



Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu
*Ministerie van Volksgezondheid,
Welzijn en Sport*

NOBOWA-2014-022

A. van Leeuwenhoeklaan 9
3721 MA Bilthoven
Postbus 1
3720 BA Bilthoven
www.rivm.nl

T 030 274 91 11
F 030 274 29 71
info@rivm.nl

Modellering van eerste orde afbraak van vinylchloride in VolaSoil

Auteurs^{*1}: A.M. Wintersen, J.P.A. Lijzen en P.F. Otte

^{*1} Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), Centrum voor Duurzaamheid, Milieu en
Gezondheid

Contact:
arjen.wintersen@rivm.nl

Datum: 1 oktober 2014

Deze notitie werd opgesteld in opdracht van de het Ministerie van Infrastructuur en Milieu in het
kader van het project Bodemkwaliteit en Risicobeoordeling (M/607711)

Delen uit deze publicatie mogen worden overgenomen op voorwaarde van bronvermelding:
Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), de titel van de publicatie en het jaar van
uitgave.

Inhoudsopgave

1 Samenvatting	4
2 Implementatie transportvergelijking in Volasoil (nu en voorgesteld)	5
2.1 Mogelijkheden voor oplossen van de 1-dimensionale vergelijking voor convectief en diffusief transport	6
2.2 In beeld: afbraak in Volasoil	7
3 Keuze van 1 ^e orde afbraakconstante.....	9
4 Voorbeeldberekeningen	11
4.1 Uitgangsscenario.....	11
4.2 Invloed afbraak en transportlengte op binnenluchtconcentratie	11
5 Voorstel: Implementatie van afbraak in Volasoil.....	13
Dankwoord	14
Literatuur	15
Bijlage 1. Modelbeschrijving	16
Bijlage 2. Achtergrondinformatie afbraak chloorethenen, specifiek VC	18
Bijlage 3. Afbraakconstanten uit literatuur vinylchloride.....	21
Bijlage 4. Herevaluatie fysisch-chemische parameters vinylchloride	25

1 Samenvatting

Bij verontreinigingen van grondwater met de oplosmiddelen tetrachlooretheen (PER) en trichlooretheen (TCE), wordt monochlooretheen (vinylchloride; VC) gevormd. Vinylchloride is zeer vluchtig en al bij een lage blootstelling schadelijk voor de gezondheid. Als gevolg hiervan voorspellen de blootstellingsmodellen CSOIL en VolaSoil bij relatief lage concentraties VC in het grondwater een overschrijding van het MTR.

In de praktijk blijkt echter dat VC in de binnenlucht van gebouwen waaronder zich een grondwaterverontreiniging bevindt, bij metingen niet of in mindere mate wordt aangetroffen (Lijzen et al, 2012, Wintersen et al, 2013). In de praktijk van bodemrisicobeoordelingen leidt dit tot veel 'vals positieve' signalen. Al langere tijd bestaat het vermoeden dat afbraak van VC een belangrijke rol speelt bij de snelle afname van concentraties van deze stof in de onverzadigde zone. Uit recente studies blijkt dat VC onder uiteenlopende omstandigheden relatief snel afbreekt (Wintersen et al. 2013, Patterson et al. 2013) op een schaal (en met een snelheid) die groter is dan tot nu toe werd verondersteld.

Het uitdampingsmodel Volasoil bevat vergelijkingen voor diffusief en convectief transport door de onverzadigde zone waarmee de concentraties van vluchtige verbindingen in kruipruimte en binnenlucht worden berekend (Waitz, 1996). Deze notitie beschrijft een aanpak waarmee eerste orde afbraak kan worden toegevoegd aan het bestaande formularium van Volasoil. Met deze rekenwijze wordt het mogelijk om de gevolgen van afbraak van VC (en mogelijk ook van andere stoffen) in de onverzadigde zone tot uitdrukking te brengen in de met Volasoil berekende binnenluchtconcentraties. Het laatste deel van deze notitie bevat voorbeeldberekeningen die de consequenties van het meenemen van afbraak inzichtelijk maken.

Onderdeel van deze notitie is verder een herevaluatie van de fysisch-chemische parameters van vinylchloride (Bijlage 4). Deze aanpassing heeft eveneens consequenties voor de risicobeoordeling van vinylchloride. In de voorbeeldberekeningen in deze notitie wordt al rekening gehouden met de aangepaste parameters.

2 Implementatie transportvergelijking in Volasoil (nu en voorgesteld)

Het Volasoilmodel berekent het transport van stoffen door de onverzadigde zone als gevolg van diffusie en convectie. De massabalansvergelijking voor een 1-dimensionaal systeem is (als in o.a. Jury et al. 1983):

$$\partial C_T + \frac{\partial J_s}{\partial z} + \mu C_T = 0$$

Waarbij:

- (1)
- | | |
|-------|--|
| C_T | Totale concentratie in de bodem (gecombineerd voor drie fasen) [g/m ³] |
| J_s | Massaflux [g/m ² d] |
| z | Transportafstand [m] |
| μ | 1 ^e orde afbraakconstante [1/d] |

De totale massaflux door de bodem wordt beschreven met de volgende vergelijking:

$$J_s = -D_G \left(\frac{\partial C_G}{\partial z} \right) - D_L \left(\frac{\partial C_L}{\partial z} \right) + J_G C_G + J_L C_L$$

Waarbij:

- (2)
- | | |
|-------|--|
| D_G | Diffusiecoëfficiënt bodemlucht [m ² /s] |
| D_L | Diffusiecoëfficiënt poriewater [m ² /s] |
| J_G | Convectiesnelheid bodemlucht [m/s] |
| J_L | Convectiesnelheid poriewater [m/s] |

In het huidige volasoil wordt afbraak niet in beschouwing genomen en daarmee vervalt de betreffende term in vergelijking 1. Waitz et al. (1996) geven een analytische oplossing voor het massatransport (zonder afbraak) door de bodem.

Onder andere Jury et al. (1983) tonen aan dat uit vergelijking (1) en (2) kan worden afgeleid dat:

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = D_E \frac{\partial^2 C_T}{\partial z^2} - V_E \frac{\partial C_T}{\partial z} - \mu C_T$$

(3)

Waarbij:

- | | |
|-------|---|
| C_T | Totale concentratie in bodemmatrix [g/m ³] |
| t | Tijd [s] |
| D_E | Effectieve diffusiecoëfficiënt (gecombineerd voor lucht en water) [m ² /s] |
| V_E | Effectieve convectiesnelheid [m/s] |

Om de effecten van afbraak op het transport door de onverzadigde zone te kunnen berekenen dienen de vergelijkingen voor massatransport ditmaal opgelost te worden inclusief de term voor 1^e orde afbraak. Er is gekozen voor een benadering waarbij de vergelijkingen numeriek worden opgelost. Bijlage 1 beschrijft dit proces in meer detail. In de volgende [Sectie](#) worden de keuzen samengevat die hebben geleid tot deze oplossing. De resultaten in de daaropvolgende [Sectie](#) zijn verkregen aan de hand van deze oplossing.

2.1 Mogelijkheden voor oplossen van de 1-dimensionale vergelijking voor convectief en diffusief transport

Voordat gekozen werd voor een numerieke oplossing van de transportvergelijking is de mogelijkheid onderzocht om een analytische oplossing van de massabalansvergelijking (vgl 1 in Bijlage 1) te gebruiken. In de literatuur zijn veel oplossingen gepubliceerd bij uiteenlopende sets van randvoorwaarden. We zoeken een oplossing voor een partiële differentiaalvergelijking (vergelijking 3) van tweede orde in tijd en eerste orde in plaats. Daarmee ligt vast dat er drie randvoorwaarden nodig zijn, of één initiële voorwaarden en twee randvoorwaarden. De randvoorwaarden voor het bestaande Volasoil luiden:

$C_g(z=L, t) = C_{g0}$: Constante concentratie aan begin transportpad ('Infinite source')
 $C_g(0 < z < L, t=0)$: Initiële concentratie in bodem is 0
 $C_g(z=0, t) = 0$: Concentratie op grensvlak bodem/kruipruimte bedraagt 0

