

- bouwafval
- verpafval
- hout-afval
- benzine, olie
- ammoniumsulfaat
- klinker, kalk

-1-

(meer) →

REGIO ZUID HOLLAND MIDDEN

REGIONAAL RECHERCHE TEAM

COUPE TEAM

Betreft : Onderzoeksresultaten boringen, monsternemingen en analyses m.b.t. de stortplaats " Coupe-polder " te Alphen aan den Rijn.

Opgesteld door : J.A.D. Ligtenberg
N.M.M.J. Meijer

d.d. 6 oktober 1988

T.a.v. : J. van der Griend

In de periode maart/april 1988 werden op de stort van de Coupe-polder te Alphen a/d Rijn een aantal onderzoeken verricht.

Het betrof hier een geofysisch bodemonderzoek uitgevoerd door het ingenieursburo GEOLOGIC, in opdracht van en in overleg met de afdeling bodemsanering van de provincie Zuid-Holland.

Dit onderzoek omvatte elektromagnetische - en magnetometrische metingen, gericht op het opsporen van akkumulaties van metalen vaten, alsmede radiometrische metingen met het oog op het mogelijke voorkomen van radioactieve straling aan het oppervlak.

Als vervolg op de voorgaande onderzoeken werd, in overleg met de afdeling bodemsanering van de provincie Zuid-Holland, in juli 1988 door IWACO een nader onderzoek verricht op de stortplaats " Coupe-polder ".

In het kader van dit onderzoek werden sonderingen tot 5 a 25 m beneden maaiveld geplaatst en boringen m.b.v. een Avegaarboor tot 15 a 25 m beneden maaiveld verricht.

De boringen werden verricht in de periode 22 juli 1988 t/m 11 augustus 1988.

Tijdens de boringen werden grondmonsters genomen en werd een beschrijving van het opgeboorde materiaal gemaakt.

Tevens werden peilfilters geplaatst waaruit in de periode 30 augustus tot en met 15 september grondwatermonsters werden genomen, die geanalyseerd werden.

Tijdens de genoemde boringen was telkens een opsporingsambtenaar aanwezig om ter plaatse grondmonsters te kunnen nemen, die in een later stadium eventueel door het gerechtelijk lab. te Rijswijk nader onderzocht zouden kunnen worden.

Op elke meter diepte werd per boring een grondmonster genomen ter analyse.

Van de monsternamen en de bevindingen werd afzonderlijk pv opgemaakt.

Op 29 september 1988 werden de analyseresultaten van de grondwatermonsters door IWACO aan ons, rapporteurs, overhandigd.

Uit deze analyseresultaten bleek ons het volgende : *→ C-1000-10*
(tussen haakjes staat de toetsingswaarde t.b.v. sanering volgens de Leidraad Bodemsanering Ministerie VROM aangegeven).

- * In het grondwatermonster COB 5-2 werd een gehalte aan EOX (extraheerbaar organisch chloor) gemeten van 2160 (70) microgram per liter. *↓ chloor*

NB : Op locatie 5-2 werd tijdens de boring ziekenhuisafval (o.a. injectiespuiten en infuuslangetjes) naar boven gehaald.

- * In het grondwatermonster COB 13-1 werd een gehalte aan minerale olie van 1060 (600) microgram per liter gemeten en een gehalte van 2510 (60) microgram per liter aan Xylenen. *40x*

- * In het grondwatermonster COB 18-1 werd een gehalte aan minerale olie van 2810 (600) microgram per liter gemeten en een gehalte van 83 (5) microgram per liter aan benzeen. *19x*

- * In het grondwatermonster COS 25 werd een gehalte aan kwik van 1280 (2) microgram per liter gemeten. *500x*

- * In het grondwatermonster COS 37-1 werd een gehalte aan EOX van 1170 (70) microgram per liter gemeten. *15x*

Naar aanleiding van de bovenstaande analyseresultaten werden voor de analyse van de grondwatermonsters COB 5-2, COS 25 en COS 37-1 opnieuw grondwatermonsters genomen door IWACO.

