

KWR 2016.056 | augustus 2016

# **Permeatie van contaminanten vanuit grondwater door polyethyleen drinkwaterleidingen**

Ontwikkeling permeatiemodel en onderbouwing  
risicogrenswaarden



# Permeatie van contaminanten vanuit grondwater door polyethyleen drinkwaterleidingen

**Ontwikkeling permeatiemodel en onderbouwing  
risicogrenswaarden**

**KWR 2016.056 | augustus 2016**

**Opdrachtnummer**

401220

**Projectmanager**

ir. Jan Willem Kooiman

**Opdrachtgever**

VEWIN, Ministerie van Infrastructuur en Milieu

**Kwaliteitsborgers**

Prof. Dr. A. van Wezel (KWR), Ir. J.F.M. Versteegh  
(RIVM)

**Auteurs**

Ir. M.L. van der Schans (KWR), P.F. Otte (RIVM),  
Dr. Ir. F.A. Swartjes (RIVM), ing. M.A. Meerkerk (KWR)

Dit rapport bevat separate bijdragen van Dr. Ir. C.W.  
Versluijs (RIVM), P. Horst (PWN) en N. Otte (PWN) als  
bijlagen.

**Verzonden aan**

Dit rapport is openbaar

**Jaar van publicatie**  
2016

PO Box 1072  
3430 BB Nieuwegein  
The Netherlands

**Meer informatie**

Ir. M.L. van der Schans  
T +31 30 6069 537  
E martin.van.der.schans@kwrwater.nl

T +31 (0)30 60 69 511  
F +31 (0)30 60 61 165  
E info@kwrwater.nl  
I www.kwrwater.nl



**Watercycle  
Research  
Institute**

KWR | Mei 2015 © KWR

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

# Samenvatting

## *Aanleiding (H1)*

Het doel van dit onderzoek is het ontwikkelen van een robuuste methode (model) om het risico op permeatie van contaminanten door polyethyleen (PE) aansluitleidingen naar drinkwater te voorspellen onder veldcondities. Uit praktijkonderzoek bij PWN en Brabant Water in de periode 2013 – 2015 blijkt namelijk dat overschrijdingen van de signaalwaarden voor grondwater uit de inspectierichtlijn van VROM (1989) soms wel maar vaak niet tot een overschrijding van de drinkwaternorm te leiden. Het onderzoek richt zich zowel op de bestaande aansluitleidingen van het distributienet naar de woning van het materiaal PE40 als om nieuwe leidingen van het materiaal PE80.

## *Achtergrond (H2)*

De permeatie van contaminanten vanuit grondwater door PE-drinkwaterleidingen is in een aantal processen onder te verdelen. Eerst treden contaminanten vanuit grondwater in het polymeer (partitie grondwater/PE). Vervolgens diffunderen contaminanten door het polymeer om tot slot uit te treden naar het drinkwater in de drinkwaterleiding (partitie PE/drinkwater). De concentraties in drinkwater zijn afhankelijk van de concentratie in grondwater, eigenschappen van de contaminanten, de materiaaleigenschappen (PE), de stromingskarakteristieken in de leiding en omgevingsfactoren waaronder temperatuur.

## *Werkwijze (H3 t/m 5)*

Voor dit onderzoek zijn drie *rekenmodellen* beschreven die concentraties in drinkwater voorspellen door permeatie uit verontreinigd grondwater:

- Het vigerend analytisch model ontwikkeld door Vonk (1985).
- Een nieuw empirisch model op basis van praktijkwaarden.
- Een eindige-differentiemodel.

Daarnaast zijn vijf methoden beschreven om de permeatiecoëfficiënten te bepalen en het rekenmodel te *parametriseren*:

- Gerapporteerde labmetingen (literatuurwaarden).
- De huidige parameters van CSOIL (Van den Berg 1995), het humane blootstellingsmodel dat onderdeel uitmaakt van het Sanscrit-beoordelingssysteem.
- Het model van Simoneau (2010) dat wordt toegepast in de Leidraad permeatie.
- Een specifiek voor dit onderzoek ontwikkeld “regressiemodel.”
- Schattingen op basis van praktijkmetingen door drinkwaterbedrijven.

Door PWN en Brabant Water zijn 60 praktijkmetingen uitgevoerd van concentraties in grondwater én drinkwater op locaties met ernstige bodemverontreiniging met vermoeden van permeatie.

## *Resultaten (H6 t/m 7)*

De piekconcentraties in drinkwater treden 's nachts op wanneer het drinkwater langdurig in de PE-aansluitleiding verblijft. Het eindige differentiemodel houdt rekening met afvlakking van piekconcentraties, veroorzaakt door stagnatie van organische microverontreinigingen

aan de binnenwand. Het eindige differentiemodel levert hierdoor een factor 8 lagere benadering van *piekconcentraties* dan het vigerend analytisch model (bij de in Nederland gangbare dimensies van aansluiteleidingen). Voor het berekenen van de *gemiddelde concentraties* is het verschil tussen beide modellen verwaarloosbaar.

De methoden om permeatiecoëfficiënten te schatten kennen een accumulatie van onzekerheden. Middels Monte Carlo analyse is aangetoond dat toepassing van het “regressiemodel” in theorie leidt tot een factor 47 spreiding tussen de berekende 10-percentiel ( $p_{0.1}$ ) en 90-percentiel ( $p_{0.9}$ ) permeatiecoëfficiënt. Dit nog afgezien van onzekerheden die worden geïntroduceerd door overige modelparameters en vertaling naar veldcondities.

De modellen overschatte de praktijkmetingen. Het “regressiemodel” in combinatie met het eindige differentiemodel levert de meest nauwkeurige schatting op. Voor de 13 praktijkgevallen met permeatie in drinkwater boven de detectielimiet blijkt het verschil tussen model en waarnemingen beperkt:  $p_{0.5} = \text{factor } 7.16$  en  $p_{0.1} = \text{factor } 2.46$ . Vergelijking met alle metingen inclusief beneden detectielimiet levert een verschil van factor 3.94 ( $p_{0.1}$ ).

#### *Aanbevelingen voor de beoordeling van permeatierisico's (H8)*

De keuze voor de rekenmethode hangt mede samen met de beleidsmatige keuze voor toetsing op basis van (1) maximale concentratie na 8 uur of (2) de daggemiddelde concentratie. Deze rapportage doet geen uitspraak over welke toetsing wenselijk is; het RIVM rapport “Permeatie van contaminanten vanuit grondwater door polyethyleen-drinkwaterleidingen” (RIVM-rapport 270001005/2016) doet voorstellen voor de beoordeling.

Geadviseerd wordt om de parametrisering van diffusiecoëfficiënten in CSOIL, onderdeel van het Sanscrit-beoordelingssysteem, aan te passen op basis van het “regressiemodel”. De huidige analytische rekenmethode volstaat als wordt uitgegaan van toetsing op basis van een gemiddelde concentratie in drinkwater. Bij toetsing op basis van piekconcentraties na 8 uur stilstand is het wenselijk om te rekenen met het eindige differentiemodel.

Voorgesteld wordt om een ‘assessment factor’ van 3 te hanteren, gebaseerd op de  $p_{0.1}$ . Zo worden onrealistische uitkomsten voorkomen én zijn er voldoende waarborgen om risicovolle situaties vroegtijdig te signaleren.

Toepassing van zowel het eindige differentiemodel en analytische rekenmodel en parametrisering met het regressiemodel leidt tot risicogrenswaarden die meer dan twee ordes hoger zijn dan de huidige signaalwaarden. Bovendien vormen de interventiewaarden een veilige eerste trigger bij toetsing op basis van gemiddelde concentraties.

De VEWIN wordt geadviseerd om de waterwerkbladen te actualiseren.

#### *Aanbevelingen voor monitoring (H8)*

De beperkte nauwkeurigheid van de rekenmethode betekent dat verificatiemetingen altijd wenselijk zijn in geval een berekende concentratie de drinkwaternorm overschrijdt. Deze meting dient altijd plaats te vinden in een realistische *worst case* situatie, namelijk ‘s ochtends na een periode van 8 uur zonder watergebruik.

Ook wordt geadviseerd om alle praktijkmetingen van permeatie op eenduidige wijze te registreren in een centrale database.

# Inhoud

<b>1 Inleiding</b>	<b>6</b>
1.1 Inleiding en doel	6
1.2 Doelstelling	6
1.3 Afbakening	7
1.4 Begeleiding en dankwoord	7
1.5 Leeswijzer	7
<b>2 Permeatiemechanismen</b>	<b>8</b>
2.1 Transport in grondwater	8
2.2 Intreding in PE	8
2.3 Diffusie in PE	9
2.4 Desorptie	9
2.5 Diffusie en menging in drinkwater	9
2.6 Afvoer naar tappunt	9
<b>3 Beschikbare meetgegevens</b>	<b>10</b>
3.1 Database met permeatiemetingen	10
3.2 Beoordeling geschiktheid van gerapporteerde labmetingen	11
3.3 Werkwijze praktijkmetingen	14
3.4 Beoordeling geschiktheid praktijkmetingen	15
<b>4 Methoden om het permeatieproces te modelleren</b>	<b>17</b>
4.1 Analytisch model (zoals in Sanscrit)	17
4.2 Eindige differentiemodel (Tijdsafhankelijke processen)	19
4.3 Praktijkwaarden	23
<b>5 Parameterisatie van permeatiemodellen</b>	<b>24</b>
5.1 Methode 1: Literatuurwaarden	24
5.2 Methode 2: Parameterset van CSOIL	25
5.3 Methode 3: Berekening van maximale waarden (Simoneau 2010)	25
5.4 Methode 4: Berekening van realistische waarden (“regressiemodel”)	27
5.5 Overige parameters (t.b.v. analytisch en eindige differentiemodel)	40
5.6 Methode 5: schatting op basis van praktijkmetingen	42
<b>6 Evaluatie van permeatiemodellen</b>	<b>44</b>
6.1 Onderlinge vergelijking van permeatiemodellen	44
6.2 Onderlinge vergelijking van methoden om de permeatiecoëfficiënten te bepalen	46
6.3 Theoretisch betrouwbaarheidsinterval van het permeatiemodel (eindige-differentie) en permeatiecoëfficiënten (“regressiemodel”)	47
6.4 Validatie permeatiemodellen m.b.v. praktijkmetingen	48
6.5 Oorzaken verschil tussen model en praktijkmetingen	50
6.6 Selectie van rekenmethode en permeatiecoëfficiënten	54
<b>7 Risicogrenswaarden</b>	<b>55</b>
7.1 Berekening van risicogrenswaarden	55

---

7.2	Gebruik van ‘assessmentfactor’	55
7.3	Indicatieve risicogrenswaarden voor grondwater	55
7.4	Gebruik van Interventiewaarden als trigger	56
<b>8</b>	<b>Aanbevelingen</b>	<b>58</b>
8.1	Beoordeling van permeatierisico’s met Sanscit	58
8.2	Monitoring	58
8.3	Actualisatie van waterwerkbladen	58
8.4	Verder onderzoek	59
<b>9</b>	<b>Literatuur</b>	<b>60</b>
<b>10</b>	<b>Symbolen</b>	<b>67</b>

Bijlage I	Werkwijze voor bemonstering en analyse van locaties verdacht van permeatierisico door drinkwaterleidingen (PWN)
Bijlage II	Permeatieparameters
Bijlage III	Praktijkmetingen en modelberekeningen op locaties verdacht van permeatie
Bijlage IV	Enkele analytische oplossingen voor het permeatieproces
Bijlage V	Database contaminanten

# 1 Inleiding

## 1.1 Inleiding en doel

De huidige aanpak van grondwaterverontreiniging is vastgelegd in de Wet bodembescherming (Wbb) en de Circulaire bodemsanering. Bij een geval van grondwaterverontreiniging wordt eerst de “ernst” vastgesteld op basis van een overschrijding van de **interventiewaarden** grondwater. Het gezondheidsrisico is gebaseerd op een overschrijding van het Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau (MTR humaan) via alle mogelijke blootstellingsroutes, waaronder permeatie door de drinkwaterleiding. De blootstellingsroutes worden doorgerekend en getoetst met het blootstellingsmodel CSOIL; een onderdeel van het beoordelingssysteem Sanscrit en de RisicoToolBox om de spoedeisendheid van bodemsanering vast te stellen.

Veilige levering van drinkwater wordt geregeld in de Drinkwaterwet. In de voorlopige inspectierichtlijn voor blootstellingsrisico bij bodemverontreinigingen (ministerie van VROM 1989) zijn **signaalwaarden** opgenomen voor bodem en grondwater waarboven het risico bestaat van overschrijding van drinkwatertnormen door permeatie van verontreinigingen door de drinkwaterleiding.

De signaalwaarden voor polyethyleen (PE-) drinkwaterleidingen en afdichtringen zijn voor organische contaminanten lager dan de interventiewaarden voor grondwater. Dit leidt tot de situatie dat er volgens de Wbb geen sprake is van onaanvaardbare gezondheidsrisico's, terwijl de signaalwaarden duiden op mogelijke overschrijding van de drinkwatertnormen. Dit verschil hangt samen met het feit dat het bodembeleid is gebaseerd op een risicobenadering gericht op humane gezondheid, terwijl de drinkwatertnormen zijn gebaseerd op het voorzorgsprincipe.

Zowel de signaalwaarden als de permeatieberekeningen met het Sanscrit beoordelingssysteem (onderdeel CSOIL) zijn gebaseerd op experimenteel onderzoek uit de jaren tachtig. Uit praktijkonderzoek bij PWN en Brabant Water in de periode 2013 – 2015 blijkt dat de huidige rekenmethoden en signaalwaarden behoudend zijn want 60 metingen op bodemverontreinigingslocaties met overschrijdingen van de signaalwaarden leverden slechts 3 overschrijdingen van de drinkwatertnorm.

KWR en RIVM zijn door I&M en VEWIN verzocht om de risicobeoordeling voor permeatie van contaminanten door drinkwaterleidingen te verbeteren. Het onderzoek omvat twee deelrapporten:

- Voorstel voor de beoordeling (RIVM-rapport 270001005/2016)
- Ontwikkeling permeatiemodel en onderbouwing risicogrenswaarden (KWR rapport 2016.056).

Dit voorliggende KWR-deelrapport levert onderbouwing voor de risicobeoordelingsmethode die wordt voorgesteld in het RIVM-rapport.

## 1.2 Doelstelling

Het doel van dit onderzoek is een robuuste methode te ontwikkelen om het risico op permeatie van contaminanten door PE-leidingmateriaal naar drinkwater te voorspellen onder

veldcondities. De methode dient vervolgens om realistische en beschermende risicogrenswaarden af te leiden, en zal geïntegreerd worden in het blootstellingsmodel CSOIL en daarmee in Sanscrit en de RisicoToolBox.

### 1.3 Afbakening

Deze analyse beperkt zich tot polyethyleen aansluitleidingen. Dit type leidingen is namelijk het meest kwetsbaar voor permeatie vanwege de kleine diameter in combinatie met langere periode van stagnatie, bijvoorbeeld wanneer er 's nachts geen watergebruik is.

In dit rapport zijn twee opties uitgewerkt voor de toetsing van de drinkwaterkwaliteit, namelijk:

- Toetsing op basis van de gemiddelde concentratie over 24 uur.
- Toetsing op basis van de piekconcentratie na stagnatie van het drinkwater gedurende een nacht (8 uur) in de drinkwaterleiding.

Dit rapport doet geen uitspraak over de wenselijkheid van beide opties. Hiervoor wordt verwezen naar het RIVM deelrapport met voorstellen voor de beoordeling.

### 1.4 Begeleiding en dankwoord

Dit onderzoek is begeleid door:

- Peter Horst (PWN)
- Nico Otte (PWN)
- Rob Eijsink (VEWIN)

Gegevens over permeatie van drinkwater in Noord-Brabant zijn aangeleverd door Jos van de Graaf (Brabant Water). Gegevens over bodemverontreinigingen in Brabant zijn aangeleverd door Jan van Berkum (Gemeente 's Hertogenbosch), Jos Cranen (Gemeente Landerd), Karel Gommer (Omgevingsdienst Brabant Noord), Stefan Roché (Gemeente Oss) en Paul Steenbergen (omgevingsdienst Zuidoost-Brabant).

### 1.5 Leeswijzer

Dit rapport is als volgt opgebouwd:

Hoofdstuk 2 schetst de achtergronden van het permeatieproces.

Hoofdstuk 3 biedt een overzicht van beschikbare labmetingen (literatuurwaarden) en praktijkmetingen door PWN en Brabant Water.

Hoofdstuk 4 beschrijft drie opties (modellen) om permeatieberekeningen uit te voeren, namelijk het analytisch model dat wordt toegepast in CSOIL (§3.1), een alternatief eindige differentiemodel wat rekening houdt met niet-stationaire processen en een model gebaseerd op praktijkwaarden.

Hoofdstuk 5 biedt vijf opties (methoden) om de permeatiecoëfficiënten (parameters) van de permeatiemodellen te bepalen, mede gebruik makend van beschikbare lab- en praktijkmetingen.

Hoofdstuk 6 omvat een evaluatie die bedoeld is om een keuze te maken uit de beschikbare permeatiemodellen en methoden om permeatiecoëfficiënten te bepalen. Hierbij wordt o.a. gebruik gemaakt van de beschikbare praktijkmetingen.

Hoofdstuk 7 berekent risicogrenswaarden.

Hoofdstuk 8 levert conclusies en aanbevelingen voor toetsing van permeatierisico's.

Voor een overzicht van de gehanteerde symbolen wordt verwezen naar hoofdstuk 10.

## 2 Permeatiemechanismen

Permeatie van contaminanten uit bodem en grondwater door PE-drinkwaterleidingen naar drinkwater is in de volgende processen onder te verdelen:

1. Transport van contaminanten in grondwater naar de PE drinkwaterleiding;
2. Intreding uit poriewater en/of bodemlucht in PE;
3. Diffusie door PE;
4. Uittreding uit PE naar drinkwater;
5. Diffusie en menging in drinkwater; en
6. Transport van drinkwater naar tappunt.

### 2.1 Transport in grondwater

Permeatie naar de drinkwaterleiding kan plaatsvinden vanuit het (porie)water of de gasfase (US EPA, 2002). Hierbij speelt ook verdeling over de vaste fase van de bodem, het poriewater (of grondwater) en de gasfase van de bodem. Deze studie richt is alleen gericht op permeatie vanuit de verzagde ondergrond en niet op partitie uit de gasfase.

Transport van verontreinigingen in grondwater wordt bepaald door advectie (transport door grondwaterstroming onder invloed van neerslag, verdamping en ontwatering), diffusie en dispersie, sources/ sinks (zoals permeatie door leidingen, drainage), afbraak en sorptie (Appelo & Postma 2010).

Een gangbare aanname bij kwantitatieve benaderingen van permeatie zoals CSoIL, is dat de concentratie van het grondwater in de tijd constant blijft. Deze aanname is ingegeven doordat diffusie van lipofiele organische microverontreinigingen in water factor 1000 tot 10000 sneller verloopt dan diffusie in PE (Rusina et al 2010). Bovendien is de dagelijkse hoeveelheid in het PE opgenomen contaminanten klein vergeleken met het reservoir aan contaminanten in het grondwater, zodat ‘uitputting’ van de contaminanten in grondwater niet snel zal optreden.

Echter, voor passive samplers met een polymeer als adsorptiemedium is vaak diffusie door de waterlaag die grenst aan de sampler de beperkende factor en niet de penetratie in de sampler (Ter Laak et al, 2008). Mogelijk heeft dit ermee te maken dat bij passive sampling een plotseling concentratieverschil wordt geïntroduceerd dat eerst moet worden opgeheven.

### 2.2 Intreding in PE

Voor permeatie moet een contaminant eerst intreden in PE. Partitie is een thermodynamisch proces, waarbij op het grensvlak tussen grondwater en PE thermodynamisch evenwicht mag worden verondersteld omdat het grondwater continue in contact is met de PE-waterleidingbuis.

De *partitiecoëfficiënt* beschrijft de concentratieverhouding tussen het PE en grondwater. Ze is afhankelijk van de fysisch-chemische eigenschappen van de contaminanten en het polymeer.

$$K = \frac{S_P}{S_w}$$

[2-1]

### 2.3 Diffusie in PE

Het basismechanisme voor diffusie is het verplaatsen van contaminanten in de vrije ruimte tussen de polymeerketens ten gevolge van een concentratie gradiënt. De eerst wet van Fick beschrijft dat de massaflux ( $J$ ) proportioneel is met de *diffusiecoëfficiënt* ( $D_p$ ) en concentratiegradiënt ( $dC/dx$ ) van de contaminant:

$$\frac{dJ}{dt} = -D_p \frac{dC}{dx} \quad [2-2]$$

Omdat het drinkwater continue schoon wordt aangevoerd in de leiding is er aan de binnenkant van de leiding geen sprake van thermodynamisch evenwicht en zal er diffusie plaatsvinden in de PE buis.

Moleculen adsorberen en diffunderen sneller in polymere matrices met een groot vrij volume dan in polymeren met een klein vrij volume (Duncan et al, 2005). Het vrije volume hangt mede af van materiaaleigenschappen zoals het type PE, de kristallinitet van het PE, de mate van zwel, het productieproces (dat de moleculaire oriëntatie van het PE bepaalt) en de toevoeging van additieven of vulstoffen aan een polymeer, zoals antioxidanten, smeermiddelen en pigmenten. Voor wat betreft deze laatste factor geldt dat in de meeste kunststoftoepassingen gebruik wordt gemaakt van opvulmaterialen (Bromhead 1997; Duncan et al 2005). Volgens Pospíšil en Nešpùrek (2000) is PE niet te bewerken en niet stabiel zonder additieven. In het algemeen verlagen anorganische vulmiddelen de porositeit en dus de permeatie, terwijl organische opvulmiddelen als rubbermaterialen de porositeit en permeatie verhogen (Duncan et al, 2005). De aanwezigheid van nanodeeltjes als opvulmateriaal kan de diffusieweg verlengen en daarmee de diffusie verminderen. Ook de aanwezigheid van doorlopende holtes, in tegenstelling tot geïsoleerde holtes, is van invloed op de mate van diffusie.

### 2.4 Desorptie

Aan de binnenkant van de PE-waterleidingbuis vindt continue aanvoer van contaminanten plaats vanaf de buitenkant van de PE-waterleidingbuis. Op onregelmatige tijdstippen gedurende de dag stroomt drinkwater door de buis.

Voor dit onderzoek is aangenomen dat het drinkwater dat raakt aan PE momentaan in evenwicht raakt met het PE. De motivatie is dat de desorptie plaatsvindt in de eerste nanometers van het PE. De opname wordt dus beperkt door de snelheid waarmee de geadsorbeerde contaminanten diffunderen van en naar het oppervlak. Dit proces speelt zich af op millimeterschaal (= 1000 maal nanometers).

### 2.5 Diffusie en menging in drinkwater

In een waterleiding zal volledige menging optreden wanneer er water door de buis stroomt. Diffusie is relevant in perioden dat het water stilstaat ('nachts) en ook dan geldt, net als voor grondwater, dat de diffusiecoëfficiënt in drinkwater orders groter is dan in PE.

In hoofdstuk 3 is ter controle een berekening uitgevoerd in hoeverre permeatie gelimiteerd wordt door diffusie in drinkwater.

### 2.6 Afvoer naar tappunt

Bij watergebruik in de woning wordt het drinkwater in de leiding ververst. Dit gebeurt in de regel met name overdag en minder 'nachts'.

## 3 Beschikbare meetgegevens

Dit hoofdstuk geeft een overzicht van diffusie- en partitiecoëfficiënten op basis van gerapporteerde labmetingen (literatuurwaarden) en praktijkmetingen door PWN en Brabant Water.

### 3.1 Database met permeatiemetingen

Voor dit onderzoek zijn lab- en praktijkmetingen verzameld. Omdat maar een beperkt aantal studies beschikbaar zijn voor drinkwater, is ook gebruik gemaakt van literatuur over permeatie van PE bij passive sampling, verpakkingsmaterialen van voedsel, geomembranen voor de afdichting van stortplaatsen en transportleidingen in de olie-industrie. De data zijn bijeengebracht in een database met drie onderdelen:

#### 1. Moleculaire eigenschappen (368 entries)

- Contaminant
- Molmassa
- Molvolume (Voor zover beschikbaar)
- Oplosbaarheid in water
- Partitiecoëfficiënt octanol-water  $K_{ow}$

#### 2. Labmetingen van partitie- en diffusiecoëfficiënten (1042 entries)

- Contaminant
- Literatuurverwijzing
- Proefopzet
- Permeatie parameter
- Eigenschappen PE (type, ouderdom)
- Omgevingsfactoren (temperatuur, concentratie)

#### 3. Praktijkmetingen (91 entries)

- Contaminant
- Plaatsnaam \*\*
- Waargenomen concentratie in drinkwater na nacht stilstand
- Waargenomen concentratie in grondwater
- Informatiebron bodemonderzoek \*\*

(\*\*) adresgegevens en informatiebronnen van bodemonderzoek zijn bekend bij de auteurs van het onderzoek.

Tabel 3-1 geeft moleculaire eigenschappen van enkele contaminanten. Deze contaminanten zijn relevant voor permeatie omdat ze frequent voorkomen in gevallen van bodemverontreiniging, beschikken over een hoge partitiecoëfficiënt PE-water of omdat er een groot verschil zit tussen de huidige signaalwaarde voor permeatie en de interventiewaarde. De overige gegevens staan in de bijlage V van dit rapport.

Tabel 3-1 Moleculaire eigenschappen van enkele contaminanten die relevant zijn voor permeatie van drinkwaterleidingen

Contaminant	Molmassa (M) g/mol	Oplosbaarheid in water ( $C_w^{sat}$ ) g/m <sup>3</sup>	Partitie octanol-water ( $\log K_{ow}$ ) --
Benzeen	78.11	1 989	2.13
Ethylbenzeen	106.19	159	3.15
Tolueen	92.14	611	2.73
Naftaleen	128.19	32	3.30
Vinylchloride	62.50	428	1.52
1,2-Dichloorethaan	98.97	10 189	1.47
1,1-dichlooretheen	97.00	1 824	2.13
1,2-Dichlooretheen(cis)	96.95	776	1.91
1,2-dichlooretheen(trans)	96.95	582	1.09
1,1,1-Trichloorethaan	133.40	2,343	2.80
Trichlooretheen	131.40	1,165	2.61
Tetrachlooretheen	165.81	119	3.40
pyridine	79.10	665 484	0.65
tetrahydrofuran	72.11	405 634	0.47
Methyl tert-butyl ether {MTBE}	88.15	51 000	0.94
Ethyl tert-butyl ether	102.17	5 031	1.88
Dimethylftalaat	194.19	2 014	1.56

### 3.2 Beoordeling geschiktheid van gerapporteerde labmetingen

#### 3.2.1 Type metingen

Er bestaan diverse methoden om permeatiecoëfficiënten experimenteel te bepalen:

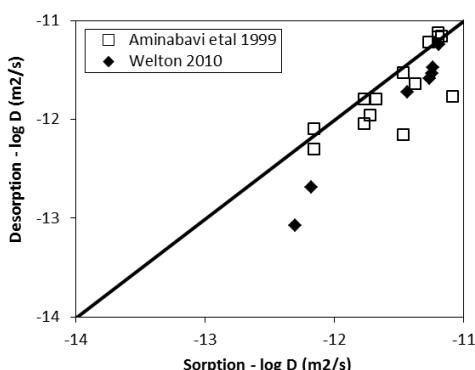
- Bij *sorptieproeven* (in Engelstalige literatuur aangeduid als liquid immersion) wordt een PE-film blootgesteld aan een oplossing van organische microverontreinigingen in water. De diffusie- en partitiecoëfficiënt worden berekend aan de hand van het verloop van de gewichtstoename (cf. Huang & Lin, 1968).
- *Spinning* zijn sorptieproeven waarbij de oplossing continue geroerd is. Dit om beïnvloeding van de meting door een dikke laminaire grenslaag te beperken.
- Bij een *desorptieproef* wordt een verzadigde PE-film ondergedompeld in water zonder contaminanten. Uit het verloop van de gewichtsafname van het PE en de concentratietoename in water kunnen de diffusie- en partitiecoëfficiënt worden berekend.
- Bij een *evaporatieproef* worden de diffusie- en partitiecoëfficiënt afgeleid uit de gewichtsafname van een verzadigde PE-film na blootstelling aan lucht (cf. Welton 2009).
- Bij *permeatieproeven* (ook wel aangeduid als time-lag of flessenproeven) wordt gemeten hoeveel permeatie plaatsvindt door een PE-film die wordt blootgesteld aan contaminanten. De proefopstelling omvat een PE-membraan dat is geplaatst tussen twee afgescheiden compartimenten. Aan het eerste compartiment wordt contaminant toegevoegd. De diffusie- en partitiecoëfficiënt worden berekend aan

de hand van waargenomen verloop van de concentratietename in het tweede compartiment (cf. Vonk 1985, Joo et al 2005).

- *Film-stacking* omvat het dicht op stapelen elkaar van PE-films, waarbij de bovenste PE-film is gespikkeld met een hoge concentratie organische micro-verontreinigingen. (cf. Al-Malaika et al 1991). De diffusie- en partitiecoëfficiënt worden berekend aan de hand van de waargenomen gewichtstoename van de andere PE-films.

### 3.2.2 Sorptie- versus desorptieproeven

Figuur 3-1 laat zien dat sorptieproeven (liquid immersion) tot gemiddeld 68% hogere diffusiecoëfficiënten leidt dan evaporatieproeven. (NB: log-gemiddeld sorptie = -11.5; desorptie = -11.8 verschilt 68% na logtransformatie). Welton (2010) verklaart deze verschillen doordat de desorptie langzamer verloopt omdat ze wordt gelimiteerd door de diffusie in lucht. Tijdens sorptieproeven staat het PE in contact met water, wat een veel hogere diffusiecoëfficiënt heeft dan lucht. Op basis van deze experimenten is dus geen uitspraak mogelijk of sorptie sneller of langzamer verloopt dan desorptie; c.q. in welke mate de desportiesnelheid aan de binnenwand van de waterleiding de permeatie limiteert.



Figuur 3-1 Vergelijking van diffusiecoëfficiënten ( $D$ ) gevonden met sorptie (x-as) versus desorptie experimenten (y-as).

### 3.2.3 Sorptie- versus permeatieproeven

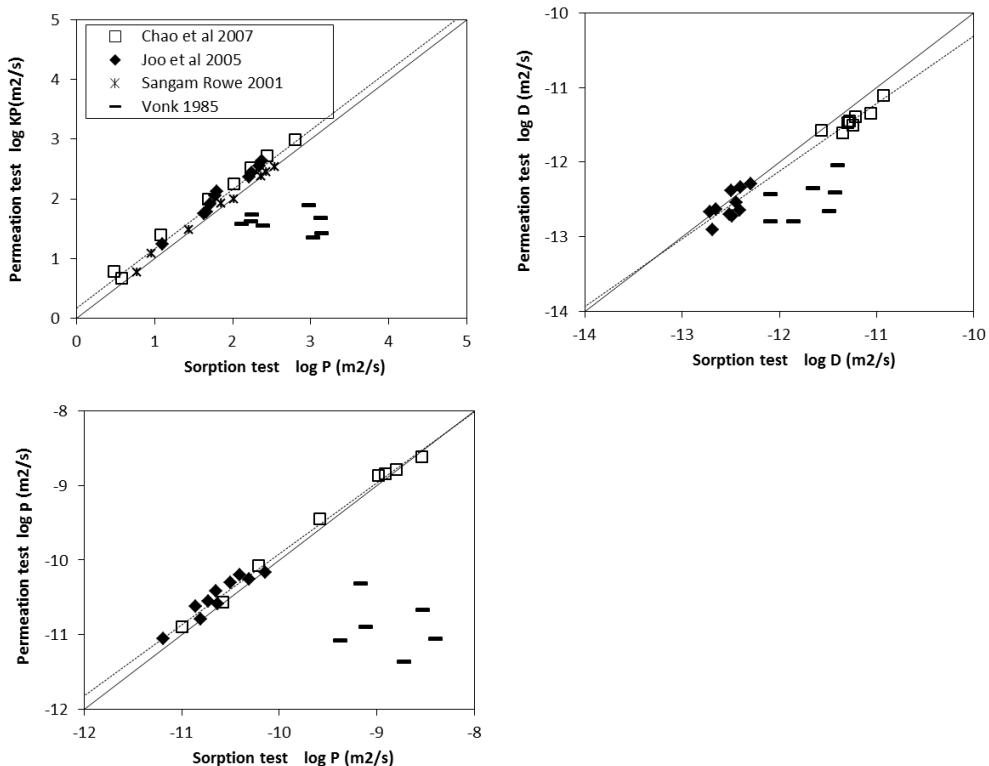
Door Chao et al (2007) en Joo et al (2005) is een vergelijking gemaakt tussen permeatiecoëfficiënten middels sorptie- en permeatieproeven bij identieke concentraties. Met de sorptieproeven zijn 33% hogere diffusiecoëfficiënten  $D$  gevonden dan bij de permeatieproeven. Hier staat tegenover dat de partitiecoëfficiënt van permeatieproeven juist hoger was. Het product, namelijk de permeatiecoëfficiënt  $P$ , was 30% hoger voor permeatie-experimenten. De correlatie tussen beide tests is overigens goed, zolang deze bij vergelijkbare concentraties is uitgevoerd.

Chao et al (2007) betogen dat de verschillen mogelijk veroorzaakt worden doordat dat sorptieproeven meer beïnvloed worden door niet-Fickeans transport door zwelling van het polymeer en relaxatie van interne stressen. Joo et al (2005) voeren aan dat bij de permeatie-experimenten er meer verliezen optreden van organische contaminanten door immobilisatie en frequent bemonsteren.

Daarnaast zijn er ook verschillen in de opzet van beide proeven. Bij permeatieproeven wordt het PE aan één kant blootgesteld aan hoge concentraties terwijl aan de andere kant de concentratie nul is of langzaam oploopt. Een dergelijke experimentele opzet houdt zowel rekening met intrede- als uittredeprocessen van contaminanten in PE. Op deze theoretische gronden mag verwacht worden dat de opzet van time-lag experimenten leidt tot een betere

benadering van de processen die in werkelijkheid spelen bij permeatie van drinkwaterleidingen in grondwater (dan liquid-immersion experimenten) en derhalve een betere indicatie geven van de partitie en diffusiecoëfficiënten.

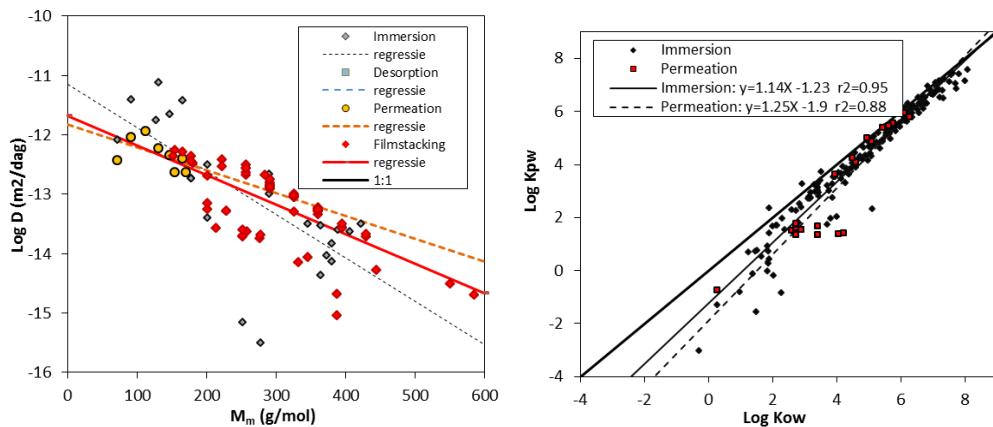
Uit onderzoek van Vonk (1985) resulteerden ook veel hogere diffusiecoëfficiënten bij de immersion experimenten. Dit is vermoedelijk te wijten aan de veel hogere concentratie waarbij deze proeven zijn uitgevoerd in vergelijking met de permeatie-experimenten. Tijdens het liquid-immersion experiment is door de hoge concentraties waarschijnlijk zwelling opgetreden van het polymeer, waardoor de frictie tussen polymeer en contaminant afneemt en de diffusiecoëfficiënt toeneemt. Dit betekent dat de resultaten niet direct vertaalbaar zijn naar praktijksituaties, waarbij contaminantconcentraties in de regel veel kleiner zijn. Verder voldeed het experiment niet aan de randvoorwaarden van de liquid-immersion methode, doordat de gebruikte stukken polymeer te dik waren. Deze laatste fout is overigens niet in de oorspronkelijke rapportage van Vonk (1985) vermeld.



*Figuur 3-2 Vergelijking van permeatiecoëfficiënten gevonden met sorptie (x-as) versus permeatie-experimenten (y-as). De vergelijking is uitgevoerd voor partitie- (grafiek linksboven), diffusie- (grafiek rechtsboven) en permeatiecoëfficiënten (grafiek linksonder).*

### 3.2.4 Film-stacking

Figuur 3-3 laat zien dat de metingen met permeatie en film-stacking vergelijkbaar zijn in de voor dit onderzoek relevante range van molgewicht 75 tot 250 gram. Sorptiemetingen wijken wel duidelijk af. Lohmann (2011) vond met de film-stacking methode gemiddeld een hogere diffusiecoëfficiënt vergeleken met andere type metingen. Een mogelijke verklaring is dat onze dataset verhoudingsgewijs meer metingen bevat met drinkwaterleidingmateriaal dan Lohmann (2011). Dit materiaal is dikker dan de PE-films die gebruikt worden voor passive sampling, waardoor de meting minder verstoord wordt door de laminaire grenslaag.



Figuur 3-3 Vergelijking van verschillende labmethoden op PE40 voor diffusiecoëfficiënten versus molgewicht (links) en en partitiecoëfficiënt PE-water  $K_{pe}$  versus octanol-water  $K_{ow}$  (rechts)

### 3.2.5 Dikte PE

Uit experimenten van Adams et al (2007), Bao et al (2011) en Hale et al (2010) en een analyse van literatuurwaarden door Lohmann et al (2011) blijkt dat de dikte van het PE geen significant effect heeft op de partitiecoëfficiënt. Dit geeft aan dat de opname van organische koolwaterstoffen in drinkwaterleidingen een absorptieproces is, en dat absorptie aan het materiaaloppervlak geen significante rol speelt in de opname van contaminanten in het PE.

### 3.2.6 Discussie: selectie van labmetingen voor verdere analyse

Bij het afleiden van diffusiecoëfficiënten  $D_p$  (zie §5.4) is alleen gebruik gemaakt van filmstacking- en permeatiemetingen. Deze metingen leveren waarschijnlijk het meest betrouwbare resultaat omdat ze de minste verstoring ondervinden door zwollen en extra diffusieweerstand in de laminaire grenslaag van de omliggende oplossing. Door Lohmann (2011) is aannemelijk gemaakt dat methoden gebaseerd op sorptie/ desorptie beïnvloed worden door de aanwezigheid van een laminaire grenslaag. Om die reden zijn deze metingen buiten beschouwing gelaten. De sorptie- en desorptiemetingen worden wel geschikt geacht om de invloed van temperatuur, concentratie en leeftijd van de leiding te schatten middels onderlinge vergelijking.

Voor het bepalen van de partitiecoëfficiënt  $K$  is gebruik gemaakt van sorptieproeven. Bij permeatieproeven zijn meerdere onbekenden, en wordt de bepaling beïnvloed door de vaak onnauwkeurige inschatting van de diffusiecoëfficiënt. Sorptieproeven waarbij de partitiecoëfficiënt  $K$  is bepaald zijn in meerderheid uitgevoerd bij verzadigde concentraties.

## 3.3 Werkwijze praktijkmetingen

In het verleden zijn regelmatig studies gepubliceerd waarin contaminanten zijn gemeten in drinkwater. Bijvoorbeeld in de haven van Rotterdam door van der Heijden (1985). Bromhead (1997) geeft een internationaal overzicht. Voor zover bekend is alleen door Holsen et al (1991) grootschalig onderzoek gedaan (7 locaties) naar concentraties in drinkwaterleidingen en omliggend grondwater. Het betrof metingen in PE en PB (polybutyleen) leidingen. Helaas bevat het rapport van Holsen alleen geaggregeerde gegevens over concentraties in grondwater en drinkwater en niet per individuele locatie. De dataset van PWN en Brabant Water beeldt dus een unieke mogelijkheid om permeatiemodellen in de praktijk te testen.

### 3.3.1 Werkwijze metingen PWN

In 2013 heeft PWN (pers. mededeling Nico Otte en Peter Horst) een studie verricht naar permeatierisico's voor de drinkwaterkwaliteit. Hiertoe is een lijst opgesteld met 50 locaties

die het grootste risico lopen op permeatie van verontreinigingen in bodem en grondwater. Op deze locaties zijn de gemeten (maximale of gemiddelde) concentraties in grondwater significant hoger dan de signaalwaarden zoals opgenomen in de voorlopige inspectierichtlijn VROM, 1989. Vervolgens is het drinkwater op 33 locaties bemonsterd na circa 8 uur stilstand in de waterleidingbuis. De bewoners is gevraagd die nacht geen water te gebruiken waardoor de exacte stagnatietijd niet goed bekend is. Bij de overige 18 locaties is het niet gelukt om medewerking te krijgen van de bewoners. Daarnaast is afgelopen jaar een ad hoc meting uitgevoerd. De bemonsteringswijze van dit onderzoek is beschreven in Bijlage I.