In deze laatste randvoorwaarden zit de aanname besloten dat de concentratie aan het bodemoppervlak verwaarloosbaar is ten opzichte van de concentratie vlak boven het freatisch vlak. Een alternatieve randvoorwaarde gaat uit van de aanwezigheid van een dunne laag stagnante lucht aan het bodemoppervlak waardoor de diffusie van de uittredende lucht plaatsvindt. De bovenstaande randvoorwaarde voor een nulconcentratie aan het oppervlak wordt vervangen door een vergelijking voor de flux door een luchtlaag met dikte d:

$$J_s(0, t) = -hC_G(0, t)$$

Waarbij:

$h = D_g/d$

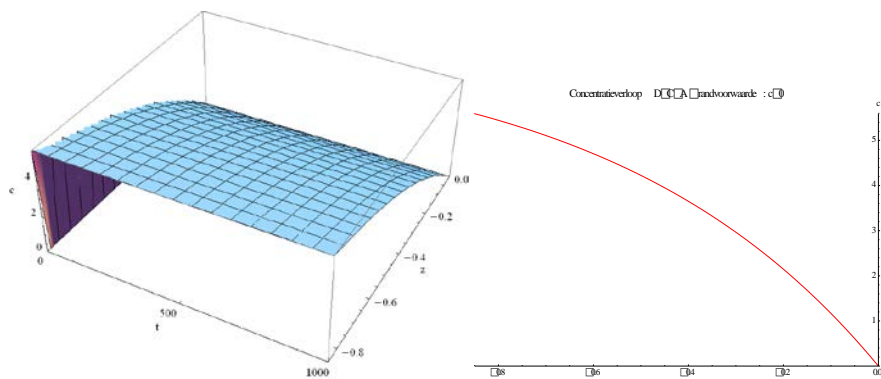
d = dikte luchtlaag

Voor bovenstaande randvoorwaarden zijn analytische oplossingen gepubliceerd van de massatransportvergelijking, in bijvoorbeeld Van Genuchten & Alves (1982). Deze oplossingen zijn echter niet altijd te reproduceren (bewijzen) en zijn niet altijd stabiel over een breed bereik van invoerwaarden. Bovendien bestaan de oplossingen vaak uit meerdere pagina's met vergelijkingen wat de kans op fouten aanzienlijk maakt.

Voor Volasoil is gebruik gemaakt van de mogelijkheid om met mathematische software een numerieke oplossing te berekenen van de transportvergelijking. Het voordeel van deze benadering is dat het betrouwbare resultaten oplevert, relatief eenvoudig is en veel flexibiliteit biedt ten aanzien van de keuze van randvoorwaarden. Zo geeft de 'Infinite source' benadering een abrupt verloop van concentraties/flux dat zich niet of moeilijk in een analytische oplossing laat vatten. Bovendien kon op deze manier aangetoond worden dat de keuze voor één van bovenstaande de randvoorwaarden aan het bodemoppervlak getsalmatig voor het berekende transport geen verschil maakt.

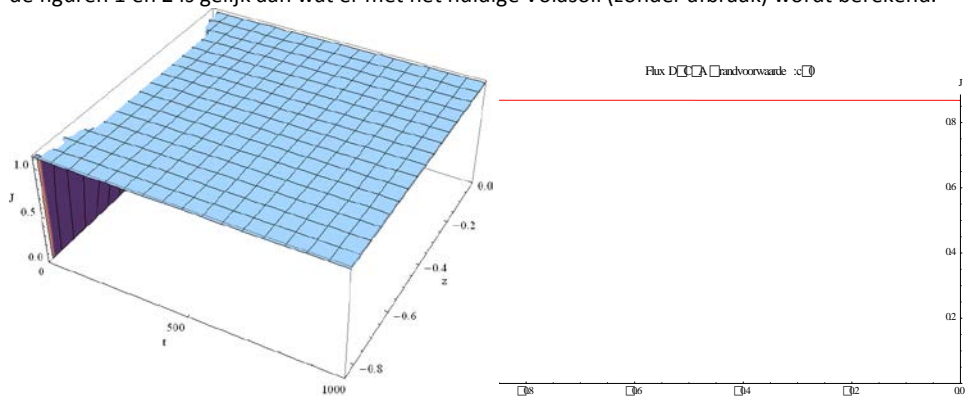
2.2 In beeld: afbraak in Volasoil

Met de numerieke oplossing van de transportvergelijkingen (Bijlage 1) kan de concentratie en flux op elk tijdstip en locatie in het 1-dimensionale model worden berekend.



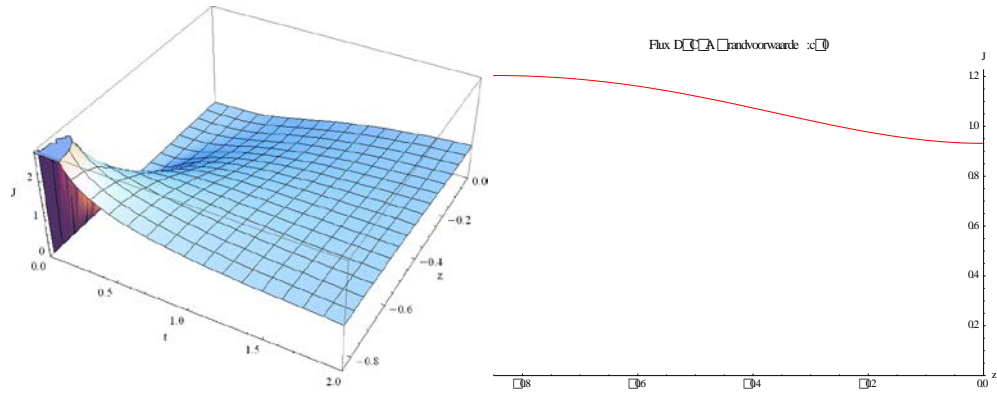
Figuur 1. Concentratieverloop vinylchloride in tijd en plaats (links; t=tijd, z=afstand, C=concentratie) en bij Steady State (rechts; x-as: plaats, z-as:concentratie). De 'sprong' in de linker plot wordt veroorzaakt door de keuze van de randvoorwaarden. C=bulkmediumconcentratie.

De figuren 1 en 2 geven respectievelijk het concentratieverloop en de massaflux weer voor het standaardscenario in Volasoil (Tabel 1). De hoeveelheid massatransport zichtbaar wordt gemaakt in de figuren 1 en 2 is gelijk aan wat er met het huidige Volasoil (zonder afbraak) wordt berekend.



Figuur 2. Massaflux in tijd en plaats (l) en bij Steady State voor standaardscenario VolaSoil (geen afbraak)

De processen afbraak, diffusie en convectie beïnvloeden elkaar op ieder punt in het 1-dimensionale model en dienen dus in samenhang te worden beschouwd. Met behulp van de numerieke oplossing van de transportvergelijking kunnen we het effect van 1^e orde afbraak in de onverzadigde zone op het verloop van concentratie en flux inzichtelijk maken. Bij een voldoende lang transportpad en/of een relatief snelle afbraak is de invloed van afbraak op de totale flux duidelijk te zien in de grafiek waarin de flux wordt uitgezet tegen tijd en plaats (Figuur 3).



Figuur 3. Massaflux bij een (effectieve-bulk) halfwaardetijd van 2 dagen.

3 Keuze van 1^e orde afbraakconstante

Verondersteld wordt dat afbraak in de waterfase plaatsvindt. In de wetenschappelijke literatuur worden drie soorten experimentele afbraakgegevens gerapporteerd die in dit verband relevant kunnen zijn:

- afbraakconstanten op basis van laboratoriumexperimenten in de waterfase;
- afbraakconstanten uit experimenten in grondwater;
- afbraakconstanten op basis van experimenten in bodem (onverzadigde zone).

Afbraakconstanten van het eerste en tweede type worden omgerekend naar effectieve afbraakconstanten voor het bulk medium. De afbraak van VC is onder andere afhankelijk van aanwezigheid van micro-organismen, zuurstofverzadiging en temperatuur. Suarez en Rifai (1999) maakten een uitgebreide studie van beschikbare afbraakgegevens voor BTEX en VOCL onder uiteenlopende omstandigheden. Zij constateerden dat afbraakconstanten uit laboratoriumexperimenten in de regel hoger zijn dan gegevens verkregen met veldexperimenten. De verklaring die hiervoor wordt gegeven is dat in laboratoriumexperimenten condities worden geschapen die optimaal zijn voor afbraak.