Dit leverde de volgende resultaten :

- * In het grondwatermonster COB 5-2 werd een gehalte aan EOX van 275 (70) microgram per liter gemeten. *4x*

- * In het grondwatermonster COS 25 werd kwik beneden de detectiegrens gemeten.
- * In het grondwatermonster COS 37-1 werd EOX beneden de detectiegrens gemeten.

Ten aanzien van de voorgaande resultaten wordt door ons het volgende opgemerkt :

- * Het analyseresultaat van het grondwatermonster COB 5-2 kan wijzen op het aanboren van een vat.
- * Het analyseresultaat van het grondwatermonster COS 25 kan wijzen op een foutmeting of op inhomogeniteit van de bodem.
- * Het analyseresultaat van het grondwatermonster COS 37-1 is waarschijnlijk juist, aangezien bij de eerste analyse een foutmeting had plaatsgevonden.

In verband met mogelijk nader gewenst onderzoek in het kader van het gerechtelijk vooronderzoek (gvo) contra B.A.C. Kemp m.b.t. art. 174 van het Wetboek van Strafrecht, werd door ons een onderzoek verricht in de getuigenverklaringen.

Dit onderzoek had tot doel om na te gaan of er tussen de getuigenverklaringen en/of de analyseresultaten van IWACO een (in)direct verband was te leggen m.b.t. mogelijke locaties op de stortplaats " Coupe-polder ", waar dusdanig afval zou kunnen zijn gestort dat mogelijk schadelijk zou kunnen zijn voor het leven of de gezondheid van mens of dier. (art. 174 Wv8r).

De locaties die door ons genoemd worden komen overeen met de locaties zoals weergegeven op de kaart in bijlage 1.

Uit het getuigenonderzoek bleek ons het volgende :

- * De locaties COB-2, COB-3, COB-5, COB-11, COB-12, COB-13 en COB-18 werden door diverse getuigen aangeduid als zijnde locaties waar mogelijk dusdanig afval kan zijn gestort dat mogelijk schadelijk kan zijn voor het leven of de gezondheid van mens of dier.

Als mogelijk gestort afval werd door de getuigen onder andere genoemd :

- besmet ziekenhuisafval (kweekschaaftjes, bloed, injectienaalden, infuusslangetjes)
- kwikafval
- met arseen "besmet" afval
- grote hoeveelheden oplosmiddelen
- "Hercules"-afval (mogelijk bestrijdingsmiddelen)

- * De "bult" wordt vele malen genoemd als zijnde een locatie waar mogelijk veelvuldig afval kan zijn gestort dat mogelijk schadelijk kan zijn voor het leven of de gezondheid van mens of dier.

Met name het besmet ziekenhuisafval zou hier veelvuldig gestort kunnen zijn.

Op grond van de analyseresultaten van IWACO en de bevindingen n.a.v. de getuigenverklaringen is het in het kader van het gerechtelijk vooronderzoek contra S.A.C. Kemp gewenst nader onderzoek te verrichten op de stortplaats "Coupe-polder" te Alphen a/d Rijn.

Dit nader onderzoek dient dan plaats te vinden op en in de directe omgeving van de volgende locaties :

COB-2 en COB-3, COB-5, COB-11, COB-12, COB-13, COB-18 en de locatie die aangeduid wordt met " DE BULT "!

Het nader onderzoek op en in de directe omgeving van de locaties COB-2 en COB-3, COB-11, COB-13 en COB-18 zou kunnen bestaan uit een aantal extra boringen/monsternamen.

Voor wat betreft de locaties COB-5, COB-12 en de "BULT" dient een uitgebreider onderzoek in overweging genomen te worden.

In het kader van het gerechtelijk vooronderzoek is het graven van een of meerdere sleuven het meest gewenst.

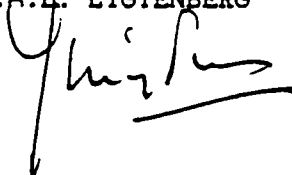
In verband met de technische haalbaarheid van het graven van een sleuf is overleg gevoerd met mevr. Looze van de RIMH-Zuid-Holland en dhr. Huiskens van de Provincie Zuid-Holland.

