



Vlaanderen
is materiaalbewust

**Eindrapport
Uitvoering van
steekproefsgewijze metingen
voor het bepalen van de
omvang van de tBA-problematiek
in Vlaanderen**

SAMEN MAKEN WE
MORGEN MOOIER

OVAM

WWW.OVAM.BE

**Eindrapport
Uitvoering van
steekproefsgewijze
metingen voor het bepalen
van de omvang van de
tBA-problematiek in
Vlaanderen**



Documentbeschrijving

1. *Titel publicatie*

Eindrapport Uitvoering van steekproefsgewijze metingen voor het bepalen van de omvang van de tBA-problematiek in Vlaanderen

2. *Verantwoordelijke Uitgever*

Danny Wille, OVAM, Stationsstraat 110, 2800 Mechelen

3. *Wettelijk Depot nummer*

4. *Aantal bladzijden*

72

5. *Aantal tabellen en figuren*

6. *Prijs**

7. *Datum Publicatie*

8. *Trefwoorden*

tBA, MtBE, bron-pad-receptor, biodegradatie, tankstation sites

9. *Samenvatting*

10. *Begeleidingsgroep en/of auteur*

Miet Van Den Eeckhaut (Arcadis), Karen Van Geert (Arcadis), Griet Van Gestel (OVAM), Nele Bal (OVAM), Jan De Wilde (OVAM) Kris Eggermont (Bofas), Inne De Troyer (Bofas),

11. *Contactperso(o)n(en)*

Nele Bal en Griet Van Gestel

12. *Andere titels over dit onderwerp*

Gegevens uit dit document mag u overnemen mits duidelijke bronvermelding.

De meeste OVAM-publicaties kunt u raadplegen en/of downloaden op de OVAM-website: <http://www.ovam.be>

Inhoudstafel

1	Managementsamenvatting	7
2	Inleiding	9
3	Voorkomen en gedrag van tBA in de bodem	11
3.1	Voorkomen van TBA en MtBE (bronnen)	11
3.2	Fysicochemische eigenschappen van tBA en MtBE	13
3.3	Humane blootstellingsroutes voor tBA (in vgl met MtBE en benzeen)	15
3.3.1	Uitdamping naar binnen- of buitenlucht	15
3.3.2	Opname door ingestie van grond	16
3.3.3	Directe opname van grondwater	17
3.3.4	Besluit	17
3.4	Verspreidingsroutes	17
3.4.1	Verspreiding in grondwater	17
3.4.2	Biodegradeerbaarheid	17
3.4.3	Gedrag van BTEX, MtBE en TBA pluimen	21
3.5	Receptor: toxiciteit	28
3.6	Conceptueel Site Model	28
4	Procedure voor staalname, staalconservatie en analyse van TBA en MtBE	31
5	Saneringstechnieken voor tBA en MtBE	33
6	Overzicht aanpak in Europese landen	37
6.1	Inleiding	37
6.2	Inschatting van de tBA problematiek in Vlaanderen	37
6.3	Evaluatie van TBA wetgeving, problematiek en saneringsaanpak in een selectie van EU landen	39
7	Evaluatie beschikbare data	43
7.1	Samenstelling van de dataset	43
7.2	Relatie tussen MtBE en tBA	43
7.3	Verspreiding en pluimlengte van tBA	45
8	Veld-en analysecampagne	49
8.1	Opstellen bemonsterings- en analyseprotocol	49
8.1.1	Uitgevoerde test	49
8.1.2	Vaststellingen	50
8.1.3	Geselecteerde conservatie- en analysemethodes	50
8.2	Selectie sites en bemonsteringsplan	50
8.3	Resultaten van de dataset	51
8.3.1	Overzicht dataset	51
8.3.2	tBA concentraties in effluent van grondwaterzuiveringsinstallaties op sites waar bodemsanering uitgevoerd wordt	52
8.3.3	tBA en MtBE concentraties ter hoogte van 7 in kader van voorliggend onderzoek bemonsterde sites	53
8.3.4	tBA en MtBE concentraties in functie van de afstand tot de bron ter hoogte van bemonsterde sites	55
8.3.5	Sites waar sanering momenteel uitgevoerd wordt	57
8.3.6	Sites waar sanering is afgelopen	58
9	Evaluatie resultaten	59
9.1	Relatie tBA en MtBE concentraties	59
10	Besluit en aanbevelingen	63
10.1	Bemonsterings- en analyseprotocol voor tBA	63
10.2	Voorkomen van MtBE/tBA in kern en pluim	63
10.3	Verspreidingspad van MtBE/tBA	63

10.4	Conceptueel model	64
10.5	Grondwaterzuiveringsinstallaties	64
10.6	Beleidsaanbevelingen	64
Bijlage 1:	Lijst van tabellen	67
Bijlage 2:	Lijst van figuren	69
Bijlage 3:	Bibliografie	71

1 Managementsamenvatting

Voorliggend onderzoek “Uitvoering van steekproefsgewijze metingen voor het bepalen van de omvang van de tBA-problematiek in Vlaanderen” werd uitgevoerd door Arcadis in opdracht van OVAM. De studie dient ter onderbouwing van beleidsmatige beslissingen over de aanpak van de mogelijke milieurisico's van tBA, aangezien onderzoeken met betrekking tot de problematiek van Tert-butyl alcohol of Ter-butanol, 2-methyl-2-propanol, 2-methylpropaan-2-ol beperkt zijn. tBA is geen vluchtige stof. De voornaamste verspreidings- en blootstellingspaden hebben betrekking op verspreiding via grondwater. Net als in de rest van Europa is in Vlaanderen het gehalte tBA in benzine beperkt. In Vlaanderen bestaat geen wettelijke norm voor tBA-concentraties in het grondwater. De door VITO voorgestelde norm van 660 µg/l wordt vaak gehanteerd.

De studie omvatte het maken van een inschatting van de tBA-problematiek in Vlaanderen en het nagaan of BTEX en/of MtBE voor de aanpak van benzineverontreinigingen als gidsstoffen voor tBA gehanteerd kunnen worden. Daarnaast geeft ze ook aanbevelingen met betrekking tot bemonsterings-en staalnameprotocol en wijst ze op mogelijk onvoldoende zuivering van grondwater met verhoogde tBA concentraties wanneer een zuiveringsinstallatie op basis van actief kool wordt gebruikt.

Het onderzoek heeft duidelijk gemaakt dat tBA boven de voorgestelde norm (660 µg/l) in op één na alle onderzochte sites¹ in Vlaanderen samen met MtBE boven de bodemsaneringsnorm (300 µg/l) voorkomt in bron en pluimzones. De verhouding tBa/MtBE is laag (<1) bij concentraties boven de (voorgestelde) bodemsaneringsnorm. Verder werd duidelijk dat tBA met analoge snelheid als MtBE en sneller dan BTEX verspreidt. tBA pluimen zijn bijgevolg niet langer dan MtBE pluimen.

Op basis van bovenstaande vaststellingen wordt voorgesteld om tBA niet systematisch mee op te nemen in het monitoringsprogramma. MtBE is een voldoende gidsparameter voor tBA.

¹ Er werd een dataset opgesteld met tBA en MtBE concentraties afkomstig van grondwaterstaalname ter hoogte van tankstationssites. Bestaande data werd aangevuld met nieuwe data afkomstig van 6 geselecteerde (tankstations)sites. De peilbuis waarvoor afwijkende resultaten werd vastgesteld (verhoogde tBA, geen verhoogde MtBE) betreft een peilbuis die niet in kader van voorliggend onderzoek bemonsterd werd.

2 Inleiding

Voorliggend onderzoek “Uitvoering van steekproefsgewijze metingen voor het bepalen van de omvang van de tBA-problematiek in Vlaanderen” werd uitgevoerd door Arcadis in opdracht van OVAM. De studie dient ter onderbouwing van beleidsmatige beslissingen over de aanpak van de mogelijke milieurisico's van tBA. In tegenstelling tot Methyl-tert-butylether (MtBE; $C_5H_{12}O$), waarvoor reeds uitgebreid wetenschappelijk onderzoek ter beschikking is, zijn onderzoeken met betrekking tot de problematiek van Tert-butyl alcohol of Ter-butanol, 2-methyl-2-propanol, 2-methylpropaan-2-ol (tBA; $C_4H_{10}O$) beperkt. In Vlaanderen bestaat geen wettelijke norm voor tBA-concentraties in het grondwater. De door VITO voorgestelde norm van 660 $\mu g/l$ wordt vaak gehanteerd.

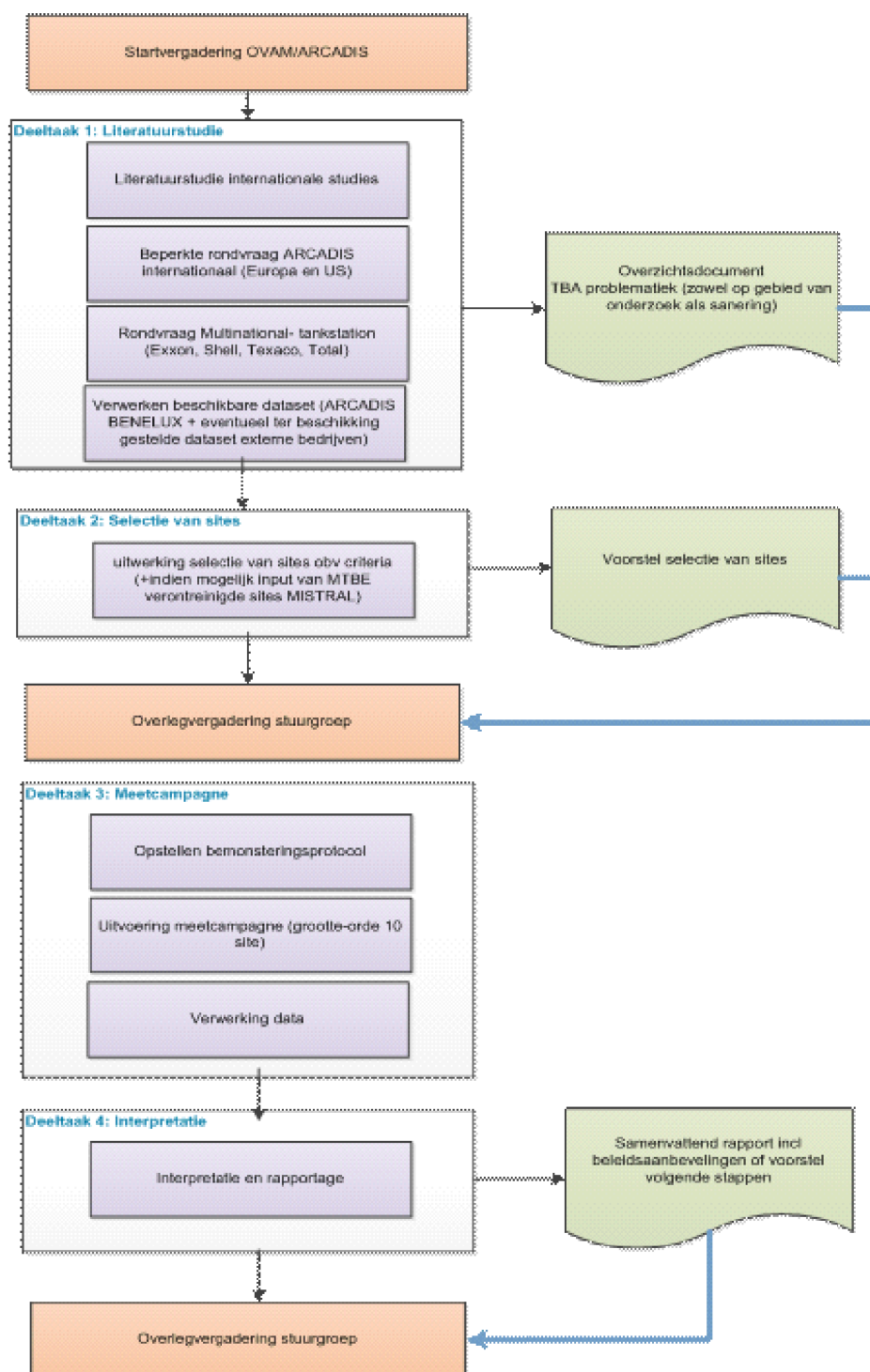
De studie heeft een meerledig doel:

1. Inschatting maken van de tBA-problematiek in Vlaanderen ondermeer door het uitvoeren van steekproefsgewijze metingen van tBA in het grondwater van geselecteerde sites;
2. Nagaan of voor de aanpak van benzineverontreinigingen het voldoende is om te werken aan de hand van de gidsstoffen BTEX en MtBE om ook mogelijke tBA-verontreiniging in het grondwater te onderzoeken en/of te saneren.

Vervolgens wordt uitgaande van bovenstaande doelstellingen een onderbouwing gegeven van beleidsmatige beslissingen over de aanpak van de mogelijke milieurisico's.

De studie omvat volgende deeltaken:

- Literatuurstudie en internationale rondvraag mbt ervaring, procedures, beschikbare data, saneringstechnieken, analysemethoden ed. Hiertoe werden enquêtes rondgestuurd naar verschillende landen waar Arcadis vertegenwoordigd is en werd een uitgebreide literatuurstudie gedaan.
- Steekproefsgewijze staalname op een aantal sites.
- Interpretatie en aanbevelingen.



Figuur 1: Plan van aanpak van het onderzoek.

3 Voorkomen en gedrag van tBA in de bodem

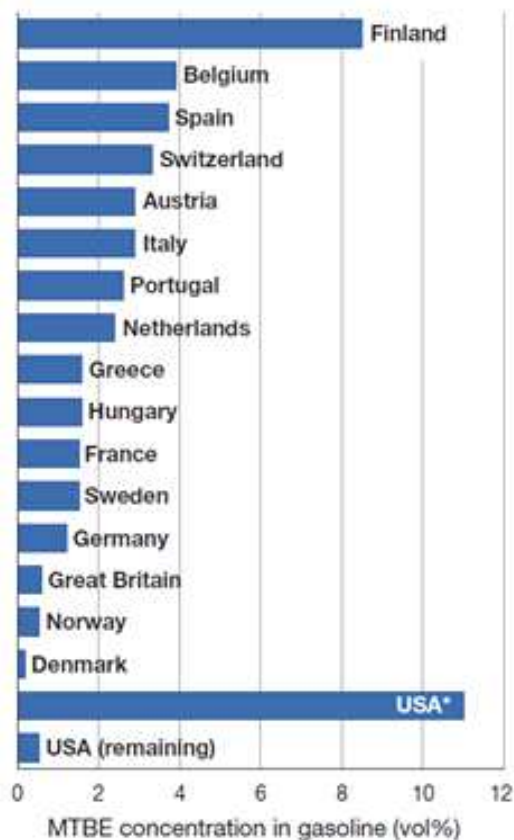
3.1 Voorkomen van TBA en MtBE (bronnen)

Tert-butyl alcohol of Ter-butanol, 2-methyl-2-propanol, 2-methylpropan-2-ol (tBA; $C_4H_{10}O$) en Methyl-tert-butylether (MtBE; $C_5H_{12}O$) zijn organische verbindingen. Beide stoffen werden in de jaren '70 ontworpen en vooral MtBE werd vanaf midden de jaren '80 toegevoegd aan benzine als antiklop middel in motoren ter vervanging van additieven zoals tetra-ethyllood (TEL) en om het rendement van de octaanverbranding te verhogen, uitlaatgassen met lood te reduceren en dus luchtkwaliteit te verbeteren. tBA komt voornamelijk voor als onzuiverheid bij productie van MtBE (Schmidt et al, 2004; EPA, 2005) en als intermediair van MtBE en EtBE (Ethyl-tert butylether) (Schmidt et al, 2004).

Metingen tonen dat in Europa benzine gemiddeld 5,39 m/m% MtBE en 0,03 m/m% tBA bevat (medianen zijn respectievelijk 4,25 en 0,01 m/m%; Tabel 1; bron: Concawe, 2012). Voor 16 Europese landen zou België op Finland na de hoogste MtBE concentratie in benzine hebben (Figuur 2; Schmidt et al., s.d.) gelijkaardige informatie werd niet teruggevonden voor tBA.

	Ether Oxygenates				
	MTBE	ETBE	TAME	DIPE	TBA
Total number of sampling events (n)					
	1,239	1,239	650	650	1,239
Mean (average) concentration in all European gasoline samples in 2000-2009 (m/m%)					
	5.39	0.91	0.29	0.00	0.03
Median concentration in all European gasoline samples in 2000-2009 (m/m%)					
	4.25	0.00	0.00	0.00	0.01
Maximum concentration observed in individual sampling rounds (m/m%)					
Concentration (m/m%)	20.43	15.50	11.22	0.88	1.03

Tabel 1: Gemiddelde, mediane en maximaal gemeten concentraties ether oxygenaten aangetroffen in benzine in 27 Europese landen (Concawe, 2012).



Figuur 2: Gemiddelde MtBE concentraties die in de periode 1996-1997 aan benzine werden toegevoegd in 16 Europese landen en de VS (*In de meerderheid van de VS staten dient een minimale MTBE concentratie toegevoegd te worden om emissienormen te halen).

tBA en MtBE komen vooral in het grondwater terecht via puntbronnen (lekken van opslagtanks, incidenten bij vullen van tanks of productie,...). Voor tBA zijn er twee potentiële puntbronnen:

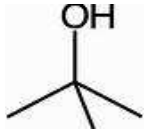
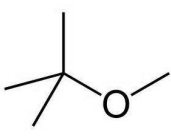
- tBA kan rechtstreeks in de bodem of het grondwater terechtkomen. Dit kan bijvoorbeeld door een lek zijn tijdens productieproces van MtBE of loodvrije brandstof of tijdens het transport (leiding, tank), de opslag (ondergrondse of bovengrondse tank inclusief vulpunt) of het gebruik ter hoogte van een pompstation.
- tBA kan ook onrechtstreeks in de omgeving terechtkomen, namelijk als afbraakproduct bij biodegradatie van MtBE, EtBE, isobutaan of isopentanaan.

Diffuse verspreiding door transport via de atmosfeer en neerslag resulteert meestal in beperkte concentraties in grond- en oppervlaktewater. Voor Zwitserland zijn bijvoorbeeld achtergrondwaarden tussen 0,02 en 0,2 µg/l gemeten in rivieren. Dichter bij tankstations werden iets hogere waarden (gemiddeld 2 µg/l ²) in oppervlaktewater aangetroffen. Deze range is in overeenstemming met gemiddelde Europese oppervlaktewater concentraties opgenomen in CONCAWE (2012).

2 Dit is in de buurt van de detectielimiet van de in literatuur aangeraden analysetechniek voor grondwateronderzoek.

3.2 Fysicochemische eigenschappen van tBA en MtBE

Tabel 2 geeft een overzicht van de belangrijkste eigenschappen van tBA en MtBE. Ter vergelijking worden ook de eigenschappen van benzeen toegevoegd.

Eigenschap	Eenheid	tBA	MtBE	Benzeen	
Formule		C ₄ H ₁₀ O	C ₅ H ₁₂ O	C ₆ H ₆	
Structuur					
EINECS nummer ¹		200-889-7	216-653-1	200-753-7	
CAS nummer ²		75-65-0	1634-04-4	71-43-2	
Molaire massa	g/mol	74,12	88,15	78,11	tBA<B<MtBE
Dichtheid	g/ml	0,786	0,741	0,879	tBA≈MtBE≈B
Oplosbaarheid in water	mg/L (25°C)	2,3 10 ⁵	4,3-5,4 10 ⁴	1,8 10 ³	B<MtBE<tBA
Dampspanning	Pa (25°C)	4.940-5.852	17.600-60.500	12.692	tBA<B<MtBE
Henrycoëfficiënt (H)	(-)(25°C)	0,0004-0,0006	0,0216-0,0555	0,221	tBA< MtBE<B
Adsorptiecoëfficiënt aan koolstof (Log K _{oc})	(25°C)	0,4	0,02-1,1	1,56-2,15	tBA< MtBE<B
Retardatiefactor (fractie organische stof (foc) =0,001 mg/mg, bulk densiteit =1,72 kgL ⁻¹ , porositeit=0,35)	(-)	1,01	1,05	1,19	tBA< MtBE<B
Retardatiefactor (foc=0.01 mg/mg, bulk densiteit =1,72 kgL ⁻¹ , porositeit=0,35)	(-)	1,13	1,51	2,87	tBA< MtBE<B
Octanol-water-partitiecoëfficiënt (Log K _{OW})	(-)	0,35-0,73	0,94-1,6	2,13	tBA< MtBE<B
Bioconcentratiefactor (BCF) ³	(-)	1,09	1,5	3,5-4,4	tBA< MtBE<B
Biodegradeerbaarheid ⁴	- d	0,020-0,024	0,0008-0,0299	0,0007-0,0345	MtBE≈B< tBA
Smelpunt	°C	25,5	-109	5,5	MtBE<B<tBA
Kookpunt	°C	82,2	55,2	80,1	MtBE<B≈tBA
Bodemsaneringnorm (BSN) (Vlaanderen)	µg/L	660 ⁵	300	10	

¹ European INventory of Existing Commercial chemical Substances (Europese lijst van bestaande commerciële [chemische] stoffen).