De afbraak van vinylchloride in grondwater en de onverzadigde zone kan plaatsvinden onder uiteenlopende omstandigheden en volgens verschillende mechanismen. Op hoofdlijnen zijn te onderscheiden: aerobe en anaerobe oxidatie en reductieve dechlorering. Verder spelen andere substraten, zoals methaan en ethaan, waarschijnlijk een belangrijke bij de cometabolisatie (Suarez en Rifai, 1999; Verce en Freedman, 2001) van vinylchloride. De meeste experimentele gegevens zijn afkomstig van experimenten met biologische afbraak onder anaerobe condities in grondwater. Gegeven de beschikbaarheid van zuurstof in de onverzadigde zone kan echter worden verondersteld dat daar ook (of vooral) aerobe oxidatie van vinylchloride mogelijk is.

Suarez en Rifai rapporteren voor vinylchloride een spreiding van eerste orde afbraakconstanten in de waterfase uit experimenten op basis van cometabolisatie van 0,58 d⁻¹ tot 1,96 d⁻¹ (25-75 percentiel, op basis van 5 datapunten). Voor experimenten op basis van uitsluitend aerobe oxidatie bedraagt de bandbreedte van de afbraakconstanten 0,064 d⁻¹ tot 0,114 d⁻¹ (zie Bijlage 3. Afbraakconstanten uit literatuur vinylchloride

In een recent uitgevoerd grootschalig Europees onderzoek is (onder andere) onderzoek gedaan naar de biologische afbraakcapaciteit in grondwater (Citychlor, 2013). Bij dit onderzoek is ook de relatief grootschalige VOCL verontreiniging onder het centrum van Utrecht meegenomen. In dit onderzoek wordt gesteld dat ook in grondwater meer mechanismen verantwoordelijk zijn voor afbraak van VOCL dan uitsluitend reductieve dechlorering. In deze studie wordt het mechanisme van 'micro-aerofiele' afbraak beschouwd, waarbij andere micro organismen een rol spelen bij aerobe afbraak onder bepaalde omstandigheden waarbij kleine hoeveelheden zuurstof beschikbaar zijn. Deze micro-aerofiele afbraak is mogelijk ook het mechanisme waarlangs de aerobe afbraak in de onverzadigde zone plaatsvindt. In Bijlage 2 is een toelichting opgenomen over afbraak van VOCL en vinylchloride in het bijzonder.

Picone (2012) rapporteert juist hogere afbraaksnelheden van VC in microcosm studies (ten opzichte van aquatische experimenten). De gegeven mogelijke verklaringen hiervoor zijn: remming van diffusie (massaoverdracht) voor vluchtige stoffen als VC en de gunstigere condities voor micro-organismen in de onverzadigde zone ten opzichte van een 1 fase vloeistofssysteem.

De afbraakconstanten uit de experimenten van Picone bevinden zich tussen 0,16 d⁻¹ en 2,29 d⁻¹ voor de vloeistofbatches en 21,8 d⁻¹ en 292 d⁻¹ in de waterfase voor de microcosm studies waarin het poriewatergehalte werd gevarieerd .

Uit de onderzoeken die voor deze notitie werden beschouwd, blijkt dat de mate van afbraak van vinylchloride mede wordt bepaald door locatiespecifieke omstandigheden in de bodem die geen onderdeel vormen van de modelberekeningen met Volasoil. Daarbij valt vooral te denken aan: het zuurstofgehalte in de bodem en de aanwezigheid en samenstelling van micro-organismen. Vooralsnog is het daarom logisch om generiek een conservatieve 1^e orde afbraakconstante aan te houden. Voorgesteld wordt om de 25 percentielwaarde voor aerobe oxidatie uit het brede literatuuronderzoek van Suarez en Rifai (1999) van **0,064 d⁻¹** (in water, correspondeert met een halfwaardetijd van: c.a. 11 dagen). Door te veronderstellen dat afbraak uitsluitend in de waterfase plaatsvindt,

Een overzicht van alle beschouwde afbraakconstanten is opgenomen in Bijlage 2.

4 Voorbeeldberekeningen

4.1 Uitgangsscenario

Tabel 1 geeft de parameterwaarden van het uitgangsscenario voor de berekeningen. De bodemeigenschappen corresponderen met de Volasoil-instellingen voor een bodem van het type 'gemiddeld zand'. Dikgedrukte parameters zijn gebruikt als variabelen in de voorbeeldberekeningen.

Tabel 1. Parameterwaarden standaardscenario

Parameter	Waarde	Eenheid	Omschrijving
SD	1200000	g/m³	Bulkdichtheid
vw	0,15	-	Watergevulde porositeit
va	0,25	-	Luchtgevulde porositeit
vs	0,6	-	Volumieke fractie vaste fase
Kh_1	5374	Pa m ³ /mol	Henry coëfficiënt
Kh_2	2,28	-	Id. dimensieloos
Kd	4.75E-7	m ³ /g	Adsorptiecoëfficiënt
foc	0,058	-	Fractie koolstof
M	62,5	g/mol	Molecuulmassa
Da	0.95275345	m ² /d	Diffusiecoëfficiënt lucht
Dg	0.058613	m ² /d	Diffusiecoëfficiënt bodemlucht
kappa	1E-11	m ²	Permeabiliteit
nu	2.5E-10	Pa.d	Dyn viscositeit
Ks	0.04	m ² /Pa.d	Luchtgeleidendheid
dp	1	Pascal	Drukpotentiaal
z	0,85	m	Lengte transportpad
ve	0.00988939	m/d	Effectieve bulk bodemflux
De	0.0869471	m ² /d	Effectieve bulk diffusiecoëfficiënt
Cgw	1,00E+00	g/m ³	Concentratie in freatisch grondwater
Cg0	2,28E+01	g/m ³	Concentratie in bodemlucht
Halfwaardetijd	11	Dagen	Halfwaardetijd in dagen⁺
kday	0,064	1/d	1^e orde afbraakconstante (d-1)⁺

⁺ Aquatisch

4.2 Invloed afbraak en transportlengte op binnenluchtconcentratie

Met behulp van de numerieke oplossing van de transportvergelijking is het mogelijk om de invloed van afbraak op de massaflux inzichtelijk te maken. De afname van de massaflux als gevolg van afbraak is rechtevenredig met de afname van de concentratie in binnenlucht. De berekende afname kan op deze manier als 'assessmentfactor' voor afbraak op de met het reguliere Volasoilmodel berekende binnenluchtconcentratie worden toegepast. Het hiernavolgende onderdeel van deze notitie gaat verder in op de specifieke implementatie van de resultaten uit het numerieke model in Volasoil. Slechts een beperkt aantal parameters van het Volasoilmodel is vrij instelbaar. Veel van de parameters in het 'uitgangsscenario' (Tabel 1) zijn gekoppeld aan de keuze voor één van de zes bodemtypen: grof zand, middel zand, fijn zand, siltig zand, silt en klei. Het organisch koolstofgehalte en de fracties poriëlucht en -water variëren voor elk van deze bodemtypen en zijn daarmee van invloed op de mate waarin afbraak plaats kan vinden binnen de onverzadigde zone.

De parameter die daarnaast vrij ingesteld kan worden door de gebruiker is de diepte van de verontreiniging ten opzichte van de (kruipruimte)vloer van bebouwing. Bij een langer transportlengte neemt de retentietijd van een stof in de onverzadigde zone toe, en daarmee de gelegenheid voor afbraak om plaats te vinden. Tabel 2 toont voorbeelden van assessmentfactoren die zijn berekend voor verschillen in transportlengte en porositeit. Te zien is dat bij toenemende transportlengte en bij afnemende doorlaatbaarheid de invloed van afbraak groter wordt.

