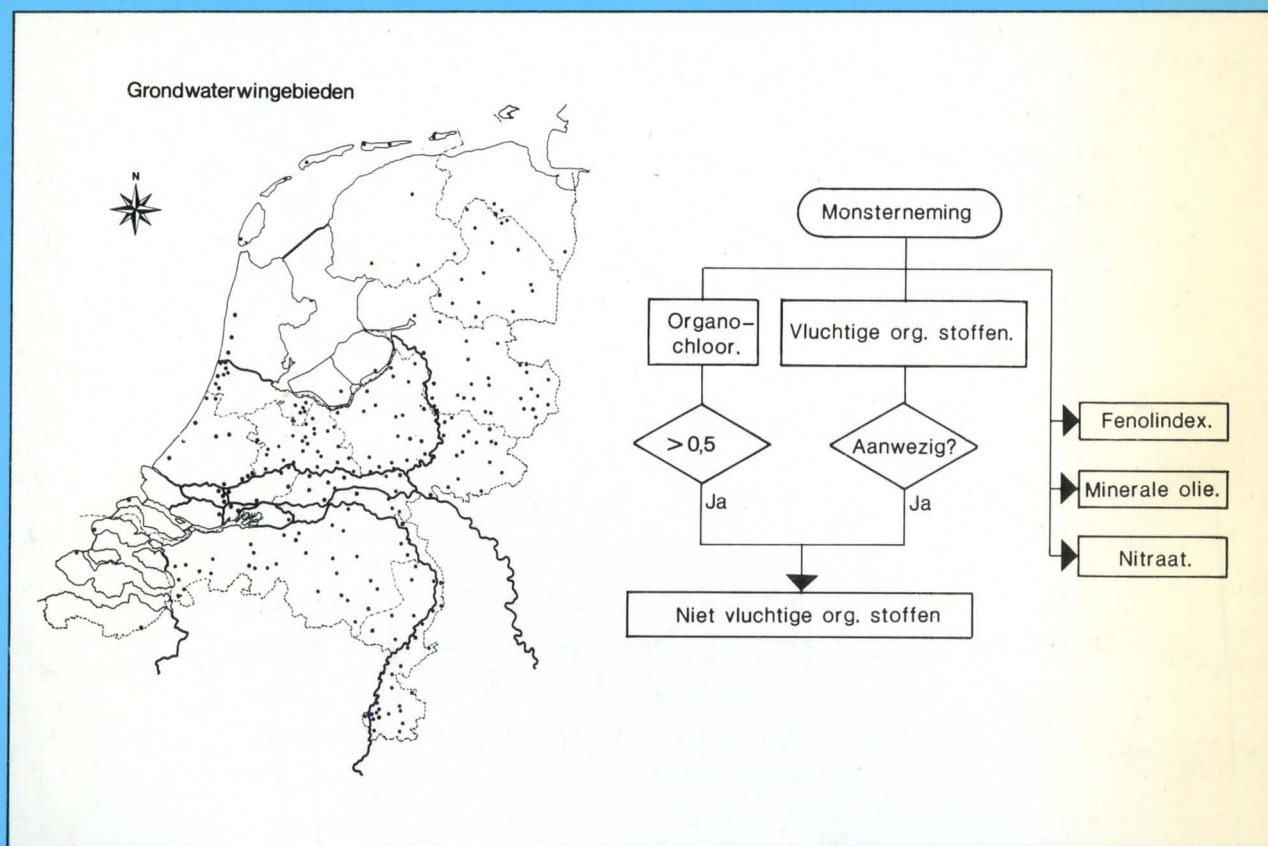


organische stoffen in grondwater



HET VOORKOMEN VAN ORGANISCHE STOFFEN IN HET
GRONDWATER ONTTROKKEN DOOR DE NEDERLANDSE WA-
TERLEIDINGBEDRIJVEN

Onderzoek uitgevoerd in opdracht van:
Het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelij-
ke Ordening en Milieubeheer;
Directoraat-Generaal voor de Milieuhygiëne,
Directie Drink- en Industriewater

KIWA N.V.
Drs. G. Veenendaal
Ir. C.G.E.M. van Beek
Drs. L.M. Puijker
Nieuwegein, november 1986

Keuringsinstituut voor Waterleidingartikelen KIWA N.V.

correspondentieadres

Sir Winston Churchill-laan 273
Postbus 70
2280 AB Rijswijk
Telefoon (070) 95 35 35
Telex 32480
Postrekening 52 92 95

speurwerklaboratorium

Groningenhaven 7
Postbus 1072
3430 BB Nieuwegein
Telefoon (03402) 6 08 60

<u>INHOUD</u>	Blz.
SAMENVATTING	3
1 INLEIDING	7
2 DOELSTELLING VAN HET ONDERZOEK	9
3 OPZET EN UITVOERING VAN HET ONDERZOEK	11
3.1 De lokaties	11
3.2 Keuze van de analytisch-chemische parameters	11
3.3 Monsterneming	14
3.4 Analysemethoden	15
4 RESULTATEN	21
4.1 Extraheerbaar Organochloor (EOCl)	21
4.2 Individuele verbindingen (gasstrip- en extractie-GC/MS)	23
4.3 Fenol-index	34
4.4 Minerale olie	35
4.5 Nitraat	36
5 EVALUATIE VAN DE RESULTATEN IN RELATIE TOT DE GEOHYDROLOGISCHE SITUATIE	37
5.1 Inleiding	37
5.2 Geohydrologische indeling	39
5.3 Evaluatie van de analyseresultaten	44
5.3.1 Algemeen	44
5.3.2 Extraheerbaar Organochloor (EOCl)	48
5.3.3 Vluchtige organische verbindingen	48
5.3.4 Extraheerbare organische verbin- dingen	51
5.3.5 Fenol-index	51
5.3.6 Minerale olie	51

<u>INHOUD</u> (vervolg)	Blz.
5.3.7 Nitraat	51
5.3.8 Relatie aanwezige verbindingen en geohydrologische situatie	52
5.4 Literatuur	55
5.4.1 Inleiding	55
5.4.2 Onderlinge vergelijking	57
 6 EVALUATIE	 61
 7 GERAADPLEEGDE LITERATUUR	 65
 BIJLAGE I : ANALYSERESULTATEN	 67
BIJLAGE II: ANALYSEVOORSCHRIFTEN	79

SAMENVATTING

1. In opdracht van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Directoraat-Generaal voor de Milieuhygiëne is de chemische kwaliteit van het door de Nederlandse waterleidingbedrijven onttrokken grondwater geanalyseerd. In totaal is in 304 monsters, afkomstig van de circa 250 winningen in Nederland, de concentratie van vluchtige organische stoffen, van extraheerbaar organochloor (EOCl) en van nitraat bepaald. Indien de resultaten van de analyses daartoe aanleiding gaven, is in de monsters tevens de concentratie van extraheerbare organische stoffen bepaald. Daarnaast is in een steekproef van 45 monsters de fenol-index en in een steekproef van 15 monsters de concentratie van minerale olie geanalyseerd.
2. Voor de interpretatie van de resultaten in relatie tot de geohydrologische situatie zijn onderstaande aanwezigheidsgrenzen gehanteerd (deze grenzen liggen boven de onderste analysegrenzen):
 - EOCl: $> 0,5 \mu\text{g/l}$;
 - vluchtige en extraheerbare organische stoffen: $\geq 0,1 \mu\text{g/l}$;
 - fenol-index: $\geq 1 \mu\text{g/l}$;
 - minerale olie: $\geq 0,1 \text{mg/l}$;
 - nitraat: $\geq 1 \text{mg/l}$.
3. In 15 van de 304 onderzochte monsters bleek de concentratie van EOCl groter dan $0,5 \mu\text{g/l}$. De meest frequent aangetroffen vluchtige organische stoffen zijn trichlooretheen (40x), xylenen (31x), trichloormethaan (23x), dichloor-

methaan (16x), bis(chloor(iso)propyl)ether (15x) en toluen (14x). Andere vluchtige en extraheerbare organische stoffen zijn minder dan 10x aangetroffen.

Opgemerkt moet worden dat op een aantal winningen verontreinigd grondwater via een apart systeem wordt afgevoerd en niet wordt gebruikt voor de drinkwatervoorziening. Dit betekent dat de hier gepresenteerde cijfers niet geheel representatief zijn voor de onttrokken grondwaterkwaliteit.

In 35 van de 45 onderzochte monsters bleek de fenol-index groter dan 1 µg/l te zijn en in 8 van de 15 monsters is een concentratie van minerale olie gevonden groter dan 0,1 mg/l.

Vermoedelijk worden deze concentraties veroorzaakt door natuurlijke verbindingen. Zowel de fenolindex als de minerale olie bepaling zijn geen specifieke analysemethoden. Met de gas-strip-analyse zijn geen alkanen aangetoond in concentraties hoger dan 0,2 µg/l.

In 100 monsters bleek de nitraat concentratie groter dan 1 mg/l te zijn.

4. Ten behoeve van de geohydrologische interpretatie zijn de volgende situaties onderscheiden: winning uit het bovenste watervoerend pakket (A) en winning uit een dieper watervoerend pakket (B). De watervoerende pakketten kunnen aan de bovenzijde zijn afgedekt door een slecht doorlatend pakket; voor de hydraulische weerstand van dit pakket (c) is de volgende indeling aangehouden:
- (1) $c < 250$ dagen, (2) $250 \leq c < 2.500$ dagen, (3) $2500 \leq c < 10.000$ dagen en (4) $c \geq 10.000$ dagen.

Daarnaast zijn enige afzonderlijke situaties onderscheiden: winning van oevergrondwater (C),

winning met duininfiltratie (D) en winning uit vast gesteente (K).

5. Het vóórkomen van verschillende stoffen blijkt sterk met de geohydrologische situatie samen te hangen. Oevergrondwater blijkt gekarakteriseerd te worden door een aantal stoffen die praktisch alleen daar worden aangetroffen. Deze karakteristieke stoffen, bijvoorbeeld dichlooretheen, 1,2-dichloorethaan, bis(chloor(iso)propyl)-ether, methyldioxolaan, methylethyldioxolaan, di-isopropylether en dichloorbenzeen blijken echter niet in alle oevergrondwaterwinningen aanwezig te zijn.
Nitraat blijkt praktisch alleen aanwezig te zijn in het grondwater, onttrokken op winningen uit het eerste watervoerend pakket zonder afdekkende laag (A1), op winningen met duininfiltratie (D) en op winningen in vast gesteente (K). De aanwezigheid van trichloormethaan blijkt praktisch beperkt tot winningen van het type A1 en K.
6. Bij vergelijking van het hier gerapporteerde onderzoek met de resultaten van inventarisaties in het buitenland, uiteraard met eenzelfde analysegrens, blijkt de situatie in Nederland momenteel relatief gunstig. Mogelijk moet deze situatie worden toegeschreven aan de nogal afgelegen ligging van de meeste winningen alsmede de reeds toegepaste bescherming. Wel zal met een verdere verslechtering van de onttrokken grondwaterkwaliteit rekening moeten worden gehouden.

INLEIDING

In de jaren 1977-1979 is, in opdracht van de Hoofdinspecteur van de Volksgezondheid belast met het toezicht op het milieu, door de toenmalige Rijksinstituten voor Drinkwatervoorziening (RID) respectievelijk voor Volksgezondheid (RIV) een onderzoek uitgevoerd naar het vóórkomen van vluchtige gehalogeneerde koolwaterstoffen in het ruwe grondwater van grondwaterpompstations in Nederland.

De resultaten van dit onderzoek zijn voor het Ministerie van Volksgezondheid, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer (VROM) aanleiding geweest om een breder onderzoek te starten naar het vóórkomen van organische verbindingen in dit grondwater. Dit onderzoek is in 1983 opgedragen aan het Keuringsinstituut voor Waterleidingartikelen, KIWA N.V.

In dit onderzoek zijn bij alle grondwaterpompstations in Nederland éénmalig monsters genomen van het op dat moment onttrokken ruwe grondwater voor de produktie van drinkwater. De monsters zijn onderzocht op het voorkomen van vluchtige organische verbindingen zoals bijvoorbeeld benzeen, tolueen, xyleen en trichlooretheen. Tevens zijn de concentraties van extraheerbare organohalogeenvverbindingen (EOCl) alsmede van nitraat bepaald.

Indien in het grondwater vluchtige organische verbindingen en/of een verhoogd EOCl-gehalte werden aangetroffen is aanvullend onderzoek verricht naar matig-vluchtige organische verbindingen zoals oliecomponenten.

Daarnaast zijn op een geselecteerd aantal winplaatsen de fenol-index en de minerale-olie bepaling met behulp van infrarood-spectrofotometrie uitgevoerd.

Aangezien tijdens de monsternamen over het algemeen slechts een deel van de beschikbare bronnen in gebruik was en het een éénmalig onderzoek betreft, dient het geheel gezien te worden als een oriënterend onderzoek naar de kwaliteit van het grondwater dat wordt gebruikt voor de produktie van drinkwater.

Eind 1984 verleende het Ministerie VROM een aanvullende opdracht voor een uitgebreider onderzoek van een beperkt aantal winningen (10) naar specifieke organische verbindingen (PCA's, pesticiden), zwak-hydrofiele organische verbindingen (XAD-GC/ MS), alsmede naar de mutageniteit (Amestest). Dit onderzoek wordt uitgevoerd in samenhang met het onderzoek in het kader van het VEWIN-speurwerkproject: "Bescherming Waterwingebieden", en zal in een later stadium, los van dit onderzoek, worden gerapporteerd.

In de hoofdstukken 3 en 4 worden het analytisch-chemisch onderzoek en de resultaten gepresenteerd; in hoofdstuk 5 worden de resultaten geëvalueerd in relatie tot de geohydrologische situatie.

DOELSTELLING VAN HET ONDERZOEK

Het doel van het onderzoek wordt omschreven als: "Het verkrijgen van inzicht in het vóórkomen van organische verbindingen in het ruwe grondwater van grondwaterpompstations in Nederland, in het algemeen en in relatie tot de geohydrologische situatie".

Naast deze algemene doelstelling zijn een aantal nevendoelen in het onderzoek geformuleerd:

- het verkrijgen van inzicht in onder normale omstandigheden voorkomende waarden van de parameter minerale olie, bepaald via infraroodspectrofotometrie alsmede de fenol-index in grondwater (via een selecte steekproef)
- het verkrijgen van een overzicht van de nitraatconcentraties in het grondwater in Nederland in relatie tot de geohydrologische situatie
- het verkrijgen van inzicht in het vóórkomen van lipofiele en zwak hydrofiele organische verbindingen (XAD-GC/MS), PCA's, pesticiden en de eventuele mutageniteit (Amestest) van grondwater bij een achttal kwetsbare en een tweetal diepe winningen. Dit onderzoek wordt separaat gerapporteerd.

3 OPZET EN UITVOERING VAN HET ONDERZOEK

3.1 De lokaties

Ten behoeve van het onderzoek zijn monsters genomen van het ruwe grondwater bij alle grondwater pompstations in Nederland, inclusief grondwater afkomstig van geïnfiltreerd oppervlaktewater. Wanneer bij een pompstation sprake is van gescheiden winningen, bijvoorbeeld uit verschillende watervoerende pakketten of vanuit verschillende intrekgebieden, is, indien mogelijk, een meervoudige bemonstering uitgevoerd om een beter inzicht te verkrijgen in de kwaliteit van het water in relatie tot de geohydrologische situatie.

3.2 Keuze van de analytisch-chemische parameters

Vluchtige organische verbindingen

Het onderzoek naar vluchtige organische verbindingen in grondwater is met name gericht op verbindingen die frequent voorkomen in bodemverontreinigingen en tevens een relatief geringe retentie in de bodem vertonen. Een geschikte analysemethode voor dit type verbindingen is de gasstrip-GC/MS techniek.

Met deze techniek worden vluchtige lipofiele verbindingen uit water geïsoleerd door middel van uitblazen en vervolgens geanalyseerd met behulp van gaschromatografie-massaspectrometrie. Met deze methode kunnen lipofiele verbindingen met een kookpunt tussen circa 30 °C en circa 160 °C worden geïdentificeerd en gekwantificeerd. In paragraaf 3.4 wordt nader ingegaan op de methode.

Organohalogeene verbindingen

Organohalogeene verbindingen komen, voor zover bekend, niet van nature voor in grondwater. Eventuele aanwezigheid van deze verbindingen is derhalve een duidelijke aanwijzing voor verontreiniging.

Als analysetechniek om de aanwezigheid van gehalogeneerde organische verbindingen vast te stellen is de groepparameterbepaling voor extraheerbaar organochloor (EOCl) gekozen. Met deze techniek kunnen niet-vluchtige lipofiele halogeene verbindingen worden aangetoond zoals chloorpesticiden, polychloorbifenylen (PCB's), chloorbenzenen etcetera.

De vluchtige organohalogeene verbindingen worden bij de gasstrip-GC/MS analyse bepaald.

Niet-vluchtige organische verbindingen

Indien bij het hiervoor genoemde onderzoek afwijkingen van het "normale" beeld voor schoon, onverdacht grondwater worden geconstateerd, zoals EOCl-gehalten van meer dan 0,5 µg/l of de aanwezigheid van hogere alkanen, (C8-C12) wordt, in hiervoor extra getrokken monsters water, een extractie met petroleumether uitgevoerd om vervolgens met behulp van GC/MS-analyse eventuele minder-vluchtige gaschromatografeerbare organische verbindingen aan te tonen. Hieronder vallen ook een aantal PCA's zoals naftaleen, acenafteen en dergelijke (tot chryseen) en PCB's. De voor deze verbindingen geldende onderste analysegrens bij de GC/MS-analyse van 0,1 µg/l ligt hoger dan die bij speciaal voor deze verbindingen (PCA's, PCB's) ontwikkelde technieken, zoals bijvoorbeeld vloeistofchromatografie of een combinatie gaschromatografie-elektroncapturedetector. Tot op heden

zijn er geen aanwijzingen voor de aanwezigheid van deze verbindingen in diep grondwater die uitvoering van deze, vaak arbeidsintensieve, methoden noodzakelijk maken.

Fenol-index en minerale olie

Om inzicht te verkrijgen in de gehalten die in het algemeen met de fenol-index-bepaling en de minerale olie-bepaling in grondwater kunnen worden aangetroffen zijn deze bepalingen uitgevoerd voor een 40- respectievelijk 15-tal winplaatsen. Selectie van deze winplaatsen vond plaats op grond van een diversificatie van de geo-hydrologische situatie.

Tritium

Op alle monsterlokaties is een extra monster genomen voor eventuele uitvoering van een tritium-analyse om bij niet te verklaren resultaten inzicht te krijgen in de ouderdom van het water. Tijdens het onderzoek is hiervan geen gebruik gemaakt.

Nitraat

In alle monsters zijn de nitraat-gehalten bepaald.

In een aanvullend onderzoek wordt, met recent beschikbaar gekomen technieken, tevens de aanwezigheid van zwak-hydrofiele organische verbindingen, geïsoleerd met een kunsthars (XAD₄) bij pH=7 en pH=2, onderzocht.

In de isolaten worden eveneens de Ames-test en groepparameter-bepalingen uitgevoerd.

Het onderzoek omvat een tiental vooraf geselecteerde winningen.

3.3 Monsterneming

Algemeen. De monsterneming heeft plaatsgevonden in de periode september 1983-juni 1985. Op een aantal grondwaterpompstations bleek het niet mogelijk het gemengde ruwe water van de in bedrijf zijnde bronnen te bemonsteren. In die gevallen zijn op de lokatie (voor niet-vluchtige verbindingen en anorganische parameters) of op het laboratorium (voor vluchtige verbindingen) mengmonsters samengesteld uit maximaal vier afzonderlijk bemonsterde bronnen in hetzelfde puttenveld.

De bemonstering is voor alle parameters in tweevoud uitgevoerd na doorspoelen van "dode" leidingen en kranen.

Bij gescheiden winningen werd, indien mogelijk, afzonderlijk bemonsterd.

Alle monsters zijn genomen in glazen flessen met schroefdop, voorzien van teflon-inlegfolie.

Monsterneming Gasstrip-GC/MS-analyse. Bij de monsterneming moet worden voorkomen dat het te bemonsteren water onnodig wordt blootgesteld aan de lucht in verband met het mogelijk ontwijken van vluchtige verbindingen. De monsterflessen worden daarom geheel afgevuld. Ter voorkoming van contaminatie is geen gebruik gemaakt van kunststof slangen. De monsterfles met kunststof schroefdop met teflon-inlegfolie wordt vooraf drie maal doorgespoeld met het te bemonsteren water. De monsterfles, dop en inlegfolie wordt voor gebruik in een wasmachine gewassen. Monsterflessen worden daarna gedurende één nacht bij ± 140 °C gedroogd, kunststof doppen en inlegfolies worden eveneens gedurende één nacht gedroogd bij ± 30 °C.