² Chemical Abstracts Service number (unieke nummering voor chemische elementen).

³ De verhouding tussen een chemische concentratie in een organisme en in water. BCF en log K_{OW} staan in relatie met elkaar. Hoe hoger de BCF hoe schadelijker voor organismen. In Europa worden stoffen met $BCF > 100$ beschouwd als stoffen die sterk in organismen wordt opgenomen (Buwal, 2004a). In de REACH wetgeving omtrent gevaarlijke stoffen worden zorgwekkende persistente organische stoffen ingedeeld als persistente, bioaccumulerende én toxische stoffen (PBT-stoffen; $BCF > 2.000$) of zeer persistente en sterk bioaccumulerende stoffen (zPzB-stoffen; $PCB > 5.000$).

⁴ Kolhatkar et al., 2000. Zie Hoofdstuk 2.4.2 voor degradatiesnelheden voor verschillende redoxcondities.

⁵ Zoals voorgesteld in Holderbeke et al., 2015.

Tabel 2: Belangrijke eigenschappen van tBA, MtBE en Benzeen (Bron : Buwal, 2004; CONCAWE, 2012 en Holderbeke et al., 2015).

3.3 Humane blootstellingsroutes voor tBA (in vgl met MtBE en benzeen)

3.3.1 Uitdamping naar binnen- of buitenlucht

Stofeigenschappen die bepalend zijn voor humane blootstelling zijn weergegeven in onderstaande Tabel 3.

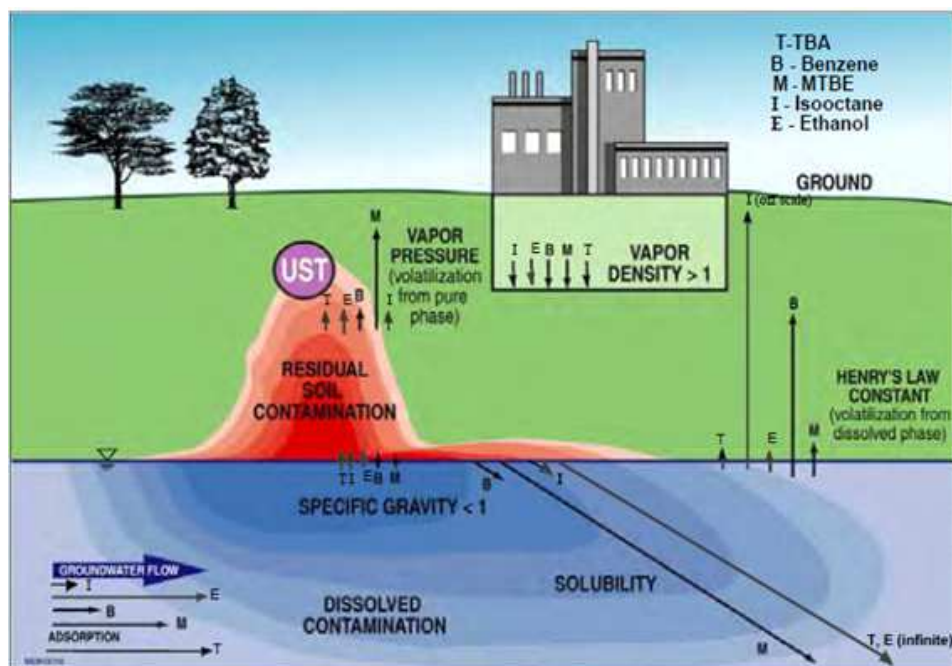
Stofeigenschap		Invloed op blootstellingsroute
Henry coëfficiënt	tBA<MtBE<B	Uitdamping
Dampspanning	tBA<B<MtBE	Uitdamping uit puur product
Kow of Koc	tBA<MtBE<B	Opname door planten

Tabel 3: Stofeigenschappen die blootstelling van tBA beïnvloeden en vergelijking met stofeigenschappen van MtBE en benzeen. Zie Tabel 2 voor de specifieke waarden van de stofeigenschappen.

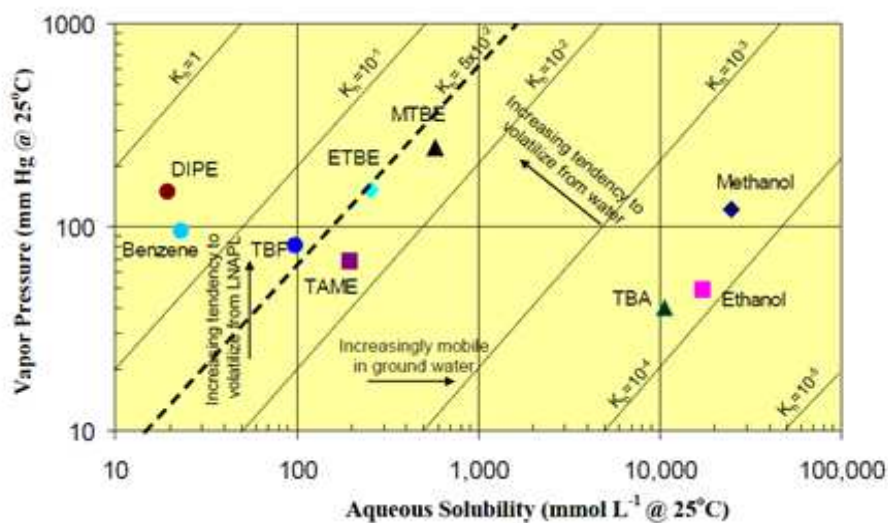
De dampspanning bepaalt de mate van uitdamping van puur product voor benzeen, tBA en MtBE. De waarden voor tBA is een grootteorde kleiner dan voor B en MtBE, dat de hoogste waarde heeft. Dit verklaart waarom uitdamping van tBA uit puur product lager is dan voor B en MtBE. Deze blootstellingsroute wordt samen met andere blootstellings- en verspreidingsroutes weergegeven in Figuur 3.

In afwezigheid van puur product bepaalt de Henry constante ($H = C_{\text{lucht}} / C_{\text{water}}$) hoe gemakkelijk een component uitgewisseld wordt tussen water en lucht. H hangt af van de dampspanning en de oplosbaarheid (Figuur 4). De dampspanning voor tBA is ongeveer een grootteorde lager dan voor benzeen en MtBE. tBA is dus de minst vluchtige parameter. tBA is echter het gemakkelijkste oplosbaar in water. De oplosbaarheid is namelijk respectievelijk drie en één grootteordes hoger voor tBA en MtBE dan voor Benzeen. Vandaar dat benzeen een hogere H waarde heeft dan tBA en MtBE en dus eerder de neiging heeft om naar de bodemlucht uitgewisseld te worden terwijl vooral tBA maar ook MtBE eerder in opgeloste fase (in grondwater) aanwezig zullen zijn.

Uit bovenstaande kan besloten worden dat de bijdrage aan blootstelling van tBA via de luchtfase eerder beperkt is voor een tBA verontreiniging.



Figuur 3: Belangrijkste blootstellings- en verspreidingsroutes voor tBA, MtBE en andere benzinecomponenten (Bron : Moyer et al., 2006).



Figuur 4: Henry constante uitgedrukt als relatie tussen luchtdruk, oplosbaarheid en vluchtigheid voor verschillende componenten van benzine (Bron: ITCR, 2005).

3.3.2 Opname door ingestie van grond

De hoge oplosbaarheid van tBA in vergelijking met de beperkte adsorptie aan de bodem, zorgt dat tBA voornamelijk in grondwater aanwezig is en slechts in beperkte mate in grond geadsorbeerd blijft.

3.3.3 Directe opname van grondwater

Voor Vlaanderen of Europa werden geen achtergrondwaarden voor tBA in het grondwater teruggevonden. Voor de Europese landen werden enkel voor oppervlaktewater achtergrondwaarden tussen 0,02 en 2 µg/l teruggevonden voor tBA. Dit is onder de norm voor drinkwater.

Indien tBA in grondwater voorkomt en het grondwater als drinkwater gebruikt wordt, is blootstelling aan de verontreiniging mogelijk.

3.3.4 Besluit

Uit bovenstaande kan besloten worden dat de enige relevante blootstellingsroute voor tBA het direct gebruik van grondwater voor menselijke consumptie is.

3.4 Verspreidingsroutes

3.4.1 Verspreiding in grondwater

Stofeigenschappen die bepalend zijn voor verspreiding in verzadigde zone zijn weergegeven in onderstaande Tabel 4.

Stofeigenschap		Invloed op blootstellingsroute
Kow/Koc	$tBA < MtBE < B$	Opname door planten Sorptie aan bodem/retardatie verspreiding
Densiteit	Zelfde grootteorde en < 1	Verspreiding - vorming LNAPL
Oplosbaarheid (S)	$B < MtBE < tBA$	Verspreiding Vorming LNAPL
Biodegradeerbaarheid	$B \approx MtBE < tBA$	Verspreiding

Tabel 4: Stofeigenschappen die verspreiding van tBA beïnvloeden en vergelijking met stofeigenschappen van MtBE en benzeen. Zie Tabel 2 voor de specifieke waarden van de stofeigenschappen.

Door de relatief hoge oplosbaarheid (Figuur 3 en Figuur 4), relatief lage sorptie en retardatie en relatief trage biodegradatie is het verspreidingspad voor tBA via het grondwater belangrijker in vergelijking met verspreiding in de lucht (via uitdamping).

3.4.2 Biodegradeerbaarheid

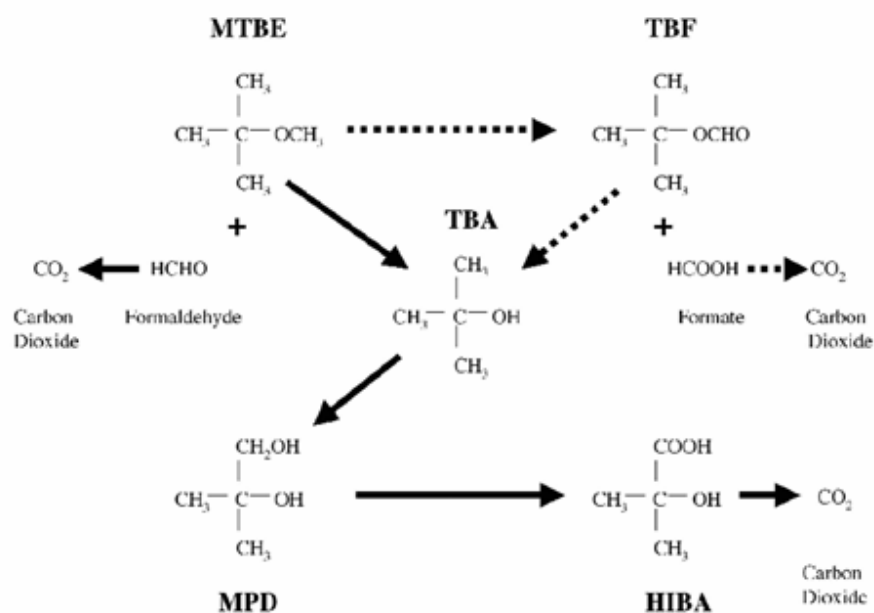
3.4.2.1 Aërobe versus anaërobe afbraak

De biodegradeerbaarheid van tBA en MtBE tot koolstofdioxide en water onder invloed van bacteriën die van nature aanwezig zijn in de bodem is in meerdere studies aangetoond voor aërobe afbraak (Tabel 5). Figuur 5 geeft een overzicht van de afbraakpaden van MtBE via aërobe biodegradatie. Aërobe omstandigheden worden vaak aangetroffen aan de rand van de

pluim (Figuur 6) waar MtBE en tBA zich door hun hoge oplosbaarheid, beperkte sorptie en lagere retardatiesnelheid hebben afgescheiden van andere benzinecomponenten (zie ook Hoofdstuk 2.6). De kern waar ook hoge concentraties MtBE en tBA aanwezig kunnen zijn heeft vaak zuurstofarme condities. Bijgevolg dient afbraak anaëroob te gebeuren (EPA, 2007).

Anaërobe afbraak van tBA is minder duidelijk en werd lange tijd in vraag gesteld. Er bestaat bijvoorbeeld onduidelijkheid rond de invloed van BTEX. Er werden zowel inhiberende als bevorderende resultaten bekomen. Recent werd afbraak onder anaërobe en anoxische condities bevestigd in een aantal studies voor elektron acceptoren zoals nitraat, ijzer (Fe^{3+}), mangaan (Mn^{4+}) sulfaat en methanogene condities (Tabel 5), maar de gerapporteerde afbraaksnelheid varieert echter sterk en verloopt trager dan onder aërobe omstandigheden. Tabel 6 geeft bijvoorbeeld een overzicht van gemiddelde biodegradatiefactoren voor MtBE en tBA. De waarden tonen dat

- onder dezelfde redoxcondities degradatie van tBA normaal sneller verloopt dan voor MtBE;
- onder aërobe condities tBA snel afgebroken wordt (0,117 d-1);
- onder methanogene omstandigheden de afbraaksnelheid van tBA een grootteorde lager is (0,012 d-1; CONCAWE, 2012) dan onder aërobe omstandigheden (maar wel nog hoger dan onder andere anaërobe redoxconcentraties ($\text{Fe} - \text{SO}_4$)). Dit is verschillend van MtBE waarvoor voor aërobe en methanogene condities afbraaksnelheden van dezelfde grootteorde werden gerapporteerd.



Figuur 5: Biodegradatie van MTBE en intermediair tBA onder aerobe omstandigheden (volle peilen geven de dominante afbraakpaden aan) (Bron: CONCAWE, 2012).

Redox conditions	MTBE	TBA	TAME	ETBE
Aerobic	35	11	4	n.d.
Nitrate reducing	10	4	n.d.	n.d.
Fe-reducing	5	n.d.	n.d.	n.d.
Mn-reducing	3	2	n.d.	n.d.
Sulphate reducing	4	5	n.d.	n.d.
Methanogenic	21	8	1	n.d.
Anaerobic*	19	14	1	1

n.d. = no data

* not specified anaerobic conditions (not included in sum of above mentioned redox conditions)

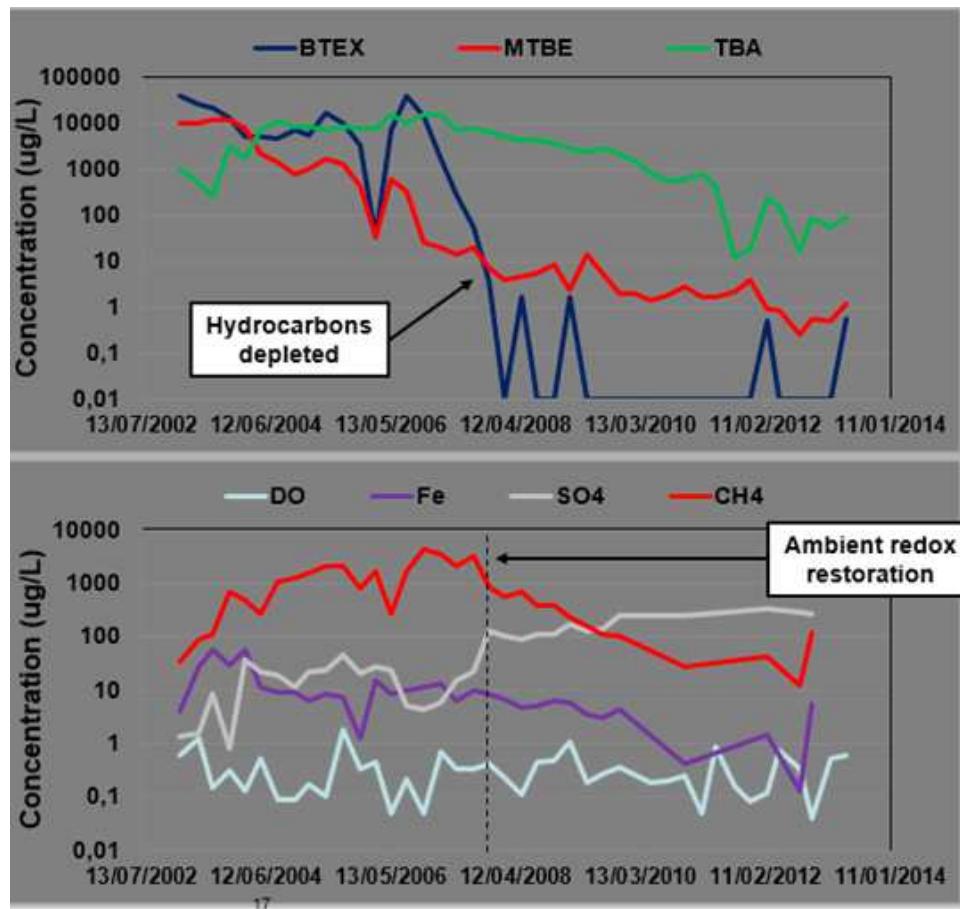
Tabel 5: Aantal sites waar onder verschillende condities biodegradatie werd vastgesteld (Bron : Concauwe, 2012).

Scale	MTBE	TBA
	Oxygen / Nitrate	
Field	0.016 – 0.0012	-
Laboratory	0.0041	0.1175
	Fe – SO4	
Field	-	0.0021
Laboratory	0.0002*	-
	Methanogenic	
Field	0.01371	0.01978
Laboratory	0.0199	0.03**

* single value Landmeyer et al (1998)

** single value Kolhatkar et al (2002)

Tabel 6: Gemiddelde biodegradatiefactoren (d-1) voor MtBE en tBA zoals gemeten op sites of in het laboratorium (Bron: CONCAWE, 2012).

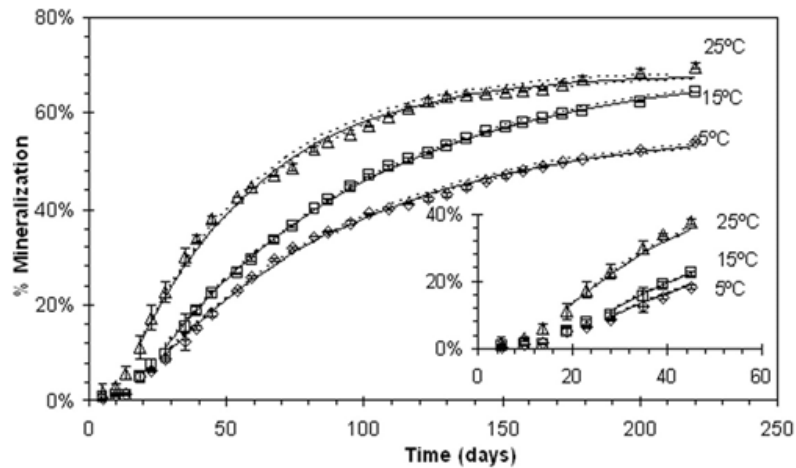


Figuur 6: Afbraak van Benzene, MtBE en tBA ter hoogte van een bronzone waar concentraties BTEX, MtBE en tBA systematisch afbreken (Arcadis US).

Figuur 6 toont aan dat in de bronzones anaërobe condities heersen, koolstof aanwezig is en afbraak van benzene en MtBE optreedt, waardoor er een tijdelijke stijging in tBA vastgesteld wordt. De pluim kan anaërobe of anoxische condities hebben, maar heeft minder koolstofbron. Afbraak van MtBE en tBA treedt op (beide concentraties dalen). Aan de rand van de pluim heersen eerder aërobe condities en breken beide parameter snel verder af (Arcadis).

In geval van natuurlijke aërobe biodegradatie wordt afbraak vastgesteld zonder dat een katalysator wordt geïnjecteerd. Stoffen die in aanmerking komen als katalysator zijn elektronen acceptoren (zuurstof bronnen zoals lucht, zuurstofperoxide), voedingstoffen (stikstof en fosfor), cosubstraten (propan) of bacteriën (bioaugmentatie).

Slaagkansen voor afbraak van MtBE en tBA door middel van biodegradatie worden bepaald door fysische factoren zoals hydraulische geleidbaarheid, hydraulische gradiënt en organisch gehalte van de aquifer. Belangrijke chemische parameters zijn omvang van de verontreiniging, de zuurstofconcentratie, de pH, organische en anorganische concentraties aan elektron donors, de concentraties aan voedingstoffen en preferentiële anorganische stoffen die zuurstof meer verbruiken dan MtBE en tBA zelf (vb. Fe^{2+}). Algemeen kan gesteld worden dat de hoogste slaagkansen bekomen worden op sites met permeabele ($K > 10^{-4}$ cm/sec), homogene hydrogeologie en voldoende aanwezigheid van natuurlijke nutriënten. Bijkomend opwarmen van de bodem tot 25°C kan biodegradatie versnellen (Figuur 7).



Figuur 7: Cumulatieve mineralisatie van tBA bij 5, 15 en 25°C. Verticale balkjes geven standaard deviatie aan (Greenwood et al., 2007).

3.4.2.2 Besluit

Tabel 7 vat de belangrijkste besluiten met betrekking tot biodegradatie van tBA en MtBE samen.