Tabel 2. Assessmentfactoren voor de verschillende bodemtypen en olopende transportlengten

Assessmentfactoren afbraak						
Bodemtype/ transportlengte [m]	1	2	3	4	5	6
Grof zand	0,97	0,87	0,74	0,59	0,46	0,34
Middel zand	0,93	0,75	0,54	0,36	0,23	0,14
Fijn zand	0,85	0,56	0,31	0,15	0,070	0,031
Siltig zand	0,85	0,56	0,30	0,15	0,070	0,031
Silt	0,27	0,023	0,0016	0,00010	7,768E-06	6,70E-07
Klei	0,00096	2,97E-07	8,80E-10	2,01E-12	0	0

5 Voorstel: Implementatie van afbraak in Volasoil

In het vorige onderdeel is een overzicht gegeven van het bereik van assessmentfactoren dat verkregen wordt wanneer afbraak wordt beschouwd voor verschillende bodemtypen en transportlengten. De berekening van deze assessmentfactoren vergt te veel tijd en reken capaciteit om dit 'real-time' in de Volasoil webapplicatie te implementeren. In plaats daarvan is een database gevuld met enkele honderden assessmentfactoren voor elk van de 6 bodemtypen bij verschillende transportlengten, variërend tussen 1 meter en 6 meter. De database is vergelijkbaar met Tabel 2, maar bevat assessmentfactoren voor veel meer tussenliggende transportlengten (intervallen van 10 cm). Het Volasoilmodel zal na de invoer van een specifieke set parameters door een gebruiker een assessmentfactor berekenen door de dichtstbijzijnde waarden uit de database te interpoleren. Bij transportlengten korter dan 1 meter is er sprake van geen of een zeer geringe afbraak. Bovendien wordt de invloed van kleine fluctuaties in de grondwaterspiegel groter en is de kans op kortsluitstromen groter. Deze factoren maken de invloed van afbraak op de uitdamping onzeker. Daarom wordt voorgesteld om vanaf transportafstanden van 1 meter rekening te houden met afbraak. Bij transportafstanden langer dan 6 m wordt de waarde voor 6 m toegepast. Voorgesteld wordt om tegelijk met de implementatie van afbraak in VolaSoil, de aanpassingen aan de fysisch-chemische parameters van vinylchloride door te voeren (zie Bijlage 4. Herevaluatie fysisch-chemische parameters vinylchloride).

Dankwoord

De auteurs bedanken Ankie Sterk (RIVM MLU/Universiteit Utrecht) voor haar hulp bij het oplossen van de transportvergelijking.

Literatuur

Citychlor (2013) Biodegradation capacity in Utrecht. Determining biodegradation processes for chlorinated contaminants using innovative next level monitoring techniques

Jury, W.A., Spencer, W.F. and Farmer, W.J. (1983) Behavior assessment model for trace organics in soil: I. Model description. *Journal of Environmental Quality*, 12 (4): 558-564.

Van Genuchten and Alves (1982) Analytical Solutions of the One-Dimensional Convective-Dispersive Solute Transport Equation. Agricultural Research Service Technical Bulletin Number 1661. United States department of agriculture.

Koorevaar P, Menelik G and Dirksen C. (1983). Elements of soil physics. Developments in soil science 13. Amsterdam, Elsevier.

Lijzen, J.P.A., Van Wijnen, H. en Wintersen, A.M. (2012) Risicobeoordeling van vinylchloride. Probleemverkenning uitdampingsrisico's uit grond en grondwater. RIVM rapport 607711011/2012. RIVM, Bilthoven.

Patterson, B.M., Aravena R., Davis G.B., Furness A.J., Bastow T.P. and Bouchard D. (2013) Multiple lines of evidence to demonstrate vinyl chloride aerobic biodegradation in the vadose zone, and factors controlling rates. *J Contam Hydrol*. 2013 Oct;153:69-77.

Sawyer, C.N. and McCarty, P.L. (1989) Chemistry for environmental engineering. McCraw Hill, New York.

Suarez, M. and Rifai, H. (1999) Biodegradation rates for fuel hydrocarbons and chlorinated solvents in groundwater. *Bioremediation Journal*, 3(4): 337 – 362.

Verce, M.F. and Freedman, D.L. (2000) Modeling the Kinetics of Vinyl Chloride Cometabolism by an Ethane-Grown *Pseudomonas* sp. *Biotechnology and Bioengineering* ,71 (4): 274–285, 2000/2001.

Koorevaar P, Menelik G and Dirksen C. (1983). Elements of soil physics. Developments in soil science 13. Amsterdam, Elsevier.

Wintersen, A.M., Lijzen, J.P.A. en Ramlal, M.R. (2013) Advies meten van vinylchloride in bodem- en binnenlucht. RIVM rapport 607711013/2013. RIVM, Bilthoven.

Bijlage 1. Modelbeschrijving

Uitgangspunten

De algemene massabalansvergelijking voor een drie-fase unsteady-state transport door een poreus medium is:

$$v_a \frac{\partial C_g}{\partial t} + \theta \frac{\partial C_l}{\partial t} + \rho \frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[v_a D_g \frac{\partial C_g}{\partial x} + \theta D_l \frac{\partial C_l}{\partial x} \right] - v_a J_g C_g - \theta J_w C_w - \theta \mu_l C_l \quad (1)$$

Waarin:

C_g	= concentratie in de gasfase [g/m ³]
C_l	= concentratie in de vloeistoffase [g/m ³]
C_s	= concentratie in de vaste fase [-]
v_a	= Porositeit [-]
θ	= Waterverzadigd poriënvolume [-]
ρ	= Bodemdichtheid [g/m ³]
D_g	= Diffusiecoëfficiënt in bodemlucht [m ² /s]
D_l	= Diffusiecoëfficiënt in bodemvocht [m ² /s]
μ_l	= eerste orde afbraakconstante in de waterfase [1/s]
x	= Transportafstand [m]
t	= Tijd [s]

Hierbij wordt uitgegaan van afbraak van de stof in de waterfase en convectie en diffusie in de water- en gasfase. Hierna wordt de massabalansvergelijking opgelost voor transport door de onverzadigde zone in het uitdampingsmodel Volasoil.

Oplossing vergelijking diffusief, convectief transport inclusief 1^e orde afbraak

Vergelijking 1 wordt numeriek opgelost met de volgende initiële en randvoorwaarde(n):

$C_g(z=L, t) = C_{g0}$: Constante concentratie aan begin transportpad ('Infinite source')
$C_g(0 < z < L, t=0)$: Initiële concentratie in bodem is 0
$C_g(z=0, t) = 0$: Concentratie op grensvlak bodem/kruipruimte bedraagt 0

Om de bulkparameters uit bovenstaande vergelijking om te rekenen naar concentraties in één van de drie fasen van het medium om te rekenen, worden de volgende partiticoëfficiënten gedefinieerd (zoals o.a. in Jury et al. 1983):

$$\begin{aligned} R_s &= \rho + \theta/K_D + v_a K_H/K_D \\ R_l &= \rho K_D + \theta + v_a K_H \\ R_g &= \rho K_D/K_H + \theta/K_H + v_a \end{aligned}$$

Hiermee kunnen we de effectieve eerste orde afbraakconstante berekenen uit de eerste orde afbraakconstante voor de waterfase:

$$\mu_e = \mu_l/R_l$$

De effectieve diffusiecoëfficiënt en de bulk convectiesnelheid worden als volgt berekend:

$$\begin{aligned} D_e &= D_g/R_g \\ v_e &= v_{sg}/R_g \end{aligned}$$

NB: in Volasoil wordt uitsluitend diffusie en convectie in de gasfase verondersteld.

De diffusiecoëfficiënt in lucht is gebaseerd op 'Grahams Law' (Sawyer & McCarty, 1989) en wordt geschat op basis van molecuulmassa (Van den Berg, 1995):

$$D_a = 1 \times 10^{-5} \sqrt{\frac{76}{M}}$$

Waarbij:

D_a = Diffusiecoëfficiënt in lucht [m²/s]

M = Molecuulmassa [g/mol]

Uit de diffusiecoëfficiënt voor lucht wordt de diffusiecoëfficiënt voor bodemlucht berekend op basis van de Millington-Quirk vergelijking (Jury et al. 1983):

$$D_g = v_a^{10/3} \frac{D_a}{(1 - \theta)^2}$$

De convectie van bodemlucht wordt berekend als functie van het drukverschil tussen kruipruimte en bodem volgens de wet van Darcy (Koorevaar et al. 1983) :

$$v_{sg} = K_s \frac{dp}{z}$$

Waarbij:

v_{sg} = Convectiesnelheid in gasfase [m/s]

K_s = Luchtgeleidendheid [m²/Pa s]

dp = Drukverschil tussen kruipruimte en bodem [Pa]

De luchtgeleidendheid K_s wordt als volgt berekend:

$$K_s = \frac{\kappa}{\eta}$$

Waarbij:

κ = Permeabiliteit van de bodem [m²Pa/s]

η = Dynamische viscositeit van lucht [2,16*10⁻⁵ Pas]

Tenslotte wordt de concentratie C_{g0} wordt eveneens berekend met behulp van de partiticoëfficiënt voor de gasfase:

$$C_{g0} = (C_{gw} * R_i) / R_g$$

Waarbij C_{gw} de concentratie in het grondwater is [g/m³].