Monsterneming fenol-indexbepaling. Hoewel fenolen zwak-hydrofiel zijn dient te worden voorkomen dat meer-vluchtige fenolen bij de bemonstering ontwijken. Hiertoe worden monsterflessen (1 liter) waarin vooraf een conserveermiddel is gebracht, onder rustige uitstroming geheel gevuld.

Monsterneming voor EOCl-analyse en extraktie-GC/MS-analyse. Monsterflessen met schroefdop en teflon-inlegfolie worden geheel gevuld (minimaal 1 liter). Ter voorkoming van contaminatie wordt de fles direct onder het tappunt gehouden.

Monsterneming voor nitraat- en tritium-analyse. Na voorspoelen van de monsterflessen worden deze direct aan het tappunt gevuld met het te bemonsteren water.

Monsterconservering. De monsters zijn vervoerd in koelboxen bij een temperatuur van circa 5-10 °C en indien noodzakelijk, bewaard in een koelcel bij 4 °C.

De monsters, genomen voor de fenol-index bepaling zijn geconserveerd met 5 ml kopersulfaat-oplossing (100 gram $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ per liter) en op pH=4 gebracht met behulp van een fosforzuuroplossing (89 % orthofosforzuur per liter).

3.4 Analyse-methoden

Gasstrip GC/MS-analyse. 500 ml monster (bij mengmonsters een evenredige hoeveelheid van elk monster tot een totaal van 500 ml) wordt geanalyseerd volgens de in bijlage II beschreven methode.

Met deze techniek kunnen lipofiele organische

Tabel 1 Enkele groepen van met gasstrip en
GC/MS aantoonbare verbindingen

-
- Alifatische koolwaterstoffen met 5 tot 12 koolstofatomen
 - Aromatische koolwaterstoffen: zoals:
monoaromaten benzeen tot C₅-benzeen, di-aromaten naftaleen tot C₂ naftaleen, indaan, indeen
 - Alifatische ketonen, ethers en alcoholen met 4 tot 6 koolstofatomen
 - Ethers, acetaten (ethyl en propyl) en benzoaten (methyl en ethyl)
 - Aromatische zuurstofverbindingen zoals:
benzaldehyde en C₃- en C₄-fenol
 - Aromatische halogeen verbindingen zoals:
mono-, di- en trichloorbenzeen en -tolueen
 - Alifatische halogeenverbindingen zoals:
di-, tri- en tetrahalomethanen, -ethanen, -propanen, -ethenen, en -propenen en gechloreerde ethers (ethyl en (iso)propyl)
 - Terpenoiden: diisopreen structuren
 - Zwavelverbindingen: thio ethers van H₃CSCH₃ tot H₇C₃S₄C₃H₇
C₂- tot C₄-mercaptanen
-

verbindingen worden geïdentificeerd en gekwantificeerd met een kookpunt tussen circa 30°C en circa 160°C.

Zeer vluchtige verbindingen zoals vinylchloride, methylbromide en methylchloride kunnen met deze techniek niet worden aangetoond.

Een beknopt overzicht van de verbindingen die met deze methode worden geanalyseerd is weergegeven in tabel 1.

Van de geïdentificeerde verbindingen met een

gehalte groter dan 0,1 µg/l zijn de berekende concentraties gerapporteerd. De verbindingen aangetroffen in zeer lage concentraties variërend van de aantoonbaarheidsgrens (circa 0,05 µg/l) tot de onderste analysegrens zijn gerapporteerd als kleiner dan 0,1 µg/l.

De betrouwbaarheid van de methode bedraagt afhankelijk van de concentratie, het kookpunt en de polariteit van de verbinding, 20-50 %. De absolute hoeveelheid van verbindingen die zijn aangetroffen in concentraties lager dan de onderste analysegrens (<0,1 µg/l) is zeer gering (25 tot 50 ng). Gezien de mogelijkheden tot introductie van dergelijke zeer kleine hoeveelheden via andere wegen, (bijvoorbeeld vanuit de lucht), bestaat onzekerheid over het werkelijk vóórkomen van deze verbindingen in het ruwe grondwater. Zekerheid hierover kan alleen verkregen worden door het grondwater meerdere malen te onderzoeken.

EOCl-analyse: de monsters water (1 liter) worden uiterlijk drie dagen na bemonstering geanalyseerd volgens de in bijlage II beschreven methode.

De resultaten worden gecorrigeerd voor de blanco van het extractiemiddel. Deze blanco kan, omgerekend naar water, variëren van 0,2-0,4 µg/l waardoor de betrouwbaarheid van de analyseprocedure in het lagere meetgebied circa 0,2 µg/l bedraagt, afhankelijk van de standaarddeviatie voor de blanco-gehalten en analyse monsters.

Extractie-GC/MS-analyse: Een beschrijving van de analysemethode is opgenomen in bijlage II. Voor deze methode gelden dezelfde analyse- en aantoonbaarheidsgrenzen als bij de Gasstrip-GC/MS-analyse. De verkregen gehalten zijn echter

Tabel 2 Enkele groepen van met extractie en
GC/MS aantoonbare verbindingen

-
- Alifatische koolwaterstoffen met 10 tot 30 koolstofatomen
 - Aromatische koolwaterstoffen zoals:
 - monoaromaten: C_4 tot C_{10} ; alkylbenzenen: C_1 tot C_3 ;
styrenen; diaromaten: methyl tot C_5 naftalenen,
bifenylen; indanen en indenen
 - triaromaten: fenantrenen, acenaftenen, anthracenen
 - tetraaromaten: pyrenen, fluoranthenen
 - Alifatische en aromatische ketonen, ethers en alcoholen
zoals:
 - iso-octanol, meervoudige ethers, diacetonglucose,
dicyclo- en difenylethers
 - Esters en zuren: alifatisch: C_6 t/m 18 carbonzuren en
methyl-, ethylesters daarvan en dicarbonzure esters
Aromatisch: benzoëzuur en ftaalzuur en C_2 t/m iso- C_8
esters
 - Aromatische zuurstofverbindingen zoals:
 - aromatische aldehyden en ketonen, C_2 tot C_{12} fenolen
en cresolen
 - Aromatische halogeenverbindingen zoals:
 - di- t/m hexachloorbenzenen en -toluenen, mono- t/m
pentachloorfenolen en -cresolen, mono- t/m trichloor
anilines toluidines en polychloorbifenylen
 - Alifatische halogeenverbindingen zoals:
 - gechloreerde koolwaterstoffen en gechloreerde
(iso)propyl- en butylethers
 - Aromatische stikstofverbindingen zoals:
 - anilines, toluidines, pyridines, quinolines,
benz-amides en toluamides, al of niet gealkyleerd
 - Terpenoïden: di- en tri-isopreenstructuren
 - Zwavel en fosfosverbindingen zoals:
 - thiofenen, trialkyl(thio)fosfaten en dialkyl-disulfides
-

niet gecorrigeerd voor eventuele onvolledige bepalingrendementen (bijvoorbeeld door onvolledige extractierendementen) voor de verschillende verbindingen zodat de gehalten als minimum-gehalten gezien moeten worden.

Een overzicht van de verbindingen die met deze techniek kunnen worden aangetoond is weergegeven in tabel 2.

Fenol-index-bepaling: de bepaling wordt uitgevoerd volgens de standaardmethode vermeld in NEN 6670. Als onderste analysegrens geldt 1 µg fenol per liter.

Minerale-oliebepaling via infrarood spectrofotometrie: één liter water wordt geëxtraheerd met tetrachloormethaan. Daarna vindt een clean-up van het extract plaats door verwijdering van zwak-polaire organische verbindingen. Uiteindelijk wordt een IR spectrofotometrische analyse uitgevoerd. De onderste analysegrens van deze van NEN 6673 afgeleide methode bedraagt circa 50 µg/l.

Nitraat-analyse: de nitraat-gehalten zijn bepaald met behulp van een autoanalyzer (merk Skalar, methode met cadmium-reductie). De onderste analysegrens bedraagt 0,1 mg NO₃ per liter; de nauwkeurigheid 0,1-1 mg/l, afhankelijk van het meetgebied (0,1-50 mg/l).

4

RESULTATEN

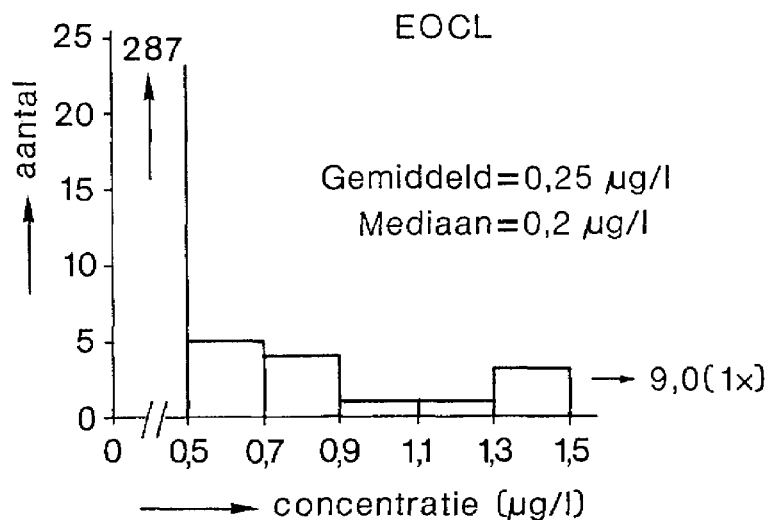
Alle resultaten zijn weergegeven in de tabellen in bijlage I. In dit hoofdstuk worden de resultaten per verbinding of parameter samengevat in histogrammen, waarin tevens het gemiddelde en de mediaanwaarde, dan wel het aantal monsters waarin een verbinding is aangetoond, zijn vermeld.

Indien concentraties lager zijn dan de onderste analysegrens is voor de verwerking een concentratie van 50 % van deze onderste analysegrens aangehouden.

In de histogrammen zijn de resultaten van alle monsters verwerkt; verschillende monsters van één pompstation zijn afzonderlijk opgenomen.

4.1

EOCl



Figuur 1 Histogram van de EOCl-gehalten in grondwater

Een verhoogde waarde van het EOCl-gehalte ($>0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$) geldt als indicatie voor de aanwezigheid van organohalogeenvverbindingen. Op één van de vijftien lokaties met verhoogde EOCl-gehalten kan dit verklaard worden door de aanwezigheid van een hoge concentratie ($170 \mu\text{g.l}^{-1}$)

van trichlooretheen in het ruwe grondwater. Relatief hoge concentraties van vluchtige verbindingen zoals tri- en tetrachlooretheen of bromoform worden namelijk bij de indampprocedure, die plaatsvindt voor de EOCl-analyse, niet geheel verwijderd.

Op elf lokaties kunnen de verhoogde EOCl-gehalten verklaard worden door de aanwezigheid van bishloorisopropylether ($1-2 \mu\text{g.l}^{-1}$), trichlooretheen ($1-2 \mu\text{g.l}^{-1}$) of sporen dichloorbenzeen. Deze verbindingen zijn afkomstig van geïnfiltreerd oppervlaktewater (oevergrondwater), (Noordsij, 1985).

Genoemde stoffen zijn, ook in het verleden, in de rivieren aangetoond. Voor de overige vier lokaties kan geen verklaring voor de gevonden gehalten ($0,6-0,7 \mu\text{g Cl.l}^{-1}$) gevonden worden aan de hand van de resultaten van de GC/MS-analyse voor individuele verbindingen.

Dit geldt ook vaak voor de lokaties waar EOCl-gehalten $\leq 0,5 \mu\text{g Cl.l}^{-1}$ gevonden worden. Deze lage waarden zijn minder betrouwbaar, gezien de waarde en de fout daarin van de blanco-analyse waarvoor bij de berekening wordt gecorrigeerd, en de fout in de meting van het monster zelf op dit lage nivo.

De gegevens sluiten aan bij de resultaten van onderzoek, verricht door het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne in het reine water van alle pompstations in Nederland, uitgevoerd in 1984. Daarbij zijn onder andere EOCl-gehalten gemeten en organochloorbestrijdingsmiddelen bepaald.

De in het RIVM-onderzoek gevonden verhoogde EOCl-gehalten in het reine water, variërend van $0,6-6,4 \mu\text{g Cl.l}^{-1}$ kunnen bij 11 van de 14 lokaties toegeschreven worden aan nevenprodukten, gevormd bij de chloring welke is toegepast bij

de produktie van drinkwater uit het ruwe water, of aan de aanwezigheid van geïnfiltreerd oppervlaktewater. De resultaten kunnen niet toegeschreven worden aan het voorkomen van organochloorbestrijdingsmiddelen.

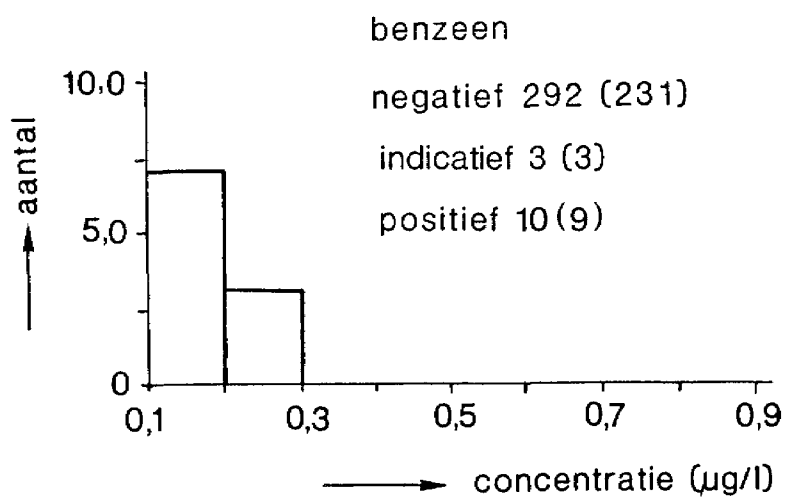
De resultaten van de bepaling van organochloorbestrijdingsmiddelen geven incidenteel lage berekende gehalten te zien voor aldrin, α - en γ -hexachloorcyclohexaan, heptachloor en telodrin. Op zes lokaties zijn gehalten gevonden variërend van 10 tot 87 nanogram per liter per genoemde individuele component.

Deze gemelde concentraties aan bestrijdingsmiddelen volgen uit een gaschromatografische analyse zonder nadere bevestiging. Een bevestiging is bij dergelijke lage concentraties in het algemeen niet mogelijk; er moet derhalve rekening mee gehouden worden, dat de geregistreerde pieken in de chromatogrammen van andere dan de genoemde verbindingen afkomstig kunnen zijn. De overige onderzochte organochloorbestrijdingsmiddelen - α -endosulfan, β -endosulfan, hexachloorbenzeen, β -hexachloorcyclohexaan, heptachloorepoxide, isodrin, dieldrin, endrin, p,p'-DDE, o,p'-DDT, TDE en p,p'-DDT zijn nergens aangetoond. De analysegrens voor deze middelen varieerde van 2-4 nanogram per liter met uitzondering van β -hexachloorcyclohexaan, waarvoor de analysegrens 10 ng.l^{-1} bedroeg.

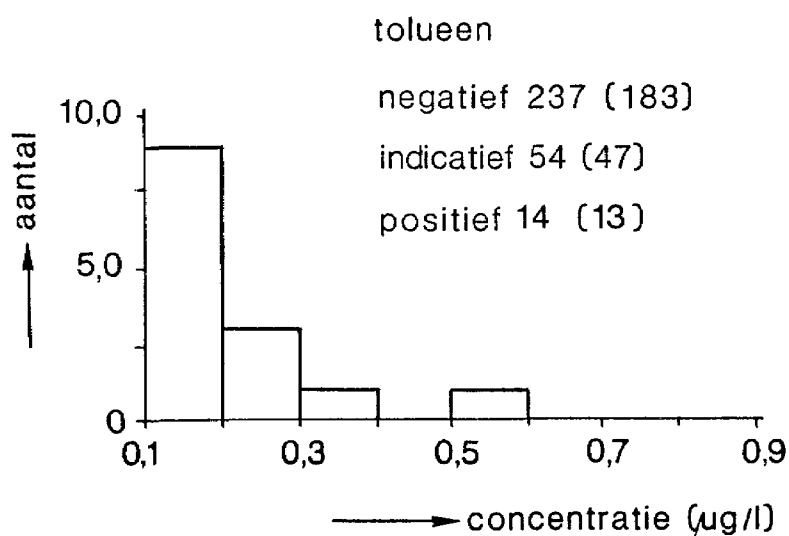
4.2 Individuele verbindingen (gasstrip-GC/MS en extractie-GC/MS)

In de histogrammen zijn die monsters opgenomen, waarin een verbinding is aangetoond in concentraties groter dan of gelijk aan $0,1 \text{ } \mu\text{g/l}$.

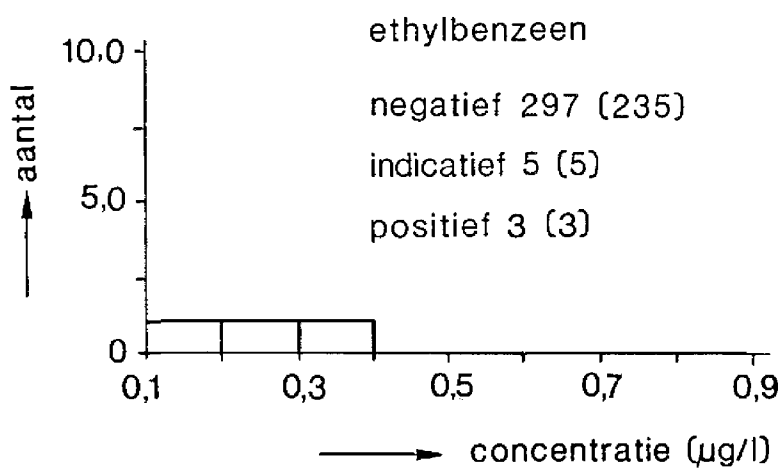
Weergegeven is het aantal monsters waarin een bepaalde concentratie is aangetoond. Tevens is



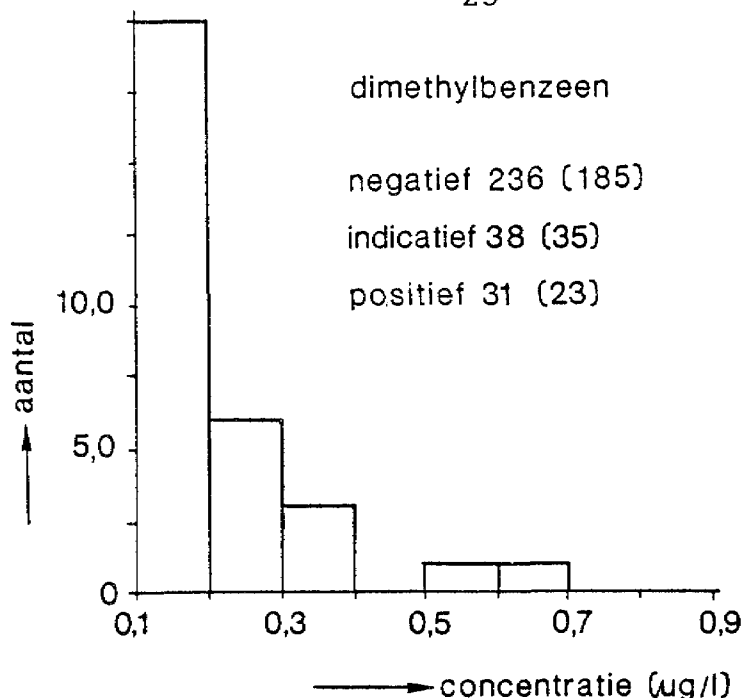
Figuur 2: Histogram van benzeen in grondwater



Figuur 3: Histogram van tolueen in grondwater



Figuur 4: Histogram van ethylbenzeen in grondwater



Figuur 5: Histogram van dimethylbenzeen isome-
ren (xylenen) in grondwater

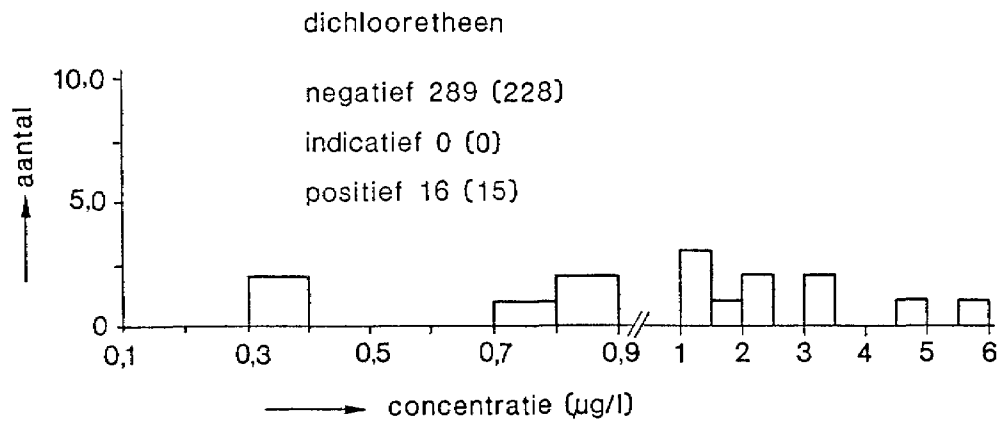
in de tekst in de histogrammen aangegeven het totaal aantal monsters waarin de desbetreffende verbinding is aangetoond met een concentratie groter dan of gelijk aan 0,1 µg/l (positief), is aangetoond met een concentratie lager dan 0,1 µg/l (indicatief) en het aantal monsters waarin de verbinding niet is aangetoond (negatief). Tussen haakjes is aangegeven met hoeveel pompstations deze aantallen monsters overeenkomen.