	Biodegradatie van tBA	
Locatie	Rand van de pluim	Kern en pluim
Snelheid	Aëroob snelst (Sneller voor tBA dan voor MtBE)	Sterk variabel, anaëroob trager dan aëroob (Gelijkaardige snelheid voor tBA en MtBE)
Afbraak-mechanisme	Oxidatie van MtBE en intermediair tBA Katabolische afbraak van MtBE en tBA	Reductie van MtBE en tBA onder nitraat, ijzer (Fe ³⁺), mangaan (Mn ⁴⁺) sulfaat en methanogene condities Aanwezigheid van een elektronen donor noodzakelijk Mineralisatie tot CO ₂ mogelijk

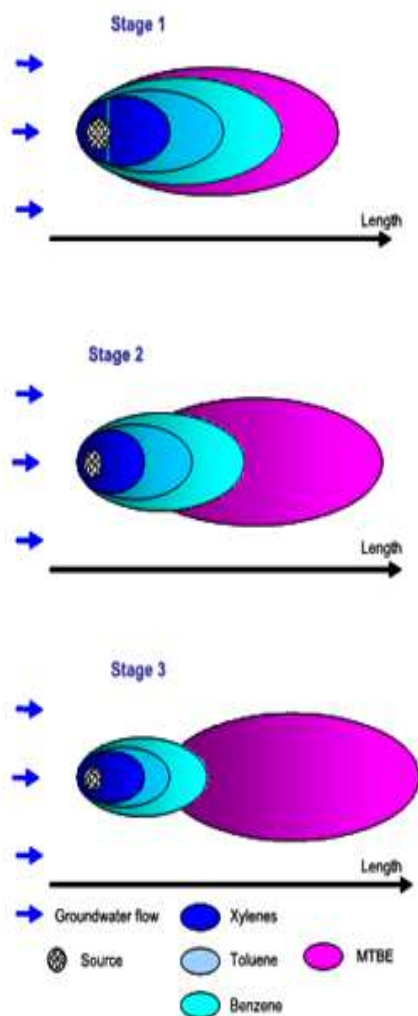
Tabel 7: Samenvatting met betrekking tot biodegradatie van tBA en MtBE.

3.4.3 Gedrag van BTEX, MtBE en TBA pluimen

Uit de voorgaande paragrafen is duidelijk geworden dat eens BTEX, MtBE en tBA in het grondwater zijn opgenomen, de stoffen aan een verschillende snelheid zullen verspreiden.

In 2007 publiceerde Stupp et al. het schematisch overzicht van de pluimevolutie ter hoogte van een BTEX en MtBE verontreiniging (Figuur 8). Dit schema vertrekt van de veronderstelling dat MtBE in de loop van het afbraakproces sneller verspreidt en bijgevolg een langere pluimlengte heeft. In het meest extreme geval zou de MtBE pluim zich ontkoppelen van de BTEX pluim.

Op basis van de fysico-chemische eigenschappen wordt voor tBA vermoed dat tBA minstens even snel als de MtBE verontreiniging verspreidt.



Figuur 8: Schematisch overzicht van de verschillende fasen die een BTEX en MtBE pluim doormaakt ter hoogte van een tankstation waar een benzine lek heeft plaatsgevonden (STUPP, 2007).

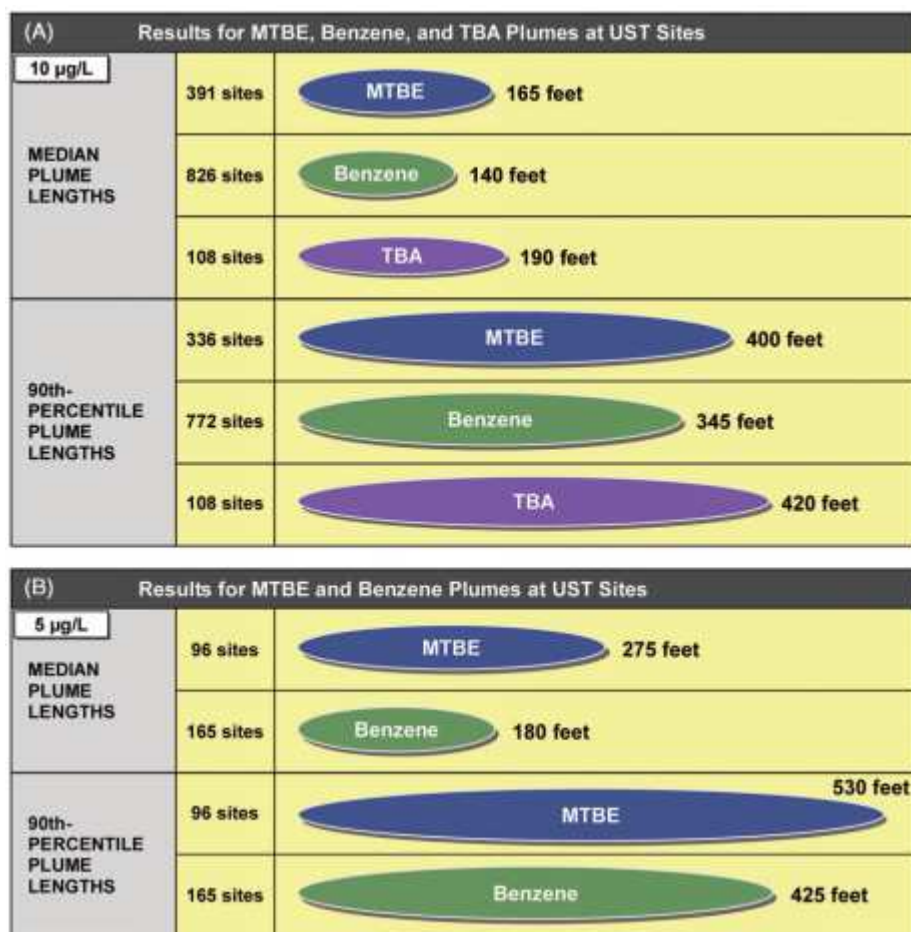
Figuur 8 onderscheidt 3 fasen :

- (1) BTEX en MtBE vormen één gezamenlijke pluim;
- (2) De MtBE pluim ontwikkelt zich sneller dan de BTEX pluim;
- (3) De BTEX pluim stabiliseert en MtBE ontwikkelt zich verder. In het meest extreme geval leidt dit tot volledige ontkoppeling van de MtBE pluim.

De laatste jaren hebben verschillende wetenschappelijke studies het evolutiemodel in Figuur 8 getoetst aan de realiteit door de pluimlengtes van benzeen, MtBE en tBA voor een dataset van tankstationssites te onderzoeken. De studie van Connor et al. (2014) is de meest recente en de meest uitgebreide aangezien deze studie ook de data van 13 voorgaande overzichtsstudies bevat. De studie omvat enkel data van tankstations in de VS, waar MtBE en tBA concentraties

vaak hoger zijn dan in Europa. In totaal bevat de dataset 1.300, 500 en 108 pluimlengtes voor respectievelijk benzeen, MtBE en tBA.

Figuur 9 geeft een overzicht van de gemiddelde lengte van benzeen, MtBE en tBA.



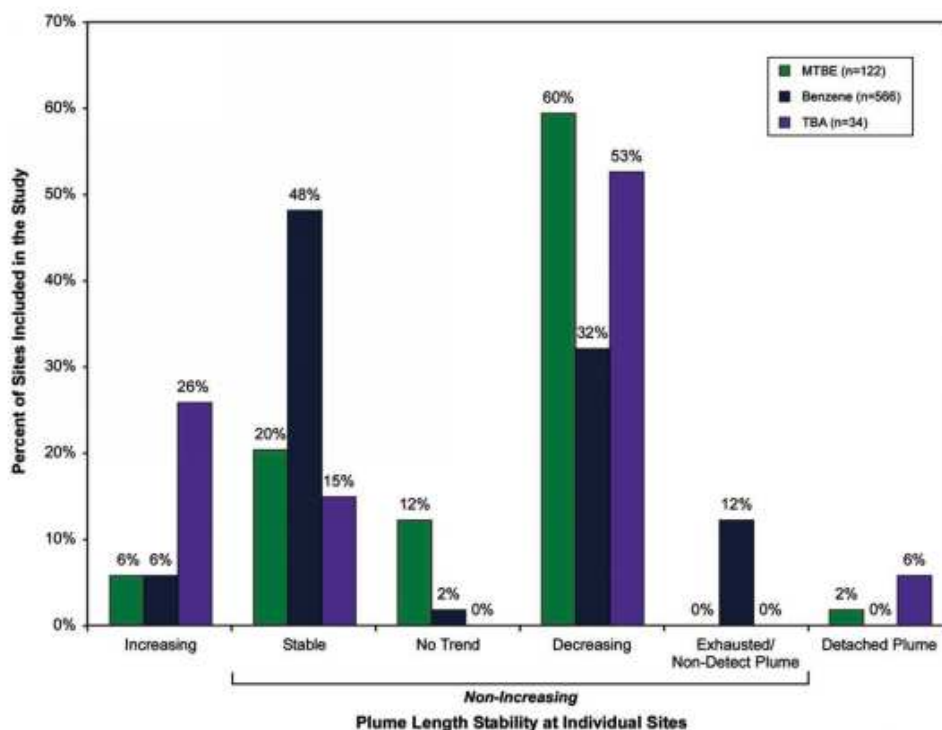
Figuur 9: Gewogen gemiddelde waarden van de mediane en 90-percentiel pluimlengte voor benzeen, MtBE en tBA ter hoogte van tankstation in de VS. De pluim wordt beschouwd als de zones met concentraties boven (A) 10 en (B) 5 µg/l (Connor et al., 2014).

Met betrekking tot gemiddelde lengte van benzeen, MtBE en tBA werd in de studie van Connor et al. (2014) besloten dat (Figuur 9):

- Benzeen en MtBE een zelfde gewogen gemiddelde pluimlengte hebben. De gemiddelde 90-percentiel pluimlengte bedraagt respectievelijk 345 en 400 feet (105 en 122 m) bij afbakening van de pluim op basis van concentraties boven 10 µg/l. De vergelijkbare lengte is vermoedelijk voornamelijk te verklaren doordat beide stoffen biodegradeerbaar zijn in aëroob grondwater en in de meeste anaërobe geochemische omstandigheden;
- Voor uitzonderlijk lange benzeen en MtBE pluimen (> 2000 feet of 300 m; <<1% van de dataset) een gelijkaardige trend wordt bekomen. Omwille van hun afwijkende lengte werden ze echter niet opgenomen in de normale dataset;

- De gewogen gemiddelde pluimlengte van tBA statistisch gezien niet afwijkt van die van benzeen en MtBE. De gemiddelde 90-percentiel pluimlengte voor tBA bedraagt 420 feet (128 m) bij afbakening van de pluim op basis van concentraties boven 10 µg/l. Dit is 5% groter dan gemiddelde 90-percentiel pluimlengte van MtBE;
- De beperkte spreiding in pluimlengte voor respectievelijk benzeen, MtBE en tBA doet vermoeden dat bovenstaande vastgestelde statistische relatie tussen pluimlengte van benzeen, MtBE en tBA geldig is ongeacht de hydrogeologische omstandigheden (Connor et al., 2014). Dit is in overeenstemming met andere studies die aangetoond hebben dat pluimlengte niet bepaald wordt door hydrologische geleidbaarheid en lokale bodemcondities.

Figuur 10 geeft inzicht in de stabiliteit van de pluim.



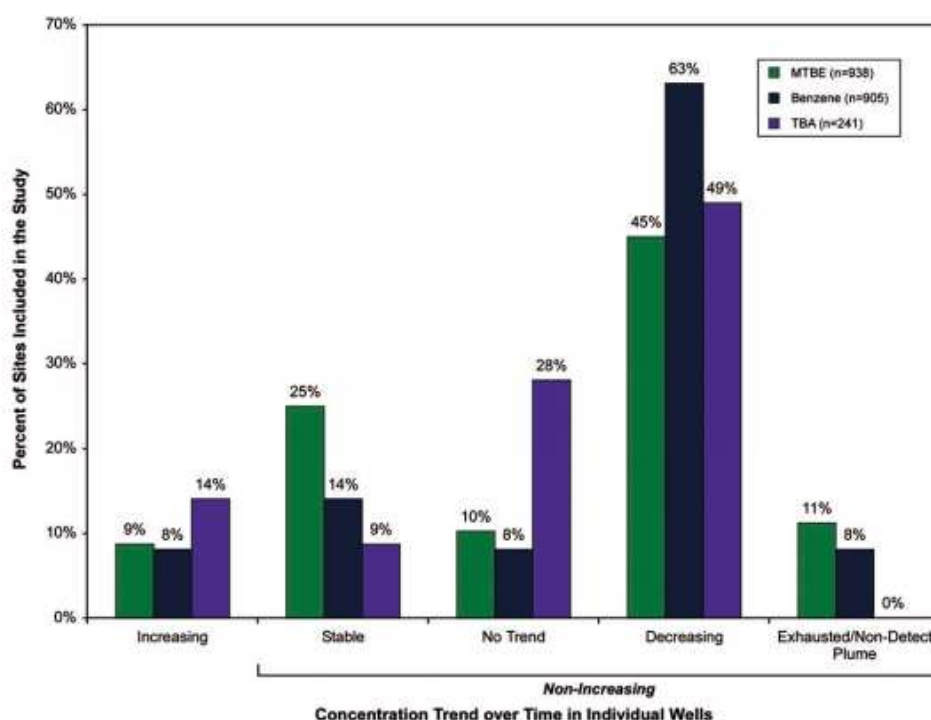
Figuur 10: Vergelijking tussen de stabiliteit van benzeen, MtBE en tBA pluimen ter hoogte van tankstations in de VS (Connor et al., 2014).

Met betrekking tot stabiliteit van de pluim werd in de studie van Connor et al. (2014) besloten dat (Figuur 10):

- Pluimstabiliteit kan bepaald worden op basis van evolutie van pluimlengte (afname in/ constante/ toename in lengte van pluim) of van concentraties in de tijd (dalende/constante/ stijgende concentraties op welbepaalde locaties in de pluim);
- Pluimen kunnen groeien, stabiel zijn, krimpen of verdwijnen (ASTM, 2010);
- Slechts 6% van de benzeen en MtBE pluimen toenemen in lengte. De overige vertonen voornamelijk een stabiele of dalende trend;
- 26% van de tBA pluimen groeien. Dit hoger percentage in vergelijking met benzeen en MtBE kan te maken hebben met een tijdelijke toename van tBA door biodegradatie van MTBE;

- Slechts 1 van de 13 overzichtsstudies het voorkomen van ontkoppelde MtBE pluimen vermeldde (ter hoogte van 2 van de 41 sites; Kamath et al., 2012). Op deze 2 sites werd echter waargenomen dat de MtBE pluimen na verloop van tijd ook terug in lengte afnamen.

Figuur 11 geeft inzicht in de evolutie van benzeen, MtBE en tBA concentraties in monitoringsfilters.



Figuur 11: Evolutie van benzeen, MtBE en tBA concentraties in monitoringsfilters ter hoogte van tankstations in de VS.

Met betrekking tot de evolutie in concentratie in individuele peilbuizen binnen een zelfde pluim kunnen vrij gelijkaardige conclusies getrokken worden op basis van de studie van Connor et al. (2014) (Figuur 11):

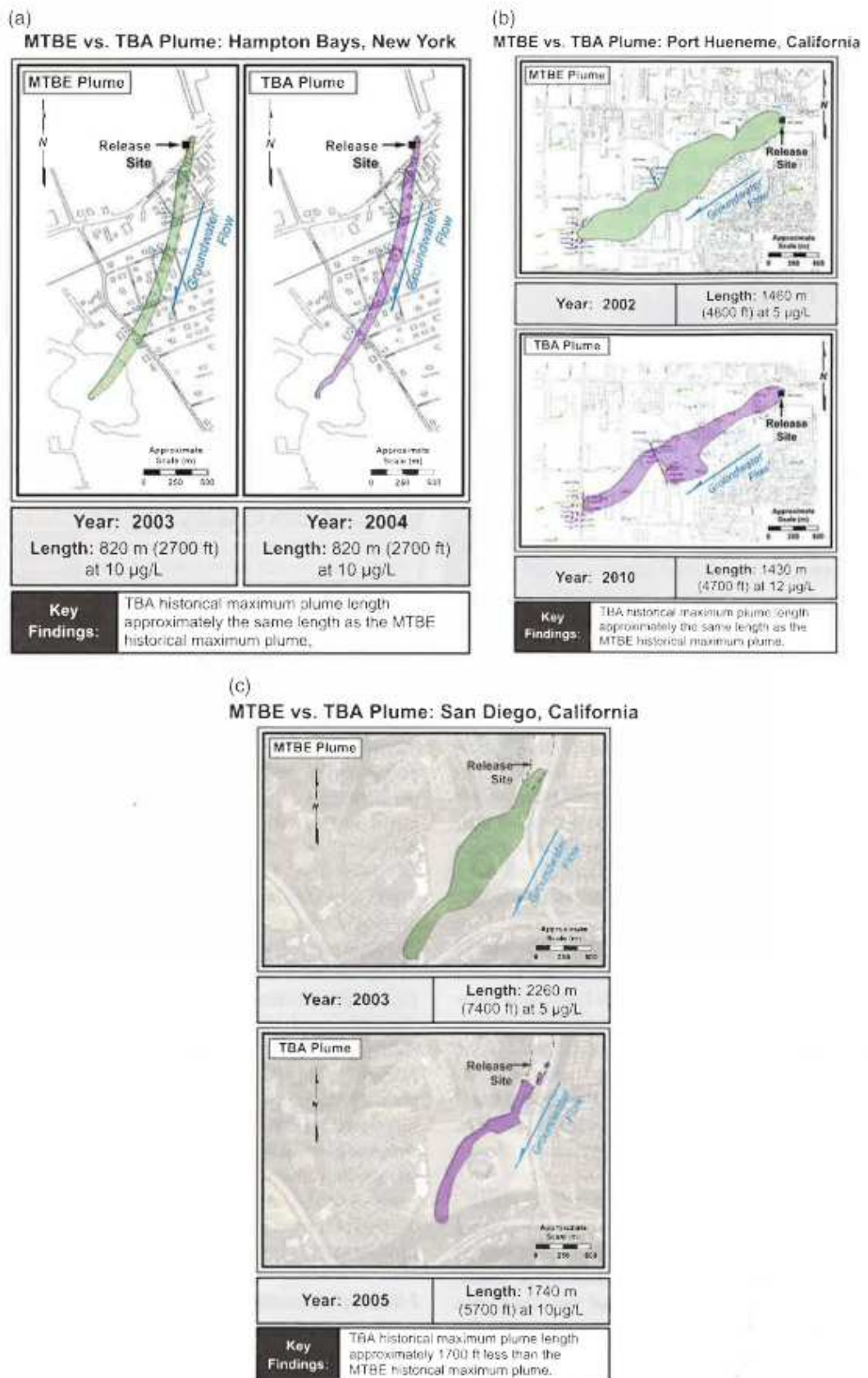
- Concentraties in benzeen, MtBE en tBA vertonen een niet-stijgende trend (respectievelijk 92, 91 en 84%) ter hoogte van bijna alle filters. Voor benzeen nemen de concentraties wel vaker af (63%) dan voor MtBE (45%) en tBA (49%). Aangezien tBA een afbraakproduct is van MtBE worden voor iets meer peilbuizen stijgende concentraties in de tijd vastgesteld (14% tov 9% voor MtBE).

Er kan besloten worden dat het schematische overzicht (Figuur 8) niet statistisch werd bevestigd wanneer data van honderden pluimlengte samen worden geanalyseerd. Gemiddelde pluimlengtes van tBA zijn wel iets hoger dan die van MtBE en benzeen, en tBA pluimen lijken iets vaker (tijdelijk) te groeien, maar verschillen zijn niet significant.

Hierboven werd reeds aangegeven dat lange verontreinigingspluimen afzonderlijk werden behandeld door Connor et al. (2014), De studie van McDade et al. (2015) heeft 9 lange MtBE

pluimen met een lengte tussen 820 en 3,200 m afzonderlijk onderzocht. Het betroffen allemaal sites uit de VS waarvoor een multitemporele dataset beschikbaar was. Ze stelden vast dat in 10 jaar tijd voor 5 van de pluimen de pluimlengte met 75% gereduceerd was en dat MtBE concentraties tussen 93 en 100% gedaald waren. Voor 3 sites waren eveneens tBA concentraties beschikbaar. Figuur 12 geeft ter vergelijking de maximale MtBE en tBA pluimen. De figuur toont dat MtBE en tBA gelijkaardige pluimlengte hebben. Dit kan voor twee sites wel gelinkt zijn aan een de aanwezigheid van een biobarrière stroomafwaarts van de kernzones.

Er kan bijgevolg besloten worden dat het besluit van Connor et al. (2014) ook geldig is voor lange pluimen.



Figuur 12: Vergelijking van maximale pluimlengte voor MtBE en tBA ter hoogte van zeer lange MTBE pluimen (McDade et al., 2015).