### 3.3.2 Werkwijze metingen Brabant Water

Ook door Brabant Water (pers. mededeling Jos van de Graaf) zijn, in de periode 2009 – 2014, op ad-hoc basis, metingen in drinkwater uitgevoerd. Het drinkwater is op locaties bemonsterd naar aanleiding van geur- en/of smaakklachten van bewoners. In enkele gevallen is melding gedaan door het bevoegd gezag omdat er permeatierisico's naar voren kwamen tijdens bodemverontreinigingsonderzoek. In totaal zijn op 8 bodemverontreinigingslocaties watermonsters genomen na 8 uur stilstand. De meeste locaties bestaan uit meerdere adressen c.q. aansluitleidingen. De bemonsteringswijze is vergelijkbaar met PWN; ook hier is bewoners gevraagd om die nacht geen water te gebruiken. Monsters zijn geanalyseerd op een volledig analysepakket van organische microverontreinigingen. Vaak is nog een tweede meting uitgevoerd met doorspoelen van de leiding om andere oorzaken dan permeatie uit te sluiten.

Van alle door Brabant Water onderzochte locaties zijn rapportages van bodemonderzoeken opgevraagd bij het bevoegd gezag bodemsanering. Per adres is steeds de meest nabijgelegen freatische peilbuis gebruikt als concentratie in grondwater. In enkele gevallen is de concentratie van meerdere nabijgelegen peilbuizen gemiddeld tot een gebiedsgemiddelde waarde. Vervolgens is een selectie gemaakt welke metingen bruikbaar zijn voor de validatie. Voor 5 van de 8 locaties zijn bruikbare concentratiemetingen in grondwater beschikbaar. Op de 3 andere locaties ontbraken gegevens of was het grondwater te diep om in direct contact te staan met de drinkwaterleiding. Binnen deze locaties zijn 15 adressen geselecteerd waar contaminanten in grondwater aanwezig zijn en een meting in drinkwater beschikbaar is. Per adres zijn 1 tot maximaal 4 contaminanten beschouwd. Dit resulteert in een database met 58 metingen.

### 3.4 Beoordeling geschiktheid praktijkmetingen

In totaal zijn voor PWN en Brabant Water 91 metingen beschikbaar over concentraties in grondwater en drinkwater. Hiervan zijn 21 metingen op één bodemverontreinigingslocatie gemiddeld tot 3 waarden vanwege onduidelijkheid over de ligging van de peilbuizen t.o.v. de waterleiding. Dit voorkomt ook dat één locatie te zwaar meeweegt in de analyse. Op 7 locaties in Brabant met vermoeden van permeatie zijn geen verontreinigingen aangetroffen; nog in grondwater en nog in drinkwater. Tot slot zijn 6 locaties afgevallen, omdat de waargenomen minerale olie in werkelijkheid vermoedelijk humuszuren betreft (die per abuis zijn aangezien voor minerale olie), of omdat het een meting was van een verzameling van contaminanten (PAK, VOC) waarvoor geen eenduidige K- en D-waarden kunnen worden afgeleid.

In totaal zijn 60 waarnemingen geschikt voor analyse, waarvan 13 met een concentratie in drinkwater boven de detectielimiet (3 in Noord-Holland en 10 in Brabant) en 47 zonder detectie van contaminanten.

Een beperking van beide datasets is dat er geen temperatuur is geregistreerd. Daarom is gerekend met een drinkwatertemperatuur van 14 °C in de zomer, 10 °C in de winter en gemiddeld 12 °C.

# 4 Methoden om het permeatieproces te modelleren

In dit hoofdstuk worden drie rekenkundige methoden om permeatieberekeningen uit te voeren toegelicht:

- Het analytisch model dat wordt toegepast in het Sanscrit beoordelingssysteem (onderdeel CSOIL) (§3.1).
- Een eindige differentiemodel wat rekening houdt met niet-stationaire processen (§3.2).
- Een praktijkwaardenmodel (§3.3)

In de bijlage IV zijn een aantal aanvullende analytische modellen beschreven. Deze zijn gebruikt om voor enkele aannames te bewijzen dat ze weinig invloed hebben op de uitkomsten.

## 4.1 Analytisch model (zoals in Sanscrit)

### 4.1.1 Doel en aannames

Het analytisch model van het permeatieproces van grondwater naar drinkwater is beschreven door Vonk (1985). Ze vormt de basis van het Sanscrit beoordelingssysteem (onderdeel CSOIL; Brand, 2007) en diverse praktijkrichtlijnen om permeatie van drinkwaterleidingen vanuit grondwater te berekenen waaronder de leidraad permeatie (Meerkerk 2011) en de BTEX-calculator (Koo 2012).

Het model gaat uit van de volgende aannames:

- De concentratie in het grondwater aan de buitenwand van de PE-waterleiding is gelijk aan het omliggende grondwater.
- Stationaire partitie tussen grondwater en de wand van de PE-waterleiding.
- Stationaire diffusie in de wand van de waterleiding volgens de eerste Wet van Fick.
- Isotrop medium, concentratie-onafhankelijke diffusie- en partitiecoëfficiënten.
- Stationaire uittreding van contaminanten vanuit het PE in drinkwater. De uittreding wordt verondersteld veel sneller te lopen dan de diffusie door PE.
- Constante concentratie gelijk aan nul in het drinkwater aan de binnenkant van de waterleidingbuis.

Een andere aansluiting van het analytische model is dat het oppervlakte waarover diffusie plaatsvindt een recht vlak is, terwijl de waterleidingbuis in werkelijkheid een gekromd vlak heeft. In Bijlage IV is aangetoond dat deze kromming bij de in Nederland gangbare dimensies van aansluiteidingen een onderschatting geeft van de permeatie, en daarmee van de berekende drinkwaterconcentraties, van 18%. Dit is verwaarloosbaar ten opzichte van meetnauwkeurigheden.

### 4.1.2 Afleiding van formules

Figuur 4-1 toont het concentratieprofiel in de stationaire fase zodra in- en uittredende contaminantstromen gelijk zijn. Ze wordt beschreven analoog aan de 1<sup>e</sup> Wet van Fick (zie [2-2]). Hierbij wordt de massaflux ( $J$ ) gedreven door het concentratieverschil tussen het PE aan de buitenwand van de waterleiding grenzend aan grondwater  $C_p(b+d)$  en PE aan de

binnenwand grenzend aan drinkwater  $C_p(b)$ . De flux is evenredig met de diffusiecoëfficiënt van het PE ( $D_p$ ) en neemt af bij toename van de wanddikte van de leiding ( $d$ ).

$$J = -D_p \frac{C_p(b+d) - C_p(b)}{d} \quad [4-1]$$

De concentratie in het PE is in de praktijk lastig waarneembaar. Ze kan echter geschat worden aan de hand van de concentratie in het drinkwater ( $C_d$ ) en grondwater ( $C_g$ ), door rekening te houden met lineaire partitie tussen PE en water ( $K_{pw}$ ) (vlg 2-1):

$$C_p(b+d) = K_{pw} C_d \quad [4-2]$$

$$C_p(b) = K_{pw} C_g \quad [4-3]$$

De permeatiecoëfficiënt ( $P_p$ ) represeneert diffusie en partitie tussen grondwater en PE en is als volgt te berekenen (Crank en Park, 1968; Vonk, 1985):

$$P_p = K_{pw} D_p \quad [4-4]$$

Invullen van vergelijking 4-2, 4-3 en 4-4 in 4-1 maakt het mogelijk om de massaflux ( $J$ ) te berekenen op basis van de concentratie in grondwater en drinkwater:

$$J = -K_{pw} D_p \frac{C_d - C_g}{d} = P_p \frac{C_g - C_d}{d} \quad [4-5]$$

Overdag wordt het drinkwater in de waterleiding regelmatig ververst. Daardoor is de concentratie in het drinkwater ( $C_d$ ) overdag nagenoeg gelijk aan nul. Gedurende de nacht wordt verondersteld dat het drinkwater in de waterleidingbuis gedurende acht uur stilstaat. Vanaf dat moment zal de concentratie in de binnenwand van het PE-leidingmateriaal oplopen, en dientengevolge ook de concentratie in het drinkwater. Maar deze toename wordt, vanwege de trage aanvoer door diffusie door PE, beperkt verondersteld t.o.v. de concentratie in het grondwater. In dat geval blijft de concentratiegradiënt, en daarmee de diffusie, gelijk. Het concentratieverschil wordt dan gelijk aan de concentratie in grondwater, waardoor vergelijking 4-5 kan worden vereenvoudigd tot:

$$J = P_p \frac{C_g}{d} \quad [4-6]$$

De totale hoeveelheid contaminant ( $M$ ) die wordt afgegeven aan de waterleiding is het product van de massaflux ( $J$ ), het inwendig oppervlak ( $O_b$ ) en de contacttijd tussen PE en drinkwater ( $t_c$ ):

$$M = J O_b t_c = P_p \frac{C_g}{d} 2\pi r_b L t_c \quad [4-7]$$

De piekconcentratie wordt berekend op basis van de maximale contacttijd, i.e. hoe lang het water in een de drinkwaterleiding stagneert ( $t_c^{\max}$ ). De gemiddelde concentratie in drinkwater wordt berekend met de gemiddelde contacttijd ( $t_c^{\text{mean}}$ ). Deze is gelijk aan het inwendige volume van de leiding ( $V_b$ ) gedeeld door het watergebruik ( $W$ ). Waarbij het volume wordt bepaald door de inwendige straal ( $r_b$ ) en de lengte drinkwaterleiding liggend in verontreinigd grondwater ( $L$ ):

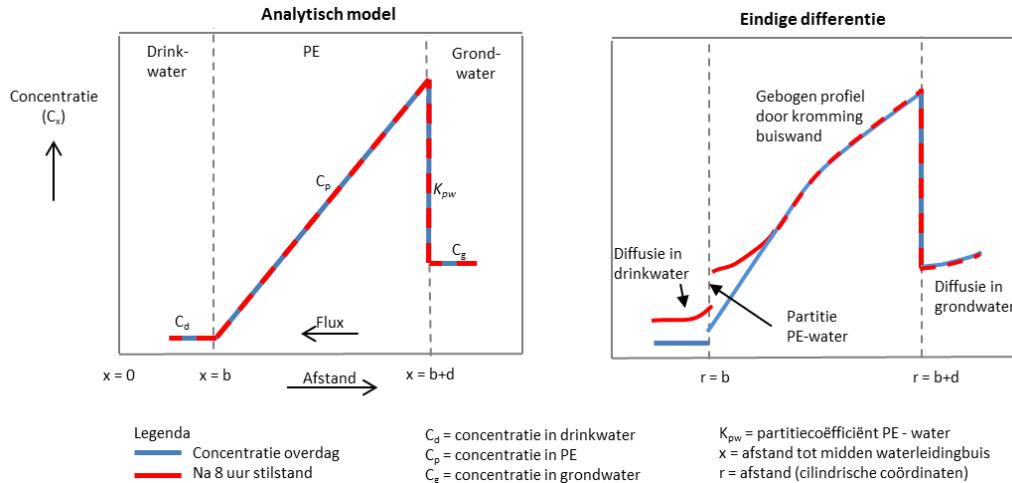
$$t_c^{\text{mean}} = \frac{V_b}{W} = \frac{\pi r_b^2 L}{W} \quad [4-8]$$

Tot slot is de concentratie in drinkwater te berekenen door de afgifte ( $Q$ ) per eenheid inwendig oppervlak ( $O_b$ ) te delen door het inwendige volume van de leiding ( $V_b$ ). Hierbij is onderscheid gemaakt tussen de gemiddelde concentratie ( $C_d^{\text{mean}}$ ) en de maximale

concentratie na een contacttijd van 8 uur ( $C_d^{\max}$ ). De maximale concentraties wordt bepaald door hoe lang het water stagneert ( $t_s$ ) bijvoorbeeld in de nacht wanneer er geen drinkwater wordt gebruikt. In de Waterwerkbladen wordt uitgegaan van een contacttijd van 8 uur (28800 seconden).

$$\text{gemiddeld: } C_d^{mean} = \frac{M}{V_b} = P_p \frac{C_g}{d} \frac{2\pi r_b L}{\pi * r_b^2 * L} \frac{\pi * r_b^2 * L}{w} = P_p \frac{C_g 2\pi r_b L}{dw} \quad [4-9]$$

$$\text{maximaal: } C_d^{\max} = \frac{M}{V_b} = P_p \frac{C_g}{d} \frac{2\pi r_b L}{\pi * r_b^2 * L} t_s = P_{pw} \frac{2C_g}{dr_b} t_s \quad [4-10]$$



Figuur 4-1 Weergave van het concentratieprofiel rondom de wand van de drinkwaterleiding in een stationaire situatie. Hierbij is onderscheid gemaakt tussen de schematisatie in het analytische model (links) en het eindige differentiemeelk (rechts).

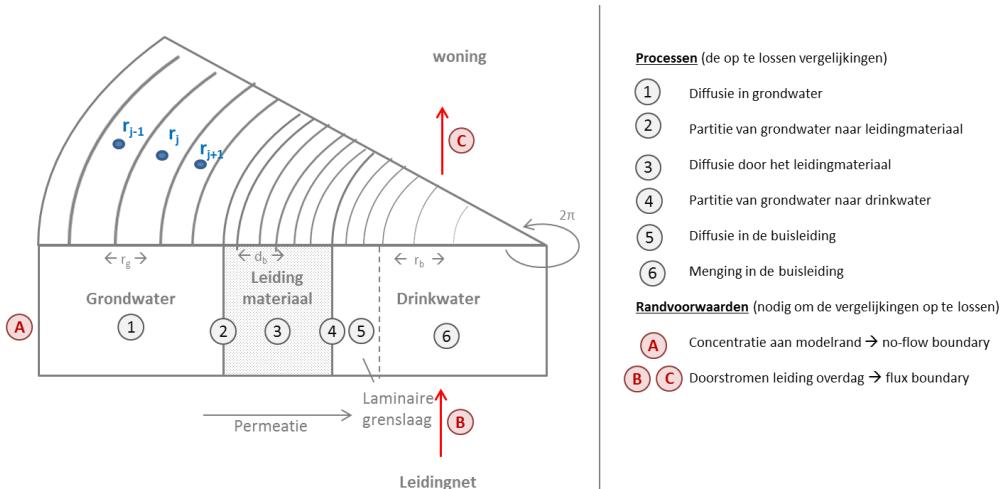
## 4.2 Eindige differentiemeelk (Tijdsafhankelijke processen)

### 4.2.1 Doel en aannames

Het doel van het eindige differentiemeelk is om in beeld te brengen welke gevolgen enkele aannames van het analytische model hebben voor de berekende concentraties in drinkwater. Met name het verwaarlozen van diffusie in de grond- en drinkwaterfase en toename van de concentratie gedurende nachtelijke stilstand. Het model houdt in aanvulling op het analytische model rekening met de volgende processen:

- ‘Uitmijning’ van het grondwater door permeatie. Hierbij is rekening gehouden met diffusie in het poriewater van de bodem en met lineaire sorptie van de bodem. Convectie en dispersie in grondwater zijn niet meegenomen omdat deze zeer sterk per locatie verschillen. De berekening gaat uit van een situatie zonder aanvulling van contaminanten van buitenaf. In de discussie van modelresultaten in §3.4 is beschouwd in hoeverre deze aannames van invloed zijn op de uitkomsten.
- Periodieke (dagelijkse) ophoping van contaminanten nabij de binnenwand van het PE door stagnatie van drinkwater in de waterleiding gedurende de nacht.

In Figuur 4-1 (rechts) is geïllustreerd wat de invloed is van deze processen op het concentratieprofiel. De overige aannames van het eindige differentiemeelk zijn gelijk aan het analytische model.



Figuur 4-2 Schematische weergave van het modelconcept en de implementatie in cilindrische knooppunten t.b.v. eindige differentie

#### 4.2.2 Numerieke implementatie

Voor dit onderzoek is een cilindrisch, tijdsafhankelijk partitie-diffusie-afbraak model ontwikkeld dat rekening houdt met stroming door de verschillende fasen (grondwater, PE, en drinkwater). Het model rekent met een expliciet eindige differentie methode.

De concentratie in modelcel  $j$  op tijdstap  $t+1$  ( $C_j^{t+1}$ ) is afhankelijk van de concentratie in de vorige tijdstap  $t$  ( $C_j^t$ ), massaflux als gevolg van de diffusie ( $F_D^t$ ), afbraak ( $F_c^t$ ) en het doorspoelen van de drinkwaterleiding ( $F_Q^t$ ), de tijdstappen van het rekenmodel ( $\Delta t$ ) en een overdrachtsfactor ( $X_j$ ).

$$C_j^{t+1} = C_j^t + \Delta t X_j \left( F_{D,j-\frac{1}{2}}^t - F_{D,j+\frac{1}{2}}^t + F_{c,j}^t + F_{Q,j}^t \right) \quad [4-11]$$

De overdrachtsfactor ( $X_j$ ) rekent massafluxen om naar concentratie door te delen door het volume ( $V_j^*$ ). De distributiecoëfficient ( $K_d$ ) retardeert de flux van contaminanten in geval er sorptie (lineair) optreedt aan de vaste fase van bodem. In de bodemmatrijs vindt alleen diffusie plaats door de poriën (met effectieve porositeit  $\theta$ ) en niet door de vaste fase.

$$X_j = \frac{\theta}{(1 + K_d)V_j^*} \quad [4-12]$$

Voor de diffusieflux  $F_D$  is onderscheid gemaakt tussen enerzijds diffusie in grondwater, PE, en de laminaire grenslaag van de waterleiding en anderzijds momentane menging in het turbulente deel van de waterleiding. Overdag vindt stroming plaats waardoor de turbulente zone dikker is dan 's nachts. Het model gaat uit van momentane menging in de turbulente zone.

$$\text{Diffusie: } \begin{cases} \text{grondwater, PE, laminair drinkwater: } F_{D,j-\frac{1}{2}}^t = \frac{o_{j-\frac{1}{2}}}{\Delta r} D (C_j^{*t} - C_{j-1}^{*t}) \\ \text{turbulent drinkwater: } F_{D,j-\frac{1}{2}}^t = \left( 1 - \frac{\sum_{j=1}^{j_g} V}{\sum_{j=1}^{j_g} V} \right) F_{D,j-1\frac{1}{2}}^t \end{cases} \quad [4-13]$$

Hierbij wordt oppervlak van de rekenknooppunten ( $O_j$ ) en de afstand tussen de rekenknooppunten ( $\Delta r$ ) als volgt berekend:

$$O_{j-\frac{1}{2}} = 2\pi r_{j-\frac{1}{2}} ; \Delta r_{j-\frac{1}{2}} = r_j - r_{j-1} \quad [4-14]$$

Afbraak (in de bodem) en afvoer (van drinkwater naar de tap) worden als volgt berekend:

$$\text{Afbraak: } F_{c,j}^t = -\frac{\lambda^* C_j^{*t1}}{X_j} V_j^* \quad [4-15]$$

$$\text{Afvoer: } F_{q,j}^t = -\frac{C_j^{*t2} - C_q}{\Delta t} V_j^* \quad [4-16]$$

Let op dat omwille van numerieke stabiliteit is gekozen om de diffusie, afbraak en afvoer stapsgewijs door te rekenen. Bij het oplossen van vergelijking 4-15 en 4-16 is dus al rekening gehouden met concentratieverandering door diffusie in dezelfde tijdstap.

Het lastige bij dergelijke berekeningen is hoe om te gaan met partitie bij overgangen van fasen. Zo zijn door Gale et al (1998) steeds aparte partitietermen gedefinieerd op de overgangen van PE en water. In dit onderzoek is gekozen om de concentratie te normaliseren t.o.v. de concentratie in drinkwater in plaats van het doorrekenen van aparte partitietermen. Voordeel is dat gebruik kan worden gemaakt van één numeriek rekenschema waarbij de dimensies van het systeem blijven intact. De aanpak is daarmee ook geschikt voor het doorrekenen van permeatie in complexere grondwaterstromingssituaties met MTD3ms (Zeng & Wang 1998), wat wereldwijd de meest toegepaste modelcode is voor het doorrekenen van reactief transport in de bodem.

Normalisatie van de concentratie in medium i ( $C_i^*$ ) is geïmplementeerd door de concentratie te delen door de partitiecoëfficiënt van medium i t.o.v. water ( $K_{iw}$ ):

$$C_i^* = \frac{C_i}{K_{iw}} \quad [4-17]$$

Het volume en de overige concentratieafhankelijke parameters van het model zijn op dezelfde wijze genormaliseerd:

$$D_i^* = D_i K_{iw} \quad [4-18]$$

$$V_j^* = \frac{V_j}{K_{iw}} = \frac{\pi(r_{j+\frac{1}{2}}^2 - r_{j-\frac{1}{2}}^2)L}{K_{iw}} \quad [4-19]$$

De diffusiecoëfficiënt voor de bodem is gecorrigeerd voor de tortuosity ( $\tau$ ) oftewel kronkeligheid doordat verontreinigingen om de vaste fase deeltjes heen moeten stromen (Appelo en Postma 2005):

$$D_g = \frac{D_w}{\tau_g}; \quad D_b = \frac{D_w}{\tau_b} \quad [4-20]$$

Initiële condities:

- Grondwater: ( $t=0$ ,  $r_{max} < r < r_{b+d}$ ):  $C_g(0, r) = 1$  [4-21]

$$\bullet \text{ PE: } (t=0, r_{b+d} < r < r_b): C_p(0, r) = C_g \frac{r-r_p}{r_{b+d}-r_b} \quad [4-22]$$

- Drinkwater: ( $t=0$ ,  $r_b < r < 0$ ):  $C_d(0, r) = 0$  [4-23]

Het model gaat er vanuit dat geen aanvulling plaatsvindt van buiten het model (no-flow randvoorwaarde):

- Grondwater: ( $t>0$ ,  $r=r_b$ ):  $F_D = 0$  [4-24]

$$\bullet \text{ Drinkwater: } (t>0, r=0): F_D = 0 \quad [4-25]$$

Het model is als volgt gediscretiseerd in ruimte en tijd:

- $\Delta r = 7 \cdot 10^{-6}$  m op het grensvlak PE-drinkwater tot  $5000 \cdot 10^{-6}$  m in het midden van de waterleiding. Uit proefberekeningen bleek dat een fijnere discretisatie niet leidde tot significant nauwkeuriger berekeningen.
- $\Delta t = 2.9 \cdot 10^{-6}$  dag (0.25 s) na overgang van 8 uur stilstand op afvoer, oplopend tot  $14 \cdot 10^{-6}$  dag (1.20 s).

Bij iedere berekening worden de volgende stappen doorlopen:

- Stap 1: Modelgrid aanmaken door definiëren van ruimtelijke discretisatie.
- Stap 2: Tijdstappen definiëren – en aanpassen totdat het model numeriek stabiel is.
- Stap 3: Parameter waarden toekennen aan de modelcellen.
- Stap 4: Initiële concentratie opgeven
- Stap 5: Concentratieverloop gedurende 1 dag doorrekenen
- Stap 6: herhalen stap 5 via loop totdat concentraties in dynamisch evenwicht zijn:  $C(x,t) = C(t+1)$ . Controleer massabalans.

Er zijn twee aparte deelmodellen opgesteld. Één voor diffusie in het omliggende grondwater (proces 1 in hoofdstuk 2) en een tweede voor diffusie en partitie in de buiswand en diffusie in het drinkwater (proces 2 t/m 5). Reden om deze compartimenten apart te simuleren zijn de verschillende tijdschaal waarop processen plaatsvinden en het beperken van de rekentijd.

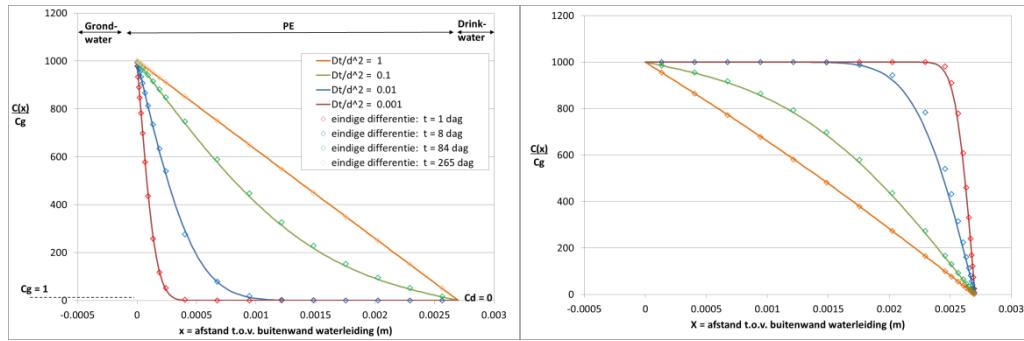
#### 4.2.3 Verificatie van de modelcode

Het eindige differentiemodel is gecontroleerd op numerieke fouten door een vergelijking te maken met een bekende analytische oplossing. Hierbij is gebruik gemaakt van een vergelijking van Vonk (1985) die beschrijft hoe de concentratie in een “schone” PE leiding verandert wanneer deze wordt blootgesteld aan een vaste concentratie contaminanten in grondwater:

$$c(x,t) = KC_g \left( 1 - \frac{x}{d} \right) - \frac{2KC_g}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{n\pi x}{d}\right) \exp\left(-\frac{n^2\pi^2x^2}{d^2}\right) \quad [4-26]$$

Het PE heeft aan de buitenwand een concentratie 1000 mg/l (als voorbeeld) wat gelijk is aan de concentratie in grondwater van 1 mg/l vermenigvuldigd met een partitiecoëfficiënt  $K_{pw}$  van 1000. De concentratie aan de binnenwand van het PE is 0 mg/l door continue spoelen. De diffusiecoëfficiënt  $D_p$  is  $10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s, wat een redelijk waarde is voor contaminanten die relevant zijn voor permeatie in Nederland (zie bijlage II).

Figuur 4-3 (links) laat zien dat de numerieke benadering goed overeenkomt met de analytische oplossing; zowel voor de niet-stationaire fase (dag 1, 8, 84) als in de stationaire fase (265 dag). Overigens valt op dat het enkele maanden duurt voordat een stationair evenwicht wordt bereikt. De Figuur 4-3 (rechts) toont hoe de concentratie afneemt wanneer een verontreinigde buis wordt gespoeld met schoon drinkwater.



*Figuur 4-3 Verandering van concentratieprofiel in de PE-waterleidingbuis bij eerste blootstelling aan verontreinigd grondwater (links) en bij het schoonspoelen van een PE-waterleidingbuis die in evenwicht is met het omliggende grondwater (rechts). De x-as is de afstand t.o.v. de buitenwand van de waterleiding; de y-as toont de concentratie genormaliseerd t.o.v. de concentratie in grondwater ( $C_p / C_g$ ). De berekening is uitgevoerd voor een partitiecoëfficiënt  $K_{pw}$  van 1000 en  $D_p$  van  $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ . De figuur geeft een impressie hoe snel de stationaire permeatie instelt.*

*De lijn toont de analytische oplossing volgens Vonk (1985). De punten zijn een numerieke benadering middels het eindige differentiemodel.*

#### 4.3 Praktijkwaarden

De benadering met praktijkwaarde gaat uit van directe schatting op basis van de waargenomen verhouding tussen de concentratie in grondwater en drinkwater. Deze verhouding wordt aangeduid als de praktijkverhouding (Z):

$$Z = C_g / C_d \quad [4-27]$$

Een vergelijkbare werkwijze wordt toegepast bij het bepalen van bioconcentratie-factoren bij opname van bodemverontreinigingen door gewassen (Swartjes et al., 2013). In dat geval wordt op basis van meetwaarden in bodems en gewassen een ‘praktijkverhouding’ berekend.

Aangezien er alleen momentane metingen zijn van de waterkwaliteit, en geen daggemiddelde metingen, is het alleen mogelijk om de praktijkverhouding Z af te leiden voor piekconcentraties ( $Z^{max}$ ). Echter, uit indicatieve berekeningen met het eindige differentiemodel volgt dat de piekconcentraties gemiddeld factor 15 hoger liggen dan de gemiddelde concentraties (voor de lijst met contaminanten in tabel \*\*)

$$Z^{mean} = Z^{max}/15 \quad [4-28]$$

In dit onderzoek is voor alle contaminanten gezamenlijk één praktijkverhouding afgeleid. In theorie kan dit natuurlijk ook voor contaminanten afzonderlijk, mits er voldoende gegevens beschikbaar zijn.

# 5 Parameterisatie van permeatiemodellen

In dit hoofdstuk wordt toegelicht hoe de parameters van de permeatiemodellen zijn bepaald. Voor de permeatiecoëfficiënten zijn 4 verschillende methoden gepresenteerd:

- Methode 1 (§5.1): literatuurwaarden (gemiddelde van gerapporteerde permeatiecoëfficiënten)
- Methode 2 (§5.2): De parameterset van CSOIL (Van den Berg 1995),
- Methode 3 (§5.3): Berekening van maximale (*upper bound*) waarden (Simoneau 2010).
- Methode 4 (§5.4): Berekening van realistische permeatiecoëfficiënten, hierna aangeduid als het “regressiemodel”

De overige parameters van het permeatiemodel zijn beschreven in §5.6. Tot slot wordt ingegaan op de parameterisatie van het praktijkwaardenmodel:

- Methode 5 (§5.6): Schatting op basis van praktijkmetingen.

## 5.1 Methode 1: Literatuurwaarden

Tabel 5-1 geeft een overzicht van metingen van de partitie- en diffusiecoëfficient voor PE40 in de literatuur. De tabel is beperkt tot een selectie van veel voorkomende contaminanten bij grondwaterverontreinigingen.

*Tabel 5-1 Overzicht van gerapporteerde labmetingen partitiecoëfficiënt PE-water ( $K_{pw}$ ) en diffusiecoëfficiënt PE ( $D_p$ ) met PE40 bij een temperatuur van 293 – 298 K (20 – 25 °C). Let op LOG schaal. Voor gebruikte bronnen wordt verwezen naar de bijlage met literatuurwaarden.*

parameter	Log $K_{pw}$ (-)				log $D_p$ ( $m^2/s$ )			
	n	gemiddelde	min	max	n	gemiddelde	min	max
Benzeen	1	1.70			11	-11.97	-12.42	-11.52
Ethylbenzeen	1	2.77			0			
Tolueen	8	1.67	1.35	2.25	12	-12.09	-12.41	-11.41
Naftaleen	2	2.90	2.80	3.00	0			
Vinylchloride	0				0			
1,2-Dichloorethaan	1	0.73			0			
1,1-dichlooretheen	0				0			
1,2-Dichlooretheen(cis)	1	2.37			0			
1,2-dichlooretheen(trans)	0				0			
1,1,1-Trichloorethaan	1	1.80			0			
Trichlooretheen	2	1.91	1.51	2.31	2	-11.68	-12.23	-11.12
Tetrachlooretheen	2	2.20	1.35	3.04	2	-11.92	-12.41	-11.43
pyridine	0				0			
tetrahydrofuran	0				0			
Methyl tert-butyl ether (MTBE)	0				0			
Ethyl tert-butyl ether (ETBE)	0				0			
Dimethylftalaat	0				0			

Wat opvalt is dat voor een groot aantal stoffen geen partitie- en diffusiecoëfficient is gemeten. Deze waarden moeten sowieso op alternatieve wijze afgeleid worden. Daarnaast is de spreiding van metingen groot voor contaminanten waarvoor meerdere metingen beschikbaar zijn. Zo varieert de laagst ( $10^{-12.42}$ ) en hoogst ( $10^{-11.52}$ ) waargenomen diffusiecoëfficient  $D_p$  van benzeen een factor 10. De meetwaarden zijn onvolledig, onbetrouwbaar en derhalve ongeschikt als basis voor permeatieberekeningen.

## 5.2 Methode 2: Parameterset van CSOIL

### 5.2.1 Status

CSOIL maakt gebruik van de experimenteel bepaalde permeatiecoëfficiënten van Vonk (1985), na een interpretatie hiervan door Van den Berg (1995).

### 5.2.2 Beschouwde contaminanten

CSOIL beschouwt alleen contaminanten die gevoelig zijn voor permeatie en frequent voorkomen in gevallen van bodemverontreinigingen in Nederland. Een aantal parameters zijn weergegeven in Tabel 6-1.

### 5.2.3 Werkwijze

De werkwijze is niet goed op te maken uit de documentatie van het model. Voor contaminanten waarvoor geen experimentele waarden zijn bepaald, is een schatting gemaakt op basis van een vergelijkbare molecuulstructuur.

## 5.3 Methode 3: Berekening van maximale waarden (Simoneau 2010)

### 5.3.1 Waarom een modelmatige benadering?

De afgelopen decennia zijn vele individuele studies uitgevoerd waarin relaties zijn gelegd tussen experimenteel bepaalde permeatieparameters  $K_{pw}$  en  $D_p$  met:

- Moleculaire eigenschappen van de contaminant zoals partitiecoëfficiënt tussen octanol en water ( $K_{ow}$ ), de verzadigde oplosbaarheid in water ( $C_w^{sat}$ ), Molecuulgewicht( $M$ ), Molvolume ( $M_v$ ), het aantal alifate koolstof en aromatische koolstof (Choi *et al* 2013)
- Eigenschappen van het PE-materiaal waaronder dichtheid en kristallinititeit (cf Welton *et al* 2010)
- Omgevingsfactoren temperatuur en concentratie (cf Aminabhavi & Naik 1999; Park en tal 1996).

Dergelijke proeven zijn vaak uitgevoerd met één of enkele typen PE onder labcondities wat het mogelijk maakt om eenduidige relaties te leggen met moleculaire eigenschappen, temperatuur en concentratie.

Een nadeel is dat de proeven zijn herhaald met hetzelfde materiaal, waardoor ze weinig inzicht geven in de range van permeatie bij verschillende materiaaltype en leveranciers. Onderlinge vergelijking levert dan ook een range aan gerapporteerde waarden. Bovendien zijn voor de meeste organische contaminanten geen experimenteel vastgestelde partitie- en diffusiecoëfficiënten beschikbaar.

Om dit probleem te ondervangen zijn modellen ontwikkeld die deze coëfficiënten voorspellen op basis van moleculaire eigenschappen zoals molmassa  $M$  en partitiecoëfficiënt tussen octanol en water  $K_{ow}$ .

### 5.3.2 Status

Een modelmatige benadering voor de bepaling van de diffusie-eigenschappen in kunststof-verpakkingsmaterialen van voedselproducten is beschreven in Simoneau (2010). Dit model is mede beschouwd omdat het wordt voorgeschreven door Nederlandse wet- en regelgeving rond de toelating van leidingmaterialen in contact met drinkwater (Staatscourant, 2011b). Het is opgenomen in de leidraad permeatie van de drinkwatersector (Meerkerk 2015).

Het model is ontwikkeld in opdracht van het Joint Research Centre (JRC) van de Europese Commissie en wordt ook voorgeschreven voor implementatie van EU-Richtlijn 2002/72/EC voor de beoordeling van migratie van organische microverontreinigingen uit kunststof-verpakkingsmaterialen voor voedsel (EC 2002). Hierin is de berekening van diffusie de eerste stap in de beoordeling. Indien de berekende concentratie de maximaal toelaatbare concentratie in de kunststof overschrijdt, is het verplicht een meting uit te voeren als tweede stap. Hierbij dient eventueel eveneens een studie te worden opgezet om de bovengrens van de polymeer-specifieke diffusieparameter,  $A^*_p$ , experimenteel te bepalen.

De berekening volgens Simoneau et al (2010), resulteert in een conservatieve (relatief hoge) inschatting van de diffusiecoëfficiënt (Mercea, 2000). Dat wil zeggen dat het gebruik van deze diffusiecoëfficiënt voor veel gevallen leidt tot overschatting van de mate van permeatie. Toepassing van het model past daarom in een veilige en voorzichtige risicobenadering met betrekking tot het gebruik van drinkwater.

### 5.3.3 Beschouwde contaminanten

In Simoneau (2010) wordt een lijst met contaminanten gegeven waarvoor de diffusieberekeningen van toepassing zijn. Hierbij wordt een aantal contaminanten aangemerkt als ‘toepassing van de methodiek onder voorbehoud’. Dit geldt bijvoorbeeld voor polymere toevoegingsstoffen en stoffen die bedoeld zijn om in een kunststof naar de oppervlakte te migreren, zoals antistatische contaminanten en contaminanten die het beslaan van de kunststof moeten remmen of voorkomen. Andere contaminanten worden uitgesloten voor geschiktheid van de berekeningsmethode op grond van bijvoorbeeld het ontbreken van een eenduidig molecuulgewicht (vetten, proteïnen). In Simoneau (2010) wordt verder gewaarschuwd tegen het gebruik van de berekeningsmethoden voor contaminanten die een zogenaamd plastificerend effect hebben. Deze contaminanten zijn echter niet van belang voor de beoordeling van de risico’s van grondwaterverontreiniging. Een nadeel van de door Simoneau gebruikte contaminanten is dat ze niet (of zelden) voorkomen in grondwater en vaak een heel ander structuur hebben wat ten koste gaat van de representativiteit van het model voor permeatie.

### 5.3.4 Werkwijze

Het model berekent een upper-bound (worst case) diffusiecoëfficiënt op basis van de molecuulmassa ( $M_p$ ), temperatuur ( $T$ ) en een polymeer-specifieke diffusieparameter waarbij de Activeringsergie  $A^*_p$  is gecorrigeerd is voor temperatuur (c.f. Piringer 2000a, Brandsch et al 2000):

$$D_p^* = e^{(A_p^* - 0.135M_p^{2/3} + 0.003M_p - 10454/T)} \quad [5-1]$$

De factor 0.135 wordt beschouwd als een goede schatting voor de meeste koolwaterstoffen en andere contaminanten met lage polariteit (Piringer, 2000a) en een molmassa tussen 30 en 2000 gram/mol (Simoneau et al 2010).

De polymeer-specifieke diffusieparameter ( $A_p^*$ ) is een temperatuurafhankelijke correctie voor de polymeer-specifieke activeringsergie ( $\tau$ ) van een referentiewaarde voor de diffusieparameter ( $A'_p$ ). Deze is als volgt te berekenen (Brandsch et al 2000):

$$A_p^* = A'_p^* - \tau/T \quad [5-2]$$

De diffusieparameter ( $A_p^*$ ) is hoog in zachte flexibele polymeren zoals PE40 en kent een lagere waarde in stijvere polymeren zoals PE80. In Tabel 5-2 zijn de waarden voor de polymeer-specifieke ‘activeringssenergie’ ( $\tau$ ) en de bovengrens van de polymeer-specifieke diffusieparameter ( $A'_p^*$ ) gegeven voor PE40 en PE80 (Brandsch et al 2000). Deze waarden zijn empirisch bepaald.

*Tabel 5-2: Waarden voor de polymeer-specifieke ‘activeringssenergie’ en de bovengrens van de polymeer-specifieke diffusieparameter (Brandsch et al, 2000).*

Materiaal	$A'_p^*$	$\tau$
PE40	11.5	0
PE80	14.5	1577

De partitiecoëfficiënt tussen PE en voedsel is mede afhankelijk van het verpakte voedsel. Er wordt gerekend met waarde 1 wanneer de contaminant goed oplosbaar is in voedsel en 1000 wanneer de contaminant slecht oplost.

#### 5.4 Methode 4: Berekening van realistische waarden (“regressiemodel”)

De hierboven beschreven methoden kennen een aantal nadelen. Ze zijn onvolledig (methode 1, literatuurwaarden), houden onvoldoende rekening met omgevingsfactoren zoals temperatuur (methode 2; der Berg 1995) of maken bewust een overschatting van de permeatiecoëfficiënten (methode 3, Simoneau 2010). Om dit te ondervangen is ten behoeve van dit onderzoek is een methode ontwikkeld om realistische (*best guess*) permeatiecoëfficiënten te berekenen op basis van moleculaire eigenschappen en omgevingsfactoren, hierna aangeduid als het “regressiemodel.”

Het regressiemodel combineert een aantal uit de literatuur bekende relaties tussen permeatiecoëfficiënten, moleculaire eigenschappen en omgevingsfactoren (cf Lohman 2011; Russina 2010; Park 1996). Deze relaties zijn verfijnd door het uitvoeren van een regressieanalyse op de in paragraaf §3.3 toegelichte literatuurwaarden.

