mate op te treden aangezien alle componenten hetzelfde patroon volgen als dat van PER wat aëroob niet afbreekbaar is. De aërobe condities lijken ongunstig te zijn voor reductieve dechlorering. De afwezigheid van dechloreringsproducten bevestigt dit vermoeden.



Fig. 8. Concentratieprofielen in grondwater: a. monsterpunt G1 op 07-10-1998; b. monsterpunt G1 op 25-11-1998.

Het dechloreringsstadium, waarin de grondwaterverontreiniging zich bevindt, wordt duidelijk aan de hand van het Cl#. Duidelijk is dat het Cl# op monsterpunt G1 vrij hoog is over de gehele diepte (zie tabel 12). Dit duidt erop dat er slechts weinig dechlorering is opgetreden. Verder is er weinig verschil waargenomen met de diepte en tussen de twee meetseries.

monsterpunt	diepte (m-mv)	CI#, 7 oktober	CI#, 25 november
G1	4,7 - 5,0	3,4	3,4
	5,2 - 5,5	3,6	3,7
	6,0 - 6,3	3,6	3,7

Tabel 12. Cl# voor grondwater van verschillende diepte en bemonsteringsdata.

5.2.3 Bodemlucht

Verschillende concentratieprofielen zijn gevonden op de twee tijdstippen van meten. Het eerste concentratieprofiel laat een sterk variabel beeld zien (zie figuur 10). TRI- en CIS-concentraties nemen in eerste instantie af richting maaiveld, waarna ze vervolgens weer toenemen. Dit patroon is in overeenstemming met de tijdreeksen die zijn gemaakt in de enclosure opstelling, waarbij er sprake is van een concentratieafname (in de tijd) van alle componenten (zie figuur 10). Dit duidt erop dat concentraties in de atmosfeer hoger zijn dan in het bovenste gedeelte van de bodem waarmee de lucht .in de enclosure in evenwicht is. VC is alleen gevonden tijdens de eerste meting en in de diepe delen van de onverzadigde zone, en wordt waarschijnlijk snel afgebroken onder de aërobe condities die daar heersen. Een geringe toename van etheen in het profiel kan duiden op het optreden van reductieve dechlorering in anaërobe micro-sites.



Fig. 9. Concentratieprofielen bodemlucht onverzadigde zone: a. monsterpunt G1 op 07-10-1998; b. monsterpunt G1 op 25-11-1998.





5.2.4 Batchexperimenten

In tabel 13 is te zien dat afbraak van VC in batchcultures sterk variabel is met de diepte. Het grootste afbraakpotentieel is aanwezig in de monsters uit de toplaag van de bodem: de lagfase is korter en de afbraakcapaciteit groter dan voor de diepe monsters. Dit geldt voor zowel de gestoken monsters (G1 op 30 - 50 cm) als voor het materiaal wat van de toplaag is afgeschraapt (mix). Op diepte 230 - 250 cm is er echter wel een grote afbraakcapaciteit waargenomen, maar die vindt pas plaats na een vrij lange lagfase. De afbraak van VC lijkt dus het snelste te gaan in ondiepe monsters.

Tabel 13. Afbraak van VC in batchexperimenten, waarbij voor monsterpunt G1 en de mengmonsters van de oppervlakte per diepte is aangegeven hoe lang de lagfase is en hoe hoog de afbraakcapaciteit.

monsterpunt	diepte (cm)	lagfase (dagen)	afbraakcapaciteit (µmol/kg/dag)
G1	30 - 50	geen	0,18
	130 -150	33	0,06
	230 - 250	97	0,21
	430 - 450	97	0,05
mix 1	oppervlakte	geen	0,25
mix 2	oppervlakte	geen	0,15

5.3 Maarsbergen

5.3.1 Grond

In het bovenste deel van de verzadigde zone zijn TRI- en CIS-verontreinigingen aangetroffen op beide monsterpunten. In de diepere delen van de verzadigde zone en de onverzadigde zone zijn deze niet gevonden.

5.3.2 Grondwater

De concentratieprofielen in de verzadigde zone zijn zowel variabel in plaats als in tijd (zie figuur 11). TRI en CIS domineren op beide punten, maar VC lijkt voornamelijk op monsterpunt M1 een belangrijke rol te spelen. Verder is het patroon van de meting die is uitgevoerd op 14 oktober voor beide monsterpunten minder fluctuerend dan voor die van de meting van 26 november. Het profiel van de eerste meting verandert nauwelijks met de diepte, terwijl de concentraties tijdens de tweede meting met een factor 1000 konden veranderen binnen een halve meter. Het tweede profiel van monsterpunt M1 laat aanvankelijk voor alle componenten een stijging zien naar boven toe gevolgd door een daling, terwijl op monsterpunt M2 alleen voor TRI een stijging in het begin is waar te nemen en voor de andere componenten een daling in de richting van het maaiveld. Verder zijn de concentraties op monsterpunt M2 over het algemeen lager dan op monsterpunt M1 en zijn er lage concentraties PER gemeten.



Fig. 11. Concentratieprofielen in grondwater: a. monsterpunt M1 op 14-10-1998; b. monsterpunt M2 op 14-10-1998; c. monsterpunt M1 op 26-11-1998; d. monsterpunt M2 op 26-11-1998.



Fig. 11. Vervolg.

De mate van dechlorering wordt duidelijk aan de hand van het Cl#. In tabel 14 is te zien dat het Cl# varieert tussen 2 en 3. Aangezien TRI als verontreinigingsbron aanwezig is, zijn er geen significante hoeveelheden PER aanwezig. Een Cl# van 3 is daarom de maximum waarde en duidt erop dat er geen dechlorering heeft plaatsgevonden. Een waarde boven 2 is in dit geval niet indicatief voor een ver gevorderd stadium van dechlorering, maar geeft aan dat het dechloreringsproces slechts in beperkte mate is verlopen.

Opvallend is dat er op monsterpunt M2 een vrij sterke fluctuatie van Cl# is in de tijd, terwijl die voor monsterpunt M1 veel minder is. Wel wordt duidelijk dat tijdens de eerste meting hogere Cl# voor monsterpunt M2 gevonden zijn dan voor monsterpunt M1.

De redoxcondities, die op basis van de redoxparameters zijn bepaald, laten een duidelijk verschil tussen beide punten zien. Op monsterpunt M2, waar zowel zuurstof en nitraat aanwezig zijn, zijn de condities aëroob en dus ongunstig voor reductieve dechlorering. Op dit punt zijn de hoogste Cl# waargenomen. Op monsterpunt M1 zijn de condities anaëroob en gunstiger voor reductieve dechlorering. Op dit punt zijn relatief lage Cl# gevonden.
monsterpunt	diepte (m-mv)	Cl#, 14 oktober	Cl#, 26 november
M1	1,2 - 1,5	2,4	2,4
	1,7 - 2,0	2,4	2,1
	2,2 - 2,5	2,1	2,1
M2	1,2 - 1,5	2,8	2,0
	1,7 - 2,0	2,8	2,6
	2,2 - 2,5	2,8	2,1

Tabel 14. Cl# voor grondwater van verschillende diepte en bemonsteringsdata op beide monsterpunten. Let op: maximale waarde is 3 op deze locatie.

5.3.3 Bodemlucht

De concentratieprofielen ter plaatse van monsterpunt M1 zijn verschillend in de tijd (zie figuur 12). Het profiel van de eerste meting laat een duidelijke afname van zowel TRI als CIS zien naar boven toe en een tussenliggende productie en afbraak van VC. Bij het tweede profiel is alleen in het bovenste gedeelte van de onverzadigde zone gemeten. Vanaf 50 cm diepte nemen de concentraties TRI, CIS en VC af naar boven toe, waarbij voor VC de sterkste daling is te zien.



Fig. 12. Concentratieprofielen bodemlucht onverzadigde zone van: a. monsterpunt M1 op 14-10-1998; b. monsterpunt M1 op 26-11-1998.

De tijdreeksen laten een duidelijke concentratieafname in de tijd zien van alle gemeten componenten in de enclosure (zie figuur 13). Op de begintijdstippen, wanneer de enclosure net is geplaatst en de concentratie in de enclosure gelijk wordt geacht met de concentratie in de buitenlucht, zijn al direct verhoogde concentraties gemeten. Naar verloop van tijd wordt er verwacht dat er een evenwicht wordt ingesteld met de concentraties in bodemlucht. In beide enclosures is deze concentratie lager dan de beginconcentratie.



Fig. 13. Tijdreeksen genomen op 26-11-1998 in: a. enclosure I; b. enclosure II.

5.3.4 Batchexperimenten

In tabel 15 is te zien dat de afbraakcapaciteit verschilt per monster, maar dat de lagfase gelijk lijkt te zijn. Op monsterpunt M1 is op een diepte van 20 - 40 cm de hoogste afbraakcapaciteit gevonden. In het bovenste monster (30 - 50 cm diepte) van monsterpunt M2 is de afbraakcapaciteit ook nog vrij hoog, terwijl het diepere monster (50 - 80 cm) een beduidend lagere afbraakcapaciteit heeft. Op deze locatie lijkt diepte dus een rol te spelen in de afbreekbaarheid van VC, maar dit kan niet hard worden gemaakt met dit geringe aantal metingen.

Tabel 15.	Afbraak van VC in batchexperimenten, waarbij voor monsterpunt M1 en M2 per diep-
	te is aangegeven hoe lang de lagfase is en hoe hoog de afbraakcapaciteit.

monsterpunt	diepte (cm)	lagfase (dagen)	afbraakcapaciteit (µmol/kg/dag)
M1	20 - 40	48	0,11
M2	30 - 50	48	0,08
	50 - 80	48	0,03

HOOFDSTUK 6

RISICO-EVALUATIE

In dit hoofdstuk zullen de resultaten van een risico-evaluatie met het VOLASOIL-model worden gegeven. De risico-evaluatie is uitgevoerd op twee manieren:

- met behulp van grondwaterconcentraties;
- met behulp van bodemluchtconcentraties.

De risico-evaluatie op basis van grondwaterconcentraties is uitgevoerd met case A van het VOLASOIL-model: 'grondwaterverontreiniging: well-mixed container'. De concentratie in het bovenste grondwater is als inputparameter gebruikt, omdat dit deel van het grondwater in contact staat met de bodemlucht en daarom bepalend is voor een eventueel risico. Indien het quotiënt van de binnenluchtconcentratie (C_{air}) en de toelaatbare concentratie in lucht (TCA) groter is dan 1, wordt een actueel humaan risico voorspeld (in vet weergegeven in de tabellen).

De risico-evaluatie op basis van bodemluchtconcentraties is uitgevoerd met case H van het VOLASOIL-model: 'meting in bodemlucht'. De bodemluchtconcentratie ter hoogte van de CTB (Capillary Transition Boundary) is als inputparameter gebruikt.

De resultaten van de risico-evaluatie op basis van grondwaterverontreiniging en bodemluchtconcentraties worden per locatie gegeven. Door de resultaten van beide manieren met elkaar te vergelijken, kunnen de verschillen in risicobeoordeling worden aangetoond. De verschillen worden besproken in hoofdstuk 8.

6.1 Hengelo

6.1.1 *Risico-evaluatie op basis van grondwaterconcentraties*

Op basis van de grondwatermetingen die zijn uitgevoerd in 1996 was voorspeld dat er een actueel risico is voor wat betreft VC. In tabel 16 is te zien dat op beide monsterpunten (H1 en H2) de C_{air}/TCA -waarde voor VC sterk is verhoogd. Daarnaast wordt op monsterpunt H1 het actuele risico voor CIS overschreden.

		PER		TRI		C	SIS	VC	
Hengelo		C _{sw}	C _{air} /TCA	C_{sw}	C _{air} /TCA	C _{sw}	C _{air} /TCA	C_sw	C _{air} /TCA
		(µg.l ⁻¹)		(µg.l⁻¹)		(µg.l⁻¹)		(µg.⁻¹)	
H1	04-96	13	0,006	150	0,04	49	2	970	105
	25-09-98	130	0,06	1700	0,5	5500	243	4,1	0,5
	24-11-98	120	0,05	970	0,3	6100	270	2,8	0,3
H2	04-96	4,3	0,002	3,3	0,001	7,7	0,3	240	26
	25-09-98	0,8	< 0,001	1,8	< 0,001	2000	88	480	52
	24-11-98	4,8	< 0,001	6,3	0,002	490	22	210	23

Tabel 16. Risico-evaluatie op basis van grondwaterconcentraties bij een grondwaterstand van 1,5 m-mv.

diepte van het grondwatermonster: 1996: monsterpunt H1 en H2: 3,0 - 4,0 m-mv; september 1998: monsterpunt H1 en H2: 2,7 - 3,0 m-mv en november 1998: monsterpunt H1: 2,7 - 3,0 m-mv en monsterpunt H2: 2,2 - 2,5 m-mv C_{sw} is de concentratie in grondwater

In tegenstelling tot de metingen uit 1996 wordt op basis van de metingen die zijn uitgevoerd in dit project (1998) voorspeld dat de actuele risico's het sterkst worden overschreden voor wat betreft CIS. Op beide monsterpunten zijn de C_{air} /TCA-waarden voor CIS hoger dan voor VC. Op monsterpunt H2 is het actuele risico-overschrijding van VC naast CIS ook aanzienlijk, maar op monsterpunt H1 levert VC geen overschrijding van het actuele risico op.

6.1.2 Risico-evaluatie op basis van bodemluchtconcentraties

In tegenstelling tot grondwaterconcentraties wordt op basis van de bodemluchtmetingen geen overschrijding van het actueel risico voor PER, TRI en VC verwacht (zie tabel 17). Dit verschil in het voorspelde risico op basis van grondwaterconcentraties en bodemluchtconcentraties bedraagt een factor > 1000 voor CIS en VC en een factor 10 tot 1000 voor TRI.