Bijlage 2. Achtergrondinformatie afbraak chloorethenen, specifiek VC

Uit: Citychlor (2013) Biodegradation capacity in Utrecht. Determining biodegradation processes for chlorinated contaminants using innovative next level monitoring techniques

De biologische afbraak van chloorethenen kan via zowel anaerobe (reductieve dechlorering) als aerobe (aerobe oxidatie) processen verlopen. Onder de juiste anaerobe omstandigheden zijn alle gechloreerde ethenen afbreekbaar. Aerobe afbraak treedt alleen op voor *cis*-DCE en VC. Tot voor kort werd aangenomen dat in anaerobe bodempakketten ook afbraak van *cis*-DCE en VC mogelijk was via anaerobe oxidatie, waarbij nitraat, ijzer(III), sulfaat of CO₂ als elektronenacceptor wordt gebruikt in plaats van zuurstof. Een van de redenen voor deze voorgestelde afbraakroute was de waarneming dat pluimen met *cis*-DCE en VC in matig gereduceerde bodempakketten stabiel bleken te zijn zonder dat er volledige reductieve afbraak tot etheen of ethaan optrad. Recent onderzoek heeft aangetoond dat er in deze gevallen echter geen sprake is van anaerobe oxidatie maar van micro-aerofiele aerobe afbraak in overwegend anaerobe bodempakketten.

Hieronder worden de verschillende processen en bijhorende condities verder toegelicht.

Reductieve dechlorering

Bij reductieve dechlorering worden PER en TRI via *cis*-DCE en VC omgezet in etheen/ethaan. Reductieve dechlorering verloopt goed onder sterk gereduceerde (methanogene) omstandigheden. Dit is het afbraakproces voor chloorethenen dat tot op heden het best bestudeerd is. In dit afbraakproces wordt VOCl als elektronenacceptor gebruikt en wordt organisch koolstof als elektrondonor wordt gebruikt. PER en trichlooretheen (TRI) kunnen middels reductieve dechlorering onder ijzerreducerende tot methanogene condities worden afgebroken, hierbij wordt *cis*-dichlooretheen (*cis*-DCE) als afbraakproduct gevormd. Indien volledige afbraak plaatsvindt dan worden achtereenvolgens via *cis*-DCE de afbraakproducten vinylchloride (VC) en uiteindelijk het onschadelijke etheen en/of ethaan gevormd. Voor de volledige anaerobe afbraak van chloorethenen via reductieve dechlorering moet voldaan worden aan onderstaande randvoorwaarden:

- Aanwezigheid van gereduceerde omstandigheden.
- Aanwezigheid van voldoende organisch koolstof (TOC).
- Aanwezigheid van de dechlorerende bacteriën, met name *Dehalococcoides* sp.

In 2002 is ook aangetoond dat (an)aerobe oxidatie van etheen naar CO₂ onder sulfaatreducerende condities plaatsvindt. Dit betekent dat onder sulfaatreducerende condities reductieve dechlorering tot etheen plaats kan vinden maar dat vervolgens geen etheen of ethaan ophoping plaats hoeft te vinden.

Micro-aerofiele afbraak *cis*-DCE en VC

Bradley [1996, 1997, 1998a en 1998b] heeft in laboratorium experimenten onder verschillende redoxcondities het optreden van (anaerobe) oxidatie van VC en *cis*-DCE gerapporteerd. Uit meerdere onderzoeken van andere wetenschappers blijken de bevindingen van Bradley [2003] over anaerobe oxidatie niet te kloppen. Fang [2009] heeft in 350 afbraaktesten geen anaerobe oxidatie van *cis*-DCE en VC kunnen aantonen. De testen zijn uitgevoerd onder ijzer en mangaan reducerende condities. Schmidt (2008) heeft eveneens in 40 afbraaktesten onder nitraat, mangaan, ijzer en sulfaat reducerende condities geen anaerobe oxidatie van *cis*-DCE en VC kunnen aantonen. In deze afbraaktesten vond in het begin van de test wel afname van VC plaats. De concentratie afname stopte echter op het moment dat de zuurstofconcentratie lager werd dan 0,3 mg/l en de afbraaktest echt anaerob werd. Onder nitraat of ijzer reducerende condities kunnen toch lage zuurstofconcentraties aanwezig zijn [Gossett 2010]. Dat op enkele praktijklocaties oxidatieve afbraak plaats lijkt te vinden is volgens Fang [2009] en Gossett [2010]

mogelijk het gevolg van zeer lage zuurstofconcentraties die naar de diepte doordringen. In 2008 heeft ook Bradley aangegeven dat anaerobe oxidatie van VOCl in feite waarschijnlijk micro-aerofiele oxidatie is geweest. Zuurstof concentraties van 0,1 mg/l liggen vaak in de buurt van de detectiegrens van meetapparatuur, waardoor het aantonen van lage zuurstofconcentraties en het verbruik daarvan voor afbraak in de praktijk niet goed mogelijk is.

Micro-aerofiele afbraak van VC

De aerobe afbraak van VC is wijd verspreid. Er zijn drie groepen bacteriën die VC onder aerobe omstandigheden kunnen afbreken [Chuang et al 2010]:

- Methanotrofen
- Ethenotrofen
- VC-assimilerende bacteriën

Bacteriën die VC kunnen afbreken komen zowel op VC verontreinigde als op niet verontreinigde locaties voor [Mattes et al 2010]. Het is lastig om onderscheid te maken tussen aerobe etheen-afbrekers die wel VC kunnen afbreken en zij die VC niet kunnen afbreken [Gossett 2010]. Onderzoek van Yang heeft echter aangetoond dat etheen-afbrekers die langdurig worden blootgesteld aan VC na verloop van tijd in staat zijn om VC als groeisubstraat te gebruiken [Yang 2008].

De meest veel voorkomende VC-assimilerende bacterien in het milieu zijn *Mycobacterium* stammen (bijv. JS60, JS61, JS616, JS617 [Coleman 2002b]). Verder zijn er ook stammen van *Pseudomonas*, *Nocardiodes* (bijv JS614), *Ochrobactrum* en *Ralstonia* die VC kunnen afbreken. De genoemde JS strains hebben allen een lage K_s waarden voor VC en zuurstof, met andere woorden bij zeer lage VC concentraties en/of zeer lage zuurstofconcentraties zijn ze in staat om VC af te breken [Mattes].

Afbraak van VC is waargenomen bij zeer lage zuurstofconcentraties van 0,1-0,3 mg/l [Smidt & Tiehm 2008]. Er is slechts 2 mol zuurstof nodig om 1 mol VC af te breken (circa 1:1 op massabasis) [Gossett 2010]. Gossett geeft aan dat het niet mogelijk is om op basis van zuurstofmetingen vast te stellen/uit te sluiten of aerobe afbraak van VC op een locatie kan optreden, omdat VC oxidatie ook kan plaatsvinden bij zuurstofconcentraties van 0,02 mg/l [Gossett 2010]. Gossett verwacht dat de VC-oxideerders op het raakvlak tussen strikt anaerobe en aerobe zones voorkomen. Aerobe afbraak verloopt snel, dus VC zal niet lang aanwezig blijven in aerobe zones. In uitgevoerde experimenten blijkt dat de *Mycobacterium* soorten geen lagfase hebben terwijl de *Nocardiodes* species wel een lange lagfase hebben maar een veel snellere afbraak vertonen [Mattes 2010]. Optimum temperatuur van *Mycobacterium* is 30 °C, de optimale zuurgraad (pH) bedraagt 6-6,5. Er is veel variatie in kinetische parameters tussen de bekende aerobe VC-afbrekers. De lagfase varieert tussen 20-110 dagen. VC-afbrekers komen het meeste voor stroomafwaarts van anaerobe kernzone. VC afbrekers komen wijd verspreid voor en de aanwezigheid wordt niet alleen bepaald door de aanwezigheid van VC [Coleman 2002]. Afbraaksnelheid: 60 µmol/l in 12 dagen als alleen cis aanwezig is. In de aanwezigheid van 10 µmol/l VC nam de afbraaksnelheid af (20 dagen) en in de aanwezigheid van 110 µmol/l VC nog verder af (50 dagen). Als VC concentratie hoger is dan cis concentratie dan wordt eerst alle VC afgebroken en vervolgens pas de cis-DCE. Aanwezigheid van VC heeft dus nadelig effect op afbraak cis-DCE. [Zhou et al 2010].