Hierbij is gekozen om de standaard laboratoriumcondities als referentie te nemen ( $D_p^{lab}$ ,  $K_{pw}^{ref}$ ), en vervolgens correctiefactoren toe te passen voor drie belangrijke omgevingsfactoren namelijk verschillen in temperatuur ( $f_{temp}$ ), concentratie ( $f_{conc}$ ) en leeftijd van het leidingmateriaal ( $f_{age}$ ).

$$\log K_{pw} = \log K_{pw}^{ref} + \log f_{K_{pw}}^{temp} + \log f_{K_{pw}}^{conc} + \log f_{K_{pw}}^{age} \quad [5-3]$$

$$\log D_{pw} = \log D_{pw}^{ref} + \log f_{D_{pw}}^{temp} + \log f_{D_{pw}}^{conc} + \log f_{D_{pw}}^{age} \quad [5-4]$$

Overigens kunnen desgewenst nog meer omgevingsfactoren toegevoegd worden aan vergelijkingen 5-3 en 5-4. Zo is bekend dat combinaties van contaminanten kunnen leiden tot hogere permeatie. Dit proces is in het kader van dit onderzoek verder niet beschouwd.

Ten behoeve van de analyse zijn de contaminanten onderverdeeld in 3 groepen:

- Groep 1 “aromaten”: alkanen en alkenen (Alk), gechloreerde alkanen en alkenen (ClAlk), gechloreerde aromaten (ClArom), monocyclische aromatische koolwaterstoffen (MAK), polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK).
- Groep 2 “PCB’s”: Polychloorbifenylen (PCB).

- Groep 3 "Cl en O<sub>2</sub>": overige organische chloor verbindingen (Cl), zuurstofverbindingen (O<sub>2</sub>).

Het overzicht van de parameters van de regressiemodellen in Tabel 5-3 en de toelichting in de rest van dit hoofdstuk gaan met name in op de contaminanten die in de praktijk tot de meeste permeatiegevallen leiden, namelijk Chlooralkanen en aromatische koolwaterstoffen (Groep 1) in PE40.

*Tabel 5-3 Parameterwaarde voor schatting van diffusie- en partitiecoëfficiënt voor Alkanen, Alkenen, chlooralkanen, chlooralkenen, MAK's en PAK's in PE 40 ( $S_f$  = standard error of forecast; \*\* = typische waarde, verschilt per contaminant)*

Parameter en vergelijking	Waarde	$S_f$	eenheid	Omschrijving
$\log D_{pw} = \log D_{pw}^{ref} + \log f_{D_{pw}}^{temp} + \log f_{D_{pw}}^{conc} + \log f_{D_{pw}}^{age}$				Diffusiecoëfficiënt veldcondities
$\log D_p^{ref} = -0.011 \log M - 10.688$	-12.5	0.200	m <sup>2</sup> /s	Diffusiecoëfficiënt onder labcondities
$\log f_{D_p}^{temp} = \frac{E_D}{\ln(10) R} \left( \frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right)$	R T <sub>ref</sub> T $E_D = 61.857 \log(M) - 78.919$	0.008314 298 veldmeting 45 **	- 1 K 11.69	Invloed van temperatuur Universele gasconstante Referentie temperatuur (labconditie) Temperatuur (veldconditie) Activatie–energie voor diffusie
$\log f_{D_p}^{conc} = a_{DC} \left( \frac{C_w}{C_w^{sat}} - \frac{C_w^{ref}}{C_w^{sat}} \right)$	a <sub>DC</sub> $C_w^{ref}/C_w^{sat}$ $C_w/C_w^{sat}$ veldmeting	0.78 0.50 - 0	0.71 0.1 - 0.17	Invloed van concentratie concentratieparameter Verzadigingsgraad (labconditie) Verzadigingsgraad (veldconditie) Invloed van veroudering
$\log K_{pw} = \log K_{pw}^{ref} + \log f_{k_{pw}}^{temp} + \log f_{k_{pw}}^{conc} + \log f_{k_{pw}}^{age}$			-	Partitiecoëfficiënt veldcondities
$\log K_{pw}^{ref} = 1.097 \log K_{ow} - 0.689$	2.5	0.311		Partitiecoëfficiënt labcondities
$f_{k_{pw}}^{temp} = \frac{E_K}{\ln(10) R} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right)$	R T <sub>ref</sub> T $E_K = 7.922 \log(c_w^{sat}) - 17.188$	0.008314 298 veldmeting 0 **	- 1 K 13.467	Invloed van temperatuur Universele gasconstante Referentie temperatuur (labconditie) Temperatuur (veldconditie) enthalpie
$\log f_{k_{pw}}^{conc} = a_{KC} \left( \frac{C_w}{C_w^{sat}} - \frac{C_w^{ref}}{C_w^{sat}} \right)$	a <sub>KC</sub> $C_{ref}/S_w$ $C_w/S_w$ veldmeting	0.1 1.0 -	0.24 0.1 -	Invloed van concentratie concentratieparameter Verzadigingsgraad (labconditie) Verzadigingsgraad (veldconditie)
$\log f_{D}^{age}$	0	0.17		Invloed van veroudering

### 5.4.1 Partitiecoëfficiënten onder referentie condities ( $K_{pw}^{ref}$ )

Voor de regressieanalyse van partitiecoëfficiënten is alleen gebruik gemaakt van sorptieproeven (zie toelichting in § 4.3). De resultaten van de regressie met  $K_{ow}$  staan in Tabel 5–4. Hiermee kan de partitiecoëfficiënt tussen PE40 en water berekend worden:

$$PE40; \text{ groep 1: } \log K_{pw} = 1.097 \log K_{ow} - 0.689 \quad [5-5]$$

De regressieanalyse voor PE40 levert waarden die factor 3 lagere (0.5 verschil op LOG schaal) zijn dan een vergelijkbare analyse door Lohmann (2011). Dit verschil wordt veroorzaakt door verschil in dataset: Lohmann (2011) gebruikte een bepertere dataset en molgewicht hoofdzakelijk binnen de range van 178 g/mol tot 228 g/mol).

De partitiecoëfficiënten voor PE40 en PE80 zijn redelijk vergelijkbaar en verschillen gemiddeld 0.2 op log-schaal. Dit is in lijn met eerder onderzoek door Vonk (1985) waarin permeatieproeven paarsgewijs zijn uitgevoerd op PE40 en PE80 materiaal. Figuur 5–2 (links) toont dat de partitiecoëfficiënt van PE40 25% hoger is dan PE80 (0.1 verschil op log-schaal).

De helling van de regressie is nagenoeg gelijk aan 1, wat voor deze contaminanten impliceert dat de vrije energie in PE-water vergelijkbaar is met octanol-water. Dit is conform de verwachtingen omdat de meeste contaminanten van der Waals interactie aangaan met zowel PE en octanol (Lohmann 2011). Mogelijk dat deze relatie niet opgaat voor grotere contaminanten dan de beschouwde dataset (zie intermezzo 1).

De “aromaten” (groep 1) en PCB’s (groep 2) zijn onderling ook goed vergelijkbaar (zie Figuur 5–1). Alleen voor zuurstof- en chloorverbindingen (groep 3) is de  $K_{pw}$  bijna een orde groter lager dan voor PAH’s. Mogelijk komt dit door de afwijkende structuur of interactie met het PE.

Overigens wordt bij gecombineerde analyse van alle drie de groepen contaminanten (aromaten, PCB’s en chloor-zuurstof verbindingen) een betere fit verkregen bij regressie met de verzadigde oplosbaarheid in water  $C_w^{sat}$  dan regressie met de partitiecoëfficiënt octanol-water  $\log K_{ow}$ :

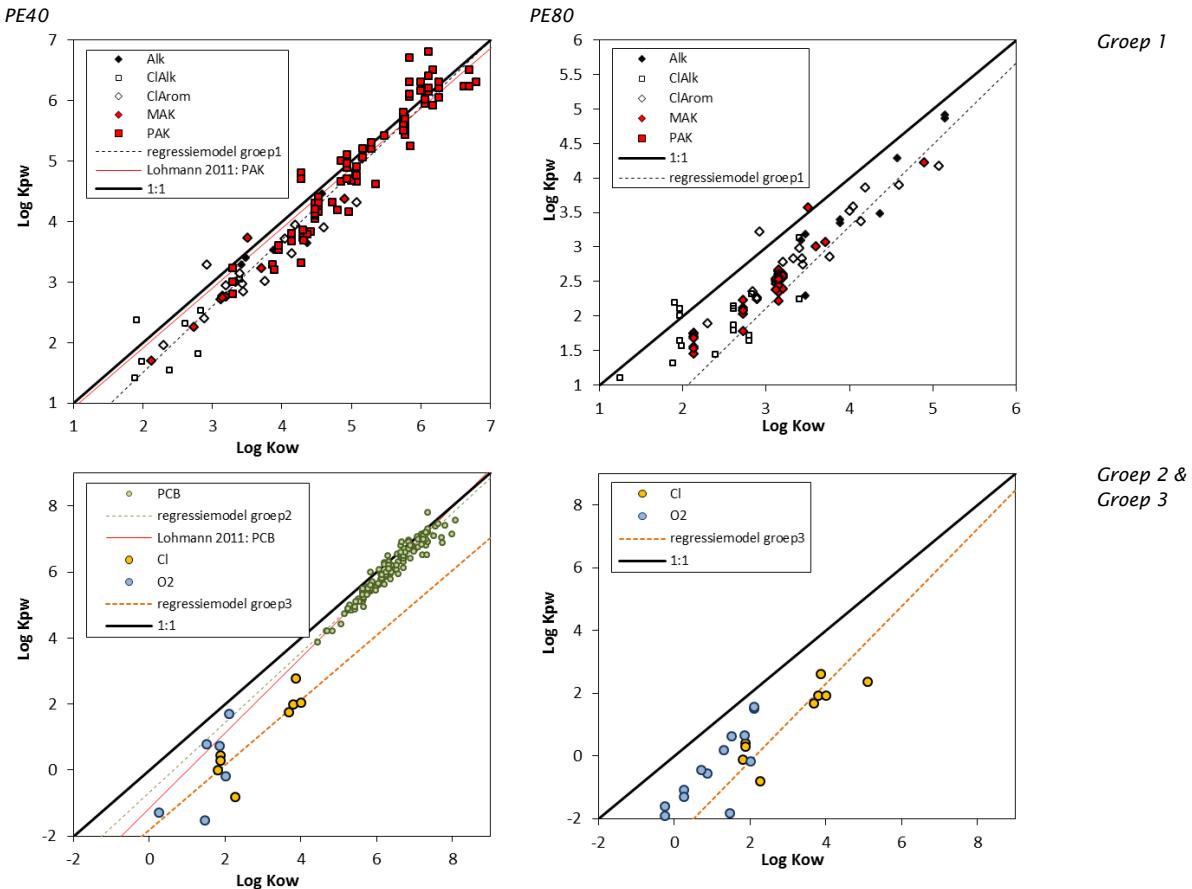
$$PE40; \text{ groep 1 – 3: } \log K_{pw}^{ref} = -1.04 \log C_w^{sat} + 4.71 \quad (r^2 = 0.948; S_f = 0.45; n = 225) \quad [5-6]$$

De helling van de regressie is nagenoeg gelijk aan -1 (min één), wat betekent dat voor apolaire en semi-polaire contaminanten de oplosbaarheid in PE ongeveer constant is. De waarde van  $K_{pw}$  wordt vrijwel gedomeineerd door de oplosbaarheid in water (Lohmann 2011).

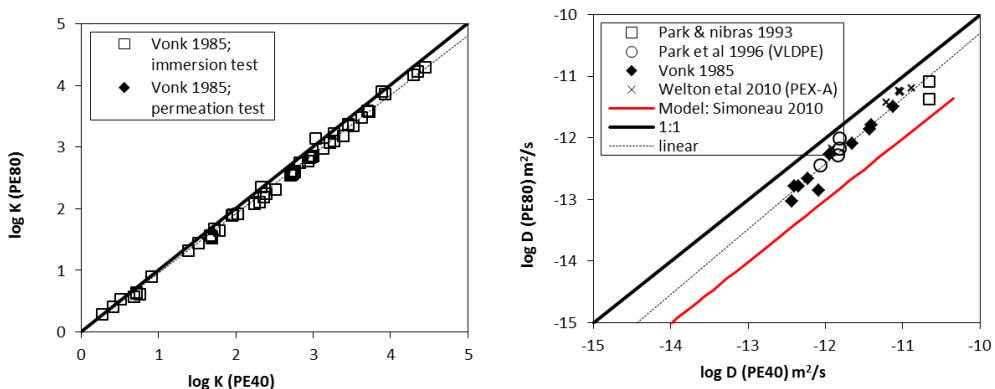
Voor het regressiemodel is gebruik gemaakt van vergelijking 5–5.

Tabel 5-4 Parameters regressie-analyse  $\log K_{pw}$

$\log K_{pw}$	PE40			PE80	
	Groep 1: “aromaten”	Groep 2: PCB	Groep 3: Cl en O2	Groep 1: “aromaten”	Groep 3: Cl en O2
a (helling)	1.097 ( $\pm 0.106$ )	1.059 ( $\pm 0.159$ )	0.979 ( $\pm 0.391$ )	1.185 ( $\pm 0.334$ )	1.231 ( $\pm 0.373$ )
b (intercept)	-0.689 ( $\pm 0.022$ )	-0.67 ( $\pm 0.025$ )	-1.796 ( $\pm 0.143$ )	-1.437 ( $\pm 0.11$ )	-2.606 ( $\pm 0.173$ )
n	126	138	16	101	28
$r^2$	0.950	0.930	0.759	0.539	0.651
$S_r$	0.310	0.213	0.814	0.975	1.342
$S_f$	0.311	0.213	0.840	0.980	1.365



Figuur 5-1 Regressie-analyse van partitiecoëfficiënt voor PE40 (links) en PE80 (rechts). Resultaten zijn vergeleken met bestaande modellen van Lohmann (2011).



Figuur 5-2 Invloed van type PE op de partitiecoëfficiënt (links) en diffusiecoëfficiënt (rechts). Op de x-as staan waarden voor PE40 en op de y-as PE80. Welton (2009) alleen apolaire contaminanten

#### Intermezzo 4.1: lineariteit van het verband tussen de partitiecoëfficiënt octanol-water en PE-water

In dit kader van de ontwikkeling van passive samplers vonden Bao et al (2011) een niet-lineair verband tussen de logaritme van de partitiecoëfficiënt tussen PE40 en water en de log K<sub>ow</sub> voor 23 polybroomdifenylethers. Ook Choi et al (2013) vonden een niet-lineaire relatie tussen de logaritme van de partitiecoëfficiënt PE40 en water en de log K<sub>ow</sub>. Aangezien de onderzoekers de conclusies baseren op de totale hoeveelheid polybroomdifenylether in een 50 µm dikke PE film is het mogelijk dat naast partitie ook een rol speelt in

het kwantificeren van de experimenteel bepaalde partitiecoëfficiënt. Osaki et al (2008) concludeerden dat er een lineaire relatie bestaat tussen de logaritme van de partitiecoëfficiënt tussen PE40 en voedselproducten met de log Kow. Hierbij gaat het dus om de relatie tussen contaminanten in PE40 en voedselproducten versus de relatie tussen contaminanten in octanol en water. Oftewel enerzijds de accumulatie in een apolaire matrix in de teller (PE40 en octanol), anderzijds de accumulatie in een polaire matrix in de noemer (voedselproduct en water). Dan zou de lineaire relatie nog beter moeten passen indien het voedselproduct door water wordt vervangen, oftewel voor de relatie tussen (de logaritme van) de partitiecoëfficiënt PE40 en grondwater met de (log) Kow. Deze conclusie wijkt af van die van Bao et al (2011) en Choi et al (2013).

Behalve de samenstelling van een molecuul, welke de mate van hydrofobie of lipofilie bepaalt, is de grootte van het molecuul van belang. Dit is relevant voor een vergelijking van penetratie in PE met penetratie in octanol, of voor het vergelijk van partitie tussen PE en water (log Kw) met partitie tussen octanol en water (log Kow). De Gibbs vrije energie die nodig is om een systeem in evenwicht laten komen door penetratie in octanol is voor kleinere moleculen vrijwel onafhankelijk van de molecuulgrootte. Voor intreden in PE van moleculen die groter zijn dan die van de monomeer is echter meer Gibbs vrije energie nodig om een vrije ruimte in het PE te creëren dan in het geval van kleinere moleculen (Yang et al, 2007). Met andere woorden: voor kleinere moleculen is het verband tussen de log Kw en de log Kow als lineair te beschouwen, maar voor grotere moleculen gaat de lineaire relatie tussen de log Kw en de log Kow niet meer op.

#### 5.4.2 Diffusiecoëfficiënten onder referentiecondities ( $D_p^{\text{ref}}$ )

Voor het modelleren van de diffusiecoëfficiënt zijn alleen literatuurwaarden van filestacking en enkele permeatiemetingen gebruikt (zie toelichting in §4.3).

Wat opvalt aan de regressie in *Figuur 5-3* is de grotere spreiding voor grote moleculen (vergelijk PCB's-Groep 2 versus "aromaten"-groep 1). Daarom zijn voor beide groepen afzonderlijke regressie-analyses uitgevoerd (zie Tabel 5-5). De diffusiecoëfficient  $D_p$  voor groep 1 ("aromaten") in PE40 is:

$$\text{PE40; groep 1: } \log D_p^{\text{ref}} = -0.011 \log M - 10.688 \quad [5-7]$$

De helling van de regressie is voor groep 1 (aromaten) groter dan voor groep 2 (PCB's). Dit komt doordat de diffusiesnelheid niet alleen wordt beïnvloed door molecuulgrootte maar ook door de structuur. PAK's bestaan uit benzeenringen met een starre structuur. Volgens Russina et al (2011) heeft de bewegingssnelheid van PCB's door het PE mogelijk te maken met de flexibeler moleculstructuur die bestaat uit langwerpige ketens. Uit analyses door Lohmann (2011) en Rusina et al (2011) volgde dat het goed mogelijk is om voor verschillende stofgroepen één verband te leggen met molair volume. Echter, voor dit onderzoek heeft het de voorkeur om te werken met molgewicht, omdat de CSOIL database geen informatie bevat over molvolume.

De resultaten zijn voor groep 1 ("aromaten") zijn iets lager vergeleken met een regressie analyse van Rusina et al (2011). Althans, binnen de voor permeatie relevante range van molgewichten 75 – 225 g/mol.

Voor PE80 zijn overwegend permeatiemetingen beschikbaar. Het is lastig om een goede regressie-analyse uit te voeren omdat er veel spreiding zit in de metingen en bovendien zijn alleen metingen beschikbaar voor kleinere moleculen met een molgewicht tussen 78 en 165 g/mol. Om die reden is gebruik gemaakt van de relatie in Figuur 5-2 om de regressieanalyse voor PE40 om te zetten naar PE80. Te zien is dat de diffusiecoëfficiënt D voor PE80 gemiddeld factor 2.5 lager is dan PE40 (verschil factor 0.4 op log schaal). Dit is logisch gezien de hogere dichtheid (meer weerstand).

Overigens wordt de schatting van diffusiecoëfficiënten voor PE80 gedomineerd door metingen van Rusina et al (2011). Dit komt door het schrappen van metingen die zijn uitgevoerd met minder geschikte labmethoden. Het nadeel hiervan is dat de regressiewaarden gedomineerd worden door PE-materiaal van één leverancier wat kan leiden tot een onderschatting op van STDEV.

Tabel 5-5 Parameters regressie analyse  $\log D_p$  ( $S_e$  = standard deviation of the errors)

$\log D_p$ [m <sup>2</sup> /s]	PE40		PE80
	Groep 1: aromaten	Groep 2: PCB	Groep 1: aromaten **
a (helling)	-0.011 ( $\pm 0.159$ )	-0.006 ( $\pm 0.050$ )	-0.011
b (intercept)	-10.688 ( $\pm 0.001$ )	-11.000 ( $\pm 0.0002$ )	-11.188
n	21	39	
r <sup>2</sup>	0.907	0.978	
S <sub>r</sub>	0.196	0.049	
S <sub>f</sub>	0.200	0.050	

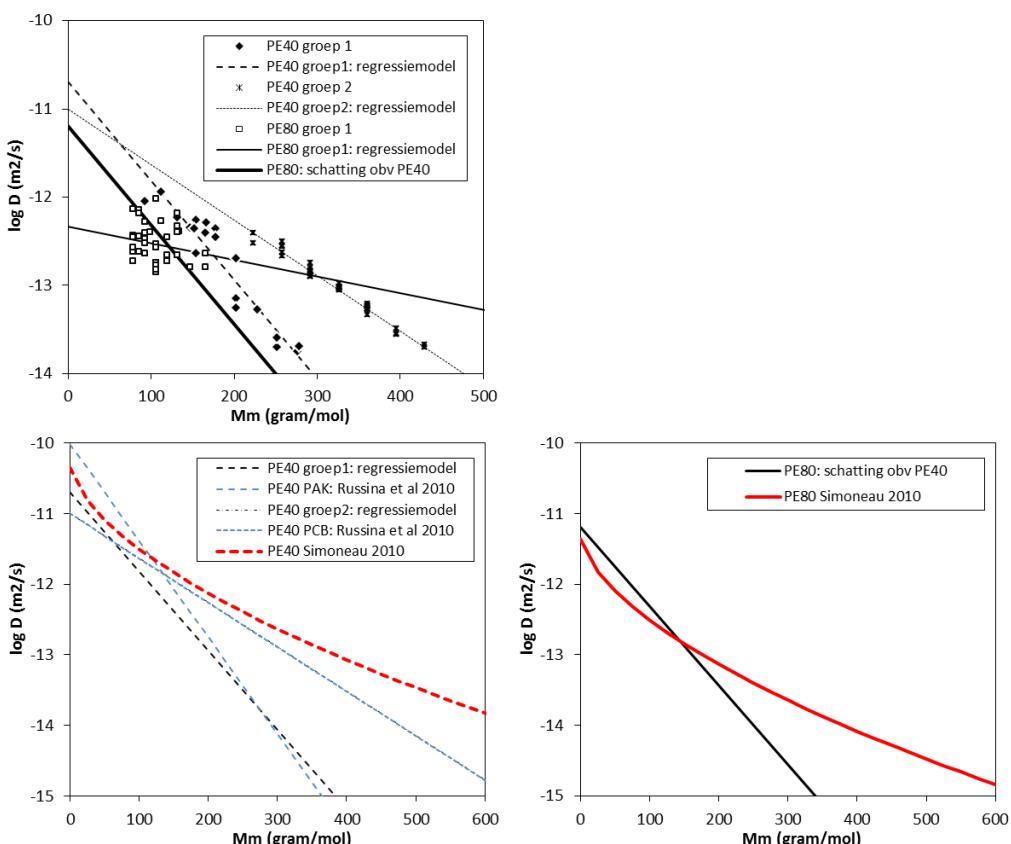
(\*\*) schatting van PE80 diffusiecoefficient door de regressie van PE40 te transformeren (intercept - 0.5)

Groep 1 = alkanen en alkenen (Alk), Gechloreerde alkanen en alkenen (ClAlk), Gechloreerde aromaten

(ClArom), Monocyclische aromatische koolwaterstoffen (MAK), Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK)

Group 2 = Polychloorbifenylen (PCB)

Group 3 = Overige organische chloor verbindingen (Cl), zuurstofverbindingen (O<sub>2</sub>)



Figuur 5-3 Regressie-analyse van diffusiecoëfficiënt (linksboven). Resultaten van het regressiemodel (zwarte lijn) zijn vergeleken met bestaande modellen van Russina (2011; blauwe lijn) en Simoneau (2010; rode lijn). Deze vergelijking is gemaakt voor PE40 (linksonder) en PE80 (rechtsonder). Het model van Simoneau (2010) overschat de diffusie voor PE40 en maakt voor moleculen beneden 150 gram/mol een onderschatting voor PE80.

### 5.4.3 Correctiefactor voor invloed temperatuur op diffusie ( $f_{D_p}^{\text{temp}}$ )

De effecten van temperatuur op het permeatieproces worden beschreven door de Arrhenius en van 't Hoff-vergelijkingen (Aminabhavi & Naik 1999):

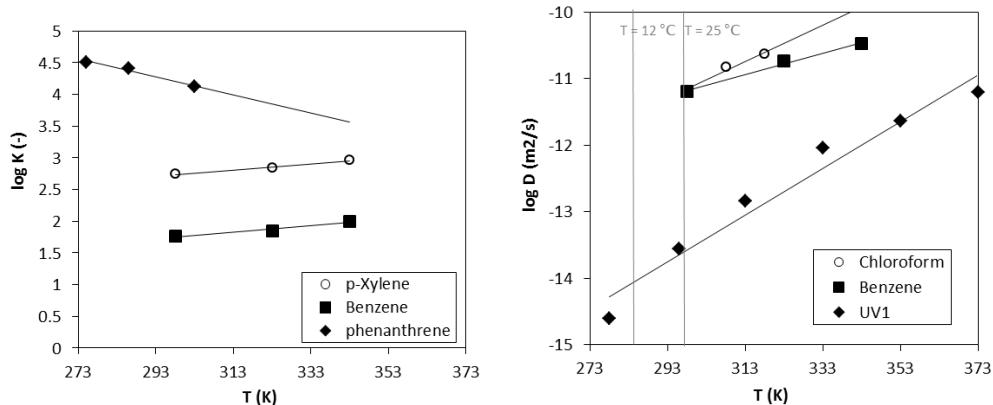
$$D(T) = D_0 e^{-E_D/RT} \quad [5-8]$$

$$C_w^{\text{sat}}(T) = C_0 e^{-(\Delta H_{S,p})/RT} \quad [5-9]$$

Waarbij  $S_0$  en  $D_0$ , de pre-exponentiële factoren zijn,  $\Delta H$  (kJ/mol) is gedefinieerd als de enthalpie,  $E_D$  (kJ/mol) de activatie-energie voor diffusie, R de Universele Gasconstante (0.008314 kJ/mol) en T (K) de absolute temperatuur. Een positieve waarde van  $E_D$  en  $\Delta H_s$  geeft aan dat de parameter toeneemt met een hogere temperatuur.

Vergelijkingen 5-6 is herschreven, zodanig dat ze het verschil beschrijft t.o.v. de referentie-temperatuur  $T_{\text{ref}}$  (= 298 K):

$$\log f_{D_p}^{\text{temp}} = \log D(T) - \log D_{\text{ref}}(298) = \frac{E_D}{\ln(10)R} \left( \frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right) \quad [5-10]$$



Figuur 5-4 Relatie tussen temperatuur en partitie (links) en diffusie (rechts). Bron: Aminabavi 1999 (Benzeen, P-Xyleen). Chloroform (Chao et al 2007). UV1 (Almalika 1991). Voor het afleiden van  $S_w$  zijn gemiddelde oplosbaarheidgegevens gebruikt in water voor het temperatuurtraject 299 – 346 K uit Knauss & Copenhaver 1995 tabel 1).

Over het algemeen neemt diffusie in PE toe bij hogere temperaturen. Deze toename wordt veroorzaakt doordat bij hogere temperaturen de dichtheid van PE afneemt wat leidt tot toename van het vrije volume en een verminderde weerstand van de moleculen. Daarnaast worden de koolstofketens beweglijker bij hogere temperatuur.

Het diffusiemodel van Simoneau (2010) hanteert een vaste  $E_D$  die bestaat uit een referentiewaarde van  $10.545 * R$  (met  $R$  = gasconstante) en een materiaal afhankelijke conductance factor ( $\tau * R$ ). Voor PE40 ( $\tau = 0$ ) is de  $E_D$  86.92 kJ/mol, en voor PE80 ( $\tau = 1557$ ) geldt  $E_D$  100 kJ/mol. Simoneau (2010) geeft aan dat beide waarden zijn gekozen op basis van gemiddelde waarden in literatuur.

Door Piringer (2008) is een model geformuleerd voor homologe n-alkanen dat de activatie-energie voorspelt op basis van het aantal C-atomen ( $i$ ) en het kristallijne smeltpunt ( $T_{\text{mp}}$ ):

$$E_A = [e^{2\pi/e}] [(1 + 2\pi/j)^{i/e}]^{0.67} T_{\text{mp}} R \quad \text{met } j = i^{0.67} \quad [5-11]$$

De activatie-energie  $E_A$  neemt bijna exponentieel toe met het aantal C-atomen c.q. het molgewicht. Overigens verschilt het kristallijne smeltpunt  $T_{mp}$  per type PE waardoor PE40 een hogere  $E_A$  heeft dan PE80 (zie rode lijn in Figuur 5–5 rechtsboven).

Uit evaluatie van de literatuurwaarden blijkt dat de activatie-energie exponentieel toeneemt met het molgewicht van de contaminanten (zie Figuur 5–5 rechtsboven). Dit is in lijn met andere studies waarin een positief verband is gesuggereerd met de grootte van de contaminant ( $\text{m}^3/\text{mol}$ ), tot het punt dat de activatie-energie gelijk is aan de activatie energy voor *viscous flow*, waarna de activatie-energie gelijk blijft (Saleem et al 1989). Moisan (1985: p.154) vond voor enkele fenolen en methylester's juist een sterke relatie met de moleculaire lengte (Å). Molgewicht, de moleculaire grootte en lengte zijn in de praktijk ook gecorreleerd.

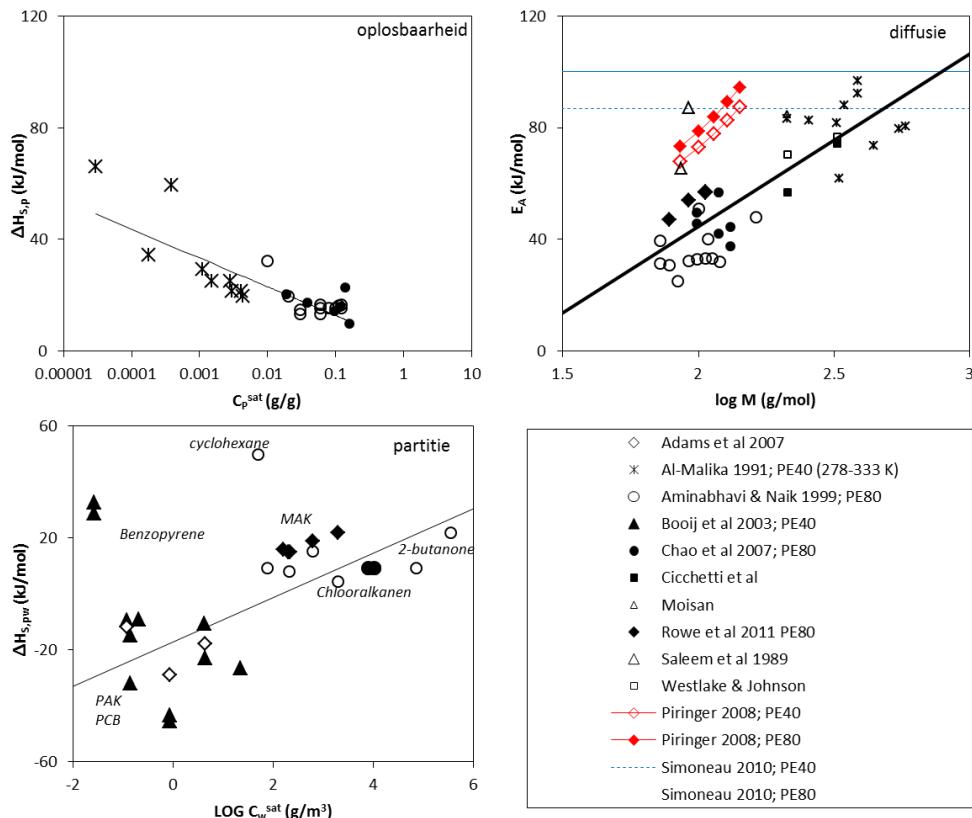
Figuur 5–5 toont dat de voor dit onderzoek verzamelde literatuurwaarden voor  $E_D$  lager zijn dan de waarden berekend met de modellen van Simoneau (2010) en Piringer (2008). Er is geen duidelijke verklaring vorhanden, anders dan dat voor onderhavige studie een andere verzameling onderliggende literatuurwaarden is gebruikt.

In dit onderzoek is gekozen om de activatie-energie voor diffusie te berekenen op basis van molgewicht (dus op grond van de regressieanalyse in Tabel 5–6):

$$E_D = 61.857 \log(M) - 78.919 \quad [5-12]$$

*Tabel 5-6 Parameters regressie analyse voor invloed van temperatuur op de  $E_A$  activatienergie voor difussie en de enthalpie voor partitie  $E_k$*

	Enthalpie voor partitie $E_k$	activatienergie voor difussie $E_D$
a (helling)	7.922 ( $\pm 2.574$ )	61.857 ( $\pm 5.570$ )
b (intercept)	-17.188 ( $\pm 0.126$ )	-78.919 ( $\pm 0.092$ )
n	27	39
$r^2$	0.588	0.681
$S_r$	13.224	11.694
$S_f$	13.467	11.843



Figuur 5-5 Vergelijking van activatie-energie  $E_A$  voor difussie (linksboven) en enthalpie voor partitie  $\Delta H_s$  (rechtsboven) voor diverse labexperimenten en beschikbare modellen. De molmassa (x-as) is weergegeven op logschaal.

#### 5.4.4 Correctiefactor voor invloed temperatuur op partitie ( $f_{k_{pw}^{\text{temp}}}$ )

Temperatuur beïnvloedt zowel de oplosbaarheid in PE als ook de oplosbaarheid in water. De factoren werken elkaar vermoedelijk tegen omdat een hogere temperatuur tot een hogere oplosbaarheid leidt in zowel water als in PE (Lohmann 2011). Dit maakt het lastig om een eenduidige relatie te leggen tussen temperatuur en partitie ( $K_{pw}^{\text{temp}}$ ).

Vergelijkingen 5-8 is herschreven, zodanig dat ze de relatie beschrijft t.o.v. de referentie-temperatuur  $T_{ref}$  (= 298 K). Hierbij is de enthalpie voor PE vervangen door een enthalpie die partitie beschrijft tussen PE en water ( $E_K$ ).

$$f_{k_{pw}^{\text{temp}}} = \log K(T) - \log K_{ref}(298) = \frac{E_K}{\ln(10)_R} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \quad [5-13]$$

Er zijn beperkt literatuurgegevens beschikbaar voor de enthalpie van oplosbaarheid in PE ( $\Delta H_{s,p}$ ). De  $\Delta H_{s,p}$  in de database bedraagt gemiddeld 21 kJ/mol en is vergelijkbaar met de range van 0 tot 80 die eerder is gerapporteerd door Moisan (1985; figuur 22). Opvallend is dat de  $\Delta H_{s,p}$  in de database matig negatief gecorrelateerd is met de log-oplosbaarheid ( $\log S_p$ ) in water ( $R^2 = 0.54$ ) (zie Figuur 5-5 linksboven). Dit terwijl Moisan (1985; fig 22) voor esther's en fenolen juist een positieve correlatie vond met de log-oplosbaarheid in water.

Volgens Lohmann (2011) blijkt er een statistisch verband met de enthalpie van oplossing ( $\Delta H_{sol}^E$ ) en met de interne energie voor octanol-water partitie ( $U_{ow}$ ). Maar deze relatie gaat niet op voor contaminanten met een positieve  $\Delta H_{s,pw}$ . Door Lohmann (2011) is desondanks

voorgesteld om standaard -25 kJ/mol te hanteren voor lipofiele organische koolwaterstoffen omdat deze redelijk overeenkomt met de literatuurwaarden voor  $U_{ow}$ .

Het model van Simoneau (2010) gaat uit van een partitiecoëfficiënt die constant is, onafhankelijk van de temperatuur.

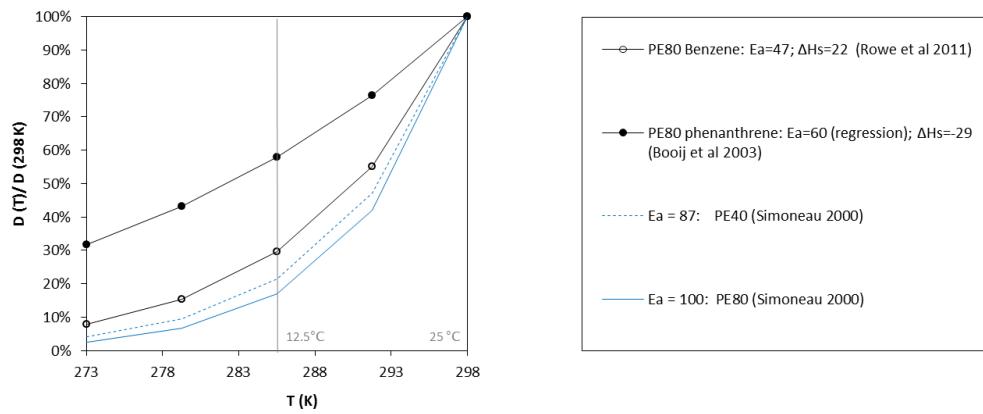
In deze studie is het netto effect van temperatuurverandering op de PE-water partitie afgeleid door literatuurgegevens over de temperatuursafhankelijke oplosbaarheid in PE (Adams et al 2007, Aminabavi et al 1999, Booij et al 2003) te combineren de temperatuursafhankelijke oplosbaarheid in water (voornamelijk uit de IUPAC-NIST Solubility Database). Figuur 5-5 (rechtsboven) suggereert dat voor slecht in water oplosbare stoffen (PAK's, PCB's) de partitie bij hogere temperaturen daalt ( $E_a < 0$ ), terwijl voor goed oplosbare stoffen zoals BTEX de enthalpie partitie toeneemt bij hogere temperaturen ( $E_a > 0$ ).

Uit analyse in Tabel 5-6 is de volgende relatie afgeleid voor het regressie-model:

$$E_a = 7.922 \log(c_w^{sat}) - 17.188 \quad [5-14]$$

#### 5.4.5 Gevoelighedsanalyse: invloed temperatuur op permeatie

De temperatuur van drinkwaterleidingen is rond de 12.5 °C terwijl de permeatiecoëfficiënten meestal zijn bepaald bij een referentie c.q. kamertemperatuur van 25 °C. Figuur 5-6 laat zien dat de keuze voor activatie-energie van grote invloed is op de permeatiecoëfficient. Extrapolatie met het model van Simoneau (2010) levert bij 12.5 °C een reductie tot 17% van de waarde bij 25 °C, terwijl deze reductie op basis van literatuurwaarden 30% tot 58% bedraagt. Het model van Simoneau (2010) is dus gevoeliger voor temperatuursveranderingen dan het regressiemodel, mogelijk omdat het model van Simoneau (2010) ook is ontwikkeld voor een hogere temperatuur range.



Figuur 5-6 Invloed van de activatie-energie op de temperatuursgevoeligheid van permeatiecoëfficiënten ( $P = K_{pw} * D_p$ ). De y-as geeft aan hoe de diffusiecoëfficiënt verandert t.o.v. de waarde bij een referentie-temperatuur van 25 °C.

#### 5.4.6 Correctiefactor voor invloed van concentratie op partitie ( $f_{K_{pw}^{conc}}$ )

In diverse studies is aangetoond dat de diffusiecoëfficiënt  $D(C)$  exponentieel toeneemt bij hogere concentraties (cf Park 1996). Concentratietename leidt tot een hogere permeatieflux dan verwacht op grond van de grotere gradiënt. Park (1996) gebruikt een exponentiële relatie om de invloed van concentratie op de diffusiecoëfficiënt te beschrijven:

$$D(C) = D_0 e^{B_e C_w} \quad [5-15]$$

Door herschikking is een vergelijking opgesteld die de diffusiecoëfficiënt berekent als functie van de verzadigingsgraad ( $C_w / C_w^{sat}$ ) in de vloeistof waaruit permeatie optreedt (*in casu* grondwater):

$$D(C) = D_0 10^{a_{DC} (C_w / C_w^{sat})} \quad [5-16]$$

Waarbij  $D_0$  de diffusiecoëfficiënt is bij nul concentratie ( $C_w = 0$ ) en  $a_{DC}$  een constante.

De vergelijking is herschreven, zodanig dat ze het verschil beschrijven t.o.v. een de referentie concentratie  $C_{ref}$ :

$$\log f_{D_p}^{conc} = \log D(C) - \log D_{ref}(C) = a_{DC} \left( \frac{C_w}{C_w^{sat}} - \frac{C_w^{ref}}{C_w^{sat}} \right) \quad [5-17]$$

Figuur 5-7 (links) illustreert hoe  $a_{DC}$  is afgeleid door regressie van diffusie versus concentratie. De  $\log(D_p)$  voor benzeen is 1.21 in een verzadigde oplossing ( $C_w/S_w=1$ ) vergeleken met een oplossing met zeer lage concentraties ( $C_w/S_w=0$ ). Verzadiging leidt dus tot een factor 16 ( $10^{1.21}$ ) hogere diffusiecoëfficiënt.

In

Tabel 5-7 toont voor meerdere contaminanten het verband tussen concentratie en diffusiecoëfficiënt. Er is geen duidelijk verband tussen de factor  $a_{Dc}$  en moleculaire eigenschappen zoals Molecuulmassa ( $M_c$ ) en octanol-water partitie ( $K_{ow}$ ). Het regressiemodel rekent voor met de gemiddelde  $a_{Dc}$  van alle contaminanten:

$$a_{Dc} = 0.78 \quad [5-18]$$

Dit houdt in dat de diffusiecoëfficiënt van een verzadigde oplossing factor 6 ( $10^{0.78}$ ) hoger is dan voor een nul-concentratie naar.