De aromaten benzeen, toluen, ethylbenzeen en dimethylbenzeen zijn sterk verbreid in het milieu. Zij komen relatief vaak voor in milieuverontreinigingen (bijvoorbeeld benzine, afval oude gasfabrieken, vuilstorten) en in zowel binnen- als buitenlucht (bijvoorbeeld ten gevolge van autoverkeer, schilderwerkzaamheden, vloerbedekkinglijmen etcetera).

Deze verbindingen kunnen echter ook ontstaan door afbraak van natuurlijke verbindingen onder anaerobe omstandigheden.

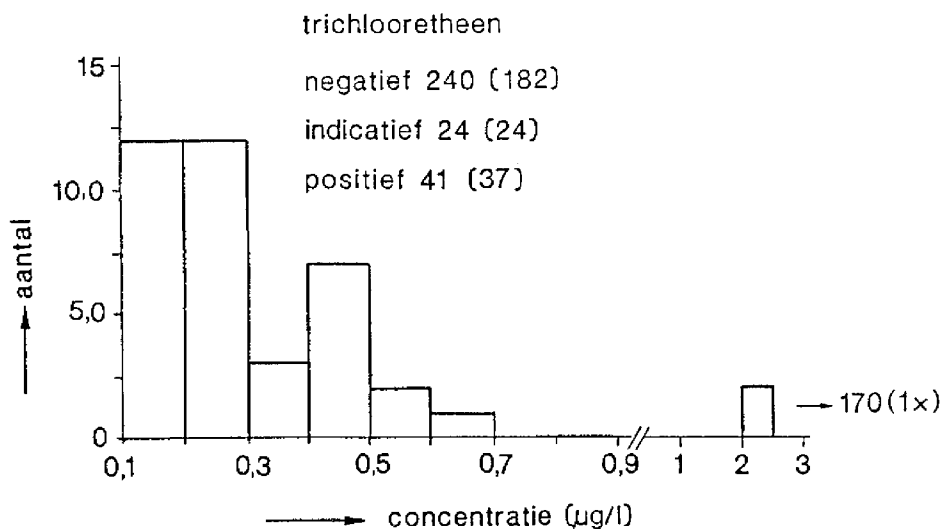
Dit tesamen maakt dat voorzichtigheid geboden

is bij de interpretatie van lage concentraties van deze verbindingen in grondwatermonsters.



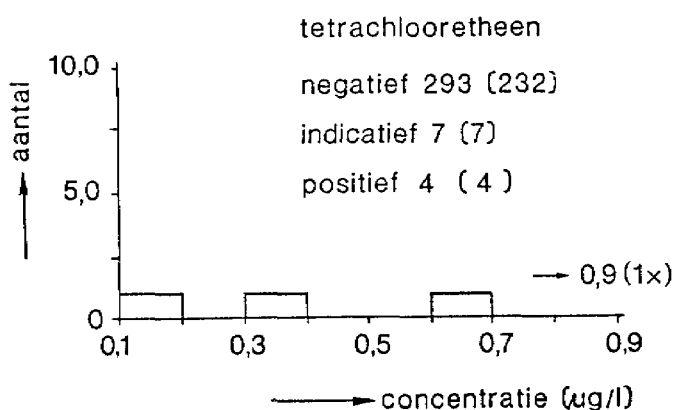
Figuur 6 Histogram van dichlooretheen in grondwater

Dichlooretheen en dichloorethaan (zie figuur 9) komen in relatief hoge concentraties voor in de grote rivieren. Deze stoffen zijn vrij mobiel in de bodem. De lokaties waar deze stoffen in dit onderzoek zijn aangetoond zijn vrijwel allemaal oevergrondwaterwinningen.



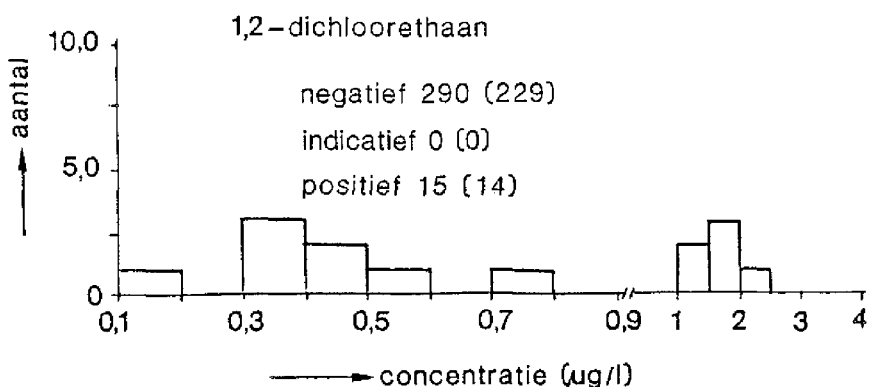
Figuur 7 Histogram van trichlooretheen in grondwater

Op één monsterlokatie waar de hoogste concentratie van trichlooretheen werd aangetroffen (170 $\mu\text{g/l}$) is onderzoek verricht naar de mogelijke aanwezigheid van monochlooretheen (vinylchloridemonomeer, VCM). Dit kan namelijk als afbraakprodukt van bijvoorbeeld tetra- of trichlooretheen vóórkomen in grondwater. Deze verbinding wordt door zijn grote vluchtigheid niet met de toegepaste gasstrip GC/MS-techniek gemeten. Een speciaal uitgevoerde analyse voor VCM gaf als resultaat dat deze verbinding niet kon worden aangetoond ($< 3 \mu\text{g.l}^{-1}$).

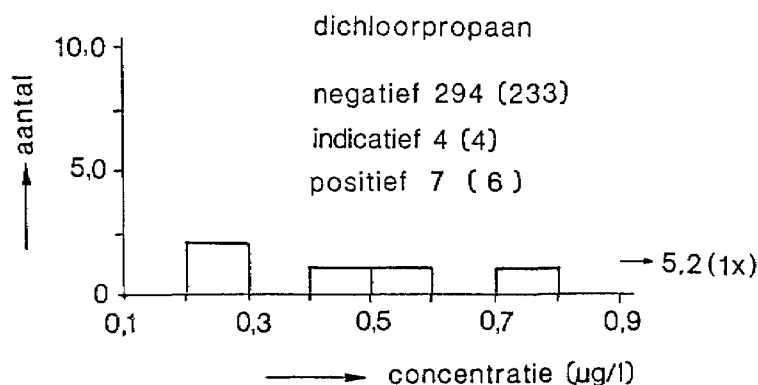


Figuur 8 Histogram voor tetrachlooretheen in grondwater

Tetrachlooretheen wordt veel toegepast, onder andere bij chemische wasserijen. Wanneer deze stof wordt aangetroffen in grondwater is dat veelal in combinatie met trichlooretheen.



Figuur 9 Histogram voor 1,2-dichloorethaan in grondwater (zie toelichting figuur 6)

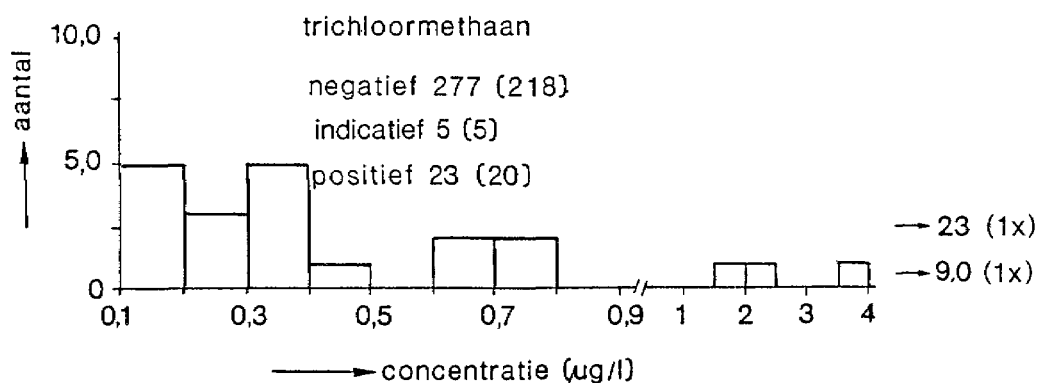


Figuur 10 Histogram voor 1,2-dichloorpropaan
in grondwater

Dichloorpropaan komt voor als verontreiniging in dichloorpropeen, een verbinding die op vrij uitgebreide schaal wordt toegepast als grondontsmettingsmiddel bij de aardappel- en bloembollenteelt. Dichloorpropaan is vrij persistent en bovendien vrij mobiel in de bodem.

Dichloorpropeen wordt in de bodem omgezet in 3-chloorallylalcohol en vervolgens via het aldehyde in chloorpropaanzuur. Deze eveneens mobiele verbindingen kunnen met de in het onderzoek toegepaste techniek niet worden aangetoond.

Dichloorpropaan komt tevens voor in oppervlaktewater en wordt in enkele gevallen aangetroffen in oevergrondwater en geïnfiltreerd oppervlaktewater.



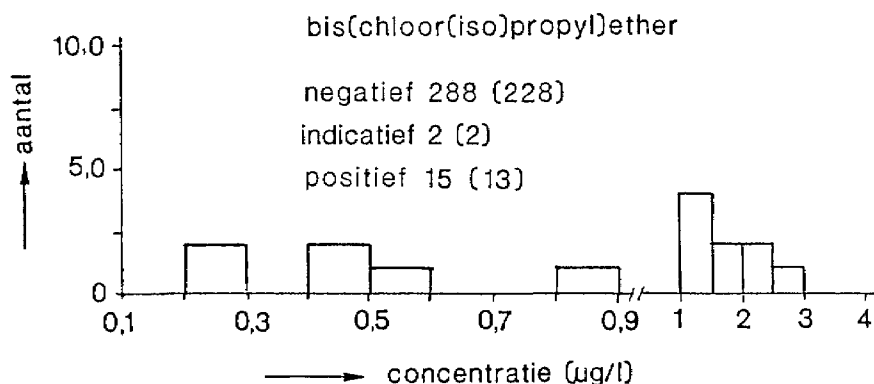
Figuur 11 Histogram voor trichloormethaan
(chloroform) in grondwater

Trichloormethaan is een regelmatig aangetroffen verbinding, waarbij eveneens bij de interpretatie enige kanttekeningen moeten worden gemaakt. In een aantal monsters zijn duplo-analyses uitgevoerd in afzonderlijke, tegelijkertijd genomen, monsters die de gevonden gehalten bevestigden. Identificatie vond plaats met massaspectrometrie en gaschromatografie (retentietijd).

Nader onderzoek op één lokatie via een nieuwe bemonstering van het grondwater toonde echter geen chloroform aan. Hoewel het niet om identieke bronnen ging moet sterk worden betwijfeld of de eerder aangetoonde hoeveelheid chloroform in het ruwe grondwater aanwezig was. Mogelijk wordt er bij winningen tijdelijk met chloor als ontsmettingsmiddel gewerkt; dit blijkt niet altijd uit de opgegeven informatie. De hoogst aangetoonde concentratie (23 µg/l) wordt bijvoorbeeld veroorzaakt door regeneratie van een winput. Een andere mogelijkheid is dat er verontreiniging van het water vóór de analyse heeft plaatsgevonden; dit is echter niet te verklaren, gezien de uitgebreide voorzorgsmaatregelen ten aanzien van bijvoorbeeld gebruikte

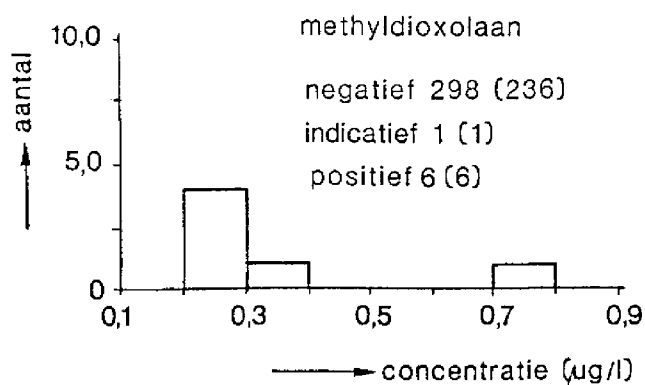
monsterflessen en de resultaten voor "blanco"-monsters.

Trichloormethaan is tevens een omzettingsproduct van het herbicide trichloorazijnzuur.

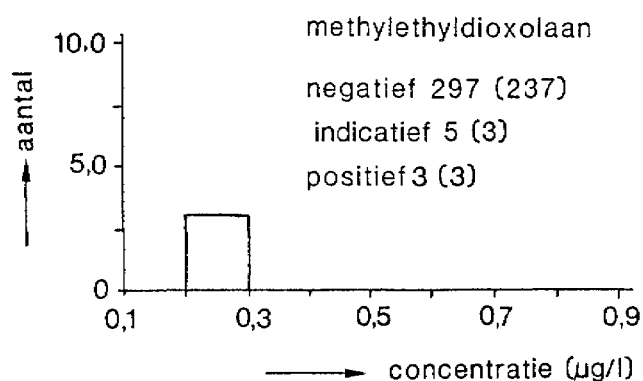


Figuur 12 Histogram voor bis(chloor(iso)propyl)ether

Bis(chloor(iso)propyl)ether komt in relatief lage concentraties voor in de rivieren (enkele tienden µg/l). In het verleden zijn aanzienlijk hogere concentraties aangetoond (1977/1978: 5 µg/l). Deze verbinding komt thans in vrijwel alle oevergrondwaters voor.

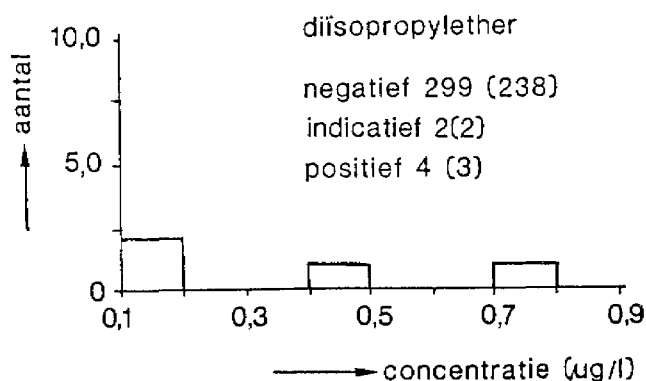


Figuur 13 Histogram voor methyldioxolaan in grondwater

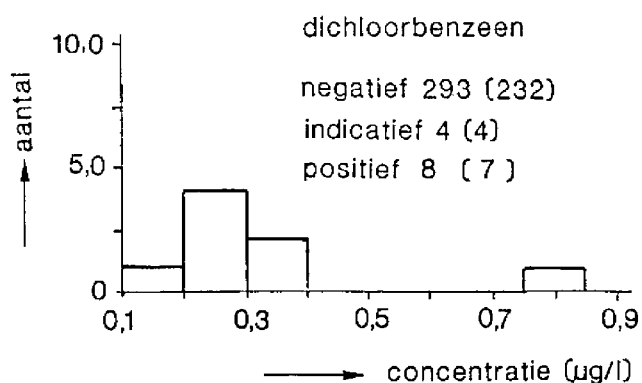


Figuur 14 Histogram voor methylethyldioxolaan in grondwater

Methyl- en methylethyldioxolaan zijn grondstoffen van de chemische industrie. Zij worden vrijwel alleen in oevergrondwater aangetroffen.



Figuur 15 Histogram voor di-isopropylether in grondwater



Figuur 16 Histogram voor dichloorbenzeen (isomeren) in grondwater

Zowel dichloorbenzeen als di-isopropylether komen beide voor in de rivieren en werden aangetroffen in oevergrondwater.

Naast de hiervoor beschreven verbindingen worden in incidentele gevallen enkele verbindingen aangetroffen in concentraties tot maximaal 0,5 µg/l die hoogst waarschijnlijk niet voorkomen in het grondwater maar toegeschreven moeten worden aan contaminatie van het monsterwater bij de bemonstering of de analyse. Dit betreft de extractiemiddelen die worden toegepast op het laboratorium, te weten hexaan, pentaan, cyclohexaan en ethanol, alsmede 2-ethylhexanol die afkomstig kan zijn uit kunststof slangen. Deze verbindingen zijn niet in de resultaten-tabellen vermeld, daar ondanks alle voorzorgen voor deze stoffen een introductie niet kan worden uitgesloten.

Naast de hiervoor genoemde verbindingen zijn incidenteel verbindingen aangetoond bij de gas-strip- of extractie-GS/MS analyse. De resultaten hiervan zijn weergegeven in bijlage I, tabel 2 en samengevat in tabel 3.

Een aantal van de genoemde verbindingen zijn mogelijk van natuurlijke herkomst (pentylbenzeen, C3-benzeen-isomeren, methylstyreen, aldehyden, paraldehyde, C₁₀H₂₀-isomeren, terpenen). De relatief hoge concentraties trihalomethanen: broomdichloor-, chloordibroom- en tribroommethaan werden veroorzaakt door regeneratie van een put kort voor de monsternamen.

Veel van de overige verbindingen komen voor in oevergrondwater en geïnfiltreerd oppervlaktewater (ftalaten, ftaalzuur, dimethyldisulfide en tetrahydropyraan).

Tabel 3 Samenvatting overige verbindingen aangetroffen met gasstrip- of extractie-GS/MS in grondwater

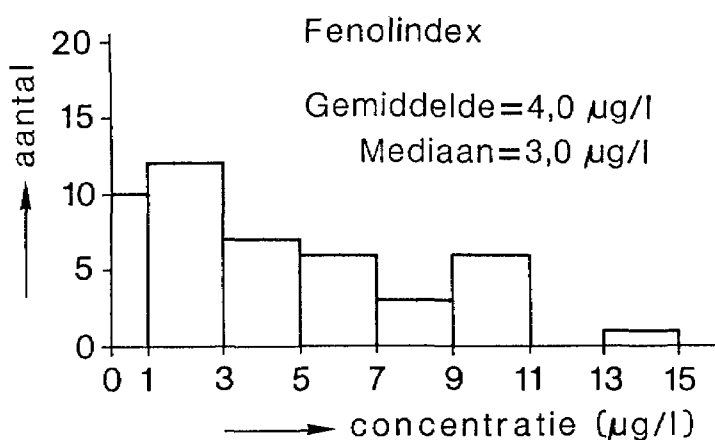
verbinding	concentratie			
	aantal malen aangetroffen	maxi- mum	gemid- delde	medi- aan
pentylbenzeen	1	0,2	-	-
C3-benzeen-isomeren	2	<0,1	<0,1	<0,1
methylstyreen	1	0,4	-	-
broomdichloormethaan	1	9,3	-	-
chloordibroommethaan	1	4,0	-	-
tribroommethaan	3	1,7	0,6	<0,1
tetrachloormethaan	1	0,7	-	-
1,1,1-trichloorethaan	2	1,7	1,3	1,3
1,1,2-trichloorethaan	1	0,5	-	-
1,2,3-trichloorpropaan	2	0,2	0,1	0,1
alifatische koolwater- stoffen	4	0,2	0,1	0,1
aldehyden C8-C10	3	0,1	<0,1	<0,1
dipropoxyethaan	1	0,1	-	-
paraldehyde	1	0,1	-	-
C10 H2O isomeren	1	0,1	-	-
methylpentanon	1	0,3	-	-
C10 H16 terpeen	5	0,5	0,2	0,1
ftaalzuur	2	1,0	1,0	1,0
di-butylftalaat	1	0,5	-	-
di-isobutylftalaat	8	1,5	0,7	0,5
di-(ethylhexyl)ftalaat	2	0,1	<0,1	<0,1
tetrahydrothiofeen	1	0,1	-	-
dimethyldisulfide	4	0,1	<0,1	<0,1
a,a-dimethylbenzylalcohol	1	1,0	-	-
tetrahydropyraan	4	0,4	0,15	0,1

De relatief frequent aangetroffen ftalaten behoren tot een groep verbindingen die op zeer uitgebreide schaal worden toegepast, met name als weekmakers. Deze verbindingen komen voor in oppervlaktewater tot enkele μg per liter.