3.5 Receptor: toxiciteit

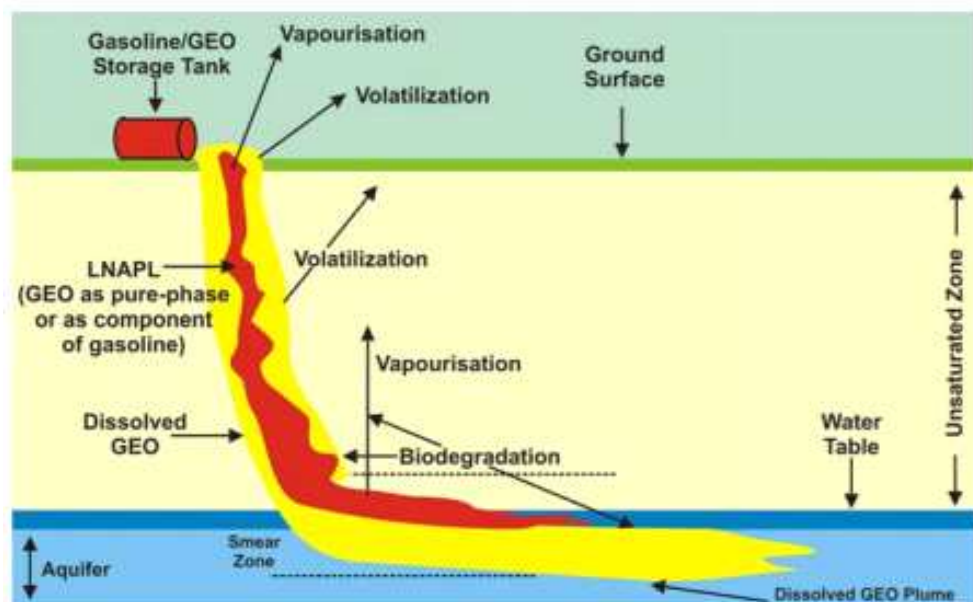
De toxicologie van tBA werd door VITO in opdracht van OVAM onderzocht (Van Holderbeke et al. 2015). In dit onderzoek werd tBA als een niet-carcogeen beschouwd. tBA wordt vlot geabsorbeerd via de orale route, maar slechts beperkt via de huid (mogelijk oogirritatie, minimale huidirritatie). Eens geabsorbeerd, wordt het snel verdeeld naar de organen. Eliminatie verloopt vlot, maar is dosisafhankelijk (hogere dosissen hebben een langere halfwaardetijd).

Voor een gedetailleerd overzicht wordt naar de studie verwezen. Bovenstaande waarnemingen zijn in overeenstemming met studies uitgevoerd in andere landen zoals bijvoorbeeld de Zwitserse studie uitgevoerd door BUWAL (2014).

In vergelijking met MtBE dat vrij hoge geur en smaak drempelwaarde heeft (2,5-190 µg/l voor geur en 2,5-680 µg/l voor smaak) zijn deze drempelwaarden voor tBA ongeveer 1.000 keer lager (BUWAL, 2014).

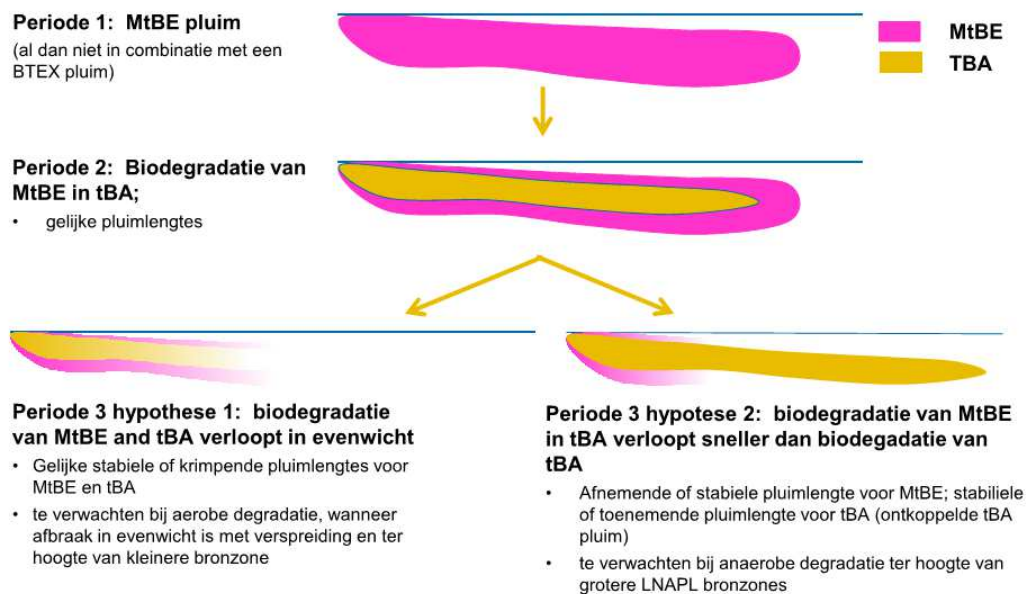
3.6 Conceptueel Site Model

De in voorgaande hoofdstukken beschreven blootstellings- en verspreidingsroutes worden schematisch samengevat in onderstaand (Figuur 13) conceptueel site model voor benzinecomponenten die ten gevolge van een lek in de bodem terecht komen. In de pluim wordt enkel onderscheid gemaakt tussen puur product en product in oplossing.



Figuur 13: Conceptueel model indien benzinecomponenten ten gevolge van een lek op het grondoppervlak terechtkomen en vervolgens in de onverzadigde en verzadigde de bodem opgenomen worden (Bron: ITCR, 2005).

Figuur 14 toont het in Hoofdstuk 8 en 9 van voorliggend onderzoek te toetsen conceptueel site model voor tankstationssites met een MtBE pluim ten gevolge van een lek.



Figuur 14: In voorliggende studie (Hoofdstuk 8 en 9) te toetsen conceptueel site model voor tankstationssites met een MtBE pluim ten gevolge van een lek.

Er worden 3 fasen van biologische afbraak onderscheiden:

- De vorming van een MtBE pluim;
- De biologische afbraak van MtBE en de vorming van een tBA pluim: hier dient geverifieerd te worden of MtBE effectief voldoende afbreekt naar tBA; en
- De biologische afbraak van MtBE en tBA: hier dient getoetst te worden of de biodegradatie van MtBE en tBA gelijkmatig verloopt of niet.

Op basis van de verzamelde informatie en literatuur blijkt dat in overgrote deel van de gevallen omzetting van MtBE naar tBA wordt vastgesteld bij hoge MtBE concentraties en dat afbraak van MtBE en tBA gelijkmatig verloopt (overwegend stabiele/krimpende pluim). Deze stelling zal geverifieerd worden door de steekproefsgewijze staalname (Hoofdstuk 7).

4 Procedure voor staalname, staalconservatie en analyse van TBA en MtBE

ITRC (2005) geeft een overzicht van de standaard staalname en conservatie methode voor MtBE.

Voor de labotest raadt EPA (2005) op basis van vergelijkend onderzoek tussen analysemethoden het gebruik van de heated headspace (HS) methode aan, omdat deze lagere detectielimieten toelaat dan bijvoorbeeld purge and trap methode voor alcoholen.

In kader van voorliggend onderzoek werden twee labo's gecontacteerd. Er werd gevraagd naar conservatiemethode, analysemethode, detectielimiet en de beschikbaarheid van data om toe te voegen aan de dataset die kader van voorliggend onderzoek werd opgesteld (zie Hoofdstuk 6).

Tabel 8 toont een overzicht van de gebruikte conservatiemethode, analysemethode, detectielimiet en de beschikbaarheid van data.

	tBA	MtBE
Bemonstering	Low flow	Low flow
Conservatie	Conservering met H ₂ SO ₄ (één labo) Geen conservering (één labo)	Conservering met H ₂ SO ₄ of salpeterzuur (beide labo's)
Analyse	(1) Headspace (HS-GC-MS; cf. NEN-EN-ISO 10301 en CMA/3/E) (2) Via de alcoholen (LV-GC-FID) ² (3) Eigen methode (HPLC methode ³ ; geen verdere info)	(4) Headspace methode (HS-GC-MS; eigen methode en CMA/3/E)
Detectielimiet ¹	(1) 2 µg/l (2) 1 mg/l ⁴ (3) 100 µg/l	(1) 0,1 - 0,3 µg/l
Beschikbaarheid van anonieme datasets	Neen	Neen

¹ Afhankelijk van de analysetechniek

² Bepaling van polaire verbindingen door middel van directe waterinjectie in grond- en watermonsters met gaschromatografie

³ High performance liquid chromatography

⁴ Deze detectielimiet ligt hoger dan de door VITO voorgestelde norm (660 µg/l; zie Hoofdstuk 2)

Tabel 8: Procedure voor staalname, conservatie en analyse van tBA en MtBE gevolgd door 2 door OVAM erkende labo's.

Aangezien voor tBA geen norm werd opgenomen in de milieureglementering behoort tBA in tegenstelling tot MtBE niet tot de lijst van verbindingen waarvoor het CMA/3/E 'Oplossingen

specifiek' (https://esites.vito.be/sites/reflabos/2009/Online%20documenten/CMA_3_E.pdf) van toepassing is.

Wat de conservatie betreft, moet rekening gehouden worden met het feit dat MtBE met behulp van een zuur (H⁺) geproduceerd wordt uit isobutyleen en methanol. De aanwezigheid van zuren bevordert de hydrolyse van MtBE tot tBA en methanol. Bewaring van grondwater in een omgeving met pH<2 leidt tot dergelijke hydrolyse en bijgevolg tot een onderschatting van de MtBE en een overschatting van de tBA concentratie. Deze hydrolyse wordt bevorderd bij temperaturen boven 10°C (EPA, 2005). Stalen moeten bijgevolg gekoeld worden.

Wat de analysetechniek betreft, wordt MtBE, zoals voorgeschreven in het CMA/3/E via headspace bepaald (HS-GC-MS; eigen methode en CMA/3/E). De rapportagegrens (detectielimiet) kan variëren als er verdund moet, maar bedraagt zonder verdunning 0,1 - 0,3 µg/l. tBA wordt op 3 manieren bepaald (Tabel 8), via de door ITRC (2005) aangeraden headspace methode (HS-GC-MS; cf. NEN-EN-ISO 10301 en CMA/3/E), of via de alcoholen of een door het labo opgestelde methode. Het gebruik van de verschillende methoden kan voor een verschil in gemeten concentraties zorgen en geeft ook aanleiding tot verschillende detectielimieten. Zoals reeds vermeld in ITRC (2005) heeft de headspace methode de meest gunstige limiet. De bepaling van de tBA concentratie via de alcoholen is af te raden, gezien de detectielimiet hoger is dan de voorgesteld bodemsaneringsnorm (660 µg/l; Tabel 2).

5 Saneringstechnieken voor tBA en MtBE

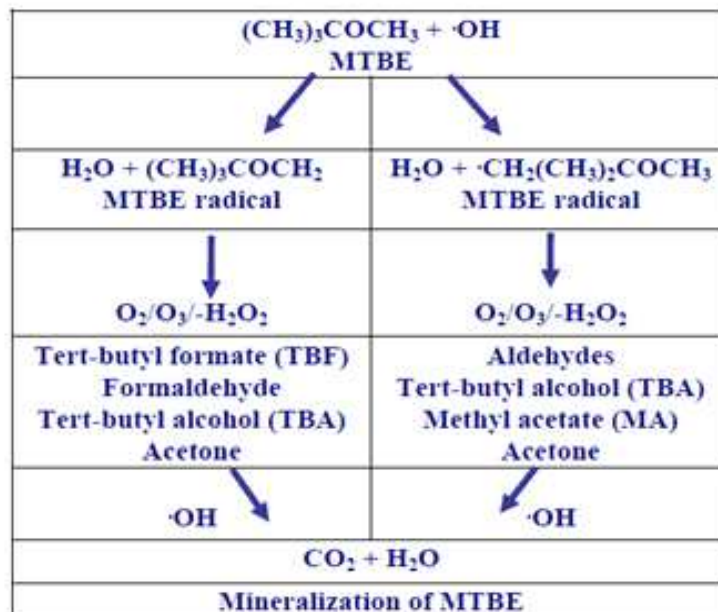
In 2005 publiceerde de ITRC een overzicht van saneringstechnieken voor MtBE en tBA verontreinigingen in het grondwater. De studie kwam tot het besluit dat hoewel de fysische eigenschappen van MtBE en tBA verschillen van de overige componenten in benzine, voor alle componenten vaak eenzelfde techniek wordt gehanteerd. De concentraties MtBE maar vooral tBA zijn meestal niet doorslaggevend voor de keuze van de techniek. Deze stelling werd ook bevestigd door collega's uit het buitenland. De saneringsaanpak wordt in de meeste gevallen vooral voor sanering van de aanwezige BTEX ontworpen (Arcadis Duitsland en Zwitserland; Tabel 11).

In literatuur wordt zowel ex-situ als in-situ technieken gerapporteerd voor de sanering van MtBE en tBA (oa Moyer, 2006). Ze worden samengevat in (Tabel 9). De efficiëntie van deze technieken kan deels geëvalueerd worden op basis van de in Hoofdstuk 2 besproken fysische kenmerken. In de praktijk worden soms verschillende technieken gecombineerd (Figuur 17).

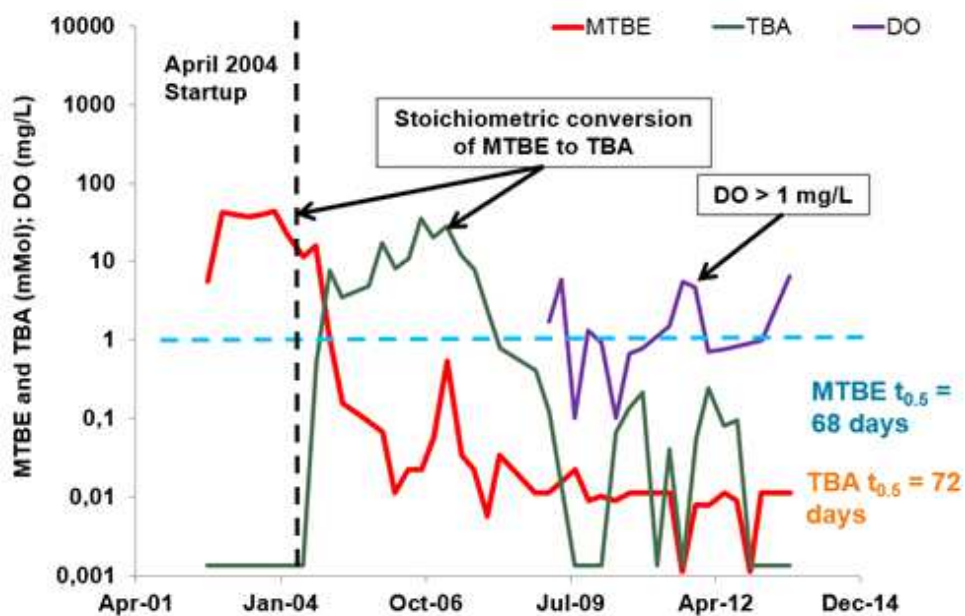
	Saneringstechniek	Injectiestof	Aanpak voor MtBE?	Aanpak voor tBA?	Verantwoording en aandachtspunten
Ex-situ	(Bemaling en) ontgraving		Ja ¹	Ja ¹	Kernaanpak. Eerder voor sanering van andere benzinecomponenten (vb. BTEX met hogere Henry coëfficiënt en lagere oplosbaarheid). Voor MtBE en tBA is zuivering van bemalingswater door AK moeilijk, wel via bioreactor, of chemisch (UV, ozon).
	Grondwateronttrekking en reiniging		Ja	Ja	Kern- en/of pluimaanpak. Door lage Henry coëfficiënt en hoge oplosbaarheid geschikt voor MtBE en tBA. Hoe complexer de hydrogeologie en de verontreinigingsgraad hoe beperkter de efficiëntie. Voor MtBE en tBA is zuivering door AK moeilijk, wel via bioreactor, of chemisch (UV, ozon).
In situ	Chemische oxidatie (ISCO) *	Persulfaat Fenton's Peroxide Ozon	Ja	Ja	Kern- en/of pluimaanpak. Mineralisatie tot CO ₂ en water (Figuur 3-7). Ozon en Fenton's reagens worden minder gebruikt (beperkte levensduur en kans op rebound).
	Aerobe biologische	Bio/airsparging ²	Matig	Nee	(Kern- en/of) pluimaanpak.
		Bioventing	Ja	Ja	Aerobe biodegradatie werd voldoende aangetoond (voornamelijk in pluimzones; zie Hoofdstuk 2)
		Zuurstofrijk water	Ja	Ja	Door de lage Henry coëfficiënt zijn bio/airsparging en air stripping minder/niet efficiënt.
		Zuurstof	Ja	Ja	Bij aanwezigheid van puur product is MtBE vrij vluchtig (hogere dampspanning) en is bodemluchtonttrekking mogelijk.
	Anaerobe	Ijzer	Ja	Ja	Kern- en/of pluimaanpak.
		Nitraat	Ja	Ja	De werking van anaerobe biodegradatie werd aangetoond, maar er bestaat nog geen volledige eenduidigheid (zie Hoofdstuk 2)
		Sulfaat	Ja	Ja	
	Monitoring van natuurlijke afbraak		Ja	Ja	Voornamelijk pluimaanpak op sites waar actieve kernaanpak voor een andere benzine component noodzakelijk is.

¹ Figuur 15; ² Figuur 16

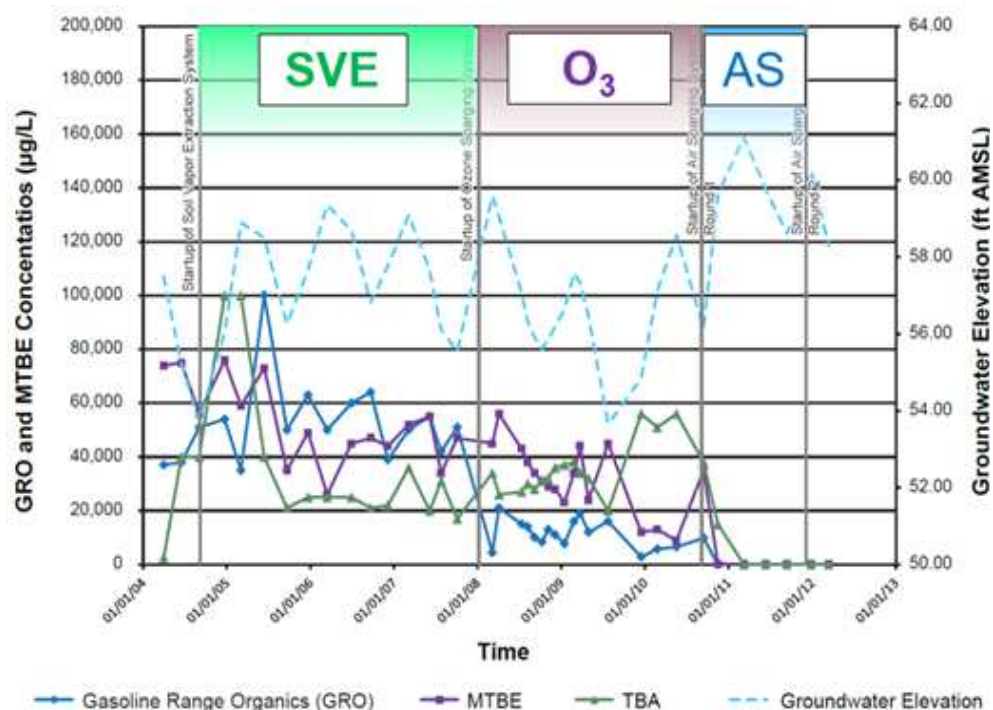
Tabel 9: Overzicht van saneringstechnieken en hun toepasbaarheid voor de sanering van MtBE en tBA.



Figuur 15: Chemische oxidatie van MtBE via intermediaire producten tot afbraakproducten.



Figuur 16: Afbraak van MtBE tot tBA en vervolgens verdere afbraak van tBA onder invloed van aërobe biosparging (Schnobrich et al., Arcadis US).



Figuur 17: Combinatie van verschillende saneringsaanpakken op eenzelfde site (SVE : bodemluchtextractie ; O₃ = ozone sparging (injectie met O₃) ; AS : airsparging (injectie met O₂) (Schnobrich et al., Arcadis US).

6 Overzicht aanpak in Europese landen

6.1 Inleiding

Om een inschatting van de tBA en MtBE problematiek in Vlaanderen te hebben, werd een vragenlijst rondgestuurd naar 5 multinationale tankstationhouders. Twee van de vijf gecontacteerde multinationals hebben gereageerd op onze oproep. In paragraaf 5.2 wordt een overzicht gegeven van hun ervaringen.

Aangezien Arcadis een internationale groep is, werd eveneens een beperkte rondvraag gedaan via het kennisnetwerk binnen de organisatie. Concreet werd via een vragenlijst aan de verschillende landen die deel uitmaken van de Arcadis groep (Nederland, Frankrijk, Duitsland, Italië, Zwitserland en Verenigd Koninkrijk) gevraagd naar hun ervaringen met tBA en MtBE zowel in projecten als in de wetgeving. De beschikbare informatie wordt in paragraaf 5.3 per land geordend worden in een overzichtstabel.

6.2 Inschatting van de tBA problematiek in Vlaanderen

Tabel 10 geeft een overzicht van de ervaringen van de 2 multinationale tankstationhouders die gereageerd hebben op onze rondvraag.