Gossett beschrijft een proefopzet waarbij door middel van het inbrengen van LDPE (low density polyethylene) buisjes de micro-aerofiele afbraak van VC gevolgd kan worden. Afbraaksnelheden en proefopzet beschreven [Gossett 2010].

Alle ethenotrofen en VC assimilerende bacteriën gebruiken voor de eerste stap in de afbraakroute van VC het enzym alkene monooxygenase (AKMO groep gecodeerd door *etnABCD* gencluster) en voor de tweede stap epoxyalkane coenzym M transferase (EaCoMT groep waaronder *etnE*) [Chuan et al 2010]. AKMO valt onder de soluble di-iron monooxygenase enzyemen (SDiMo). VC wordt omgezet naar chlorooxirane (VC epoxide) en vervolgens met behulp van het *etnE* enzym verder afgebroken (zie onderstaande figuur). De eerste twee stappen zijn middels experimentele data reeds opgehelderd, de overige stappen zijn nog speculatief. *etnC* (en soortgelijke genen) zijn alleen aangetoond op etheen of VC verontreinigde locaties [Chuang et al 2010]. Abe heeft in 2009 uitgebreid onderzoek gedaan naar de chemische samenstelling van het grondwater en moleculaire analyses waarbij hij gekeken heeft

naar de verdeling van anaerobe VC afbrekers (*Dehalococcoides* spp., DHC) en aerobe VC afbrekers. Hieruit bleek dat DHC vooral aanwezig is op locaties met een redoxpotentiaal rond sulfaatreducerend of lager en waar organisch rijk materiaal aanwezig was. Het potentiaal voor aerobe afbraak was over de gehele locatie aanwezig, ook in diepe anoxische monsters (DNA analyse uitgevoerd op *etnE*, geen RNA analyse uitgevoerd). Hierbij werd opgemerkt dat er vooralsnog geen onderscheid gemaakt kan worden in *etnE* genen voor etheen afbraak en *etnE* genen voor VC afbraak. Dus de aanwezigheid van *etnE* wil niet per definitie zeggen dat er VC-assimilerende bacteriën aanwezig zijn maar betekent dat er een potentieel aanwezig is voor metabole (growth-linked) VC afbraak [Abe et al 2009, Mattes 2010]. Op etheen verontreinigde locaties zijn voornamelijk *etnC* en vergelijkbare genen aangetoond [Coleman 2006]. Op de twee VC verontreinigde locaties zijn alleen *etnC* genen aangetroffen [Coleman 2006].

Bradley Chapelle (2011) Microbial mineralization of dichloroethene and vinyl chloride under hypoxic conditions

Chuang Jin, Schmidt, Li, Fogel, Smolder, Mattes (2010) Proteomic Analysis of Ethene Enriched Groundwater Microcosms from a Vinyl Chloride-Contaminated Site

Coleman N.V. J. (2003) Spain Distribution of the Coenzyme M Pathway of Epoxide Metabolism among Ethene- and Vinyl Chloride-Degrading Mycobacterium Strains

Gossett (2010) Sustained Aerobic Oxidation of Vinyl Chloride at Low Oxygen Concentrations

Jennings L., Michelle M. G., Chartrand, Georges Lacrampe-Couloume, Barbara Sherwood Lollar, Jim C. Spain, and James M. Gossett (2009) Proteomic and Transcriptomic Analyses Reveal Genes Upregulated by cis-Dichloroethene in *Polaromonas* sp. Strain JS666

Mattes T. A. K. Alexander & N. V. Coleman (2010) Aerobic biodegradation of the chloroethenes: pathways, enzymes, ecology, and evolution

Vrobesky Casey, and Mark A. Lowery (2007) Influence of Dissolved Oxygen Convection on well sampling

Yang Mattes (2008) Adaptation of Aerobic, ethene Assimilating mycobacterium strains to vinyl chloride as a growth substrate

Zhoa Schmidt, Tiehm (2009) Inhibition of aerobic metabolic cis-1,2-di-chloroethene biodegradation by other chloroethenes

Bijlage 3. Afbraakconstanten uit literatuur vinylchloride

1^e orde afbraakconstanten¹ in Suarez en Rifai (1999) ingedeeld naar redoxstoestand:

Table 7. Summary first-order decay rates for chlorinated solvents (day⁻¹) (continued)

TCR	Aerobic Oxidation		Aerobic/Anaerobic		Reductive Dechlorination		Anaerobic Oxidation	
	In Situ & Laboratory	In Situ & Laboratory	In Situ & Laboratory	In Situ & Laboratory	In Situ & Laboratory	In Situ & Laboratory	In Situ & Laboratory	In Situ & Laboratory
Number of rates	12	2	10	17	3	14	29	32
Number of reported rates	52	2	0	7	2	5	13	26
Number of calculated rates ^a	6	0	10	10	1	9	16	6
Standard deviation	0.173	0.06	0.016	0.06	0.948	0.399	0.246	0.003
90 th percentile	0.475	0.021	0.008	0.068	0.532	0.232	0.062	0.002
Geometric mean ^b	0.616	0.025	0.029	1.418	1.265	1.354	0.006	0.006
Range reported rates	0.001-0.900	0.000-0.000	0.000-0.000	0.309-0.582	0.269-0.001	0.001-0.001	0.001-0.001	0.001-0.012
	0.1-1.130	0.0-0.028	0.0-0.028	0.021-1.650	0.105-1.41	0.024-1.650	0.1-1.650	0.0-0.023
VINYL CHLORIDE								
Number of rates	4	4	4	4	2	2	8	4
Number of reported rates	8	0	0	0	0	0	0	4
Number of calculated rates ^a	1	0	0	0	2	2	3	1
Standard deviation	0.229	0.087	0.087	1.023	1.720	0.316	0.855	0.002
90 th percentile	0.476	0.087	0.087	1.023	1.720	0.316	0.726	0.002
Geometric mean ^b	0.673	0.080	0.080	0.552	1.715	0.178	0.211	0.007
Range reported rates	0.1-969	0.042-0.125	0.042-0.125	0.055-1.960	1.500-1.960	0.055-0.576	0.042-0.120	0.001-0.007
	0.1-1.969	0.042-0.125	0.042-0.125	0.055-1.960	1.500-1.960	0.055-0.576	0.042-0.120	0.001-0.007

^aWhen enough information was provided by the authors of a study, the authors of this paper calculated the rate coefficients assuming first-order kinetics.
^bTo calculate the geometric mean, values equal to zero were included as 10⁻¹⁰.

Classificatie afbreekbaarheid VOCL uit Suarez en Rifai (1999)

¹ merk op dat het om geaggregeerde data gaat

Table 10. Biodegradability of chlorinated solvents

	Process				Anaerobic Oxidation
	All Studies	Aerobic Oxidation	Cometabolism	Reductive Dechlorination	
CARBON TETRACHLORIDE					
Number of rates	13	1	1	11	
Number of rates (recalcitrant)	0	0	0	0	
Half-life (days) ^a	14	NC	NC	9	
% Rates recalcitrant	0%	0%	0%	0%	
Potential for biodegradation ^b	Almost always	NA	NA	Almost always	
DCA (all isomers)					
Number of rates	25	2	5	18	
Number of rates (recalcitrant)	2	2	0	0	
Half-life (days) ^a	990	NC	15	1260	
% Rates recalcitrant	8%	100%	0%	0%	
Potential for biodegradation	Almost always	NA	Almost always	Almost always	
DCE (all isomers)					
Number of rates	61		13	44	
Number of rates (recalcitrant)	3		2	0	
Half-life (days) ^a	173		2	234	
% Rates recalcitrant	5%		15%	0%	
Potential for biodegradation	Almost always		Frequently	Almost always	
PCE					
Number of rates	50	10	3	36	
Number of rates (recalcitrant)	14	6	1	5	
Half-life (days) ^a	80	NC	35	32	
% Rates recalcitrant	28%	60%	33%	14%	
Potential for biodegradation	Sometimes	Barely	NA	Frequently	
TCA					
Number of rates	47	11	5	31	
Number of rates (recalcitrant)	14	8	1	5	
Half-life (days) ^a	68	NC	53	24	
% Rates recalcitrant	30%	73%	20%	16%	
Potential for biodegradation	Sometimes	Barely	Frequently	Frequently	
TCE					
Number of rates	85	11	17	56	
Number of rates (recalcitrant)	12	6	0	5	
Half-life (days) ^a	151	NC	3	201	
% Rates recalcitrant	14%	55%	0%	9%	
Potential for biodegradation	Frequently	Barely	Almost always	Almost always	
VINYL CHLORIDE					
Number of rates	27	4	5	15	7
Number of rates (recalcitrant)	0	0	0	0	0
Half-life (days) ^a	14	8	0.462	80	58
% Rates recalcitrant	0%	0%	0%	0%	0%
Potential for biodegradation ^b	Almost always	Almost always	Almost always	Almost always	Almost always