Een aantal groepen verbindingen, zoals lichtere polycyclische aromaten en polychloorbifenylen, zijn in dit onderzoek niet aangetoond.

4.3

Fenol-index



Figuur 17 Histogram van fenol-index in grondwater

De gemeten waarden van de fenolindex, uitgedrukt in microgrammen fenol per liter, geven bij deze inventarisatie voor het ruwe grondwater voor een overgroot deel waarden te zien, die de norm van $0,5 \mu\text{g}$ fenol per liter, zoals genoemd in het waterleidingbesluit, overtreffen. De in het waterleidingbesluit genoemde waarde is mede gezien de blanco en de reproduceerbaarheid van de bepalingmethode lager dan de gehanteerde onderste analysegrens.

De verbindingen die kunnen bijdragen aan de waarde van de fenol-index worden niet bepaald met de gasstrip-GC/MS of de extractie-GC/MS methode. De oorzaak hiervan is dat bij de laatstgenoemde technieken de relatief polaire feno-

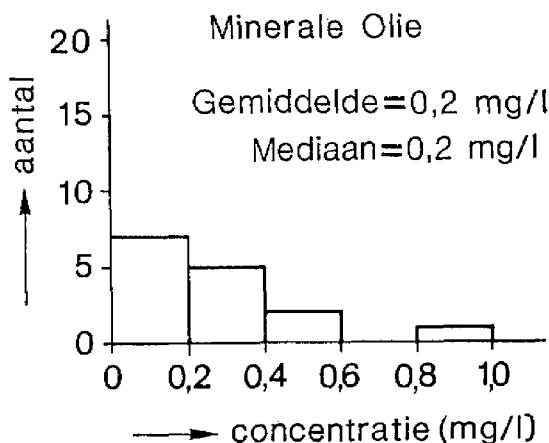
lische verbindingen niet uit het water worden geïsoleerd.

De verhoogde waarden voor de fenolindex kunnen derhalve niet verklaard worden uit resultaten van de overige uitgevoerde analyses.

Het verdient aanbeveling nader onderzoek uit te voeren naar de individuele verbindingen die verantwoordelijk zijn voor de verhoogde waarden van de fenol-index, bijvoorbeeld door isolatie met een kunsthars (bijvoorbeeld XAD) gevolgd door elutie met een zeer vluchtig oplosmiddel toe te passen.

4.4 Minerale olie

De resultaten van de analyse op minerale olie met behulp van infrarood zijn weergegeven in bijlage I, tabel 3.



Figuur 18 Histogram van minerale olie met behulp van infrarood in grondwater

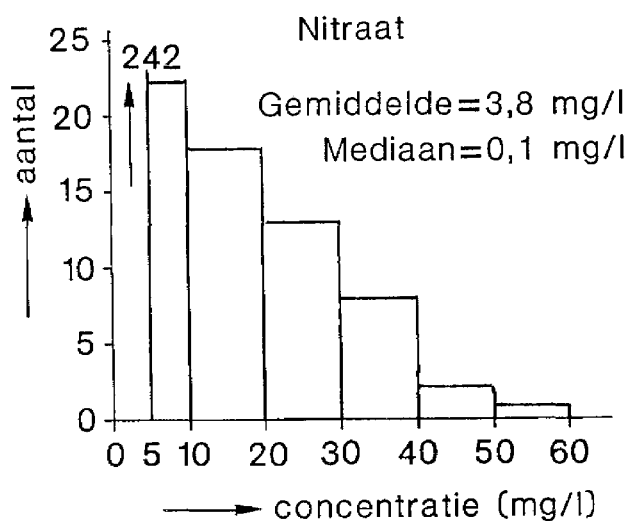
De analyses zijn verricht in monsters van één liter. Mede door dit geringe monstervolume is de onderste analysegrens van de methode vrij hoog (0,1 mg/l) en zijn de waarden direct boven deze grens (0,2-0,4 mg/l) relatief onbetrouwbaar.

Vergelijking van deze resultaten met de resultaten van het onderzoek naar individuele verbindingen zoals alkanen en mono-cyclische aromaten geeft geen verklaring voor de gevonden gehalten voor minerale olie; op basis van de individuele verbindingen kunnen maximaal enkele microgrammen verklaard worden.

Blijkbaar zijn andere verbindingen dan alkanen en mono-cyclische aromaten verantwoordelijk voor de verhoogde waarden. Dit betreft vermoedelijk verbindingen die van nature in het grondwater aanwezig zijn.

4.5

Nitraat



Figuur 19 Histogram voor nitraat in grondwater

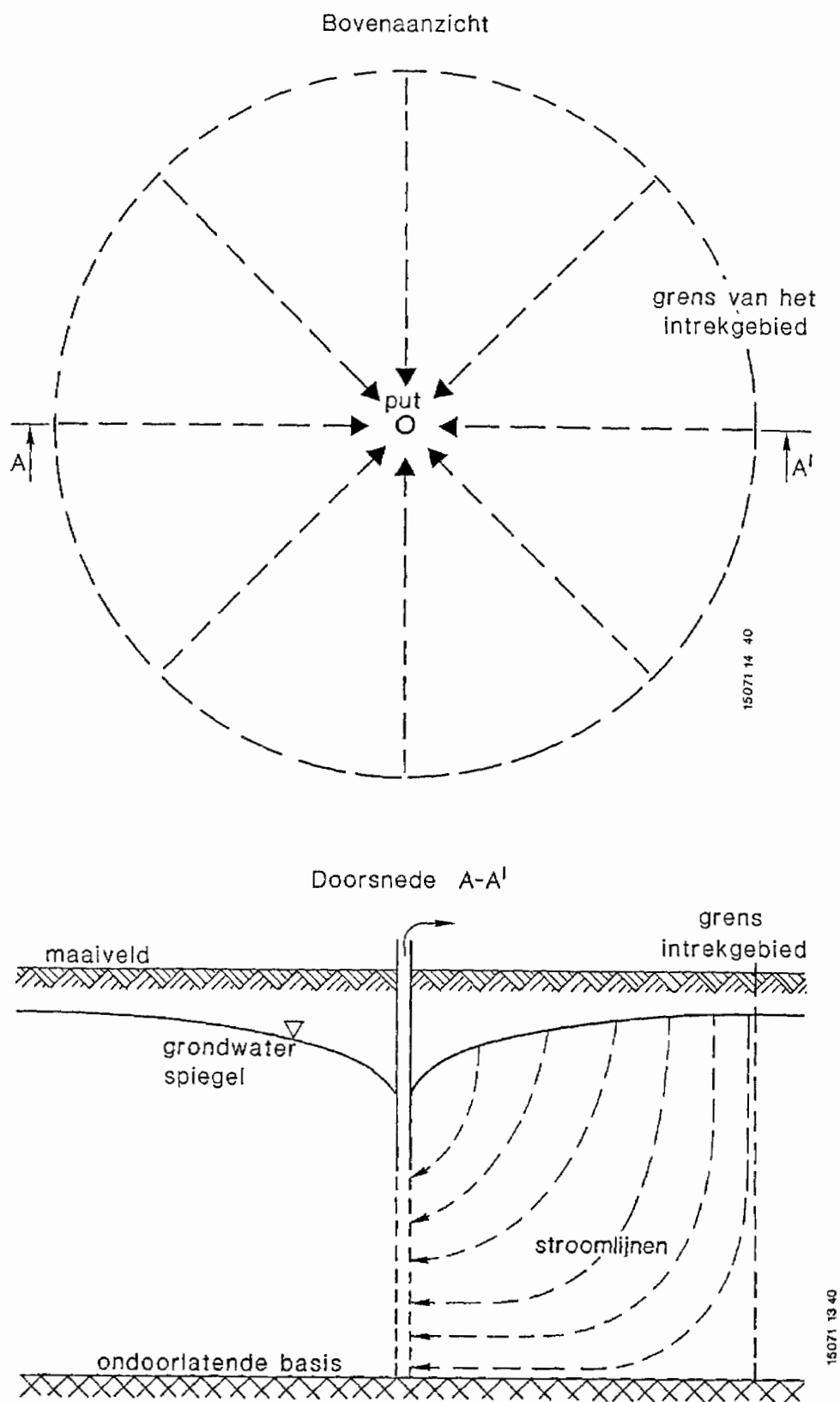
De hoogste concentratie nitraat (53 mg/l) is aangetroffen in het grondwater van een particuliere winning die levert aan dienstwoningen en een aantal omliggende boerderijen.

5 EVALUATIE VAN DE RESULTATEN IN RELATIE TOT DE
GEOHYDROLOGISCHE SITUATIE.

5.1 Inleiding

Het grondwater dat door de waterleidingbedrijven wordt opgepompt, wordt door de neerslag en plaatselijk ook vanuit het oppervlaktewater weer aangevuld. Het gebied waarbinnen al het grondwater naar het puttenveld toe stroomt, wordt het intrekgebied genoemd. Het intrekgebied is rond het puttenveld gelegen; de vorm ervan wordt bepaald door de richting van de regionale grondwaterstroming en door de aanwezigheid van slecht doorlatende, afdekkende lagen. Het spreekt vanzelf dat water, dat ter plaatse van de grens van het intrekgebied infiltreert, een langere tijd nodig heeft om het puttenveld te bereiken dan water dat nabij het puttenveld infiltreert. Een en ander is in figuur 20 nader toegelicht.

Stoffen die binnen het intrekgebied in het grondwater raken zullen met het grondwater naar het puttenveld toestromen. Aangezien tijdens de stroming naar het puttenveld allerlei processen kunnen optreden, zullen niet alle stoffen het puttenveld bereiken. Organische verontreinigingen kunnen door de bodem geadsorbeerd worden, in het bijzonder door organisch materiaal. De mate van adsorptie wordt gewoonlijk weergegeven door de K_{ow} , de octanol-water coëfficiënt. Bovendien kunnen stoffen onder invloed van microbiologische processen worden omgezet, bijvoorbeeld nitraat in anaeroob milieu tot N_2 gas, tetrachlooretheen in anaeroob milieu onder andere tot vinylchloride en aromatische verbindingen in aeroob milieu tot fenolische verbindingen en organische zuren. Persistente mobiele



Figuur 20 Schematisch bovenaanzicht van en dwarsdoorsnede door een grondwaterwinning bestaande uit één put, waarin de gebruikte begrippen zijn aangegeven

stoffen zullen na verloop van tijd op het puttenveld worden onttrokken.

De kwaliteit van het onttrokken grondwater vormt daarom een goede indicator voor de kwaliteit van het milieu, zij het soms met een tientallen jarenlange vertraging; dit is de tijd die het grondwater nodig heeft om het puttenveld te bereiken.

De resultaten van het onderzoek zijn in het voorgaande hoofdstuk globaal besproken. In dit hoofdstuk zullen de resultaten worden geëvalueerd in relatie tot de geohydrologische situatie. Daartoe zal eerst de gebruikte geohydrologische indeling nader worden toegelicht. Vervolgens zullen de resultaten worden besproken en vergeleken met elders uitgevoerde inventarisaties.

Informatie over de geohydrologische situatie is van belang in verband met de kwetsbaarheid van de betrokken winning voor verontreinigingen. Het ligt voor de hand te veronderstellen dat de frequentie van vóórkomen van verontreinigingen in winningen, die grondwater aan watervoerende pakketten onttrekken welke niet door een slecht doorlatend pakket worden afgedekt (winningen met freatisch water), groter zal zijn dan in winningen waarvan het geëxploiteerde watervoerend pakket wel door een slecht-doorlatende laag (winningen met (semi)spanningswater) wordt afgedekt.

5.2 Geohydrologische indeling

Bij de grondwaterwinning kan onderscheid gemaakt worden tussen de onttrekking uit het bovenste (meest ondiepe) watervoerende pakket (WVP) en onttrekking uit diepere pakketten. De

watervoerende pakketten zijn onderling gescheiden door een slecht doorlatend pakket (SDP). Een verdere onderverdeling wordt gemaakt op basis van de weerstand van het afdekkende SDP. De diepte waarvan het grondwater wordt onttrokken varieert globaal van 25 tot 250 m; de lengte van het putfilter varieert van 20 tot 40 m.

De grootte van de weerstand van een afdekkende laag wordt gekarakteriseerd door de c-waarde. De c-waarde kan worden afgeleid uit de wet van Darcy:

$$v = K_h \frac{\Delta h}{D}$$

als
$$c = \frac{D}{K_h} = \frac{\Delta h}{v}$$

hierin is: c : c-waarde (dag)

v : filtersnelheid (m/dag)

K_h : hydraulische doorlatendheid
(m/dag)

Δh : potentiaal verschil over het interval (m)

D : dikte van het slecht doorlatende pakket, SDP (m)

De c-waarde is dus het aantal dagen dat een waterdeeltje nodig heeft om een slecht doorlatend pakket van 1 m dikte te passeren indien het potentiaal verschil 1 m waterkolom bedraagt. De c-waarde kan worden bepaald met behulp van pompproeven. Hoge waarden duiden op een goed (dik) ontwikkeld slecht-doorlatend pakket van grote uitgestrektheid; lage waarden op gaten in de laag en/of op een beperkte regionale verbreiding. Voor de c-waarde zijn derhalve de ontstaanswijze (dat wil zeggen door ijs, zee,

rivier of meer) en het optreden van erosie na afzetting van de laag van groot belang.

De geohydrologische indeling van waterwingebieden is gebaseerd op de winning uit het bovenste WVP (A-winning) of uit een dieper WVP (B-winning) en op de mate van weerstand van de afdekende slecht doorlatende laag (klasse 1, 2, 3 en 4 met grenzen op respectievelijk 250, 2.500 en 10.000 dagen). Een en ander is in tabel 4 samengevat.

Tabel 4 Geohydrologische indeling van waterwingebieden

c-waarde van het SDP* (dag)	onttrekking uit		toelichting
	1° WVP**	2° WVP**	
$c < 250$	A1	B1	SDP is afwezig of biedt nauwelijks bescherming
$250 \leq c < 2500$	A2	B2	SDP bevat zeer waarschijnlijk zwakke plekken
$2500 \leq c < 10.000$	A3	B3	SDP kan zwakke plekken bevatten
$c \geq 10.000$	A4	B4	SDP wordt als volledig afsluitend beschouwd

* SDP: slecht doorlatend pakket

** WVP: watervoerend pakket

De aanwezigheid van een SDP belemmert de toestroming van grondwater en resulteert daardoor in langere reistijden van het water naar het puttenveld. Bovendien bestaan SDP veelal uit klei en/of veen. Klei- en veenafzettingen vor-

men chemisch en microbiologisch een actief milieu, waar, zoals reeds aangegeven, verontreinigingen in allerlei processen betrokken kunnen raken. Deze interacties resulteren in een nog langere tijdsduur voordat de winning wordt bereikt.

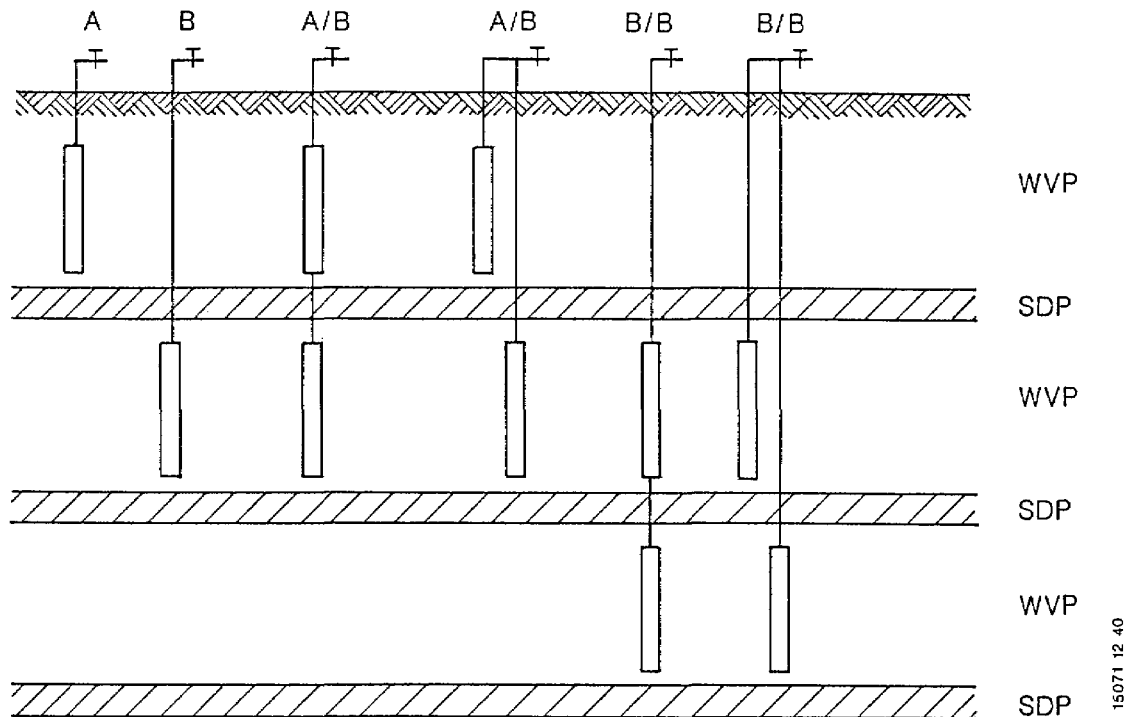
Bij de classificatie van de grondwaterwinningen is gebruik gemaakt van informatie verstrekt door de waterleidingbedrijven. Indien op de betreffende winning een pompproef was uitgevoerd, was gedetailleerde informatie beschikbaar. In een aantal gevallen was geen informatie van het puttenveld zelf beschikbaar, maar kon de gevraagde informatie van naburige puttenvelden worden afgeleid. In andere gevallen moest de gevraagde informatie worden geschat. De betrouwbaarheid van de classificatie van de afzonderlijke winningen is daardoor niet overal gelijk.

Ook de tweedeling onttrekking uit het eerste (meest ondiepe) WVP en onttrekking uit diepere WVP is niet eenduidig. Het is mogelijk dat een WVP van geringe dikte door een waterleidingbedrijf als zodanig wordt onderscheiden, terwijl een ander waterleidingbedrijf dat als een afdekkend complex, bestaande uit meer en minder doorlatende lagen, beschouwt. Ook is voor het onderscheid voor een onttrekking uit een dieper WVP geen minimum voor de c-waarde van de afdekkende laag gesteld. De gebruikte geohydrologische indeling is niet geheel sluitend aangezien het alleen de situatie ter plaatse van het puttenveld betreft en niet in het volledige 25 jaars beschermingsgebied. Het kan gebeuren dat een afdekkende beschermende laag juist buiten het puttenveld niet meer aanwezig is, waardoor een te gunstige indruk van de situatie wordt gewekt.

Bij de classificatie hebben ook andere aspecten rol gespeeld, onder andere de putconstructie en de mogelijkheid van monsterneming. Regelmatig wordt op één puttenveld uit meerdere WVP onttrokken. Soms worden daarbij putten toegepast met een dubbel filter, dat wil zeggen één put onttrekt aan beide pakketten. Indien dit het bovenste en een dieper pakket is wordt de winning als A/B geclassificeerd, indien het meerdere diepe pakketten betreft als B/B. Soms hebben de afzonderlijke putten wel ieder een filter in een pakket, maar zijn zij aangesloten op één ruwwaterleiding. Indien deze leiding slechts op één punt is te bemonsteren, wordt de winning toch als A/B respectievelijk B/B geclassificeerd. Een en ander is in figuur 21 nader toegelicht.

Bijzonderheden worden apart aangegeven: C voor oevergrondwater, D voor duininfiltratie en K voor onttrekking uit vast gesteente. Deze aanduiding wordt achter de code van de bovenliggende lagen aangegeven.