		Т	21	C	IS	V	ίC.
Hengelo	1	C _{sa} (ppb)	C _{air} /TCA	C _{sa} (ppb)	C _{air} /TCA	C _{sa} (ppb)	C _{air} /TCA
H1	25-09-98	116	< 0,001	26	0,006	14	< 0,001
	13-10-98	62	< 0,001	17	0,003	< 0,1	< 0,001
	24-11-98	39	< 0,001	13	0,003	< 0,1	< 0,001
H2	25-09-98	136	< 0,001	54	0,012	< 0,1	< 0,001
	13-10-98	117	< 0,001	49	0,011	< 0,1	< 0,001
	24-11-98	58	< 0,001	23	0,005	< 0,1	< 0.001

Tabel 17. Risico-evaluatie op basis van bodemluchtconcentraties met een CTB-diepte van 1,0 m-mv.

 $\overline{C_{sa}}$ is de concentratie in bodemlucht

6.2 Groningen

6.2.1 *Risico-evaluatie op basis van grondwaterconcentraties*

Ter plaatse van monsterpunt G1 wordt op basis van de grondwaterconcentraties van 1996 een overschrijding van het actuele risico voorspeld voor CIS en VC. Op basis van de concentraties die gemeten zijn in 1998 echter, wordt voor geen van de componenten een overschrijding van het actuele risico voorspeld (zie tabel 18).

Tabel 18.	Risico-evaluatie	ор	basis	van	grondwaterconcentraties	bij	een	grondwaterstand	van
	4,7 m-mv.								

		PER		TRI		C	SIS	VC	
Groniı	ngen	C _{sw}	C _{air} /TCA	C_sw	C _{air} /TCA	C_sw	C _{air} /TCA	C_{sw}	C _{air} /TCA
		(µg.l⁻¹)		(µg.l⁻¹)		(µg.l⁻¹)		(µg.l⁻¹)	
G1	'96	5300	0,4	2300	0,1	4000	28	420	7,2
	07-10-98	140	0,03	7,8	0,001	34	0,7	< 0,1	< 0,002
	25-11-98	73	0,005	4,7	< 0,001	19	0,1	< 0,1	< 0,002

diepte grondwatermonster: 4,7 - 5,0 m-mv C_{sw} is deconcentratie in grondwater

6.2.2 Risico-evaluatie op basis van bodemluchtconcentraties

Net als bij de risico-evaluatie op basis van grondwaterconcentraties, wordt ter plaatse van monsterpunt G1 op basis van de bodemluchtconcentraties voor geen van de componenten een actueel risico voorspeld (zie tabel 19).

Tabel 19.	Risico-evaluatie	op b	basis N	van	bodemluchtconcentraties	met	een	CTB-diepte	van 4	4,2 m
	mv.									

		TR	RI	С	IS	VC		
Groninge	en	C _{sa} (ppb)	C _{air} /TCA	C _{sa} (ppb)	C _{air} /TCA	C _{sa} (ppb)	C _{air} /TCA	
G1	07-10-98 *	42	< 0,001	15	0,001	< 0,1	< 0,001	
	07-10-98 **	97	< 0,001	57	0,003	1,0	< 0,001	
	25-11-98 *	45	< 0,001	9,8	< 0,001	< 0,1	< 0,001	

* diepte van het bodemluchtmonster 2,5 m-mv

** diepte van het bodemluchtmonster 4,5 m-mv

 $C_{\mbox{\tiny sa}}$ is de concentratie in bodemlucht

6.3 Maarsbergen

6.3.1 *Risico-evaluatie op basis van grondwaterconcentraties*

Ter plaatse van monsterpunt M1 is met de gegevens van 1995 - 1997 een overschrijding van het actuele risico voorspeld op basis van het voorkomen van CIS en in mindere mate door het voorkomen van VC en TRI. Op monsterpunt M2 wordt geen overschrijding van het actuele risico voorspeld (zie tabel 20). Met de metingen die zijn uitgevoerd in 1998 wordt een geringere overschrijding van het actuele risico voorspeld dan met de eerdere metingen uit 1997. Op monsterpunt M1 bestaat nog wel een risico-overschrijding die wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van CIS en een geringe risico-overschrijding die wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van VC. Op monsterpunt M2 wordt net als bij eerdere metingen voor geen van de componenten een actueel risico overschreden.

Tabel 20. Risico-evaluatie op basis van grondwaterconcentraties bij een grondwaterstand van 1,0 m-mv.

		Р	ER	Г	ſRI	C	SIS	VC		
Maarsbergen		C_{sw}	C _{air} /TCA	C_{sw}	C _{air} /TCA	C_sw	C _{air} /TCA	C_sw	C _{air} /TCA	
		(µg.l⁻¹)		(µg.l⁻¹)		(µg.l⁻¹)		(µg.l⁻₁)		
M1	'95-'97	< 0,1	< 0,001	5200	8	3000	795	51	33	
	14-10-98	< 0,1	< 0,001	180	0,3	150	40	11	7	
	26-11-98	0,1	< 0,001	79	0,1	65	17	1,7	1	
M2	'95-'97	< 0,1	< 0,001	14	0,02	1,1	0,3	-	-	
	14-10-98	< 0,1	< 0,001	11	0,02	1,6	0,4	< 0,1	< 0,07	
	26-11-98	< 0,1	< 0,001	< 0,1	< 0,001	4,2	1	< 0,1	< 0,07	

diepte van het grondwatermonster: 1995 -1997:1,5 - 2,5 m-mv en 1998: 1,2 -1,5 m-mv c_{sw} is de concentratie in grondwater

6.3.2 Risico-evaluatie op basis van bodemluchtconcentraties

In tegenstelling tot de risico-evaluatie op basis van grondwaterconcentraties, worden ter plaatse van meetpunt M1 voor geen van de componenten actuele risico's overschreden op basis van bodemluchtconcentraties (zie tabel 21). Dit verschil in risico tussen beide manieren bedraagt een factor > 1000 voor CIS en een factor 10 tot 1000 voor TRI en VC.

		TF	RI	С	IS	VC		
Maarsbe	rgen	C _{sa} (ppb)	C _{air} /TCA	C _{sa} (ppb)	C _{air} /TCA	C _{sa} (ppb)	C _{air} /TCA	
M1	14-10-98	20	< 0,001	0,7	< 0,001	0,9	< 0,001	
	26-11-98	2,5	< 0,001	0,6	< 0,001	1,6	< 0,001	

Tabel 21. Risico-evaluatie op basis van bodemluchtconcentraties met een CTB-diepte van 0,5 m-mv.

C_{sa} is de concentratie in bodemlucht

HOOFDSTUK 7

BEREKENDE CONCENTRATIEPROFIELEN

Naast het bepalen van actuele risico's is VOLASOIL ook gebruikt voor het berekenen van concentratieprofielen in de onverzadigde zone. Door deze exercitie kan worden nagegaan of de door VOLASOIL voorspelde profielen in overeenstemming zijn met de gemeten profielen.

Voor de locatie Hengelo zijn in figuur 14 de resultaten te zien van de berekende concentratieprofielen. Voor 2 verschillende situaties zijn berekeningen uitgevoerd:

- luchtdrukverschil tussen kruipruimte en bodem (onderdruk kruipruimte ten opzichte van bodem) = 2 Pa (diffusie + convectie);
- luchtdrukverschil tussen kruipruimte en bodem = 0 Pa (alleen diffusie).

De gemeten concentraties in het grondwater op 25 september 1998 aan TRI, CIS en VC zijn gebruikt voor de berekeningen van het concentratieprofiel in de bodemlucht en de concentratie in de kruipruimte (fictief op 0,25 m+mv). Hierbij is aangenomen dat de gemeten concentraties in het grondwater ook aanwezig zijn aan het grensvlak grondwater-bodemlucht ter plaatse van CTB.

Zoals uit figuur 14 blijkt zijn de grafieken 0 Pa en 2 Pa min of meer elkaars spiegelbeeld, waarbij 0,25 m-mv een soort omklappunt vormt. Indien nu de gemeten bodemluchtconcentraties worden vergeleken met de berekende bodemluchtconcentraties dan valt op dat de gemeten concentraties, zoals weergegeven in figuur 7, vele malen (> 100 maal lager) lager zijn dan de berekende concentraties. Hieruit blijkt dat de berekening van de bodemluchtconcentratie vanuit de in het diepere grondwater gemeten concentratie niet juist is. Op het grensvlak grondwater en bodemlucht treedt een verschijnsel op dat veroorzaakt dat de concentraties vele malen lager zijn dan berekend.



Fig. 14. Berekend concentratieprofiel in de onverzadigde zone op basis van grondwaterconcentraties van TRI, CIS en VC.

HOOFDSTUK 8

DISCUSSIE

8.1 Introductie

In dit hoofdstuk worden de veld- en laboratoriumgegevens die zijn verzameld vergeleken en geinterpreteerd. Daarnaast worden de risico-evaluaties die zijn uitgevoerd voor de verschillende locaties en tijdstippen vergeleken.

De belangrijkste processen die de concentratieprofielen in de onverzadigde zone bepalen zijn:

- 1. diffusie van vluchtige verbindingen uit de verzadigde zone;
- 2. fysisch-chemische processen, zoals sorptie en evenwichtinstelling water-lucht;
- 3. vrijkomen van verontreiniging vanuit de vaste fase;
- 4. afbraak van de lager gechloreerde verbindingen in de onverzadigde zone;
- 5. productie van lager gechloreerde verbindingen in anaërobe delen (micro-sites) in de onverzadigde zone.

De onder 1 en 2 genoemde processen vormen de basis van het nu bestaande VOLASOIL-model en kunnen over het algemeen redelijk goed worden ingeschat. Er is echter nog niet voldoende rekening gehouden met de effecten die optreden op het grensvlak van verzadigde en onverzadigde zone. Uit recent onderzoek [Waltz et al., 1999] is gebleken dat concentraties in de zone vlak onder de grondwaterspiegel sterk afnemen als gevolg van diffusie. Onder 3 wordt het vrijkomen uit de vaste fase genoemd; in principe komen de verontreinigingen in de onverzadigde zone door diffusie vanuit het verontreinigde grondwater. Echter, indien de bodem in de onverzadigde zone ook is verontreinigd, kan dit een directe bron zijn in de onverzadigde zone zelf. De schatting van het risico en de interpretatie van gemeten bodemluchtprofielen is bij een bodemverontreiniging in de onverzadigde zone beduidend lastiger. Vandaar dat in dit project locaties zijn geselecteerd, waarbij geen grondverontreiniging in de onverzadigde zone aanwezig was. De processen die onder 4 en 5 worden genoemd zijn onderwerp van deze studie en locatiespecifiek.

Zowel de afbraak van de gechloreerde ethenen als de productie in de onverzadigde zone worden beïnvloed door:

- redoxomstandigheden;
- bodemsamenstelling;
- mate van aanpassing (gewenning) van de aanwezige microbiële populatie;
- temperatuur.

Afhankelijk van de redoxomstandigheden in de onverzadigde en de verzadigde zone kunnen lager gechloreerde verbindingen worden gevormd en/of worden afgebroken (zie tabel 22). Opgemerkt moet worden dat zelfs in een zuurstofrijke onverzadigde zone micro-sites aanwezig kunnen zijn waarin anaërobe processen plaatsvinden. Dit wordt onder meer door de bodemsamenstelling beïnvloed; in een pure zuurstofrijke zandbodem is de aanwezigheid van anaërobe micro-sites niet voor de hand liggend, terwijl in een bodem met een wat hoger organisch stofgehalte en wat leem een grote kans is op de aanwezigheid van anaërobe micro-sites. Ook is de hoeveelheid organisch materiaal in de bodem bepalend voor de omzettingen aangezien de reductieve dechlorering alleen plaatsvindt indien voldoende 'voedsel' aanwezig is in de vorm van organisch materiaal. De mate van aanpassing van de microbiële populatie wordt bepaald door de 'historie' van de bodem. Het is te verwachten dat een populatie, die aan de aanwezigheid van VC gewend is, de verbinding direct kan omzetten zodra die wordt aangeboden. Daarnaast is het te verwachten dat de aantallen bacteriën die de verbinding kunnen omzetten hoger zijn in bodems waar de verbinding continu aanwezig is. In principe is dus te verwachten dat bodems met VC ook in batch de verbinding snel en zonder lagfase kunnen omzetten. Omzetting van VC kan 'per ongeluk' plaatsvinden door bacteriën die onder andere omstandigheden methaan omzetten of 'expres' door bacteriën die daadwerkelijk groeien op VC. Hier is niet onderzocht welk type bacteriën verantwoordelijk zijn geweest voor de omzetting.

De temperatuur is van invloed op de ligging van de evenwichtsconcentraties in gas en water, maar mogelijk ook op de activiteit van de verschillende bacteriële populaties. Mogelijkerwijs is het ene type bacterie gevoeliger voor kou dan het andere type. Een aanwijzing hiervoor is bijvoorbeeld dat etheen alleen is aangetroffen in de onverzadigde zone bij de laatste meetseries in november.

Tabel 22.	Overzicht van de biologische omzettingen onder de verschillende redoxomstandig-
	heden die leiden tot concentratieveranderingen in de onverzadigde zone.

type verontreiniging	aëroob	anaëroob	anaëroob
		niet dechlorerend	dechlorerend
PER	blijft gelijk	blijft gelijk	neemt af
TRI	blijft gelijk	blijft gelijk	neemt af of toe ¹
CIS	neemt af	blijft gelijk	neemt af of toe ²
VC	neemt af	blijft gelijk	neemt af of toe ³

1 afname vindt plaats indien de dechlorering van TRI naar CIS sneller verloopt dan de dechlorering van PER naar TRI; anders toename

2 afname vindt plaats indien de dechlorering van CIS naar VC sneller verloopt dan de dechlorering van TRI naar CIS; anders toename

³ afname vindt plaats indien de dechlorering van VC naar etheen sneller verloopt dan de dechlorering van CIS naar VC; anders toename

8.2 Risico-evaluatie en berekende concentratieprofielen

De risico-evaluaties die op twee manieren zijn uitgevoerd, namelijk op basis van de grondwaterconcentraties en op basis van de bodemluchtconcentraties, verschillen onderling sterk. Voor de locatie Groningen wordt op beide manieren geen overschrijding van het actuele risico voorspeld. Voor de locaties Hengelo en Maarsbergen geldt dat er geen sprake is van een overschrijding van het voorspelde risico op basis van bodemluchtconcentraties, terwijl op basis van grondwaterconcentraties wel een overschrijding van het actuele risico voorspeld wordt voor CIS en VC.