^aMedian value from the reported studies

^bQuantitative estimation based on % occurrence of recalcitrance

NA Insufficient information

NC Not calculable (1-0)

Scale	
% Recalcitrance	Biodegradability
< 10%	Almost always
10%-25%	Frequently
25%-50%	Sometimes
50%-75%	Barely
>75%	Almost never

Picone (2012) heeft experimenteel de volgende 1^e orde afbraakconstanten vastgesteld:

Batch	Spike n.	C _{liq} mg L ⁻¹	r _m [*] mg h ⁻¹	r _w [*] = r _{bulk} [*] mg (L h) ⁻¹	X _{final} mg L ⁻¹	r _w ^{spec} mg _{VC} (mg _{biomass} h) ⁻¹	k _{app} h ⁻¹
L1	4	0.89	0.0103	0.205	32.47	0.011	0.0956
L2	4	0.91	0.0102	0.204	29.87	0.012	0.0885
L3	1	3.55	0.0089	0.179	-	-	0.0145
	3	3.20	0.0187	0.374	40.26	0.014	0.0353
L4	1	3.37	0.0081	0.162	-	-	0.0134
	3	3.10	0.0198	0.395	37.66	0.016	0.0403
L5	1	2.99	0.0063	0.125	-	-	0.0110
	3	2.96	0.0196	0.392	37.66	0.016	0.0425
L6	1	9.32	0.0194	0.388	-	-	0.0131
	2	6.47	0.0462	0.924	68.83	0.017	0.0629
L7	1	9.11	0.0175	0.350	-	-	0.0112
	2	5.57	0.0546	1.092	63.64	0.022	0.0857
L8	1	6.74	0.0096	0.191	-	-	0.0068
	2	6.31	0.0546	1.092	66.23	0.020	0.0602
L9- L22	1	2.71	0.0057	0.226	-	-	0.0260
L9-L22	2	5.90	0.0116	0.463	-	-	0.0505

Afbraakconstanten (laatste kolom) op basis van experimenten met vloeistofbatches.

Afbraakconstanten (laatste kolom) op basis van experimenten met vloeistofbatches.

Oorspronkelijke begeleidende tekst:

Results for liquid mixed batches. Column headings: C_{liq} initial VC liquid concentration, r_m zero order mass removal rate, r_w zero order liquid phase biodegradation rate, r_{bulk} zero order bulk volume biodegradation rate, X_o initial biomass concentration, X_{final} final biomass concentration, r_w^{spec} specific biodegradation rate.

WFP	Spike n.	C _{liq} mg L ⁻¹	r _m [*] mg h ⁻¹	r _w [*] mg (L h) ⁻¹	r _{bulk} [*] mg (L h) ⁻¹	k _{app} h ⁻¹	k _w h ⁻¹	k _w model h ⁻¹
18%	1	10.75 ± 3.02	0.019 ± 0.0042	12.01 ± 16.34	0.42 ± 0.092	0.014 ± 0.007	2.19	-
43%	1	11.06 ± 0.56	0.034 ± 0.0011	9.06 ± 0.30	0.74 ± 0.024	0.014 ± 0.009	0.91	-
62%	1	11.12 ± 2.32	0.029 ± 0.0116	5.54 ± 2.19	0.64 ± 0.254	0.020 ± 0.012	0.93	-
	2	10.62 ± 0.25	0.028 ± 0.0020	5.26 ± 0.31	0.61 ± 0.036	-	-	-
6%	1	6.90 ± 1.06	0.014 ± 0.0066	27.01 ± 12.46	0.31 ± 0.145	0.014 ± 0.007	5.92	5.00
	2	6.42 ± 1.10	0.015 ± 0.0050	28.14 ± 9.07	0.33 ± 0.105	0.012 ± 0.001	5.25	-
20%	1	2.44 ± 0.094	0.010 ± 0.0002	5.86 ± 0.09	0.23 ± 0.004	0.028 ± 0.002	3.75	-
	3	3.44 ± 0.14	0.047 ± 0.0008	26.80 ± 0.47	1.03 ± 0.02	0.092 ± 0.021	12.18	-
20%	1	6.64 ± 1.01	0.018 ± 0.0014	10.11 ± 0.81	0.39 ± 0.031	0.011 ± 0.001	1.44	1.04
	2	8.53 ± 0.24	0.057 ± 0.0020	32.58 ± 1.10	1.25 ± 0.042	0.053 ± 0.001	7.07	-
71%	1	5.75 ± 0.26	0.028 ± 0.0019	3.65 ± 0.30	0.49 ± 0.041	0.050 ± 0.005	1.95	2.08
	2	7.51 ± 1.10	0.054 ± 0.0040	8.72 ± 0.63	1.16 ± 0.083	0.055 ± 0.007	2.15	-

Afbraakconstanten (derde kolom van rechts) op basis van experimenten met bodem microcosms. Oorspronkelijke begeleidende tekst:

Results from two sets of experiments with unsaturated soil microcosms, average values and standard deviations for each triplicate set are given. Column headings: C_{liq} initial VC liquid concentration, r_m zero order mass removal rate, r_w zero order liquid phase biodegradation rate, r_{bulk} zero order bulk volume biodegradation rate, k_{app} apparent first order biodegradation rate, k_w first order liquid phase biodegradation rate, k_w model best-fit first order liquid phase biodegradation rate from numerical model.

Bijlage 4. Herevaluatie fysisch-chemische parameters vinylchloride

Aanleiding

Bij de herziening van de onderbouwing Interventiewaarden in 2001 zijn voor veel stoffen (opnieuw) fysisch chemische parameters vastgesteld (Otte, 2001). Voor enkele stoffen, waaronder vinylchloride, werd opgemerkt dat er nog een 'substantiële onzekerheid' bestond in de vastgestelde parameters. Voor vinylchloride betrof dit met name de Henry coëfficiënt en de dampdruk.

De fysisch chemische parameters voor de onderbouwing van Interventiewaarden zijn berekend als het (geometrisch) gemiddelde van een verzameling waarnemingen uit een vooraf vastgestelde lijst van mogelijke literatuurbronnen. De onzekerheid in de waarden voor de parameters voor vinylchloride werd veroorzaakt door een zeer grote spreiding in de waarnemingen. De relatief hoge waarde voor de Henry coëfficiënt (18,5) werkt sterk door in de risicobeoordeling voor deze stof. De consequentie hiervan (in combinatie met hogere toxiciteits) is dat de voorgestelde humane risicogrenzen voor vinylchloride in 2001 veel lager was dan de toenmalige risicogrenzen. Mede vanwege de onzekerheden is het voorstel voor herziening van de humane risicogrenzen destijds niet overgenomen voor aanpassing van de (nog altijd actuele) Interventiewaarden grond en grondwater. De risicobeoordeling met het blootstellingsmodel CSOIL en de beoordelingsinstrumenten Sanscrit en Volasoil maken al wél gebruik van de relatief hoge Henry coëfficiënt uit 2001. De consequentie hiervan is dat Sanscrit en Volasoil overschrijdingen van toegestane binnenluchtconcentraties berekenen bij grondwaterconcentraties beneden de Interventiewaarde.

Samen met de voorstellen voor de implementatie van afbraak vormt deze herevaluatie de basis voor een voorstel voor de aanpassing van de modellering van vinylchloride in Volasoil en Stap 3 van Sanscrit.