Bij de interpretatie zijn de C, D en K winningen apart onderscheiden. Bij de overige winningen is de winning steeds ingedeeld bij het meest kwetsbare onderdeel. Hierbij is geen rekening gehouden met het al of niet aanwezig zijn van de afdekkende laag over het gehele beschermingsgebied.



Figuur 21 Schematische aanduiding van de gebruikte geohydrologische classificatie: A: winning uit het bovenste watervoerend pakket, B: winning uit een dieper watervoerend pakket. In de situaties A/B, respectievelijk B/B kunnen geëxploiteerde watervoerende pakketten niet afzonderlijk worden bemonsterd

5.3 Evaluatie van de analyse resultaten

5.3.1 Algemeen

De resultaten van het onderzoek zijn in bijlage 1 samengevat. Voor een overzichtelijke interpretatie zijn de resultaten in de vorm van

concentratie-frequentiediagrammen weergegeven en reeds besproken in hoofdstuk 4.

In dit hoofdstuk zullen de resultaten worden besproken in relatie tot de geohydrologische situatie. Hierbij zal de dezelfde volgorde als in hoofdstuk 4 worden aangehouden: EOC1, vluchtige organische stoffen en resultaten van de extracties, fenol-index, minerale olie en ten-slotte nitraat.

Om snel een overzicht te kunnen verkrijgen over het voorkomen van deze stoffen in het onttrokken grondwater als functie van de geohydrologische situatie zijn de resultaten in verschillende tabellen samengevat. Tabel 5 en 6 geven een overzicht van het aantal monsters waarin de aanwezigheid van de betreffende stof is aangetoond, onderverdeeld naar de geohydrologische situatie.

Tabel 5 Samenvatting van het aantal positieve monsters onderverdeeld naar geohydrologische situatie
(-: niet aanwezig)

Type winning	bovenste WVP				dieper WVP							totaal
	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C*	D**	K***	
Aantal monsters	113	25	4	2	21	25	30	19	20	20	25	304
EOCl (>0,5 µg/l)	1	1	-	-	1	-	1	-	11	-	-	15
Vluchtige organische stoffen (≥ 0,1 µg/l)												
1. Benzeen	4	1	-	-	-	-	1	-	3	-	-	9
2. Tolueen	2	2	1	-	-	3	3	1	1	-	1	14
3. Ethylbenzeen	1	-	-	-	1	-	-	-	-	-	1	3
4. Dimethylbenzeen	11	2	-	-	2	4	-	1	4	1	6	31
11. Dichlooretheen	2	-	-	-	1	-	-	-	13	-	-	16
12. Trichlooretheen	15	2	-	-	3	4	-	4	6	2	4	40
13. Tetrachlooretheen	2	-	-	-	1	-	-	-	1	-	-	4
15. 1,2 Dichloorethaan	4	-	-	-	1	-	-	-	11	-	-	16
16. 1,1,1 Trichloorethaan	1	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2
17. 1,1,2 Trichloorethaan	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	1
18. 1,2 Dichloorpropan	3	-	-	-	-	-	-	-	2	2	-	7
19. Trichloormethaan	15	-	-	-	1	-	1	2	1	-	3	23
21. Bis(chloor(iso)propyl)ether	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	15
22. Methyldioxolaan	1	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	6
23. Methylthyldioxolaan	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	3
24. Diisopropylether	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-	4
25. Dichloorbenzeen	-	-	-	-	-	-	-	-	8	-	-	8
Vluchtige organische stoffen (≥ 1 µg/l)												
1. Benzeen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2. Tolueen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3. Ethylbenzeen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4. Dimethylbenzeen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5. C3-Benzeen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11. Dichlooretheen	1	-	-	-	1	-	-	-	8	-	-	10
12. Trichlooretheen	1	-	-	-	1	-	-	-	-	-	1	3
13. Tetrachlooretheen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15. 1,2 Dichloorethaan	1	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	6
16. 1,1,1 Trichloorethaan	1	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	2
17. 1,1,2 Trichloorethaan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18. 1,2 Dichloorpropan	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
19. Trichloormethaan	2	-	-	-	-	-	-	2	-	-	1	5
21. Bis(chloor(iso)propyl)ether	-	-	-	-	-	-	-	-	9	-	-	9
22. Methyldioxolaan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23. Methylthyldioxolaan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24. Diisopropylether	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25. Dichloorbenzeen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenolindex												
Aantal analyses	22	4	1	-	3	4	3	1	4	-	3	45
Aantal ≥1 µg/l	16	2	1	-	1	4	3	1	4	-	3	35
Minerale olie												
Aantal analyses	8	1	-	-	-	3	1	1	-	-	1	15
Aantal ≥0,1 mg/l	6	-	-	-	-	1	-	-	-	-	1	8
Nitraat (≥1 mg/l)	62	1	-	1	7	3	-	1	2	12	11	100

*C oevergrondwater

**D duininfiltratie

***K onttrekking uit vast gesteente

Tabel 6 Samenvatting van de resultaten van de analyse van de overige vluchtige en extraheerbare organische stoffen (-: niet aanwezig)

	bovenste WVP				dieper WVP							
Type winning	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C*	D**	K***	Totaal
Aantal monsters	113	25	4	2	21	25	30	19	20	20	25	304
Vluchtige organische stoffen												
(≥ 0,1 µg/l)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Broomdichloormethaan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1
Chloordibroommethaan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1
Tribroommethaan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1
Aldehyde C8-C10	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
Terpeen C10H16	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	3
Tetrahydrothiofeen	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
Dimethylsulfide	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
1,2,3 Trichloorpropaan	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
N-undekaan	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
Pentylbenzeen	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
Methylpentanon	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
Dipropoxyethaan	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
Tetrahydropyraan	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	2
C10H20 isomeren	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1
Tetrachloormethaan	1	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-
Paraldehyde	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-
Vluchtige organische stoffen												
(≥ 1 µg/l)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Broomdichloormethaan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1
Chloordibroommethaan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1
Tribroommethaan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1
Extraheerbare organische stoffen												
(≥ 0,1 µg/l)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Di-isobutylftalaat	-	1	-	-	-	-	-	-	5	-	2	8
Dibutylftalaat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1
Methylstyreen	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
a,a Dimethylbenzylalcohol	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
Alifatische koolwaterstoffen	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
Bis(chloor(iso)propyl)ether	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	5
Ftaalzuuranhydride	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	2
Di(ethylhexyl)ftalaat	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
Extraheerbare organische stoffen												
(≥ 1 µg/l)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Di-isobutylftalaat	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	1	2
a,a Dimethylbenzylalcohol	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
Bis(chloor(iso)propyl)ether	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-	4
Ftaalzuuranhydride	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	2

*C oevergrondwater

**D duininfiltratie

***K vast gesteente

5.3.2 EOCl

In 15 van de onderzochte 304 monsters was de concentratie groter dan 0,5 µg/l. Uit tabel 5 blijkt dat EOCl met name in oevergrondwater (type C) wordt aangetroffen.

5.3.3 Vluchtige organische verbindingen

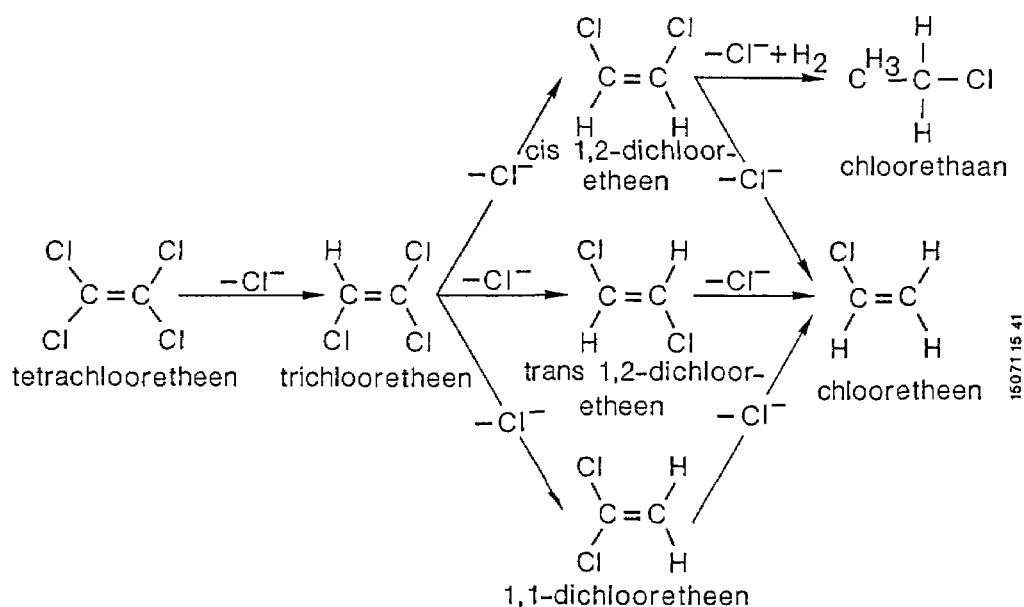
De aanwezigheid van een breed spectrum vluchtige organische stoffen is in het onttrokken water nagegaan. Uit tabel 5 blijkt dat één van deze stoffen in een concentratie groter dan of gelijk aan 0,1 µg/l in 40 monsters kon worden aangetoond.

Uit dezelfde tabel blijkt dat vluchtige stoffen met name relatief meer voorkomen in oevergrondwater (type C). Sommige stoffen zijn in winningen uit het bovenste watervoerend pakket zonder afdekkende laag (type A1) oververtegenwoordigd; in winningen met duininfiltratie (type D) en in winningen uit vast gesteente (type K) is dit voor een enkele stof het geval.

Verschillende stoffen worden praktisch alleen maar in winningen met oevergrondwater (type C) aangetroffen, echter niet in al deze winningen: dichlooretheen, 1,2 dichloorethaan, bis(chloor(iso)propylether, methyldioxolaan, methylethyl-dioxolaan, diisopropylether en dichloorbenzeen. Deze groep stoffen is al uitgebreid besproken door Noordsij et al (1985).

Daarnaast kunnen toluen, dimethylbenzeen (xylenen) en benzeen apart onderscheiden worden. Deze groep stoffen wordt nagenoeg onafhankelijk van de geohydrologische situatie in het onttrokken grondwater aangetroffen. Benzeen komt praktisch alleen voor vergezeld van of toluen of dimethylbenzenen; toluen komt praktisch alleen voor vergezeld van dimethylbenzenen.

Een andere groep van verbindingen bestaat uit tetra-, tri- en dichlooretheen. Tetra- en/of dichlooretheen komen praktisch altijd samen met trichlooretheen voor. Door Barrio-Lage et al (1986) wordt het volgende schema voor de afbraak van tetrachlooretheen onder anaerobe omstandigheden voorgesteld:



Afbeelding 22: Reactieschema voor de omzetting van tetrachlooretheen, (Barrio-Lage et al 1986)

Of en in hoeverre deze omzettingen ook in het onttrokken grondwater hebben plaatsgevonden is niet bekend.

Onverwacht is het aantreffen van trichlooretheen in meerdere B4-winningen. Op een van deze winningen is de monstername en analyse herhaald, waarbij deze stof afwezig bleek. Deze waarnemingen bevestigen dat bij zeer lage concentraties sommige analyseresultaten een toevallig karakter kunnen hebben; pas na herhaalde analyse is het mogelijk om harde conclusies te trekken (zie ook hoofdstuk 4).

Opvallend is de meer dan evenredige aanwezigheid van trichloormethaan in type A1 en K winningen. Het is bekend dat trichloormethaan onder aerobe omstandigheden zeer persistent is. De resultaten van het onderzoek zijn niet met betrekking tot de aerobie van het onttrokken grondwater geevalueerd. Aangezien op vele winningen een mengsel van aeroob en anaeroob grondwater wordt onttrokken valt op voorhand te voorzien dat geen eenduidige conclusies zijn te trekken. De aanwezigheid van trichloormethaan in het onttrokken water kan ook duiden op een vlak voor de monsterneming uitgevoerde chloorbehandeling van de put. Dit wordt bevestigd door de aanwezigheid van broomverbindingen (zie tabel 6).

Op een zevental winningen is 1,2-dichloorpropanaan aangetroffen namelijk driemaal in A₁-winningen, tweemaal in zowel C- als D-winningen. Het voorkomen in A₁-winningen is toe te schrijven aan het gebruik van het grondontsmetting 1,3-dichloorpropeen.

In tabel 6 is het voorkomen van de overige vluchtige organische stoffen samengevat. De gevonden stoffen zijn praktisch alleen in winningen uit het eerste watervoerend pakket zonder afdekkende laag (type A1) aangetroffen.

Opvallend is de plaatselijke aanwezigheid van terpeen. Terpeen is bij verschillende winningen, die in elkaars nabijheid voorkomen, en aan hetzelfde pakket onttrekken, aangetroffen. Echter niet bij alle winningen.

Dimethylsulfide is een omzettingsprodukt; deze verbinding kan bij aanwezigheid van H₂S uit broom- en chlooralkanen gevormd worden (Schwarzenbach et al 1985).

5.3.4 Extraheerbare organische verbindingen

Indien daar aanleiding toe bestond, bijvoorbeeld door een hogere EOCl concentratie, zijn de monsters vervolgens geextraheerd.

In tabel 6 zijn tevens de resultaten van de extraheerbare organische stoffen samengevat. Het voorkomen van deze stoffen blijkt nagenoeg beperkt te zijn tot winningen uit het eerste wattervoerend pakket zonder afdekkende laag (type A1), winningen met oevergrondwater (type C) en winningen in vast gesteente (type K).

5.3.5 Fenol-index

Voor de fenol-index is een steekproef van 45 monsters onderzocht. Uit tabel 5 blijkt dat een verhoogde fenol-index onafhankelijk van het type winning praktisch altijd wordt aangetroffen.

5.3.6 Minerale olie

Voor minerale olie is een steekproef van 15 monsters onderzocht, 8 monsters blijken meer dan 0,1 µg/l te bevatten. De steekproef is te klein en de betrouwbaarheid van de resultaten te gering om geohydrologisch te evalueren.

5.3.7 Nitraat

Uit tabel 7 blijkt dat nitraat met name relatief veel aanwezig is in grondwater afkomstig van winningen van het type A1 en in mindere mate in B1, D en K. De aanwezigheid van nitraat is beperkt tot volledig of gedeeltelijk aerobe winningen. Blijkbaar zijn de onderzochte winningen van het type A2, A3, A4, B2, B3, B4, en C praktisch altijd (volledig) anaeroob.

5.3.8 Relatie aanwezigheid van verbindingen en geohydrologische situatie

Zoals reeds aangegeven zullen winningen die aan een dieper watervoerend pakket onttrekken en/of zijn afgedekt door een slecht doorlatende laag over een goede natuurlijke bescherming beschikken. Het ligt voor de hand te veronderstellen dat in het door deze winningen onttrokken grondwater minder stoffen zullen worden aangetoond. In paragraaf 5.3.3 is de relatie tussen de aanwezigheid van de afzonderlijke vluchtige organische stoffen en de geohydrologische situatie besproken. In deze paragraaf zal voor alle stoffen op deze relatie worden ingegaan. Daartoe zijn de resultaten van de analyse van de vluchtige organische stoffen in tabel 7 samengevat.

Uit tabel 7 blijkt dat in dit onderzoek in 63 % van de onderzochte winningen geen vluchtige organische stoffen zijn aangetoond (zie ook hoofdstuk 4). De winningen uit het bovenste watervoerend pakket zonder afdekkende laag (type A1), en vast gesteente (K) en vooral oevergrondwater (type C) blijken minder vaak geen stoffen te bevatten; de overige typen winningen ontlopen elkaar niet veel. Blijkbaar zijn de genoemde typen winningen kwetsbaarder voor verontreiniging dan de overige.

Opvallend is dat op meerdere winningen water onttrokken aan een dieper watervoerend pakket dat is afgedekt door een slecht doorlatende laag (type B3 en B4) vluchtige organische stoffen bevat. Bij herhaling van het onderzoek op één van deze puttenvelden bleek het water de eerst aangetoonde stof niet (meer) te bevatten. Zie ook hoofdstuk 4.

Tabel 7: Onderverdeling naar geohydrologische situatie van puttenvelden waar in het onttrokken water geen vluchtige organische stoffen konden worden aangetoond.

type winning		aantal winningen	winningen waarin <u>geen</u> vluchtige organische stoffen zijn aangetoond ($\geq 0,1 \mu\text{g/l}$)	
			aantal	fractie
eerste WVP	A1	89	49	0,55
	A2	22	19	0,86
	A3	4	3	0,75
	A4	1	1	1,0
dieper WVP	B1	14	11	0,79
	B2	25	19	0,76
	B3	29	23	0,79
	B4	20	14	0,70
oevergrondwater C		18	1	0,05
duininfiltratie D		12	9	0,75
vast gesteente K		20	10	0,50
Totaal		254	159	0,63

Ook andere aspecten kunnen hierbij een rol spelen. Het onttrokken water behoeft niet volledig van het aangegeven pakket afkomstig te zijn, bijvoorbeeld bij een lekkende putbuis. Door de lage waterspiegel in de put tijdens bedrijf kan water van het bovenliggende pakket toestromen. Bovendien kan bij het niet afdichten van doorboorde kleilagen kortsluitstroming optreden, waardoor verontreinigd water van een ondieper pakket kan toestromen. Afgifte door gebruikte materialen, zoals onderwaterpompen, putbuizen etcetera is ook niet geheel uit te sluiten.

Ook moet er rekening mee worden gehouden dat verschillende van de aangetoonde vluchtige organische stoffen van natuurlijke herkomst kunnen zijn, bijvoorbeeld terpeen.

In tabel 8 is het verband tussen de geohydrologische situatie en het aantal aangetoonde vluchtige organische stoffen weergegeven.

Tabel 8: Relatie tussen geohydrologische situatie en het aantal aangetoonde vluchtige organische stoffen.

type		aantal winnin- gen	aantal vluchtige stoffen aange- toond in het per winning ontrok- ken grondwater											
winning			0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
boven- ste WVP	A1	89	49	26	6	5	2	-	1	-	-	-	-	
	A2	22	19	1	-	2	-	-	-	-	-	-	-	
	A3	4	3	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A4	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
dieper WVP	B1	14	11	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	
	B2	25	19	2	2	2	-	-	-	-	-	-	-	
	B3	29	23	5	1	-	-	-	-	-	-	-	-	
	B4	20	14	4	2	-	-	-	-	-	-	-	-	
oevergrond- water	C	18	1	4	1	1	2	1	3	1	3	-	1	
	D	12	9	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	
duininfil- tratie														
vast ge- steente	K	20	10	7	2	-	-	1	-	-	-	-	-	
totaal		254	159	54	16	10	4	2	4	1	3	-	1	

Uit tabel 8 blijkt dat, indien de aanwezigheid van een stof kan worden aangetoond, in bijna de helft van de gevallen meerdere vluchtige organische stoffen in het onttrokken water aanwezig zijn. Dit is in het bijzonder het geval bij oevergrondwater.

5.4 Vergelijking met andere studies

5.4.1 Inleiding

In de literatuur zijn vele overzichten gepubliceerd van verontreinigende stoffen die in het grondwater zijn aangetroffen. De doelstelling van deze inventarisaties kan echter zeer verschillend zijn.

Soms betreft het inventarisaties rond bekende gevallen van grondwaterverontreiniging. In andere gevallen betreft het inventarisaties over gebieden waarbij hetzij een willekeurige selectie over de aanwezige putten plaatsvindt (drinkwaterputten, waarnemingsputten, irrigatieputten etcetera), hetzij alleen die putten worden geanalyseerd waarbij de aanwezigheid van verontreiniging het grootst wordt geacht.

Indien particuliere drinkwaterputten in het onderzoek zijn inbegrepen moet hierbij worden bedacht dat deze putten veelal dicht bij de plaats van behoefte zijn aangelegd, waar ook de kans op aanwezigheid van verontreiniging het grootst is. Vergelijk de nitraatconcentraties in de particuliere putten in Nederland (Appelo et al., 1982).

Bij de aanleg van putten kunnen allerlei stoffen in het grondwater worden geïntroduceerd. Hiermee zal bij de interpretatie van de resultaten rekening moeten worden gehouden. Bij drinkwater- en irrigatieputten mag verwacht

worden dat geïntroduceerde stoffen inmiddels met het onttrokken water zijn afgevoerd.