De metingen die gebruikt zijn voor het bepalen van de diffusiecoëfficiënt zijn bepaald middels film-stacking en enkele permeatiemetingen. De permeatiemetingen zijn overwegend uitgevoerd bij lage concentraties ( $C_w/S_w \approx 0$ ). De film-stacking metingen zijn uitgevoerd na het verzadigen van een stuk PE ( $C_w/S_w \approx 1$ ). Maar omdat de metingen maar voor een beperkte tijd is doorgezet verkeerde een deel van het PE in onverzadigde toestand ( $C_w/S_w < 1$ ). Om die reden wordt aangenomen dat de regressie-analyse geldig is voor een  $C_{ref}/S_w \approx 0.5$ .

Aangezien niet zeker is of de waarde  $C_{ref}/S_w$  daadwerkelijk gelijk is aan 0.5, kan een bias in de berekeningen niet worden uitgesloten. Daarom is voor de betrouwbaarheidsanalyse een STDEV toegekend van 0.1. Deze waarde is gebaseerd op de aanname dat de  $C_w/S_w$  maximaal 20% afwijkt van 0.5 (dus een variantie van 0.2).

Overigens is door Park et al (1996) geen significante verbetering gevonden bij het modelleren van permeatie door geomembranen wanneer gerekend werd met een concentratie-afhankelijke  $D(C)$  in plaats van een vaste  $D$ . Desondanks werd geconcludeerd dat een concentratie-afhankelijke  $D$  het transportproces beter simuleert.

Tabel 5-7 Overzicht van regressie-analyse tussen concentratie log-K en Log-D versus de verzadigingsgraad van een oplossing ( $C_w/S_w$ )

Contaminant	Polymeer	Log K(C)			Log D(c)			referenties
		a	K <sub>0</sub>	R2	a	D <sub>0</sub>	R2	
Benzene	PE80	0.34	1.41	0.23	1.21	-12.46	0.94	A,B,C,D,G,H
Toluene	PE80	0.18	2.04	0.30	1.20	-12.56	0.92	A,B,C,D,E,F,G,H,IJ
Toluene	PE40	0.62	1.54	0.69	0.96	-12.43	0.95	H
Chloroform	PE80	#	#	#	#	#	#	C
Ethylbenzene	PE80	0.21	2.3	*	0.45	-12.8	*	C
Dichloromethane	PE80	#	#	#	#	#	#	C
Tetrachloroethylene	PE80	0.00	2.4	*	0.25	-12.7	*	C
1,1,1-Trichloroethane	PE80	#	#	#	#	#	#	C
Trichloroethylene	PE80	1.26	2.1	*	4.57	-12.7	*	C
o-Xylene	PE80	-0.01	2.6	*	0.70	-13.1	*	C
p-Xylene	PE80	0.13	2.5	*	0.63	-12.9	*	C
Dichloromethane	PE80	#	#	#	#	#	#	E
Trichloroethylene	PE80	0.05	2.0	0.69	2.71	-12.4	0.97	E
m-Xylene	PE80	0.00	0.8	0.00	0.57	-12.3	1.00	E
Trichloroethylene	PE80	-0.22	1.8	0.48	0.31	-11.4	0.89	F
Dichloromethane	PE80	-0.05	0.3	0.03	0.60	-11.2	0.80	F
m-Xylene	PE80	-0.27	2.5	0.62	0.08	-11.5	0.42	F
Gemiddelde		0.10	1.85	0.66	0.78	-12.29	0.89	

(#) regressie onbetrouwbaar want uitgevoerd bij lage concentratie;  $C_w < 0.01 S_w$

(\*) 2 metingen per contaminant (n=2)

A = Aminabavi et al 1999; B = Chao et al 2007; C = Joo et al 2005; D = Mao et al 2006; E = Park et al 1996; F = Park Nibras 1993; G = Sangam Rowe 2001; H = Vonk 1985; I = Welton et al 2010; J = Welton 2009

#### 5.4.7 Correctiefactor voor invloed van concentratie op partitie ( $f_{D_p}^{conc}$ )

In labexperimenten is waargenomen dat de partitiecoëfficiënt concentratie-afhankelijk is. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat er meerdere sorptiemechanismen actief zijn, en dat bij hogere concentraties ‘anomale’ adsorptie optreedt in micro-gaten en vulmateriaal (Duncan 2005). Uit niet gerapporteerde onderzoek dat is uitgevoerd door KIWA aan het einde van de jaren tachtig van de vorige eeuw met de microbalansmethode met PE-films is ook gebleken dat de partitiecoëfficiënt concentratieafhankelijk is (pers. mededeling Martin Meerkerk).

Het effect van concentratie op de partitiecoëfficiënt is analoog aan vergelijking 5-14 beschreven:

$$\log f_{k_{pw}}^{conc} = \log K(C) - \log K_{ref}(298) = a_{KC} \left( \frac{C_w}{C_w^{sat}} - \frac{C_w^{ref}}{C_w^{sat}} \right) \quad [5-19]$$

Partitie hangt af van de verzadigingsgraad van het grondwater ( $C_w / C_w^{sat}$ ), de verzadigingsgraad waarbij de referentie-partitiecoëfficiënt is afgeleid ( $C_w^{ref} / C_w^{sat}$ ) en een constante  $a_{KC}$ . Figuur 5-7 (rechts) illustreert dat deze constante op vergelijkbare wijze is afgeleid als  $a_{D_p}$  voor diffusie. De partitiecoëfficiënt voor benzeen neemt bij verzadiging toe met factor 2.2 ( $10^{0.34}$ );

In

Tabel 5-7 staat een overzicht van diverse contaminanten naar het verband tussen concentratie en de partitiecoëfficiënt. Er is geen duidelijk verband tussen de factor  $a_{K_c}$  en andere moleculaire eigenschappen zoals  $K_{ow}$  en oplosbaarheid. Om die reden is uitgegaan van de gemiddelde waarde:

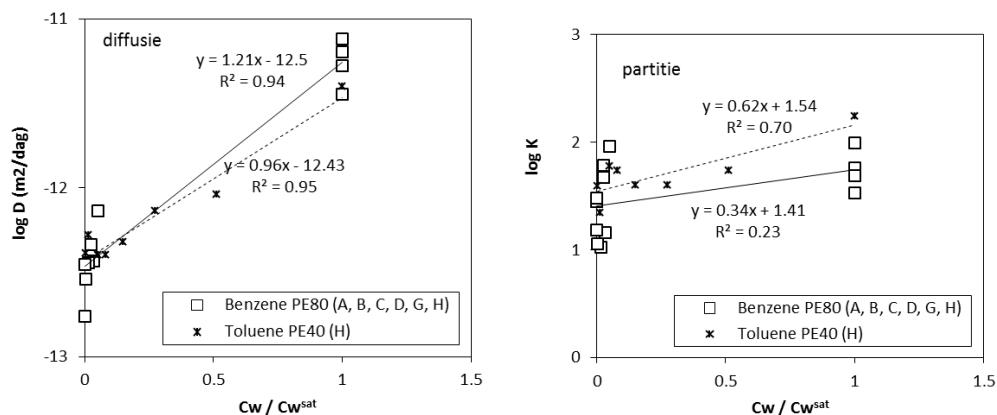
$$a_{K_c} = 0.10$$

[5-20]

Een beperking hierbij is dat er alleen gegevens voorhanden zijn over de concentratieafhankelijkheid van chlooralkanen en MAK's.

De constante voor partitie ( $a_{K_c}$ ) is kleiner dan voor diffusie ( $a_{D_c}$ ) wat erop duidt dat het partitieproces over het algemeen minder sterk afhankelijk is van de concentratie dan diffusie.

De  $K_{pw}^{ref}$  is over het algemeen bepaald bij een verzadigde oplossing ( $C_{ref}/S_w = 1$ ).



Figuur 5-7 Relatie tussen de concentratie ( $C_w$ ), uitgedrukt als fractie van de verzadigde concentratie ( $C_w^{sat}$ ) (x-as; links) en partitiecoëfficiënt (y-as; rechts). A = Aminabavi et al 1999; B = Chao et al 2007; C = Joo et al 2005; D = Mao et al 2006; E = Park et al 1996; F = Park Nibras 1993; G = Sangam Rowe 2001; H = Vonk 1985; I = Welton 2010; J = Welton 2009

#### 5.4.8 Correctiefactor voor veroudering van de leiding (aging) en chlorinatie ( $f_{pw,age}$ , $D_p^{age}$ )

Materiaaleigenschappen kunnen veranderen door interactie tussen permeerende contaminanten en de polymeerketens. Dit kan leiden tot oplossing van polymeerketens en zwelling van polyethylene materialen, waarbij het volume aan holtes toeneemt (Crank en Park, 1968; Duncan et al, 2005; Bromhead, 1997). Beide processen verhogen de diffusie.

Daarnaast beïnvloedt oxidatie de mechanische eigenschappen van drinkwaterleidingen, maar het is onbekend in welke mate dit de diffusie (en daarmee de permeatie) beïnvloedt (Dietrich et al, 2010). Belastingen zoals ultraviolet licht en temperatuur zijn minder relevant voor PE drinkwaterleidingen omdat er geen ultraviolet licht doordringt in de bodem en temperaturen niet extreem hoog of laag zijn.

In diverse laboratoriumstudies is aangetoond dat de kristallinitet van PE toeneemt met leeftijd (Sangam 2001). Partitie en diffusie zijn lineair gecorreleerd met de kristallinitet van het PE (Islam and Rowe 2009).

Door Islam and Rowe (2009) zijn permeatieproeven uitgevoerd op twee PE80 geomembranen die kunstmatig zijn verouderd (*aging*) door ze gedurende 10–13 maanden

te conserveren in een mengsel van surfactants, sporenmetalen, gedistilleerd water bij 85°C. De kristallinitet nam toe van 38% naar 46% in het eerste membraan en van 48% naar 55% in het tweede. Beide geomembranen worden representatief geacht voor veroudering van PE voor 65 – 200 jaar onder veldcondities in verontreinigde bodem. Uit labproeven met benzeen, tolueen, ethylbenzeen, m-xleen, p-xleen en o-xleen blijkt dat aging leidt tot een 16% afname van de diffusiecoëfficiënt en 23% afname van partitie ( $f_{age}^{age} = -0.077$  op logschaal).

Door Tang et al (2013) is geen statistisch significant verband gevonden tussen aging en diffusie- en partitie-parameters. Mogelijk heeft dit ermee te maken dat hier verschillende labexperimenten bij elkaar in één dataverzameling zijn geanalyseerd, waardoor de onderlinge verschillen tussen de verschillende experimenten voor teveel ruis zorgden.

Door Welton (2009) zijn proeven uitgevoerd waarbij PE80 (HDPE) waterleiding kunstmatig zijn verouderd door chemische oxidatie met chloor. Door de proeven nam de kristallinitet van het PE beperkt toe van 66.4% tot 67.1%. De diffusiecoëfficient nam toe met 66% voor polaire contaminanten met een lage diffusiecoëfficiënt ( $\log D_p > -12$ ) en 15% voor apolare stoffen ( $\log D_p < -12$ ). De oorzaak van dit verschil is dat oxidatie door chlorinatie met name plaatsvindt aan het oppervlak van de leiding en weinig invloed heeft op de amorf zones. Chloordosering zorgt voor een hydrofieler oppervlak waardoor de polaire contaminanten het PE sneller penetreren.

De beschikbare onderzoeken duiden op een tegengesteld effect. Vermoedelijk is dit verschil veroorzaakt doordat Islam en Rowe (2009) middels verwarming het gehele PE verouderde, terwijl Welton (2009) met name het oppervlak van de membraan verouderd hebben. Op grond hiervan is besloten om geen correctie toe te passen:

$$\log f_{D_p}^{age} = 0 \pm 0.17 \quad [5-21]$$

$$\log f_{k_{pw}}^{age} = 0 \pm 0.05 \quad [5-22]$$

Uit proeven van Welton (2009) op 3 secties 7 tot 25 jaar oude PE waterleidingen (deels gechloord), bleek de volgende range van diffusiecoëfficiënten voor tolueen: 78.1, 95.6 en  $70.9 * 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  en voor trichloromethane 70.1, 80.6 en  $66.1 * 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ .

### 5.5 Overige parameters (t.b.v. analytisch en eindige differentiemodel)

Tabel 5-8 geeft een overzicht van de parameters voor het analytische- en eindige differentiemodel. Dit naast de in §5.1 t/m §5.4 beschreven permeatiecoëfficiënten.

*Tabel 5-8 Parameters permeatiemodel (m.u.v. grondwater) De standard error of prediction (Sf) geeft de geschatte nauwkeurig aan.*

Parameter	Omschrijving	Typische waarde	$S_f$	Eenheid
d	Dikte waterleiding	0.0027	0	m
Log Dw	Difussiecoëfficient in water	-9	0.1	$\text{m}^2/\text{d}$
$r_b$	Inwendige straal waterleiding	0.0096	0	m
$\delta_{p,d}$	Dikte laminaire grenslaag (overdag)	$10 * 10^{-6}$	$10 * 10^{-6}$	m
$\delta_{p,n}$	(nacht)	$500 * 10^{-6}$	$500 * 10^{-6}$	m
L	lengte drinkwaterleiding	25	25	m
W	Watergebruik	0.5	0.498	$\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$

$t_s$	Periode stilstand	0.33	0.085	d
-------	-------------------	------	-------	---

### 5.5.1 Dimensies waterleiding

Het permeatierisico is hoger voor waterleidingen met een geringe diameter. Dit komt door de hogere ratio van het oppervlak t.o.v. het volume, waardoor permeatie optreedt ten opzichte van hoeveelheid water in de leiding.

Voor aansluiteleidingen is uitgegaan van de volgende dimensies:

- Wanddikte (d) 2.7 mm voor PE 40 ( $d = 0.0027$ )
- inwendige diameter 19.6 mm voor PE 40 ( $r_i = 0.0098$ )
- Lengte waterleiding in contact met verontreinigd grondwater 25 m

De lengte is in nagenoeg alle gevallen een overschatting van de werkelijke lengte, maar op deze wijze wordt extra veiligheid ingebouwd wanneer er langere verblijftijden zijn in de distributieleiding aangezien deze ook van PE gemaakt kan zijn.

De lengte heeft overigens alleen invloed op de gemiddelde concentratie en niet op de maximale concentratie na een periode van stilstand.

### 5.5.2 Stromingskarakteristieken

De belangrijkste stromingskarakteristiek is de verblijftijd. De gemiddelde verblijftijd is 10 minuten (bij een aansluiteiding van 25 m en 0.5 m<sup>3</sup> watergebruik per dag). Echter, in de nacht wordt veel vaak over langere periode geen water gebruikt. Bij het berekenen van piekconcentraties wordt daarom vaak uitgegaan dat het drinkwater gedurende 8 uur stagneert in de leiding.

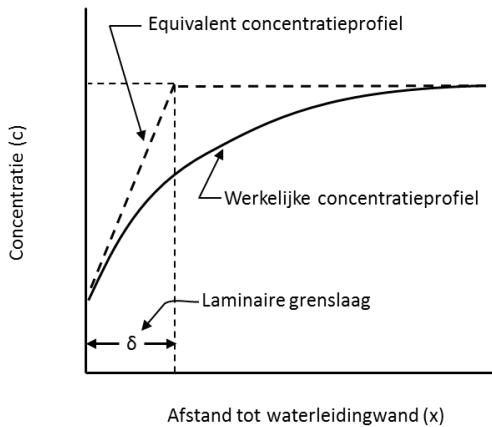
Voor de interpretatie van de veldmetingen van PWN en Brabant Water is er vanuit gegaan dat consumenten gemiddeld gedurende 8 uur geen drinkwater hebben gebruikt, met een standaarddeviatie van 2 uur.

### 5.5.3 Dikte laminaire grenslaag

De laminaire grenslaagtheorie gaat uit dat er een gradiënt is van turbulent transport in het midden van de buis naar diffusief transport nabij de wand van de PE leiding. Hierdoor bewegen contaminanten op het grensvlak met PE alleen als gevolg van diffusie en neemt de verplaatsingssnelheid naar het midden van de leiding geleidelijk toe door toename van de turbulente transportcomponent. Deze gradiënt wordt in berekeningen versimpeld door een fictieve laminaire grenslaagdikte te definiëren die, bij een gegeven diffusiecoëfficiënt, tot even veel massaflux leidt als in werkelijkheid met een overgang. Dit concept is geïllustreerd in Figuur 5–8. In de gevoeligheidsanalyse (hoofdstuk 5) wordt ingegaan in hoeverre deze simplificatie van invloed is op de berekeningen met het eindige differentiemodel.

Vrana en Schuurman (2002) noemen voor natuurlijke systemen een effectieve dikte van de laminaire grenslaag van 10 nm onder extreem turbulente/ high flow condities tot meer dan 1000 nm in diep gestratificeerde meren of oceaانبodem. Onder labcondities is in een rustig gemengde bak (flow < 1 cm/s) een grenslaag geschat rondom PE-passive samplers van 400 nm.

Er zijn geen gegevens gevonden voor de dikte van de laminaire grenslaag in een drinkwaterleiding onder veldcondities. Voor dit onderzoek is uitgegaan van een waarde van 20 nm overdag en 500 nm gedurende stilstand 's nachts. Vanwege de grote onzekerheid omrent deze waarde is een STDEV aangenomen van respectievelijk 250 en 5 nm.



Figuur 5-8 Concentratieprofiel in water (y-as) als functie van de afstand tot de wand van de drinkwaterleiding (y-as). Dit ter illustratie van het verschil tussen een fictieve equivalente laminaire grenslaag en de werkelijke concentratieovergang bij diffusie-turbulente menging. De figuur is gebaseerd op Tobias et al (1952) en van toepassing op zowel drinkwater als andere type water.

#### 5.5.4 Diffusiecoëfficiënt in drinkwater en grondwater

Door Swarzenbach et al (2003) is de volgende relatie voorgesteld voor het schatten van de diffusiecoëfficiënt in water

$$\log D_w = -7.51 - 0.71 \log M_m \quad [5-23]$$

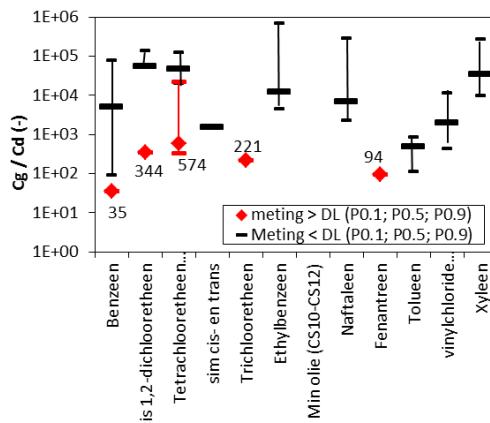
Voor de berekening is gewerkt met een waarde van  $\log D_w = -9$ . Dit op basis van een typisch molgewicht van 150. Deze waarde komt ook overeen met literatuurwaarden van benzeen. Ten behoeve van dit onderzoek is een STDEV aangenomen van 0.1.

In de omliggende bodem is een turtuosity ( $\tau$ ) van 2 gehanteerd om de diffusiecoëfficiënt te corrigeren (Appelo en Postma 2005).

#### 5.6 Methode 5: schatting op basis van praktijkmetingen

De benadering berekent de concentratie in drinkwater op basis van de verhouding t.o.v. de concentratie in het grondwater buiten de drinkwaterleiding, de zogenaamde praktijkverhouding (zie §4.3). Hierbij wordt gebruik gemaakt van een praktijkverhouding in plaats van diffusieberekeningen en permeatiecoëfficiënten.

Voor het afleiden van praktijkverhoudingen is gebruik gemaakt van de in §3.3 beschreven 60 praktijkmetingen. In Figuur 5-9 is per contaminant aangegeven wat de range is aan waargenomen praktijkwaarden. Hierbij is onderscheid gemaakt tussen metingen beneden de detectielimiet (<DL) in zwart en daarboven (>DL) in rood. De metingen boven de detectielimiet hebben een veel lagere waarde. Een verklaring hiervoor is dat op deze locaties de meeste permeatie optreedt. Echter, het is niet helemaal uit te sluiten dat de contaminanten hier door meetfouten niet zijn aangetoond.

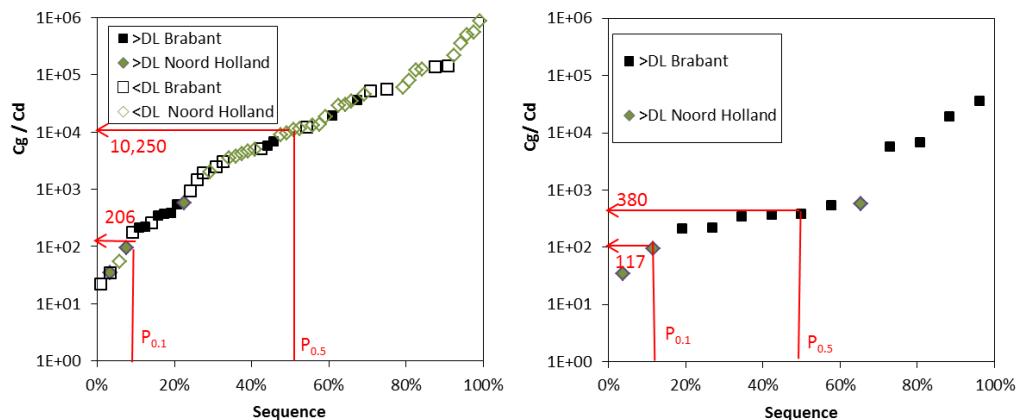


Figuur 5-9 Boxplot met verhouding tussen de waargenomen concentratie in grondwater en drinkwater (=praktijkwaarde). De zwarte lijnen zijn op basis van metingen beneden de detectielimiet ( $n=47$ ) waarbij is aangenomen als waarneming 100% van de detectielimiet is gehouden. De rode punten zijn alleen de metingen boven detectiegrens ( $n=13$ ).

Cruciaal bij deze aanpak zijn de kwaliteit en hoeveelheid beschikbare gegevens. De PWN en Brabant Water dataset is beperkt van omvang. Dit geldt zowel voor de range van onderzochte en aangetroffen contaminanten, als voor het totale aantal metingen. De dataset is dan ook te klein voor het doen van degelijke voorstellen voor risicogrenswaarden, maar de 10-percentiel waarde geeft wel een indicatie van de orde van grootte van risicogrenswaarden. Met een dataset van voldoende omvang kan worden overwogen om een praktijkwaarde vast te stellen op basis van bijvoorbeeld een 50-percentiel.

Uit de cumulatieve frequentieverdeling in Figuur 5-10 blijkt dat de mediane praktijkverhoudingen 10250 bedraagt. Dit houdt in dat de concentratie in grondwater in de helft van de gevallen factor 10250 groter is dan de concentratie in drinkwater c.q. de detectielimiet. Veiligheidshalve is voor de verdere analyse alleen gebruik gemaakt van de metingen boven de detectielimiet. In dat geval bedraagt de mediane praktijkverhoudingen 380 ( $p_{0.5}$ ). In deze studie is gerekend met een nog veiliger waarde van 117 op basis van het 10-percentiewaarde ( $p_{0.1}$ ).

Met het eindige-differentiemodel is teruggerekend dat een  $C_g / C_d$  van 117 bereikt kan worden met een permeatiecoëfficiënt  $\log P_p$  van circa  $-11.2 \text{ m}^2/\text{s}$  (uitgaande van een partitiecoëfficiënt  $\log K_{pw}$  van 2).



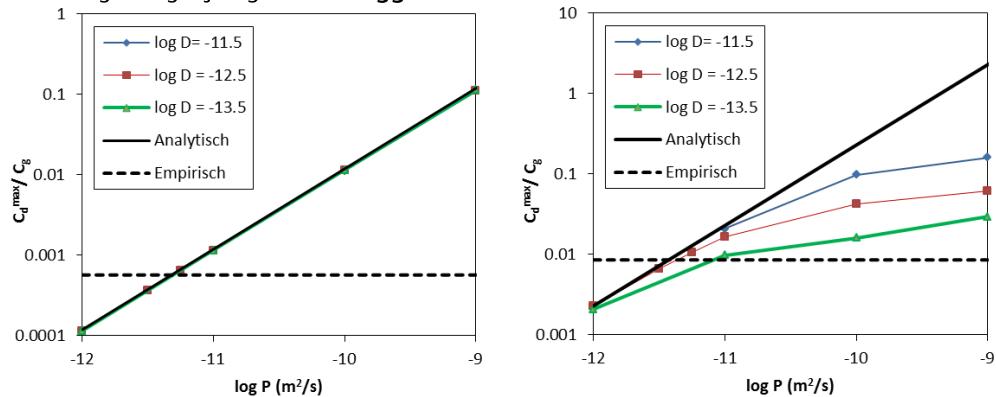
Figuur 5-10 Cumulatieve frequentieverdeling van de praktijkverhouding op basis van alle waarnemingen (links) en alleen waarnemingen boven de detectielimiet (rechts).

## 6 Evaluatie van permeatiemodellen

### 6.1 Onderlinge vergelijking van permeatiemodellen

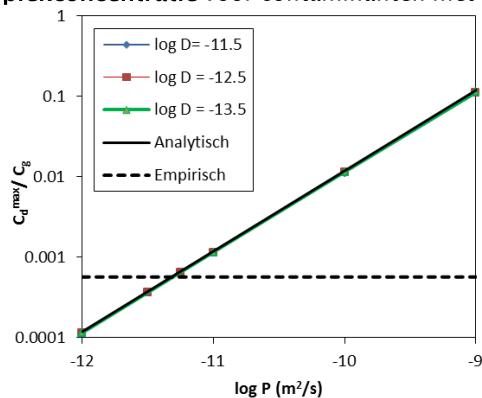
De analytische, eindige differentie en empirische modellen zijn alle drie doorgerekend voor een range van realistische parameters (log D van -11.5 tot -13.5 en log K van 1 tot 5), welke zijn onderbouwd in hoofdstuk 5.

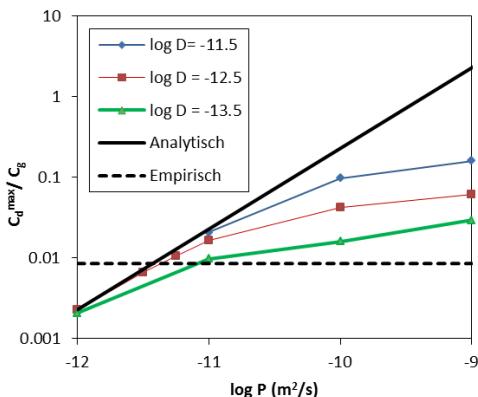
Onderlinge vergelijking van de daggemiddelde concentraties in



(links) laat zien dat het analytische model vergelijkbare resultaten oplevert als het eindige differentiemodel. In het eindige differentiemodel neemt de permeatie 's nachts af door oplopende concentraties in drinkwater, maar overdag treden juist extra contaminanten uit naar drinkwater. De verschillen van 10% zijn grotendeels te verklaren doordat het eindige differentiemodel ook rekening houdt met kromming van de buiswand (zie IV).

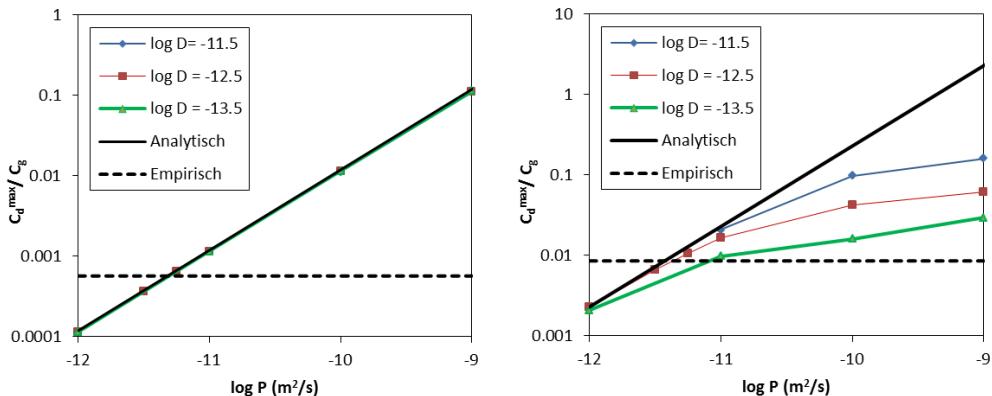
Het analytische en eindige differentiemodel berekenen na 8 uur stilstand een vergelijkbare **piekconcentratie** voor contaminanten met een lage  $K_{pw}$  en  $D_p$  (zie





). Bij hoge permeatiecoëfficiënten (lipofiele stoffen met hoge  $K$  en  $D$ ) overschat het analytische model de concentraties in drinkwater. Bij  $\log P > -9.5$  is de berekende concentratie in drinkwater zelfs hoger dan in grondwater. Dit is fysische onmogelijk en geeft aan dat het analytische model niet bruikbaar is voor grotere permeatiecoëfficiënten ( $\log P > -11$ ). (overigens verschilt dit omslagpunt al naar gelang de dimensies van de leiding).

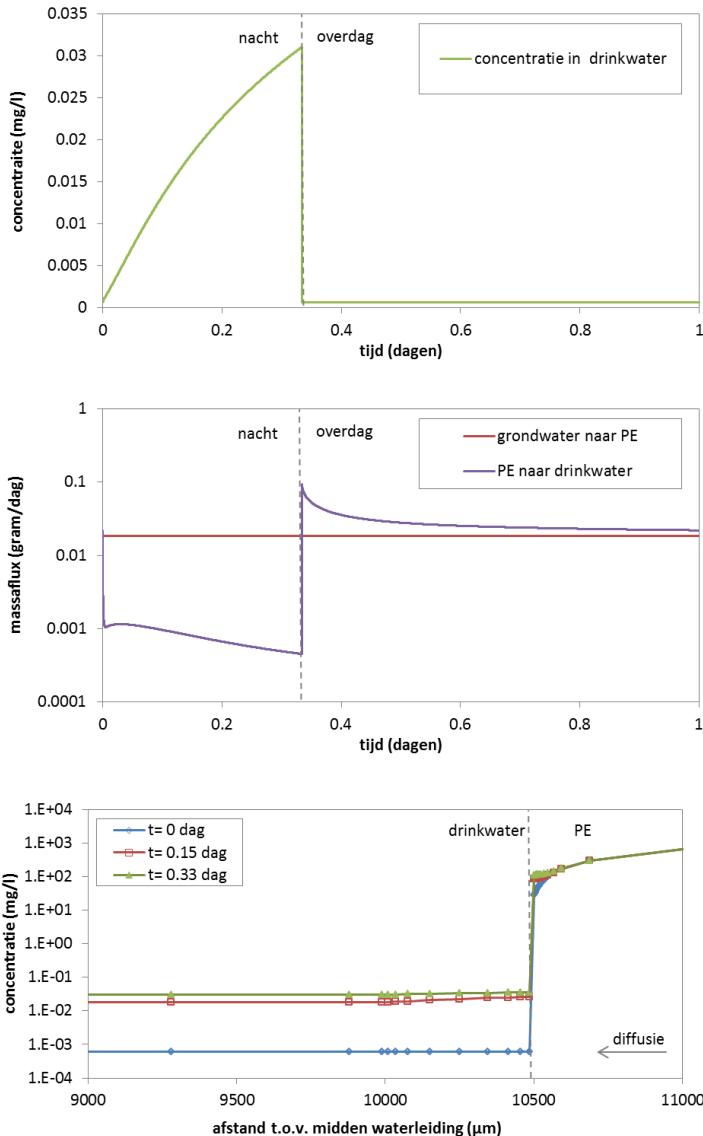
Het empirische model berekent altijd dezelfde concentratieverhouding tussen drink- en grondwater. Dit komt omdat geen onderscheid is gemaakt tussen verschillende contaminanten. De modeluitkomsten wijken duidelijk af van beide andere modellen, behalve rond een  $\log P$  van -11.5.



Figuur 6-1 Vergelijking van de berekende concentratie in drinkwater voor het analytisch model (zwarte lijn), het eindige differentiemodel (gekleurde lijnen) en empirische model (zwarte stippellijn). De vergelijking is zowel gemaakt voor gemiddelde concentraties (linker grafiek) als de piekconcentratie na 8 uur stilstand (rechter grafiek). De berekende concentratie in drinkwater is genormaliseerd naar de concentratie in grondwater (y-as) en is weergegeven voor een range van permeatiecoëfficiënt (x-as).

De verklaring waarom het analytische model veel te hoge concentraties in drinkwater berekent, is dat geen rekening wordt gehouden met oplopende concentraties in drinkwater. De berekeningen met het eindige differentiemodel tonen dat een geringe concentratietoename in drinkwater bij hoge  $K_{pw}$  gepaard gaat met een aanzienlijke toename van de evenwichtsconcentratie in het PE. De oplopende concentratie veroorzaakt een sterke afname van de concentratiegradiënt aan de binnenwand van het PE. Dit leidt in de praktijk tot stagnatie van contaminanten in de eerst 100 nm van de binnenwand van het PE (zie Figuur 6-2 onder) en afname van de massaflux naar drinkwater (zie Figuur 6-2 midden). Dit effect is sterker voor hogere  $k$ -waarden wat de verschillen verklaart tussen de berekeningen met  $\log D = -12.5 \text{ m}^2/\text{s}$  (blauwe lijn) en  $-13.5 \text{ m}^2/\text{s}$  (groene lijn) in Figuur 6-1.

Om een indruk te krijgen van de betrouwbaarheid van de rekenresultaten is de minimale indringdiepte berekend met de time-lagmethode(Vonk 1985):  $t=d^2/6D \rightarrow d = \sqrt{t}6D = 123 \mu\text{m}$ . Dit komt qua orde grootte goed overeen met de zone waarover het model berekent dat de concentratie fluctueert ( $200 \mu\text{m}$ ).



Figuur 6-2 Berekende concentratie in drinkwater (boven), massaflux van PE naar drinkwater (midden) en een dwarsprofiel van de concentratie op verschillende tijdstippen (onder). De berekening is uitgevoerd voor  $\log D_p = -13 \text{ m}^2/\text{s}$ ;  $\log K = 3.5$ .

Om de analytische berekende piekconcentratie ( $C_{d,mxa}^A$ ) om te rekenen naar de piekconcentraties zoals bepaald met het eindige differentieel model ( $C_{d,mxa}^{FD}$ ) is een omrekenfactor ( $\gamma$ ) afgeleid:

$$\gamma = \frac{c_{d,max}^{FD}}{c_{d,max}^A} = \max \left\{ \frac{1}{(\log K + 0.5 \log D + 6.25) * 0.73611 - 1.03574} \right\} \quad [6-1]$$

Let op! Deze vuistregel geldt alleen voor leidingen met de hier beschouwde dimensies en is alleen getest voor  $\log D$  van -13.5 tot -11.5 en  $\log K$  van 0.5 tot 4.5.

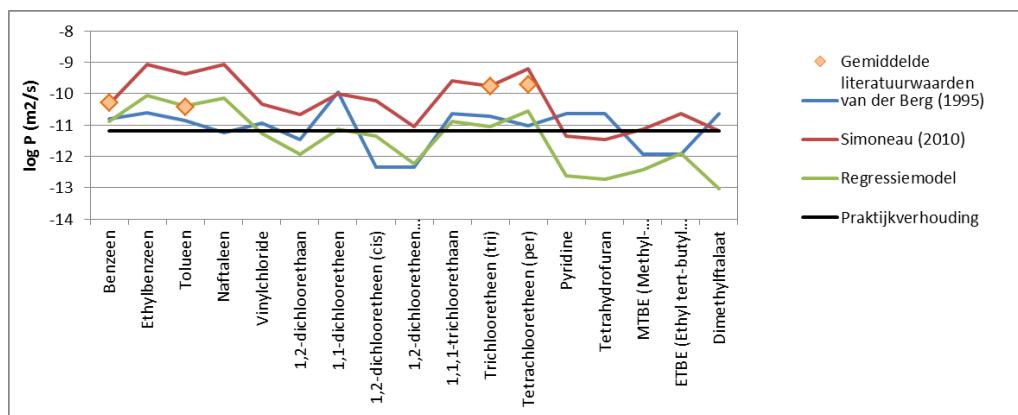
## 6.2 Onderlinge vergelijking van methoden om de permeatiecoëfficiënten te bepalen

De permeatiecoëfficiënten van de verschillende methoden zijn onderling vergeleken in Figuur 6–3. De berekeningen zijn uitgevoerd onder condities die representatief zijn voor de praktijk met een temperatuur van 12 °C en een concentratie gelijk aan de Interventiewaarde. Voor het doorrekenen van Simoneau (2010) is gerekend met de partitiecoëfficiënten van het regressiemodel.

Figuur 6–3 en Tabel 6–1 laten zien dat het model van Simoneau (2010) de permeatiecoëfficiënten gemiddeld factor 7 hoger inschat dan Van den Berg (1995; verschil 0.8 op log-schaal) en factor 12 hoger dan het regressiemodel (verschil 1.1 op log-schaal).

*Tabel 6-1 Vergelijking van permeatiecoëfficiënten  $\log P_p$  ( $m^2/s$ ) uit literatuur en modellen voor PE40 (bij 12 °C en een concentratie contaminanten gelijk aan de Interventiewaarde).*

Contaminant	Gemiddelde literatuurwaarde	Van den Berg (1995)	Simoneau (2010)	Regressie-model	Praktijk-waarden
Benzeen	-10.28	-10.79	-10.35	-10.79	-11.20
Ethylbenzeen		-10.61	-9.06	-9.98	-11.20
Toluene	-10.43	-10.86	-9.38	-10.29	-11.20
Naftaleen		-11.24	-9.06	-10.06	-11.20
Vinylchloride		-10.94	-10.34	-11.19	-11.20
1,2-dichloorethaan		-11.46	-10.68	-11.85	-11.20
1,1-dichlooretheen		-9.94	-10.01	-11.05	-11.20
1,2-dichlooretheen (cis)		-12.33	-10.23	-11.27	-11.20
1,2-dichlooretheen (trans)		-12.33	-11.04	-12.16	-11.20
1,1,1-trichloorethaan		-10.64	-9.59	-10.80	-11.20
Trichlooretheen (tri)	-9.77	-10.73	-9.77	-10.96	-11.20
Tetrachlooretheen (per)	-9.72	-11.03	-9.19	-10.47	-11.20
Pyridine		-10.64	-11.34	-12.59	-11.20
Tetrahydrofuran		-10.64	-11.46	-12.67	-11.20
MTBE (Methyl-tertbutyl ether)		-11.94	-11.12	-12.32	-11.20
ETBE (Ethyl tert-butyl ether)		-11.94	-10.29	-11.42	-11.20
Dimethylftalaat		-10.64	-11.18	-12.92	-11.20
Gemiddelde		-11.10	-10.24	-11.34	-11.20



*Figuur 6-3 Vergelijking van permeatiecoëfficiënten van verschillende studies voor PE40 (bij 12 °C en een concentratie contaminanten gelijk aan de Interventiewaarde).*

Uit vergelijking van de in deze studie berekende permeatiecoëfficiënten (regressiemodel) voor PE40 en de CSOIL-waarden afkomstig uit Van den Berg (1995) zijn de volgende conclusies te trekken:

- De berekende permeatiecoëfficiënten zijn voor twee contaminanten meer dan een factor 5 hoger dan de waarden van Van den Berg: naftaleen (factor 15 hoger) en 1,2-dichlooretheen (cis) (factor 11 hoger).
- De berekende permeatiecoëfficiënten voor vier contaminanten zijn meer dan een factor vijf lager dan de waarden van Van der Berg 1995): 1,1-dichlooretheen (factor 13), Pyridine (factor 90), Tetrahydrofuran (factor 109) en Dimethylftalaat (factor 191). Alle moleculen zijn heel klein of groot in verhouding tot de 13 andere beschouwde contaminanten.
- De overige 11 contaminanten hebben een permeatiecoëfficiënt van dezelfde ordegrootte, dat wil zeggen dat de verschillen kleiner zijn dan een factor vijf.

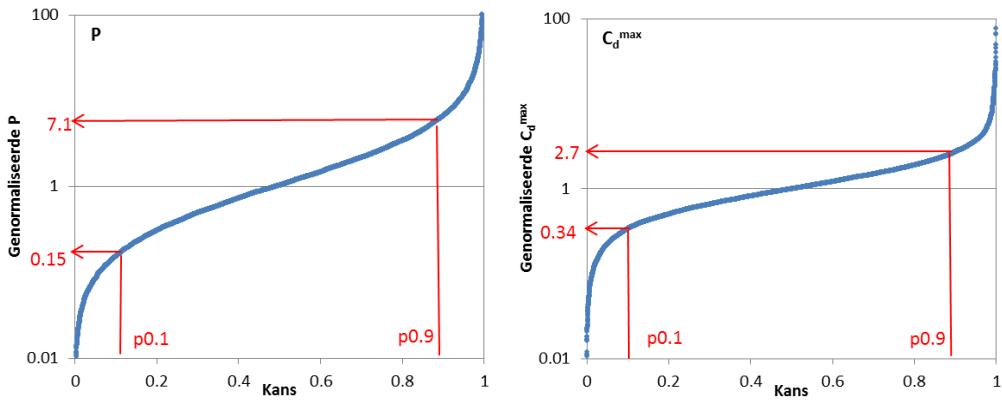
De oorzaak van de verschillen tussen de permeatiecoëfficiënten van het regressiemodel en Van den Berg (1995) komt vermoedelijk door de methodologische verschillen. Voor individuele contaminanten is niet tot in detail duidelijk hoe de permeatiewaarden door Van den Berg (1995) zijn afgeleid. Om die reden heeft het de voorkeur om te rekenen met het “regressiemodel”.