Zowel op de locatie Hengelo als Maarsbergen worden op basis van grondwaterconcentraties actuele risico's voor CIS en VC overschat met een factor > 1000 ten opzichte van de risico's die voorspeld worden op basis van de bodemluchtconcentraties. Op beide locaties zijn de verschillen voor wat betreft TRI beduidend kleiner.

Aangezien op beide manieren dezelfde risicovoorspelling zou worden verwacht, is het aannemelijk om te veronderstellen dat de discrepantie wordt veroorzaakt door een concentratieafname rond de overgang van de verzadigde naar de onverzadigde zone. Uit de VOLASOILberekeningen blijkt verder ook dat er een distrepantie bestaat tussen de gemeten en voorspelde concentratieprofielen (zie hoofdstuk 7).

Aan de hand van de concentratieprofielen op basis van metingen in de verzadigde en onverzadigde zone kan in meer detail worden bekeken welke processen optreden en wat hun aandeel is in de concentratieafname rond de grondwaterspiegel. Deze concentratieafname kan het gevolg zijn van aërobe of anaërobe afbraakprocessen, maar kan ook komen door diffusief transport vlak onder de grondwaterspiegel als gevolg van concentratieverschillen en uitdamping vanuit het grondwater. Hoewel in VOLASOIL wel is opgenomen dat er als gevolg van diffusie een concentratiesprong aanwezig is op de grens tussen verzadigd en onverzadigd, wordt deze mogelijk in het model onderschat. Het optreden van een concentratiesprong is ook aangetoond door Waitz et al. [1999], die beschrijft dat de concentraties aan CIS en VC net onder de grondwaterspiegel een factor 100 lager zijn dan op circa één meter onder de grondwaterspiegel.

De mate waarin beide processen optreden is afhankelijk van locatiespecifieke omstandigheden, zoals: dikte van de onverzadigde zone, redoxcondities, vochtgehalte en diverse grondkarakteristieken. Bekeken zal worden wat de effecten zijn die deze parameters hebben op processen die leiden tot een concentratieafname rond de overgang van de verzadigde naar de onverzadigde zone.

8.3 **Concentratieprofielen**

8.3.1 Hengelo

Zoals uit de concentratieprofielen en berekende Cl# blijkt, is in de verzadigde zone sprake van een duidelijk verschil in dechlorering tussen beide monsterpunten. Op monsterpunt H1, in de bronzone, is de mate van dechlorering namelijk geringer dan op monsterpunt H2, buiten de bronzone. Naast het verschil bron-pluimzone kan het verschil in dechlorering worden verklaard met de redoxcondities die heersen. Op monsterpunt H2 zijn de sterk anaërobe condities erg gunstig voor het dechloreringsproces, terwijl op monsterpunt H1 de minder sterk anaërobe condities wellicht minder gunstig zijn.

Behalve het verschil in de mate van dechlorering is ook het concentratiepatroon met de diepte verschillend. Op monsterpunt H2 blijven de concentraties van de verschillende componenten min of meer gelijk met de diepte, terwijl op monsterpunt H1 sprake is van een concentratietoename of -afname naar boven toe. Een concentratieafname geldt voor VC, etheen en ethaan, en kan duiden op of ook het gevolg zijn van opwaarts diffusief transport. Gezien de anaërobe omstandigheden die op dit punt heersen, lijkt anaërobe afbraak onwaarschijnlijk. Een concentratietoename van TRI en PER richting de grondwaterspiegel zou het gevolg kunnen zijn van een grondverontreiniging van deze componenten die zich bevindt tussen 2 en 2,5 m diepte.

Op basis van het verschil in de mate van dechlorering tussen de twee monsterpunten in de verzadigde zone, wordt ook in de onverzadigde zone een verschillend concentratieprofiel verwacht. Op monsterpunt H1, waar het dechloreringsproces in een geringe mate is opgetreden, wordt verwacht dat de relatief grote hoeveelheid hooggechloreerde producten, die in het grondwater aanwezig is, zich vertaalt naar hoge concentraties in de onverzadigde zone. Op monsterpunt H2, waar veel laaggechloreerde producten in het grondwater aanwezig zijn, is te verwachten dat met name deze producten zijn terug te vinden in de onverzadigde zone.

Dit verwachte verschil tussen de twee monsterpunten komt echter niet tot uiting in de concentratieprofielen van de onverzadigde zone. Op beide punten is TR1 als meest voorkomend product aanwezig, ongeacht de concentratie in het grondwater.

Op monsterpunt H1, waar TRI één van de dominerende componenten in het grondwater is, is het concentratiepatroon van de onverzadigde zone goed verklaarbaar. Echter, op monsterpunt H2, waar TRI in lage concentraties in het grondwater zit, is de dominantie van TRI in de onverzadigde zone minder direct verklaarbaar. Enkele mogelijke verklaringen zijn:

- hoge Henry-coëfficiënt van TRI ten opzichte van PER en CIS, waardoor TRI ten opzichte van de andere componenten een sterkere neiging heeft om in de gasfase te partitioneren en een minder sterkere neiging om dat in het grondwater te doen;
- transport van TRI door de onverzadigde zone vanuit delen waar wel hoge concentraties worden aangetroffen.

In het veld is VC slechts waargenomen in de onverzadigde zone tijdens de metingen die zijn uitgevoerd op 25 september. Op beide monsterpunten was VC aanwezig halverwege de onverzadigde zone. Gezien de aërobe condities die heersen in de onverzadigde zone is niet te verwachten dat reductieve dechlorering een overheersend proces is. Echter, de productie van geringe hoeveelheden VC kan in dit geval wel worden verklaard door reductieve dechlorering in anaërobe micro-sites. De aërobe omstandigheden maken aërobe afbraak als dominerend proces daarentegen wel aannemelijk. De lichte afname van TRI en CIS naar boven toe en de snelle afname van het geproduceerde VC zouden kunnen worden verklaard door aërobe afbraak.

Uit de batchexperimenten is gebleken dat over de gehele diepte van de onverzadigde zone potentie voor aërobe afbraak van VC aanwezig is op zowel monsterpunt H1 als H2. Dit komt tot uiting in de hoge waarden voor de afbraakcapaciteit. Er is echter wel een verschil in de lengte van de lagfase tussen de beide monsterpunten. monsterpunt H2 komt de afbraak van VC sneller op gang dan op monsterpunt H1. Het is niet duidelijk waardoor dit verschil wordt veroorzaakt aangezien beide punten vergelijkbaar zijn wat betreft zowel de grondkarakteristieken als de adaptatie van de micro-organismen.

8.3.2 Groningen

Het concentratieprofiel in de verzadigde zone laat een vrij constant patroon zien met de diepte. Behalve een lichte concentratieafname van PER en TRI in het bovenste gedeelte van de onverzadigde zone lijken weinig processen op te treden die zorgen voor een significante concentratieafname. Er zijn geen tekenen dat aërobe afbraakprocessen, die te verwachten zijn onder de aërobe omstandigheden die in dit gedeelte heersen, ook daadwerkelijk plaatsvinden. Aan de hand van de hoge CI# wordt duidelijk dat dechloreringsprocessen ook geen grote rol spelen; er is tot nog toe weinig dechlorering opgetreden.

In tegenstelling tot de concentratieprofielen van de verzadigde zone, zijn de concentratieprofielen van de onverzadigde zone sterk variabel met de diepte en de tijd. Dit duidt erop dat in de onverzadigde zone wel processen plaatsvinden die invloed hebben op de concentratie van chloorethenen. Terwijl CIS in het grondwater in hogere concentraties aanwezig is dan TRI, is dat voor de onverzadigde zone omgekeerd. Dit kan worden verklaard door het feit dat de Henry-coëfficiënt (in atm/M) van TRI hoger is dan die van CIS, waardoor TRI een sterkere neiging heeft om in de gasfase te partitioneren en CIS een sterkere neiging heeft om dat in de oplossing te doen.

De plotselinge toename van TRI en CIS die is waargenomen vlak onder het maaiveld kan veroorzaakt zijn door:

- reductieve dechlorering in micro-sites; echter, deze productie kan slechts in geringe hoeveelheden plaatsvinden omdat reductieve dechlorering geen dominerend proces is onder de aërobe condities die in de onverzadigde zone heersen;
- ophoping vlak onder het maaiveld als gevolg van een afdichting (bijvoorbeeld stoeptegels), waardoor er geen uitstoot naar de atmosfeer kan plaatsvinden;
- influx van de atmosfeer richting bodem.

De laatstgenoemde verklaring wordt ondersteund door de tijdreeksmetingen die zijn uitgevoerd in de enclosure opstelling. Hierbij is de gevonden concentratieafname in de tijd een indicatie dat de aanvankelijk relatief hoge concentratie afneemt als gevolg van deze flux richting bodem (zie 8.4).

Uit de resultaten van de batchexperimenten is gebleken dat voornamelijk de toplaag van de onverzadigde zone een goede potentie heeft om VC af te breken. Helaas was het op deze locatie niet mogelijk om deze waarneming te verifiëren met de veldgegevens. VC is namelijk niet waargenomen in de bovenste gedeelten van de onverzadigde zone. Op de eerste meetdatum was er op grotere diepte in de onverzadigde zone wel VC aanwezig, maar leek daar tussen 4,5 en 2,5 m diepte al te worden afgebroken. Blijkbaar was er op grotere diepte ook al genoeg potentieel aanwezig om VC af te breken. De batchexperimenten, daarentegen, wijzen erop dat de afbraak van VC bij monsters van deze diepte slechts langzaam verloopt. Het verschil in afbraakcapaciteit tussen de verschillende dieptelagen is significant en moet derhalve (kunnen) worden verklaard. Een verschil in samenstelling van het bodemmateriaal zou een mogelijke verklaring kunnen zijn, omdat dit over het algemeen sterk variabel is met de diepte. Het bovenste gedeelte van de bodem (0- of A-horizont) is humeuzer in samenstelling en bevat meer nutriënten (N en P), sporenelementen en vermoedelijk vitaminen dan de diepere lagen. Sommige van deze componenten zijn onmisbaar voor micro-organismen die afbraak katalyseren. De resultaten van de grondkarakterisering lijken erop te duiden dat in het bovenste gedeelte van de bodem het organisch stofgehalte en nutriënten inderdaad in grotere mate aanwezig zijn dan in de diepere gedeelten. Doordat er geen monsters uit de toplaag genomen zijn, kan dit echter niet met zekerheid worden gezegd.

8.3.3 Maarsbergen

Uit de Cl# en concentratieprofielen is gebleken dat voor wat betreft de concentratie chloorethenen in de verzadigde zone sprake is van variatie in plaats en tijd. Hoewel op beide punten slechts in geringe mate dechlorering heeft plaatsgevonden (hoge Cl#), lijkt er toch een relatie te bestaan met de redoxcondities die heersen. Onder de anaërobe condities die heersen op monsterpunt M1 lijkt meer dechloring plaats te vinden dan onder de aërobe omstandigheden die heersen op monsterpunt M2.

In de concentratieprofielen is te zien dat concentraties van verschillende componenten sterk variëren met de diepte in de verzadigde zone. In de tweede meetserie is deze variatie sterker dan in de eerste meetserie. Er zijn sterke aanwijzingen dat het concentratieprofiel verstoord is door:

- grondverontreiniging met TRI en in mindere mate CIS, waardoor deze componenten zijn gedesorbeerd en in het grondwater zijn terechtgekomen;
- afgravingen en stortingen van grond die op de locatie hebben plaatsgevonden vlak voor de eerste metingen. Hierdoor kan de concentratieopbouw in de ondergrond veranderen.

Mogelijkerwijs kunnen processen zoals aërobe afbraak en diffusie een deel van de gevonden variatie verklaren, zoals de afname van de VC op monsterpunt M2, maar deze processen zijn moeilijk te achterhalen door de verstoring die is opgetreden.

Bij het vergelijken van de concentratieprofielen van het grondwater in de verzadigde zone en de bodemlucht in de onverzadigde zone op monsterpunt M1, valt op dat er een verschil in dominantie van de verschillende componenten is. Terwijl in het grondwater TRI en CIS in ongeveer gelijke mate vertegenwoordigd zijn, is TRI duidelijk dominant in de onverzadigde zone. Dit verschil is verklaarbaar met de verschillende Henry-coëfficiënten van beide componenten, waardoor TRI zich in grotere mate in de gasfase zal verdelen en CIS in de opgeloste fase. De concentratieprofielen lijken minder goed op elkaar aan te sluiten voor VC. Mogelijkerwijs treden a6robe afbraakprocessen op ter hoogte van de grondwaterspiegel, waar de redoxcondities veranderen van anaëroob naar aëroob. Ook kunnen diffusieprocessen zorgen voor een concentratieafname

vlak onder de grondwaterspiegel. Er zijn te weinig metingen in deze zone uitgevoerd om deze verklaringen verder te ondersteunen.

De in het eerste profiel waargenomen ophoping van VC halverwege de onverzadigde zone kan, ondanks de aërobe condities die daar heersen, worden verklaard door reductieve dechlorering in anaërobe micro-sites. Transport van VC door de onverzadigde zone kan een andere verklaring zijn voor de ophoping van VC midden in de onverzadigde zone.

In batchexperimenten is aangetoond dat er afbraakpotentieel van VC aanwezig is in de onverzadigde zone op beide monsterpunten. Op monsterpunt M1 lijkt VC ook daadwerkelijk te worden afgebroken, omdat op beide bemonsteringsdata een concentratieafname van VC was waargenomen in de bovenste 50 cm van de bodem. Het verschil in afbraakcapaciteit tussen beide monsterpunten kan worden verklaard met een verschil in de VC-concentratie in het veld. Op monsterpunt M1 is de VC-concentratie hoger dan op monsterpunt M2, waardoor de VC-afbrekende micro-organismen reeds in grotere aantallen aanwezig zijn en beter geadapteerd zijn. Het kan ook zijn dat een verschil in grondkarakteristieken een belangrijke rol speelt. Op monsterpunt M1 zijn het vochtgehalte en organisch stofgehalte namelijk hoger dan op monsterpunt M2.