Mede naar aanleiding van dit overleg is het gewenst dat er op korte termijn gestart wordt met het graven van twee evenwijdige proefsleuven en wel tussen de locaties COB-5 en COB-12.

De planning en uitvoering van de gewenste werkzaamheden zou door de afdeling bodemsanering van de provincie Zuid-Holland kunnen worden verricht.

Ten aanzien van de planning en uitvoering van enig nader te verrichten onderzoek , zoals door ons aangegeven, op de stortplaats " Cuope-polder " te Alphen a.d. Rijn, dient opgemerkt te worden dat dit in nauw overleg met ons, rapporteurs, plaatsvindt.

J.A.D. LIGTENBERG



N.M.M.J. MEIJER



Betreft: BEVINDINGEN

SELECTIE BEDRIJVEN

INGEVOLGE ART. 174

WvSr.

PROCES - VERBAAL

WIJ, Jan Arend Dinant Ligtenberg en Nicolaas Marinus Martinus Johannes Meijer, respectievelijk coördinator opsporing bij de Provincie Zuid-Holland en milieuhygiënisch medewerker bij de regionale inspectie van de Volksgezondheid voor de hygiëne van het milieu voor Zuid-Holland, beiden tevens onbezoldigd ambtenaar van het Korps Rijkspolitie, verklaren het volgende:

In de inbeslaggenomen administratie betreffende het gerechtelijk vooronderzoek contra S.A.C. Kemp, inzake vermoedelijke verontreiniging(en) van de stortplaats "Coupe-polder" in de gemeente Alphen aan den Rijn, werd door ons een nader onderzoek ingesteld.

Dit onderzoek had als doel vast te stellen voor welke bedrijven "Kemp" afvalstoffen, dan wel waren heeft afgeleverd, die mogelijk, gezien de aard van het afval of gezien de samenstelling daarvan, schadelijk kunnen zijn voor het leven of de gezondheid van mens of dier, ingevolge artikel 174 van het Wetboek van Strafrecht.

Door ons werd vastgesteld dat "Kemp" voor een groot aantal bedrijven afval heeft afgevoerd.

Uit deze bedrijven werden door ons in eerste instantie die bedrijven geselecteerd die, gezien hun productieproces en de daarbij vrijkomende "reststoffen", dusdanig afval hebben dat dit op een deugdelijke wijze dient te worden afgevoerd en/of vernietigd.

Als gevolg van deze selectie kwamen in totaal 69 bedrijven in aanmerking voor een nader onderzoek.

Gelet op artikel 174 van het Wetboek van Strafrecht, werd, op basis van onze chemisch/technische deskundigheid, een nadere selectie gepleegd door die bedrijven te selecteren, die, gezien hun productieproces en de daarbij vrijkomende "reststoffen" dusdanig afval hebben dat mogelijk schadelijk kan zijn voor het leven of de gezondheid van mens of dier.

Hierbij werd nog geen rekening gehouden met concentraties, hoeveelheden en/of in welke vorm een bepaalde stof mogelijk op de stortplaats terecht kan zijn gekomen.

Als gevolg van deze selectie bleven 16 bedrijven over die in aanmerking kwamen voor een nader onderzoek.

De betreffende bedrijven zijn genoemd in bijlage... welke wij bij dit proces-verbaal van bevindingen hebben gevoegd.

In de genoemde bijlage staan achtereenvolgens de naam van het betreffende bedrijf, de plaats waar het bedrijf is gevestigd en de mogelijke afvalstof(fen), die door - of in opdracht van "Kemp" werden afgevoerd, vervoerd en afgeleverd naar/op de stortplaats "Coupe-polder" te Alphen a/d Rijn en die op het moment van storten, op dit moment en/of in de toekomst mogelijk schadelijk waren of kunnen worden voor het leven of de gezondheid van mens of dier, vermeld.

Aangezien het onbekend is in welke vorm en in welke concentraties de mogelijk afgevoerde afvalstof(fen) werden gestort op de stortplaats te Alphen aan den Rijn, werden door ons bij de selectie van de stoffen een aantal criteria gehanteerd.

Deze criteria worden hieronder weergegeven.