De drinkwatervoorziening in Nederland is sterk gecentraliseerd, hetgeen tamelijk uniek is. De bereiding van drinkwater uit grondwater gebeurt in Nederland door circa 70 productie-bedrijven op circa 250 puttenvelden. In de VS bestaan circa 60.000 waterleidingbedrijven, in Duitsland circa 10.000 en in Denemarken circa 4.000. Een en ander is in onderstaande tabel samengevat

land	aantal inwo- ners	drinkwater- voorziening uit grond- water	aangesloten op openbare drinkwa- tervoor- ziening	aantal water- leiding bedrij- ven
	M	% van het totaal	% van de bevolking	
Nederland	14,2	67	100	87
België	9,9	68	96	209
Denemarken	5,1	99	62	4.000
West Duits- land	61,5	69	96	10.000
Engeland en Wales	49,1	32	99	10
Verenigde Staten	230	140	83	60.000
Frankrijk	52,8	68	97	6

Lewis en White (1984), Committee "International Water Statistics (1980), US Water Resources Council (1978)

5.4.2 Onderlinge vergelijking

Bij vergelijking van de resultaten van verschillende publicaties moet rekening worden gehouden met de gehanteerde onderste analysegrens. Deze varieert van 0,01 µg/l (Zoeteman et al. 1981) tot 0,1 à 1000 µg/l (Montiel et al. 1985), of 0,2 à 1,0 µg/l (Westrick et al. 1984). Bovendien kunnen overzichten in de literatuur drukfouten bevatten (bijvoorbeeld wordt met de aanduiding 1,1,2-trichlooretheen soms trichloorethaan bedoeld?).

Resultaten van onderzoek naar de kwaliteit van het grondwater dat door de Nederlandse waterleidingbedrijven wordt onttrokken zijn reeds eerder door Zoeteman et al. (1981) gepubliceerd.

Vergelijking van de resultaten van dit onderzoek met die van Zoeteman et al. levert voor alle parameters, met uitzondering van 1,2 dichloorethaan, geringere frequenties van voorkomen. Dit kan worden verklaard door de lagere onderste analysegrens (0,01 µg/l) die door Zoeteman et al. wordt aangehouden. In vergelijking met andere publicaties en rekening houdend met het tijdstip van uitvoering van dat onderzoek ligt deze grens erg laag.

Onderlinge vergelijking van de resultaten van de uitgevoerde onderzoeken laten grote verschillen zien. Bij de interpretatie dient er wel rekening mee te worden gehouden dat de resultaten van het onderzoek van Westrick et al. (1984) drinkwater betreffen, zodat de concentraties van de trihalomethanen het resultaat zijn van de chloring van het water.

Tabel 9 Vergelijking van de resultaten van het onderzoek met andere resultaten. Weergegeven is het percentage positieve monsters, dat wil zeggen het percentage monsters waarin de bewuste stof is aangetroffen.

grens	0,01 µg/l			0,1 µg/l			1 µg/l			
	3	4	1	5a	5b	6	2	7a	7b	8
literatuur										
Aantal monsters	232	32	304	280	186	13	304	179	115	1000
benzeen		34	2,9	0,4	1,1		0	8,6	2,5	
tolueen		59	4,6	1,4	1,1		0	6,6	3,5	
m-xyleen		59		2,1	1,1					
o-xyleen		38	10,1	2,1	1,1		0			
p-xyleen										
ethylbenzeen		88	1,0	0,7	0,5		0	0	0	
chloorbenzeen			0	0	0		0	6,0	0	
o-dichloorbenzeen				0	0					
m-dichloorbenzeen			2,6	0	0		0			
p-dichloorbenzeen		44		0,7	1,6					
naftaleen		78	0				0			
dichloormethaan						3,7		4,1	0,8	0
trichloormethaan	60	6	7,6	(37,1)	(57,0)		1,6	0	0	24,7
tetrachloormethaan	43	9	0	1,8	5,4	7,4	0	0	0	46,6
chloorethaan								0	0	
1,1 dichloorethaan	3,5		0	3,6	4,3	23,1	0	6,6	0	
1,2 dichloorethaan	0,5		5,3	0	1,6	7,7	2,0	4,6	0	
1,1,1 trichloorethaan	17	34	0,7	4,3	8,1	23,1	0,7	0	0	} 26,7
1,1,2 trichloorethaan		3	0,3	0	0		0	0	0	
1,1,1,2 tetrachloorethaan				0	0					0
1,1,2,2 tetrachloorethaan			0	0	0		0			0
chlooretheen				0	0,5	15,4		0	0	
1,1 dichlooretheen				1,4	2,7	15,4				0,1
cis 1,2 dichlooretheen		3	5,3	1,1	7,0	38,5	3,2	6,6	0	0
trans 1,2 dichlooretheen		3				15,4				0
trichlooretheen	67	19	13,2	3,2	11,3	38,5	1,0	17	0	32
tetrachlooretheen	19	16	1,3	4,6	11,3	18,5		9,1	0	13
1,2 dichloorpropaan			2,3	0,4	2,7		0,3	0	0	
1,3 dichloorpropaan			0				0	0	0	

blanco: niet onderzocht 0 : niet aanwezig

1. dit onderzoek analysegrens 0,1 µg/l
2. dit onderzoek 1 µg/l
3. Zoeteman et al. (1981) 0,01 µg/l
4. Kenrick et al. (1985) 0,01 µg/l
5. Westrick et al. (1984) 0,1 µg/l
- 5a. bedrijven die minder dan 10.000 personen voorzien
- 5b. bedrijven die meer dan 10.000 personen voorzien
6. Coniglio et al. (1980) 0,1 µg/l
7. Fusillo et al. (1985) 1 µg/l
- 7a. gebied zonder afdekkende laag
- 7b. gebied met afdekkende laag
8. Montiel et al. (1985) 1 µg/l

De resultaten van bijlage 1 zijn samen met gegevens uit de literatuur samengevat in tabel 10, dat wil zeggen het percentage positieve monsters. De tabel is onderverdeeld op basis van de gebruikte onderste analysegrens, respectievelijk 0,01, 0,1 en 1 µg/l. Het spreekt vanzelf dat bij een lagere onderste analysegrens hogere percentages positieven worden gevonden. Vergelijking van de resultaten van de verschillende onderzoeken laat voor de verschillende parameters grote onderlinge verschillen zien. Opmerkelijk zijn de verschillen voor trichloormethaan, tetrachloormethaan en trichlooretheen tussen de onderzoeken van Zoeteman et al. (1981) en Kenrick et al. (1985) in het gebied met een onderste analysegrens van 0,01 µg/l.

Zoals reeds aangegeven betreffen de resultaten van Westrick et al. (1984) drinkwater. Hiermee rekening houdend stemmen de resultaten van het hier beschreven onderzoek en zijn onderzoek goed met elkaar overeen. Er dient rekening mee te worden gehouden dat tijdens de drinkwaterbereiding vluchtige organische stoffen ontwijken, waardoor ten opzichte van het hier gerapporteerd onderzoek een geflatteerd beeld kan ontstaan. Coniglio et al. (1980) vinden veel hogere percentages positieve monsters; het betreft hier een kleinere steekproef waarbij mogelijk gericht is gezocht.

Indien 1 µg/l als onderste analysegrens wordt aangehouden blijken de resultaten van het hier beschreven onderzoek zeer gunstig af te steken tegen elders verkregen resultaten. Opvallend is de hoge positieve score voor verschillende stoffen in het onderzoek van Montiel et al. (1985). Het voorkomen van verschillende stoffen toont grote overeenkomst met het onderzoek van Coniglio et al. (1980), bijvoorbeeld trichloor-

ethaan en tri- en tetrachlooretheen, voor andere stoffen juist zeer grote verschillen, bij voorbeeld tetrachloormethaan en dichlooretheen. Tussen de hier besproken resultaten van het onderzoek komen naast overeenkomsten ook grote verschillen voor. De achtergrond van deze verschillen is niet duidelijk. Verschillende aspecten kunnen hierbij een rol spelen: monster-neming, analysemethode, putconstructie en geo-hydrochemisch milieu. Nader onderzoek zou een verklaring voor deze verschillen kunnen geven. Wel dient nog te worden gewezen op het gedrag van 1,2 dichloorethaan: deze stof blijkt in het hier gerapporteerde onderzoek bijna het meest voor te komen, zelfs meer dan in het onderzoek van Zoeteman et al. (1981).

EVALUATIE

In het hier beschreven onderzoek is het water onttrokken door de Nederlandse waterleidingbedrijven onderzocht op de aanwezigheid van een reeks van stoffen. De resultaten van het chemisch onderzoek zijn in verband gebracht met de geohydrologische situatie van de betrokken winning.

Hoewel in totaal in Nederland circa 250 winningen worden onderscheiden zijn in totaal 304 monsters grondwater geanalyseerd. Op verschillende winningen wordt het grondwater aan verschillende watervoerende pakketten onttrokken; indien het mogelijk was deze pakketten afzonderlijk te bemonsteren is dit gebeurd. Op andere winningen wordt het onttrokken water middels verschillende ruwwaterleidingen naar het zuiveringsstation gebracht. In een aantal gevallen leek het uit oogpunt van zorgvuldigheid niet verantwoord alle monsters, afkomstig uit de diverse leidingen, tot één monster samen te voegen.

Voor een juiste beoordeling van de situatie moet worden bedacht dat op een aantal winningen het door enkele putten onttrokken verontreinigde grondwater wordt gespuid. Op andere winningen wordt het verontreinigde grondwater middels interceptieputten onttrokken en wordt het water na behandeling weer geïnfilteerd. Op slechts één winning wordt het verontreinigde grondwater gezuiverd, en na zuivering als drinkwater gedistribueerd.

Ten behoeve van de aanwezigheid van organische stoffen in het grondwater is als ondergrens een waarde van 0,1 µg/l gehanteerd. Stoffen die in

meer dan circa 5 % van de onderzochte monsters zijn aangetroffen betreffen: trichlooretheen (40x op 304), xylenen (31x), trichloormethaan (23x), 1,2-dichloorethaan (16x), bis(chloor-(iso)propyl)ether (15x) en toluene (14x). Andere vluchtige en extraheerbare organische stoffen werden maximaal 8x aangetroffen. De meeste van deze stoffen zullen tijdens de gebruikelijke zuivering van grondwater, beluchting gevolgd door filtratie, geheel of gedeeltelijk worden verwijderd.

Van alle monsters is de EOC1 concentratie bepaald, deze bleek in 15 monsters groter dan 0,5 µg/l te zijn. De nitraatconcentratie bleek in 100 monsters groter dan 1 mg/l te zijn. Oriënterend onderzoek op het gebied van de fenolindex en minerale olie leverde op de meeste onderzochte puttenvelden concentraties hoger dan respectievelijk 1 µg/l en 0,1 mg/l op.

De aanwezigheid van verschillende stoffen vertoont een duidelijk verband met de geohydrologische situatie. Nitraat wordt voornamelijk aangetroffen in winningen uit het bovenste watervoerend pakket (A1), duininfiltratie (D) en winningen in vast gesteente (K), trichloormethaan voornamelijk in A1 en K. Winningen met oevergrondwater worden gekenmerkt door de aanwezigheid van een reeks stoffen die praktisch alleen daar voorkomen: dichlooretheen, 1,2-dichloorethaan, bis(chloor(iso)propyl)ether, methyldioxolaan, methylethyldioxolaan, diisopropylether en dichloorbenzeen. Deze stoffen worden echter in niet iedere winning met oevergrondwater aangetroffen.

Op basis van het uitgevoerde onderzoek is het mogelijk tot een classificatie met betrekking

tot kwetsbaarheid van het onttrokken grondwater te komen. Oevergrondwater (type C) blijkt dan het meest frequent vluchtige organische stoffen te bevatten. Winningen uit het bovenste watervoerend pakket zonder afdekkende laag (type A1) en winningen uit vast gesteente (type K) zijn ook kwetsbaar. De overige typen winningen ontslopen elkaar niet veel.

Bij vergelijking van de resultaten van dit onderzoek met die van een eerder uitgevoerd onderzoek, dat is gerapporteerd door Zoeteman et al. (1981), valt op dat de frequentie van het aantreffen van organische stoffen veel hoger lag. Dit wordt met name veroorzaakt door een lagere onderste analysegrens waarmee in dat onderzoek werd gewerkt.

Vergelijking met de resultaten van buitenlandse onderzoeken laat opvallende verschillen zien. In het onderzoek in Engeland (Kenrick et al. 1985) wordt bij een lagere onderste analysegrens over het algemeen een hogere score positieven gevonden. Dit geldt eveneens, zij het in mindere mate, voor het onderzoek in Frankrijk (Montiel et al., 1985). De resultaten van onderzoek uit de VS (Fusillo et al. 1985, Westrick et al. 1984 en Coniglio et al. 1980) laten verschillen zien, doch de score positieven is qua orde van grootte vergelijkbaar.

De kwaliteit van het door de Nederlandse waterleidingbedrijven onttrokken grondwater steekt goed af tussen al deze onderzoeken. Waarschijnlijk moet dit worden toegeschreven aan de sterk centrale drinkwatervoorziening in Nederland, waardoor het mogelijk (en noodzakelijk) was de winningen op enige afstand van stedelijke bebouwing te stichten, waar (de kans op) grondwaterverontreiniging minder is.

Merkwaardig is het vóórkomen van verschillende organische stoffen, zoals trichloormethaan, in kwetsbare winningen die in landelijk gebied zijn gelegen.

GERAADPLEEGDE LITERATUUR

Appelo, C.A.J., G.J.W. Krajenbrink, C.C.D.F. van Ree en L. Vasák (1982): Beïnvloeding van de grondwaterkwaliteit in het infiltratiegebied van de Noordwestelijke Veluwe, Bodembescherming 11, Ministerie VROM, 144 p.

Barrio-Lage, G., F.Z. Parsons, R.S. Nassar and P.A. Lorenzo (1986): Sequential dehalogenation of chlorinated ethenes, Env. Sci. Techn. 20 (1) 96-99.

Committee "International Water Statistics" (1980): 1968-1977

Coniglio, W.A., K. Miller and D. MacKeever (1980): The occurrence of volatile organics in drinking water, US EPA, Office of Drinking Water, briefing paper, March 6, 1980. In Council of Environmental Quality, Contamination of ground water by toxic organic chemicals.

Friesel, P., M. Kiper, G. Milde, D. Mühlhausen, V. Neumayr, J. Pribyl, V. Schinz (1983): Detection and assessment of groundwater contaminations by organic chemicals. Proc. Symp Groundwater in water resources planning, Koblenz 28 August-3 September 1983, Vol II, p 1043-1053.

Fusillo, Th.V., J.J. Hochreiter and D.G. Lord (1985): Distribution of volatile organic compounds in a New Jersey coastal plain aquifer system, Groundwater 23(3), 354-360.

Lewis, Wm. and R.J. White (1984): Statistical survey of water and sanitation services-1983. Water Supply 2 (3/4) SS20, 1-20, 17.

Montiel, A., S. Rauzy, D. Tricard and Y. Penverne (1985): Enquête sur la teneur en solvants chlorés volatils à 1 ou 2 atomes de carbone dans les eaux souterraines, Water Supply, 3 (2) 157-164.

Noordsij, A., A. Brandt en P. Speksnijder (1985): Organische verbindingen in oevergrondwater en in het daaruit bereide drinkwater. In D. van der Kooij (Ed.) Drinkwater uit oevergrondwater, KIWA Mededeling 89, p. 5.1-5.64.

Page, G.W. (1981): Comparison of groundwater and surface water for patterns and levels of contamination by toxic substances, Env. Sci. Techn. 15 (1981) 12, 1475-1481.

Schwarzenbach, R.P., W. Giger, C. Schaffner and O. Wanner (1985): Groundwater contamination by volatile halogenated alkanes; abiotic formation of volatile sulfur compounds under anaerobic conditions, Env. Sci Techn, 19 (4) 322-327.

US Water Resources Council (1978): the nation's water resources 1975-2000, vol. I: Summary, Second National Water Assessment.

Westrick, J.J., J.W. Mello and R.F. Thomas (1984): The groundwater supply survey, Journal AWWA (5) 52-59.

Zoeteman, B.C.J., E. de Greef and F.J.J. Brinkmann (1981): Persistency of organic contaminants in groundwater, lessons from soil pollution incidents in the Netherlands. In W. van Duyvenbooden et al. (Ed) Quality of Groundwater. Studies in Environmental Science, 17, 465-480.

BIJLAGE I

ANALYSERESULTATEN

Tabel I-1: EOCl, fenolindex, nitraat en vluchtige organische verbindingen.

Tabel I-2: Diverse vluchtige en niet-vluchtige verbindingen

Tabel I-3: Minerale olie.

--	wantype	datum	no	EDCI--	fenol--	nitraat	-01-	-02-	-03-	-04-	-05-	-11-	-12-	-13-	-15-	-16-	-17-	-18-	-19-	-21-	-22-	-23-	-24-	-25-
B2		170584		0.5	n.u.	< 0.10																		n.u.
A1/B3		170584		< 0.2	n.u.	< 0.10																		n.u.
B1/C		070684		< 0.1	n.u.	< 0.10							0.2							< 0.1				n.u.
A2		170584	02	< 0.2	n.u.	0.10																		n.u.
A2		170584	01	0.5	n.u.	< 0.10		< 0.1		< 0.1			< 0.1											n.u.
A1		070684		0.5	n.u.	< 0.10				< 0.1			0.5											n.u.
A2		070684		< 0.1	n.u.	< 0.10																		n.u.
B2/B4		050784		< 0.1	5.0	< 0.10		< 0.1					< 0.1											n.u.
B1/C		050784		0.2	n.u.	0.10		0.2	< 0.1	0.1			< 0.1		0.3			0.1		0.2				n.u.
A1		050784		< 0.1	n.u.	7.2														0.3				n.u.
B1/C		070684		0.4	n.u.	6.1						0.3	0.5	0.3	1.6			0.2		0.4			0.2	n.u.
A1		070684		0.3	10.	21.							0.2	0.1						< 0.1				n.u.
A1		210384		< 0.3	n.u.	16.														< 0.1				n.u.
A1		210384		< 0.3	n.u.	4.7																		n.u.
A1		210384		< 0.3	n.u.	19.		< 0.1		< 0.1			< 0.1											n.u.
A1		210384		< 0.3	n.u.	0.6		< 0.1		< 0.1									0.1					n.u.
A1		130984		< 0.3	3.0	4.6		< 0.1		< 0.1									0.4					n.u.
B2		140384		< 0.1	n.u.	0.10																		n.u.
A1/B1		120285		0.1	n.u.	2.5													0.2					n.u.
B1		140384		0.1	n.u.	2.1		< 0.1																n.u.
B2		140384		0.2	n.u.	0.10		< 0.1																n.u.
A1		140384		0.4	n.u.	39.																		n.u.
B2		140384		< 0.1	n.u.	2.1																		n.u.
A2		300184		0.6	8.0	0.2																		n.u.
A1		300184		0.3	n.u.	6.9													0.7					n.u.
B1		140384		< 0.1	< 1.0	0.3																		n.u.
A1		300184		0.4	5.0	16.																		n.u.
B3		090184		0.2	n.u.	< 0.10		< 0.1																n.u.
B3		250184		0.2	n.u.	0.2																		n.u.
A1/B2		250184	02	0.3	n.u.	< 0.10		< 0.1																n.u.
A1/B2		250184	01	0.3	n.u.	< 0.10		< 0.1																n.u.
B2		250184		0.2	n.u.	9.8																		n.u.
B3		250184		0.2	n.u.	< 0.10		< 0.1																n.u.
B3		090184		< 0.2	2.0	0.10		0.1																n.u.
B2		180184		< 0.2	n.u.	< 0.10																		n.u.
B3		110184		0.7	n.u.	0.10																		n.u.
B3		110184		0.3	n.u.	< 0.10		< 0.1																n.u.
B3		110184		0.4	n.u.	< 0.10																		n.u.
B3		110184		< 0.2	n.u.	< 0.10																		n.u.
B2		160184		0.4	n.u.	2.4							0.4											n.u.
B1		160184	01	0.4	n.u.	1.8							0.4											n.u.
B1		160184	02	9.0	n.u.	12.				< 0.1		6.0	170.	0.9	0.8	1.0	0.5		0.2					n.u.
B1/B4		180184		0.2	n.u.	1.7																		n.u.
A1		180184		< 0.2	< 1.0	7.7							< 0.1											n.u.
B1		180184		0.3	n.u.	< 0.10																		n.u.
A1		160184		0.3	n.u.	3.7							0.2											n.u.
A1		160184		0.3	n.u.	< 0.10		< 0.1																n.u.
A1		230184		0.6	n.u.	29.																		n.u.
B1		230184		< 0.2	n.u.	< 0.10																		n.u.
A1		230184		0.5	n.u.	6.4																		n.u.
A1		300184	01	0.4	n.u.	1.8						0.3							0.6					n.u.
A1		300184	02	0.2	n.u.	10.													0.6					n.u.
B2		160684		< 0.1	n.u.	< 0.10			< 0.1	0.1			0.4											n.u.
B4		200684		< 0.1	n.u.	< 0.10				0.2			0.2											n.u.
A1		290884	01	0.3	1.0	0.10																		n.u.