8.4 Tijdreeksen enclosure meting

De locatie Groningen heeft in tegenstelling tot andere locaties een verhoogde concentratie chloorethenen in de enclosure ten opzichte van de monsters die genomen zijn op diepte in de onverzadigde zone. Tevens is bij de tijdreeksen die zijn uitgevoerd in de enclosure waargenomen dat de concentraties van alle gemeten componenten afnemen in de tijd. Deze bevindingen zouden erop kunnen duiden dat er sprake is van een flux vanuit de atmosfeer richting bodem in plaats van een flux vanuit de bodem richting atmosfeer. De herkomst van deze verhoogde concentraties in de atmosfeer blijft onduidelijk. Een mogelijkheid is dat, gedurende de bemonstering van bodemlucht en/of grondwater, componenten in de atmosfeer zijn terechtgekomen. Daarnaast zou moeten worden onderzocht in hoeverre diffusieprocessen als gevolg van drukverschillen met de atmosfeer zouden kunnen leiden tot een concentratie in de enclosure die niet in evenwicht is met die van de bodemlucht. Ook zou er mogelijkerwijs afbraak kunnen plaatsvinden in de enclosure. Deze mogelijkheden zijn tot op heden niet onderzocht. Indien deze effecten een grote rol blijken te spelen, kan de enclosure opstelling als ongeschikt worden beschouwd voor het meten van lage fluxen en lage evenwichtsconcentraties. Op de locatie Maarsbergen zijn twee tijdreeksen uitgevoerd, waarbij een soortgelijke concentratieafname is waargenomen. In tegenstelling tot de locatie Groningen is echter geen concentratietoename gevonden in de top van de onverzadigde zone, waardoor een mogelijke flux van de atmosfeer naar de bodem onwaarschijnlijk wordt geacht. Op de locatie in Hengelo zijn geen tijdreeksen uitgevoerd.

8.5 Verschil in aërobe afbraak tussen de drie locaties

Uit de resultaten is niet alleen gebleken dat er een verschil bestaat tussen de verschillende metingen (in ruimte en tijd) per locatie, maar ook dat er een verschil bestaat tussen de drie locaties. In dit onderdeel zullen wat betreft aërobe afbraak in de onverzadigde zone de drie locaties met elkaar worden vergeleken.

Hoewel uit de batchexperimenten blijkt dat er op iedere locatie afbraakpotentiel van VC in de onverzadigde zone aanwezig is, is de mate van afbraak sterk verschillend tussen de drie locaties. Op de locatie Hengelo is de grootste afbraakcapaciteit aanwezig van de drie locaties. De afbraakcapaciteit op de locatie Groningen en Maarsbergen is sterker variabel met de diepte en beduidend lager dan op de locatie Hengelo. Op deze locaties lijkt de grootste afbraakcapaciteit aanwezig te zijn in de ondiepe monsters. Ook de lengte van de lagfase varieert sterk tussen de drie locaties. Op de locatie Groningen is zowel de kortste (geen) als de langste lagfase (97 dagen) aangetroffen van de drie locaties.

Het verschil in afbraak tussen de locaties kan als volgt worden verklaard:

- verschil in aanwezigheid en adaptatie van VC-afbrekende micro-organismen;
- verschil in grondkarakteristieken.

Op de locatie Hengelo zijn in zowel de verzadigde als onverzadigde zone relatief hoge VCconcentraties aanwezig. Als gevolg daarvan zijn in deze bodems reeds een relatief groot aantal VC-afbrekende micro-organismen actief, waardoor in de batchexperimenten weinig adaptatie nodig is. Dit resulteert in korte lagfases en een grote afbraakcapaciteit. Op de locaties Groningen en Maarsbergen zijn veel kleinere hoeveelheden VC in het grondwater en de bodemlucht aangetroffen, waardoor hier de aanwezigheid en adaptatie van de VC-afbrekende micro-organismen veel minder is.

Een directe relatie tussen aërobe afbraakprocessen en grondkarakteristieken is minder duidelijk te vinden. Er zijn geen grondkarakteristieken gevonden die specifiek zijn voor één locatie of in sterkere mate vertegenwoordigd zijn op één locatie. (Er zijn echter wel indicaties dat aërobe afbraak van VC op locatie Groningen gestimuleerd wordt door hoge organisch stof- en nutriëntengehalten in de ondiepe lagen, zie 8.3.2). Het lijkt dus alsof de grondkarakteristieken, zoals die op de drie locaties aanwezig zijn, geschikt zijn om aërobe afbraak van VC mogelijk te maken. De mate van afbraak lijkt in grote mate te worden bepaald door het verschil in aanwezigheid en adaptatie van VC-afbrekende micro-organismen.•

Aan de hand van de concentratieprofielen in de verzadigde en onverzadigde zone kan een schatting worden gemaakt van aërobe afbraak die werkelijk in het veld is opgetreden. Een concentratieafname richting maaiveld kan duiden op aërobe afbraak. Echter, andere processen, zoals diffusie, kunnen ook zorgen voor een concentratieafname en moeten derhalve ook in beschouwing worden genomen bij het interpreteren van de profielen.

HOOFDSTUK 9

CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

In tabel 23 zijn de belangrijkste bevindingen uit dit project nog eens op een rijtje gezet.

Tahal 23	Overzicht van	holonariiko	hevindingen
Taber 23.	Overzicht van	belangrijke	bevindingen.

				Hengelo	Groningen	Maarsbergen
	overschatting risico	(a)	TRI	++	geen verschrijding	++
			CIS	+++	van actueel risico	+++
			VC	+++		++
	oorzaak overschattir	ng		aërobe afbraak/diffusie	n.v.t.	aërobe afbraak/diffusie
	aërobe afbraakpotei	ntie VC	C (b)	++	++ (toplaag)	+
					+ (diepe lagen)	
	anaërobe afbraak ve	erz. zo	ne (c)	++	-	-
a	risico-overschatting:	+++	\rightarrow	> factor 1000		
		++	\rightarrow	10 < factor < 1000		
		+	\rightarrow	< factor 10		
b	afbraakpotentie:	++	\rightarrow	afbraakcapaciteit > 0,2 μmo	l/kg/dag,	
				of: afbraakcapaciteit > 0,1 μ	mol/kg/dag en lagfase	e < 10 dagen
		+	\rightarrow	afbraakcapaciteit < 0,2 en la	gfase > 10 dagen	
		-	\rightarrow	geen afbraak		
C)	anaërobe afbraak:	++	\rightarrow	CI# < 2 (PER-bron) of CI# <	1,5 (TRI-bron)	
		+	\rightarrow	2 < Cl# < 3 (PER-bron) of 1,	5 < Cl# < 2 (TRI-bron)
		-	\rightarrow	Cl# > 3 (PER-bron) of Cl# >	2 (TRI-bron)	

Risico-overschatting

In dit project is gebleken dat de risico's die worden voorspeld op basis van concentraties in het grondwater voor CIS en VC in sterke mate worden overschat ten opzichte van de voorspelling op basis van bodemluchtconcentraties. De oorzaak van deze overschatting heeft te maken met een discrepantie tussen grondwater- en bodemluchtconcentraties. Uit concentratieprofielen blijkt dat de processen die optreden in de zone rond de overgang van de verzadigde naar de onverzadigde zone zorgen voor een concentratieafname naar boven toe. Aërobe afbraak en diffusief trans-port lijken verantwoordelijk te zijn voor deze concentratiesprong. Het belang van elk van beide processen kan op basis van deze gegevens niet worden gekwantificeerd.

Afbraakpotentie

Uit batchexperimenten is gebleken dat op de locaties Hengelo, Groningen en Maarsbergen in principe potentie is voor aërobe afbraak van VC. De mate van afbraak lijkt te worden bepaald door:

- Adaptatie van populaties VC-afbrekende micro-organismen. Op plaatsen waar VC wordt aangetroffen in de bodem, is reeds een grote populatie goed geadapteerde micro-organismen aanwezig, waardoor de afbraakcapaciteit hoog is en de lagfase kort. Dit verklaart het verschil tussen de locatie Hengelo waar VC in de bodem wordt aangetroffen en de andere locaties waar VC niet of in veel lagere concentraties voorkomt.
- Grondkarakteristieken, zoals organisch stofgehalte en nutriënten. Deze componenten komen in het bovenste gedeelte van de bodem meer voor dan in de diepere delen en lijken te zorgen voor een groter afbraakpotentieel. Daarnaast zal ook de verhouding tussen de aanvoersnelheid van zuurstof vanuit de atmosfeer en die van de verontreiniging vanuit het grondwater bepalend zijn voor de afbraaksnelheid.

Aanbevelingen voor risico-evaluatie

Voor het uitvoeren van een goede risico-evaluatie moet met aërobe afbraak en diffusief transport rekening worden gehouden. Dit kan als volgt worden gedaan:

- Door de realistische grondwaterconcentraties vlak onder de grondwaterspiegel te gebruiken in plaats van de hoge concentraties op grotere diepte, wordt voorkomen dat een te hoog risico wordt berekend. Een gemiddelde standaard peilbuis is in de meeste gevallen niet geschikt voor bemonstering vlak onder de grondwaterspiegel en daarom ook niet voor een risicoevaluatie.
- Door aërobe afbraak in de onverzadigde zone mee te nemen in de berekeningen van blootstellingsmodellen wordt eveneens voorkomen dat risico's te hoog worden ingeschat.

De ervaringsgegevens uit dit project en de daaruit volgende aanbevelingen voor de toe te passen meetstrategie, dienen aan een breed publiek kenbaar te worden gemaakt (VROM, Provincies, gemeenten en adviesbureaus).

Aanbevelingen voor vervolgonderzoek

Op basis van dit onderzoek is gebleken dat aërobe afbraak en diffusie een grote invloed hebben op de concentratieopbouw in de onverzadigde zone, maar het was niet mogelijk om deze processen en belangrijke factoren te kwantificeren. In vervolgonderzoek zullen de volgende vragen nader beantwoord moeten worden:

- In welke mate zijn dispersie en afbraak bepalend voor de concentratieafname rond de overgang van onverzadigde en verzadigde zone?
- In welke mate vindt afbraak plaats in de bovenste laag, de capillaire zone en in de microbiologisch actieve zone in het midden van de onverzadigde zone?
- In welke mate zijn omstandigheden, zoals redoxcondities, adaptatie van micro-organismen en aanwezigheid van nutriënten en vocht, bepalend voor afbraak in de onverzadigde zone?

Om bovengenoemde vragen te kunnen beantwoorden is het noodzakelijk om een meetstrategie op te stellen, waarbij precisiemetingen worden uitgevoerd op korte afstand van elkaar rond de overgang van de verzadigde en onverzadigde zone. Daarnaast zullen laboratoriumexperimenten moeten worden uitgevoerd voor verschillende monsters onder verschillende omstandigheden.

LITERATUUR

Ter Meer, J., M. Bleijenberg, R. Franken en A.J.C. Sinke, 1999. The fate of BTEX and chloroethenes in the unsaturated zone: a literature review on processes and effects on human risks. TNO-report R 991090.

Berg, R. van den, 1995.

Blootstelling van de mens aan bodemverontreiniging; een kwalitatieve en kwantitatieve analyse, leidend tot voorstellen voor humaan toxicologische C-toetsingswaarden (herziene versie). RIVM report no. 725201006, Bilthoven.

Waltz, M.F.M., J.I. Freijer, P. Kreule en F.A. Swartjes, 1996.

The VOLASOIL risk assessment model based on CSOIL for soils contaminated with volatile compounds.

RIVM report no. 715810014, Bilthoven.

Waitz, M.F.M., J.G.M. Koolenbrander en M. Noordhuis, 1999. Vinylchloride: meten = weten? Bodem, nr. 2.

Sinke, A.J.C., T.J. Heimovaara, H. Tonnaer en H.J. van Veen, 1998.

Beslissingsondersteunend model natuurlijke afbraak - Fase 1: Deelresultaat 1: Ontwikkeling van een beslissingsondersteunend model ten behoeve van de acceptatie van natuurlijke afbraak als saneringsvariant.

CURINOBIS-rapport 97-1-02, CUR/NOBIS, Gouda.

BIJLAGE A

BEMONSTERINGSMETHODIEKEN

Grond

Om bodemmonsters te kunnen nemen worden in het algemeen handboringen uitgevoerd met behulp van een Edelmanboor. Bij het boren onder de grondwaterspiegel wordt een gesloten mantelbuis gebruikt om het instorten van het boorgat door toestroming van grondwater te voorkomen. Van hieruit wordt de grond met een pulsboor, Edelmanboor of zuigerboor omhoog gehaald.

Van de vrijkomende geroerde grond worden in beginsel van specifieke bodemlagen of verontreinigingen representatieve monsters samengesteld. Bij het ontbreken van onderscheidende lagen wordt iedere laag van 50 cm dikte apart bemonsterd. In het veld worden glazen monsterpotten geheel gevuld met monstermateriaal. De monsterpotten worden opgeslagen in een koele ruimte (10 °C).

Voor bemonstering van vluchtige verontreinigingen in de onverzadigde zone (in dit geval chloorhoudende oplosmiddelen en BTEX) worden steekbussen gebruikt.. Dit zijn metalen buizen met een diameter van circa 4 cm en een lengte van 20 cm. Voor monstername worden twee buizen parallel aan de boorstang bevestigd, waarmee vervolgens monsters worden gestoken onder uit het boorgat. Na monstername worden de buizen afgedicht.

Plaatsen van bodemluchtfilters

De bodemluchtfilters zijn in boorgaten op de gewenste diepte geplaatst, waarna een grindomstorting is aangebracht. Verder is aangevuld met de uitkomende grond.

Plaatsen van grondwatermonitoringsfilters

Onder in het boorgat wordt bentoniet aangebracht. Vervolgens wordt het filter op diepte gebracht en wordt een omstorting met uitgegloeid filtergrind gecreëerd, waarna de mantelbuis tot boven het filter wordt opgetrokken. Hierna wordt de beschreven procedure herhaald. Het boorgat wordt in de onverzadigde zone aangevuld met de uitkomende grond. De filters worden direct na plaatsing meerdere keren doorgepompt.