### 6.3 Theoretisch betrouwbaarheidsinterval van het permeatiemodel (eindige-differentie) en permeatiecoëfficiënten (“regressiemodel”)

De theoretische betrouwbaarheid van het permeatiemodel is in beeld gebracht met een Monte Carlo Simulatie. Hierbij is het eindige differentiemodel tienduizend maal gerund. De runs zijn steeds uitgevoerd met een combinatie van reëel te verwachten condities. Namelijk op basis van (1) de locaties met praktijkmetingen met concentraties in drinkwater boven de detectielimiet en (2) de geschatte parameterwaarde en de standard error of prediction  $s_f$  van het regressiemodel zoals beschreven in Tabel 5-3 en Tabel 5-8. Overigens is eerst een log-transformatie uitgevoerd op de parameterwaarden en STDEV om negatieve waarden te voorkomen. Alle stochastisch berekende resultaten zijn vervolgens genormaliseerd t.o.v. de gemiddelde waarde en geplot in cumulatieve verdelingsfunctie.

De cumulatieve verdelingsfunctie in Figuur 6-4 (links) geeft een indicatie van de betrouwbaarheid van de log P onder veldcondities. De laagste 10-percentiel ( $p_{0,1}$ ) zijn factor 0.15 van de gemiddelde waarde en de bovenste 10-percentiel ( $p_{0,9}$ ) is factor 7.1 groter. Er zit dus een spreiding van factor 47 (7.1 / 0.15) tussen de hoogste en laagste 10-percentiel. Vermoedelijk betreft dit een onderschatting van de werkelijke onzekerheid omdat alleen rekening is gehouden met standaard fouten in de regressie.

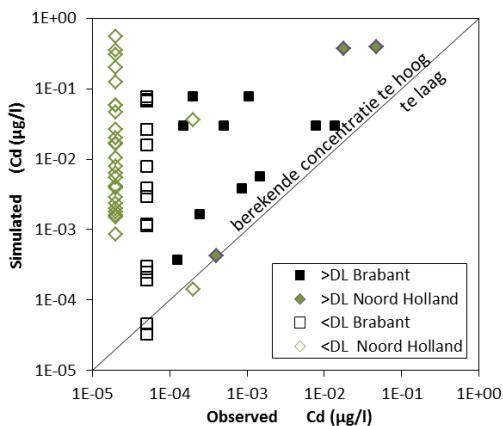
De rechterfiguur geeft de verdelingsfunctie voor de berekende maximale concentratie na 8 uur stilstand. Dit geeft een indicatie van hoe goed het model maximaal onder veldcondities zal presteren, gegeven de onzekerheden van de inputparameters. Het verschil tussen  $p_{0,1}$  (0.34) en  $p_{0,9}$  (2.7) is “slechts” factor 8. Dit is opvallend veel kleiner dan de spreiding van permeatiecoëfficiënten (factor 47). Oorzaak is dat variatie in log P deels wordt “uitgedempt” door het in §6.1 beschreven stagnatie-effect.



Figuur 6-4 Cumulatieve verdelingsfunctie van de permeatiecoëfficiënt van het regressiemodel (links) en de concentratie in drinkwater na 8 uur stilstand berekend met het eindige differentiemodel (rechts). De y-as geeft de genormaliseerde permeatiecoëfficiënt t.o.v. de gemiddeld parameterwaarde.

#### 6.4 Validatie permeatiemodellen m.b.v. praktijkmetingen

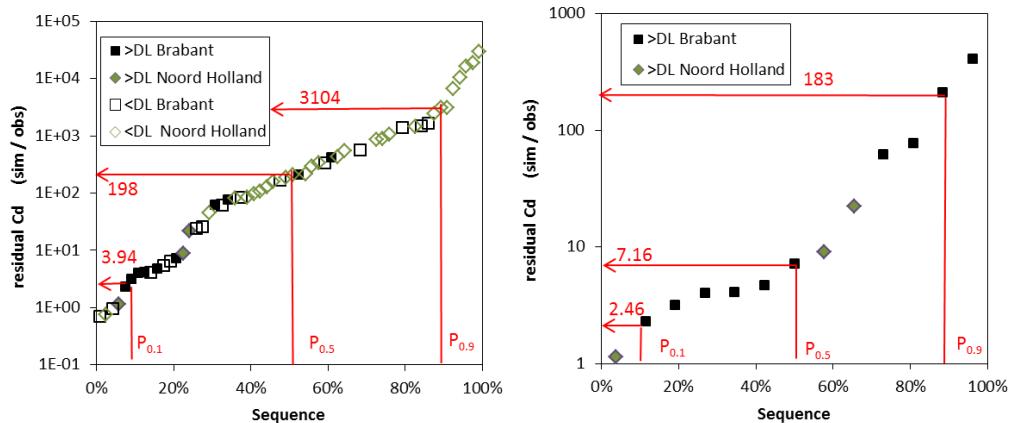
De scatterplot in Figuur 6-5 laat zien dat het eindige differentiemodel in combinatie schatting van diffusiecoëfficiënten met het regressiemodel de waargenomen concentraties in alle gevallen overschrijdt. De groene punten betreffen metingen beneden de bepalingsgrens. Voor deze punten is gerekend met de bepalingsgrens, wat betekent dat de werkelijke concentraties vermoedelijk lager waren. Oftewel, de mate van overschatting is vermoedelijk in de praktijk nog hoger.



Figuur 6-5 Scatterplot van berekende concentraties in drinkwater (y-as) versus waargenomen concentraties (x-as). NB Berekeningen uitgevoerd met eindige differentiemodel en parametrisering met regressiemodel.

Analyse van de modelresiduen (= quotiënt tussen berekening en waarneming) in Figuur 6-6 toont dat de mediaan ( $p_{0.5}$ ) van de overschrijding factor 198 bedraagt wanneer alle metingen worden meegenomen en factor 7.16 voor alleen de metingen boven de detectielimiet. De spreiding tussen de  $p_{0.9}$  (overschrijding factor 3104) en de  $p_{0.1}$  (factor 3.94) is maar liefst factor 788 voor metingen beneden de detectielimiet. Veel grotere dan verwacht gezien de theoretisch afgeleide bandbreedte van de modelparameters (zie Figuur 6-4 rechts).

Het model berekent dus een te hoge permeatieflux en in de praktijk wordt een grotere spreiding van permeatie waargenomen dan verwacht op basis van de invoergegevens. Blijkbaar spelen andere factoren ook een belangrijke rol. Op alle gevallen waar permeatie is waargenomen wordt een hogere flux berekend. Het model levert dus een veilige schatting.



Figuur 6-6 Cumulatieve verdelingsfrequentie van de modelresiduen (y-as). De verdeling is weergegeven voor alle metingen (links) en metingen beneden detectielimiet (rechts). Concentraties zijn berekend met het eindige-differentiemodel en permeatiecoëfficiënten met het regressiemodel.

In Tabel 6-2 zijn voor alle beschouwde methoden, de berekende concentraties in drinkwater vergeleken met de metingen boven detectielimiet. De resultaten tonen een duidelijke driedeling afhankelijk van hoe de permeatiecoëfficiënt is geschat:

- Het model van Simoneau (2010) leidt tot de grootste overschatting van de permeatie. Dit is in lijn met de beoordeling van de verschillende modellen in paragraaf 4.5. De overschatting is, ook conform de verwachtingen, groter voor het analytische model omdat daar geen rekening wordt gehouden met de stagnatie van drinkwater.
- Het regressiemodel en Van den Berg (1995) overschatten de permeatiewaarnemingen ( $>DL$ ) in geringe mate met respectievelijk factor 6.7 ( $p_{0.5}$ ) en factor 2.4 ( $p_{0.5}$ ). Hierbij valt op dat lagere concentraties berekend worden met diffusiecoëfficiënten van Van den Berg (1995) dan met het regressiemodel, terwijl uit de onderlinge vergelijking in Tabel 6-1 juist bleek dat het regressiemodel gemiddeld tot lagere P-waarden leidt. De oorzaak is dat contaminanten waarvoor Van den Berg (1995) een verhoudingsgewijs lage P-waarde schat (Tetrachlooretheen (per), cis 1,2-dichlooretheen) oververtegenwoordigd zijn in de praktijkmetingen.
- De mediaan ( $p_{0.5}$ ) van het praktijkwaardenmodel komt exact overeen met de praktijkmetingen. Dit is logisch aangezien het model gebaseerd is op deze dataset.

Berekeningen met het analytische model zijn orde-grootte factor 5 hoger dan met het eindige differentiemodel.

De conclusie is dat het analytische en eindige differentiemodel de permeatie onder veldcondities zeer waarschijnlijk overschat (bias). Zelfs wanneer gebruik wordt gemaakt van de *best guess* van permeatiecoëfficiënten met het regressiemodel. De modelresiduen hebben ook meer spreiding dan verwacht op basis van de geschatte betrouwbaarheid van de invoer parameters. Dit is een lijn met studies beschreven door het Deens Milieuministerie (2012) die aangeven dat diffusie door PE- en PEX-drinkwaterleidingen veel geringer is in het veld dan onder laboratoriumcondities.

**Tabel 6-2 Overzicht van de modelresiduen (=berekend / waarneming) van piekconcentraties in drinkwater na 8 uur stilstand. Berekeningen zijn herhaald voor verschillende reknmodellen en methoden. Literatuurwaarden zijn niet opgenomen in de tabel omdat niet voor alle contaminantenwaarden waarden beschikbaar zijn.**

Methode voor schatten van permeatiecoëfficiënten	Rekenmodel	Alle waarnemingen p0.5 p0.1		Waarnemingen > DL p0.5 p0.1	
van der Berg 1995 Simoneau 2010 regressie	Analytisch	117	3.1	9	1.8
		3011	34.2	408	50.3
		747	5.4	48	5.0
van der Berg 1995 Simoneau 2010 regressie	Eindige differentie	55	1.3	2.6	0.4
		602	8.2	21	6.8
		198	3.9	7.2	2.5
Praktijkwaarden (p0.5) Praktijkwaarden (p0.1)	Emperisch	27	0.5	1	0.3
		87	1.8	3	1.0

## 6.5 Oorzaken verschil tussen model en praktijkmetingen

In deze paragraaf worden een aantal mogelijke oorzaken verkend waarom het eindige differentiemodel de berekende praktijkconcentraties overschatte. Voor het analytische model gelden dezelfde verklaringen, naast de in §6.2 verschillen t.o.v. het eindige differentiemodel.

### 6.5.1 Meetfouten in grondwater

Gezien de heterogeniteit van de ondergrond dient idealiter het grondwater bemonsterd te worden ter hoogte van de drinkwaterleidingen. De filters van peilbuizen liggen vaak enkele decimeters dieper dan drinkwaterleidingen waardoor drijflagen niet altijd worden bemonsterd. Een advies is dan ook om de diepteligging van de peilbuizen, buisleidingen en grondwaterstanden bij de uitvoering van dergelijk onderzoek nader te beschouwen en mee te nemen bij de interpretatie van de metingen, met name in geval van drijflagen. Incidentele fouten in de uitvoering van metingen kunnen de structurele modelfouten echter niet verklaren.

De methode waarmee het grondwatermonster is voorbewerkt kan ook van invloed zijn op de uitkomsten. Zo zal na het bezinken deels nog colloïdale kleideeltjes en opgelost organisch materiaal achterblijven in het grondwatermonster. Deze kunnen van invloed zijn op het resultaat van de concentratiemeting vanwege de binding aan contaminanten. Voor sterk sorberende contaminanten kan dit leiden tot een overschatting van de hoeveelheid contaminant die beschikbaar is voor permeatie. De mate waarin dit van invloed is op de uitkomsten verschilt per locatie (bodemtype, pH, etc.) en hangt ook af hoe het monster is voorbewerkt. In de regel zijn de concentraties klei en organisch materiaal gering na bezinking, waardoor de meetfout vermoedelijk beperkt is.

Een juiste uitvoering van bodemonderzoek moet dergelijke onvolkommenen voorkomen.

### 6.5.2 Meetfouten in drinkwater

Het is denkbaar dat het water niet overal 8 uur heeft stilgestaan. Dit is afhankelijk van de bewoners en leidt tot een te lage meetwaarde.

Daarnaast is het denkbaar dat incidenteel fouten zijn gemaakt door te veel of te weinig water te spoelen bij monstername. Dit kan ertoe leiden dat water bemonsterd wordt dat niet de hele nacht in de aansluitleiding heeft gezeten.

Tot slot is het niet uitgesloten dat de contaminanten verder afbreken na monstername en voor analyse in het lab. In de meeste situaties zijn de contaminanten namelijk afkomstig uit anoxisch (verontreinigd) grondwater en verandert de afbraaksnelheid met het bereiken van

oxisch water zoals drinkwater. Het effect is in de praktijk vermoedelijk beperkt gezien de conserveringstermijn tussen monstername en analyse in het lab.

### 6.5.3 Uitmijning van contaminanten in grondwater

Door permeatie komt een continue flux van contaminanten op gang vanuit het grondwater. De waterleiding fungeert hierdoor als een sink. Ter illustratie is een proefberekening uitgevoerd voor het grondwater rondom een PE40-waterleiding. De parameters zijn toegelicht in Tabel 6-3.

*Tabel 6-3 Parameters voor doorrekenen van diffusie in grondwater. (\*) daarnaast is een tweede berekening uitgevoerd met een verdelingscoëfficiënt tussen bodem en grondwater ( $\log K_{bw}$ ) van 1.5.*

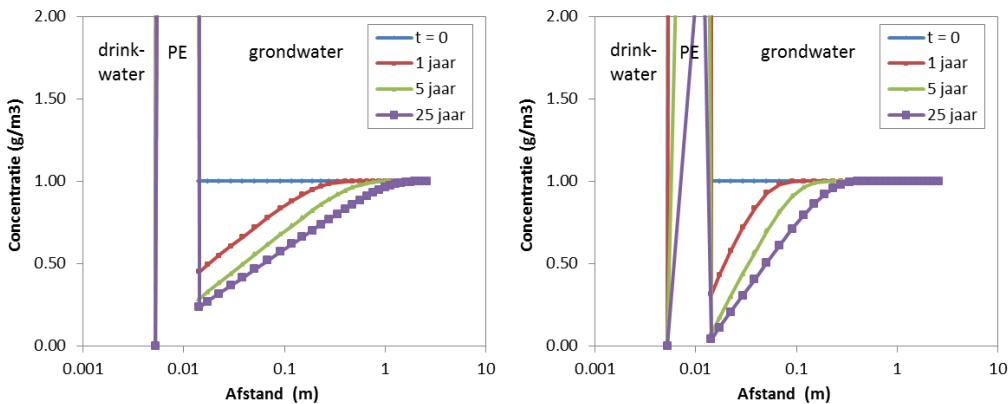
			Grondwater	PE
Diffusiecoëfficiënt	$\log D$	m <sup>2</sup> /s	-9.5	-13
Partitiecoëfficiënt t.o.v. water	$\log K_{lw}$		0	2.5
Turtuosity	$\tau$		2	1
Porositeit	$\theta$	porosity	0.33	1
Verdelingscoëfficiënt t.o.v. bodem	$\log K_{ls}$		0 *	N/A

Figuur 6-7 laat zien dat de contaminanten rondom de waterleiding afnemen als gevolg van de permeatie. Hierdoor ontstaat een concentratiegradiënt waardoor de contaminant richting de waterleiding diffundeert. De concentratie in het grondwater nabij de buiswand neemt binnen 1 jaar af met 41% en na 10 jaar met 77% (=bijna factor 4). Dit veroorzaakt een navenante afname van de concentratie in het drinkwater.

De mate waarin concentraties nabij de buiswand afnemen hangt van diverse factoren af. Zo zal de afname geringer zijn naarmate de concentraties in grondwater hoger zijn en er minder contaminanten permeëren.

Bovenstaande berekeningen laten zien dat met name bij snel permeërende contaminanten ‘uitmijning’ uit de bodem na verloop van tijd leidt tot afname van de permeatieflux. Echter, in de praktijk zal ook weer aanvulling van contaminanten plaatsvinden vanuit de onverzadigde zone door neerslagoverschot of horizontale stroming. Bovendien kunnen aan de bodem gebonden contaminanten ook een dempend effect hebben op de concentratiegradiënt. Hierbij wordt aangetekend dat met name zeer lipofiele (snel permeërende) contaminanten sterk aan de bodem binden en afhankelijke van de grondslag grote reservoirs van contaminanten vormen met navenant dempend effect op uitmijning.

Aangezien de grondwaterkwaliteit in de praktijk op enige afstand van de drinkwaterleiding wordt gemeten, dient rekening te worden gehouden dat de concentratie aan de buitenrand van de waterleiding lager kan zijn dan in het omliggende grondwater. De mate waarin, verschilt per situatie.



Figuur 6-7 Concentratie in grondwater rondom drinkwaterleiding bij een initiële concentratie in grondwater van 1 g/m<sup>3</sup>. (links). De rechterberekening heeft een verdelingscoëfficiënt tussen grondwater en bodem (log K<sub>d</sub>) van 1.5.

#### 6.5.4 Invloed van contaminanten op het PE (diffusie)

Voor de berekening van de permeatie blijft een aantal aspecten buiten beschouwing:

- De focus ligt op de permeatie van individuele contaminanten. In veel gevallen zal er echter een cocktail van verontreinigingen aanwezig zijn waardoor het gedrag van de contaminanten onderling kan worden beïnvloed.
- De verandering van materiaaleigenschappen van PE in de tijd als gevolg van permeatie en diffusie. De binnendringende contaminanten interacteren met de polymeerketens waardoor permeatie-eigenschappen kunnen veranderen (doorgaans neemt de permeatie toe).

#### 6.5.5 Hysteres bij desorptie

Bij uitstoting van contaminanten vanuit PE naar drinkwater treedt desorptie (partitie) op. Hierbij kan in theorie hysterese optreden waardoor de desorptie van contaminanten van het PE-materiaal veel trager loopt dan de adsorptie aan de buitenwand. Hysterese treedt vooral op bij contaminanten die sterk aan het polymeer gebonden zijn. Hierbij moet met name worden gedacht aan polaire contaminanten zoals metalen (Mao 2006). De contaminanten die een hoog permeatierisico vormen zijn veelal apolair, dus vermoedelijk speelt hysterese hier een beperkte rol.

#### 6.5.6 Diffusie en afbraak in biofilm

PE leidingen kunnen onder bepaalde omstandigheden de groei van micro-organismen (aanzielijk) versterken (Berechenko 2013). In de literatuur is een grote range aan diktes voor biofilm terug te vinden. Zo vonden Fish et al (2015) een dikte van 600 um noemt Melo (2003) een range van 10 micron tot een paar cm. De dikte van de biofilm zal in aansluiteidingen beperkt zijn door de beperkte leidingdiameter.

De biofilm zorgt voor een (iets) grotere afstand waarover diffusie moet plaatsvinden wat een (zeer beperkt) effect heeft op de permeatie (vergelijkbaar met een dikkere laminaire grenslaag).

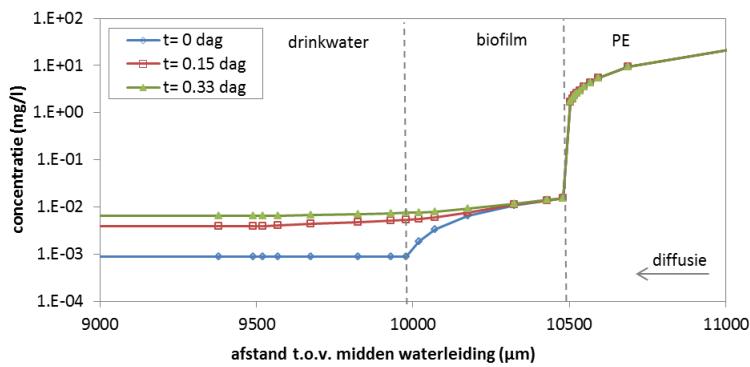
Mogelijk kunnen in de biofilm ook sorptie en afbraak processen plaatsvinden. Met name omdat de redox condities in drinkwater vaak veel oxischer zijn dan op bodemverontreinigingslocaties dan in het omliggende grondwater. De contaminanten komen dan na permeatie in een milieu terecht dat veel gunstiger is voor afbraak. Wanneer ze langduriger in dit milieu blijven (door diffusie en adsorptie in de biofilm) kan in theorie

extra afbraak optreden. Er is voor zover bekend geen experimenteel onderzoek gedaan naar afbraak van organische microverontreinigingen door biofilm na permeatie van PE. Wel is door Lechalke (2010) in een waterzuiveringsexperiment met biofilm in een (oxische) beluchtingsbak een halfwaardetijd van 0.63 dag bepaald.

Ter illustratie is een berekening uitgevoerd met afbraak in een PE-biofilm-drinkwatersysteem. De parameterisatie van het model is toegelicht in Tabel 6-4. In deze berekening is alleen rekening gehouden met sorptie van contaminanten aan de biofilm, geen afbraak.

Vergelijking van de resultaten in Figuur 6-8 met de berekening zonder biofilm (zie Figuur 6-2) illustreert dat een biofilm een dempende werking kan hebben op de piekconcentraties na 8 uur stilstand. Wanneer tevens afbraak optreedt, dan kunnen de gemiddelde concentraties in drinkwater ook afnemen.

Afbraak door een biofilm wordt niet meegenomen in de risicobeoordeling. Indien er vermoeden is van snelle afbraak, waardoor het risico op permeatie mogelijk sterk wordt overschat, dan kan dit het beste gecontroleerd door aanvullende monitoring.



Figuur 6-8 Concentratie in PE-biofilm-drinkwater.

Tabel 6-4 Parameters voor doorrekenen van permeatie in geval er een biofilm is.

			Grondwater	PE	Biofilm	Drinkwater
diffusiecoëfficiënt	log D	m <sup>2</sup> /s	-9.5	-13	-9.5	-9.5
partitiecoëfficiënt transportfase t.o.v. water	log Kiw		0	2	0	0
turtuosity	T		2	1	2	1
porositeit	θ	porosity	0.33	1	0.9	1
partitie t.o.v. vaste fase	log Koc		n.v.t.	n.v.t.	2	n.v.t.
	fo		0	0	1	0
	Log K <sub>is</sub>		0	0	2	0
Decay half life (Afbraak)	λ		0	0	0	0

### 6.5.7 Diffusie in lengterichting van de buis

Een uitgangspunt van de modelberekeningen is dat diffusie in de lengterichting van de buis verwaarloosbaar is. In bijlage IV is berekend, menging van het water in de aansluitleiding met water in de distributieleiding en woning leidt tot een 0.05% afname van de piekconcentratie na 8 uur stagnatie.

Overigens is diffusie in de lengterichting niet van invloed op de 24 uur gemiddelde drinkwaterconcentratie.

#### 6.5.8 Resumé

Een aantal van de genoemde processen (afbraak contaminanten, uitmijning grondwater, afbraak) kunnen elk individueel vermoedelijk leiden tot een beperkte overschatting van de maximale concentratie in drinkwater na 8 uur stilstand. Mogelijk heeft een cumulatief effect van deze factoren, naast toevallige fouten, bijgedragen aan het grote verschil van factor 185 ( $P_{0,5}$ ) tussen berekeningen en waarnemingen boven de detectielimiet.

#### 6.6 Selectie van rekenmethode en permeatiecoëfficiënten

Bij toetsing op basis van **gemiddelde concentratie** volstaat de bestaande analytische rekenmethode van het Sanscrit beoordelingssysteem aangezien toepassing van het complexere eindige differentiemodel tot vergelijkbare uitkomsten leidt. Wel wordt geadviseerd om de bestaande parameterset van Van der Berg et al (1995) aan te passen op basis van het regressiemodel. Dit levert op dit moment de beste schatting van de permeatiecoëfficiënten en blijkt in de praktijk desondanks conservatief (veilig) uit te pakken in vergelijking met praktijkmetingen.

Bij toetsing op **piekconcentraties na 8 uur stagnatie** is het wenselijk om te rekenen met het eindige differentiemodel (of correctie van het analytische model middels vuistregels) vanwege het stagnatie-effect. Dit om overschatting van de permeatie te voorkomen. Ook dan kan gebruik gemaakt van het regressiemodel voor parameterisatie van de permeatiecoëfficiënten.

# 7 Risicogrenswaarden

## 7.1 Berekening van risicogrenswaarden

Voor deze studie is de toelaatbare concentratie van zeventien organische contaminanten in het grondwater berekend die correspondeert met een toelaatbaar geachte concentratie in drinkwater. Hierbij is uitgegaan van de drinkwaternorm. De risicogrenswaarde is de concentratie in het grondwater waarbij, na permeatie door een PE-leiding, de drinkwaterconcentratie gelijk is aan de drinkwaternorm ( $C_d^T$ ). In analogie met vergelijking 3-10 en 3-11 is de toelaatbare concentratie in grondwater,  $C_g^T$  [ $\mu\text{g.L}^{-1}$ ] als volgt te berekenen bij toetsing op basis van een gemiddelde concentratie gedurende de dag:

$$C_g^{T,mean} = \frac{\bar{C}_D^T dr_b}{2P_{pw}\Delta t} \quad [7-1]$$

Bij toetsing op basis van de maximale concentratie na een periode van stagnatie:

$$C_g^{T,max} = Y \frac{dW}{C_d^T P_{pw} 2\pi r_b L} \quad [7-2]$$

voor het toetsscenario worden de volgende waarden gehanteerd:

- Tijdsduur stagnant drinkwater ( $\Delta t$ ) van 8 uur (28800 s).
- Leidingslengte (L) in contact met verontreinigd grondwater: 25 m.
- Inwendige diameter ( $2 \cdot r_b$ ) is 19.6 mm voor PE 40 en 21 mm voor PE 80.
- Dikte PE buiswand (d) 2.7 mm voor PE 40 (0.0027 m) en 2.0 mm voor PE 80 (Kiwa Nederland B.V., 2012).
- Temperatuur (T): 12 °C.
- Watergebruik per huishouden (W) 0.5  $\text{m}^3/\text{dag}$  (500 liter/dag).
- Lengte aansluitleiding (L) 25 meter.

## 7.2 Gebruik van ‘assessmentfactor’

De mate van onzekerheid beperkt de mogelijkheid van voorstellen voor nieuwe risicogrenswaarden. Voorzichtigheid is geboden bij een toenemende onzekerheid. Maar voorzichtigheid kan tot zodanig lage risicogrenswaarden leiden dat te veel locaties als verdacht worden aangemerkt wat de uitvoering van bodembescherming kostbaar maakt.

Voorgesteld wordt om bij permeatieberekeningen een ‘assessment factor’ van 3 te hanteren. Deze waarde is gebaseerd op de 10-percentiel ( $p_{0.1}$ ) vergelijking tussen het gekozen model en praktijkmetingen (zie Tabel 6-2). Zo wordt enerzijds voorkomen dat een overschatting van de permeatie leidt tot onrealistische uitkomsten. Anderzijds worden voldoende waarborgen geschapen om risicotvolle situaties vroegtijdig te signaleren.

## 7.3 Indicatieve risicogrenswaarden voor grondwater

De berekende indicatieve risicogrenswaarden staan in Tabel 7-1. Deze waarden zijn ordes hoger dan de huidige signaalwaarden.

**Tabel 7-1 Indicatieve risicogrenswaarden voor met onderscheid naar toetsingswijze op basis van piekconcentratie en gemiddelde concentratie na 8 uur stilstand.**

Rood = risicogrenswaarden < Interventiewaarden; Oranje = risicogrenswaarde < Interventiewaarde wanneer wordt gerekend zonder assessmentfactor.

Contaminant	I-waarde ( $\mu\text{g/l}$ )	Berekende risicogrenswaarde ( $\mu\text{g/l}$ )				Drinkwater norm ( $\mu\text{g/l}$ )	Signaal- waarde ( $\mu\text{g/l}$ )
		PE40 gemiddelde concentratie	piek- concentratie	PE80 gemiddelde concentratie	piek- concentratie		
Benzeen	30	1883	116	14936	776	1	10
Ethylbenzeen	150	293	98	1891	215	1	
Tolueen	1000	597	101	4193	226	1	10
Naftaleen	70	35	13	219	28	0	1
Vinylchloride	5	477	22	4282	222	0	
1,2-dichloorethaan	400	63989	2896	580274	30148	3	
1,1-dichlooretheen	10	3399	169	26955	1400	1	
1,2-dichlooretheen (cis)	20	5650	256	46889	2436	1	
1,2-dichlooretheen (trans)	20	43635	1975	427447	22208	1	
1,1,1-trichloorethaan	300	1908	218	13209	686	1	10
Trichlooretheen (tri)	500	2779	235	19989	1039	1	10
Tetrachlooretheen (per)	40	8937	2524	54761	5442	10	10
Pyridine	30	118011	5341	1264107	65676	1	
Tetrahydrofuran	300	143640	6501	1595927	82915	1	
MTBE (Methyl-tertbutyl ether)	9400	64265	2909	649016	33719	1	306
ETBE (Ethyl tert-butyl ether)	1900	7987	361	66644	3462	1	306
Dimethylftalaat	5	251289	11373	2237483	116246	1	

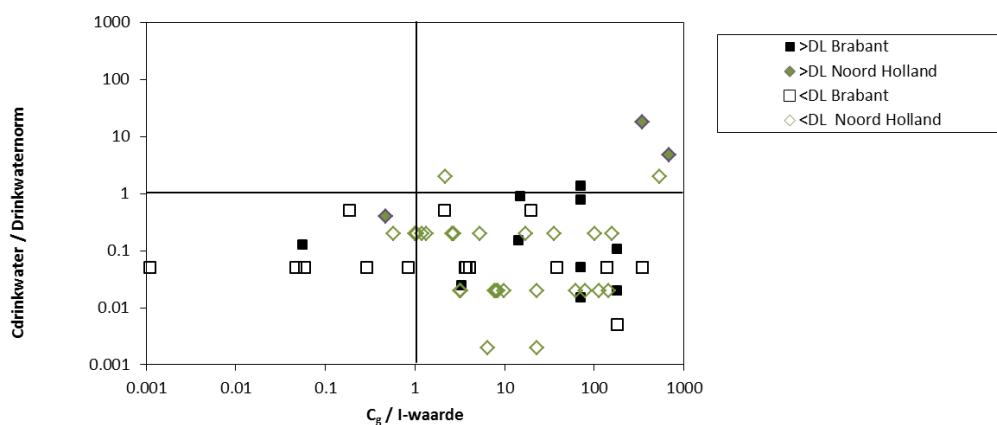
**NB:** In de eindversie van dit rapport zijn de grenswaarde berekeningen bijgesteld op nieuwe standaardwaarden voor de buisdiameter. Deze aanpassing leidt tot kleine verschillen met de uitkomsten van voorgaande berekeningen zoals opgenomen in tabel 6 van het RIVM rapport 270001005/2016. Deze verschillen zijn voor de risicobeoordeling niet significant.

#### 7.4 Gebruik van Interventiewaarden als trigger

Figuur 7-1 vergelijkt de waargenomen piekconcentratie in drinkwater met de interventiewaarde (x-as) en drinkwaternorm (y-as). Hieruit blijkt dat in de praktijk geen situaties voorkomen waarbij de maximale concentratie in drinkwater (na 8 uur stilstand) de drinkwaternorm overschrijdt bij concentraties in grondwater beneden de Interventiewaarden. Overschrijding van de gemiddelde concentratie is in de praktijk nog onwaarschijnlijker bij concentratie beneden de Interventiewaarden, omdat de maximale concentratie in de regel veel hoger is dan de gemiddelde concentratie.

Uit Tabel 7-1 blijkt dat de interventiewaarden voor 2 contaminanten (tolueen en naftaleen) hoger is dan de indicatieve risicogrenswaarden. Het verschil voor naftaleen is  $70 / 35 =$  factor 2. Bedacht moet worden dat de drinkwaternorm ook een veiligheidsmarge biedt. Hieruit mag geconcludeerd worden dat het in de praktijk veilig is om de interventiewaarde als eerste triggerwaarde te hanteren bij toetsing op gemiddelde concentratie, en alleen een permeatieberekening uit te voeren bij overschrijding van de interventiewaarde. Dit geldt zowel voor PE40 als PE80.

Bij toetsing op basis van **maximale concentraties** is de interventiewaarden niet zonder meer veilig als eerste triggerwaarde. Uit Tabel 7-1 blijkt dat de indicatieve risicogrenswaarden voor 7 van de contaminanten lager zijn dan de interventiewaarden. Voor tolueen is het verschil tussen interventiewaarde (1000  $\mu\text{g/l}$ ) en risicogrenswaarde (101  $\mu\text{g/l}$ ) het grootste namelijk factor 10.



Figuur 7-1 Vergelijking van waargenomen concentraties in grondwater gedeeld door de Interventiewaarde (X-as) met waargenomen concentraties gedeeld door de drinkwaternorm (y-as). Uit de figuur blijkt dat in de praktijk geen situaties voorkomen waarbij de drinkwaternorm na 8 uur stilstand wordt overschreden bij concentraties in grondwater beneden de I-norm

# 8 Aanbevelingen

## 8.1 Beoordeling van permeatierisico's met Sanscit

De keuze voor de rekenmethode hangt mede samen met de beleidsmatige keuze voor toetsing (1) op basis van maximale concentratie na 8 uur of (2) de daggemiddelde concentratie. Deze rapportage doet geen uitspraak over welke toetscriterium wenselijk is.

Bij toetsing op basis van **gemiddelde concentratie** volstaat de bestaande analytische rekenmethode van Sanscrit aangezien toepassing van het complexere eindige differentiemodel tot vergelijkbare uitkomsten leidt. Wel wordt geadviseerd om de bestaande parameterset van Van der Berg et al (1995) aan te passen op basis van het regressiemodel. Dit levert de beste schatting van de permeatiecoëfficiënten en blijkt in de praktijk desondanks conservatief (veilig) uit te pakken in vergelijking met praktijkmetingen.

Bij toetsing op **piekconcentraties na 8 uur stagnatie** is het wenselijk om te rekenen met het eindige differentiemodel (of correctie van het analytische model middels vuistregels) vanwege het stagnatie-effect. Dit om overschatting van de permeatie te voorkomen. Ook dan kan gebruik gemaakt van het regressiemodel voor parameterisatie van de permeatiecoëfficiënten.

Voorgesteld wordt om bij permeatieberekeningen een '**assessment factor**' van 3 te hanteren.

Toepassing van het permeatiemodel op basis van gemiddelde concentraties leidt tot risicogrenswaarden die meer dan twee ordes hoger zijn dan de huidige signaalwaarden. Toetsing op basis van piekconcentraties levert een verschil van meer dan één orde.

De **interventiewaarden** vormen een veilige eerste trigger bij toetsing op basis van gemiddelde concentraties in drinkwater. Bij toetsing op basis van piekconcentraties in drinkwater zijn de interventiewaarden voor een aantal contaminanten te hoog.

## 8.2 Monitoring

In geval van een berekende overschrijding wordt geadviseerd om altijd **verificatiemetingen** uit te voeren in drinkwater alvorens over te gaan tot maatregelen. Dit gezien de beperkte nauwkeurigheid van de beschikbare permeatiemodellen.

Een verificatiemeting dient altijd plaats te vinden in een *worst case* situatie 's ochtends na een periode van 8 uur zonder watergebruik. Bovendien geeft een meting overdag geen duidelijk beeld van de gemiddelde concentratie, door variatie in het doorspoelregime c.q. verblijftijd in de aansluitleiding.

Voor de toekomst wordt geadviseerd om alle praktijkmetingen van permeatie op eenduidige wijze te registreren in een **centrale database**. Dit om de permeatiemodellen verder te toetsen en waar nodig te verbeteren.

## 8.3 Actualisatie van waterwerkbladen

Geadviseerd wordt om de Waterwerkbladen te actualiseren met de in dit rapport beschreven methoden en de signaalwaarden aan te passen.

#### 8.4 Verder onderzoek

Een idee om de monitoring in de toekomst consistenter te maken is om het PE materiaal aan de binnenkant van de waterleiding te samplen in plaats van drinkwater. Het bemonsteren van drinkwater kan in de praktijk namelijk lastig zijn zonder bemonsteringskraantje omdat dan een inschatting gemaakt moet worden van het volume van de waterleiding in de woning dat eerst doorgespoeld moet worden. Ook is men afhankelijk of mensen daadwerkelijk ‘s nachts geen water gebruiken. Bovendien biedt het bemonsteren van PE als “passive sampler” juist inzicht in de gemiddelde concentraties in plaats eventuele piekconcentraties.

Mogelijk is een dergelijke methode ook bruikbaar voor het monitoren van de ruwwaterkwaliteit in winputten.

Overige aanbevelingen:

- Een kennislacune die in dit onderzoek is geconstateerd is de dynamische desorptie van contaminanten met hoge lipofiliteit ( $K_{ow} > 4$ ). Deze contaminanten kunnen volgens de huidige rekenmethoden in theorie snel permeëren maar worden in de praktijk nooit waargenomen in drinkwater omdat ze slecht oplossen.
- Tevens is de vraag in hoeverre er een toenemende afbraak plaatsvindt door de overgang naar een oxisch milieu, met betere condities voor afbraak, in de drinkwaterleiding.
- Een beperking van bestaande experimentele onderzoeken is dat de gekozen proefopstellingen de dynamische evenwichtssituatie die in een drinkwaterleiding optreedt niet goed nabootst. Het effect van intermitterend 8 uur stilstand, gevolgd door 16 uur doorspoeling van de drinkwaterleiding met schoon water is niet eerder experimenteel bepaald.

## 9 Literatuur

- Adams, R. G., Lohmann, R., Fernandez, L. A., MacFarlane, J. K., & Gschwend, P. M. (2007). Polyethylene devices: Passive samplers for measuring dissolved hydrophobic organic compounds in aquatic environments. *Environmental Science & Technology*, 41(4), 1317–1323.
- Al-Malaika, S., Goonetileka, M. D. R. J., & Scott, G. (1991). Migration of 4-substituted 2-hydroxy benzophenones in low density polyethylene: Part I—Diffusion characteristics. *Polymer Degradation and stability*, 32(2), 231–247.
- Aminabhavi, T. M., & Naik, H. G. (1999). Sorption/desorption, diffusion, permeation and swelling of high density polyethylene geomembrane in the presence of hazardous organic liquids. *Journal of hazardous materials*, 64(3), 251–262.
- Appelo, C.A.J., D. Postma (2005). *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. 2nd edition. CRC Press.
- Auras, R., B. Harte, S. Selke (2004). Effect of water on the oxygen barrier properties of poly(ethylene terephthalate) and polylactide films, *Journal of Applied Polymer Science* 92(3): 1790–1803
- Bao, L.J., J. You J,E. Y. Zeng (2011). Sorption of PBDE in low-density polyethylene film: implications for bioavailability of BDE-209, *Environ Toxicol Chem*. 30(8):1731–8
- Begley T., L. Castle, A. Feigenbaum, R. Franz, K. Hinrichs, T. Lickly, P. Mercea, M. Milana, A. O'Brien, S. Rebre, R. Rijk, O. Piringer (2005). Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics, *Food Addit Contam*. 2005 Jan;22(1):73–90.
- Berg, R. van der (1995). Blootstelling van de mens aan bodemverontreiniging. Een kwalitatieve en kwantitatieve analyse, leidend tot voorstellen voor humaan toxicologische C-toetsingswaarden (Herziene versie). RIVM Rapport 725201006, Bilthoven.
- Bonte, M., Meerkerk, M. van (2010). Bodemverontreinigingen en risico's voor drinkwatervoorziening. December 2010, BTO 2010.053(s). KWR, Nieuwegein.
- Booij, K., Hofmans, H. E., Fischer, C. V., & Van Weerlee, E. M. (2003). Temperature-dependent uptake rates of nonpolar organic compounds by semipermeable membrane devices and low-density polyethylene membranes. *Environmental Science & Technology*, 37(2), 361–366.
- Bourg, I.C., G. Sposito (2007). Molecular dynamics simulations of kinetic isotope fractionation during the diffusion of ionic species in liquid water 71(23): 5583–5589
- Brand, E. ; Otte, P.F.; Lijzen, J.P.A. (2007). CSOIL 2000 an exposure model for human risk assessment of soil contamination. A model description. RIVM rapport 711701054, Bilthoven.

Brandsch, J., P. Mecea, O. Piringer (2000). Possibilities and limitations of migration modeling. Hfdst. 15 in O.G. Piringer en A.L. Baner (Eds.), 2000. Plastic food packaging Materials for FoodWiley-VCH.