n.u.: extractie niet uitgevoerd
n.a.: extractie uitgevoerd;
geen stoffen aantoonbaar
ZE: extractie uitgevoerd;
Stoffen vermeld in tabel I-2
ZG: zie overige verbindingen
(tabel I-2)

LEGENDA TABEL I-1

1: benzeen
2: toluen
3: ethylbenzeen
4: dimethylbenzeen isomeren
5: C-3-benzeen isomeren
11: dichlooretheen
12: trichlooretheen
13: tetrachlooretheen
15: 1,2-dichloorethaan
16: 1,1,1-trichloorethaan
17: 1,1,2-trichloorethaan
18: 1,2-dichloorpropaan
19: trichloormethaan
21: bis(chloor(iso)propyl)ether
22: methyldioxolaan
23: methylethyldioxolaan
24: di-isopropylether
25: dichloorbenzeen (isomeren)

--	wintype	dalje	mo	EOCl---	fenol--	nitraat	-01-	-02-	-03-	-04-	-05-	-11-	-12-	-13-	-15-	-16-	-17-	-18-	-19-	-21-	-22-	-23-	-24-	-25-
A1/D	160785	< 0.1	n.u.	5.0																				n.u.
A1/D	160785	0.1	n.u.	4.7																				n.u.
A1/B2/D	160785	0.3	n.u.	5.6																				n.u.
A1	300584 02	< 0.3	n.u.	4.5																				n.u.
A1	300584 01	< 0.3	n.u.	4.7						< 0.1														n.u.
A1	300584	< 0.3	2.0	8.9			< 0.1			0.1														n.u.
A1/B1/D	120785	< 0.1	n.u.	4.6									< 0.1											n.u.
B1	160785	< 0.1	n.u.	< 0.10																				n.u.
B4	290585 01	< 0.3	n.u.	< 0.10																				n.u.
B3	290585	< 0.3	n.u.	< 0.10																				n.u.
A1/B1/D	290585 01	< 0.3	n.u.	< 0.10																				n.u.
A1/B1/D	290585 02	< 0.3	n.u.	< 0.10																				n.u.
B3	290585	< 0.3	n.u.	< 0.10																				n.u.
B4	290585	< 0.3	n.u.	< 0.10																				n.u.
A1	290284	< 0.2	n.u.	< 0.10																				n.u.
A1/D	120785	< 0.1	n.u.	0.7																				n.u.
A1/D	120785 01	< 0.1	n.u.	< 0.10																				n.u.
A1/C	290284	< 0.2	n.u.	< 0.10																				n.u.
A1/C	290284	< 0.2	n.u.	< 0.10																				n.u.
A2	290284	< 0.2	n.u.	< 0.10			< 0.1			< 0.1														n.u.
B3	090184	< 0.2	n.u.	0.10																				n.u.
A2/C	130284	1.2	n.u.	0.7			< 0.1			0.1														n.u.
B3	130284	0.4	n.u.	< 0.10			< 0.1																	n.u.
A2/C	130284	0.4	n.u.	< 0.10																				n.u.
A2/B2	130284	0.4	n.u.	< 0.10			< 0.1																	n.u.
A1/C	270284	1.4	17.	< 0.10	< 0.1	< 0.1				< 0.1														n.u.
A2/C	270284	0.8	5.0	< 0.10	< 0.1					< 0.1														n.u.
A1/C	270284	1.1	n.u.	< 0.10						< 0.1														n.u.
A1/C	270284 01	1.4	n.u.	< 0.10																				n.u.
A1/C	270284 02	0.8	n.u.	< 0.10			< 0.1																	n.u.
A1/B2/D	120785	< 0.1	n.u.	5.4																				n.u.
A1/D	290284	< 0.2	n.u.	8.2																				n.u.
A2/B3/C	130284	0.3	n.u.	< 0.10																				n.u.
A2/B4/C	130284	0.5	n.u.	< 0.10			0.1																	n.u.
A2/B4/C	130284 02	0.9	2.0	< 0.10	0.1	< 0.1				0.2														n.u.
A2/B4/C	130284 01	0.8	5.0	< 0.10	0.2	< 0.1				< 0.1														n.u.
A2/B4/C	090785	0.2	n.u.	< 0.10						< 0.1														n.u.
A1/B3/C	220284	0.6	n.u.	3.0			< 0.1			0.1														n.u.
A2/D	120785 03	< 0.1	n.u.	4.2																				n.u.
A2/D	120785 02	0.2	n.u.	3.9																				n.u.
A2/D	120785 01	0.1	n.u.	< 0.10																				n.u.
A1/D	090484 02	< 0.3	n.u.	0.10			< 0.1																	n.u.
A1/D	090484 03	< 0.3	n.u.	1.2			< 0.1																	n.u.
A1/D	090484 01	< 0.2	n.u.	0.2			< 0.1			< 0.1														n.u.
B2	030584	0.3	n.u.	0.10																				n.u.
A2	030584	0.6	n.u.	< 0.10																				n.u.
A2	030584 01	< 0.2	n.u.	< 0.10			< 0.1			< 0.1														n.u.
A2	030584 02	< 0.2	n.u.	< 0.10			< 0.1			< 0.1														n.u.
A1	090484	< 0.2	n.u.	< 0.10						0.1														n.u.
A1/D	030184 01	< 0.2	n.u.	8.3			< 0.1																	n.u.
A1/D	030584 02	< 0.2	n.u.	0.2																				n.u.
A1/D	030584 03	< 0.2	n.u.	1.9			< 0.1																	n.u.
B1/B2	180784 01	0.2	n.u.	< 0.10																				n.u.
B1/B2	180784 02	< 0.1	n.u.	< 0.10																				n.u.
A3/B3	050484	< 0.2	n.u.	0.10																				n.u.

n.u.: extractie niet uitgevoerd
n.a.: extractie uitgevoerd;
geen stoffen aantoonbaar
xE : extractie uitgevoerd;
stoffen vermeld in tabel I-2
xG : zie overige verbindingen
(tabel I-2)

LEGENDA TABEL I-1

- 1: benzeen
- 2: toluen
- 3: ethylbenzeen
- 4: dimethylbenzeen isomeren
- 5: C-3-benzeen isomeren
- 11: dichlooretheen
- 12: trichlooretheen
- 13: tetrachlooretheen
- 15: 1,2-dichloorethaan
- 16: 1,1,1-trichloorethaan
- 17: 1,1,2-trichloorethaan
- 18: 1,2-dichloorpropaan
- 19: trichloormethaan
- 21: bis(chloor(iso)propyl)ether
- 22: methyldioxolaan
- 23: methylethyldioxolaan
- 24: di-isopropylether
- 25: dichloorbenzeen (isomeren)

-- analyse datum no EOC1--	fenol--	nitraat	-01-	-02-	-03-	-04-	-05-	-11-	-12-	-13-	-15-	-16-	-17-	-18-	-19-	-21-	-22-	-23-	-24-	-25-
B4	180484	0.2	n.u.	0.10																
B3	180484	< 0.1	n.u.	0.10																
A1	120485	0.2	n.u.	< 0.10																
A1	120485	< 0.2	n.u.	5.1		< 0.1			0.1	< 0.1	0.3									
B4	110485	< 0.2	n.u.	< 0.10					0.1											
A1	110485	0.2	n.u.	27.					< 0.1											
A1/K	191084 01	0.2	n.u.	8.4								1.7								
A1/K	191084 03	< 0.2	n.u.	20.												< 0.1				
A1/K	191084 02	n.u.	n.u.	21.		0.2	0.3									23.				
B3/K	191084 04	< 0.2	n.u.	< 0.10																
B3/K	291084 05	0.5	n.u.	< 0.10																
B3/K	191084 06	0.3	n.u.	< 0.10																
B2/K	191084 07	0.2	n.u.	< 0.10																
B2/K	191084 08	0.2	n.u.	0.10																
B2/K	191084 09	0.3	n.u.	< 0.10																
A1/K	140684	0.1	n.u.	< 0.10																
A1/K	140684 02	0.1	3.0	0.10																
A1/K	140684 01	0.2	3.0	1.8						0.4										
A1/K	140684	0.2	n.u.	28.						0.4										
A1/B3/C	070385 01	0.2	n.u.	< 0.10																
A1/B3/C	070385 02	1.5	n.u.	< 0.10					3.2	0.1	0.7					0.3	0.5		0.8	
A1	120285 03	0.2	n.u.	7.0												0.3				
A1	120285 01	< 0.1	n.u.	14.																
A1	120285 02	0.2	n.u.	15.												0.7				
B3	080885 01	< 0.2	n.u.	< 0.10																
A1	110485	0.4	n.u.	53.	0.1				2.5	2.2	0.6					0.1				
B3/K	100485 02	0.3	n.u.	< 0.10																
B3/K	100485 01	0.4	n.u.	< 0.10																
B2/K	110485 01	0.2	n.u.	< 0.10																
B2/K	110485 02	0.4	n.u.	< 0.10						2.4										

n.u.: extractie niet uitgevoerd
n.a.: extractie uitgevoerd;
geen stoffen aantoonbaar
x E : extractie uitgevoerd;
stoffen vermeld in tabel I-2
x G : zie overige verbindingen
(tabel I-2)

LEGENDA TABEL I-1

- 1: benzeen
- 2: toluen
- 3: ethylbenzeen
- 4: dimethylbenzeen isomeren
- 5: C-3-benzeen isomeren
- 11: dichlooretheen
- 12: trichlooretheen
- 13: tetrachlooretheen
- 15: 1,2-dichloorethaan
- 16: 1,1,1-trichloorethaan
- 17: 1,1,2-trichloorethaan
- 18: 1,2-dichloorpropaan
- 19: trichloormethaan
- 21: bis(chloor(iso)propyl)ether
- 22: methyldioxolaan
- 23: methylethyldioxolaan
- 24: di-isopropylether
- 25: dichloorbenzeen (isomeren)

Tabel I-2 Overige verbindingen, aangetoond bij de Gasstrip-GC/MS (G) en Extractie-GC/MS (E)

Datum	Type winning	Verbinding	Concentratie $\mu\text{g/l}$	G/E
03-02-84	A ₂	Alifatische koolwaterstoffen	<0,1	G
17-08-84	A ₁	1,2,3 trichloorpropaan	0,2	G
14-09-84	A ₁	1,2,3 trichloorpropaan	<0,1	G
14-09-84	A ₁	n-undekaan	0,1	G
14-09-84	A ₁	pentylbenzeen	0,2	G
14-09-84	A ₁	methylpentanon	0,3	G
14-09-84	A ₂ /B ₂	di-isobutylftalaat	0,1	E
14-09-84	A ₂ /B ₂	di(ethylhexyl)ftalaat	0,1	E
23-04-85	A ₁	dimethyldisulfide	0,1	G
08-05-84	A ₁ /B ₁	aldehyden C8-C10	0,1	G
05-02-85	A ₁	C10H16 terpeen	<0,1	G
05-02-85	A ₁	methylstyreen	0,4	E
05-02-85	A ₁	a,a-dimethylbenzyl-alcohol	1,0	E
05-02-85	A ₁	alif. koolwaterstoffen	0,2	E
23-02-84	A ₁	aldehyde C8	<0,1	G
28-06-84	B ₂	acetofenon	<0,1	G
14-03-84	B ₂	alif. koolwaterstoffen	<0,1	G
09-01-84	B ₃	C10H16-terpeen	0,5	G
09-01-84	B ₃	aldehyde C9	<0,1	G
25-01-84	A ₁ /B ₂	tetrahydrothiofeen (geurstof aardgas)	0,1	G
09-01-84	B ₃	C10H16 terpeen	0,2	G
11-01-84	B ₃	C10H16-terpeen	0,1	G
11-01-84	B ₃	C10H16-terpeen	<0,1	G
12-07-85	A ₁ /B ₁ /D	tribroommethaan	<0,1	G
12-07-85	A ₁ /B ₁ /D	dimethyldisulfide	<0,1	G
29-02-84	A ₁ /C	dimethyldisulfide	<0,1	G

Tabel I-2 Overige verbindingen, aangetoond bij de Gasstrip-GC/MS (G) en Extractie-GC/MS (E) (Vervolg)

Datum	Type winning	Verbinding	Concentratie µg/l	G/E
13-02-84	A ₂ /C	dipropoxyethaan	0,1	G
27-02-84	A ₁ /C	tetrahydropyraan	0,1	G
27-02-84	A ₁ /C	bis(chloor(iso)propyl)ether	2,4	E
27-02-84	A ₁ /C	di-isobutylftalaat	0,3	E
27-02-84	A ₂ /C	tetrahydropyraan	<0,1	G
27-02-84	A ₂ /C	paraldehyde	0,1	G
27-02-84	A ₂ /C	bis(chloor(iso)propyl)ether	1,5	E
27-02-84	A ₂ /C	di-isobutylftalaat	1,5	E
27-02-84	A ₁ /C	tetra hydropyraan	<0,1	G
27-02-84	A ₁ /C	bis(chloor(iso)propyl)ether	2,0	E
27-02-84	A ₁ /C	di-isobutylftalaat	0,2	E
27-02-84	A ₁ /C	ftaalzuur	1,0	E
27-02-84	A ₁ /C	bis(chloor(iso)propyl)ether	1,7	E
27-02-84	A ₁ /C	di-isobutylftalaat	0,5	E
27-02-84	A ₁ /C	bis(chloor(iso)propyl)ether	0,9	E
27-02-84	A ₁ /C	di-isobutylftalaat	0,4	E
27-02-84	A ₁ /C	ftaalzuur	1,0	E
13-02-84	A ₂ /B ₄ /C	tetrahydropyraan	0,4	G
09-04-84	A ₁	di-methyldisulfide	<0,1	G
18-07-84	B ₄	trichloormethaan (herbemonstering)	<0,1	G
16-07-84	B ₃	di(ethylhexyl)ftalaat	<0,1	E
18-10-84	A ₁ /K	C10H20-isomeren	0,1	G
19-10-84	A ₁ /K	broomdichloormethaan	9,3	G

Tabel I-2 Overige verbindingen, aangetoond bij de Gasstrip-GC/MS (G) en Extractie-GC/MS (E) (Vervolg)

Datum	Type winning	Verbinding	Concentratie µg/l	G/E
19-10-84	A ₁ /K	chloorbroommethaan	4,0	G
19-10-84	A ₁ /K	tribroommethaan	1,7	G
14-06-84	A ₁ /K	di-isobutylftalaat	0,7	E
14-06-84	A ₁ /K	di-butylftalaat	0,5	E
14-06-84	A ₁ /K	di-isobutylftalaat	1,5	E
11-04-85	A ₁	tetrachloormethaan	0,7	G

Tabel I-3 Resultaten Minerale Olie

Datum	Type winning	concentratie (mg/l)
17-08-84	B ₂	<0,05
14-09-84	A ₁	0,20
14-09-84	A ₂ /B ₂	<0,05
28-09-84	A ₁	0,25
05-02-85	A ₁	0,9
27-02-85	A ₁	0,15
11-07-84	A ₁	<0,1
05-07-84	B ₂ /B ₄	<0,05
05-04-84	B ₄	<0,1
16-07-84	B ₃	<0,1
03-10-84	A ₁	0,20
03-10-84	A ₁	<0,1
12-04-85	B ₂	0,40
12-04-85	A ₁	0,35 ⁽¹⁾
18-10-84	A ₁ /K	0,15

(1) Diesellucht bij monstername!

BIJLAGE II: ANALYSEVOORSCHRIFTEN

- II-1: Voorschrift voor gasstrip-GC/MS
- II-2: Voorschrift voor EOCl
- II-3: Voorschrift voor extractie-GC/MS

BIJLAGE II-1

VOORSCHRIFT VOOR DE BEPALING VAN VLUCHTIGE APO-
LAIRE VERBINDINGEN VAN GASSTRIP EN GASCHROMATO-
GRAFIE-MASSASPECTROMETRIE (GC-MS)

1 ONDERWERP

Dit voorschrift beschrijft een methode om vluchtige, apolaire verbindingen te bepalen in watermonsters.

2 TOEPASSINGSGEBIED

De beschreven methode is toepasbaar voor de bepaling van vluchtige, apolaire verbindingen in ongefiltreerde watermonsters van de volgende soorten: drinkwater, grondwater, oppervlaktewater en afvalwater met een gehalte groter dan 0,1 microgram per liter per individuele verbinding.

3 DEFINITIES

Voor dit voorschrift geldt de volgende definitie: vluchtige verbindingen zijn die verbindingen die onder de in dit voorschrift beschreven condities met gas uitdrijfbaar zijn en reversibel geadsorbeerd kunnen worden.

4 BEGINSEL

Het watermonster wordt zo genomen en bewaard, dat er geen vluchtige verbindingen ontwijken tijdens de monsternamen of het bewaren. Het monster wordt in een uitdrijfopstelling uitgeblazen, waarbij de vluchtige organische verbindingen met het gas worden meegevoerd door een kolom met adsorptiemiddel.

De vluchtige verbindingen worden hierbij geadsorbeerd. Voor de meting worden deze verbindingen door verhitting van de kolom gedesorbeerd en overgebracht in een gaschromatograaf, waarin de scheiding en de meting van de verbindingen plaats vindt.

5

REAGENTIA

- stikstof, vrij van vluchtige organische verbindingen
- adsorptiemiddel, bijvoorbeeld tenax-TA, korrelgrootte 177-250 micrometer (60-80mesh) (polymeer van 2,6-difenyl-p-fenyleenoxide)
- glaswol

6

TOESTELLEN EN HULPMIDDELEN

Maak al het toegepaste glaswerk, inclusief monsterflessen, vetvrij. Spoel al het glaswerk, inclusief de monsterflessen, met gedemineraliseerd water en droog het vervolgens in een stoof gedurende minstens 3 uur bij 150-200°C.

- monsterflessen (glas, inhoud 500 ml) met schroefdop en teflon-inlegfolie
- uitdrijfopstelling volgens tekening (figuur II-I)
- adsorptiekolom van glas, buitenmiddellijn van 7 mm, binnenmiddellijn van 4,5 mm lengte 150 mm, aan één zijde voorzien van een stukje sinterglas. Prepareer de kolom door deze te pakken van 0,3 g adsorptiemiddel met behulp van een propje glaswol. Conditioneer de adsorptiekolom vervolgens in het desorptietoestel gedurende 3 uur bij 300 graden Celcius onder het doorleiden van stikstofgas. Gedurende alle bewerkingen met de adsorptiekolom

dient deze niet met de vingers te worden aangeraakt.

- koelwater met een temperatuur van 10 graden Celcius
- regelbare verwarming voor de rondbodemkolf
- gaschromatograaf/massaspectrometer voorzien van macroinjectiesysteem (H₂O (12) 1979, p. 174-177)

7

MONSTERNAME EN CONSERVERING

Voor alle monsters geldt, dat blootstelling aan de lucht, ook tijdens de monsterneming, zoveel mogelijk moet worden vermeden; tevens dienen de monsterflessen geheel te worden gevuld. De monsters dienen zo spoedig mogelijk in bewerking te worden genomen. Ze mogen, mits in donker en in een koelkast, ten hoogste drie dagen worden bewaard.

Spoel de monsterfles driemaal met het te bemonsteren water, voordat de monsterfles zeer behoedzaam langs de wand gevuld wordt. Gebruik van kunststofmateriaal, anders dan teflon, dient te worden vermeden. Gebruik, afhankelijk van plaatselijke situaties, koppel- en verloopstukken en teflon slangenmateriaal.

8

WERKWIJZE

Voer de analyse uit in een laboratoriumruimte, die vrij is van vluchtige organische verbindingen. Breng 500 ml van het gekoelde watermonster door rustig overschenken in de kolf van de uitdrijfpstelling. Neem, indien het water naar verwachting veel vluchtige verbindingen bevat, een kleinere hoeveelheid van het monster. Als er minder monster in bewerking wordt genomen, dient het volume in de kolf aangevuld te worden

tot 500 ml met water, vrij van vluchtige verbindingen. Plaats de bolkoeler op de kolf en klem de adsorptiekolom in de top van de koeler. Leid gedurende 45 minuten stikstof met een gasstroom van 40 ml/min. door het watermonster, terwijl dit monster in 10 minuten wordt verwarmd tot 95 graden Celcius.