Grondwatermonstername algemeen

Grondwatermonsters worden minimaal 1 week na plaatsing van de filters genomen (NPR 5741: 1994). Dit gebeurt in het algemeen met behulp van een slangenpomp en PE-slangen. De slang wordt ter hoogte van het filter in de peilbuis gebracht. De daadwerkelijke monstername vindt plaats na het doorpompen van minimaal 3x de inhoud van het filter en de slangen. Vervolgens wordt een Ec- en pH-meting uitgevoerd, waarna de monstername plaatsvindt. In alle gevallen wordt de monsternamefles volledig gevuld en vindt dit plaats met een constant debiet.

Grondwatermonstername vinylchloride

In vacuüm getrokken monstervials, die voorzien zijn van een septum, wordt met behulp van een infuusnaald een hoeveelheid monster in de vial gebracht totdat de onderdruk is opgeheven. Vials warden in aluminiumfolie gewikkeld en ondersteboven gezet.

Grondwatermonstername etheen, ethaan en methaan

Een fles voorzien van een septum wordt gevuld, vervolgens voor de helft leeggegoten, afgesloten en ondersteboven gezet.

Ec-, pH- en zuurstofmetingen

De Ec-, pH- en zuurstofmetingen vinden plaats in het veld. De Ec- en pH-metingen vinden in een glazen monsterpot plaats met behulp van daarvoor geschikte elektroden. De zuurstofmetingen vinden eveneens plaats met behulp van een daarvoor geschikte elektrodemeting. Dit wordt echter uitgevoerd in een doorstroomcuvet bij een minimaal onttrekkingsdebiet.

BIJLAGE B

ANALYSEMETHODIEKEN

BODEM EN GRONDWATER

Aromatische en chloorhoudende oplosmiddelen

Gaschromatografische bepaling met LR-MS-detectie (SIM).

Matrix

De methode is geschikt voor water- en bodemmonsters, slib en vaste materialen.

Principe

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

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

Literatuur

- isotope 2e Ontwerp-NEN 6407; Water Gaschromatografische bepaling van het gehalte van een aantal monocyclische aromaten en naftaleen met behulp van de 'purge and trap' methode en thermische desorptie; 1996.
- Ontwerp-NVN 5732; Bodem Gaschromatografische bepaling van het gehalte aan vluchtige aromatische koolwaterstoffen en naftaleen en vluchtige gehalogeneerde koolwaterstoffen met behulp van 'purge en trap' en thermische desorptie; 1994.
- EPA Method 524.2 rev. 3.0; Water Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gaschromatography-mass spectrometry; 1989.
- EPA Method 624 en EPA Method 1624; Water and solids Volatile organic compounds by dilution GC-MS; 1989.

component	water (µg/l)	bodem, slib en vaste
		materialen (mg/kg d.s.)
I AROMATEN		
benzeen	0,1	0,01
tolueen	0,1	0,05
ethylbenzeen	0,1	0,05
m,p-xyleen	0,1	0,05
o-xyleen	0,1	0,05
naftaleen	0,1	0,1
styreen	0,1	0,05
mesityleen	0,1	0,05
propylbenzeen	0,1	0,05
isopropylbenzeen (cumeen)	0,1	0,05

Bepalingsgrenzen

component	water (µg/l)	bodem, slib en va materialen (mg/kg	ste g d.s.)
I CHLOORHOUDENDE KOOLWATERSTOFFEN			<u> </u>
dichloormethaan (methyleenchloride)	1	0,1	
chloroform (trichloormethaan)	0,1	0,1	
tetrachloorkoolstof (tetra)	0.1	0.1	
trichlooretheen (tri)	0.1	0.1	
tetrachlooretheen (ner)	0,1	0.1	
1 1 1-trichloorethaan	0,1	0.1	
1 1 2-trichloorethaan	0,1	0,1	
1 1-dichloorethaan	0,1	0,1	
1.2-dichloorethaan	0,1	0,1	
cis 1.2 dichlooretheen	0,1	0,1	
	0,1	0,1	
trans 1.2 diablearathaan	0 5	0.1	
	0,5	0,1	
	0,5	0,1	
1, 3-dichioorpropaan	0,5	0,1	
1,2,3-trichloorpropaan	0,5	0,1	
cis-1,3-dichloorpropeen	0,5	0,1	
trans-1, 3-dichloorpropeen	0,5	0,1	
2,3-dichloor-1-propeen	0,5	0,1	
heptaan	0,5	0,1	
hexaan	0,5	0,1	
hexachloorbutadieën	0,5	0,1	
hexachloorethaan	0,5	0,1	
α-methylstyreen	0,5	0,1	
octaan	0.5	0,1	
tetrahydrothiofeen	0,5	0,1	
Prestatiekenmerken			
Matrix academische oplossing			
Aantal metingen 20			
component	concentratie	rendement (%)	r.s.d. (%)
	(dag/l)		
I AROMATEN	6,6	101	1
benzeen			
tolueen	6,6	100	1
ethylbenzeen	6,6	100	1
m,p-xyleen	13,2	100	1
o-xyleen	6,6	100	1
naftaleen	6,6	99	4
II CHLOORHOUDENDE KOOLWATERSTOFFEN	6,6	103	2
dichloormethaan (methyleenchloride)	,		
chloroform (trichloormethaan)	6.6	96	2
tetrachloorkoolstof (tetra)	66	97	7
trichlooretheen (tri)	6,6	104	4
tetrachlooretheen (ner)	6,0 6,6	07	_⊤ २
1 1-dichloorethaan	6,6	101	2
1.2-dichloorethaan	0,0 6 6	101	2
1,2-ultimoticulation 1,1,1 trichloorothaan	0,0	101	2
1, 1, 1-11011001011aa11 1, 1, 2 triphograthaan	0,0	101	ა ი
r, r,z-urchioorethaan	0,0	100	2

Voor bodemmonsters wordt voldaan aan de vereisten van AP 04.

Vinylchloride

Gaschromatografische bepaling met LR-MS-detectie (SIM).

Matrix

De methode is geschikt voor watermonsters.

Principe

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

Literatuur

- EPA Method 524.2 rev. 3.0; Water Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary gaschromatography-mass spectrometry; 1989.
- EPA Method 624 en EPA Method 1624; Water and solids Volatile organic compounds by isotope dilution GC-MS; 1989.

Bepalingsgrens

Opmerking:

Bij monsterneming van vinylchloride moet men erop bedacht zijn dat vinylchloride zeer vluchtig is. Op verzoek verstrekt Tauw bv informatie over monsterneming voor vinylchloride.

Ammoniumstikstof

Matrix Water, bodem en slib.

Principe

Doorstroomanalyse Een bodemmonster wordt geschud met een calciumchlorideoplossing. Een watermonster wordt niet voorbehandeld. Het gehalte aan opgelost ammonium wordt na destillatie fotometrisch bepaald.

Literatuur

- Ontwerp-NEN 5769; Bodem Bepaling van het gehalte aan nitraat en ammonium in grond na extractie met een calciumchlorideoplossing (0,01 mill); 1991.
- NEN 6646; Water Fotometrische bepaling van het gehalte aan ammoniumstikstof en van de som van de gehalten aan ammoniumstikstof en organisch gebonden stikstof volgens Kjeldahl met behulp van een doorstroomanalysesysteem; 1990.

Bepalingsgrenzen

Watermonster 0,1 mg NA Bodemmonsters 0,1 g N/kg droge stof

Prestatiekenmerken

Matrix	academische oplossing ammoniumchloride (50,0 mg NA)
Aantal metingen	148
Rendement	96 %
R.s.d.	7 %

Nitraatstikstof

Matrix

Water, bodem en slib.

Principe

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

Literatuur

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

Bepalingsgrenzen

Watermonsters	0,05 mg N/l
Bodemmonsters	5 mg N/kg droge stof

Prestatiekenmerken

Matrixacademische oplossing natriumnitraat (1,5 mg N/l)Aantal metingen150Rendement100 %R.s.d.3 %

Stikstof volgens Kjeldahl

Matrix Water, bodem en slib.

Principe

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

Literatuur

- NEN 6646; Water Fotometrische bepaling van het gehalte aan ammoniumstikstof en van de som van de gehalten aan ammoniumstikstof en aan organisch gebonden stikstof volgens Kjeldahl met behulp van een doorstroomanalysesysteeem; 1990.
- NEN 6641; Slib Bepaling van de som van de gehalten aan ammoniumstikstof en aan organisch gebonden stikstof volgens Kjeldahl na mineralisatie met seleen; 1983.

Bepalingsgrens

Watermonsters	0,5 mg N/I
Bodemmonsters	0,1 g N/kg droge stof

Prestatiekenmerken

Matrix	academische oplossing ammoniumchloride (2,5 mg N/I)
	gedroogde waterbodem (5,0 mg N/kg droge stof)
Aantal metingen	148 (oplossing), 120 (waterbodem)
Rendement	96 % (oplossing), 99 % (waterbodem)
R.s.d.	7 % (oplossing), 8 % (waterbodem)

Organische stof volgens IB-methode (verteerbare organische stof)

Matrix

Bodem en slib.

Principe

Titrimetrische bepaling (redoxreactie). Het analysemonster wordt in sterk zuur milieu enige tijd gekookt met een bekende, overmaat kaliumdichromaat. Hierdoor worden de organische bestanddelen uit het monster geoxideerd. De verbruikte hoeveelheid dichromaat wordt met behulp van een potentiometrische titratie met ijzerammoniumsulfaat bepaald. Het is een maat voor het percentage verteerbaar organisch stof. Deze methode geeft een betrouwbaardere indruk van het organische stofgehalte van een bodem dan de gloei-verliesmethode.

Literatuur

- IB (Instituut voor Bodemvruchtbaarheid) analysemethoden voor grond, rioolslib, gewas en vloeistof (1979), pp 85.

Bepalingsgrens

0,1 gewicht-% van de droge stof.

Prestatiekenmerken

Matrix	gedroogd slib (gehalte is circa 7 % van de droge stof)
Aantal metingen	70
Rendement	-
R.s.d.	6 %

Fosfor (totaal)

Matrix Water, bodem en slib.

Principe

Doorstroomanalyse. Het analysemonster wordt ontsloten in zuur milieu met kaliumperoxodisulfaat (water) of kaliumsulfaat (bodem), waardoor alle aanwezige organisch gebonden fosfor wordt omgezet in orthofosfaat. Het gehalte aan orthofosfaat wordt gemeten met behulp van een doorstroomanalysesysteem (analoog aan orthofosfaat).

Literatuur

- NEN 6663; Water Fotometrische bepaling van het gehalte aan opgelost orthofosfaat en het totale gehalte aan fosforverbindingen met behulp van een doorstroomanalysesysteeem, 1987.
- NEN 6641; Slib Bepaling van som van de gehalten aan ammoniumstikstof en aan organisch gebonden stikstof volgens Kjeldahl na mineralisatie met seleen; 1983.

Bepalingsgrenzen

Watermonsters0,05 mg P/IBodemmonsters $0,1 \text{ g P}_2O_5/\text{kg droge stof}$

Prestatiekenmerken

Matrix	academische oplossing 2-aminoethyldiwaterstoffosfaat (200 mg P/I)
	gedroogde waterbodem (5,0 mg P ₂ O ₅ /kg droge stof)
Aantal metingen	148
Rendement	100 % (oplossing), 94 % (waterbodem)
R.s.d.	7 % (oplossing), 8 % (waterbodem)

pH, pH-H₂0, pH-KCl, pH-CaCl₂

Matrix

Water, bodemmonsters en slib.

Principe

Potentiometrische bepaling. Een bodemmonster wordt geschud met water, met een oplossing van kaliumchloride of met een oplossing van calciumchloride. In deze oplossing wordt de pH gemeten. Omdat er een uitwisseling plaatsvindt tussen de H^+ -ionen die in de bodem aanwezig zijn en de K^+ -ionen dan wel de Ca^{2t}ionen uit de oplossing, is de pH-KCI en de pH-CaCl₂ vrijwel altijd lager dan de pH-H₂0. Watermonsters worden direct gemeten.

Literatuur

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

Meetbereik

1-14 pH-eenheden.

1
academische oplossing (pH circa 6,9) gedroogde grond (pH-H $_2$ O circa 8,5 en pH-KCI circa 8,1)
90 (oplossing), 160 (grond, pH-H ₂)), 99 (grond, pH-KCI)
-
1 %

Voor bodemmonsters wordt voldaan aan de vereisten van AP 04.

Calciumcarbonaat (CaCO₃)

Matrix Bodem en slib.

Principe

Gravimetrische bepaling. Het analysemonster wordt in aanraking gebracht met zuur. Hierdoor wordt het aanwezige carbonaat omgezet in CO₂ dat ontwijkt uit het systeem. Het gewichtsverschil wordt bepaald.

Deze bepaling wordt gebruikt ten behoeve van de bepaling van Fracties en Zeefkromme.

Literatuur

NEN 5752; Bodem - Bepaling van het gehalte aan carbonaten in grand - Gravimetrische methode; 1995.

Bepalingsgrens

0,1 % van de droge stof.

Prestatiekenmerken

Matrixgedroogd slib (carbonaatgehalte circa 11 % van de droge stof)Aantal metingen99Rendement-R.s.d.2 %

Sulfaat

Matrix Water en bodem.

Principe

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

Literatuur

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

Bepalingsgrens

Watermonsters	0,1 mg SO ₄ ²⁻ /l
Bodemmonsters	$0,4 \text{ mg SO}_4^2$ -/kg droge stof

Prestatiekenmerken

academische oplossing 4 mg/l
90
97 %
2 %

Zeefkromme (deeltjesgroottebepaling)

Matrix

Bodem en slib.

Principe

Gravimetrische bepaling. Alle niet-minerale bestanddelen, zoals kalk en organische stof, worden uit het analysemonster verwijderd. De overblijvende minerale bestanddelen worden droog gezeefd over een stelsel van zeven met verschillende maaswijdte, vanaf 50 μ m.

Het resultaat van de kleinste zeeffractie wordt opgegeven inclusief het gehalte aan calciumcarbonaat en organische stof.