Er kan besloten worden dat tankstationhouders :

- proberen een globale strategie te volgen met betrekking tot het opnemen van tBA en / of MtBE als onderzoeksparameter of niet. De gevolgde strategie moet echter steeds in overkomst zijn met de lokale wetgeving. MtBE wordt enkel onderzocht als het als een risicoparameter wordt beschouwd; tBA wordt enkel onderzocht als MtBE werd vastgesteld.
- weinig/geen sites in België hebben waar tBA werd aangetroffen in concentraties boven de voorgestelde norm (660 µg/l).

	Tankstationhouder 1	Tankstationhouder 2
Nationale / regionale wetgeving		
1a. Analyse MtBE standaard onderzoeksparameter binnen uw bedrijf	Ja, als de parameters verwacht wordt of de stof in het verleden werd aangetroffen.	Ja, als de parameters verwacht wordt of de stof in het verleden werd aangetroffen.
1b. Analyse TBA standaard onderzoeksparameter binnen uw bedrijf	Ja, als verontreiniging met ether oxygennaat aanwezig is.	Ja, als MtBE in het verleden werd vastgesteld.
2a. Volgt u bedrijf wereldwijd dezelfde strategie	Ja, maar er wordt wel gezorgd dat strategie in overeenstemming is met lokale wetgeving.	Ja
2b. Analyse TBA verplicht tijdens sanering	Nee	Ja
3. Indien nee op 1 en 2, zou de verplichting moeten ingevoerd worden		/
4a. Is er een terugsaneerwaarde voor MtBE	300 µg/l	300 µg/l
4b. Is er een terugsaneerwaarde voor tBA	Voorgesteld : 660 µg/l	Voorgesteld : 660 µg/l
5. Worden MtBE en tBA standaard geanalyseerd thv tankstations	Nee	Nee
Standaard procedure staalname		
6. Zijn er voor analyse van MtBE standaardprocedures die gevolgd moeten worden bij het nemen van de grondwaterstalen en het analyseren van het staal in het labo?	Ja, in België low flow bemonstering. Recipiënten mogen geen zuurstof bevatten. Laboanalyses conform wetgeving.	Ja, in België low flow bemonstering. Recipiënten mogen geen zuurstof bevatten. Laboanalyses conform wetgeving.
7. Zijn er voor analyse van tBA standaardprocedures die gevolgd moeten worden bij het nemen van de grondwaterstalen en het analyseren van het staal in het labo	Ja, in België low flow bemonstering. Recipiënten mogen geen zuurstof bevatten. Laboanalyses conform wetgeving.	Ja, in België low flow bemonstering. Recipiënten mogen geen zuurstof bevatten. Laboanalyses conform wetgeving.
Beschikbaarheid van data die gebruikt mag worden voor voorliggende beleidsstudie		
	Nee, het bedrijf heeft geen sites met verhoogde TBA concentraties	Ja, een beperkt aantal sites. (geen sites met overschrijding norm voor tBA)
Saneringstechnieken		
Welke saneringsaanpak wordt voornamelijk gebruikt voor sanering van tBA en MtBE?	Geen sites in België waar sanering noodzakelijk is. Algemeen op tankstations: - Ex-situ : (ontgraving overige benzine componenten) grondwateronttrekking en zuiveringsinstallatie. - In-situ: meerfasen extractie (MFE)	Geen sites in België waar sanering noodzakelijk is.
Heeft u aandachtspunten of opmerkingen met betrekking tot de sanering van tBA en MtBE?	Nee	Nee

Tabel 10: Overzicht van de ervaringen met betrekking tot tBA en MtBE van multinationale tankstation houders (anoniem)

6.3 Evaluatie van TBA wetgeving, problematiek en saneringsaanpak in een selectie van EU landen

Tabel 11 geeft een overzicht van de tBA en MtBE problematiek op basis van de rondvraag bij Arcadis Nederland, Frankrijk, Duitsland, Italië, Zwitserland en Verenigd Koninkrijk. Concawe (2012) vermeldde reeds dat binnen Europa de nationale of regionale bodemwetgeving rond tBA en MtBE niet gestandaardiseerd. In afwezigheid van normen worden gemeten concentraties vaak vergeleken met drinkwaternormen.

De rondvraag toont duidelijk aan dat effectief een wetgevend kader ontbreekt voor tBA en dat, in tegenstelling tot MtBE, tBA geen standaardonderzoeksparemeter is bij bodemonderzoeken ter hoogte van tankstations.

	België (Vlaanderen)	Nederland	Duitsland	Frankrijk	Zwitserland	Italië	Verenigd Koninkrijk
Nationale / regionale wetgeving							
1a. Analyse MtBE verplicht in onderzoeksfase	Ja	Afhankelijk van CSM, sinds 2009 verplicht tijdens jaarlijkse monitoring op tankstations.	Ja	Nee	Ja	Nee, het kan wel gevraagd worden door lokale autoriteiten	Nee
1b. Analyse MtBE verplicht tijdens sanering	Ja	Afhankelijk van CSM.	Ja	Nee	Ja	Nee, het kan wel gevraagd worden door lokale autoriteiten	Nee
2a. Analyse tBA verplicht in onderzoeksfase	Nee	Ja	Nee	Nee	Nee	Nee, het kan wel gevraagd worden door lokale autoriteiten	Nee
2b. Analyse tBA verplicht tijdens sanering	Nee	Ja	Ja, afhankelijk van saneringsaanpak.	Nee	Nee	Nee, het kan wel gevraagd worden door lokale autoriteiten	Nee
3. Indien nee op vragen 1 en 2, zou deze verplichting moeten ingevoerd worden	Wordt geëvalueerd in voorliggend onderzoek.	/	Ja, MtBE komt vaak voor bij olielekken.	Nee	Ja, maar enkel voor MtBE en niet voor tBA	Ja, want bepaalde regionale autoriteiten vragen het al	Nee
4a. Is er een terugsaneerwaarde voor MtBE	300 µg/l	Herstelwaarden zorgplicht Wet bodembescherming: 15 µg/l (1 µg/l thv zones drinkwateronttrekking). Geadviseerde normwaarden bodemsanering (RIVM) -streefwaarde 26 µg/l -ecologische risicogrens 2.600 µg/l -interventiewaarde 9.400 µg/l	15 µg/l (eerder waarschuwings-niveau dan TSW).	Nee	200 µg/l	40 µg/l (niet wettelijk, maar opgenomen in guideline van de Italiaanse Gezondheidsdienst	Nee, voor saneringen worden site specifieke terugsaneerwaarden bepaald
4b. Is er een terugsaneerwaarde voor tBA	Geen officiële TSW; 660 µg/l wordt voorgesteld.	Geen officiële TSW; 50 µg/l wordt gehanteerd.	Nee enkel DWPLL8 = 500 µg/l (UBA = 2010)	Nee	Nee	Nee	Nee, voor saneringen worden site specifieke terugsaneerwaarden bepaald

	België (Vlaanderen)	Nederland	Duitsland	Frankrijk	Zwitserland	Italië	Verenigd Koninkrijk
5. Worden MtBE en tBA standaard geanalyseerd ter hoogte van tankstations	Nee, TBA wordt in sommige gevallen geanalyseerd indien MTBE werd aangetroffen.	Nee, enkel MTBE wordt sinds 2009 verplicht onderzocht tijdens jaarlijkse monitoring.	Ja, beide worden geanalyseerd, maar niet altijd.	Nee	Nee, enkel MtBE wordt geanalyseerd.	Nee, meestal wordt enkel MTBE geanalyseerd.	Ja, recent op een groot aantal tankstations van één opdrachtgever om samen met ETBE als gids te gebruiken voor nieuwe verontreiniging (aangezien MtBE niet meer gebruikt wordt)
Standaard procedure staalname							
6. Zijn er voor analyse van MtBE standaardprocedures die gevolgd moeten worden bij het nemen van de grondwaterstalen en het analyseren van het staal in het labo?	Nee, bemonstering via standaard-procedure (low flow bemonstering) Analyse via headspace methode (HS-GC-MS; eigen methode en CMA/3/E)	Nee, algemene standaardprocedures worden gevolgd.	Nee, zelfde procedure als voor BTEX (DIN 38407-F9-1).	Nee	Ja, officiële standaard-procedures voor staalname, transport en analyse van vluchtige componenten worden gevolgd.	Nee	Nee, zelfde procedure als voor oliegerelateerde verontreinigingen
7. Zijn er voor analyse van tBA standaardprocedures die gevolgd moeten worden bij het nemen van de grondwaterstalen en het analyseren van het staal in het labo	Nee, bemonstering via standaard-procedure (low flow bemonstering) Analyse via headspace (HS-GC-MS; cf. NEN-EN-ISO 10301 en CMA/3/E), via de alcoholen of via eigen methode	Nee, algemene standaard-procedures worden gevolgd.	Nee, zelfde procedure als voor BTEX (DIN 38407-F9-1).	Nee	Nee	Nee	Nee, zelfde procedure als voor oliegerelateerde verontreinigingen
Beschikbaarheid van data en bruikbaarheid voor voorliggende beleidsstudie							
	Ja	Ja, er is data (tankstations) deze is confidentieel	Ja (tankstations)	Nee	Ja, er is data van 1 site (zie BUWAL, 2004b)	Ja, maar geen toestemming om uit te wisselen en te verspreid om bijeen te zetten)	Ja, data beschikbaar voor > 100 sites, maar te verspreid om bijeen te zetten

Tabel 11: Overzicht van de tBA en MtBE problematiek in Vlaanderen en een selectie van Europese landen waar Arcadis actief is.

7 Evaluatie beschikbare data

7.1 Samenstelling van de dataset

De rondvraag bij multinationale tankstation houders, bij Arcadis, BOFAS en VITO en een screening in het OVAM webloket 'Mistral' leverde in totaal een dataset van ongeveer 182 peilbuisdata op waarvoor MtBE en tBA concentraties beschikbaar waren. Na eliminatie van de multitemporele Duitse dataset die afzonderlijk behandeld wordt en van de peilbuisdata met concentraties onder de detectielimiet werden 98 peilbuisdata weerhouden.

Er is geen specifieke informatie met betrekking tot de afstand tot de pluim voorhanden, maar deze is in de meeste gevallen beperkt (<100 m).

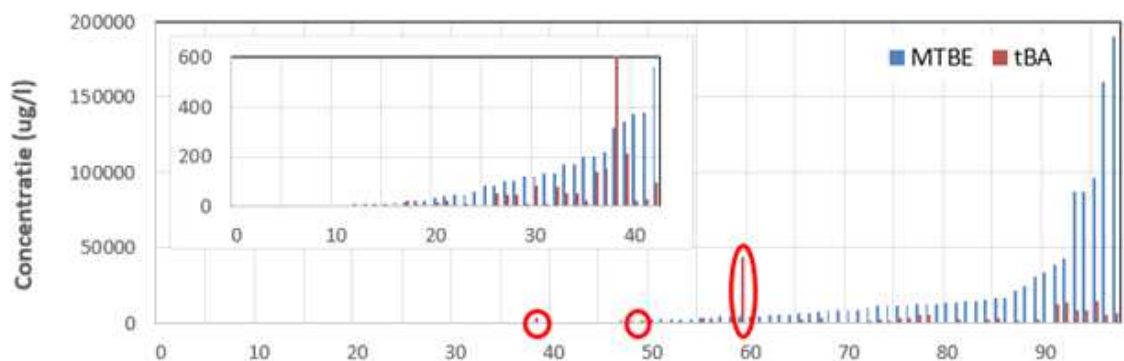
7.2 Relatie tussen MtBE en tBA

Figuur 18 toont een histogram van de MtBE en tBA concentraties voor de dataset met concentraties boven de detectielimiet (n=98). Voor dezelfde dataset toont Figuur 19 de relatie tussen MtBE en tBA. Slechts in 3 peilbuizen werd op eenzelfde tijdstip een tBA concentratie gemeten die hoger is dan de MtBE concentratie. In alle gevallen liggen de MtBE concentraties tussen 1.500 en 4.500 µg/l; dus ruim boven de BSN (300 µg/l). De overeenkomstige tBA concentraties liggen tussen 1.800 en 43.680 µg/l (de correctheid van deze laatste meting kon niet geverifieerd worden).

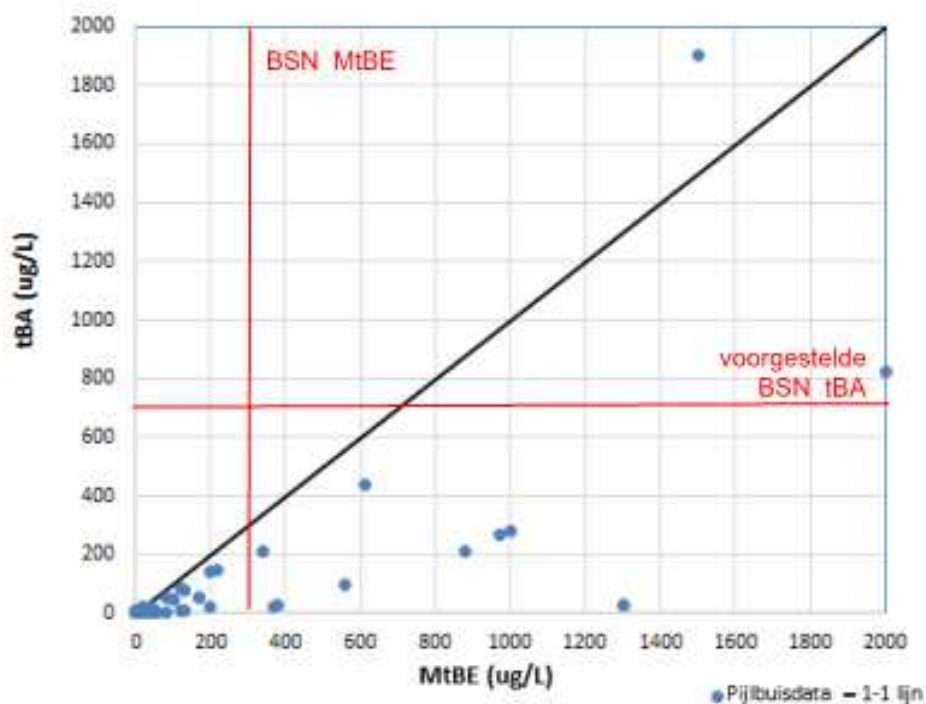
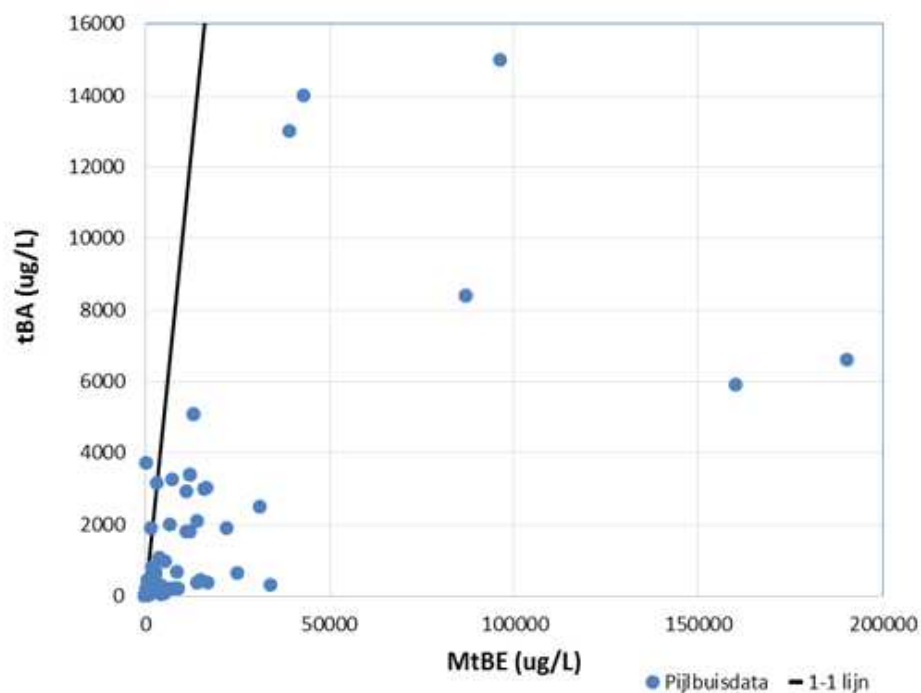
De detailgrafiek in Figuur 19 die enkel de concentraties < 2.000 µg/l bevat samen met de aanduiding van de officiële of voorgestelde BSN toont dat voor geen enkele peilbuis met een MtBE concentratie lager dan de BSN voor MtBE (300 µg/l) de voorgestelde BSN voor tBA (660 µg/l) wordt overschreden.

Deze dataset leidt bijgevolg tot 2 belangrijke vaststellingen:

- MtBE kan normaal als gidsparameter dienst doen; en
- De afbraak van MtBE en tBA verloopt in evenwicht (fase 3 – hypothese 1; Figuur 14).

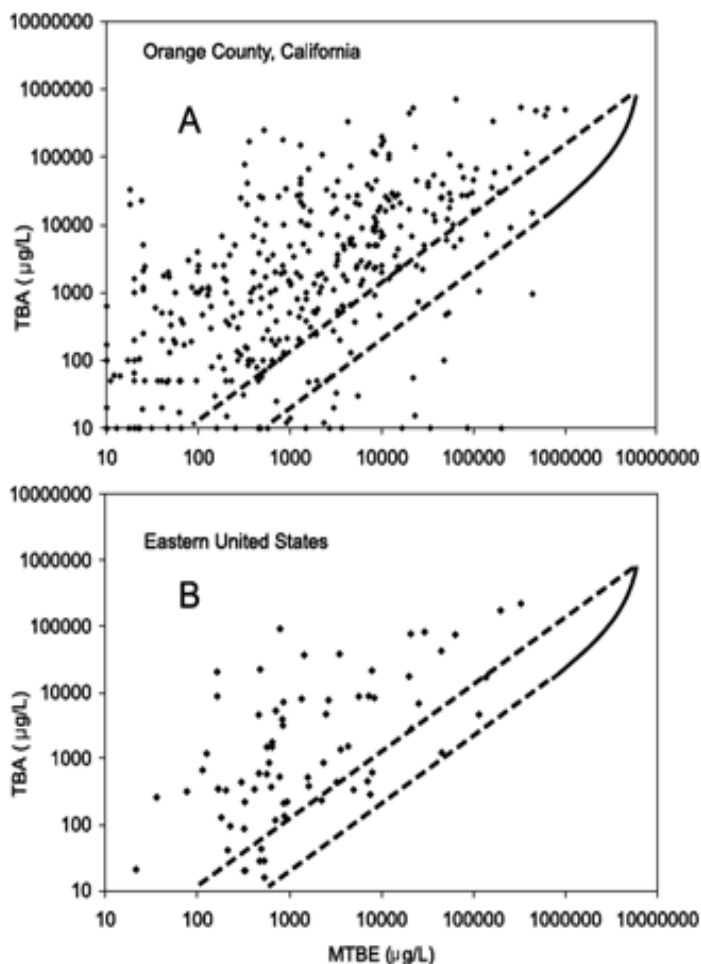


Figuur 18: Histogram van de MtBE en tBA concentraties in de dataset met concentraties boven de detectielimiet (n=98). Peilbuisdata is geordend volgens toenemende MtBE concentratie. De 3 sites waarvoor tBA concentraties aanzienlijk hoger zijn dan de MtBE concentraties zijn omcirkeld.



Figuur 19: (boven) Vergelijking van de concentraties voor MtBE en tBA voor de dataset met concentraties boven de detectielimiet ($n=98$) ; (onder) zelfde grafiek als boven maar voor concentraties $< 2.000 \mu\text{g/l}$. De rode lijnen geven de BSN voor MtBE ($300 \mu\text{g/l}$) en de voorgestelde BSN voor tBA ($660 \mu\text{g/l}$) aan.