- radio-activiteit
- acute toxiciteit
- chronische toxiciteit
- specifieke werkingsmechanismen zoals carcinogeniteit (kankerverwekkend), mutageniteit (verandering erfelijke eigenschappen), teratogeniteit (aantasting van de ongeboren vrucht)
- explosiviteit
- reactiviteit van de stof zelf of in combinatie met andere mogelijk aanwezige stoffen dan wel in combinatie met lucht.

Stoffen die aan de genoemde criteria voldoen zijn bijvoorbeeld bestrijdingsmiddelen, zoals D.D.T., vanwege de acute toxiciteit, lood/loodverbindingen vanwege de chronische toxiciteit, tetrachloormethaan (tetra) vanwege de carcinogeniteit, natriumchloraat vanwege de explosiviteit, sterke zuren, bijvoorbeeld zwavelzuur, vanwege de reactiviteit van de stof zelf en bijvoorbeeld trichloorethyleen (tri) vanwege de vorming van het giftig gas fosgeen en het bijtend gas zoutzuur bij verhitting.

Daarnaast kan bacteriologisch besmet ziekenhuisafval een potentieel gevaar zijn voor de gezondheid van mens en/of dier, als drager van bijvoorbeeld bepaalde ziektekiemen.

Om na te gaan of het afval van de betreffende bedrijven daadwerkelijk werd afgevoerd, vervoerd en afgeleverd door- of in opdracht van "Kemp" naar/op de stortplaats "Coupe-polder" te Alphen a/d Rijn, werden deze bedrijven bezocht door de medewerkers van het onderzoeksteam.

De bevindingen van deze bedrijfsbezoeken werden bij afzonderlijk proces-verbaal gerelateerd.

Aangezien bij een aantal bedrijven niet meer was na te gaan wat voor afval door - of in opdracht van "Kemp" werd afgevoerd, vervoerd en afgeleverd naar/op de stortplaats "Coupe-polder" te Alphen a/d Rijn, werden alleen die bedrijven aan een nader onderzoek onderworpen, waarvan, aan de hand van de bedrijfsbezoeken, was komen vast te staan om welk afval het ging en wat er moest gebeuren met dit afval.

Uiteindelijk werden na een uitgebreide stoffenanalyse op basis van onze chemisch/technische deskundigheid en in overleg met een inzake deskundig toxicologe, ir. A. Wijbenga van de Dienst Water en Milieu van de provincie Zuid-Holland, die bedrijven als project geselecteerd die, gezien hun productieproces en de daarbij vrijkomende "reststoffen", dusdanig afval hebben dat reeds in "kleinere" hoeveelheden mogelijk schadelijk kan zijn voor het leven of de gezondheid van mens of dier.

De betreffende bedrijven worden hieronder weergegeven.

Tussen haakjes staat aangegeven om welk afval het met name gaat.

- ACADEMISCH ZIEKENHUIS LEIDEN (bacteriologisch besmet afval).
- BILLITON RESEARCH BV ARNHEM (arseen-afval).
- KAWECKI BILLITON ARNHEM (arseen-afval).
- DRAKA PLASTICS HILLEGOM (tri).
- HERCULES/AQUALON BV ZWIJNDRECHT (bestrijdingsmiddelen).
- SYLVIVS LABORATORIUM LEIDEN (bacteriologisch besmet afval).

De bevindingen werden per project bij afzonderlijk proces-verbaal gerelateerd.

Wij maakten op ambtseed/belofte dit proces-verbaal op te Alphen aan den Rijn , 11 juli 1988.

J.A.D. LIGTENBERG

N.M.M.J. MEIJER

Bijlage.../...