Het is ook mogelijk de proef zo uit te voeren, dat alle fracties, inclusief de fracties < 2 μ m en < 16 μ m, kunnen worden berekend als percentage van het totaal aan minerale delen (zeef-kromme SCG).

Literatuur

- NEN 5753; Bodem Bepaling van het lutumgehalte en korrelgrootte van grondmonsters met behulp van zeef en pipet; 1994.

Bepalingsgrens

1 gewicht-% van de droge stof per zeeffractie of 1 gewicht-% van het totaal aan minerale delen.

Prestatiekenmerken

Matrixgedroogd slib (fractie < 63 pm circa 92 % van de droge stof)</th>Aantal metingen158Rendement-R.s.d.%

IJzer(II)

Matrix Water.

Principe

Spectrofotometrische bepaling. IJzer(II) vormt met 1,10-fenanthroline een rood gekleurd complex. De extinctie bij 510 nm is een maat voor het ijzer(II)-gehalte. Driewaardig ijzer en complexe ijzerverbindingen worden niet meebepaald.

Literatuur

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

Bepalingsgrens 0,1 mg Fe(II)/I.

Koolstofbepalingen (anorganisch, totaal koolstof, totaal organisch, opgelost organisch)

Matrix

Water.

Principe

Spectrofotometrische bepaling. In het analysemonster worden de koolstofverbindingen omgezet in onder meer CO_2 , De hoeveelheid ontstane CO_2 wordt bepaald met behulp van infrarood spectrometrie. Anorganische koolstofverbindingen (carbonaat en waterstofcarbonaat) worden door aanzuren omgezet (TIC). Organische koolstofverbindingen worden geoxideerd met persulfaat en UV-licht (TOC). Door het monster vooraf te filtreren kunnen de opgeloste organische koolstofverbindingen worden bepaald (DOC). Door het monster zonder voorbehandeling te meten wordt het totaal koolstofgehalte bepaald (TC).

Literatuur

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

Bepalingsgrens 0,2 mg C/l.

BODEMLUCHT

Gechloreerde verbindingen en benzeen

Voor de bepaling van vinylchloride en een aantal andere gechloreerde verbindingen (transdichlooretheen, cis-dichlooretheen, tri-chlooretheen) en benzeen is gebruik gemaakt van een gaschromatograaf, uitgerust met een capillaire kolom en een foto-ionisatiedetector (GC-PID). De gaschromatograaf is een Syntech Spectras model GC-855, uitgerust met injectiesysteem, een DB-1 kolom voor de scheiding van de componenten en een foto-ionisatiedetector. In bijlage C staat het flowschema van de on line vinylchloridemonitor schematisch weergegeven en werkt als volgt: Het injectiesysteem neemt in een periode van 15 minuten vijfmaal een deelmonster uit de monsterstroom. De daarin aanwezige componenten worden opgevangen op een voorconcentreringskolom die na 15 minuten wordt gedesorbeerd. De aanwezige componenten worden met het draaggas via de pre-kolom vervoerd naar de analytische kolom voor de scheiding en vervolgens gedetecteerd met de PID-detector. Nadat bovengenoemde verbindingen de pre-kolom zijn gepasseerd en op de analytische kolom zijn aangekomen, wordt met behulp van de 10-wegkraan de draaggasrichting van de pre-kolom veranderd. Dit om vervuiling van de analytische kolom door hoog kokende componenten te voorkomen en de analysetijd te verkorten.

De chromatogrammen zijn op een interne computer opgeslagen en achteraf verwerkt tot concentraties.

De apparatuur is voor vinylchloride gekalibreerd met behulp van een verdunning van een standaard mengsel uit een cilinder. Voor het kalibreren van trans-dichlooretheen, cis-dichlooretheen, tri-chlooretheen en benzeen is gebruik gemaakt van dynamische verdunningen van de afgifte van diffusiebuizen gevuld met deze verbindingen.

De gaschromatograaf is in ieder geval lineair tot 200 ppb en heeft een aantoonbaarheidsgrens van circa 1 ppb. De herhaalbaarheid van de on line monitor is in het laboratorium bepaald en is lager dan 2 % over een periode van 24 uur.

Voor de analyse van zuurstof, kooldioxide en vluchtige koolwaterstoffen in het bereik van C_2 tot C_5 is vanuit de filters in de onverzadigde zone een aluminium gecoate monsterzak gevuld met behulp van een gasdichte pomp in combinatie met een kritische opening. Het vullen is direct na de meting van de gechloreerde verbindingen gebeurd en heeft circa 30 minuten geduurd. De analyse van deze componenten heeft achteraf plaatsgevonden op het laboratorium.

C2 - C5

Het gehalte van de zogenaamde vluchtige koolwaterstoffen (C2 C5) is bepaald door een hoeveelheid monsterlucht over een koude val te leiden. De hierop gecondenseerde koolwaterstoffen zijn daarna geïnjecteerd in een gaschromatograaf, uitgerust met een speciale kolom en een vlamionisatiedetector (FID). Identificatie is gebeurd op basis van retentietijd en kwantificering door middel van vergelijking met een kalibratiegasmengsel uit een cilinder De gaschromatograaf is in ieder geval lineair tot 100 ppb en heeft een aantoonbaarheidsgrens van circa 0,2 ppb.

\mathbf{CO}_2

Bij het onderzoek is gebruik gemaakt van een kooldioxidemonitor van het merk Maihak type Unor 6N. Dit apparaat werkt op het principe van absorptie van infrarood licht door kooldioxide. De mate van absorptie is rechtevenredig met de concentratie koolmonoxide in de lucht. De monitor is gekalibreerd met behulp van een kalibratiemengsel uit een cilinder. De monitor is lineair tot 5000 ppm en heeft een aantoonbaarheidsgrens van circa 5 ppm.

O₂

De concentratie zuurstof in de bodemluchtmonsters is bepaald met behulp van een zuurstofmonitor van het fabrikaat Sybron/Taylor type Servomex 0A.580. De Servomex is een magnetodynamische zuurstof monitor die gebaseerd is op de methode van Faraday voor de bepaling van de magnetische susceptibiliteit van de gasstroom. Deze wordt (nagenoeg) geheel bepaald door de unieke hoge paramagnetische eigenschap van zuurstof. De gevoeligheid van de monitor is vastgesteld met behulp van stikstof (0 %) en buitenlucht (20,9 %). De meetnauwkeurigheid van de monitor in dit bereik is circa 1 %.

Temperatuur

De temperatuur van de bodemlucht op de verschillende diepten is gemeten met een koper/constantaan thermokoppel. Hiermee is de temperatuur op 0,1 °C nauwkeurig gemeten.

Batchexperimenten

De gebruikte chemicaliën in de batchexperimenten zijn:

- vinylchloride, Fluka Chemika, Buchs, Duitsland; zuiverheid is > 99,5 %;
- vinylchloride 3,5, Indugas, Vlaardingen, 99,95 %;
- vinylchloride, Scotty, Alltech associates, Deerfield I11, USA., 47,6 ppm in stikstof.

Vinylchloride wordt geanalyseerd op een Varian 3800 Gaschromatograaf door middel van handinjecties. Met een glazen Hamilton-spuit wordt 100 μ l van de gasfase uit de batches met een splitratio van 5 geïnjecteerd. De GC is uitgerust met een Porapak Q kolom van 25 m met een inwendige diameter van 0,32 mm. De filmdikte is 5 pm. VC wordt gedetecteerd met een Flame Ionisation Detector (FID). De oventemperatuur is 120 °C. Helium is gebruikt als dragergas met een debiet van 1,4 ml/min. Onder deze condities bedraagt de retentietijd van VC 2,60 min. Voor de berekening van de VC-concentraties wordt gebruik gemaakt van een 47,6 ppm ijkgas van Scotty.

De concentratie VC is bepaald met behulp van een 47,6 ppm VC-ijkgas in stikstof by mole. Dit komt overeen met:

 $47,6\cdot 10^{\text{-6}} \text{ mol VC/mol } N_2$

 $47,6 \cdot 10^{6}$. 62,5 g VC/22,4 liter N₂ (molgewicht VC = 62,5 g/mol) (molair volume = 22,4 l/mol)

132,8 μ g VC/liter N₂ = 2,12 μ mol VC/liter N₂

De hoeveelheid vinylchloride in een monster uitgedrukt in μ mol/l gasfase wordt als volgt berekend:

oppervlakte VC in monster oppervlakte VC in standaard · [VC]_{standaard} in µmol/I

BIJLAGE C

GASCHROMATOGRAAF

Flowschema van het analysesysteem van de gaschromatograaf



Stand 1: Monsterneming en backflush van de pre-kolom.



Stand 0: Analyse van het monster.

BIJLAGE D

ANALYSERESULTATEN

Hengelo

Tabel D1.Analyseresultaten van de grondmonsters (mg/kg d.s.).

monsterpunt	diepte (m-mv)	droge stof (%)	PER	TRI	CIS
H1 (onverzadigd)	0,2 - 0,5	90,8	0,1	< 0,1	< 0,1
	0,7 -1,0	88,9	0,4	< 0,1	< 0,1
	1,2 -1,5	80,9	1,1	< 0,1	< 0,1
H1(verzadigd)	1,6 - 2,0	81,1	1,8	< 0,1	< 0,1
	2,0 - 2,5	62,5	11	9,9	3,0
	2,5 - 3,0	82,8	< 0,1	0,8	1,9
	3,0 - 3,5	79,7	< 0,1	1,1	2,5
	3,5 - 4,0	79,7	< 0,1	< 0,1	0,7
H2 (onverzadigd)	0,3 - 0,5	87,5	0,5	< 0,1	< 0,1
	0,8 -1,0	88,6	0,4	< 0,1	< 0,1
	1,3 -1,5	87,5	0,3	< 0,1	< 0,1
H2 (verzadigd)	1,5 - 2,0	83,4	2,4	0,4	0,4
	2,0 - 2,5	68,0	< 0,1	< 0,1	1,5
	2,5 - 3,0	56,9	< 0,1	< 0,1	2,3
	3,0-3,5	81,3	<0,1	<0,1	< 0,1
	3,5-4,0	82,2	<0,1	<0,1	< 0,1

Tabel D2.Analyseresultaten van de grondkarakterisering onverzadigde zone, 25 september1998.

monsterpunt	H	1	H2		
diepte(m-mv)	0,5-1,0	1,0-1,5	0,5 -1,0	1,0-1,5	
vochtgehalte (%)	9,6	17,5	10,9	13,1	
organisch stof (%)	0,2	0,7	0,5	0,2	
fractie < 2 μm	< 1	11	< 1	2,0	
рН	8,5	8,0	8,4	8,2	
CaCO ₃ (%)	1,3	1,1	2,3	0,5	
Fe (mg/kg)	1500	2100	1000	1300	
sulfaat (mg/kg)	12	15	12	9,6	
P-tot (g/kg)	0,2	0,3	0,2	0,4	
NH₄ (g N/kg)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	
NO ₃ (mg 14/kg)	<5	<5	<5	<5	
N-Kjeldahl (g/kg)	0,1	0,2	0,1	< 0,1	

Tabel D3.	Analyseresultaten van	de grondwatermonsters	(µg/l). 25	september 1998
	3			

monsterpunt	PER	TRI	CIS	VC	etheen	ethaan
H1 (2,7 - 3,0 M-MV)	130	1700	5500	4,1	< 2	< 2
H1 (3,2 - 3,5 M-MV)	72	1200	6200	5,2	< 2	< 2
H1 (3,8 - 4,0 M-MV)	< 5	900	15000	2100	400	100
H2 (2,7 - 3,0 M-MV)	0,8	1,8	2000	480	340	130
H2 (3,2 - 3,5 M-MV)	2,3	1,8	670	360	260	94
H2 (3,7 - 4,0 M-MV)	0,5	0,9	180	160	120	28

Tabel D4. Analyseresultaten van de grondwatermonsters (µg/l), 24 november 1998.

-		-				
monsterpunt	PER	TRI	CIS	VC	etheen	ethaan
H1 (2,7 - 3,0 m-mv)	120	970	6100	2,8	< 2	< 2
H1 (3,2 - 3,5 m-mv)	66	770	6200	2,9	< 2	< 2
H1 (3,8 - 4,0 m-mv)	550	< 50	17000	2100	130	360
H2 (2,2 - 2,5 m-mv)	4,8	6,3	490	210	110	140
H2 (2,7 - 3,0 m-mv)	3,7	2,7	620	430	150	240
H2 (3,2 - 3,5 m-mv)	3,6	1,8	470	550	150	340
H2 (3,7 - 4,0 m-mv)	3,1	2,3	92	150	69	160

Tabel D5.Analyseresultaten van de redoxparameters van de grondwatermonsters, 25 september 1998.

monsterpunt	DOC	Fe(II)	Fe-totaal	nitraat	sulfaat	methaan
	(mg/l)	(μg/l)	(μg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(µg/l)
H1 (2,7 - 3,0 m-mv)	31	1200	5500	< 0,05	470	8
H1 (3,2 - 3,5 m-mv)	27	900	8000	< 0,05	310	6
H1 (3,8 - 4,0 m-mv)	18	3800	14000	< 0,05	140	800
H2 (2,7 - 3,0 m-mv)	29	500	4800	< 0,05	250	2200
H2 (3,2 - 3,5 m-mv)	26	800	7500	0,11	280	3100
H2 (3,7 - 4,0 m-mv)	44	1300	12000	< 0,05	1900	1600

Tabel D6.Zuurstofmetingen, pH en geleidbaarheidsmetingen, 25 september 1998.

monsterpunt	O ₂ (mg/l)	рН	Ec (μS/cm)
H1 (2,7 - 3,0 m-mv)	0,7	7,3	1329
H1 (3,2 - 3,5 m-mv)	0,8	7,4	1282
H1 (3,8 - 4,0 m-mv)	0,5	7,1	1012
H2 (2,7 - 3,0 m-mv)	-	7,3	1402
H2 (3,2 - 3,5 m-mv)	0,7	7,3	1633
H2 (3,7 - 4,0 m-mv)	-	7,7	2310

- onvoldoende toestroming voor betrouwbare zuurstofmeting

Tabel D7.pH- en geleidbaarheidsmetingen, 24 november 1998.