Vergelijking van bovenstaande Figuur 19 wijkt af van onderstaande Figuur 20 waarin voor tankstations in de VS de maximale concentraties MtBE en tBA die op een site gemeten werden worden uitgezet. Hier wordt eerder een 1-1 relatie tussen de MtBe en tBA concentraties bekomen. Dit verschil tussen VS en Europa is voornamelijk te verklaren door het verschil in MtBE en tBA concentraties in benzine, waardoor in de VS de startconcentratie aan tBA bij een verontreiniging met benzine hoger is (zie Hoofdstuk 2)



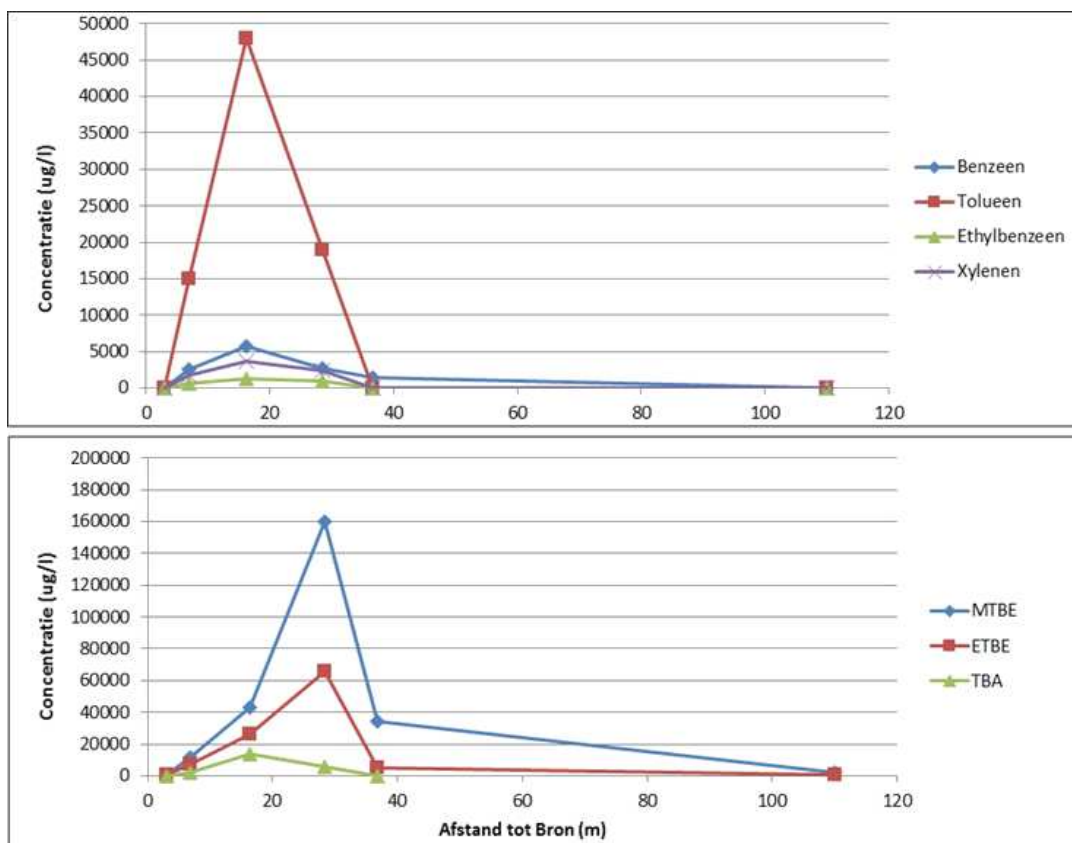
Figuur 20: Vergelijking van de concentraties voor MtBE en tBA in tankstations in de VS. Op de grafiek wordt per site de maximale MtBE concentratie uitgezet tov de de maximale tBA concentratie (niet noodzakelijk dezelfde peilbuis). (EPA, 2007). De stippellijnen geven de range van concentraties die verwacht worden bij benzine met 11% MtBE en 0,22% tBA wanneer geen rekening wordt gehouden met biodegradatie.

7.3 Verspreiding en pluimlengte van tBA

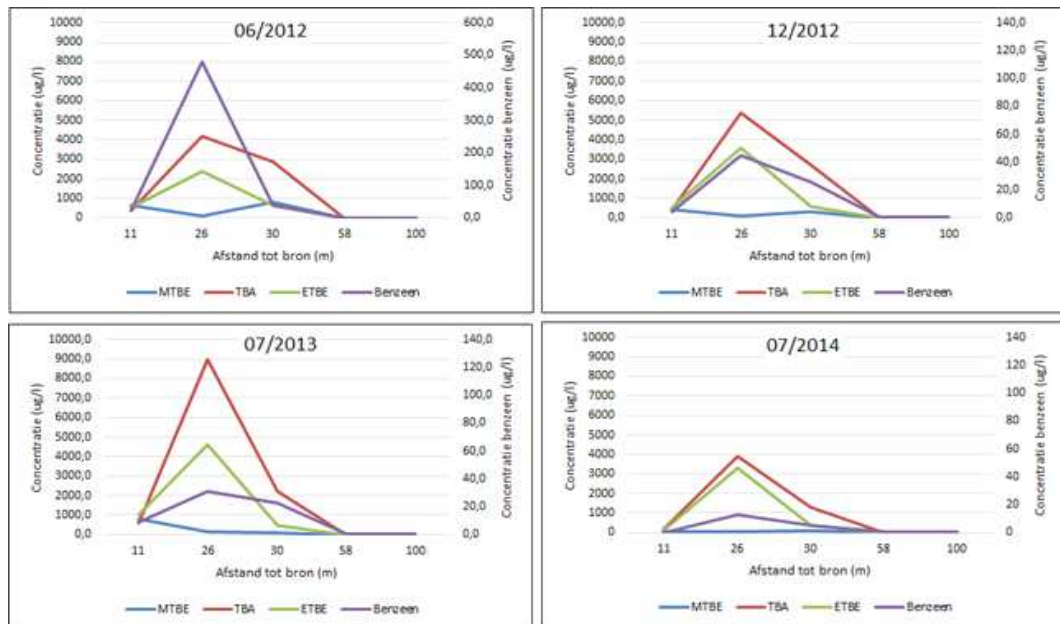
Figuur 21 geeft een datatest weer waarbij gegevens voorhanden zijn in functie van de afstand tot de bron. Dit voorbeeld suggereert dat de BTEX pluim minder ver van de kern verspreid is in vergelijking met tBA en MtBE. Tussen tBA en MtBE wordt geen verschil waargenomen. De tBA

en MtBE pluimen zijn misschien iets langer in lengte, maar er is (nog) geen indicatie van ontkoppeling.

Een tweede voorbeeld toont de concentraties in functie van de afstand doorheen de tijd. Ook hier werd geen duidelijke scheiding tussen de benzeen, MtBE en tBA kernen waargenomen. Biodegradatie van benzeen en MtBE in tBA en verdere afbraak van tBA worden wel vastgesteld.



Figuur 21: Evolutie van benzeen (boven, MtBE, ETBE en tBA (onder) in functie van de afstand tot de bron en van de tijd voor een tankstationssite buiten Vlaanderen waar een BTEX kern werd ontgraven en kortstondig een P&T aanwezig was.



Figuur 22: Evolutie van benzeen (rechteras), MtBE, ETBE en tBA (linkeras) in functie van de afstand tot de bron en van de tijd voor een tankstationssite buiten Vlaanderen waar een BTEX kern werd ontgraven en kortstondig een P&T aanwezig was.

8 Veld-en analysecampagne

8.1 Opstellen bemonsterings- en analyseprotocol

8.1.1 Uitgevoerde test

In eerste instantie werd op één referentiesite één peilbuis in de kern bemonsterd om de invloed van de conserverings- en analysemethode te onderzoeken. Meer specifiek worden concentraties vergeleken voor:

- 2 labo's met elk een eigen analysemethode en bijhorende conserveringsprocedure, namelijk voor:
 - labo 1 : Headspace HS-GC-MS methode (cf. NEN-EN-ISO 10301 en CMA/3/E) uitgevoerd op stalen aangeleverd in flessen met conservering bestaande uit aanrijking met NaSO₄ (conservatie pH<2); en
 - labo 2 : Headspace methode (HS-GC-MS; eigen methode en CMA/3/E) uitgevoerd op stalen aangeleverd in flessen zonder conservering (neutrale flessen)(Tabel 12),
- Voor beide labo's werd met de eigen analysemethode ook de invloed van de conservatiemethode geëvalueerd. In de twee labo's werden stalen uit flessen met aanrijking met NaSO₄ en flessen zonder conservering geanalyseerd.

Tabel 12 geeft een overzicht van de recipiënten en de gemeten concentraties.

	Labo 1			Labo 2		
	Recipiënt	Methode	Concentratie (µg/l)	Recipiënt	Methode	Concentratie (µg/l)
MtBE (A)	1 x fles 250 ml H ₂ SO ₄ (069)	HS-GC-MS (CMA 3/E)	9.600 (DL = 0,3)	1 x 100 ml H ₂ SO ₄ of HNO ₃ (LV 2446)	WAC/IV/A/016 (CMA 3/E)	9.900* (DL = 0,1)
tBA (A)	1 x fles 250 ml H ₂ SO ₄ (069)	HS-GC-MS (CMA 3/E)	310 (DL = 2)	2 x fles 250 ml H ₂ SO ₄ (069)	Eigen methode ondanks afwijking conservatie	200 (DL = 100)
tBA (NA)	1 x fles 250 ml zonder conservatie (063)	HS-GC-MS (CMA 3/E) ondanks afwijking conservatie	320 (DL = 2)	1 x fles 500 ml zonder conservatie (LV 2098)	Eigen methode	170 (DL = 100)

Tabel 12: tBA en MtBE concentraties gemeten volgens verschillende staalnameprotocols en conservatiemethodes ter hoogte van een peilbuis op de referentiesite. De conservatiemethode die standaard door het labo gehanteerd wordt is in vet weergegeven (DL = detectielimiet, A = aangezuurd, NA = zonder conservatie).

8.1.2 Vaststellingen

De belangrijkste vaststellingen zijn:

- Voor MtBE is er een goede overeenkomst in concentratie tussen beide labo's. Dezelfde analysemethode werd gebruikt.
- Voor tBA is er voor de afzonderlijke labo's geen opmerkelijk verschil in concentratie tussen uitvoer van de analyses volgens eenzelfde (labospecifieke) analyseprocedure op aangezuurde en niet aangestuurde stalen. De manier van conservering lijkt –op basis van deze staalname- geen effect te hebben. Voor labo 1 dient 100 ml aangezuurd staal aangeleverd te worden, voor labo 2 500 ml niet geconserveerd staal.
- Voor tBA is er tussen de 2 geteste labo's een verschil in concentratie (30%), echter in dezelfde grootte-orde. Het verschil kan vermoedelijk verklaard worden door verschil in analysetechniek.

8.1.3 Geselecteerde conservatie- en analysemethodes

Voor de veldwerkcampagne van voorliggende studie wordt geopteerd om volgende methode en conservatie toe te passen:

- Methode : Headspace HS-GC-MS methode (cf. NEN-EN-ISO 10301 en CMA/3/E; Labo 1).
- Recipiënten : 1 x fles 100 ml H₂SO₄ voor analyse op tBA en MtBE.

De reden van deze keuze ligt in de lagere detectielimiet en het feit dat dit de in wetenschappelijke literatuur aangeraden conserveringsprocedure en analysemethode betreft (zie Hoofdstuk 3).

Er dient echter benadrukt te worden dat op basis van deze beperkte test, geen uitspraak gedaan kan worden omtrent de “best beschikbare methode en conservatie”. Bij de keuze van een labo voor uitvoering van tBA analyses dient voornamelijk rekening gehouden te worden met een voldoende lage detectielimiet en dient bij voorkeur vermeden worden dat analyse via methode van de alcoholen wordt uitgevoerd.

8.2 Selectie sites en bemonsteringsplan

Selectie van de sites en staalname gebeurde in samenwerking met BOFAS.

Het plan van aanpak omvatte de bemonstering van 33 monitoringsfilters voor analyse op tBA en MtBE ter hoogte van 7 sites.

Tabel13 geeft per site een overzicht van de bemonsterde monitoringsfilters en uitgevoerde analyses. Uiteindelijk werden 25 monitoringsfilters bemonsterd en één grondwaterzuiveringsinstallatie ter hoogte van 7 sites. Een aantal van de geselecteerde peilbuizen werden niet teruggevonden en konden niet vervangen worden door nog op de site aanwezige peilbuizen.

Omschrijving	Test Site 1	site 2	Site 3	site 4	site 5	site 6 ¹	site 7	site 8 (P&T)	Totaal
Datum									
Voorpompen				14/7/15	14/7/15				
Bemonsteren	18/6/15	30/6/15	30/7 en 27/8/2015	14/7 en 31/7/2015	6/8/15	19/8/15		28/6/15	
Diepte filter									
< 5 m		1		5	1	2	/		9
5 - 10 m	1	5	5		3	2	/		16
Analyses									
TBA	2								2
MTBE									0
pakket TBA-MTBE	2	6	5	5	4	2	/	2	26
¹ 2 peilbuizen verdwenen; 2 peilbuizen met respectievelijk 5 en 12 cm drijfhoogte									

Tabel13: Overzicht van bemonsterde monitoringsfilters en uitgevoerde analyses ter hoogte van de geselecteerde sites

De sites werden geselecteerd op basis van volgende criteria:

- Sites waar sanering voor MtBE loopt (site 3 en 4)
- Sites die gesaneerd zijn / waar geen saneringsnoodzaak geldt voor MtBE (site 1)
- Sites waar sanering voor MtBE nog dient opgestart te worden (site 2, 5 en 6)
- Sites met P&T en zuivering voor MtBE (site 8)
- Sites met MtBE en TBA (indien gekend) concentraties >2000 µg/l (site 2 en 3)

Er werd verder getracht om de locaties te spreiden over Vlaanderen zodat sites met verschillende geologische en hydrogeologische condities werden bemonsterd. Alle sites betreffen tankstationssites of sites met een benzine (MtBE) verontreiniging, waarbij de verontreiniging voornamelijk historisch van aard is.

8.3 Resultaten van de dataset

8.3.1 Overzicht dataset

Tabel 14 bevat de toetsingstabellen van de grondwateranalyses die in kader van voorliggende studie werden geanalyseerd op MtBE en tBA.

Meetpunt	Zone	Datum bemonstering	MtBE (µg/l)	TBA (µg/l)
P1 Aangezuurd	Site 1	18/06/2015	9600	310
P1 Niet aangezuurd	Site 1	18/06/2015	9900	320
P2	Site 2	30/07/2015	34000	<u>1700</u>
P3	Site 2	30/07/2015	270	260
P4	Site 2	30/07/2015	<u>65000</u>	<u>6700</u>
P5	Site 2	30/07/2015	<u>3100</u>	<u>830</u>
P6	Site 2	30/07/2015	<u>40000</u>	<u>7900</u>
P7	Site 3	30/07/2015	<u>8400</u>	650
P8	Site 3	30/07/2015	<u>6100</u>	440
P9	Site 3	27/08/2015	<u>4200</u>	<u>7100</u>
P10	Site 3	27/08/2015	<u>4700</u>	<u>740</u>
P11	Site 3	27/08/2015	<u>4900</u>	<u>830</u>
P12	Site 4	14/07/2015	190	180
P13	Site 4	14/07/2015	<u>790</u>	<u>760</u>
P14	Site 4	14/07/2015	26	28
P15	Site 4	30/07/2015	20	40
P16	Site 5	6/08/2015	<u>8800</u>	<200
P17	Site 5	6/08/2015	<u>13000</u>	<200
P18	Site 5	6/08/2015	<0,3	<2
P19	Site 5	6/08/2015	<u>11000</u>	<u>5700</u>
P20	Site 6	19/08/2015	0,57	<2
P21	Site 6	19/08/2015	71	100
Effluent	Site 8	29/06/2015	9,3	37
Influent	Site 8	29/06/2015	100	110

Tabel 14: Toetsingstabel van de grondwateranalyses die in kader van voorliggende studie werden geanalyseerd op MtBE en tBA. BSN MtBE 300 µg/l en voorgestelde norm tBA 660 µg/l.

8.3.2 tBA concentraties in effluent van grondwaterzuiveringsinstallaties op sites waar bodemsanering uitgevoerd wordt

Ter hoogte van site 8 werd eenmalig het in- en effluent bemonsterd voor analyse op MtBE en tBA. De resultaten zijn opgenomen in Tabel 15.

	MtBE (µg/l)	tBA (µg/l)
Influent	100	110
Effluent	9,3	37

Tabel 15: MtBE en tBA concentraties gemeten in het in- en effluent van een tankstation site waarvoor een sanering aan de gang was op het moment van de staalname.

In het influent werd 100 µg/l aangetroffen. Deze concentratie wordt in Vlaanderen vaak als terugsaneerwaarde genomen. Het betreft dus een vrij beperkte MtBE concentratie. In hetzelfde analysemonster werd 110 µg/l tBA gemeten. Na zuivering werd vastgesteld dat MtBE concentraties in het effluent nog slechts 10% van de initiële concentratie bevatten. De zuiveringsefficiëntie voor tBA was minder efficiënt. Er bleef nog 30% van de initiële concentratie over (37 µg/l),

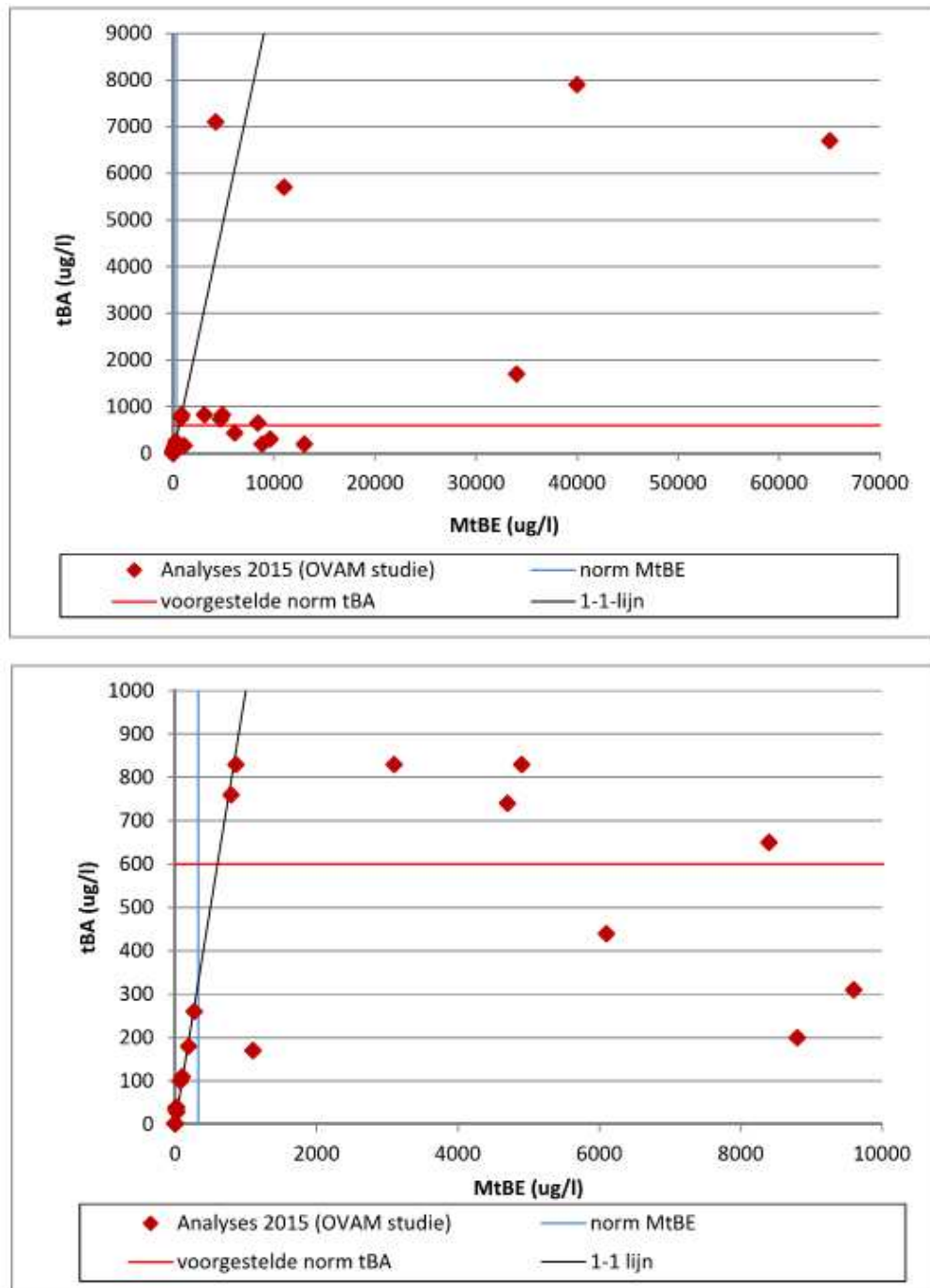
Op basis van de beschikbare gegevens kan geen uitspraak gedaan worden over de tBA concentraties in het effluent indien het influent hogere MtBE en tBA concentraties bevat. Binnen de periode waarin voorliggend onderzoek werd uitgevoerd was geen site gekend met een grondwaterzuiveringsinstallatie waar hogere influentconcentraties voor MtBE werden vastgesteld. Bovendien is deze efficiëntie sterk afhankelijk van de specificaties van de grondwaterzuiveringsinstallatie.

8.3.3 tBA en MtBE concentraties ter hoogte van 7 in kader van voorliggend onderzoek bemonsterde sites

Figuur 23 toont de tBA en MtBE concentraties gemeten ter hoogte van de 7 geselecteerde site (Tabel13),

De grafieken tonen aan dat:

- Er is een goede spreiding van MtBE en tBA concentraties:
 - MtBE concentraties variëren. tussen 65.000 en 0,3 µg/l (1 x detectielimiet)
 - tBA concentraties variëren tussen 7.900 en 2 µg/l (2 x detectielimiet), Er zijn 9 stalen met concentraties boven de voorgestelde norm (660 µg/l);
- tBA concentraties boven voorstelde norm werden enkel vastgesteld in combinatie met een overschrijding van de BSN voor MtBE (300 µg/l). Overschrijding van de voorgestelde norm werd meer specifiek vastgesteld in combinatie met MtBE concentraties vanaf 750 µg/l;
- Bijgevolg werd in stalen met MtBE concentratie onder norm (300 µg/l), nooit tBA boven de voorgestelde norm (660 µg/l) vastgesteld.