Brandsch, J., O. Piringer (2000). Characteristics of plastic materials. Hfdst. 2 in O.G. Piringer en A.L. Baner (Eds.), 2000. Plastic food packaging Materials for FoodWiley-VCH.

Bromhead, J. (1997). Permeation of Trichloroethane and Tetrachloroethene through Plastic Pipes. An Assessment for Drinking Water Inspectorate. LGC. Teddington,

Chao, K. P., Lai, J. S., Lin, H. C., & Hsu, Y. P. (2006). Comparison of permeability determined by permeation cell and immersion methods for organic solvents through protective gloves. Polymer testing, 25(7), 975–984.

Chao, K. P., Wang, P., & Wang, Y. T. (2007). Diffusion and solubility coëfficiënts determined by permeation and immersion experiments for organic solvents in HDPE geomembrane. Journal of hazardous materials, 142(1), 227–235.

Cicchetti, O., Dubini, M., Parrini, P., Vicario, G. P., & Bua, E. (1968). Diffusion of organic compounds in saturated polyolefins. European Polymer Journal, 4(3), 419–429.

Choi, Y., Y-M. Cho, and R. G. Luthy (2013). Polyethylene–Water Partitioning Coëfficiënts for Parent- and Alkylated–Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls. Environ. Sci. Technol. 2013, 47, 6943–6950. dx.doi.org/10.1021/es304566v

Comyn, J. (2012). Polymer Permeability. Springer Netherlands. ISBN 9789400948587

Cornelissen, G., Pettersen, A., Broman, D., Mayer, P., & Breedveld, G. D. (2008). Field testing of equilibrium passive samplers to determine freely dissolved native polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations. Environmental Toxicology and Chemistry, 27(3), 499–508.

Crank, J., G.S. Park (1968). Diffusion in Polymers, Academic Press, London.

Deens Milieuministerie (2012). Statusvurdering vedr. afgivelse af organiske stoffer fra plastrør til drikkevand (in het Deens met Engelse samenvatting)

Dietrich, A.M., A.J. Whelton, D.L. Gallagher (2010). Chemical Permeation/Desorption in New and Chlorine–Aged Polyethylene Pipes. Water Research Foundation, 2010. ISBN 1605731277, 9781605731278.

Duncan, B., J. Urquhart, S. Roberts (2005). Review of Measurement and Modelling of Permeation and Diffusion in Polymers, NPL REPORT, DEPC MPR 012, January 2005

EC, 2002. Richtlijn 2002/72/EG van de Commissie van 6 augustus 2002 inzake materialen en voorwerpen van kunststof, bestemd om met levensmiddelen in aanraking te komen. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/NL/ALL/?jsessionid=QVZST58bj9vgxNQy0p0BzfFhSJKzh0FNfSYDyQplQXq9DvcCs4dR!1810621735?uri=CELEX:32002L0072> (gezien 19 mei 2014).

Fish, K. E., Collins, R., Green, N. H., Sharpe, R. L., Douterelo, I., Osborn, A. M., & Boxall, J. B. (2015). Characterisation of the Physical Composition and Microbial Community Structure of

Biofilms within a Model Full-Scale Drinking Water Distribution System. PLoS ONE, 10(2), e0115824. <http://doi.org/10.1371/journal.pone.0115824>

Franken, R.O.G., A.J. Baars, G.H. Crommentuijn, P.F. Otte (1999). A proposal for revised Intervention values for petroleum hydrocarbons ('minerale olie') on base of fractions of petroleum hydrocarbons. RIVM-rapport 7117010153/2001, RIVM, Bilthoven

Glaza E.C., J.K. Park. (1992). Permeation of organic contaminants through gasketed pipe joints. Journal AWWA, 84(7): 92–100.

Goodfellow, F., S. K. Ouki, V. Murray (2002). Permeation of Organic Introduction Chemicals Through Plastic Water-Supply Pipes, OJ.CIWEM 16: 85–89

Health, Environmental Health Standing Committee (2012). Guidelines for assessing human health risks from environmental hazards. ISBN 978-1-74241-766-0. Commonwealth of Australia, Department of Health and Aging [www.health.gov.au](http://www.health.gov.au)

Heijden, B.G. van der (1985). Enkele ervaringen met de permeatie van organische stoffen door kunststof drinkwaterleidingen. H20 18, nr 5: 88–95.

Herwijnen, R., L.C. van Leeuwen (2009). Environmental risk limits for chlorotoluenes (o-chlorotoluene, m-chlorotoluene, p-chlorotoluene). Report 601782021/2009

Hinrichs, K., W.O. Piringer (2002). Evaluation of Migration Models to be used under Directive 90/128/EEC', report EUR 20604EN, European Commission, Luxembourg

Hofmans, H. E. (1998) Numerical Modelling of the Exchange Kinetics of Semi-permeable Membrane Devices, Report; University of Utrecht: The Netherlands

Holsen, M.H., J.K.Park, D. Jenkins, R.E. Selleck (1991) contamination of potable water by permeation of plastic pipe. Journal AWWA 83/8

Huang, Y.M., V.J.C. Lin (1968). Separation of liquid mixtures by using polymer membranes. I. Permeation of binary organic liquid mixtures through polyethylene. Journal of Applied Polymer Science 12(12): 2615–2631

KIWA Nederland B.V. (2004). Waterwerkblad WB 2.2 C 'Leidingmaterialen; Buizen van PE', <http://www.infodwi.nl/uploadedFiles/Website/VEWIN/WB%202.2%20C.pdf> (mei 2014).

Kiwa Nederland B.V. (2012). Beoordelingsrichtlijn voor het Kiwa product certificaat voor kunststof leidingsystemen van PE (Polyetheen) voor transport van drinkwater en ruw water, BRL-K17105-01, Rijswijk

Knauss, K.G., S.A. Copenhaver, (1995). The solubility of p-xylene in water as a function of temperature and pressure and calculated thermodynamic quantities. Geochimica et Cosmochimica Acta. Vol 59. Is 5. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00138-7](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(95)00138-7)

Koo, D.H. (2012). Assessment and calculation of BTEX permeation through HDPE water pipe. IUPUI, Indianapolis. Report prepared for HDPE Municipal Advisory Board, Plastics Pipe Institute.

- Mao F., J.A. Gaunt, S.K. Ong (2006). Permeation of Petroleum-Based Aromatic compounds Through Polyethylene Pipes Under Simulated Field Conditions.
- Mao, F. (2008). Permeation of Hydrocarbons Through Polyvinyl Chloride (PVC) and Polyethylene (PE) Pipes and Pipe Gaskets. ProQuest.
- Meerkerk, M. van (2008). De permeatie van MTBE en ETBE door PVC, PE en EC leidingsmaterialen. KWR 08.22, 13 juni 2008
- Meerkerk, M.A. (2010). Leidraad voor de toepassing van leidingmaterialen in met organische stoffen verontreinigde bodem. KWR Watercycle Research Institute. Nieuwegein.
- Meinardi K., R. Van den Berg (Eds.) (2008). Basisdocument karakterisering grondwaterkwaliteit voor de Kaderrichtlijn Water. Auteurs: Beusen AHW ; Born GJ van den ; Boumans LJM ; Fraters B ; Lijzen JPA ; Linden AMA van der ; Otte PF ; Reijnders HFR ; Schotten CGJ ; Versluijs CW ; Willems WJ – Meinardi CR ; Berg R van den (Eds). RIVM-rapport 500003006, RIVM, Bilthoven
- Melo, L. F. (2003). Biofilm formation and its role in fixed film processes. The Handbook of Water and Wastewater Microbiology, Academic Press, Duncan Mara, London, 337–349.
- Mercea, P. (2000). Models for diffusion in polymers. Hfdst. 5 in O.G. Piringer en A.L. Baner (Eds.), 2000. Plastic food packaging Materials for FoodWiley-VCH.
- Ministerie van Infrastructuur en Milieu, (2013). Circulaire bodemsanering, Staatscourant 2013 nr. 16675.
- Moggridge, G.D., N.K Lape, C. Yang, E.L Cussler, (2003). Barrier films using flakes and reactive additives, Progress in Organic Coatings 46(4): 231–240
- Moisan, J. Y. (1985). Polymer Permeability, ed. J. Comyn.
- Neely, B. J. (2007). Aqueous hydrocarbon systems: Experimental measurements and quantitative structure–property relationship modeling.
- Otte PF, Lijzen JPA, Otte JG, Swartjes FA, Versluijs CW (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 report nr. 711701021/2001
- Otte, P.F., F.A. Swartjes, P. van Beelen (2013). Functiespecifieke risicogrenswaarden voor grondwaterkwaliteit. Verkenning en methodiekontwikkeling. RIVM-rapport 607500012/2013
- Park, J.K., L. Bontoux, D. Jenkins, and R.E. Selleck (1991). Permeation of polybutylene pipe and gasket material by organic chemicals. Journal AWWA, 83(10): 71–78
- Piringer, O. (2000a). Prediction of diffusion coëfficiënts in gases, liquids, amorphous solids and plastic materials using a uniform model. Hfdst. 6 in O.G. Piringer, A.L. Baner (Eds.), 2000. Plastic food packaging Materials for FoodWiley-VCH.
- Piringer, O. (2000b). Transport equations and their solutions. Hfdst. 7 in O.G. Piringer, A.L. Baner (Eds.), 2000. Plastic food packaging Materials for FoodWiley-VCH.

- Pospíšil, J., S. Nešpùrek (2000). Additives for plastics and their transformation products. Hfdst. 3 in O.G. Piringer en A.L. Baner (Eds.), 2000. Plastic food packaging Materials for FoodWiley-VCH.
- Rusina, T. P., F. Smedes, J Klanova (2010). Diffusion coëfficiënts of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in polydimethylsiloxane and low-density polyethylene polymers. *Journal of applied polymer science*
- Sacks, V. P. (2010) Validation of polyethylene passive samplers for the detection of emerging contaminants. M.Sc., University of Rhode Island, Narragansett,
- Sacks, V. P., & Lohmann, R. (2011). Development and use of polyethylene passive samplers to detect triclosans and alkylphenols in an urban estuary. *Environmental science & technology*, 45(6), 2270–2277.
- Schwarzenbach, R. P.; Gschwend, P. M.; Imboden, D. M. (2003). Environmental Organic Chemistry, 2nd ed.; Wiley: New York.
- Selleck, Robert E., Benito J. Marinas, (1991). Analyzing the Permeation of Organic Chemicals Through Plastic Pipes, Journal AWWA, Vol. 83 No. 7, pp. 92–97.
- Simoneau, C. (ed.) (2010). Applicability of generally recognised diffusion models for the estimation of specific migration in support of EU Directive 2002/72/EC. ISBN 978-92-79-16586-3, European Commission, Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Protection
- Staatscourant (2011a). Besluit van 23 mei 2011, houdende bepalingen inzake de productie en distributie van drinkwater en de organisatie van de openbare drinkwatervoorziening (Drinkwaterbesluit), nr. 293, 21 juni 2011, <https://zoek.officielebekendmakingen.nl/stb-2011-293.html> (gezien 5 augustus 2013)
- Staatscourant (2011b). Regeling materialen en chemicaliën drink- en warm tapwatervoorziening' van 29 juni 2011, nr. 11911, 18 juli 2011, [http://www.infodwi.nl/uploadedFiles/Infodwi/04\\_-\\_Wet\\_en\\_regelgeving/Regeling%20MC%20stcrt-18jul2011-11911%201%20.pdf](http://www.infodwi.nl/uploadedFiles/Infodwi/04_-_Wet_en_regelgeving/Regeling%20MC%20stcrt-18jul2011-11911%201%20.pdf) (gezien 5 augustus 2013)
- Swartjes, F.A., A.J. Baars, R.H.L.J. Fleuren, P.F. Otte (2004). Risk limits for MTBE (Methyl tertiary- Butyl Ether) in soil, sediment, groundwater, surface water, drinking water en for drinking water preparation. RIVM report 711701039/2004, December 2004, RIVM, Bilthoven, The Netherlands.
- Swartjes F.A., C. Cornelis (2011). Human health risk assessment. Chapter 5 in F.A. Swartjes (Ed.). Dealing with Contaminated sites. From theory towards practical application. Springer publishers, Dordrecht; 2011.
- Swartjes, F.A., K. Versluijs, P. Otte (2013). A tiered approach for the human health risk assessment for consumption of vegetables from with cadmium-contaminated land in urban areas, *Environmental Research* 126: 223–231.
- Ter Laak, T.L. , Busser, F.J.M., Hermens, J.L.M. (2008). Poly(dimethylsiloxane) as passive sampler material for hydrophobic chemicals: Effect of chemical properties and sampler

characteristics on partitioning and equilibration times. *Analytical Chemistry*, Vol. 80, No. 10, May 15, 2008.

Tobias, C. W., M. Eisenberg, and C. R. Wilke (1952) Vol. 99, No. 12 *Electrochemistry of Ionic Crystals. Diffusion and convection in Electrolysis – a Theoretical Review.*  
[http://iusti.polytech.univ-mrs.fr/~metzger/publiperso/2014\\_mixing\\_pof.pdf](http://iusti.polytech.univ-mrs.fr/~metzger/publiperso/2014_mixing_pof.pdf)

US EPA (2000). Methyl Ethyl Ketone (2-Butanone). Hazard Summary – Created in April 1992; Revised in Januari 2000.

US EPA (2002). Permeation and Leaching, United States Environmental Protection Agency, Office of Water (4601M)/Office of Ground Water and Drinking Water/ Distribution System Issue Paper, August 15, 2002

US EPA (2013). Exposure assessment, United States Environmental Protection Agency,  
[http://www.epa.gov/region8/r8risk/hh\\_exposure.html](http://www.epa.gov/region8/r8risk/hh_exposure.html) (gezien 6 augustus 2013)

Van Noort, P. (2010). Verbeterde schatting van log Koc, BCF en log Kow waarden voor SEDSOIL stoffen. Deltares 1202337-004-BGS-0021 Vonk, M.W., 1985. Permeatie van organische verbindingen door leidingmaterialen, Mededeling nummer 85, Nieuwegein (KIWA N.V.)

VROM (1989). Voorlopige inspectierichtlijn voor blootstellingsrisico bij bodemverontreinigingen. Ministerie van VROM.

Westlake, J. F., & Johnson, M. (1975). Diffusion of stabilizers in polymers. I. 2, 4 - dihydroxybenzophenone in polyolefins. *Journal of Applied Polymer Science*, 19(2), 319–334.

WHO (2011). Guidelines for drinking-water quality, fourth edition, World Health Organization

Zeng C. , P.P. Wang (1998). MT3Dms, modular three-dimensional multispecies transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems (Release DoD\_3.50.A), Documentation and User's guide. U.S. Army Corps of Engineers.

## Wesites & software

CDC. International Chemical Safety Cards.  
<http://www.cdc.gov/niosh/ipcsndut/ndut0132.html>

Gestis. [www.dguv.de/ifa/GESTIS/GESTIS-Stoffdatenbank/index.jsp](http://www.dguv.de/ifa/GESTIS/GESTIS-Stoffdatenbank/index.jsp)

Gsi-net. [www.gsi-net.com](http://www.gsi-net.com)

Inchem. <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0105.htm>

IUPAC-NIST Solubility Database. NIST Standard Reference Database 106.  
[srdata.nist.gov/solubility/](http://srdata.nist.gov/solubility/)

Sanskrit. <https://www.risicotoolboxbodem.nl/sanscrit/>

Toxnet. <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/609-19-8>

US EPA suite. <https://www.epa.gov/tsca-screening-tools>

# 10 Symbolen

$a_{dc}$	Constante, beschrijft effect concentratie op diffusiecoëfficiënt	[–]
$A_{kc}$	Constante, beschrijft effect concentratie op partitiecoëfficiënt	[–]
$A_p^*$	polymeer-specifieke diffusieparameter, gecorrigeerd voor temperatuur	[–]
$A_p^{*\prime}$	polymeer-specifiek diffusieparameter, referentie waarde	[–]
$A_{kc}$	Constante die invloed van concentratie op partitie beschrijft	[–]
$A_{dc}$	Constante die invloed van concentratie op diffusie beschrijft	[–]
$b$	Inwendige straal drinkwaterleiding	[–]
$C_d^{\max-an}$	8 uur piekconcentratie in drinkwater na 8 uur stagnatie berekend op analytische wijze	[g.m <sup>-3</sup> ]
$C_{d,mxa}^{\max-FD}$	8 uur piekconcentratie in drinkwater na 8 uur stagnatie berekend middels eindige differentie	[g.m <sup>-3</sup> ]
$C_d^T$	Toetscriterium voor maximaal toelaatbare concentratie in drinkwater (drinkwaternorm)	[g.m <sup>-3</sup> ]
$C_j$	Concentratie in modelcel j	[g.m <sup>-3</sup> ]
$C_j^*$	Idem, genormaliseerd voor de partitiecoëfficiënt	[g.m <sup>-3</sup> ]
$C_g^T$	Risicogrenswaarde in grondwater	[g.m <sup>-3</sup> ]
$C_d, C_p, C_w$	Concentratie in drinkwater, PE, water	[g.m <sup>-3</sup> ]
$C_p(x,t)$	Concentratie in PE buis op afstand x van de buitenwand	[g.m <sup>-3</sup> ]
$d$	Dikte van de waterleidingwand	[m]
$D_0$	diffusiecoëfficiënt bij referentie condities	[m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$D_d, D_p, D_p$	Diffusiecoëfficiënt in drinkwater, grondwater, PE.	[m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$D_j$	Diffusiecoëfficiënt in modelcel j	[m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$D_j^*$	Idem, genormaliseerd voor de partitiecoëfficiënt	[m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$E_A$	activatie-energie	[kJ.mol <sup>-1</sup> ]
$E_p$	enthalpie van oplosbaarheid in PE	[kJ.mol <sup>-1</sup> ]
$F_{qi}^t$	Massaflux door spoelen van de waterleiding in modelcel j	[g.s <sup>-1</sup> ]
$F_D^t$	Massaflux door diffusie	[–]
$i_c$	Aantal koolstofatomen	[–]
$J$	Massaflux	[g.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$K_0$	Partitiecoëfficiënt bij referentie condities	[–]
$K_{iw}$	Partitiecoëfficiënt van medium i t.o.v. drinkwater	[–]
$K_{pw}$	Partitiecoëfficiënt van PE t.o.v. drinkwater	[–]
$K_{pf}$	Partitiecoëfficiënt van PE t.o.v. voedsel	[–]
$M$	Massa	[g]
$M_m$	Molmassa	[g.mol <sup>-1</sup> ]
$K_{pw}$	partitiecoëfficiënt PE-water	[–]
$L$	Lengte aansluiteleitung liggend in verontreinigd grondwater	[m]
$O_b$	inwendig oppervlakte van de waterleidingbuis	[m <sup>2</sup> ]
$P_p$	Permeatie coëfficiënt van PE (omgeven door water)	[m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$r$	Afstand tot midden van waterleiding (straal)	[m]
$r_i, r_u$	Inwendige/ uitwendige straal van de waterleiding	[m]
$R$	Gasconstante	[kJ.mol <sup>-1</sup> ]
$t$	Tijd	[s]
$t_s$	Stagnatie periode (8 uur x 60 x 60 = 28800 s)	[s]

$t_c^{\text{mean}}$	Gemiddelde verblijftijd in drinkwaterleiding (aansluiteleitung)	[s]
$T_{24h}$	Omrekenfactor dag naar seconden ( $24 \text{ uur} \times 60 \times 60 = 86400 \text{ s}$ )	[s]
$T_{\text{mp}}$	Kristallijne smeltpunt	[K]
$T$	Temperatuur in drinkwater	[K]
$C_p^{\text{sat}}, C_w^{\text{sat}}$	Verzadigde oplosbaarheid in PE / water	[g.m <sup>-3</sup> ]
$V_b$	Inwendig volume in de waterleidingbuis	[m <sup>3</sup> ]
$V_i$	Volume van eindigde differentiemodel modelcel j	[m <sup>3</sup> ]
$V_i^*$	Idem, genormaliseerd voor de partitiecoëfficiënt	
$W$	Drinkwaterverbruik	[m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$x$	Afstand	[m]
$X_j$	Overdrachtsfactor voor omrekenen flux naar concentratie in eindige differentiemodel modelcel j	
$Z$	Praktijkwaardeverhouden tussen concentratie in drinkwater en grondwater	[−]
$\pi$	pi (3.142)	
$\lambda$	Afbraakcoëfficiënt	
$\Lambda^*$	Idem, genormaliseerd voor de partitiecoëfficiënt	
$\Upsilon$	Omrekenfactor piekconcentratie analytisch model naar eindige differentiemodel	
$\tau$	polymeer-specificieke activeringsenergie	[K]
$T$	Turtuosity	[−]
$\theta$	Porositeit van poreus medium	[−]

### Afkortingen

Alk	Alkanen en alkenen
ClAlk	Gechloreerde alkanen en alkenen
ClArom	Gechloreerde aromaten
MAK	Monocyclische aromatische koolwaterstoffen
PAK	Polycyclische aromatische koolwaterstoffen
PCB	Polychloorbifenylen
Cl	Overige organische chloor verbindingen
O2	Zuurstofverbindingen

# Bijlage I Werkwijze voor bemonstering en analyse van locaties verdacht van permeatierisico door drinkwaterleidingen (PWN)

Deze bijlage is aangeleverd door Nico Otte & Peter Horst van PWN in mei 2014.

## Selectie meetlocaties

Door PWN wordt prioriteit gegeven aan die gebieden die stoffen bevatten die hoger zijn dan 10 x de signaalwaarde. Dit zijn na nader dossieronderzoek grof weg 300 locaties c.q. gebieden. Het is de bedoeling dat PWN alle leidingen in deze gebieden van 2010 tot 2012 gaat vervangen door non-permeabel leidingmateriaal. (PE-SLA). SLA = Service Layer Aluminium.

De locaties worden door PWN voor het permeatieonderzoek onderverdeeld in:

- Vluchttige stoffen in grondwater
- Vluchttige stoffen in de bodem
- PAKS in grondwater
- PAKS in bodem, later is gekozen om dit om te zetten in Vluchttige stoffen in grondwater die 5 tot 10 x de interventiewaarde overschrijden.

Per verontreinigd gebied, per vlek wordt één adres (perceel) door PWN aangewezen ter bemonstering. Zo nodig wordt afhankelijk van de grootte van het gebied door PWN bepaald of er een tweede adres bemonsterd moet worden.

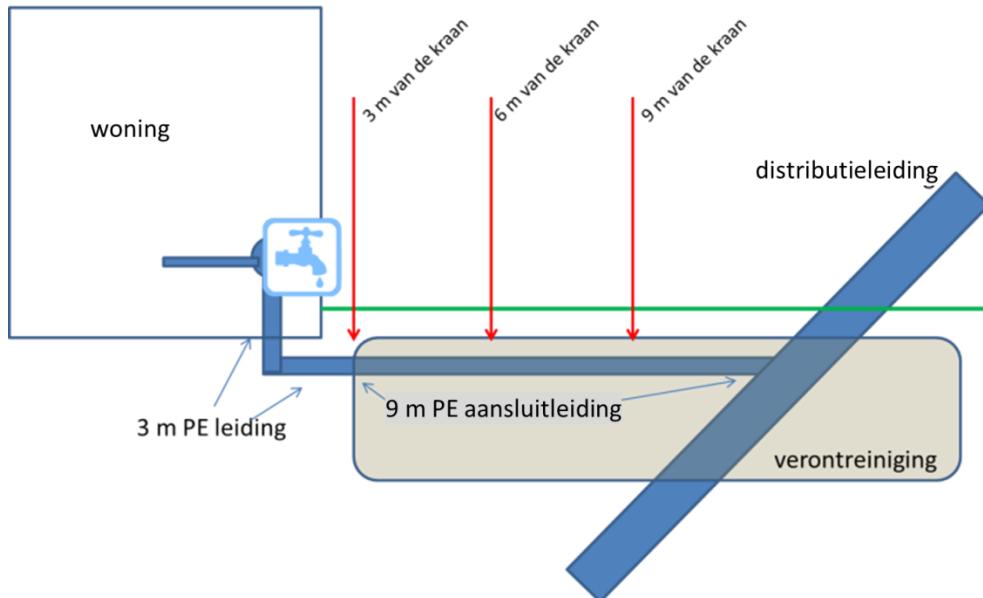
PWN communiceert alles met de klant.

## Bemonstering

Voorkeur voor bemonstering is een kraan plaatsen op de watermeter, deze wordt door PWN geregeld. Indien niet mogelijk dan is informatie over de binnenleiding en diameter etc. noodzakelijk.

PWN maakt een formulier met daarin alle gegevens van het perceel c.q. de klant waaronder type verontreiniging, periode van beschikbaarheid van de klant, tijdstip opstaan klant of terugkomen na het werk (8 uur stilstand), lengte en diameter van de aansluiteiding, berekening na hoeveel liter één of mogelijk twee monsters na stilstand genomen moet worden. 1 monsterfles van 1 liter bevat de inhoud van ca. 3 m PE-leiding van 25 mm. Richtlijn is één monster per ca. 9 meter drinkwaternaansluiting. Er wordt geen referentiemonster genomen.

In een situatie als Figuur Error! No text of specified style in document.-1 met een PE aansluiteleitung van pakweg 12 meter en een kraan op de watermeter wordt er als volgt een monster genomen. De eerste twee flessen à 1 Liter worden niet geanalyseerd en de derde liter (derde fles) is relevant voor de permeatiemeting. De derde liter komt nl. uit het stuk buis (van 6-9 m na de kraan) die midden in het gebied ligt van de verontreiniging.



Figuur Error! No text of specified style in document.-1: schematisch overzicht van bemonstering

PWN maakt in samenspraak met HWL een checklist voor de servicemonteur. Hierin wordt ook opgenomen of bemonstering kan plaatsvinden op de plaats van de watermeter.

PWN regelt dat er een contactpersoon is.

#### Labanalyse

Alle monsters worden gemeten op VOV. Tweederde van de monsters ook op minerale olie (uitbesteding) en een derde ook op PAKS. Daarnaast worden, een op de tien monsters ook bepaald op Vinylchloride, wat ook een uitbesteding is. Op basis van de gegevens van PWN betreffende de bodemverontreiniging worden door advies HWL keuzes gemaakt ten aanzien van het analyseprogramma.

Logistiek voert de bemonstering uit en wordt zo nodig ondersteund door advies.

Bij afwijkingen vindt vervolg onderzoek plaats. Met 5% moet rekening gehouden worden.

Bij ca. 10% van de binneninstallaties van de (voor 2010) 55 locaties is sprake van PE. Deze leidingen worden niet door PWN vervangen. In deze gevallen wordt wel een extra monster genomen van de totale lengte van de leiding dus inclusief de binneninstallatie.

#### Meetmethoden

- VOV : GC-MS eigen methode (HWL)
- PAKS (MULTI-2) : GC-MS eigen methode (HWL)
- Olie : Uitbesteding (Omegam)
- Vinylchloride : Uitbesteding (Omegam)

## Bijlage II Permeatieparameters

### PE40

Dimensies	
L	25 m
Q	0.5 m <sup>3</sup> /dag
d	0.0027 m
r	0.0098 m
Afgeleide dimensies	
Obuis	1.53938 m <sup>2</sup>
Vbuis	0.007543 m <sup>3</sup>
T	12 Celcius

contaminant	van der Berg (1995)			Simoneau (2010)			Regressiemodel		
	log K (**)	log D m <sup>2</sup> /s	log P	log K (**)	log D m <sup>2</sup> /s	log P m <sup>2</sup> /s	log K (**)	log D m <sup>2</sup> /s	log P m <sup>2</sup> /s
Benzeen	1.47	-12.26	-10.79	1.47	-11.91	-10.43	1.47	-12.26	-10.79
Ethylbenzeen	2.66	-13.27	-10.61	2.66	-12.11	-9.45	2.66	-12.64	-9.98
Tolueen	2.16	-13.02	-10.86	2.16	-12.01	-9.85	2.16	-12.45	-10.29
Naftaleen	2.87	-14.11	-11.24	2.87	-12.26	-9.39	2.87	-12.93	-10.06
Vinylchloride	0.84	-11.78	-10.94	0.84	-11.78	-10.93	0.84	-12.04	-11.19
1,2-Dichloorethaan	0.70	-12.16	-11.46	0.70	-12.06	-11.36	0.70	-12.55	-11.85
1,1-dichlooretheen	1.47	-11.41	-9.94	1.47	-12.05	-10.57	1.47	-12.52	-11.05
1,2-Dichlooretheen(cis)	1.25	-13.59	-12.33	1.25	-12.05	-10.80	1.25	-12.52	-11.27
1,2-dichlooretheen(trans)	0.36	-12.70	-12.33	0.36	-12.05	-11.68	0.36	-12.52	-12.16
1,1,1-Trichloorethaan	2.20	-12.84	-10.64	2.20	-12.29	-10.09	2.20	-13.00	-10.80
Trichlooretheen	2.01	-12.75	-10.73	2.01	-12.28	-10.27	2.01	-12.97	-10.96
Tetrachlooretheen	2.94	-13.98	-11.03	2.94	-12.49	-9.55	2.94	-13.41	-10.47
pyridine	-0.31	-10.32	-10.64	-0.31	-11.91	-12.23	-0.31	-12.28	-12.59
tetrahydrofuran	-0.50	-10.14	-10.64	-0.50	-11.86	-12.35	-0.50	-12.18	-12.67
Methyl tert-butyl ether {N}	0.08	-12.01	-11.94	0.08	-11.98	-11.91	0.08	-12.40	-12.32
Ethyl tert-butyl ether	1.17	-13.11	-11.94	1.17	-12.09	-10.91	1.17	-12.59	-11.42
Dimethylftalaat	0.85	-11.48	-10.64	0.85	-12.65	-11.80	0.85	-13.76	-12.92

(\*\*) = schatting o.b.v. regressiemodel

**PE80**

Dimensies	
L	25 m
Q	0.5 m <sup>3</sup> /dag
d	0.002 m
r	0.0105 m
Afgeleide dimensies	
Obuis	1.649336 m <sup>2</sup>
Vbuis	0.008659 m <sup>3</sup>
T	12 Celcius

contaminant	van der Berg (1995)			Simoneau (2010)			Regressiemodel		
	log K (**)	log D m <sup>2</sup> /s	log P	log K (**)	log D m <sup>2</sup> /s	log P m <sup>2</sup> /s	log K (**)	log D m <sup>2</sup> /s	log P m <sup>2</sup> /s
Benzeen	0.91	-11.70	-10.79	1.47	-11.91	-10.43	0.91	-12.76	-11.85
Ethylbenzeen	2.19	-12.80	-10.61	2.66	-12.11	-9.45	2.19	-13.14	-10.95
Tolueen	1.66	-12.51	-10.86	2.16	-12.01	-9.85	1.66	-12.95	-11.30
Naftaleen	2.41	-13.65	-11.24	2.87	-12.26	-9.39	2.41	-13.43	-11.02
Vinylchloride	0.23	-11.17	-10.94	0.84	-11.78	-10.93	0.23	-12.54	-12.31
1,2-Dichloorethaan	0.08	-11.54	-11.46	0.70	-12.06	-11.36	0.08	-13.05	-12.96
1,1-dichlooretheen	0.91	-10.85	-9.94	1.47	-12.05	-10.57	0.91	-13.02	-12.11
1,2-Dichlooretheen(cis)	0.67	-13.01	-12.33	1.25	-12.05	-10.80	0.67	-13.02	-12.35
1,2-dichlooretheen(trans)	-0.29	-12.05	-12.33	0.36	-12.05	-11.68	-0.29	-13.02	-13.31
1,1,1-Trichloorethaan	1.70	-12.34	-10.64	2.20	-12.29	-10.09	1.70	-13.50	-11.80
Trichlooretheen	1.50	-12.23	-10.73	2.01	-12.28	-10.27	1.50	-13.47	-11.98
Tetrachlooretheen	2.49	-13.53	-11.03	2.94	-12.49	-9.55	2.49	-13.91	-11.42
pyridine	-1.00	-9.63	-10.64	-0.31	-11.91	-12.23	-1.00	-12.78	-13.78
tetrahydrofuran	-1.20	-9.43	-10.64	-0.50	-11.86	-12.35	-1.20	-12.68	-13.88
Methyl tert-butyl ether {N}	-0.59	-11.35	-11.94	0.08	-11.98	-11.91	-0.59	-12.90	-13.49
Ethyl tert-butyl ether	0.59	-12.53	-11.94	1.17	-12.09	-10.91	0.59	-13.09	-12.50
Dimethylftalaat	0.24	-10.87	-10.64	0.85	-12.65	-11.80	0.24	-14.26	-14.03

(\*\*) = schatting o.b.v. regressiemodel

## Bijlage III Praktijkmetingen en modelberekeningen op locaties verdacht van permeatie

Locatie	Contaminant	datum waarneming in drinkwater	temperatuur (aanname)	Waarnemingen			Model *			
				T [°C]	Cg [ug/l]	Cd [ug/l]	Cd< DL [ug/l]	Praktijk-verhouding Cg / Cd [-]	drinkwater	Modelfout **
									Cd [ug/l]	sim/obs [-]
Oss	cis-1,2-Dichlooretheen	aug 2010	14	302.00	0.88	***	344	4.10	4.67	
Oss	Tetrachlooretheen	aug 2010	14	132.00	0.24	***	540	1.75	7.16	
Den Bosch	tetrachlooretheen	feb 2014	10	570.00	1.50		380	6.11	4.07	
s-Hertogenbosch	Tetrachlooretheen (per)	feb 2007	10	7144.63	1.07		6677	81.81	76.46	
s-Hertogenbosch	Tetrachlooretheen (per)	feb 2007	10	7144.63	0.20		35723	81.81	409.06	
s-Hertogenbosch	Tetrachlooretheen (per)	feb 2007	10	2861.57	13.68		209	31.38	2.29	
s-Hertogenbosch	Tetrachlooretheen (per)	feb 2007	10	2861.57	7.79		367	31.38	4.03	
s-Hertogenbosch	Tetrachlooretheen (per)	feb 2007	10	2861.57	0.51		5584	31.38	61.22	
s-Hertogenbosch	Tetrachlooretheen (per)	feb 2007	10	2861.57	0.15		19077	31.38	209.17	
Oss	Trichlooretheen	aug 2010	14	28.00	0.13	***	221	0.40	3.13	
Gemert	Benzeen	jan 2009	10	8.75	0.05		175	0.21	4.17	
Uden	Benzeen	0	14	1.75	0.05		35	0.05	0.98	
s-Hertogenbosch	cis 1,2-dichlooretheen	feb 2007	10	6857.26	0.05		137145	70.63	1412.67	
s-Hertogenbosch	cis 1,2-dichlooretheen	feb 2007	10	6857.26	0.05		137145	70.63	1412.67	
s-Hertogenbosch	cis 1,2-dichlooretheen	feb 2007	10	6857.26	0.05		137145	70.63	1412.67	
s-Hertogenbosch	cis 1,2-dichlooretheen	feb 2007	10	2743.14	0.05		54863	27.95	559.02	
s-Hertogenbosch	cis 1,2-dichlooretheen	feb 2007	10	2743.14	0.05		54863	27.95	559.02	
s-Hertogenbosch	cis 1,2-dichlooretheen	feb 2007	10	2743.14	0.05		54863	27.95	559.02	
s-Hertogenbosch	cis 1,2-dichlooretheen	feb 2007	10	2743.14	0.05		54863	27.95	559.02	
Gemert	Ethylbenzeen	jan 2009	10	604.25	0.05		12085	16.96	339.13	
Uden	Ethyl-benzeen	juli 2013	14	125.00	0.05		2500	4.16	83.20	
Gemert	Naftaleen	jan 2009	10	149.53	0.05		2991	3.12	62.44	
Uden	Naftaleen	juli 2013	14	13.00	0.05		260	0.32	6.49	
Den Bosch	som cis en trans	feb 2014	10	74.00	0.05		1480	0.27	5.37	
s-Hertogenbosch	Tetrachlooretheen (per)	feb 2007	10	7144.63	0.05		142893	81.81	1636.23	
Gemert	Toluene	jan 2009	10	47.28	0.05		946	1.29	25.77	
Uden	Toluene	juli 2013	14	1.10	0.05		22	0.04	0.71	
Den Bosch	vinylchloride (monclooretheen)	feb 2014	10	97.00	0.05		1940	1.21	24.24	
Gemert	Xyleen	jan 2009	10	2638.00	0.05		52760	74.76	1495.11	
Uden	Xyleen	juli 2013	14	255.11	0.05		5102	8.50	169.99	
Den Helder	Tetrachlooretheen			27000.00	47.00		574	421.76	8.97	
Wognum	Benzeen			14.00	0.40		35	0.45	1.14	
Wormerveer	Fenantreen			1700.00	18.00		94	397.15	22.06	
Wervershoof	Benzeen	onbekend	12	2400.00	0.02		120000	62.02	3101.23	
Medemblik	Benzeen	onbekend	12	230.00	0.02		11500	5.94	296.81	
Zaandam	Benzeen	onbekend	12	98.00	0.02		4900	2.53	126.46	
Zaandam	Ethylbenzeen	onbekend	12	17000.00	0.02		850000	589.41	29470.43	
Zaandam	Naftaleen	onbekend	12	11000.00	0.02		550000	380.05	19002.43	
Weesp	Naftaleen	onbekend	12	7100.00	0.02		355000	211.63	10581.37	
Krommenie	Naftaleen	onbekend	12	2500.00	0.02		125000	62.61	3130.26	
Zaandam	Naftaleen	onbekend	12	1200.00	0.02		60000	28.61	1430.35	
Nieuwe Niedorp	Naftaleen	onbekend	12	370.00	0.02		18500	8.55	427.38	
Zaandam	Naftaleen	onbekend	12	190.00	0.02		9500	4.36	217.98	
Zaandam	Naftaleen	onbekend	12	180.00	0.02		9000	4.13	206.42	
Koog ad Zaan	Naftaleen	onbekend	12	93.00	0.02		4650	2.13	106.30	
Wormerveer	Naftaleen	onbekend	12	84.00	0.02		4200	1.92	95.98	
Oosterleek	Naftaleen	onbekend	12	74.00	0.02		3700	1.69	84.52	
Schagerbrug	Naftaleen	onbekend	12	70.00	0.02		3500	1.60	79.94	
Marken	Naftaleen	onbekend	12	40.00	0.02		2000	0.91	45.63	
Alkmaar	Tetrachlooretheen	onbekend	12	920.00	0.02		46000	11.04	551.75	
Haarlem	Tetrachlooretheen	onbekend	12	260.00	0.02		13000	3.10	154.89	
Alkmaar	Vinylchloride	onbekend	12	2700.00	0.2		13500	38.01	190.05	
Wormerveer	Vinylchloride	onbekend	12	11.00	0.2		55	0.15	0.76	
Alkmaar	Xyleen	onbekend	12	10000.00	0.02		500000	322.98	16149.04	
Medemblik	Xyleen	onbekend	12	4300.00	0.02		215000	134.40	6719.85	
tZand	Xyleen	onbekend	12	1600.00	0.02		80000	49.24	2461.83	
Winkel	Xyleen	onbekend	12	690.00	0.02		34500	21.12	1056.12	
Ankeveen	Xyleen	onbekend	12	590.00	0.02		29500	18.05	902.54	
Haarlem	Xyleen	onbekend	12	570.00	0.02		28500	17.44	871.84	
Nieuwe Niedorp	Xyleen	onbekend	12	220.00	0.02		11000	6.72	335.82	

(\*) = Concentratie in drinkwater berekend met het eindige differentiemodel, en permeatieparameters geschat met regressiemodel

(\*\*) = De modelfout is de Berekende concentratie in drinkwater gedeeld door waargenomen concentratie in drinkwater.