monsterpunt	рН	Ec (μS/cm)
H1 (2,7 - 3,0 m-mv)	7,2	638
H1 (3,2 - 3,5 m-mv)	7,3	605
H1 (3,8 - 4,0 m-mv)	6,9	775
H2 (2,2 - 2,5 m-mv)	6,9	965
H2 (2,7 - 3,0 m-mv)	6,9	889
H2 (3,2 - 3,5 m-mv)	7,1	1116
H2 (3,7 - 4,0 m-mv)	7,2	995

monsterpunt	diepte	TRI	CIS	TRANS	VC	benzeen	CO2	02
	(cm)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(%)	(%)
H1	0	34,9	2, 7	1,3	dl	2,8	0,03	20
	50	68,6	22,6	2,1	26,6	0,7	0,34	15,6
	100	116,2	26,2	2,7	13,9	0,9	na	na
	150	113,5	13,6	4,6	dl	2,1	1,87	14,7
H2	0	36, 7	2, 7	0,6	dl	2,9	na	na
	50	43,3	5,1	2,6	6,8	2,7	na	na
	100	135,7	53,5	14,0	dl	2,1	na	na
	150	173,5	64,3	16,9	dl	2,4	na	na
H2 (pvc)	50	139,4	36,4	8,6	2,1	2,6	na	na
	100	91,1	14,8	1,8	2,3	2,9	na	na
	150	66,6	6,2	0,1	1,4	3,3	na	na

Tabel D8. Analyseresultaten bodemlucht, 25 september 1998.

na niet geanalyseerd dl detectielimiet < 0,1 ppb

Tabel D9. Analyseresultaten bodemlucht, 13 oktober 1998.

monsterpunt	diepte	TRI	CIS	TRANS	VC	benzeen	CO ₂	O ₂	temperatuur
	(cm)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(%)	(%)	(°C)
H1	0	11,6	0,7	0,2	dl	2,3	0,03	20	9,8
	50	42,7	13,2	1,5	dl	2,9	0,23	15,1	10,6
	100	62,3	16,9	1,8	dl	2,4	0,30	14,2	13,6
	*150	22,6	2,7	0,3	dl	1,8	na	na	13,8
H2	0	20,2	1,7	0,4	dl	2,8	na	na	16,2
	50	33,0	4,8	2,6	dl	3,0	na	na	12
	100	116,9	49,3	14,3	dl	2,1	na	na	14,2
	150	130,5	68,1	18,1	dl	2,1	na	na	14, 4,8
H2 (pvc)	50	93,5	32,0	5,4	dl	2,5	na	na	na
	100	80,3	25,9	5,3	0,6	2,7	na	na	na
	150	28,3	4,3	0,5	dl	2,9	na	na	na

* water in peilbuis

na niet geanalyseerd dl < detectielimiet (= 0,1 ppb)

Tabel D10. Analyseresultaten van de bodemluchtmonsters, 24 november 1998.

monsterpunt	diepte	TRI	CIS	TRANS	VC	etheen	ethaan	benzeen
	(cm)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)
H1	50	21,34	10,37	0,85	dl	2,19	6,26	1,31
	100	38,90	13,22	1,33	dl	1,62	6,4	1,96
	150	44,37	14,93	3,25	dl	0,99	5,77	2,93
H2	50	17,45	1,94	0,88	dl	4,05	7,12	0,89
	100	57,78	22,68	4,42	dl	1,98	8,76	0,59
	150	85,79	45,64	8,17	dl	3,62	10,17	0,49

* water in peilbuis na niet geanalyseerd dl < detectielimiet (= 0,1 ppb)

		[VC] in μmol/I in de gasfase									
tijd (dagen)	5	steriele blanco	30 - 50 cm-mv		80 - 100 cm-mv		130 - 150 cm-mv				
0	1,64	(n = 3; σ = 012)	1,38	(n = 3; σ = 010)	1,58	(n = 3; σ = 0,12)	1,42	(n_3; σ = 0,10)			
11	1,26	(n = 3; σ = 0,10)	1,32	(n = 3; σ = 0,00)	1,63	(n = 3; σ = 0,53)	1,25	(n = 3; σ = 0,15)			
27	2,49	(n = 3; σ = 0,06)	2,53	(n = 3; σ = 0,28)	2,40	(n = 3; σ = 0,47)	2,22	(n = 3; σ = 0,13)			
67	2,25	(n = 3; σ = 0,07)	2,26	(n = 1; σ = 0,00)	2,41	(n = 1; σ = 0,00)	1,54	(n = 1; σ = 0,00)			
75	2,61	(n = 3; σ = 0,05)	0,79	(n = 1; σ = 0,00)	2,28	(n = 1; σ = 0,00)	1,26	(n = 2; σ = 0,14)			
110	2,68	(n = 3; σ = 0,04)	0	(n = 1; σ = 0,00)	0	(n = 1 ; σ = 0,00)	0	(n = 1; σ = 0,00)			

Tabel D11. Resultaten van de batchexperimenten, monsterpunt H1.

n aantal monsters wat geanalyseerd is

 σ standaarddeviatie

Tabel D12. Resultaten van de batchexperimenten, monsterpunt H2.

		[VC] in µmol/I in de gasfase									
tijd (dagen)	:	steriele blanco		30 - 50 cm-mv	80 -100 cm-mv	130	0 -150 cm-mv				
0	1,58	(n = 3; σ = 0,21)	1,45	(n = 3; σ = 0,13)	1,51 (n = 3; σ = 0,04)	1,52	(n = 3; σ = 0,07)				
11	1,34	(n = 3; σ = 0,38)	1,32	(n = 3; σ = 0,14)	1,26 (n = 3; σ = 0,09)	1,83	(n = 3; σ = 0,07)				
27	2,37	(n = 3; σ = 0,17)	2,32	(n = 3; σ = 0,11)	2,19 (n = 3; σ = 0,08)	2,51	(n = 3; σ = 0,04)				
67	2,23	(n = 3; σ = 0,35)	0,00	(n = 3; σ = 0,00)	0,00 (n = 3; σ = 0,22)	0,26	(n = 3; σ = 0,22)				
75						0	(n= I)				

n aantal monsters wat geanalyseerd is

 σ standaarddeviatie

Groningen

Tabel D13. Analyseresultaten van de grondmonsters (mg/kg d.s.).

monsterpunt	diepte (m-mv)	droge stof (%)	PER	TRI	CIS
G1	0,3 - 0,5	95,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1
	1,3 - 1,5	90,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
	2,3 - 2,5	94,6	< 0,1	< 0,1	< 0,1
	4,3 - 4,5	91,6	< 0,1	< 0,1	< 0,1
	5,0 - 5,5	90,8	< 0,1	< 0,1	< 0,1
	5,5 - 6,0	90,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
	6,5 - 7,0	91,0	< 0,1	< 0,1	< 0,1

Tabel D14.	Analyseresultate	en van de a	rondkarakterise	ring onverzad	liade zone.

monsterpunt	G1	
diepte (m-mv)	1,3 -1,5	2,3 - 2,5
vochtgehalte (%)	9,9	5,4
organisch stof (%)	1,5	0,2
fractie < 2 μm	9,9	< 1
рН	8,0	8,6
CaCO ₃ (%)	1,8	17
Fe (mg/kg) sulfaat (mɑ/kɑ)	28	42
P-tot (g/kg)	5,8	3,1
NH ₄ (g N/kg)	< 0,1	< 0,1
NO ₃ (mg N/kg)	<5	< 5
N-Kjeldahl (g/kg)	1,1	0,1

monsterpunt	PER	TRI	CIS	VC	etheen	ethaan
G1 (4,7 - 5,0 m-mv)	140	7,8	34	< 0,1	< 2	< 2
G1 (5,2 - 5,5 m-mv)	630	25	73	0,1	< 2	< 2
G1 (6,0 - 6,3 m-mv)	760	35	110	0,2	<2	< 2
G1 (4,7 - 5,0 m-mv)	73	4,7	19	< 0,1	< 2	< 2
G1 (5,2 - 5,5 m-mv)	370	14	32	< 0,1	< 2	< 2
G1 (6,0 - 6,3 m-mv)	470	19	51	0,1	< 2	< 2

Analyseresultaten van de. grondwatermonsters (µg/l), 7 oktober 1998 en 25 no-Tabel D15. vember 1998

Tabel D16. Analyseresultaten van de redoxparameters van de grondwatermonsters, 7 oktober 1998.

monsterpunt	DOC	Fe(II)	Fe-totaal	nitraat	sulfaat	methaan
	(mg/l)	(μg/l)	(μg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(μg/l)
G1 (4,7 - 5,0 m-mv)	15	< 100	48	7,4	140	2
G1 (5,2 - 5,5 m-mv)	11	< 100	< 15	17	84	7
G1 (6,0 - 6,3 m-mv)	12	< 100	60	15	84	8

Tabel D17. Zuurstofmetingen, pH en geleidbaarheidsmetingen, 7 oktober 1998 en 25 november 1998.

monsterpunt	O ₂ (mg/l)	pН	Ec (μS/cm)
G1 (4,7 - 5,0 m-mv)	1,5	7,1	1830
G1 (5,2 - 5,5 m-mv)	0,9	7,1	1808
G1(6,0 - 6,3 m-mv)	0,6	7,1	1650
G1 (4,7 - 5,0 m-mv)		7,5	3460
G1 (5,2 - 5,5 m-mv)		7,3	2270
G1 (6,0 - 6,3 m-mv)		7,1	1983

Tabel D18. Analyseresultaten bodemlucht, 7 oktober 1998 en 25 november 19	resultaten bodemiucht, 7 oktober 1998 en 25 november 19	998.
---	---	------

monsterpunt	diepte	TRI	CIS	TRANS	VC	benzeen	CO ₂	O ₂	temperatuur
	(cm)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(%)	(%)	(°C)
G1	0	43,3	22,6	1,0	dl	2,5	0,03	20	6,5
	50	dl	4,1	dl	dl	4,5	0,03	17,5	9,6
	150	6,7	2,4	dl	dl	3,6	2,17	11,6	12,2
	250	42,0	15,1	27,9	dl	4,0	3,06	13,0	**
	450	96,5	57,3	5,0	1,0	4,7	3,65	7,1	**
G1	50	1,82	0,17	0,11	dl	0,43	0,43	17,90	1,4
	150	7,34	0,23	0,19	dl	0,54	2,06	13,20	4,3
	250	44,58	8,78	1,54	dl	0,83	2,52	11,00	6,3

** te diep voor thermokoppel na niet aanwezig
 dl detectielimiet < 0,1 ppb
verbinding		diepte (cm)			
		50	150	250	
etheen	(ppb)	4,66	1,09	0,74	
ethaan	(ppb)	5	2,82	5,71	
propaan	(ppb)	2,84	2,27	2,19	
propeen	(ppb)	1,59	0,75	0,61	
acetyleen	(ppb)	3,56	0,55	0,16	
I-butaan	(ppb)	1,57	0,82	2,73	
N-butaan	(ppb)	3,72	2,36	13,77	
buteen	(ppb)	9,16	12,56	3,45	
I-pentaan	(ppb)	3,84	2,52	17,10	
N-pentaan	(ppb)	1,67	1,16	6,92	

Tabel D19.Analyse van C2 - C4 in bodemlucht, monsterpunt G1.25 november 1998.

Tabel D20.	Analyseresultaten van	de tijdreeks enclosure.	, 25 november 1998.
------------	-----------------------	-------------------------	---------------------

tijd	TRI (ppb)	CIS (ppb)	TRANS (ppb)	VC (ppb)	benzeen (ppb)
11:00	0,03	1,48	3,26	0,5	4,78
11:15	5,46	1,31	dl	1,01	4,59
11:30	5,24	1,08	0,22	0,83	3,90
11:45	4,26	1,00	0,19	0,79	3,53
13:15	13,70	1,20	0,22	0,52	1,82
13:30	7,43	0,49	0,13	0,52	1,99
14:15	3,60	0,31	0,10	dl	1,52
14:30	3,11	0,36	0,12	0,45	1,66
15:15	2,23	0,37	0,09	dl	1,54
15:30	1,88	0,38	0,09	dl	1,63

dl < detectie limiet (= 0,1 ppb)

Tabel D21.	Resultaten van	de batchex	perimenten,	monsterpu	int G1.

	[VC] in µmol/l in de gasfase						
tijd	steriele blanco	30 - 50 cm-mv	130 - 150 cm-mv	230 - 250 cm-mv	430 - 450 cm-mv		
(dagen)							
0	1,18 (n = 4; σ = 0,05)	1,19 (n = 3; σ = 0,04)	1,13 (n = 3; σ = 0,13)	1,20 (n = 3; σ = 0,20)	1,26 (n = 3; σ = 0,08)		
33	1,29 (n = 4; σ = 0,11)	0,00 (n = 3; σ = 0,00)	1,21 (n = 3; σ = 0,24)	1,28 (n = 3; σ = 0,04)	1,17 (n = 3; σ = 0,08)		
54	1,12 (n = 4; σ = 0,09)	0 (n = 1)	0,51 (n = 1)	1,09 (n = 1)	1,07 (n = 1)		
62	1,08 (n = 3; σ = 0,05)	0 (n = 1)	0,68 (n = 1)	1,17 (n = 1)	0,94 (n = 1)		
88	1,53 (n = 4; σ = 0,34)	0 (n = 1)	0,49 (n = 1)	1,03 (n = 1)	1,07 (n = 1)		
97	1,35 (n = 4; σ = 0,23)	0 (n = 1)	0,44 (n = 1)	1,19 (n = 1)	1,04 (n = 1)		
112	1,34 (n = 3; σ = 0,32)		0,31 (n = 1)	0,56 (n = 1)	0,89 (n = 1)		

Fabel D22. Re	sultaten van de	batchexperimenten,	mix.
---------------	-----------------	--------------------	------

	NC] in μmol/l in de gasfase				
tijd (dagen)	steriele blanco	no. 1	no. 2		
0	1,72 (n = 2; σ = 0,17)	1,15 (n = 3; σ = 0,02)	1,06 (n = 3; σ = 0,06)		
12	1,44 (n = 2; σ = 0,26)	0,31 (n = 3; σ = 0,09)	0,62 (n = 3; σ = 0,13)		
23	1,63 (n = 2; σ = 0,10)	0,00 (n = 3; σ = 0,00)	0,42 (n = 3; σ = 0,05)		
36	1,29 (n = 1; σ = 0)		0,00 (n = 3; σ = 0,00)		

Maarsbergen

monsterpunt	diepte (m-mv)	droge stof (%)	PER	TRI	CIS
M1	0,2 - 0,4	84,5	< 0,1	< 0,1	< 0,1
	1 - 1,5	51,5	< 0,5	31	3,4
	1,5 - 2	81,4	< 0,1	< 0,1	0,2
	2 - 2,5	82,0	< 0,1	< 0,1	< 0,1
M2	0,3 - 5,0	94,9	< 0,1	< 0,1	< 0,1
	0,8 - 1,0	90,7	< 0,1	< 0,1	< 0,1
	1,0 - 1,5	84,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1
	1,5 - 2,0	73,8	< 0,1	3,4	0,4
	2,0 - 2,5	81,7	<0,1	< 0,1	< 0,1

Tabel D23. Analyseresultaten van de grondmonsters (mg/kg d.s.).