BEDRIJFSNAAM	GEVESTIGD TE	MOGELIJK AFGEVOERD AFVAL
OCE-NEDERLAND	VENLO	TOLUEEN, ZINKOXYDE
DOW CHEMICAL	ROTTERDAM	CHEMISCH AFVAL
HERCULES/AQUALON	ZWIJNDRECHT	CUMEEN, ACETON, D.D.T., 2,3-P DIOXAANDITOL-S,S-BIS (0,0-DIETHYL-FOSFORDITHIO- AAT), DIALIFOR
SYLVIUS LABORATO- RIUM	LEIDEN	BIOLOGISCH BESMET AFVAL
POLAK'S FRUTAL WORKS	AMERSFOORT	METHYLEENCHLORIDE, CUMEEN, 2,3-DIMETHYLBUTAAN
BIESTERFELD	ALPHEN aan den RIJN	TOLUEEN
DRAKA PLASTICS	HILLEGOM	DIMETHYLFORMAMIDE, TRI
STOKKERMANS CHROOMINDUSTRIE	LEIDEN	METAALHYDROXIDEN
CHICOPEE	CUIJK	AZOPIGMENT

Vervol

BEDRIJF	GEVESTIGD TE	MOGELIJK AFGEVOERD AFVAL
DELFT	DUTPHEM	CHEMISCH AFVAL
CHEMISCH		
BILLY	REKHEM	PERCHLOORZUUR, TETRA, BRO- MOFORM, DICHLOORBENZEEN, ZWAVELZUUR 96%, BROOMHOU- DEND AFVALZUUR, KWIKAFVAL, ARSEENTRIOXIDE, PYRIDINE- AFVAL, NATRIUMCHLORAAT
BILLY	REKHEM	ARSEENAFVAL
HOWSC	BOESCH	TOLUEEN, ACETON, TERPENTINE
REMME	AFELDORP	NITROCELLULOSE
DOELF	REKHEM	TRIBUTYLTINOXIDE, PENTA- CHLOORFENOL
BRIEK		
ACADE	REKHEM	BESMET BACTERIOLOGISCH
KENHUI		AFVAL



GERECHTELIJK LABORATORIUM VAN HET MINISTERIE VAN JUSTITIE

VOLMERLAAN 17 - 2288 GD RIJSWIJK (Z-H) - TELEFOON 070-408131 - FAX 070-989259

No. 88.12.05.52/XIII

RAPPORT

betreffende het onderzoek van monsters die opgegraven werden bij een voormalige vuilnisstort te Alphen aan den Rijn.

Op 5 december 1988 werden bij het gerechtelijk laboratorium afgeleverd:

- glazen potten gevuld met monsters uit vaten die werden opgegraven (de monsters werden in duplo afgeleverd).

De monsters waren gecodeerd met de lettercombinatie COG gevolgd door een cijfer/letter-combinatie.

Bij de hiernavolgende beschrijving van de monsters is de lettercombinatie weggelaten.

De cijfer/letter-combinatie bestond uit twee delen waarvan:

De eerste de locatie aangeeft (de volgende locaties werden onderscheiden: 5, 5 B, 5 C, 18 Y, 18 Z en OD).

De tweede was een doorlopende nummering.

Ondergetekende, ir. Rudolf BREEK, scheikundig-ingenieur aan het gerechtelijk laboratorium van het ministerie van justitie te Rijswijk, werd verzocht de monsters te onderzoeken, waarbij alleen die verbindingen van belang waren die:

- 1e. schadelijk zijn voor het leven van mens en dier;
- 2e. een verwijzing kunnen geven naar het bedrijf dat het materiaal heeft afgevoerd.

Bij het uitgevoerde onderzoek is niet gestreefd naar zo volledig mogelijke analyse. Alleen die materialen of verbindingen zijn verder onderzocht die in eerste instantie de indruk geven relevant te zijn. Mocht in een later stadium blijken dat nadere analyses wenselijk zijn, dan zijn wij bereid die uit te voeren.

ONDERZOEK

LOCATIE OD

Buurwafrol

Hierbij bevonden zich twee monsters gemerkt 1 en 2. Beide monsters vertoonden visueel overeenkomst, zodat alleen monster OD-1 is onderzocht.

In het monster kwam een wit poeder voor, dat volgens een röntgenfluorescentie-analyse de elementen zwavel, fosfor, calcium, titaan en ijzer bleek te bevatten. Dit kan duiden op de aanwezigheid van gips en titaanwit.

In het monster bevond zich tevens zwart visceus materiaal. Bij microscopisch onderzoek werd de indruk verkregen dat het hier een aardolieresidu c.q. bitumen betrof. Dit werd door een infrarood-analyse bevestigd.