Bij metingen beneden de detectielimiet is het model vergeleken met de detectielimiet

(\*\*) = Gemiddelde van 7 locaties

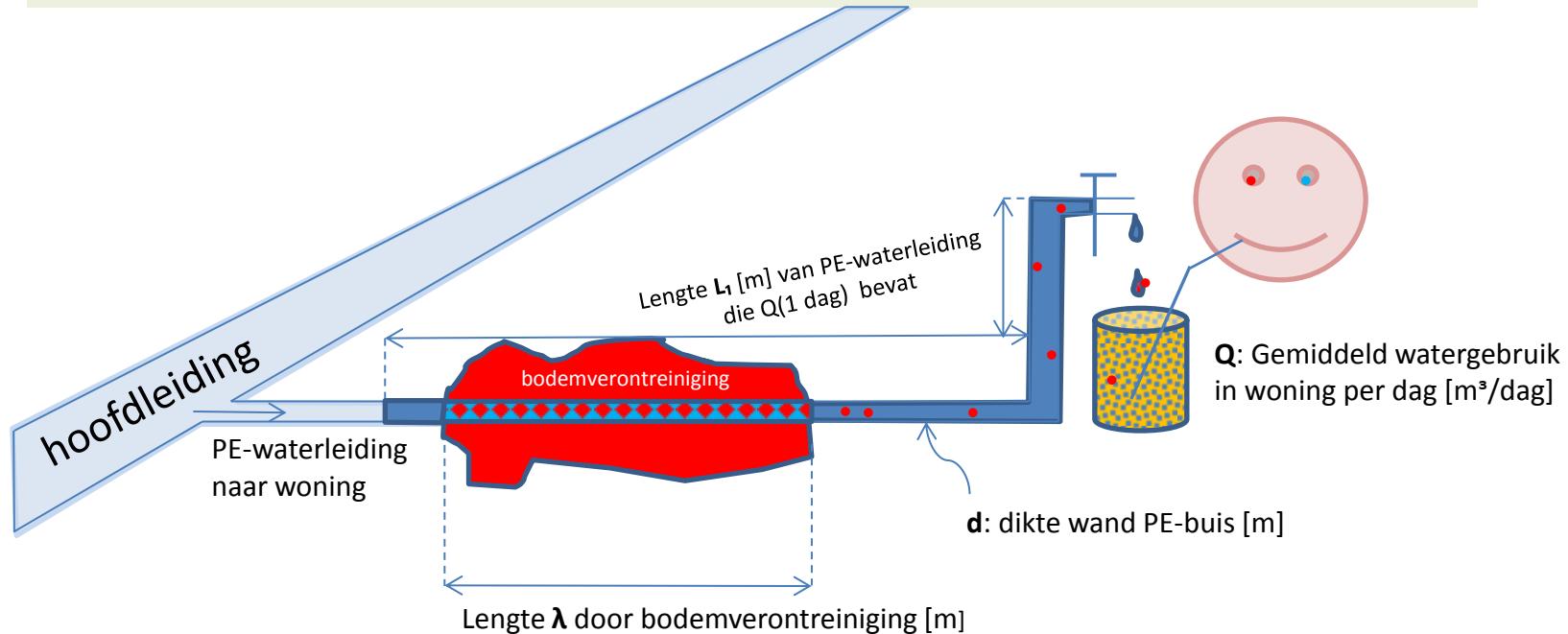
Contaminant	Gw / Dw (of DL)										meting > DL n	min	p0.1	p0.5	p0.9	meting < DL n	min	p0.1	p0.5	p0.9	meting > DL n	min	p0.1	p0.5	p0.9
	n	alle metingen min	p0.1	p0.5	p0.9	n	35	91	4900	76600															
naam																									
Benzeen	6	35	35	2537	65750	5	35	91	4900	76600	1	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
cis 1,2-dichloorethaan	8	344	38507	54863	137145	7	54863	54863	54863	137145	1	344	344	344	344	344	344	344	344	344	344	344	344	344	344
Tetrachloorethaan (per sim cis- en trans)	12	209	369	6130	44972	3	13000	19600	46000	123514	9	209	209	209	209	209	209	209	209	209	209	209	209	209	209
Trichloorethaan	1	1480	1480	1480	1480	1	1480	1480	1480	1480	1480	1480	1480	1480	1480	1480	1480	1480	1480	1480	1480	1480	1480	1480	1480
Ethylbenzeen	1	221	221	221	221	221	221	221	221	221	221	221	221	221	221	221	221	221	221	221	221	221	221	221	221
Min olie (CS10-CS12)	3	2500	4417	12085	682417	3	2500	4417	12085	682417	1	221	221	221	221	221	221	221	221	221	221	221	221	221	221
Naftaleen	0	260	2297	6825	286000	0	260	2297	6825	286000	14	260	2297	6825	286000	14	260	2297	6825	286000	1	221	221	221	221
Fenantreen	1	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94
Toluen	2	22	114	484	853	2	22	114	484	853	2	22	114	484	853	2	22	114	484	853	2	22	114	484	853
vinylchloride (moncloorethaan)	3	55	432	1940	11188	3	55	432	1940	11188	3	55	432	1940	11188	3	55	432	1940	11188	3	55	432	1940	11188
Xyleen	9	5102	9820	34500	272000	9	5102	9820	34500	272000	9	5102	9820	34500	272000	9	5102	9820	34500	272000	9	5102	9820	34500	272000

## Bijlage IV Enkele analytische oplossingen voor het permeatieproces

Deze bijlage bevat een bijdrage van bijdrage van Dr. Ir. C.W. Versluijs (RIVM)

# Permeatie van drinkwaterleiding in verontreinigde grond

## Schematische beschrijving van de situatie

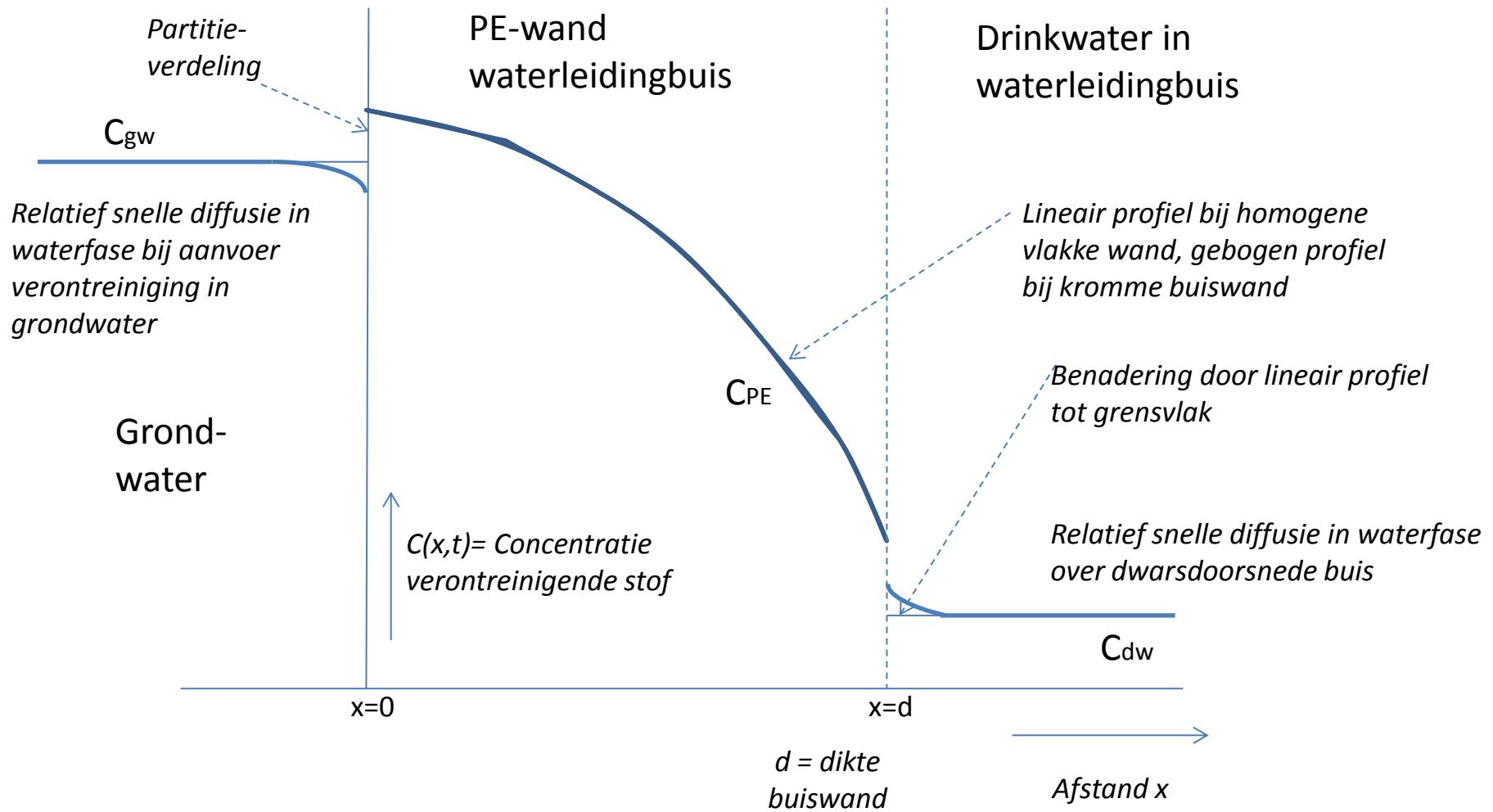


Kees Versluijs, 2016

# Inhoud

- Weergave concentratieprofielen over PE-waterleiding buiswand
- De geometrie van gangbare PE buizen
- De periode voor het bereiken van een stationaire toestand
- Formule voor permeatie van Vonk en van den Berg , 1985 -1990
- De afleiding van deze formule
- Uitsplitsing naar formules voor stagnatie en voor constante doorstroming
- Uitbreiding formules met invloed concentratie toename in waterleidingbuis
- Uitbereiding formules naar gekromde buiswand in plaats van een vlakke wand
- Overzicht formules en toepassingsgebieden.
- De concentratie bij doorstroming na stagnatie
- Invloed van stagnatie op de daggemiddelde concentratie
- Formules en schatting voor invloed op diffusie van het drukverschil over de buis
- Rekenvoorbeelden numerieke verschillen bij toepassing formules
- De invloed van een scenario voor drinkwatergebruik
- Conclusies fschans

## Weergave concentratieprofiel in PE-wand in (semi-)stationaire fase na opbouw



Parameters	PE40	PE80	Eenheid	Toelichting
diameter	21	21	mm	inwendig
wanddikte	2,7	2	mm	
diameter2	26,4	25	mm	uitwendig
r	0,0132	0,0125	m	uitwendig
d	0,0027	0,002	m	dikte buiswand
Q	0,5	0,5	m <sup>3</sup> /dag	waterverbruik
L1	1444	1444	m	lengte van buis die dagverbruik omvat
O1	0,082938	0,07854	m <sup>2</sup>	buitenoppervlak per m buis
V1	0,000346	0,000346	m <sup>3</sup>	volume in buis per m
O1/V1	239,5	226,8	1/m	verhouding O en V
Vtot	0,000547	0,000491	m <sup>3</sup>	volume buis incl wand per m
V1(PE)	0,000201	0,000145	m <sup>3</sup>	volume PE in buis per m
V1(PE)/Vtot	37%	29%	-	volume verhouding buiswand- totale buis

## Conclusies:

- De lengte van de buis die het dagverbruik omvat zal vaak langer zijn dan de diameter van de verontreinigingsvlek.
- Het volume van de buiswand is substantieel ten opzichte van het volume water in de buis. Daarmee zijn ook de wijzigingen van belang in de hoeveelheid verontreiniging die in de buiswand aanwezig is.

## De periode waarin een stationaire toestand wordt bereikt (1/4)

Formule Crank 1956- 1975 voor een vlakke wand met dikte  $d$ :

Startcondities voor  $c(x)$ :  $c(0)=c_1$  en  $c(d)=0$  voor  $t \geq 0$ ,

Op  $t=0$ :  $c(x) = \alpha \cdot c_1$  met  $\alpha$  een constante ( $0 < x < d$ ), dan:

$$c(x)/c_1 = 1 - (x/d) - (2/\pi) \cdot \sum [ \{1 - \alpha + \alpha \cdot (-1)^n\} \cdot (1/n) \sin(n\pi x/d) \cdot \exp\{-Dt(n\pi/d)^2\} ]$$

Met sommaties over  $n = 1 - \infty$

In alle gevallen gaat dit voor grote tijden over naar :  $C(x) /c_1 = 1 - (x/d)$

Lees voor  $c_1 \rightarrow k \cdot c_{gw}$  en voor  $D \rightarrow k \cdot D_{PE}$ .

Dan wordt het toegepast als:

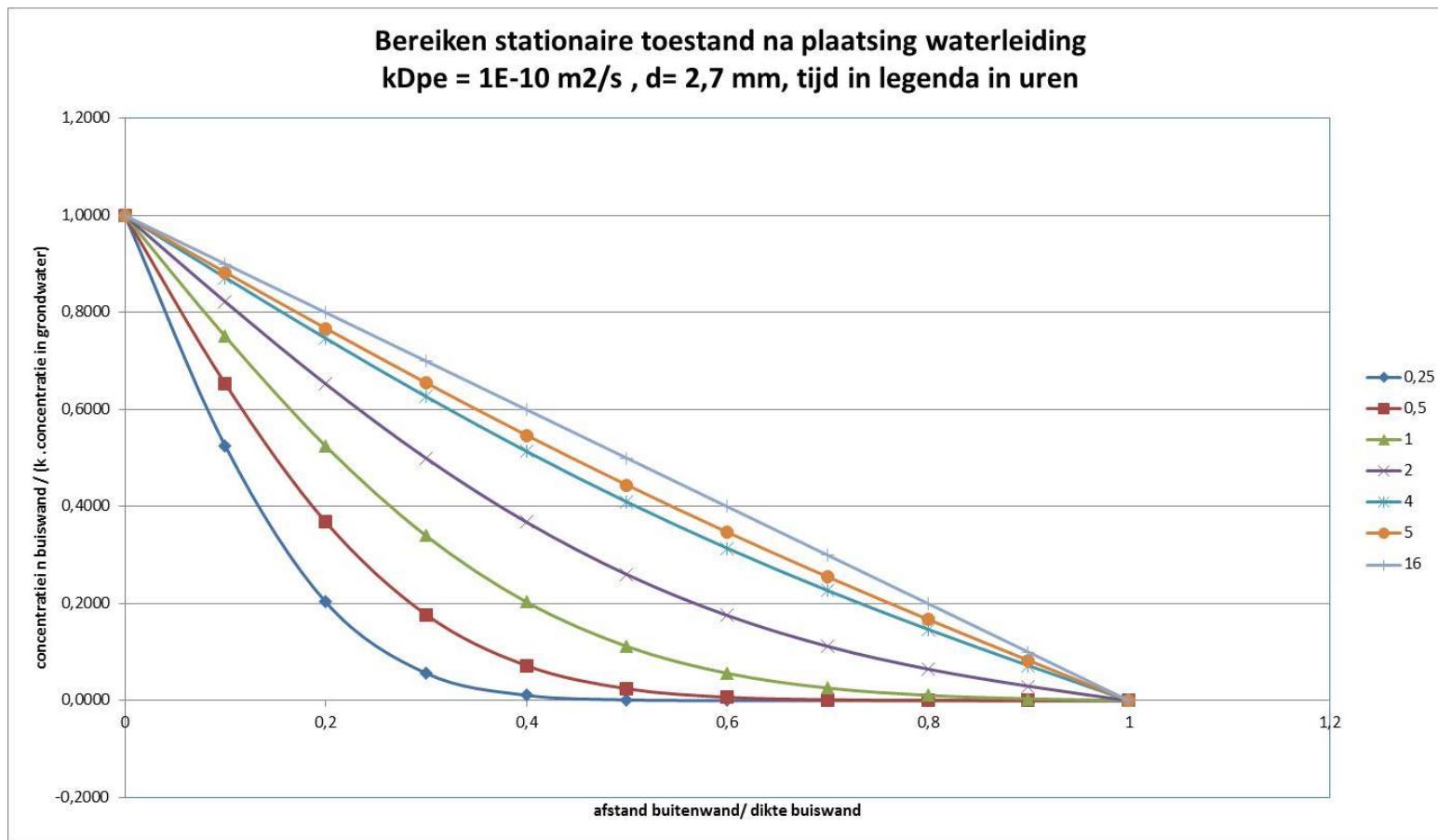
$$c(x)/(k \cdot c_{gw}) = 1 - (x/d) - (2/\pi) \cdot \sum [ \{1 - \alpha + \alpha \cdot (-1)^n\} \cdot (1/n) \sin(n\pi x/d) \cdot \exp\{-kD_{PE}t(n\pi/d)^2\} ]$$

Vermoedelijk is de formule in Figuur 3-1 van het hoofdrapport toegepast als  $D \rightarrow D_{PE}$ .

(Crank had geen rekening gehouden met de partitiecoëfficiënt  $k$ . Als  $k$  groter is wordt het concentratieverval over de wand steiler en gaat de diffusie sneller. Daarom wordt hier uitgegaan van de vervanging van  $D_{PE}$  door  $k \cdot D_{PE}$ , in parallel met het resultaat van de hierna volgende afleidingen.)

## De periode waarin een stationaire toestand wordt bereikt (2/4)

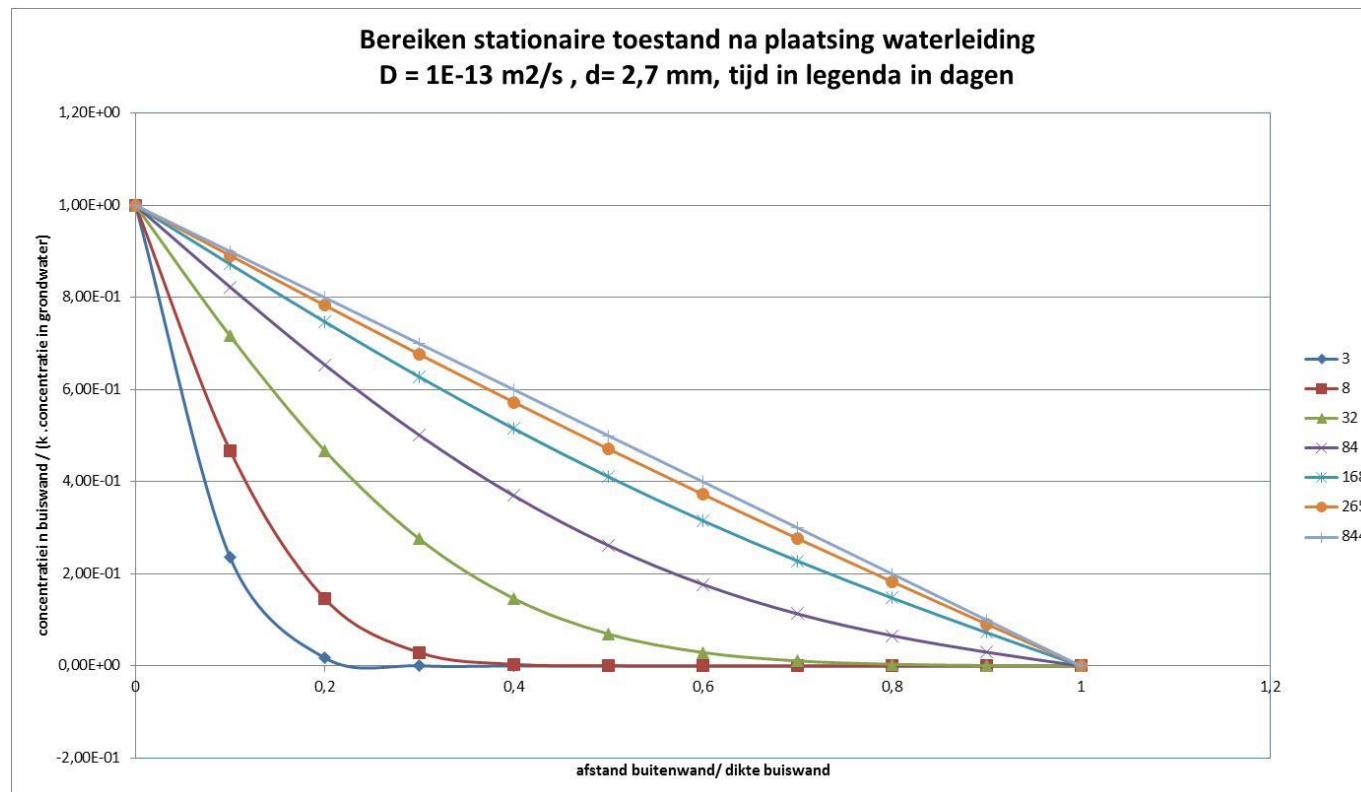
Bij een gemiddelde diffusie coëfficiënt wordt volgens mijn berekening de stationaire toestand al binnen een dag bereikt. Met  $kD = 1E-10 [m^2/s]$ ,  $d = 2,7E-4 m$  en  $\alpha=0$ :



# De periode waarin een stationaire toestand wordt bereikt (3/4)

(alternatief  $D = D_{PE}$  in plaats van  $D = k \cdot D_{PE}$ )

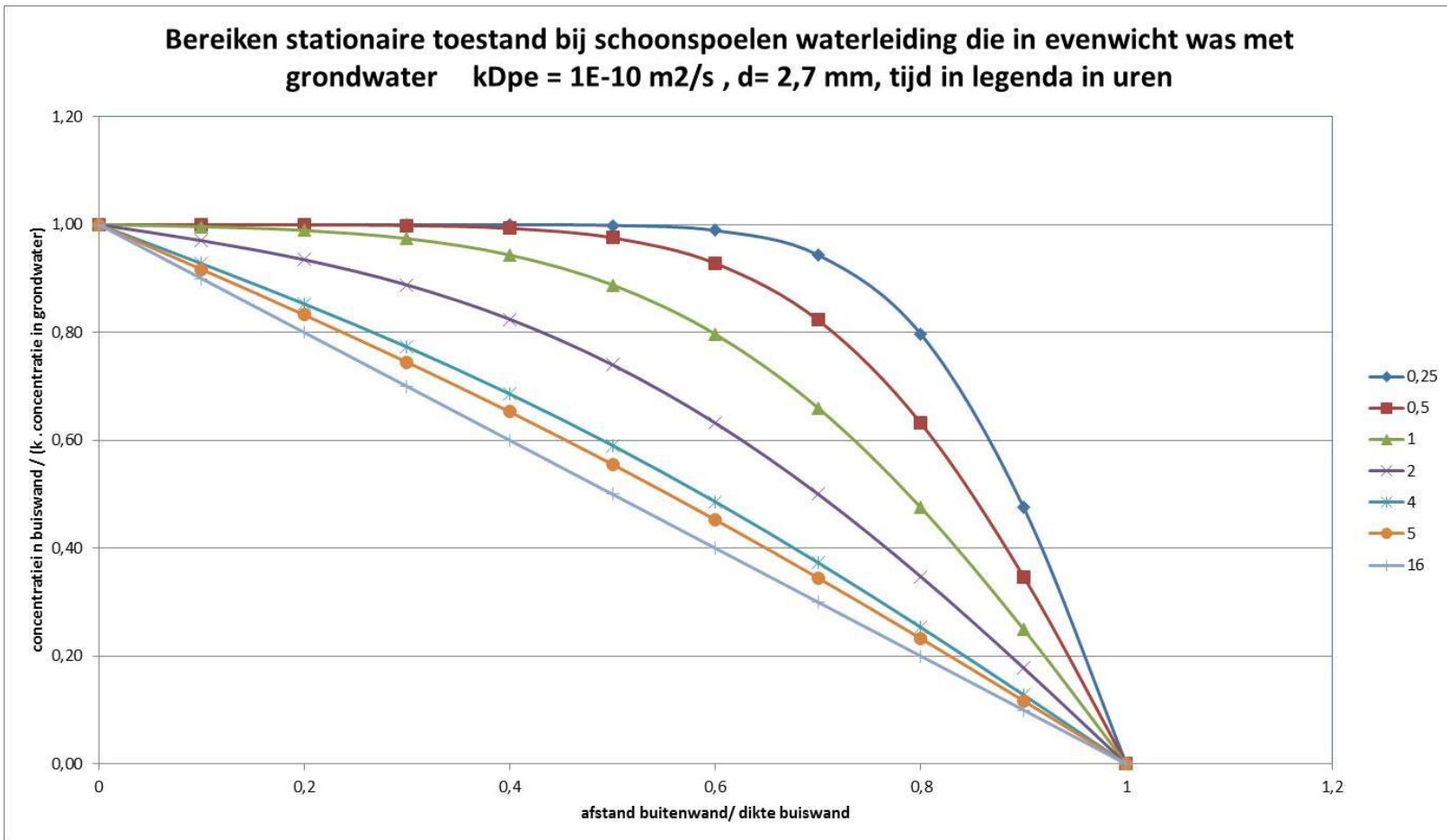
Bij een diffusie coëfficiënt zoals in Fig3-1 van het hoofdrapport (zonder combinatie met  $k=1000$  ) wordt volgens mijn berekening de stationaire toestand in 165 dagen vrijwel bereikt. Met  $D = 1E-13$  [m<sup>2</sup>/s],  $d = 2,7E-4$  m en  $\alpha=0$ :



Schatting stationaire toestand:  
 $(Dt/d^2)=1$   
bij 7290000 s  
= 844 dagen

## De periode waarin een stationaire toestand wordt bereikt (4/4)

Met  $D = 1E-10$  [m<sup>2</sup>/s],  $d = 2,7E-4$  m en  $\alpha=1$ :



Formule van Vonk en vd Berg voor een maatgevende concentratie in het drinkwater

$$C_{dw} = (kD_{PE}/d) \cdot C_{gw} \cdot L \cdot 3f \cdot (2\pi \cdot r / Q)$$

$C_{dw}$  = (maatgevende) concentratie drinkwater in waterleiding buis [g/m<sup>3</sup>]

$C_{gw}$  = concentratie in grondwater buiten PE buis [g/m<sup>3</sup>]

$k$  = partitie coëfficiënt (op grensvlakken: CPE= k. Cwater [-])

$D_{PE}$  = diffusie coefficient PE [m<sup>2</sup>/dag] ook wel met  $k$  samengenomen in één coëfficiënt

$d$  = dikte PE wand waterleidingbuis [m]

$r$  = diameter PE waterleidingbuis

$Q$  = gemiddeld dagverbruik drinkwater in een woning [m<sup>3</sup>/dag]

$L$  = lengte van waterleidingbuis in verontreiniging die  $Q$  bevat [m].

$f$  = (maximale) fractie van de dag dat stagnatie (geen doorstroming) op treedt.

Als  $f = 8$  uur = (1/3) dag, dan  $3f = 1$ , dit wordt beschouwd als de standaard situatie.

**$C_{dw}$**  geeft een gemiddelde concentratie per dag

Als  $f = 1$  dag dan wordt de maatgevende concentratie in het drinkwater 3x zo hoog.

## Vragen:

1. Is de factor  $f$  op een juiste manier ingevoerd? (als wordt uitgegaan van een maximale permeatie dan is  $C_{dw}$  onafhankelijk van stagnatie)
2. Wat is de invloed van de toenemende concentratie in het drinkwater op het permeatieproces?
3. Er is uitgegaan van een vlakke PE-wand. Wat is de invloed van de kromming van de wand?
4. Wat is de invloed van diffusie in de lengte richting van de buis?
5. Wat is de invloed van de aanname dat  $L$  gelijk is aan de lengte van de buis in het verontreinigde gebied?

## Toelichting modellen voor permeatie door een drinkwaterbuis in verontreinigde grond (1/3)

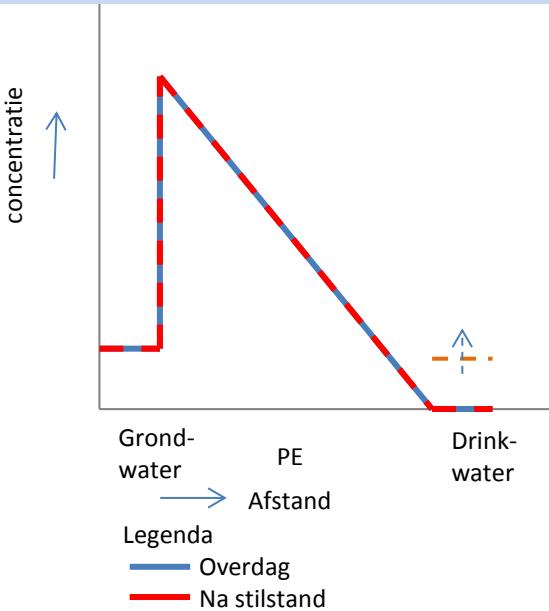
Vonk vd Berg 1985-1995, maatgevende / gemiddelde concentratie in drinkwater:

- **Stap1:** Berekening maximale influx van permeatie (diffusie en partitie) door PE  
Dwz. gebaseerd op maximaal concentratieverschil bij  $C_{\text{drinkwater}} = 0$ ,  
in een stationaire toestand.
- **Stap2:** Berekening van de concentratie in het drinkwater op basis van deze maximale influx en de gemiddelde afvoer als drinkwater.
- De permeatie gaat door, met en zonder doorstroming.
- De formule geeft een indruk van de gemiddelde concentratie van het gebruikte drinkwater, bij maximale permeatie.
  
- De correctie voor stagnatie is niet inzichtelijk, zie gecorrigeerde afleiding hierna.
- De aanname dat de fluxen aan binnen en buitenzijde gelijk zijn is onjuist bij een gekromde wand, zie een volgende afleiding met verbeterde uitgangspunten.

De diffusie in water is een factor 10000 – 10000 sneller dan in PE (Russina et al, 2010).

Daarom wordt aangenomen dat in de buis de radiale diffusie leidt tot een vrijwel momentane egalisatie van de concentratie over de dwarsdoorsnede van de waterleidingbuis. De diffusieflux in de lengterichting in de waterleidingbuis is verwaarloosbaar omdat dit over een klein doorstroomd oppervlak gaat en langere af te leggen afstanden (in de orde van meters).

# Berekening gemiddelde concentratie in drinkwater op basis van *maximale* instroom in stationaire toestand door vlakke buiswand **afleiding bij stagnatie**



## Afleiding Versluijs 2016:

- Stationaire toestand (niet wijzigend in de tijd) na een begin fase met opbouw concentratieprofiel over PE-wand  
 $\Rightarrow$  na beginfase geen netto opname of afgave verontreiniging vanuit PE
- Partitieverdeling over PE/water sneller dan diffusie  
zo dat op grensvlakken:  $C_{PE} = k \cdot C_{water}$
- Maximale influx  $J$  [ $g/(m^2 \cdot dag)$ ] bij  $C_{dw}=0$ , volgens Fick1:  

$$J = (k \cdot D_{PE} / d) \cdot C_{gw} \quad [g/(m^2 \cdot dag)]$$
op iedere doorsnede parallel met de buiswand,  
*ongeacht stagnatie of doorstroming en constant in tijd*
- Totale instroom  $G$  in PE [ $g/dag$ ] aan buitenoppervlak, over lengte  $\lambda$  buis in verontreiniging:  

$$G(t) = J \cdot t \cdot O = J \cdot t \cdot (2\pi \cdot r \cdot \lambda) [g] \approx$$
 uitstroom PE in drinkwater
- Berekening gemiddelde concentratie, uitgaand van gebruik 1 dag  

$$C_{dw,mid} = G(1) / Q_1 = J \cdot (O/Q_1)$$
  

$$C_{dw,mid} = (k \cdot D_{PE} / d) \cdot C_{gw} \cdot \{2\pi \cdot r \cdot \lambda / (\pi \cdot (r-d)^2 \cdot L_1)\}$$
  

$$C_{dw,mid} = (\lambda / L_1) \cdot \omega \cdot C_{gw} \cdot A(r,d) \quad \text{met } A(r,d) = 2r / (r - d)^2$$
  
VvdB nemen aan dat  $\lambda = L_1$
- Berekening concentratie na  $t$  [dag] stagnatie, uitgaande van verdeling over volume binnen  $\lambda$ :  

$$\text{Volume } V = \pi \cdot (r-d)^2 \cdot \lambda$$
  

$$C_{dw,stagn}(t) = G(t) / V = J \cdot t \cdot O/V = J \cdot t \cdot \{2\pi \cdot r \cdot \lambda / (\pi \cdot (r-d)^2 \cdot \lambda)\}$$
  

$$C_{dw,stagn}(t) = t \cdot \omega \cdot C_{gw} \cdot 2r / (r - d)^2$$
  

$$= t \cdot \omega \cdot C_{gw} \cdot A(r,d)$$

Bij een propstroom is  $V$  het volume met deze concentratie, dat gedurende enige tijd de woning binnenstroomt. Het risico hangt af van het gebruik dat van dit volume wordt gemaakt.

$\omega = (k \cdot D_{PE} / d)$  wordt ook wel de permeatieconstante genoemd (er zijn aparte metingen nodig om de samenstellende parameters van  $\omega$  te kunnen onderscheiden).

## Toelichting modellen voor permeatie door een drinkwaterbuis in verontreinigde grond (2/3)

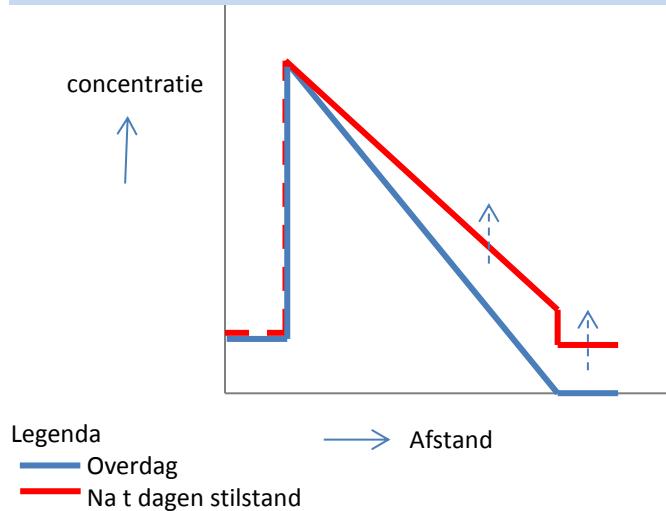
### Gecorrigeerde afleiding VvdB:

- Onderscheid in formules voor gemiddelde concentratie en voor concentratie na stagnatie.
- Omvang verontreinigingsvlek en volume met piekconcentratie opgenomen in formules.

### Versluijs 2016, verbeterde afleiding concentratie na stagnatie, afnemende influx

- Berekening gebaseerd op influx, gebaseerd op concentratieverschil over de PE-wand, dus influx neemt af met de tijd.
- Concentratie in buis zonder doorstroming op tijdstip  $t$  berekend op basis van deze influx en het volume van de buis. Ook bering in PE-wand verrekend.
- Onafhankelijk van  $Q$ . Het totale volume met de berekende concentratie bij stagnatie hangt af van de lengte van het deel van de buis dat in de verontreinigde grond ligt.
- Gelijke concentraties over de dwarsdoorsnede van de buis. Gezien de veel snellere diffusie in water is dit een klein effect (behalve voor stoffen met hoge  $k \cdot D_{PE}$ ).
- Deze formule is geldig voor grotere tijden dan de eerder afgeleide formule die lineair in de tijd verloopt.

# Versluijs (2016) : Onderzoek invloed randvoorwaarden berekening oplopende concentratie in drinkwater bij stagnatie doorstroming, semi-stationair uitgaande van een met concentratie wijzigende instroom door vlakke wand (nieuw)



- Benaderingen:
- Maximale instroom bij  $C_{dw}=0$
  - Semi-stationair na aanloopperiode
  - Vlakke wand
  - Partitieverdeling sneller dan diffusie
  - Wanddikte PE << diameter PE-buis
  - Homogen materiaal buiswand
  - Homogene concentratie in grondwater
  - Voldoende snelle nalevering in grondwater
  - Geen lekkagepunten
  - Geen invloed van druk
  - Geen invloed van openen en sluiten kranen (door drukpulsen en concentratiewisselingen)
  - Geen invloed van diffusie in lengte richting van drinkwaterleiding
  - Geen invloed van hoofdleiding of van deel in huis dat niet door verontreinigde bodem gaat
  - Diffusie door PE is snelheidsbepalende stap:  $D_{water}/(r-d) \gg k \cdot D_{PE} / d$**

## Afleiding Versluijs 2016:

- Semi-stationaire** toestand (geringe wijziging in tijd) na een begin fase met opbouw concentratieprofiel over PE-wand  
=> hierna lineair concentratieprofiel in PE (maar toename  $C_{dw}$ )
- Partitieverdeling over PE/water sneller dan diffusie  
zo dat op grensvlakken:  $C_{PE} = k \cdot C_{water}$
- Influx  $J$  volgens Fick1:  

$$J(t) = \omega \cdot \{C_{gw} - C_{dw}(t)\} \quad [g/(m^2 \cdot dag)]$$
 op iedere doorsnede parallel met de buiswand,  
*ongeacht stagnatie of doorstroming,  $J$  niet meer constant*
- Totale instroom  $G$  in PE [g/dag] aan buitenoppervlak over lengte  $\lambda$  buis in verontreiniging:  

$$G(t) = O \cdot \int J(t) \, dt \quad [g]$$
- Een snelle verdeling van verontreiniging over de dwarsdoorsnede, zodat:  

$$c(t) = G(t) / V \quad [g/m^3]$$

$$dC_{dw}(t) / dt = d\{G(t) / V\} / dt = (O/V) \cdot J(t)$$

$$dC_{dw}(t) / dt = (O/V) \cdot \omega \cdot \{C_{gw} - C_{dw}(t)\}$$
- Oplossing:  $C_{dw,stag}(t) = C_{gw} \{ 1 - \exp(-\kappa \cdot t) \}$  met  $\kappa = \omega \cdot (O/V) = \omega \cdot A(d,r)$

Als  $t \rightarrow 0$  wordt dit  $C_{dw}(t) = C_{gw} \cdot \{ \kappa \cdot t \}$ , dus gelijk aan de eerdere uitkomst.  
 De nieuwe oplossing is een algemener vorm geldig voor grotere tijdstippen.  
 Voorwaarde:  $D_{water} / (r-d) \gg k \cdot D_{PE} / d$ , zodat een snelle verdeling plaats vindt over de dwarsdoorsnede. Het is bekend dat diffusie van lipofiele organische microverontreinigingen in water een factor 1000 tot 10.000 sneller verloopt dan diffusie in PE (Russina et al. 2010). Het volume met deze concentratie hangt af van  $\lambda$ , de lengte van buis die in de verontreiniging ligt.

Berking in PE die hierbij is opgenomen volgt uit integraal over  $[0,d]$ :  $\int c(x,t) \, dx = \int k \cdot [C_{gw} + (x/d) \cdot \{C_{gw} - C_{dw}(t)\}] \, dx = (kd/2) \cdot [C_{gw} + C_{dw}(t)]$

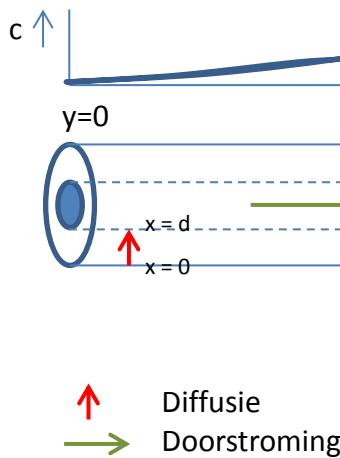
# Diffusie bij doorstroomde waterleiding

Ook bij een doorstroomde waterleiding is er een toename van de concentratie in de waterleiding en daarmee in principe een verminderde diffusieflux.

Een betere aanpak voor de afleiding van de situatie bij continue doorstroming zou zijn:

- een stationaire toestand met  $C_{dw} > 0$  en
- een concentratieprofiel in de lengterichting van de buis.

# Versluijs (2016) : Onderzoek invloed randvoorwaarden concentratie in drinkwater bij constante doorstroming Q



## Benaderingen:

- Maximale instroom bij  $C_{dw}=0$
- Stationair na aanloopperiode
- Vlakke wand
- Partitieverdeling over PE/water sneller dan diffusie
- Wanddikte PE << diameter PE-buis
- Homogen materiaal buiswand
- Homogene concentratie in grondwater
- Voldoende snelle nalevering in grondwater
- Geen lekkagepunten
- Geen invloed van druk
- Geen invloed van openen en sluiten kranen (door drukpulsen en concentratiewisselingen)
- Geen invloed van diffusie in lengte richting van drinkwaterleiding
- Geen invloed van hoofdleiding of van deel in huis dat niet door verontreinigde bodem gaat
- Diffusie door PE is snelheidsbepalende stap:  $D_{water}/(r-d) \gg k_{DPE}/d$

## Afleiding:

- Stationaire toestand na een begin fase met opbouw concentratieprofiel over PE-wand  
 $\Rightarrow$  hierna geen netto opname en afgave verontreiniging vanuit PE
- Partitieverdeling over PE/water sneller dan diffusie zo dat op grensvlakken:  $C_{PE} = k_{DPE} C_{water}$
- Maximale influx  $J$  volgens Fick1 (vlakke wand)  

$$J(y) = -\omega \cdot \{C_{gw} - C_{dw}(y)\} \quad [g/(m^2 \cdot dag)]$$
 op iedere doorsnede parallel met de buiswand,  
*ongeacht stagnatie of doorstroming*  
 Stroming in buis  $q=Q/\{\pi \cdot (r-d)^2\}$
- Bij verbruik in huis  $Q$  [ $m^3/dag$ ] als constante stroming,  $c=C_{dw}$   

$$\frac{dc(y,t)}{dt} = J(y) \cdot A + (dc/dy) \cdot q$$
- Stationaire toestand:  

$$-J(y) \cdot A = A \cdot \omega \cdot \{C_{gw} - c(y)\} = (dc/dy) \cdot q$$

$$C_{gw} - c(y) = -(q/A \cdot \omega) d\{C_{gw} - c(y)\}/dy$$
- Oplossing:  

$$\ln\{(c(y)-C_{gw})/(c(0)-C_{gw})\} = -\omega \cdot A \cdot y/q$$

$$c(y)/C_{gw} = 1 - \exp(-\omega \cdot A \cdot y/q)$$

$$y=0 \Rightarrow c(y)=0, q \rightarrow \infty \Rightarrow c(y)=0$$
- Na verlaten van het deel van de buis dat in de verontreiniging ligt is de concentratie (bij propstroom):  

$$c(y)/C_{gw} = 1 - \exp(-\omega \cdot A \cdot \lambda/q) \quad \text{bij } y \geq \lambda$$

De concentratie aan het tappunt is hieraan gelijk.

