

Karakterisering van bronnen van bodemverontreiniging op voormalige gasfabrieksterreinen

Samenvatting

Bron en pluim

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

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

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

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

Doel en opzet onderzoek

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

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

Het onderzoek is uitgevoerd op twaalf voormalige gasfabrieksterreinen en één terrein van een voormalige kleurstoffenfabriek waar cyanidehoudende ijzeraarde van gasfabrieken als grondstof voor de kleurstoffenproductie is gebruikt. Op basis van bestaande gegevens zijn deze terreinen gekarakteriseerd aan de hand van aantal, aard, ligging en grootte van de bronnen en ligging, aard en omvang van de pluim. Daarnaast zijn op elk van de terreinen één of meer bronnen bemonsterd waarna op deze bronmonsters een analytisch chemische karakterisering is uitgevoerd. Tenslotte is informatie verzameld over de ouderdom en voormalige

inrichting van de terreinen en over de processen zoals die in het algemeen bij gasfabrieken hebben plaatsgevonden. De onderlinge relaties tussen al deze gegevens zijn in beeld gebracht. Daarbij heeft de nadruk gelegen op het toetsen van de voorspellingen over het gedrag van verontreinigende componenten op basis van de chemische bronkarakterisering aan de situatie in het veld en de voorspellende waarde die aan historische en veldkarakteristieken kan worden gegeven.

Teer

Samenstelling

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

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

Uitloging en verspreiding

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

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

Risico's

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

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

Locatie en herkomst

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

Cyaniden

Gaszuivering

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

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

Blauwkleuring en evenwicht

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

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

Denkconcept

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

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

Risico's

De concentraties zoals gemeten in de evenwichtsexperimenten zijn gebruikt om de mate van HCN-vorming te evalueren. Modelberekeningen geven aan dat risico's in het algemeen niet zijn te verwachten. De grootste kans hierop bestaat nog op terreingedeelten die over een groter aaneengesloten oppervlak verontreinigd zijn met duidelijk blauwgekleurd materiaal. Daarbij geldt de aantekening dat het gebruikte rekenmodel gebaseerd is op laboratoriumgegevens en nooit op grotere schaal of in het veld is gevalideerd.

Locatie en herkomst

Evenals voor teer is ook voor cyaniden achteraf gepoogd een relatie te leggen tussen het gedrag van de verontreinigende componenten en de verschijningsvorm in het veld of de plek op de locatie waar zij zijn aangetroffen. Duidelijk is dat bij het

in kaart brengen van bronnen van cyanideverontreiniging niet alleen moet worden gelet op blauwe grond maar ook op kalkachtig materiaal en op ijzeraarde zonder kleuring.

Thiocyanaat

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

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