Uit deze feiten te zamen kan men concluderen dat het hier waarschijnlijk bouwafval betreft.

LOCATIE 18 Y

o.v. hout-impregneringsmiddel

Vier monsters genummerd 1 t/m 4.

Monster 1 bestond uit relatief grote beige brosse brokken.

Een röntgenfluorescentie-analyse toonde hier voornamelijk ijzer aan met daarnaast silicium en zirconium.

Het materiaal werd geëxtraheerd met hexaan-aceton. Hierbij werd een relatief geringe hoeveelheid van een donkerrode vloeistof geïsoleerd.

Een gaschromatografisch-massaspectrometrische analyse van deze vloeistof toonde een aantal gesubstitueerde fenolen, met daarnaast alkanen en alkaan-amines (C-16, C-18, C-19, C-20) aan. Er is nog niets zinnigs te zeggen over de herkomst.

Monster 2: een bruine olieachtige vloeistof.

Na verdunnen met cyclohexaan werd de olie gaschromatografisch gescheiden. Hierbij werd een groot aantal polyaromatische koolwaterstoffen (naftaleen, acenaftyleen, fluoreen, fenantreen, fluorantheen, pyreen) met daarnaast n-alkanen (C-10 t/m C-22) gevonden. Kennelijk een mengsel van een steenkol-teer vermengd met een aardoliedestillaat.

Er is hier mogelijk sprake van een hout-impregneermiddel.

Monster 3: een witte vochtige substantie.

Röntgenfluorescentie toonde alleen silicium aan.

Een röntgendiffractie-analyse gaf geen diffractielijnen, het betreft hier kennelijk een amorf silicaat.

Microscopisch onderzoek wees niet op diatomeeën-aarde.

Het materiaal werd geëxtraheerd met hexaan. In het extract werd via gaschromatografisch-massaspectrometrisch onderzoek een spoor van een carbonzuur gevonden.

Deze feiten te zamen geven geen duidelijk beeld over de herkomst.

Monster 4: een heldergroene vloeistof.

Gaschromatografische analyse gaf een beeld van een lichte aardoliefractie (een terpentine) met daarin een aantal ftalaten.

Een zelfde combinatie van ftalaten met terpentine werd gevonden in monster 5 C-4 (zie aldaar).

LOCATIE 5 B

Vier monsters: 1 A, 1 B, 1 C en 1 D.

De monsters 1 A, 1 B en 1 C zijn lege bruine chemicaliënflessen met het opschrift "Dischwefel dichloride" van de firma Riedel-De Haen.

De aangegeven chargenummers zullen door het recherche-team nage trokken worden.

Monster 1 D bevat een plastic zak met etiket van het bovengenoemde zwavelchloride en een plastic hoes met twee papieren. Op een groot papier staat met viltstift geschreven het nummer 80045? (? = 0 of 6). Op een klein papiertje staat geschreven 8387 - 14 - 6 - 77. Het laatste is kennelijk als datum bedoeld.

LOCATIE 5 C

Acht monsters gemerkt 1 t/m 7 en 1 B.

Monster 1 is een etiket van ICI met het opschrift Silcolase 425 produkt nr. 11733

serie nr. 0521

met daarop de waarschuwing "Hazardous product".

Navraag bij ICI Holland wees uit dat het gaat om een polysiloxaan opgelost in toluen. De gevonden gevaaraanduiding slaat kennelijk op het oplosmiddel.

Monster 1 B: grondwater, niet verder onderzocht.

Monster 2: een grijszwarte grond, is naast een vat genomen. Na extractie met hexaan-aceton werd in het extract langs gaschromatografische weg een mengsel van motorbenzine en gasolie aangetoond.

Monster 3: een olieachtige vloeistof.

Een gaschromatografische analyse gaf als vluchtige bestanddelen een mengsel van voornamelijk C₃ en C₄ benzenen te zien en n-alkanen in het gebied C-21 tot C-30.

Het betreft hier een paraffine opgelost in een aromatisch oplosmiddel.

De veronderstelling dat met het oplosmiddel de paraffinelaag op nieuw aangeleverde auto's verwijderd is, lijkt aannemelijk.