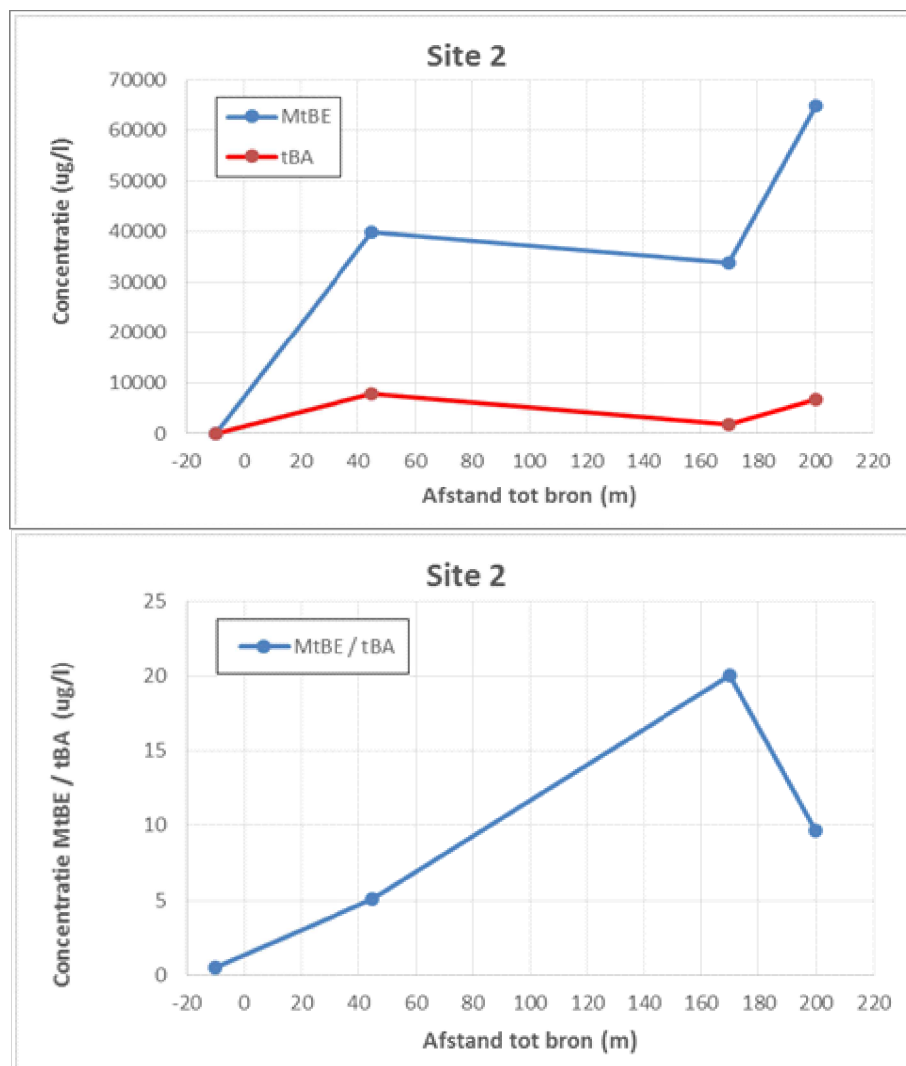
Figuur 23: (boven) Vergelijking van de concentraties voor MtBE en tBA (n=23) ; (onder) zelfde grafiek als boven maar voor MtBE concentraties < 10.000 µg/l en tBA concentraties < 1,000 µg/l.

8.3.4 tBA en MtBE concentraties in functie van de afstand tot de bron ter hoogte van bemonsterde sites

8.3.4.1 Sites waar sanering nog opgestart dient te worden

Site 2

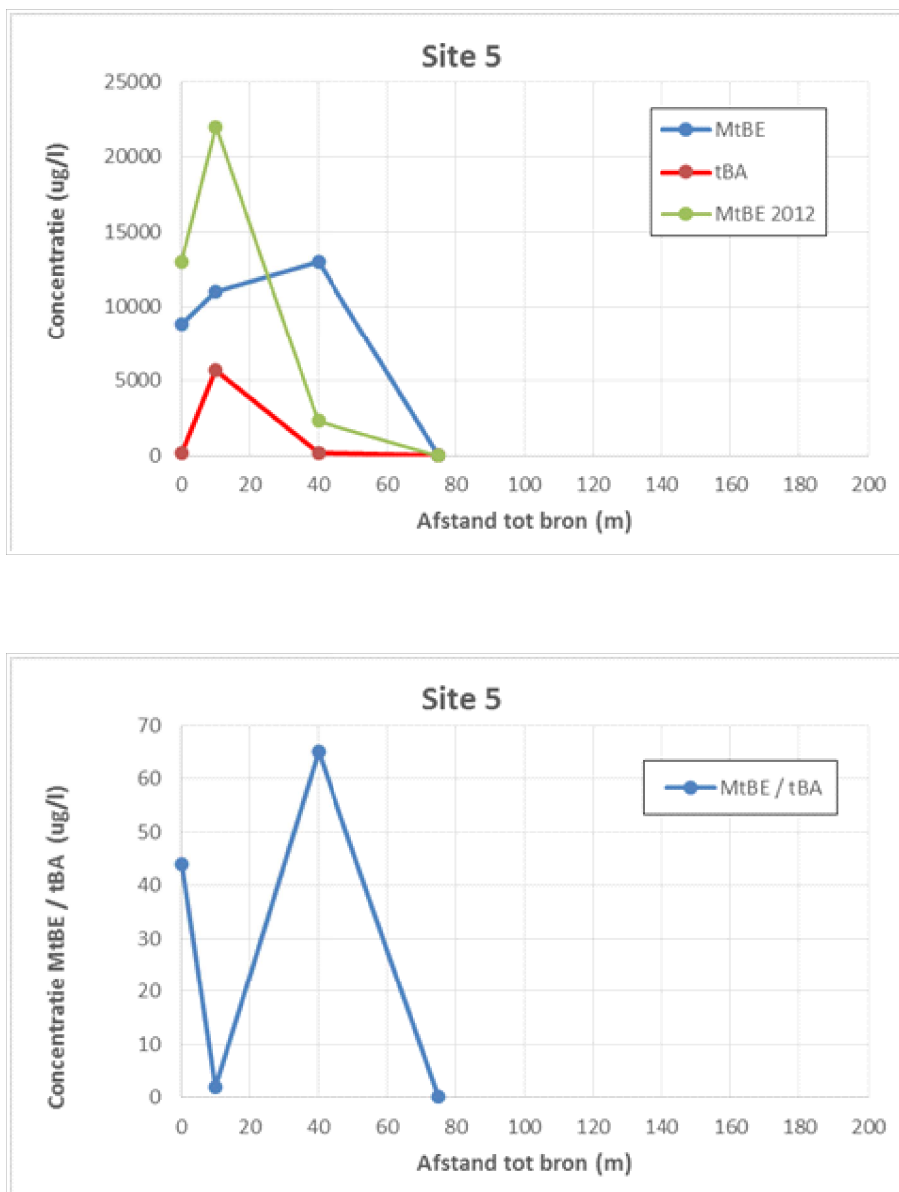
Figuur 24 toont de tBA en MtBE concentraties in functie van de afstand ter hoogte van site 2. De belangrijkste vaststelling is dat er geen afperkende peilbuis aanwezig is en dat mede hierdoor voornamelijk een toename van de verhouding MtBE/tBA in functie van de afstand wordt vastgesteld. Met een lengte van meer dan 200 m is de pluimlengte hoger dan de gemiddelde pluimlengte vastgesteld in de studie van Connor et al. (2014),



Figuur 24: Concentratie tBA en MtBE in functie van de afstand ter hoogte van site 1.

Site 5

Figuur 25 toont de tBA en MtBE concentraties in functie van de afstand ter hoogte van site 5.



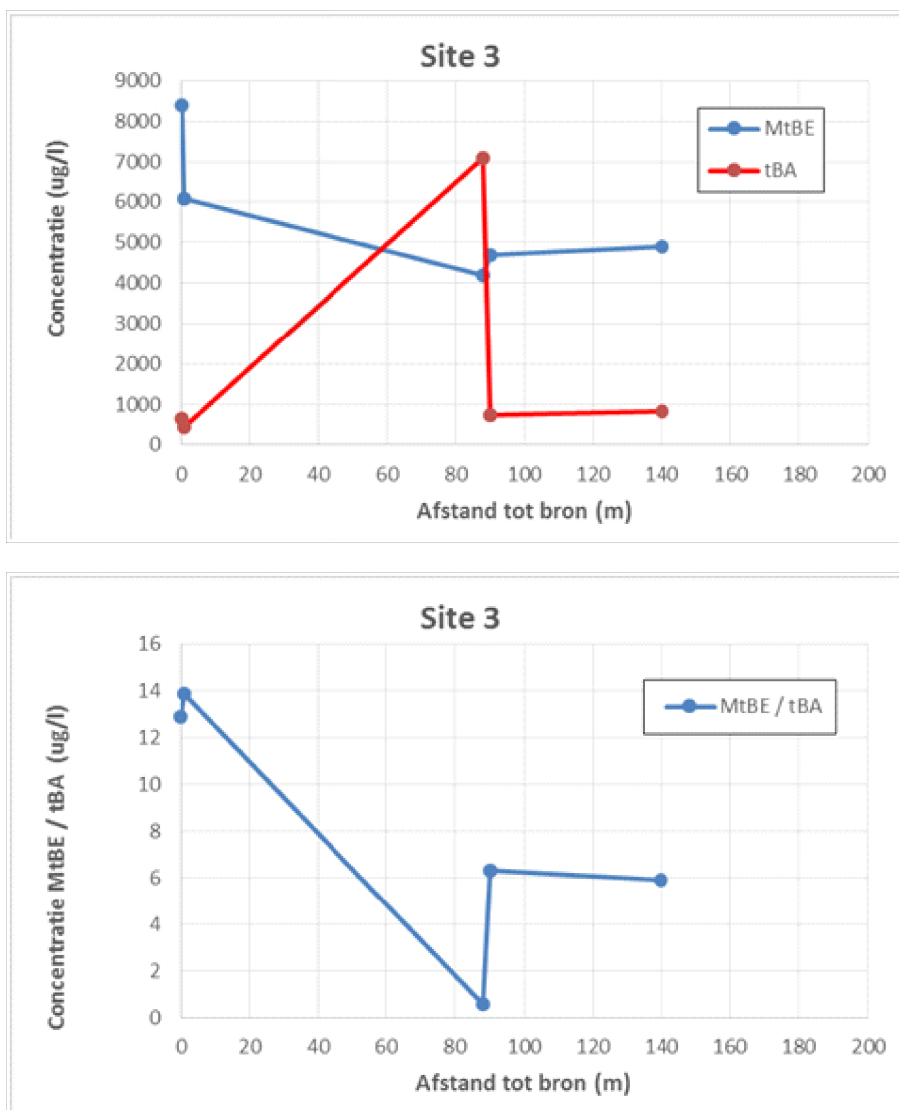
Figuur 25: Concentratie tBA en MtBE in functie van de afstand ter hoogte van site 5.

In vergelijking met site 2 is de pluim beperkter in lengte en in overeenstemming met de gemiddelde pluimlengte zoals gerapporteerd door Connor et al. (2014). Er wordt een daling in functie van zowel de tBA en MtBE concentraties in functie van de afstand vastgesteld. In tegenstelling met de vaststellingen in de literatuur daalt de tBA concentratie sneller in functie van de afstand tot de bron dan de MtBE concentratie. Vergelijking van de MtBE concentraties in 2012 en 2015 geeft aan dat MtBE concentraties zich verspreiden in stroomafwaartse richting, maar dat de pluim momenteel niet uitbreidt.

8.3.5 Sites waar sanering momenteel uitgevoerd wordt

Site 3

Figuur 26 toont de tBA en MtBE concentraties in functie van de afstand ter hoogte van site 3.



Figuur 26: Concentratie tBA en MtBE in functie van de afstand ter hoogte van site 3.

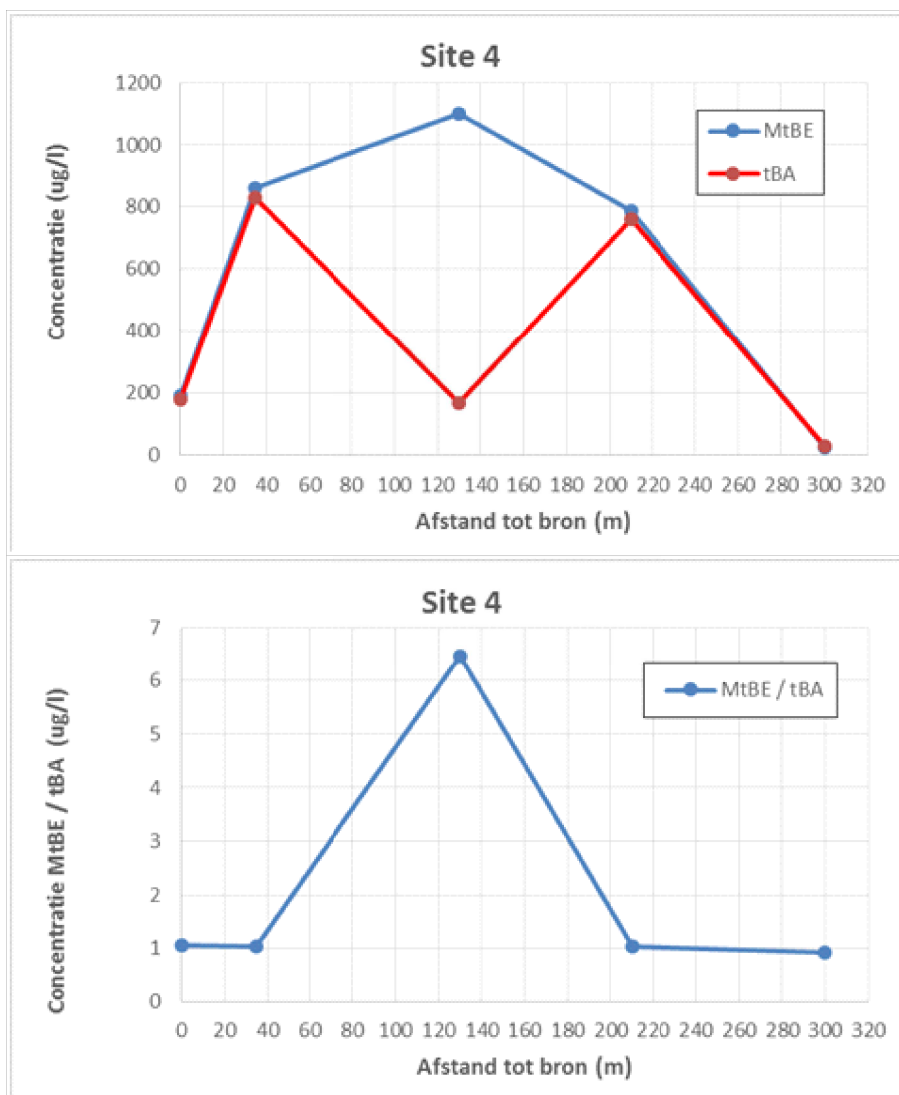
Net als voor site 2 is geen afperkende peilbuis aanwezig. Bijkomend is het door het voorkomen van een afwijkende concentratie op 85 m van de bron het moeilijk om besluiten te trekken. Globaal kan wel een afname van de verhouding MtBE/tBA vastgesteld worden, wat in lijn is met de vaststellingen in wetenschappelijke studies.

Ter volledigheid wordt vermeld dat het labo gecontacteerd werd na vaststelling van deze afwijkende concentratie. Er werden echter geen onregelmatigheden vastgesteld door het labo.

8.3.6 Sites waar sanering is afgelopen

Site 4

Figuur 27 toont de tBA en MtBE concentraties in functie van de afstand ter hoogte van site 4.



Figuur 27: Concentratie tBA en MtBE in functie van de afstand ter hoogte van site 4

Met uitzondering van een peilbuis ter hoogte van 130 m van de bron, worden voor MtBE en tBA werden zeer gelijkaardige concentraties vastgesteld.

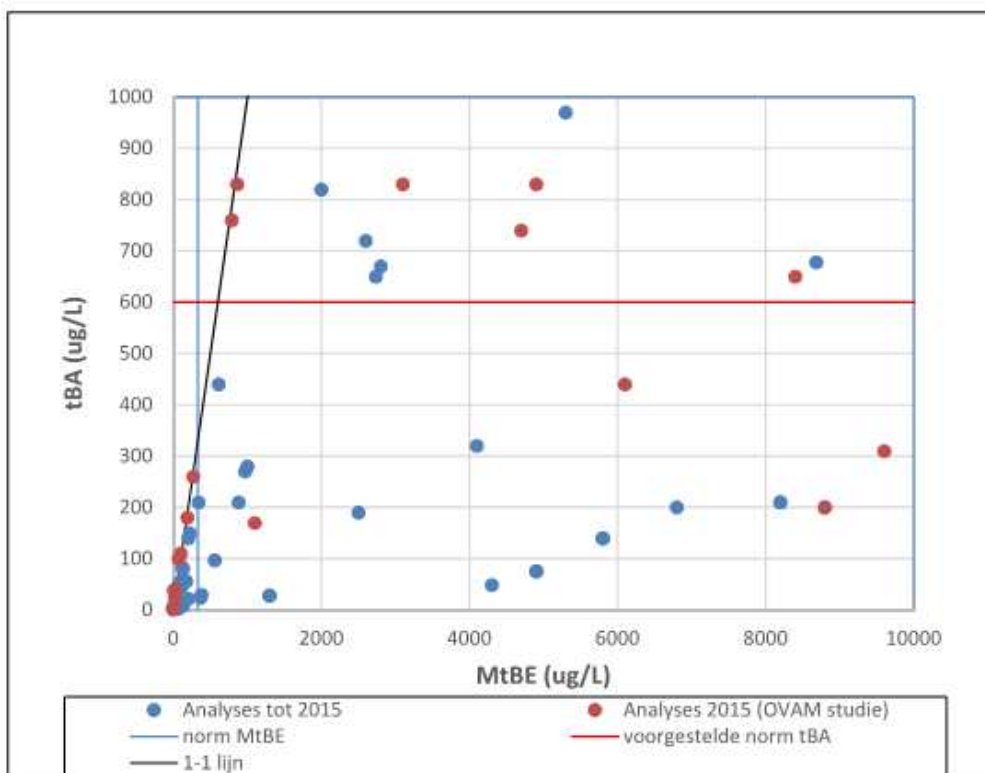
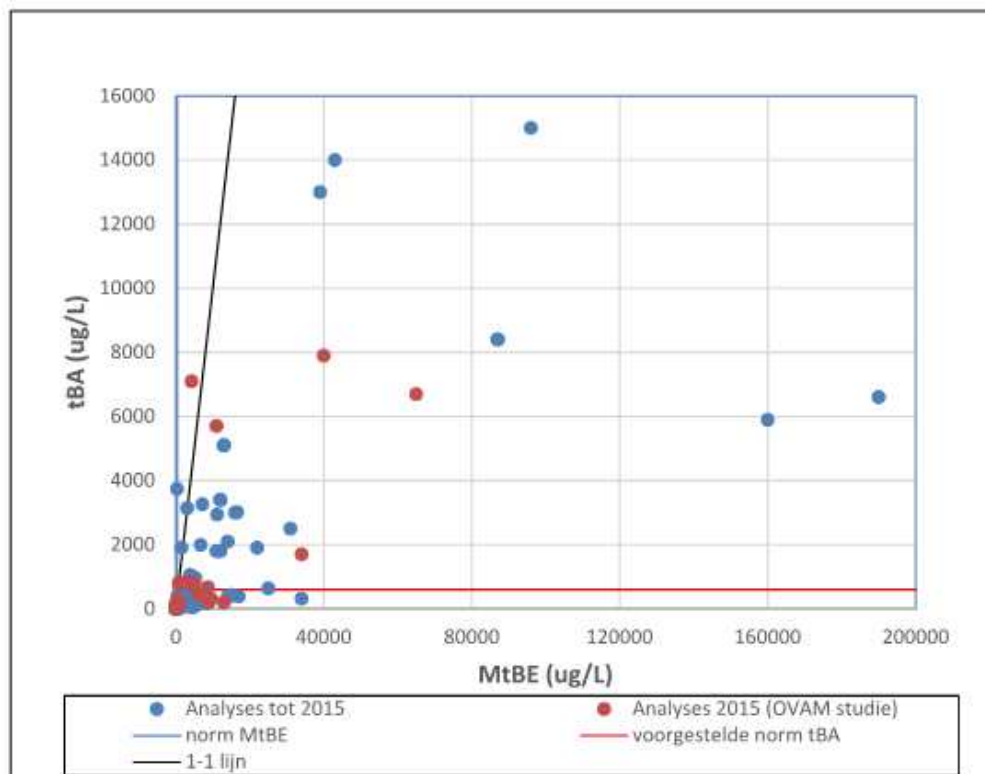
Op deze site worden net als in de literatuur ter hoogte van de bemonsterde sites (waar momenteel een afperkende peilbuis aanwezig is) geen significante verschillen in pluimlengte vastgesteld voor MtBE en tBA.

9 Evaluatie resultaten

In deze paragraaf worden zowel de geïnventariseerde data uit voorgaande onderzoeken als de nieuwe dataset geëvalueerd en besproken.