Bronnen en vaststelling fysisch chemische parameters

Omwillen van de consistentie met de afleiding van de fysisch chemische parameters in 2001² wordt ook dit keer een vaste lijst van bronnen geraadpleegd. De waarde van een parameter wordt bepaald als het (geometrisch) gemiddelde van de gevonden waarnemingen. De volgende parameters zijn relevant voor de (humane) risicobeoordeling van vinylchloride:

S – Oplosbaarheid (mg/l)

V_p – Dampdruk (Pa)

K_{ow} – Verdelingscoëfficiënt octanol/water (-)

K_{oc} – Verdelingscoëfficiënt organisch koolstof/water (l/kg)

De waarden worden genormaliseerd voor een temperatuur van 10°C.

Voor de afleiding van risicogrenzen wordt de dimensieloze Henry coëfficiënt berekend als het quotiënt van de dampspanning en oplosbaarheid. Ter informatie worden bij deze evaluatie de gevonden experimentele Henry coëfficiënten vergeleken met de berekende waarden.

Niet alle bronnen die in 2001 zijn geraadpleegd waren nog beschikbaar/toegankelijk. Daarnaast is geconstateerd dat een aantal bronnen voor vinylchloride naar dezelfde originele publicatie verwijzen. Voor deze herevaluatie wordt uitsluitend gebruik gemaakt van bronnen die uitgaan van 'peerreviewed' gegevens. Bij de evaluatie van de parameters is zoveel geprobeerd om doublures te identificeren. Tabel 1 geeft een overzicht van de geraadpleegde bronnen.

² Bij een volgende grootschalige herziening kan overwogen worden om gebruik te maken van een voorkeursvolgorde van bronnen, waarbij in principe altijd gekozen wordt voor de waarde uit een bron met de hoogste voorkeursvolgorde. Het voordeel hiervan is dat doublures en onbetrouwbare gegevens minder of geen invloed hebben op het resultaat.

Tabel 1. Geraadpleegde bronnen

Bron	Opmerking
Hazardous Substances Database (HSDB)	Gedeeltelijke overlap met Epiwin
OECD Screening Information Data Set (UNEP)	
Epiwin (US EPA)	Gedeeltelijke overlap met HSDB

Resultaten

Tabel 2 geeft de gevonden fysisch chemische waarden uit de 3 bronnen weer.

Tabel 2. Overzicht fysisch chemische waarden voor en na correctie voor eenheden en temperatuur

Bron	Gerapporteerde waarde	Eenheid	Temperatuur	Gestandaardiseerde waarde (10°C)	Eenheid
Oplosbaarheid (S)					
HSDB	2700	mg/l	25	3364	mg/l
HSDB	8800	mg/l	25	10966	mg/l
OECD SIDS	1100	mg/l	20	1272	mg/l
EPIWIN ¹	8800	mg/l	25	10966	mg/l
Dampspanning (V_p)					
HSDB	2980	mm Hg	25	308329	Pa
OECD SIDS	3330	hPa	20	311941	Pa
EPIWIN ¹	2980	mm Hg	25	308329	Pa
Henry coëfficiënt, experimenteel (H)					
HSDB ²	0,0278	atm cu m/mol	25	0,835	-
OECD SIDS ²	0,0278	atm cu m/mol	25	0,835	-
EPIWIN ²	0,0278	atm cu m/mol	25	0,835	-
Kow					
HSDB	42 ³	-	nvt	42 ³	-
EPIWIN	42 ³	-	nvt	42 ³	-
Koc					
HSDB	57	l/kg	nvt	57	l/kg
OECD SIDS	56	l/kg	nvt	56	l/kg
EPIWIN	23,59 ⁴	l/kg	nvt	23,59 ⁴	l/kg

¹ Zelfde bron als HSDB, waarde wordt eenmaal meegenomen

² Maken allen gebruik van dezelfde bron: Gossett JM; Environ Sci Technol 21: 202-6 (1987)

³ Beide gebaseerd op berekende waarde EPIWIN

⁴ Gemiddelde van twee beschikbare schattingsmethoden in EPIWIN

Op basis van de verzamelde gegevens worden in Tabel 3 de aanbevolen waarden voor fysisch chemische parameters gepresenteerd en vergeleken met de waarden uit 2001. Hierna wordt per parameter de toestandkoming van de waarden beschreven.

Tabel 3. Aanbevolen waarden fysisch chemische parameters en vergelijking met waarden uit 2001

Parameter	Waarde 2001	Waarde voorgesteld
Oplosbaarheid (mg/l)	428	3607
Dampspanning (Pa)	298000	310130
Henry coëfficiënt (mg/l _{lucht} /mg/l _{water})	18,5	2,28
Kow (-)	33	33
Koc (l/kg)	36	36

Oplosbaarheid

De voorgestelde oplosbaarheid is ruim 8 maal hoger dan de waarde uit 2001. De belangrijkste verklaring hiervoor is het voorkomen van een waarde van 1,1 mg/l in de dataset uit 2001. De overige getallen in de dataset uit 2001 (bereik: 1100 – 9950 mg/l) zijn sterk vergelijkbaar met de getallen die in het kader van deze herevaluatie zijn verzameld.

Vinylchloride wordt in de literatuur omschreven als slecht tot matig oplosbaar. De waarde van 1,1 mg/l wijkt echter zodanig sterk af van de overige waarnemingen, dat een nadere beschouwing van dit getal wenselijk is. De waarde van 1,1 mg/l werd in de bronliteratuur voor bij de dataset uit 2001 eenmaal aangetroffen (Keuning, S en D.B. Janssen, 1987). Vanuit deze bron wordt verwezen naar een andere veelgeciteerde bron waarin een oplosbaarheid van vinylchloride van 0,11 % (naar gewicht) wordt vermeld (Besemer 1984). Dit komt weliswaar overeen met een waarde van 1100 mg/l, maar mogelijk is bij de conversie van de eenheden voor het rapport uit 1987, of in een andere bron, een fout gemaakt. De lage waarde voor de oplosbaarheid van vinylchloride van 1,1 mg/l is daardoor niet ter herleiden tot een oorspronkelijke publicatie van meetgegevens.

Voor deze herevaluatie is gebruik gemaakt van de gegevens over de oplosbaarheid in de drie aangewezen bronnen. De waarden van 8800 mg/l zijn afkomstig uit dezelfde oorspronkelijke publicatie en wordt daarom maar één keer meegenomen. Van de overige drie waarden wordt het geometrisch gemiddelde genomen. Na correctie voor temperatuur bedraagt de waarde voor oplosbaarheid: **3607 mg/l**.

Dampspanning

Ondanks een klein verschil zijn de waarden uit de geraadpleegde bronnen waarschijnlijk gebaseerd op dezelfde oorspronkelijke publicatie. De uiteindelijke waarde voor de dampspanning wordt berekend als het geometrisch gemiddelde van de waarde uit de HSDB database/Epiwin en de waarde uit het OECD SIDS: **$3,1 \times 10^5$ Pa**.

Henry coëfficiënt

De Henry coëfficiënt wordt berekend als het quotiënt van de dampspanning en de oplosbaarheid. De waarde die zo verkregen wordt is: **2,28** (dimensieloos). Deze waarde is aanzienlijk lager dan de waarde voorgesteld uit 2001 (18,5). De verklaring hiervoor is de hogere oplosbaarheid (zie betreffende paragraaf).

De lagere waarde voor de Henry coëfficiënt leidt tot een lagere vervluchtiging en daarmee tot lagere risicogrenzen. De waarde (2,28) is iets conservatiever dan één experimentele waarde van 0,8 in de drie geraadpleegde bronnen.

Kow en Koc

Voor de Kow en Koc bevatten de geraadpleegde bronnen slechts een beperkt aantal waarden. Bovendien wijken de waarden slechts zeer beperkt af van de in 2001 voorgestelde waarde. In het kader van deze herevaluatie wordt daarom geen aanpassing van deze parameters voorgesteld.

Referenties

Besemer (1984) Criteriadocument vinylchloride. 1984. Publikatierreeks Lucht nr.34, Staatsdrukkerij 's Gravenhage

P.F. Otte, J.P.A. Lijzen, J.G. Otte, F.A. Swartjes, C.W. Versluijs (2001) Evaluation and revision of the CSOIL parameter set. Proposed parameter set for human exposure modelling and deriving Intervention Values for the first series of compounds. RIVM Rapport 711701021. RIVM, Bilthoven.

Keuning, S., Janssen, D.B. (1987) Microbiologische afbraak van zwarte en prioritare stoffen voor het milieubeleid. VROM rapport.