Monster 4: zwarte kit.

Werd geëxtraheerd met hexaan-aceton.

De verkregen oplossing werd gaschromatografisch geanalyseerd. Hierbij werd een lichte aardoliefractie gevonden (een terpentine) met als zwaardere componenten een mengsel ftalaten. Het betrof hier niet de bekende ftalaten die als weekmakers gebruikt worden.

Ftalaten zijn bouwstenen voor de fabricage van polyesters (bijvoorbeeld alkydharsen die in de verfindustrie toegepast worden). Het is daarom mogelijk dat het hier een afvalprodukt van de kunststoffenindustrie betreft.

Opvallend was de grote overeenkomst met het produkt van monster 18 Y-4.

Monster 5: grijs korrelachtig monster.

Werd geëxtraheerd met hexaan-aceton.

Het verkregen extract werd gaschromatografisch-massaspectrometrisch onderzocht. Hierbij werd een groep gesubstitueerde fenolen gevonden met daarnaast een groep steroiden.

Het beeld van de fenolen kwam niet overeen met die gevonden in monster 18 Y-1.

Monster 6 leek visueel sterk op monster 4 en is daarom niet verder onderzocht.

Monster 7: bruine visceuze massa.

Werd geëxtraheerd met hexaan-aceton.

Het extract werd gaschromatografisch onderzocht, waarbij de aromaten tolueen en xyleen werden gevonden en een aardoliefractie (n-alkanen C-10 t/m C-18).

LOCATIE 5

in de buurt van de fabriek
Veertien monsters gemerkt 1, 3 t/m 8 en 10 t/m 16.

De monsters 1, 3, 4, 5 en 15 waren grondwatermonsters en zijn verder niet onderzocht.

Monster 6: grond met een blauwe substantie.

Na isolatie van de blauwe substantie werd via infrarood-analyse ftalocyanine groen aangetoond. Een bekende kleurstof die vooral in de verfindustrie wordt gebruikt.

Monster 7: een zwarte drab, bevat een vluchtige stof met een irriterende werking.

Na extractie met hexaan-aceton werd het verkregen extract gaschromatografisch-massaspectrometrisch onderzocht. Hierbij werden gevonden: enige ftalaten, een gesubstitueerde benzeen (mogelijk trimethylpropylbenzeen) en als opmerkelijke verbinding tetramethyldiaminobenzofenon, ook bekend onder de naam Milchers keton.

Volgens de literatuur: Materials and Technology, J.F. van Oss 4 (1972) 521, wordt dit keton alleen gebruikt voor de fabricage van triphenylmethaan kleurstoffen.

Monster 8 heeft het uiterlijk van ingedroogde verf en is daarom niet verder onderzocht.

Monster 10: een grondachtig produkt met vele kleurschakeringen.

Een groene substantie bevatte volgens een infrarood-analyse krijt met daarnaast een aanwijzing op een acryl-polymeer. Het betreft hier mogelijk een muurverf.

De blauwe substantie in dit monster was ftalocyanine blauw, een kleurstof die vooral in de verfindustrie wordt gebruikt.

Monster 11: een roodachtige aarde.

Een infrarood-analyse van het chloroform-extract van deze aarde gaf een beeld dat voorlopig niet geïdentificeerd kon worden.

Monster 12: bruine vloeistof.

Een gaschromatografisch-massaspectrometrische analyse toonde tolueen en xylenen aan met daarnaast carbonzuren en esters van carbonzuren.

De vloeistof reageerde zuur.

Verder werd hier aangetoond dibutoxymethanol.

De herkomst van deze combinatie verbindingen is onduidelijk.

Monster 13: een plastic zak met opschrift "Hercules".

Monster 14: een oranje gekleurde vloeistof.

Een gaschromatografische analyse toonde een terpentine aan.

Monster 16: grond met een blauwe substantie.

De blauwe substantie bleek ftalocyanine blauw te zijn.

Het merendeel van de monsters van groep 5 geeft de indruk dat het afval van een verffabriek is.

LOCATIE 18 Z

Donnerstag, 11. April 1968, 11.00, 9.00-10.00 Uhr

- 5 -

Vijfentwintig monsters genummerd 1 t/m 9, 12 t/m 26, 32 en 33.