Als  $q$  groot dan:  $c(y)/C_{gw} = \omega \cdot A \cdot \lambda / q$

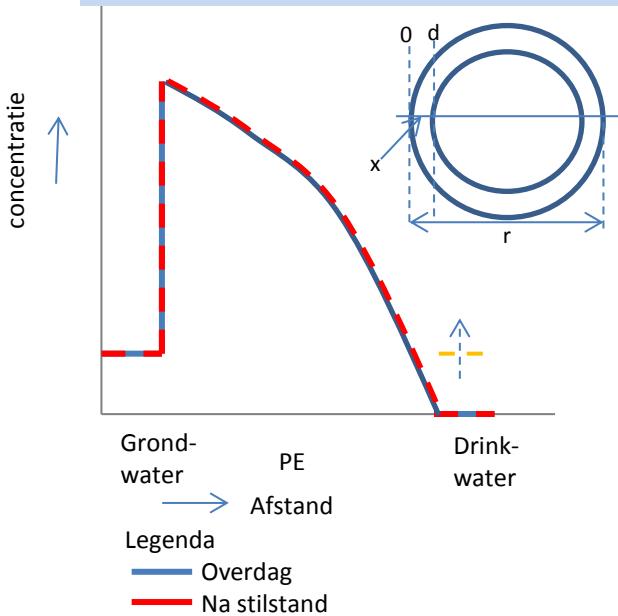
## Toelichting modellen voor permeatie door een drinkwaterbuis in verontreinigde grond (3/3)

Versluijs 2016,

- (1) maximale influx (als bij VvdB), verrekening kromming buiswand
- (2) Flux die zich instelt op het concentratieverschil over de gekromde buiswand

- VvdB rekenen met een vlakke buiswand met in PE ingaande flux in[g/(m<sup>2</sup>.dag)] gelijk aan uitgaande flux naar drinkwater.
- Dit moet eigenlijk zijn ingaande stroom [g/dag] gelijk aan de uitgaande stroom (wet van behoud van massa). Voor een vlakke wand maakt het niet uit maar bij een buiswand is het oppervlak aan de binnenkant kleiner dan het buitenoppervlak.
- De benadering van VvdB geldt alleen als  $d \ll r$ , voor een gangbare waterleiding buis is:  $(d/r) = 16 - 20\%$ .

# Versluijs 2014 aanpassing berekening Vonk-vd Berg (1985-1995) voor een gekromde buiswand, op basis van *maximale* instroom in stationaire toestand



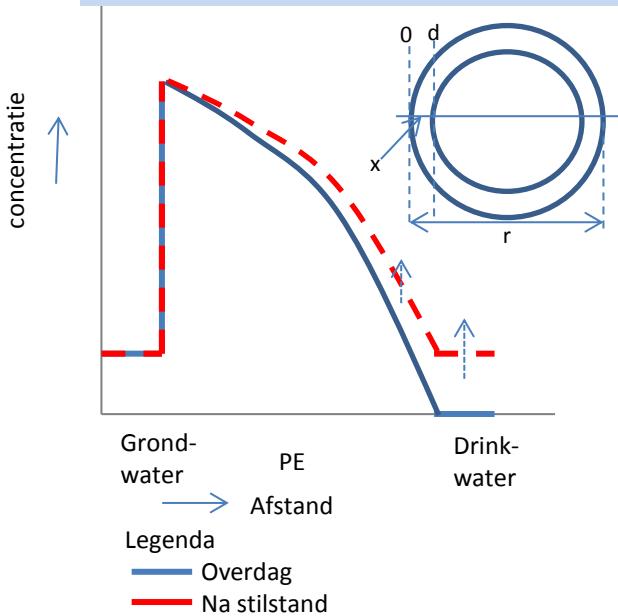
## Benaderingen:

- Maximale instroom bij  $C_{dw}=0$
- Stationair na aanlooptijd
- Vlakke wand
- Partitieverdeling sneller dan diffusie
- Wanddikte PE << diameter PE buis
- Homogeen materiaal buiswand
- Homogene concentratie in grondwater
- Voldoende snelle nalevering in grondwater
- Geen lekkagepunten
- Geen invloed van druk
- Geen invloed van openen en sluiten kranen (door drukpulsen en concentratiewisselingen)
- Geen invloed van diffusie in lengte richting van drinkwaterleiding
- Geen invloed van hoofdleiding of van deel in huis dat niet door verontreinigde bodem gaat

## Afleiding Versluijs 2014:

- Stationaire toestand (niet wijzigend in de tijd) na een begin fase met opbouw concentratieprofiel over PE-wand  
=> hierna geen netto opname en afgave verontreiniging vanuit PE
- Partitieverdeling over PE/water sneller dan diffusie zo dat op grensvlakken:  $C_{PE} = k_c C_{water}$
- Instroom  $G = J \cdot O$  [g/dag] aan binnen en buitenoppervlak PE-wand gelijk:  
 $J_o = 2\pi \cdot r \cdot \lambda = J_d \cdot 2\pi \cdot (r-x) \cdot \lambda$  of voor  $x$  met  $0 \leq x \leq d$ :  
 $J_x = J_o / (1 - x/r)$   
op iedere doorsnede parallel met de buiswand, tijdsafhankelijk
- Permeatie in PE volgens Fick1 op basis van fluxen ( $k$  zit al in  $C_{PE}$ ):  
 $J_x = - D_{PE} \cdot dC_{PE}(x)/dx$  [g/(m<sup>2</sup>.dag)] ( $J_x > 0$ )
- Combinatie van 3 en 4 oplossen:  
 $C_{PE}(x) - C_{PE}(0) = (J_o \cdot r/D_{PE}) \cdot \ln(1-x/r)$  met  $x < d < r$   
dus ook:  $k_c C_{dw}(d) - k_c C_{gw} = (J_o \cdot r/D_{PE}) \cdot \ln(1-d/r)$   
 $J_o = \omega (C_{dw} - C_{gw}) \cdot (d/r) / \ln(1-d/r)$  n.b.  $\ln(1-d/r) < 0$
- Maximale instroom (constant in tijd):  
 $J_o = - \omega \cdot C_{gw} \cdot (d/r) / \ln(1-d/r)$
- Totale stroom door wand buis:  $G(d) = G(0) = J_o \cdot t \cdot O$  [g/dag]  
 $O$  is buitenoppervlak buis in verontreiniging
- Verbruik in huis  $Q$  [m<sup>3</sup>/dag], per dag:  $Q_1 = L_1 \cdot \pi \cdot (r-d)^2$
- Gemiddelde concentratie naar woning, uitgaand van verbruik per dag  
 $C_{dw,mid} = G_1/Q_1 = J_d \cdot O/Q_1 = \{J_o/(1-d/r)\} \cdot (\lambda / L_1) \cdot A(d,r)$   
 $C_{dw,mid} = \omega \cdot C_{gw} \cdot (\lambda / L_1) \cdot [- (d/r) / \ln(1-d/r)] \cdot A(d,r) / (1-d/r)$   
 **$C_{dw,mid} = (\lambda / L_1) \cdot \omega \cdot C_{gw} \cdot B(d,r)$**
- Berekening concentratie na  $t$  [dag] stagnatie, uitgaande van verdeling over volume binnen  $\lambda$ :  $C_{dw,stagn} = G(t) / V = J_d \cdot t \cdot O / V = J_o \cdot t \cdot A(d,r) / (1-d/r)$   
 **$C_{dw,stagn} = t \cdot \omega \cdot C_{gw} \cdot B(d,r)$**   
met  $B(d,r) = [(-d/r) / \ln(1-d/r)] \cdot A(d,r) / (1-d/r)$  en  $A(d,r) = 2r / (r-d)^2$

# Versluijs 2014 aanpassing berekening Vonk-vd Berg (1985-1995) voor een gekromde buiswand, op basis van *semi-stationaire* toestand



## Benaderingen:

- Maximale instroom bij  $C_{dw}=0$
- Semi-stationair na aanloopperiode**
- Vlakke wand
- Partitie sneller dan diffusie
- Wanddikte PE << diameter PE buis
- Homogeen materiaal buiswand
- Homogene concentratie in grondwater
- Voldoende snelle nalevering in grondwater
- Geen lekkagepunten
- Geen invloed van druk
- Geen invloed van openen en sluiten kranen (door drukpulsen en concentratiewisselingen)
- Geen invloed van diffusie in lengte richting van drinkwaterleiding
- Geen invloed van hoofdleiding of van deel in huis dat niet door verontreinigde bodem gaat

## Afleiding Versluijs 2014:

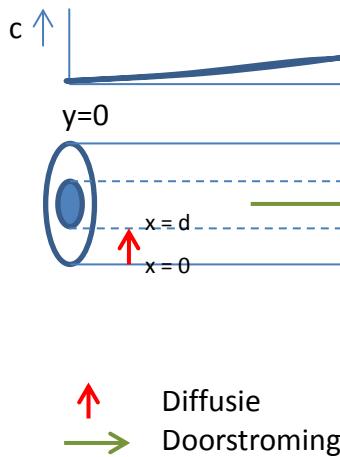
- Semi-stationaire toestand (geringe wijzigingen in de tijd) na een begin fase met opbouw concentratieprofiel over PE-wand  
=> *profiel van zelfde vorm (maar met toenemende  $C_{dw}$ )*
- Partitieverdeling over PE/water sneller dan diffusie  
zo dat op grensvlakken:  $C_{PE} = k \cdot C_{water}$
- Instroom  $G=J \cdot O$  [g/dag] aan binnen en buitenoppervlak PE-wand gelijk:  
 $J_o(t) \cdot 2\pi \cdot r \cdot \lambda = J_d(t) \cdot 2\pi \cdot (r-x) \cdot \lambda$  of voor  $x$  met  $0 \leq x \leq d$ :  
 $J_x(t) = J_o(t) / (1-x/r)$   
op iedere doorsnede parallel met de buiswand.
- Permeatie in PE volgens Fick1 op basis van fluxen ( $k$  zit al in  $C_{PE}$ ):  
 $J_x(t) = - D_{PE} \cdot dC_{PE}(x,t)/dx$  [g/(m<sup>2</sup>.dag)]
- Combinatie 3 en 4 oplossen:  
 $C_{PE}(x,t) - C_{PE}(0,t) = (J_o(t) \cdot r/D_{PE}) \cdot \ln(1-x/r)$  met  $x < d < r$   
dus ook:  $k \cdot C_{dw}(d,t) - k \cdot C_{gw} = (J_o(t) \cdot r/D_{PE}) \cdot \ln(1-d/r)$   
 $J_o(t) = \omega \{ C_{dw}(t) - C_{gw} \} \cdot (d/r) / \ln(1-d/r)$  n.b.  $\ln(1-d/r) < 0$
- Opbouw concentratie  $C_{dw}$  over tijden [0,t] bij stagnatie doorstroming:  
 $C_{dw}(t) = (O/V) \int (J_d(t) dt)$   
 $dC_{dw}(t)/dt = (O/V) J_o(t) / (1-d/r)$   
 $dC_{dw}(t)/dt = - \alpha \cdot \{ C_{dw}(t) - C_{gw} \}$   
met  $\alpha = (O/V) \cdot \omega \cdot [(-d/r) / \ln(1-d/r)] / (1-d/r)$   $\alpha > 0$   
=  $\omega \cdot A(d,r) \cdot [(-d/r) / \ln(1-d/r)] / (1-d/r)$   
=  $\omega \cdot B(d,r) = \kappa \cdot B(d,r) / A(d,r)$
- Oplossing:  $C_{dw,stag}(t) = C_{gw} \cdot \{ 1 - \exp(-\alpha t) \}$

Dit is vergelijkbaar met de oplossing voor een vlakke wand met vervanging van  $\kappa$  door  $\alpha$ . Er geldt:  $\alpha = \kappa \cdot B(d/r)$ . Voor kleine tijden gaat de oplossing naar:

$$C_{dw,stag} = C_{gw} \cdot \alpha \cdot t = C_{gw} \cdot t \cdot \omega \cdot B(d,r)$$

$$\text{met } B(d,r) = \text{abs}[(d/r) / \ln(1-d/r)] \cdot A(d,r) / (1-d/r)$$

# Versluijs (2016) : Onderzoek invloed randvoorwaarden concentratie in drinkwater bij constante doorstroming Q – gekromde wand



- Benaderingen:
- Maximale instroom bij  $C_{dw}=0$
  - Stationair na aanloopperiode
  - Vlakke wand
  - Partitieverdeling over PE/water sneller dan diffusie
  - Wanddikte PE << diameter PE-buis
  - Homogen materiaal buiswand
  - Homogene concentratie in grondwater
  - Voldoende snelle nalevering in grondwater
  - Geen lekkagepunten
  - Geen invloed van druk
  - Geen invloed van openen en sluiten kranen (door drukpulsen en concentratiewisselingen)
  - Geen invloed van diffusie in lengte richting van drinkwaterleiding
  - Geen invloed van hoofdleiding of van deel in huis dat niet door verontreinigde bodem gaat
  - Diffusie door PE is snelheidsbepalende stap:  $D_{water}/(r-d) \gg k \cdot D_{PE} / d$ .

## Afleiding:

- Stationaire toestand na een begin fase met opbouw concentratieprofiel over PE-wand  
 $\Rightarrow$  hierna geen netto opname en afname verontreiniging vanuit PE
- Partitieverdeling over PE/water sneller dan diffusie zo dat op grensvlakken:  $C_{PE} = k \cdot C_{water}$
- Instroom gelijk op  $x$  gelijk aan instroom op  $x=0$ : (behoud van massa)  
 $G(0,y) = G(x,y) \Rightarrow J(x,y) \cdot \lambda \cdot 2 \cdot \pi \cdot (r-x) = J(0,y) \cdot \lambda \cdot 2 \cdot \pi \cdot r$   
 $J(x,y) = J(0,y) \cdot r/(r-x)$   
 op iedere doorsnede parallel met de buiswand,  
*ongeacht stagnatie of doorstroming*
- Diffusie door PE:

$$J_x(t) = - D_{PE} \cdot dC_{PE}(x,t)/dx \quad [g/(m^2 \cdot dag)]$$

combineren met 3:

$$C_{PE}(x,y) - C_{PE}(0,y) = - r \cdot J(0,y) / D_{PE} \ln(1-x/r) \text{ voor iedere } y$$

$$\text{op } x=d : kC_{gw} - kC(y) = - r \cdot J(0,y) / D_{PE} \ln(1-d/r)$$

$$J(0,y) = \omega \cdot (C_{gw} - C(y)) (d/r) / \ln(1-d/r)$$

$$J(d,y) = [\omega \cdot (C_{gw} - C(y)) (d/r) / \ln(1-d/r)] / (1-d/r)$$

- Bij verbruik in huis  $Q$  [ $m^3/dag$ ] als constante stroming,  $c=c_{dw}$   
 $dc(y,t)/dt = J(d,y) \cdot A + (dc/dy) \cdot q$   
 Stroming in buis  $q=Q/\{\pi \cdot (r-d)^2\}$

## 6. Stationaire toestand:

$$- J(d, y) \cdot A = q \cdot (dc/dy)$$

$$dc/dy = (A/q) \cdot [\omega \cdot (C_{gw} - C(y)) (-d/r) / \ln(1-d/r)] / (1-d/r)$$

$$dc/dy = (\omega \cdot B/q) \{C_{gw} - C(y)\}$$

## 7. Oplossing:

$$c(y)/C_{gw} = 1 - \exp(-\omega \cdot B \cdot y/q) \quad \text{voor } y \geq \lambda \text{ (bij propstroom)}$$

# Overzicht formules permeatie verontreiniging door wand PE-waterleiding

Nr	Maximale permeatie van stationaire toestand	Formule gemiddelde concentratie aan tappunt bij dagelijks waterverbruik	Formule piekconcentratie van volume $\lambda \cdot \pi \cdot (r-d)^2$ bij stagnatie van doorstroming
1	Diffusie als door vlakke wand	$C_{dw,mid} = \omega \cdot c_{gw} \cdot A \cdot (\lambda/q)$	$c_{dw,stagn}(t) = \omega \cdot c_{gw} \cdot A \cdot t$
2	Kromme buiswand	$C_{dw,mid} = \omega \cdot c_{gw} \cdot B \cdot (\lambda/q)$	$c_{dw,stagn}(t) = \omega \cdot c_{gw} \cdot B \cdot t$
Nr	Verrekening van afnemend concentratieverschil over buiswand bij permeatie	Formule concentratie aan tappunt bij continue doorstroming (stationair)	Formule piekconcentratie van volume $\lambda \cdot \pi \cdot (r-d)^2$ bij stagnatie van doorstroming (semi-stationair)
3	Diffusie als door vlakke wand	$C_{dw} = C_{gw} \cdot [1 - \exp(-\omega A \cdot \lambda/q)]$	$c_{dw,stagn}(t) = c_{gw} \cdot [1 - \exp(-\omega A \cdot t)]$
4	Kromme buiswand	$C_{dw} = C_{gw} \cdot [1 - \exp(-\omega B \cdot \lambda/q)]$	$c_{dw,stagn}(t) = c_{gw} \cdot [1 - \exp(-\omega B \cdot t)]$
Hulpformules			
Permeatiecoëfficiënt		$\omega$	$\omega = (k \cdot D_{PE})/d$
Geometriefactor vlakke wand		$A(r,d)$	$A = (O/V) = 2r / (r-d)^2$
Geometriefactor kromme buiswand		$B(r,d)$	$B = A \cdot \text{abs}[(d/r)/\ln(1-d/r)] / (1-d/r)$

Parameters	PE40	PE80	Eenheid	Toelichting
d/r	0,20	0,16	-	wanddikte / straal
A	239,5	226,8	1/m	geometriefactor vlakke wand
B	269,1	247,7	1/m	geometriefactor gekromde wand
B/A	1,12	1,09	-	correctiefactor voor kromming

C.W. Versluijs RIVM 20160531

**Conclusies:** Formule 1 links komt overeen met de formule van Vonk-van den Berg, maar voor een vlakke wand.

Formule 2 links geeft de correctie voor een gekromde wand. Deze formules zijn een benadering die geldt voor concentraties  $C_{dw} < 0,2 C_{gw}$ .

De formules rechts geven de piekconcentraties (die meestal maar een klein volume betreffen). Voor grotere concentraties in het drinkwater gelden formules 3 en 4.

Deze zijn in het bijzonder van belang voor grotere lengte van buis in verontreiniging, snelle diffusie door de PE-wand, langere doorstroming of langere stagnatietijden.

# Overzicht parameters

$C_{dw}$	Concentratie van verontreinigende stof in drinkwater in waterleidingbuis, resp. aan tappunt [g/m³]
$C_{gw}$	Concentratie van verontreinigende stof in grondwater dat deel van waterleidingbuis omhult [g/m³]
$D_{PE}$	Diffusie coëfficiënt van verontreinigende stof in PE wand
$k$	Partitie coëfficiënt van verontreinigende stof in PE wand
$t$	Tijd [dag] (in het bijzonder de periode van stagnatie van doorstroming van de waterleidingbuis)
$Q$	Gemiddeld waterverbruik per dag zoals aangevoerd door buis [m³/dag]
$q$	Stromingssnelheid in de buis [m/dag] = $Q/\{\pi (r-d)^2\}$ (zonder stagnatie)
$d$	Dikte wand waterleidingbuis
$r$	Straal behorend bij externe diameter waterleidingbuis
$A$	Geometriefactor bij uitgangspunt vlakke wand $A(r,d)$
$B$	Geometriefactor voor gekromde buiswand $B(r,t)$
$\omega$	Permeatie coëfficiënt ( $kD_{PE}/d$ )
$\lambda$	Lengte waterleiding in verontreinigd gebied

## Toelichting bij de tabel met formules voor de concentratie bij stagnatie en bij doorstroming

De formules uit de tabel op de vorige sheet geven de concentraties in de buis bij doorstroming en bij stagnatie. Hierbij 3 kanttekeningen:

- q is de stromingssnelheid in de buis, bij t dagdeel stagnatie ( $0 \leq t \leq 1$ ) geldt  $q=Q/\{(1-t).\pi. (r-d)^2\}$ , dus als t groter is dan is q kleiner.
- Het volume dat bij stagnatie is betrokken is:  $\lambda. \pi. (r-d)^2$   
Bij een PE40 of PE80 buis met 25 m in verontreinigd grondwater is de orde van grootte:  $25.\pi. 0,0105^2 = 0,009$  m<sup>3</sup>, bij Q =0,5 m<sup>3</sup>/dag slechts 1,7% van het per dag verbruikte volume.
- Voor en na stagnatie stroomt het drinkwater door de buis en neemt ook daarbij verontreiniging op. De totale toename in de concentratie aan het einde van de buis is berekend in de volgende sheet.

## Uitstroming van buis na stagnatie

Doorstroming voor de stagnatie levert een concentratieprofiel in de lengterichting van de buis op met  $e(x) = \exp(-\omega \cdot B \cdot x/q)$

$$c_0(x) = c_{dw}(x)/c_{gw} = 1 - \exp(-\omega \cdot B \cdot x/q) = 1 - e(x)$$

Tijdens de stagnatie neemt de concentratie voor iedere  $x$  toe, volgens:

$$c_1(x,t) = c_{dw}(x,t)/c_{gw} = c_0 + (1 - c_0) \cdot \{1 - \exp(-\omega \cdot B \cdot t)\}, \text{ met } e'(t) = \exp(-\omega \cdot B \cdot t)$$

$$c_1(x,t) = 1 - e'(t) + c_0 \cdot e'(t)$$

Na stagnatie en doorstroming naar einde buis in verontreiniging:

$$\begin{aligned} c_2(\lambda, t) &= c_{dw}(\lambda, t)/c_{gw} = c_1 + (1 - c_1) \cdot [1 - \exp\{-\omega \cdot B \cdot (\lambda - x)/q\}] \\ &= 1 - e(\lambda - x) + c_1 \cdot e(\lambda - x) \\ &= 1 - e(\lambda - x) + e(\lambda - x) \cdot \{1 - e'(t) + c_0 \cdot e'(t)\} = \\ &= 1 - e(\lambda - x) \cdot e'(t) (1 - c_0) \\ &= 1 - e(\lambda - x) \cdot e'(t) \cdot e(x) = 1 - e(\lambda) \cdot e'(t) \end{aligned}$$

Conclusie: bij uitstroming na stagnatie geldt dus:

$$\begin{aligned} c_{dw}(\lambda, t)/c_{gw} &= 1 - \exp\{-\omega \cdot B \cdot (t + \lambda/q)\} \\ &\approx \omega \cdot B \cdot (t + \lambda/q) \quad \leq \text{lineaire benadering} \end{aligned}$$

# Voorbeeldberekening gemiddelde concentratie drinkwater bij 8 uur stagnatie en 16 uur doorstroming per dag (1/3)

Concentratie na t dagen stagnatie:

$$C_{dw}/C_{gw} = 1 - \exp\{-\omega \cdot B \cdot (t + \lambda/q)\}$$

Over een periode van n dagen inclusief 1 periode van t dagen doorstroming:

$$C_{dw}/C_{gw} = 1 - \exp(-\omega \cdot B \cdot \lambda/q)$$

Gemiddeld:

$$C_{dw}/C_{gw} = (1 - \varepsilon) \cdot [1 - \exp(-\omega \cdot B \cdot \lambda/q)] + \varepsilon \cdot [1 - \exp\{-\omega \cdot B \cdot (t + \lambda/q)\}]$$

Met:  $\varepsilon = \lambda \cdot \pi \cdot (r-d)^2 / (n \cdot Q)$  [dimensieloos]

En  $q = q_0 / (1 - t/n)$  met  $q_0 = Q / \{\pi \cdot (r-d)^2\}$  [m/dag]

Hiermee geldt ook:  $\varepsilon = \lambda / (n \cdot q_0)$

(de correctie op de snelheid van doorstroming in de buis met  $(1 - t/n)$  is nodig omdat door de stagnatie de resterende tijd voor doorstroming kleiner is dan n dagen).

Lineaire benadering:

$$\begin{aligned} C_{dw}/C_{gw} &\approx (1 - \varepsilon) \cdot [\omega \cdot B \cdot \lambda/q] + \varepsilon \cdot \omega \cdot B \cdot (t + \lambda/q) = \\ &= \omega \cdot B \cdot \lambda/q + \varepsilon \cdot \omega \cdot B \cdot t = \\ &= \omega \cdot B \cdot [(1-t/n) \lambda/q_0 + t \cdot \lambda / (n \cdot q_0)] \end{aligned}$$

$$C_{dw}/C_{gw} \approx \omega \cdot B \cdot \lambda/q_0$$

Dit is de bekende formule van VvdB. Het blijkt dat - in de lineaire benadering - de periode van stagnatie irrelevant is (dus ook de factor 3f bij VvdB). Dit geldt - in de lineaire benadering - ook bij meerdere perioden van stagnatie (zolang de totale periode van stagnatie kleiner is dan n).

## Voorbeeldberekening gemiddelde concentratie drinkwater bij 8 uur stagnatie en 16 uur doorstroming per dag (3/3)

- Bij grote  $\lambda$  en/of kleine  $Q$  is  $\varepsilon$  niet verwaarloosbaar.

De complete formule voor een periode van  $n$  dagen met één periode van stagnatie van in totaal  $t$  dagen:

$$C_{dw}/C_{gw} = (1 - \varepsilon) \cdot [1 - \exp(-\omega \cdot B \cdot \lambda/q)] + \varepsilon \cdot [1 - \exp\{-\omega \cdot B \cdot (t + \lambda/q)\}]$$

Met:  $q_0 = Q / \{\pi \cdot (r-d)^2\}$ ,  
 $q = q_0 / (1 - t/n)$  [m/dag]  
en  $\varepsilon = \lambda / (n \cdot q_0)$

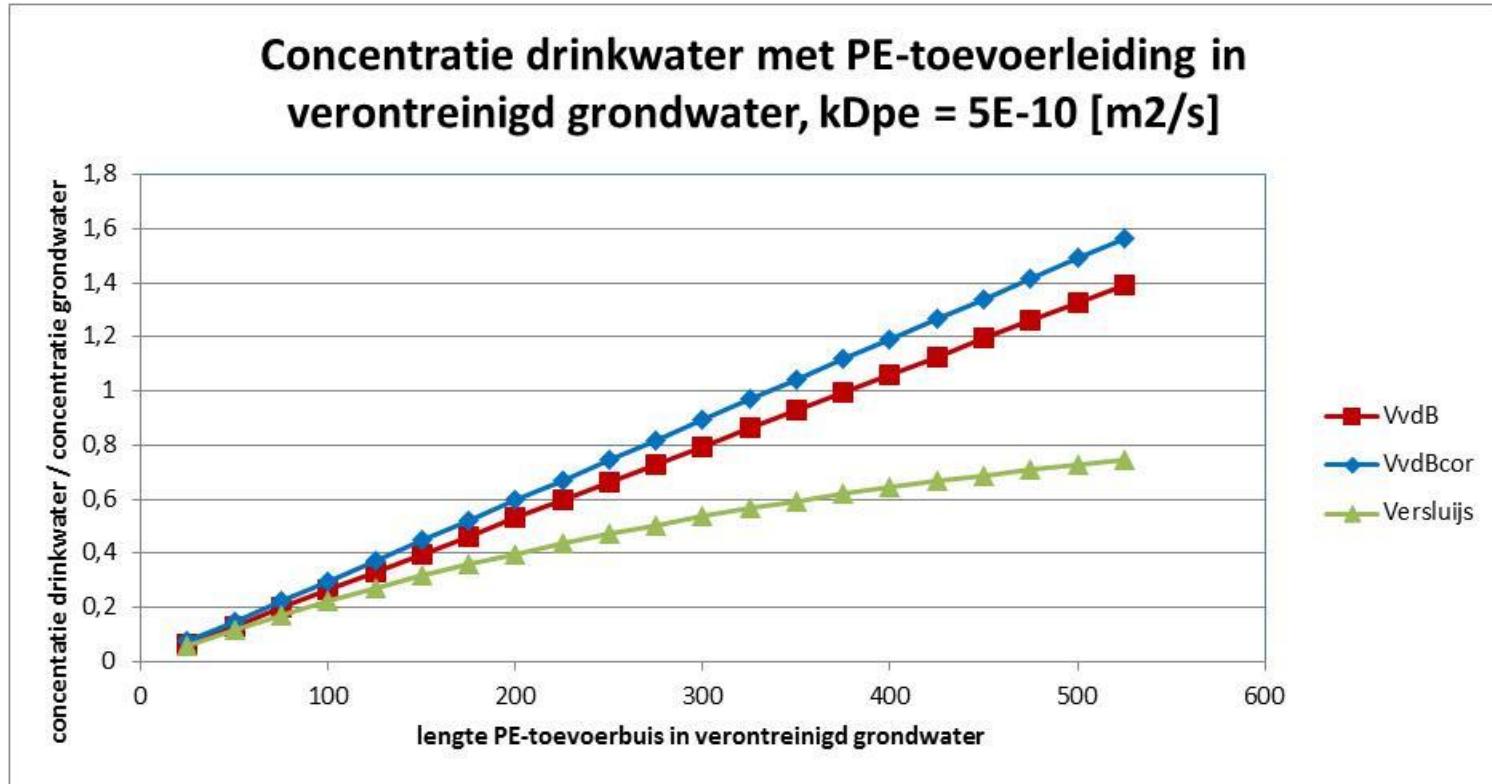
De daggemiddelde concentratie bij één maximale periode van 8 uur stagnatie op 1 dag wordt uitgerekend met  $n=1$  dag en  $t = 8/24$  dag.

De gemiddelde concentratie bij  $p$  perioden van stagnatie is:

$$(C_{dw}/C_{gw})_{gemid,p} = (1-p \cdot \varepsilon) \cdot [1 - \exp\{-\omega \cdot B \cdot L/q\}] + \varepsilon \cdot [1 - \exp\{-\omega \cdot B \cdot (f_1 + L/q)\}] + \dots + \varepsilon \cdot [1 - \exp\{-\omega \cdot B \cdot (f_p + L/q)\}]$$

Na de overgang van stagnatie naar doorstroming kan door de discontinuïteit in de opbouw van het concentratieprofiel in de buiswand een periode optreden waarin nog geen stationaire toestand is ingetreden. Door de opbouw van het concentratieprofiel in de lengterichting van de buis bij doorstroming (zie p.23) is dit effect naar verwachting gering. Bij stagnatie na doorstroming is niet zo'n discontinuïteit.

# Voorbeeldberekening gemiddelde concentratie drinkwater bij 8 uur stagnatie en 16 uur doorstroming per dag (figuur)



VvdB – volgens formule Vonk en van den Berg voor vlakke wand)

VvdB – idem, inclusief correctie voor kromme wand

Versluijs- exponentiële formule (p.25)

# Schatting invloed op diffusie van drukverschil over de buiswand

1. Basis vergelijkingen: Flux van verontreinigende stof (met  $cdw = c$ )

$$J(t) = (kD/d) [C_{gw} - c(t)] + J_w \cdot c(t)$$

$J_w$  is waterflux veroorzaakt door een drukverschil  $J_w = L_p \cdot \Delta P$ ;  $\Delta P < 0$

(als diffusie geen volumestroom veroorzaakt, bij lipofiele stoffen)

$$J(t) = (kD/d) \cdot C_{gw} - [(kD/d) - L_p \cdot \Delta P] \cdot c(t)$$

2. Oplossing bij vlakke wand:

$$c(t) = C_{gw} \cdot (\omega/\omega'') [1 - \exp(-\omega'' \cdot A \cdot t)]$$

met  $\omega = (kD/d)$  en  $\omega'' = \omega - L_p \cdot \Delta P$

als tenminste  $\omega$  bepaald is zonder drukverschil over de wand

3. Als  $(\omega''). A \cdot t$  voldoende klein is er geen invloed van de druk, dit is dan bij benadering:

$$c(t) = C_{gw} \cdot (\omega/\omega'') (\omega''. A \cdot t) = C_{gw} \cdot \omega \cdot A \cdot t$$

de druk zit nog wel in de voorwaarde, dus niet bij grote drukverschillen  
of bij snelle diffusie

4. Op basis van de literatuur wordt bij een waterleidingdruk van 5 -10 bar

de flux  $J_w$  geschat op  $(3 - 6) \cdot 10^{-9}$  m/dag

5. Dit betekent bij een diffuse doorlaatbaarheid van  $4 \cdot 10^{-7}$  tot  $4 \cdot 10^{-4}$  m/dag

een maximaal effect van 0,7 -1,4%, resp.  $0,7 \cdot 10^{-3} - 1,4 \cdot 10^{-3}\%$

dus in het algemeen verwaarloosbaar

# Toepassingsgebied lineaire en exponentiële formules

In het gebied van toepassing zijn de lineaire formules voor de concentraties in het drinkwater meestal voldoende: de lineaire formules wijken minder dan 10% af van de exponentiële formules als het argument kleiner is dan 0,2.  
Ofwel  $[x - \{1 - \exp(-x)\}]/\{1 - \exp(-x)\} < 0,1$  als  $x < 0,2$ .

Dit betekent bij doorstroming van een lengte van 25 m in verontreinigd gebied voor PE40 en PE80  $\log(k \cdot Dpe) < -9$  (met Dpe in  $m^2/s$ )  
bij stagnatie van maximaal ca.  $\frac{1}{3}$  dag voor PE40 en PE80  $\log(k \cdot Dpe) < -7$   
Hierbij is het verschil tussen PE40 en PE80 gering. De gemiddelde waarde van  $\log(kDpe) = -10,44$ . Bij deze gemiddelde waarde en PE40 of PE80 buizen zou de overschatting door de lineaire formules groter dan 10% worden bij stagnatie langer dan 12- 15 uur. Bij doorstroming is de lineaire formule over een groot bereik geldig voor de lengte in verontreinigd gebied.

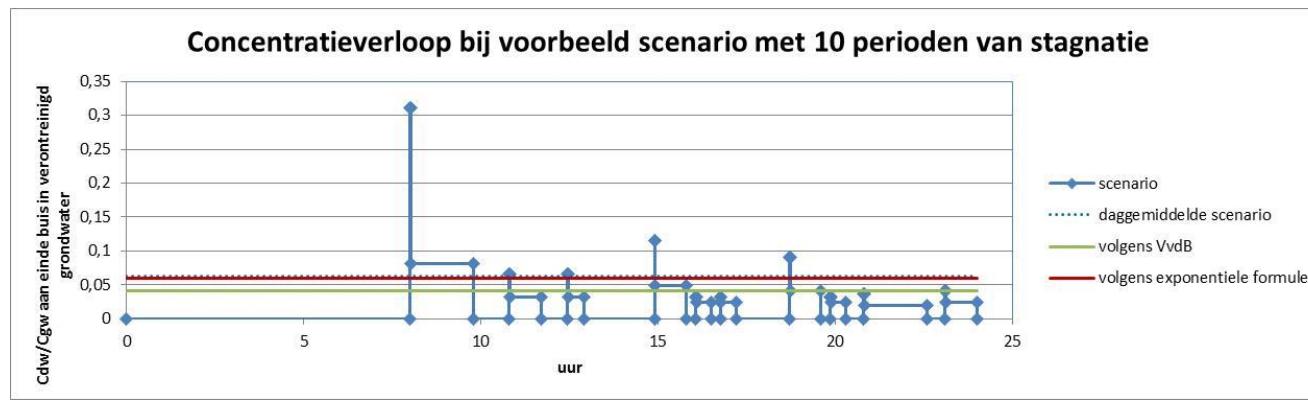
Bij stagnatie bepaalt de duur van de stagnatieperiode de concentratie en de lengte in het verontreinigd gebied het volume. Het volume in de buis in het verontreinigd gebied is meestal relatief klein tov het gebruikte dagvolume.  
Wat is de invloed bij een voorbeeld scenario voor drinkwatergebruik?

# Scenario drinkwatergebruik met herhaalde stagnatie

Wat is de invloed bij een voorbeeld scenario voor drinkwatergebruik?  
PE-40,  $Q = 0,5 \text{ m}^3/\text{dag}$ ,  $\log(kDpe) = -10$  (met  $kDpe$  in  $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $\lambda = 70 \text{ m}$ .



10 Stagnatieperioden  
Maximaal 8 uur en  
Totaal 15 uur.



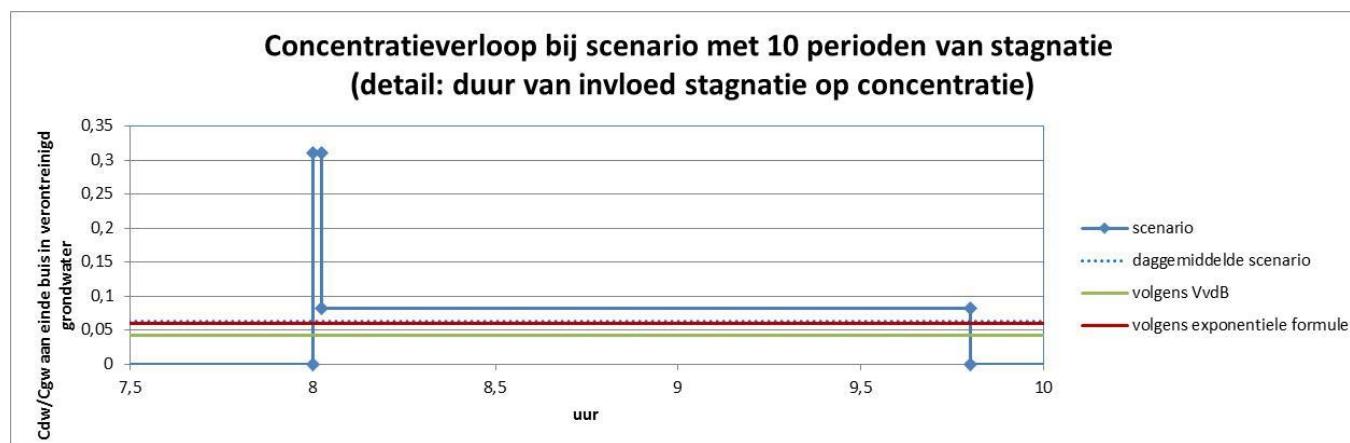
Commentaar:  
Berekening concentraties met formule van p.25, hieruit berekening daggemiddelde.  
De resultaten volgens Vonk en vd Berg (gecorrigeerd met factor  $y$ , zonder 3f) en van de exponentiële formule liggen dicht bij elkaar.  
Voor detaillering rond piekconcentraties zie figuur p.30

# Scenario drinkwatergebruik met herhaalde stagnatie (detail rond optreden maximale stagnatie)

Wat is de invloed bij een voorbeeld scenario voor drinkwatergebruik?  
PE-40,  $Q = 0,5 \text{ m}^3/\text{dag}$ ,  $\log(kDpe) = -10$  (met  $kDpe$  in  $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $\lambda = 70 \text{ m}$ .



10 Stagnatieperioden  
Maximaal 8 uur en  
Totaal 15 uur.



Commentaar:  
Berekening concentraties met formule van p.25, hieruit berekening daggemiddelde. Er is een kortdurende piek na het afsluiten van de stagnatie. Voor een 24 uur grafiek van de concentraties zie figuur p.29. De getoonde piekconcentratie wordt "uitgesmeerd" door opname en afgifte uit de buiswand en door diffusie in de lengte richting. Beide zijn hier verwaarloosd.

# Conclusies

In de dagelijkse praktijk (dagverbruik en maximaal 8 uur stagnatie) is de permeatie vrijwel gelijk aan de permeatie bij een maximaal concentratieverschil. De formules van Vonk –van den Berg zijn een goede benadering, voor de gemiddelden, met de volgende kanttekeningen:

- De aanname van diffusie door een vlakke wand leidt tot een concentratie die circa 10% lager is dan bij berekening met een gekromde buiswand (bij PE40 en PE80 waterleiding buizen). De vergelijkbare formules voor een gekromde wand hebben daarom de voorkeur. (De factor 3f is onnodig).
- Bij snelle diffusie door de buiswand, langere stagnatietijden of langzame doorstroming van de waterleidingbuis zijn de lineaire formules niet meer geldig en geven de afgeleide exponentiële formules een betere benadering. De exponentiële formules zijn over het gehele traject geldig en het gebruik hiervan voorkomt dat berekeningen worden gedaan buiten het geldigheidstraject van de lineaire formules.
- De invloed van de stagnatie op de gemiddelde concentraties in het drinkwater is gering. De stagnatie kan wel leiden tot kortdurende pieken in de concentraties (uitgaande van propstroming) met een relatief klein volume. Het tijdstip van het optreden van de piek in het gebruikte drinkwater na afsluiten van de stagnatie hangt ook af van de lengte van de aansluitende buis tussen einde buis in verontreinigd grondwater en het tappunt.

## Bijlage V Database contaminanten

Gegevens zijn digitaal beschikbaar op aanvraag bij KWR