9.1 Relatie tBA en MtBE concentraties

Figuur 28 toont de tBA en MtBE concentraties gemeten ter hoogte van de 7 geselecteerde site samen met de in Hoofdstuk 6 opgestelde dataset van eerdere onderzoeken (n= 122).



Figuur 28: (boven) Vergelijking van de concentraties voor MtBE en tBA (n=122) ; (onder) zelfde grafiek als boven maar voor MtBE concentraties < 10.000 $\mu\text{g/l}$ en tBA concentraties < 1.000 $\mu\text{g/l}$.

De in paragraaf 8.3.3 opgenomen besluiten blijven geldig :

- tBA concentraties boven voorstelde norm werden enkel vastgesteld in combinatie met een overschrijding van de BSN voor MtBE (300 µg/l). Eén staal uit de in Hoofdstuk 6 samengestelde dataset vormt een uitzondering. Voor dit staal is geen informatie beschikbaar is omtrent de bemonsteringsprocedure, conservatiewijze en analysemethode;
- Bijgevolg werd in op één na alle stalen met MtBE concentratie onder norm (300 µg/l), nooit tBA boven de norm (660 µg/l) vastgesteld.

Bovenstaande bevestigt de reeds in Hoofdstuk 6 vermelde vaststellingen:

- MtBE kan normaal als gidsparameter dienst doen; en
- De afbraak van MtBE en tBA verloopt in evenwicht (fase 3 – hypothese 1; Hoofdstuk 2.6).

10 Besluit en aanbevelingen

10.1 Bemonsterings- en analyseprotocol voor tBA

Op basis van een beperkte test ter hoogte van één peilbuis en van de literatuurstudie werd in voorliggende studie gekozen voor analyse via Headspace HS-GC-MS methode (cf. NEN-EN-ISO 10301 en CMA/3/E) op geconserveerde stalen (H_2SO_4 ; $\text{pH} < 2$).

Er dient echter benadrukt te worden dat op basis van deze beperkte test, geen uitspraak gedaan kan worden omtrent de “best beschikbare methode en conservatie”. Bij de keuze van een labo voor uitvoering van tBA analyses dient voornamelijk rekening gehouden te worden met een voldoende lage detectielimiet en dient bij voorkeur vermeden worden dat analyse via methode van de alcoholen wordt uitgevoerd omwille van té hoge detectielimiet in vergelijking met de vooropgestelde ontwerpnorm.

10.2 Voorkomen van MtBE/tBA in kern en pluim

Voorliggende studie heeft tot volgende besluiten geleid:

- tBA komt in alle in 2015 onderzochte sites samen met MtBE in bron en- pluimzones voor.
- De verhouding tBA/MtBE is laag (<1) bij concentraties boven de (voorgestelde)³ bodemsaneringsnorm (i.e. 300 $\mu\text{g/l}$ voor MtBE en 660 $\mu\text{g/l}$ voor tBA); (uitzondering ter hoogte van 1 peilbuis bemonsterd in 2015 en 2 peilbuizen opgenomen in de samengestelde dataset).
- tBA concentraties boven voorgestelde norm werden enkel vastgesteld in combinatie met een overschrijding van de BSN voor MtBE (300 $\mu\text{g/l}$). Eén staal uit de in Hoofdstuk 6 samengestelde dataset vormt een uitzondering. Voor dit staal is geen informatie beschikbaar is omtrent de bemonsteringsprocedure, conservatiewijze en analysemethode en kan de betrouwbaarheid niet beoordeeld worden;
- Bijgevolg werd in op één na alle stalen met MtBE concentratie onder norm (300 $\mu\text{g/l}$), geen tBA boven de norm (660 $\mu\text{g/l}$) vastgesteld.

10.3 Verspreidingspad van MtBE/tBA

Voorliggende studie heeft tot volgende besluiten geleid:

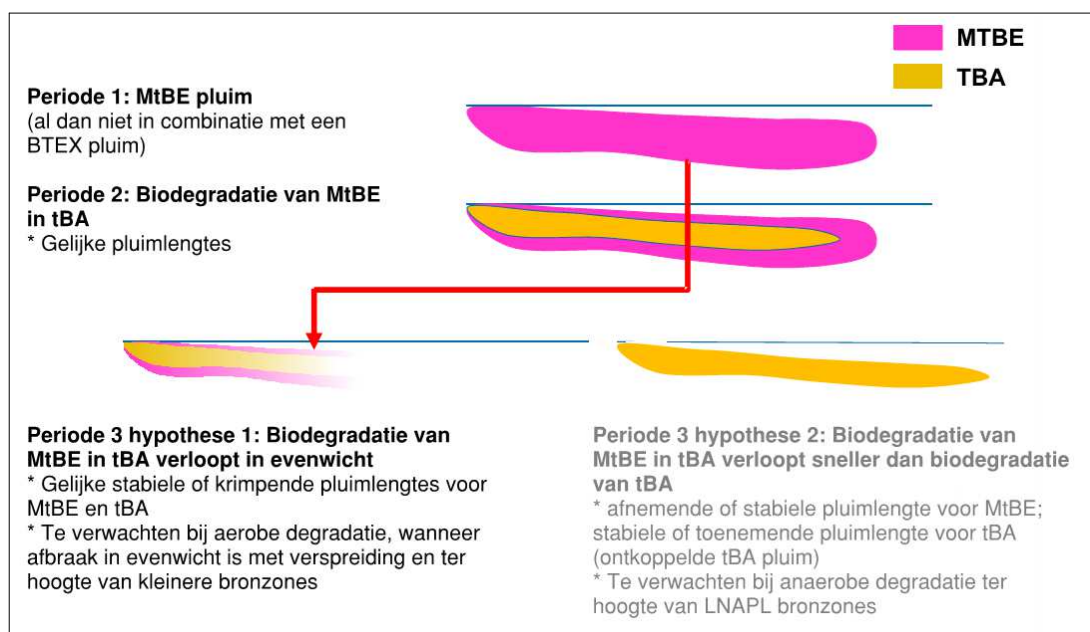
- tBA is geen vluchtige stof. De voornaamste verspreidings- en blootstellingspaden hebben betrekking op verspreiding via grondwater;
- tBA is biodegradeerbaar en dit zowel aëroob en anaëroob. In de literatuur wordt gerapporteerd dat afbraak afhankelijk is van de redoxparameters (zuurstof, nitraat, ijzer, sulfaat, methaan), maar er zijn tot op heden slechts weinig gegevens beschikbaar;
- tBA pluimen zijn niet langer dan MtBE pluimen. Deze vaststelling is in overeenstemming met de literatuur;

³ In Vlaanderen bestaat geen wettelijke norm voor tBA-concentraties in het grondwater. De door VITO voorgestelde norm van 660 $\mu\text{g/l}$ wordt vaak gehanteerd.

- tBA verspreidt met analoge snelheid als MtBE. In vergelijking met MtBE wordt tBA minder geretardeerd maar door de lagere concentratie en in theorie snellere aerobe afbraak is de uiteindelijk verspreiding van MtBE en tBA gelijkaardig.

10.4 Conceptueel model

Figuur 29 toont het uiteindelijke conceptueel verspreidingsmodel van MtBE en tBA ter hoogte van (tankstation)sites waar een MtBE verontreiniging voorkomt in Vlaanderen. Stap 3 – hypothese 1 “gelijkmatige afbraak van MtBE en tBA” is van toepassing.



Figuur 29: Conceptueel beeld van verspreidingspad van tBA en MtBE zoals vastgesteld ter hoogte van tankstationssites of sites met een lekkende benzinetank in Vlaanderen.

10.5 Grondwaterzuiveringsinstallaties

In voorliggende studie werd slechts één zuiveringsinstallatie bemonsterd voor analyse op MtBE en tBA. Er werden beperkte concentraties MtBE (100 µg/l) en tBA (110 µg/l) in het influent vastgesteld. Voor deze concentraties werd in het effluent 10 en 30% van de influentconcentratie voor respectievelijk MtBE en tBA aangetroffen. Het is onduidelijk of influent met hoge tBA concentraties (voorgestelde BSN en hoger) voldoende gezuiverd worden door grondwaterzuiveringsinstallaties ter hoogte van saneringen. Om hierover een uitspraak te kunnen doen, is een bijkomende studie nodig waarbij rekening wordt gehouden met de specificaties van de zuiveringsinstallatie en waarbij uiteenlopende influent concentraties worden onderzocht.

10.6 Beleidsaanbevelingen

Op basis van bovenstaande vaststellingen dat geen “solitaire” tBA, maar wel van “solitaire” MtBE, voorkomt en dat tBA en MtBE zich gelijkaardig verspreiden, wordt voorgesteld om tBA

niet systematisch mee op te nemen in het monitoringsprogramma. MtBE is een voldoende gidsparameter voor tBA.

In het monitoringsschema dienen wel voldoende afperkende peilbuizen voorzien te worden voor analyse op MtBE.

Bijlage 1: Lijst van tabellen

Tabel 1: Gemiddelde, mediane en maximaal gemeten concentraties ether oxygenaten aangetroffen in benzine in 27 Europese landen (Concawe, 2012).	11
Tabel 2: Belangrijke eigenschappen van tBA, MtBE en Benzeen (Bron : Buwal, 2004; CONCAWE, 2012 en Holderbeke et al., 2015).	15
Tabel 3: Stofeigenschappen die blootstelling van tBA beïnvloeden en vergelijking met stofeigenschappen van MtBE en benzeen. Zie Tabel 2 voor de specifieke waarden van de stofeigenschappen.	15
Tabel 4: Stofeigenschappen die verspreiding van tBA beïnvloeden en vergelijking met stofeigenschappen van MtBE en benzeen. Zie Tabel 2 voor de specifieke waarden van de stofeigenschappen.	17
Tabel 5: Aantal sites waar onder verschillende condities biodegradatie werd vastgesteld (Bron : Concawe, 2012).	19
Tabel 6: Gemiddelde biodegradatiefactoren (d-1) voor MtBE en tBA zoals gemeten op sites of in het laboratorium (Bron: CONCAWE, 2012).	19
Tabel 7: Samenvatting met betrekking tot biodegradatie van tBA en MtBE.	21
Tabel 8: Procedure voor staalname, conservatie en analyse van tBA en MtBE gevolgd door 2 door OVAM erkende labo's.	31
Tabel 9: Overzicht van saneringstechnieken en hun toepasbaarheid voor de sanering van MtBE en tBA.	34
Tabel 10: Overzicht van de ervaringen met betrekking tot tBA en MtBE van multinationale tankstation houders (anoniem)	38
Tabel 11: Overzicht van de tBA en MtBE problematiek in Vlaanderen en een selectie van Europese landen waar Arcadis actief is.	41
Tabel 12: tBA en MtBE concentraties gemeten volgens verschillende staalnameprotocollen en conservatiemethodes ter hoogte van een peilbuis op de referentiesite. De conservatiemethode die standaard door het labo gehanteerd wordt is in vet weergegeven (DL = detectielimiet, A = aangezuurd, NA = zonder conservatie).	49
Tabel 13: Overzicht van bemonsterde monitoringsfilters en uitgevoerde analyses ter hoogte van de geselecteerde sites	51
Tabel 14: Toetsingstabel van de grondwateranalyses die in kader van voorliggende studie werden geanalyseerd op MtBE en tBA. BSN MtBE 300 µg/l en voorgestelde norm tBA 660 µg/l.	52
Tabel 15: MtBE en tBA concentraties gemeten in het in- en effluent van een tankstation site waarvoor een sanering aan de gang was op het moment van de staalname.	52

Bijlage 2: Lijst van figuren

Figuur 1: Plan van aanpak van het onderzoek.	10
Figuur 2: Gemiddelde MtBE concentraties die in de periode 1996-1997 aan benzine werden toegevoegd in 16 Europese landen en de VS (*In de meerderheid van de VS staten dient een minimale MTBE concentratie toegevoegd te worden om emissienormen te halen).	12
Figuur 3: Belangrijkste blootstellings- en verspreidingsroutes voor tBA, MtBE en andere benzinecomponenten (Bron : Moyer et al., 2006).	16
Figuur 4: Henry constante uitgedrukt als relatie tussen luchtdruk, oplosbaarheid en vluchtigheid voor verschillende componenten van benzine (Bron: ITCR, 2005).	16
Figuur 5: Biodegradatie van MTBE en intermediair tBA onder aerobe omstandigheden (volle peilen geven de dominante afbraakpaden aan) (Bron: CONCAWE, 2012).	18
Figuur 6: Afbraak van Benzeen, MtBE en tBA ter hoogte van een bronzone waar concentraties BTEX, MtBE en tBA systematisch afbreken (Arcadis US).	20
Figuur 7: Cumulatieve mineralisatie van tBA bij 5, 15 en 25°C. Verticale balkjes geven standaard deviatie aan (Greenwood et al., 2007).	21
Figuur 8: Schematisch overzicht van de verschillende fasen die een BTEX en MtBE pluim doormaakt ter hoogte van een tankstation waar een benzine lek heeft plaatsgevonden (STUPP, 2007).	22
Figuur 9: Gewogen gemiddelde waarden van de mediane en 90-percentiel pluimlengte voor benzeen, MtBE en tBA ter hoogte van tankstation in de VS. De pluim wordt beschouwd als de zones met concentraties boven (A) 10 en (B) 5 µg/l (Connor et al., 2014).	23
Figuur 10: Vergelijking tussen de stabiliteit van benzeen, MtBE en tBA pluimen ter hoogte van tankstations in de VS (Connor et al., 2014).	24
Figuur 11: Evolutie van benzeen, MtBE en tBA concentraties in monitoringsfilters ter hoogte van tankstations in de VS.	25
Figuur 12: Vergelijking van maximale pluimlengte voor MtBE en tBA ter hoogte van zeer lange MTBE pluimen (McDade et al., 2015).	27
Figuur 13: Conceptueel model indien benzinecomponenten ten gevolge van een lek op het grondoppervlak terechtkomen en vervolgens in de onverzadigde en verzadigde de bodem opgenomen worden (Bron: ITCR, 2005).	28
Figuur 14: In voorliggende studie (Hoofdstuk 8 en 9) te toetsen conceptueel site model voor tankstationssites met een MtBE pluim ten gevolge van een lek.	29
Figuur 15: Chemische oxidatie van MtBE via intermediaire producten tot afbraakproducten.	35
Figuur 16: Afbraak van MtBE tot tBA en vervolgens verdere afbraak van tBA onder invloed van aërobe biosparging (Schnobrich et al., Arcadis US).	35
Figuur 17: Combinatie van verschillende saneringsaanpakken op eenzelfde site (SVE : bodemluchtexttractie ; O ₃ = ozone sparging (injectie met O ₃) ; AS : airsparging (injectie met O ₂) (Schnobrich et al., Arcadis US).	36
Figuur 18: Histogram van de MtBE en tBA concentraties in de dataset met concentraties boven de detectielimiet (n=98). Peilbuisdata is geordend volgens toenemende MtBE concentratie. De 3 sites waarvoor tBA concentraties aanzienlijk hoger zijn dan de MtBE concentraties zijn omcirkeld.	43
Figuur 19: (boven) Vergelijking van de concentraties voor MtBE en tBA voor de dataset met concentraties boven de detectielimiet (n=98) ; (onder) zelfde grafiek als boven maar voor concentraties < 2.000 µg/l. De rode lijnen geven de BSN voor MtBE (300 µg/l) en de voorgestelde BSN voor tBA (660 µg/l) aan.	44
Figuur 20: Vergelijking van de concentraties voor MtBE en tBA in tankstations in de VS. Op de grafiek wordt per site de maximale MtBE concentratie uitgezet tov de de maximale tBA concentratie (niet noodzakelijk dezelfde peilbuis). (EPA, 2007). De stippellijnen geven de range van concentraties die verwacht worden bij benzine met 11% MtBE en 0,22% tBA wanneer geen rekening wordt gehouden met biodegradatie.	45
Figuur 21: Evolutie van benzeen (boven, MtBE, ETBE en tBA (onder) in functie van de afstand tot de bron en van de tijd voor een tankstationssite buiten Vlaanderen waar een	

BTEX kern werd ontgraven en kortstondig een P&T aanwezig was.	46
Figuur 22: Evolutie van benzeen (rechteras), MtBE, ETBE en tBA (linkeras) in functie van de afstand tot de bron en van de tijd voor een tankstationssite buiten Vlaanderen waar een BTEX kern werd ontgraven en kortstondig een P&T aanwezig was.	47
Figuur 23: (boven) Vergelijking van de concentraties voor MtBE en tBA (n=23) ; (onder) zelfde grafiek als boven maar voor MtBE concentraties < 10.000 µg/l en tBA concentraties < 1.000 µg/l.	54
Figuur 24: Concentratie tBA en MtBE in functie van de afstand ter hoogte van site 1.	55
Figuur 25: Concentratie tBA en MtBE in functie van de afstand ter hoogte van site 5.	56
Figuur 26: Concentratie tBA en MtBE in functie van de afstand ter hoogte van site 3.	57
Figuur 27: Concentratie tBA en MtBE in functie van de afstand ter hoogte van site 4	58
Figuur 28: (boven) Vergelijking van de concentraties voor MtBE en tBA (n=122) ; (onder) zelfde grafiek als boven maar voor MtBE concentraties < 10.000 µg/l en tBA concentraties < 1.000 µg/l.	60
Figuur 29: Conceptueel beeld van verspreidingspad van tBA en MtBE zoals vastgesteld ter hoogte van tankstationssites of sites met een lekkende benzinetank in Vlaanderen.	64

Bijlage 3: Bibliografie

ASTM. 2010. Standard Guide for Remediation of Ground Water by Natural Attenuation at Petroleum Release Sites. Designation: E1943-98 (Reapproved 2010), 374–416.

BUWAL, 2004a. Zusammenstellung der umweltrelevanten Daten von Methyl-tert.-butylether (MTBE) und des relevanten Metaboliten ter.-Butylalkohol (TBA). Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft.

BUWAL, 2004b. Abbauverhalten von Methyl-tert.-butylether (MTBE) im Feld am Beispiel des Benzin-unfallstandortes Bahnhof Zürich-Affoltern. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft.

CONCAWE, 2012. Gasoline ether oxygenate occurrence in Europe, and a review of their fate and transport characteristics in the environment. Brussels, report no. 4/12 (pp. 218)

Connor, J.A., Kamath, R., Walker, K.L., McHugh, T.E., 2014. Review of quantitative surveys of the length and stability of MTBE, TBA and benzene plumes in groundwater at UST sites. Groundwater (pp. 12).

Deeb et al., 2001. In Exploring the Environmental Issues of Mobile, Recalcitrant Compounds in Gasoline. American Chemical Society Books and Oxford University Press

EPA, 2005. Monitored natural attenuation of MtBE as a risk management option at leaking underground storage tank site. US Environmental Protection Agency.

EPA 2007. Monitored natural attenuation of Tertiary Butyl Alcohol (tBA) in Groundwater at Gasoline Spill sites. US Environmental Protection Agency.

Greenwood, M.H., Sims, R.C., McLean, J.E., Doucette, W.J., 2007. Temperature effect on tert-butyl alcohol (TBA) biodegradation kinetics in hyporheic zone soils. BioMedical Engineering OnLine, 6:34.

ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council). 2005. Overview of Groundwater Remediation Technologies for MTBE and TBA. MTBE-1. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, MTBE and Other Fuel Oxygenates Team (pp. 132).

Kamath, R., Connor, J.A., McHugh, T.E., Nemir, A., Le, M.P., Ryan, A.J., 2012. Use of long-term monitoring data to evaluate benzene, MTBE, and TBA plume behavior in groundwater at retail gasoline sites. Journal of Environmental Engineering 138 (4), 458–469.

Kolhatkar, R., Wilson, J., Dunlap, L.E., 2000. Evaluating natural Biodegradation of MTBE at Multiple UST sites. In Proceedings of the Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water. National Ground Water Association/API, Houston, TX, November 15-17, 32-49.

McDade, J.M., Connor, J.A., Paquette, S.M., Small, J.M., 2015. Exceptionally long MtBE plumes of the past have greatly diminished. Groundwater 53 (4), 515-524,

McHugh, T.E., P.R. Kulkarni, C.J. Newell, J.A. Connor, and S. Garg. 2013. Progress in remediation of groundwater at petroleum sites in California. Groundwater.

Schmidt, T., Haderlein, S. Zwank, L., s.d., Does the Fuel Oxigenate MTBE threaten the groundwater. EAWAG news 53 (pp. 3)

Stupp, H.D., 2007. Spreading of MtBE and Chlorinated Hydrocarbons in Groundwater: comparison of groundwater transport and plume dimensions. Fuel Oxygenates, 121-138.

Moyer, P.E., 2006. TBA/MTBE/Ethanol Remediation Seminar. National Groundwater Association. Houston, Texas.

Van Holderbeke, M. Geerts, L., Cornelis, C., 2015. Eindrapport Herziening toxicologie: tert-butyl alcohol (TBA). Studie uitgevoerd in opdracht van OVAM, VITO Mol, rapport no. 2015/MRG/R/003 (pp. 21).

Werkgroep Handreiking 2010. Handreiking toepassing zorgplicht Wbb bij MTBE en ETBE-verontreinigingen definitieve versie (pp. 48).