Opmerking

De temperatuur van het koelwater heeft grote invloed op het rendement van de geïsoleerde verbindingen en moet aan de eis van 10 graden Celcius voldoen.

9

DESORPTIE

Verwijder de adsorptiekolom van de bolkoeler en plaats deze in het desorptietoestel. Desorbeer de vluchtige verbindingen bij 290 graden Celcius gedurende 20 minuten van de kolom, onder gelijktijdige koeling van de gaschromatografische kolom tot -40 graden Celcius.

10

METING

Zie voor de instelling van de gebruikte gaschromatograaf en massaspectrometer de bij dit apparaat behorende handleiding. De overige omstandigheden zijn als volgt:

- kolom: WCOT, fused silica, 0,32 mm inwendige diameter, 50 m lengte, vloeibare fase CP-sil-5-CB, filmdikte 1,2 micrometer
- draaggas: helium of stikstof, voordruk helium 1 bar, voordruk stikstof 0,6 bar
- oventemperatuur: 25-300 graden Celcius, geprogrammeerd met 4 graden per minuut
- massaspectrometer: -ionisatie: electronimpact

11 BEREKENING

Voer met behulp van een standaardoplossing van de te meten vluchtige organische verbindingen een ijking uit en bereken de gehalten overeenkomstig. Corrigeer voor de blanco analyse en rond de uitkomsten af volgens tabel 1.

Tabel 1 afronding

gehalte in microgram per liter		afroonden op
groter dan	tot en met	
0	10,0	0,1
10	100	1
100	1000	10

12 VERSLAG

Vermeld in het verslag alle gegevens, die nodig zijn voor de identificatie van het monster; het toegepaste voorschrift; eventuele bijzonderheden tijdens de analyse waargenomen, die het analyseresultaat kunnen beïnvloeden; alle andere, niet in dit voorschrift opgenomen handelingen.

1. driehals-rondbodemkolf, inhoud 100 ml
2. inleidbuis voor thermokoppel
3. gasinleidbuisje
4. bolkoeler (zie figuur 2)

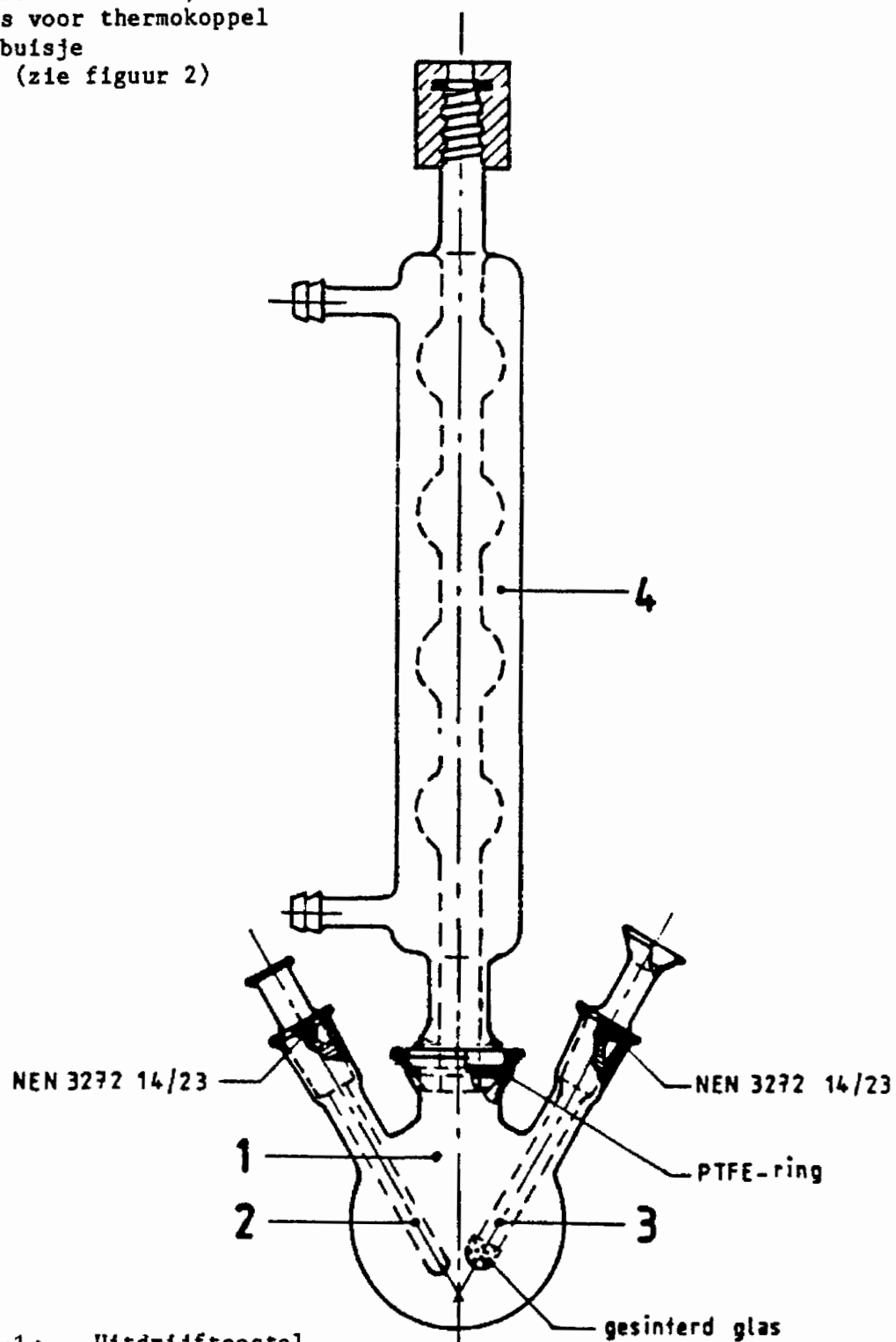


Fig. II-1: Uitdrijftoestel

BIJLAGE II-2

VOORSCHRIFT VAN DE BEPALING VAN HET GEHALTE EXTRAHEERBAAR ORGANOHALOGEEN IN WATER

1 ONDERWERP

Dit voorschrift beschrijft een methode voor de bepaling van het halogeengehalte van niet-vluchtige, met petroleumether extraheerbare organohalogeenvverbindingen (EOX) in watermonsters, waarbij X staat voor de halogenen chloor, broom en jood.

2 TOEPASSINGSGEBIED

De beschreven methode is toepasbaar voor de bepaling van het EOX-gehalte in ongefiltreerde monsters van de volgende watersoorten: drinkwater, grondwater, oppervlaktewater en afvalwater met een gehalte groter dan 3 nmol/l aan X of circa 0,1 µg/l aan Cl. Het gehalte aan onopgeloste bestanddelen bepaald volgens NEN 6484, mag niet meer dan 100 mg/l bedragen.

Opmerking

Indien het gehalte aan onopgeloste bestanddelen groter is dan 100 mg/l, dient dit door middel van bezinking en decanteren te worden verlaagd.

3 DEFINITIES

niet - vluchtige verbindingen: Verbindingen die bij de concentrering van het extractiemiddel niet meeverdampen.

4 BEGINSEL

Het watermonster wordt zo genomen en bewaard dat er geen veranderingen in de samenstelling van de organohalogeenvverbindingen plaatsvinden. Het watermonster wordt geëxtraheerd met petroleumether; het extract wordt ingedampt. Van het extract wordt een gedeelte in een hete kwartsbuis geïnjecteerd, waarin de organohalogenen worden omgezet in de overeenkomstige waterstofhalogeniden, die microcoulometrisch worden bepaald.

5 REAGENTIA EN HULPSTOFFEN

Gebruik uitsluitend gedestilleerd water.

Alle reagentia en hulpstoffen dienen ten minste van analysekwaliteit te zijn; de bruikbaarheid van deze stoffen dient vooraf te worden gecontroleerd door een blancobepaling uit te voeren (zie 8.3).

5.1 Petroleumether, kooktraject 40-60°C ($\underline{c}(X) < 0,01 \mu\text{mol/ml}$ na concentreren van 200 ml naar 1 ml).

5.2 Watervrij natriumsulfaat. Verhit Na_2SO_4 gedurende 3 h bij 500 °C.

5.3 n-Hexadecaan ($\underline{c}(X) < 0,01 \mu\text{mol/ml}$).

Opmerking

In plaats van n-hexadecaan mag ook octanol-1 worden gebruikt.

5.4 Aldrin, zuiverheid > 95 %.
Bereid een oplossing met een Cl-gehalte van 117 mg/l door 20 mg aldrin op te lossen in

100 ml aceton (5.10). Maak van deze oplossing een 10- en 100-voudige verdunning in petroleum-ether/n-hexadecaan (90 + 10, V/V).

5.5 Kooksteentjes.

5.6 Stikstof.

5.7 Natriumthiosulfaatoplossing, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$. Los 24,8 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ op in 1 l water.

5.8 Aceton.

6 TOESTELLEN EN HULPMIDDELEN

6.1 Monsterflessen van glas, gekalibreerd, inhoud 1 l, met schroefdop en PTFE^{*}-inlegfolie.

6.2 Scheitrechters, inhoud 2 l, met PTFE-kraan.

6.3 Conische kolven, inhoud 500 ml.

6.4 Schudapparaat, horizontale beweging, ten minste 300 slagen per minuut.

6.5 Indamptoestel volgens Kuderna Danish (zie de figuur II-2).

6.6 Waterbad.

6.7 Microcoulometer voor de bepaling van organohalogeenverbindingen, waarmee 10 ng chloor per titratie met een standaardafwijking < 10 % kan

* PTFE = polytetrafluoretheen

worden bepaald en die is uitgerust met een gas-wasser gevuld met geconcentreerd zwavelzuur, ter verwijdering van storende componenten. Het rendement van deze microcoulometer voor aldrin dient ten minste 90 % te zijn.

7 MONSTERNEMING EN CONSERVERING

7.1 Monsterneming

Raadpleeg hiervoor NEN 6600.

Vul de monsterflessen geheel met het te bemonsteren water.

In het geval van drinkwater kan na doorstromen van de leiding direct onder het tappunt de fles gevuld worden.

Verwijder indien het drinkwater is gehoord aanwezig vrij chloor door toevoeging van 0,2 ml van de natriumthiosulfaatoplossing (5.9). Deze dosering wordt verhoogd van 0,2 ml voor iedere mg/l aan totaal vrij chloor.

Opmerking

Meet hiervoor vooraf in een apart monster het gehalte aan totaal vrij chloor volgens NEN 6480.

Bij grondwater is gebruik van een pomp meestal noodzakelijk.

Bemonstering van oppervlakte- en afvalwater kan plaatsvinden door de fles op de juiste plaats vol te laten lopen of met behulp van speciaal daarvoor ontwikkelde bemonsteringstoestellen.

7.2 Conservering

De monsters dienen zo spoedig mogelijk te worden geëxtraheerd.

De monsters mogen, mits in het donker bij 4°C , ten hoogste 7 dagen worden bewaard.

8 WERKWIJZE

8.1 Extractie en concentrering

De extractie dient uitgevoerd te worden in een laboratoriumruimte die vrij is van halogeen bevattende oplosmiddelen (bijvoorbeeld di-, tri- of tetrachloormethaan).

Breng 1,00 l van het watermonster (zie 7.1) over in een scheitrechter van 2 l. Spoel de lege monsterfles na met 100 ml petroleumether (5.1) en extraheer hiermee het water door middel van krachtig schudden gedurende 5 minuten. Scheid de organische fase af. Breek een eventuele aanwezige emulsie.

Opmerking

Een emulsie kan worden gebroken door bijvoorbeeld verwarmen of afkoelen of ultrasoon trillen.

Extraheer het water nogmaals met 100 ml petroleumether. Scheid de organische fase af en verzamel de extracten.

Voeg, ten einde het extract te drogen, water-vrij natriumsulfaat (5.2) toe.

Schud gedurende een halve minuut en breng het extract over in het indamptoeistel volgens Kuderna Danish (6.5). Was het natriumsulfaat na met 3 maal 10 ml petroleumether.

Opmerking

Vermijd lange contacttijden van het natriumsulfaat en het extract in verband met mogelijke verliezen van organische verbindingen door adsorptie aan het natriumsulfaat.

Damp het gedroogde extract na toevoeging van een kooksteentje tot ongeveer 5 ml in.

Voeg 100 µl n-hexadecaan (5.3) toe en concentreer bij kamertemperatuur, door overleiden van stifstof (5,8) tot 1,00 ml.

8.2 Bepaling van het organohalogeengehalte

Injecteer 10 - 100 µl van het ingedampte extract of oplosmiddel in de apparatuur voor de bepaling van het organohalogeengehalte met een in de handleiding voorgeschreven snelheid.

Leid deze verbindingen in de kwartsbuis van de microcoulometer en verbrand deze bij 850°C in een zuurstof-argon-atmosfeer zodat ze worden omgezet in eenvoudige reactieprodukten (HCl, H₂O, CO₂, enzovoort).

Raadpleeg voor de bediening van de microcoulometer de handleiding.

8.3 Blancobepaling

Omdat de blancowaarde en de spreiding daarin, van de gebruikte reagentia en hulpstoffen de analyseresultaten in het lage gebied sterk beïnvloeden dient bij ingebruikneming van een nieuwe voorraad een controle plaats te vinden waarbij deze middelen op gelijke wijze als bij monsters worden behandeld.

9 BEREKENING

Met behulp van de tweede wet van Faraday kan worden berekend hoeveel halogeen absoluut getitreerd is:

$$\underline{n} = \frac{Q}{F}$$

waarin:

$\underline{n}$ is de hoeveelheid halogeen in μmol ;

$\underline{Q}$ is de uitslag van de microcoulometer, in μC ;

$\underline{F}$ is de constante van Faraday = 96485 C/mol.

De concentratie organohalogeen in water wordt met de volgende formule berekend:

$$\underline{c} = \frac{\underline{Q}_e - \underline{Q}_b}{\underline{F}} \cdot \frac{\underline{V}_e}{\underline{V}_b} \cdot \frac{1}{\underline{V}_m}$$

waarin:

$\underline{c}$ is de concentratie organohalogeen, in $\mu\text{mol/l}$;

$\underline{Q}_e$ is de uitslag van de microcoulometer voor het monsterextract, in μC ;

$\underline{Q}_b$ is de uitslag van de microcoulometer voor het ingedampt extractiemiddel (inclusief n-hexadecaan), in μC ;

$\underline{V}_e$ is het volume van het extract, in ml;

$\underline{V}_b$ is het geïnjecteerde volume van het geconcentreerde extract, in ml;

$\underline{V}_m$ is het volume van het monster, in l;

$\underline{F}$ is de constante van Faraday = 96485 C/mol.

Wanneer de uitkomst vermenigvuldigd wordt met de atoommassa van chloor (= 35,5 g/mol) krijgt men het chloorgehalte EOCl in $\mu\text{g/l}$, hetgeen echter alleen juist is wanneer uitsluitend chloor aan het resultaat heeft bijgedragen. Corrigeer het gevonden gehalte voor de blanco-waarde van de meetprocedure (zie 8.3).

Rond de uitkomst af volgens tabel 1 of 2.

10

BEREKENING

Voer met behulp van een standaardoplossing van de te meten vluchtige organische verbindingen een ijking uit en bereken de gehalten overeenkomstig.

Corrigeer voor de blanco analyse en rond de uitkomsten af volgens tabel 1.

Tabel 1 Afronding

c(X) µmol/l		afronden op
groter dan	tot en met	(µmol/l)
0	1,00	0,01
1,0	10,0	0,1
10	100	1

Tabel 2 Afronding

EOCl µg/l		afronden op
groter dan	tot en met	(µg/l)
0	10,0	0,1
10	100	1
100	1000	10

BIJLAGE II-3

VOORSCHRIFT VOOR DE BEPALING VAN MATIG-VLUCHTIGE APOLAIRE ORGANISCHE VERBINDINGEN MET BEHULP VAN EXTRACTIE-GASCHROMATOGRAPHIE MASSASPECTROMETRIE

1 ONDERWERP

Dit voorschrift beschrijft een methode om matig-vluchtige apolaire verbindingen te bepalen in watermonsters.

2 TOEPASSINGSGEBIED

De beschreven methode is toepasbaar voor de bepaling van matig-vluchtige apolaire verbindingen in (ongefiltreerde) watermonsters met een gehalte groter dan 0,1 µg per liter per individuele verbinding.

3 DEFINITIES

Matig-vluchtige verbindingen zijn die verbindingen die met petroleumether uit water extraheerbaar en gaschromatografeerbaar zijn.

4 BEGINSEL

Het watermonster wordt zo genomen en bewaard dat er geen veranderingen in de samenstelling van de matig-vluchtige verbindingen plaatsvinden.

Het watermonster wordt geëxtraheerd met petroleumether. Het extract wordt ingedampt. Van het extract wordt een gedeelte geïnjecteerd in een gaschromatograaf gekoppeld aan een massaspectrometer waar scheiding respectievelijk identi-

ficatie en kwantificering van de verbindingen plaatsvinden.

5 REAGENTIA EN HULPSTOFFEN

5.1 Petroleumether, kooktraject 40-60°C, vrij van storende verbindingen.

5.2 Watervrij natriumsulfaat. Verhit Na_2SO_4 gedurende 3 h bij 500°C.

5.3 Stikstof.

6 TOESTELLEN EN HULPMIDDELEN

6.1 Monsterflessen van glasinhoud 1 liter, met schroefdop en PTFE-inlegfolie.

6.2 Scheitrechter, inhoud 2 l met PTFE-kraan.

6.3 Schudapparaat, horizontale beweging, ten minste 300 slagen per minuut.

6.4 Indamptoestel volgens Kuderna Danish (zie figuur II-2).

6.5 Waterbad.

6.6 Gaschromatograaf-massaspectrometer voorzien van macroinjectiesysteem (H_2O (12) 1979, p. 174-177).

7 MONSTERNEMING EN CONSERVERING

Spoel de monsterfles drie maal met het te bemonsteren water, alvorens de monsterfles, direct onder het tappunt, te vullen.

De monsters dienen zo spoedig mogelijk te worden geëxtraheerd.

De monsters mogen, mits in het donker bij 4°C, ten hoogste drie dagen worden bewaard.

8

WERKWIJZE

Extractie

De extractie dient uitgevoerd te worden in een laboratoriumruimte die vrij is van matig-vluchtige verbindingen.

Breng 1,00 l van het watermonster over in een scheitrechter van 2 l. Spoel de lege monsterfles na met 100 ml petroleumether en extraheer hiermee het water door middel van krachtig schudden gedurende 5 minuten.

Scheid de organische fase af. Breek een eventueel aanwezige emulsie (bijvoorbeeld door verwarmen/afkoelen of ultrasoon trillen).

Extraheer het water nogmaals met 100 ml petroleumether. Scheid de organische fase af en verzamel de extracten.

Voeg, teneinde het extract te drogen, watervrij natriumsulfaat (5.2) toe.

Schud gedurende een halve minuut en breng het extract over in het indamptoestel volgens Kuderna Danish (6.4). Was het natriumsulfaat driemaal met 10 ml petroleumether.

Opmerking

Vermijd lange contacttijden van het natriumsulfaat en het extract in verband met mogelijke verliezen van organische verbindingen door adsorptie aan het natriumsulfaat.

Damp het extract in na toevoeging van een kooksteentje tot ongeveer 5 ml.

Concentreer het extract vervolgens tot 1,00 ml

door overleiden van stikstof (5.3) bij kamertemperatuur.

Meting

Zie voor de instelling van de gaschromatograaf-massaspectrometer de bij deze apparatuur behorende handleiding.

- Kolom: WCOT, fused silica, 0,32 mm inwendige diameter, 50 m lengte vloeibare fase CP-sil-5-CB, filmdikte 1.2 μm .
- Draaggas: helium, voordruk 1 bar.
- Oventemperatuur: 40-310°C, geprogrammeerd met 4° per minuut.
- Massaspectrometer: electronimpact ionisatie.

9

BEREKENING

Voer met behulp van een standaardoplossing van de te meten vluchtige organische verbindingen een ijking uit en bereken de gehalten overeenkomstig.

Corrigeer voor de blanco analyse en rond de uitkomsten af volgens tabel 1.

Tabel 1 Afronding

gehalten in μg per liter		
groter dan	tot en met	afronden op
0	10	0,01
10	100	1
100	1000	10

VERSLAG

Vermeld in het verslag alle gegevens, die nodig zijn voor de identificatie van het monster, het toegepaste voorschrift, eventuele bijzonderheden tijdens de analyse die het analyseresultaat kunnen beïnvloeden.