Tabel D24.	Analyseresultaten van	de	grondkarakterisering	onverzadigde zone.

monsterpunt	M1	M2
diepte (m-mv)	0,2 - 0,4	0,8 -1,0
vochtgehalte (%)	15,5	9,3
organisch stof (%)	0,4	0,1
fractie < 2 μm	0,3	0,6
рН	8,4	8,3
CaCO ₃ (%)	0,6	1,2
Fe (mg/kg)	550	1400
sulfaat (mg/kg)	13	12
P-tot (g/kg)	0,2	0,3
NH₄ (g N/kg)	< 0,1	< 0,1
NO ₃ (mg N/kg)	<5	<5
N-Kjeldahl (g/kg)	0,5	0,5

Tabel D25. Analyse resultaten van de grondwatermonsters (μ g/I), 14 oktober 1998.

monsterpunt	PER	TRI	CIS	VC	etheen	ethaan
M1 (1,2 - 1,5 m-mv)	< 0,1	180	150	11	< 2	< 2
M1 (1,7 - 2,0 m-mv)	< 0,1	210	180	10	< 2	< 2
M1 (2,2 - 2,5 m-mv)	< 0,1	32	86	11	< 2	< 2
M2 (1,2 -1,5 m-mv)	< 0,1	11	1,6	< 0,1	< 2	< 2
M2 (1,7 - 2,0 m-mv)	0,2	35	6,9	< 0,1	< 2	< 2
M2 (2,2 - 2,5 m-mv)	0,2	20	3,9	< 0,1	< 2	< 2

Tabel D26.	Analyseresultaten	van de grondwate	ermonsters (µg/l), 26	november 1998
------------	-------------------	------------------	-----------------------	---------------

monsterpunt	PER	TRI	CIS	VC	etheen	ethaan
M1 (1,2 - 1,5 m - mv)	0,1	79	65	1,7	< 2	< 2
M1 (1,7 - 2,0 m - mv)	< 5	370	1900	36	< 2	< 2
M1 (2,2 - 2,5 m - mv)	< 0,2	140	460	17	< 2	< 2
M2 (1,2 - 1,5 m - mv)	< 0,1	< 0,1	4,2	< 0,1	< 2	< 2
M2 (1,7 - 2,0 m - mv)	0,2	25	12	0,2	< 2	< 2
M2 (2,2 - 2,5 m - mv)	< 0,1	9,1	47	2,4	< 2	< 2

Tabel D27.	Analyseresultaten van de redoxparameters van de grondwatermonsters, 14 okto-
	ber 1998.

monsterpunt	DOC	Fe(II)	Fe-totaal	nitraat	sulfaat	methaan
	(mg/l)	(µg/l)	(μg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(μg/l)
M1 (1,2 - 1,5 m-mv)	39	600	800	< 0,05	31	8
M1 (1,7 - 2,0 m-mv)	60	100	310	0,06	65	9
M1 (2,2 - 2,5 m-mv)	36	100	350	< 0,05	56	99
M2 (1,2 - 1,5 m-mv)	29	< 100	90	1,4	19	3
M2 (1,7 - 2,0 m-mv)	31	< 100	60	1,2	18	< 2
M2 (2,2 - 2,5 m-mv)	29	< 100	48	1,2	19	< 2

Tabel D28. Zuurstofmetingen, pH en geleidbaarheidsmetingen, 14 oktober 1998.

monsterpunt	O ₂ (mg/l)	рН	Ec (μS/cm)
M1 (0,8 - 1,0 m - mv)	7,6	5,8	257
M1 (1,3 - 1,5 m - mv)	0,2	6,1	488
M1 (1,8 - 2,0 m - mv)	0,2	6,3	766
M2 (1,3 - 1,5 m - mv)	3,6	5,9	207
M2 (1,8 - 2,0 m - mv)	2,7	5,8	198
M2 (2,3 - 2,5 m - mv)	3,3	5,9	266

Tabel D29. ph- en geleidbaarheidsmetingen, 28 november 1998.

monsterpunt	рН	Ec (μS/cm)
M1 (0,8 - 1,0 m - mv)	6,1	1105
M1 (1,3 - 1,5 m - mv)	6,0	919
M1 (1,8 - 2,0 m - mv)	6,2	291
M2 (1,3 - 1,5 m - mv)	6,0	242
M2 (1,8 - 2,0 m - mv)	5,9	249
M2 (2,3 - 2,5 m - mv)	6,1	230

Tabel D30.	Analyseresultaten bodemlucht,	monsterpunt M1,	14 oktober 1998.
------------	-------------------------------	-----------------	------------------

diepte	TRI	CIS	TRANS	VC	benzeen	CO ₂	O ₂	temperatuur
(cm)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(%)	(%)	(°C)
0	3,8	dl	0,1	dl	1,5	0,03	20	16,3
*** 50	20,0	0,7	0,4	0,9	1,7	na	na	10,7
100	47,2	4,8	0,6	dl	4,2	1,06	12,8	9,5

*** peilbuis op de monsternemingsdag geplaatst

na niet geanalyseerd dl detectielimiet < 0,1 ppb

Tabel D31.Tijdreeks van de enclosure, 26 november 1998.

tijd	VC (ppb)	TRANS (ppb)	CIS (ppb)	benzeen (ppb)	TRI (ppb)
10:30	2,71	6,49	3,87	6,60	5,33
10:45	1,51	0,38	2,22	4,53	3,87
11:45	0,34	0,12	1,02	2,36	2,36
12:00	dl	0,08	0,91	2,06	2,49
14:30	dl	0,09	0,30	1,38	1,65
14:45	dl	0,09	0,17	1,30	1,32
15:30	dl	0,03	0,16	0,87	0,88
15:45	dl	0,07	0,13	0,85	0,89

dl < detectie limiet (= 0,1 ppb)

Tabel D32.Analyseresultaten bodemlucht, monsterpunt M1 , 26 november.

verbinding		concentratie
VC	(ppb)	1,58
TRANS	(ppb)	0,1
CIS	(ppb)	0,61
benzeen	(ppb)	1,01
TRI	(ppb)	2,53
O ₂	(%)	20,1
CO ₂	(%)	2667
ethaan	(ppb)	7,78
etheen	(ppb)	7,19
propaan	(ppb)	11,86
propeen	(ppb)	2,49
acetyleen	(ppb)	3,87
1-butaan	(ppb)	44,28
N-butaan	(ppb)	148,8
buteen	(ppb)	48,92
1-pentaan	(ppb)	111,06
N-pentaan	(ppb)	38,87
temperatuur	(°C)	0,9

Tabel D33.Resultaten van de batchexperimenten, monsterpunt M 1 en M2.

	[VC] in µmol/l in de gasfase						
tijd (dagen)	steriele blanco	M1; 20 - 40 cm-mv	M2; 30 - 50 cm-mv	M2; 50 - 80 cm-mv			
0	1,49 (n = 3; σ = 0,02)	1,51 (n = 3; σ = 0,12)	1,44 (n = 3; σ = 0,04)	1,47 (n = 3; σ = 0,01)			
28	1,14 (n = 3; σ = 0,14)	0,91 (n = 3; σ = 0,01)	0,87 (n = 3; σ = 0,06)	0,98 (n = 3; σ = 0,05)			
40	0,86 (n = 3; σ = 0,10)	0,76 (n =1)	0,67 (n = 1)	0,94 (n = 1)			
48	0,76 (n = 3; σ = 0,13)	0,60 (n=1)	0,75 (n = 1)	0,75 (n = 1)			
74	0,92 (n = 3; σ = 0,23)	0 (n=1)	0,64 (n = 1)	0,60 (n = 1)			
83	0,80 (n = 3; σ = 0,21)	0 (n=1)	0,40 (n = 1)	0,70 (n = 1)			
98	0,75 (n = 2; σ = 0,24)		0	0,44 (n = 1)			

BIJLAGE E

ACHTERGRONDEN VAN CL# BEREKENINGEN

Het chloridenummer (Cl#) is een geschikte manier om aan te geven wat het stadium is waarin het dechloreringsproces zich bevindt. Het Cl# wordt als volgt berekend aan de hand van de concentraties van de verschillende chloorethenen:

 $CI\# = \frac{4[PCE] + 3[TCE] + 2[DCE] + [VC]}{\sum[chloroethenes] + [ethene]}$

De waarde die het Cl# kan aannemen varieert tussen 0 en 4, waarbij het getal kan worden gezien als de gemiddelde chlooratoombezetting op de etheen. Een hoge waarde geeft aan dat er voornamelijk hooggechloreerde producten aanwezig zijn en dat het dechloreringsproces zich nog niet in een vergevorderd stadium bevindt. Een laag Cl# geeft aan dat er voornamelijk laaggechloreerde producten aanwezig zijn en dat het dechloreringsproces in een vergevorderd stadium is.

De concentraties op basis waarvan het Cl# wordt berekend, moeten op de molaire schaal worden ingevuld in de formule, omdat in het dechloreringsproces x mol PCE wordt omgezet in x mol TCE en op deze wijze de molaire verhouding tussen de dechloreringsproducten wordt gehandhaafd. Omdat het gaat om de onderlinge verhouding maakt het niet uit of de concentratie in μ M, pM, mM of M wordt ingevoerd, zolang de concentraties voor alle stoffen maar consequent in dezelfde eenheid worden gegeven. Voor concentraties die zich bevinden onder de detectielimiet wordt aangenomen dat ze niet aanwezig zijn en een waarde 0 meekrijgen. Als de detectielimiet hoog is ten opzichte van de andere concentraties wordt het CI# onbetrouwbaar en moet worden besloten om die niet te gebruiken.

BIJLAGE F

REDOXKARAKTERISERING



BIJLAGE G

BEREKENING VAN DE MAXIMALE AFBRAAKCAPACITEIT

Op grond van de resultaten van de batchexperimenten kan er een maximale afbraakcapaciteit worden berekend. Deze berekening zal worden geïllustreerd aan de hand van batchexperimenten die zijn uitgevoerd voor Groningen.

Op basis van het afbraakprofiel in de tijd, die te zien is in figuur G1, is te bepalen wat de lagfase en de afbraaksnelheid is. De lagfase wordt gedefinieerd als de periode waarin de concentratie VC niet meer dan 10 % is afgenomen vanaf tijdstip nul. De afbraaksnelheid wordt bepaald aan de hand van de richtingscoëfficiënt die berekend wordt aan de hand van de concentraties en de tijdstippen van meten.



Fig. G1. Afbraakprofiel van VC op de locatie Groningen.

 In het afbraakprofiel is te zien dat er voor het meest ondiepe punt (30 - 50 cm diepte) geen lagfase aanwezig is. Afbraak van 1,19 μM naar 0 wordt bewerkstelligd binnen 33 dagen. Dus de afbraaksnelheid is:

afbraaksnelheid =
$$\frac{(1,19-0)}{(33-0)}$$
 = 0,036 µM/dag

De batches die hier zijn ingezet bevatten 20 g grond en circa 100 ml lucht. Dit betekent dat de afbraakcapaciteit 0,8 μ mol/kg/dag is:

afbraakcapaciteit = $\frac{0,036 \ \mu M/dag \cdot 0,100 \ I}{20 \ g} = 0,18 \ \mu mol/kg/dag$

 Voor het monster van 130 -150 diepte is wel een lagfase aanwezig, deze duurt 33 dagen. Na deze lagfase wordt VC afgebroken met een vrij constante snelheid (lineair patroon). De afbraaksnelheid wordt bepaald aan de hand van de concentraties op een tijdstip van 33 dagen en 112 dagen. De afbraaksnelheid is de richtingscoëfficiënt en wordt op dezelfde wijze berekend als in het eerste voorbeeld:

afbraaksnelheid = $\frac{(1,21-0,31)}{(112-33)} = 0,011 \mu M/dag$

Bij dezelfde hoeveelheden grond en lucht wordt de afbraakcapaciteit van VC dan:

 $afbraak capacite it = \frac{0,011 \, \mu M/dag \cdot 0,100 \, I}{20 \, g} = 0,06 \, \mu mol/kg/dag$

- Het bodemmateriaal van grotere diepte (230 - 250 cm en 430 - 450 cm) heeft een langere lag-fase, tot 97 dagen. Daarna is er een afbraaksnelheid van:

afbraaksnelheid = $\frac{(1,19-0,56)}{(112-97)}$ = 0,042 µM/dag

op diepte 230 - 250 cm, en een afbraaksnelheid van:

afbraaksnelheid =
$$\frac{(1,04-0,89)}{(112-97)}$$
 = 0,010 µM/dag

op diepte 430 - 450 cm.

De afbraakcapaciteit is dan respectievelijk:

afbraakcapaciteit =
$$\frac{0,042 \,\mu\text{M/dag} \cdot 0,100 \,\text{I}}{20 \,\text{g}} = 0,21 \,\mu\text{mol/kg/dag}$$

op diepte 230 - 250 cm, en:

afbraakcapaciteit = $\frac{0,010 \ \mu M/dag \cdot 0,100 \ I}{20 \ g}$ = 0,05 μ mol/kg/dag

op diepte 430 - 450 cm.