Monsters 1 en 2 bevatten stroken papier met een aluminiumverf.

Monster 3: een roodbruine substantie met grond.
Analyses maakten geen duidelijke identificatie mogelijk.

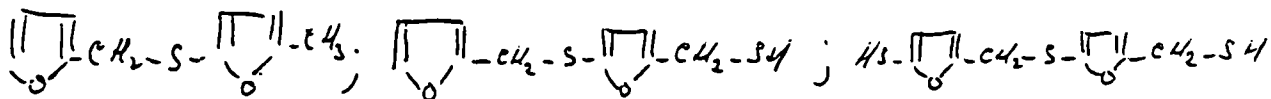
Monster 4 bestond uit hout met repen metaal.
Is niet verder geanalyseerd.

Monster 5 bevat een grijs poeder.
Röntgenfluorescentie toonde vooral aluminium aan.

Monster 6: een waterige heldere vloeistof.
Reageerde zuur.
Ionchromatografie toonde chloride aan.
In de damp werd eveneens chloride aangetoond. Dit bewijst dat de vloeistof zoutzuur bevat.
Het betreft hier een relatief geringe hoeveelheid.

Monster 7: een gele vloeistof.
Reageerde sterk zuur. In de damp is chloride aangetoond, wat bewijst dat het zoutzuur bevat.

Monster 8: een donkerbruine vloeistof.
Reageerde sterk alkalisch.
Bij toevoeging van zuur ontstaat zwavelwaterstof.
De reactie op ammonia was positief.
De vloeistof bevat dus ammoniumsulfide.
De vloeistof werd geëxtraheerd met hexaan. Het verkregen extract werd gaschromatografisch-massaspectrometrisch onderzocht. Hierbij werden drie furan/zwavel-verbindingen gevonden.
De volgende structuur werd verondersteld:



Er zal nog worden nagegaan wat de mogelijke herkomst is van deze verbindingen.

Monster 9: een waterige vloeistof.
Werd geëxtraheerd met hexaan.
In het extract werden langs gaschromatografische weg geen organische verbindingen gevonden.
De vloeistof reageerde sterk zuur.
Met ionchromatografie werd chloride aangetoond.
Ook hier werd in de damp chloride aangetoond, wat wijst op zoutzuur. De hoeveelheid is gering.

Monster 12: donkerbruine vloeistof.
Lijkt visueel op monster 8.
Reacties op ammoniumsulfide waren positief.
Het monster is verder niet onderzocht, vooral vanwege de geringe hoeveelheid.

Monster 13: waterige heldere vloeistof.

Werd geëxtraheerd met hexaan.

Het verkregen extract werd gaschromatografisch-massaspectrometrisch onderzocht. Hierbij werden als meest opmerkelijke verbindingen gevonden:

1e. trimethyl cychohexaan-methanol (een terpeen);

2e. benzopyranon (cumarine).

Verbindingen die behoren tot de geur- en smaakstoffen.

Monster 14: donkerbruine vloeistof.

Reageert zuur.

Vloeistof geëxtraheerd met hexaan.

Het extract werd gaschromatografisch-massaspectrometrisch onderzocht.

Hierbij werden de volgende verbindingen gevonden:

1: mogelijk anisol;

2: benzylalcohol;

3: een C 3 benzeen;

4: purine-amine;

5: twee gesubstitueerde fenolen.

De indamprest van de vloeistof bevatte volgens een röntgenfluorescentie-analyse relatief veel broom.

In het massaspectrogram van het extract is daarom naar organische broom verbindingen gezocht. Hierbij werd wel dibroombenzeen gevonden, maar in een zeer lage concentratie.

Monster 15: grondwater.

Geëxtraheerd met hexaan.

In het extract werden langs gaschromatografisch weg geen opmerkelijke verbindingen gevonden.

Monsters 16 t/m 22: al deze monsters kwamen visueel overeen.

Onderzocht is daarom alleen monster 20.

Het was een bruine stopverfachtige massa.

Het materiaal werd met hexaan-aceton onderzocht.

Bij extractie werd een geringe hoeveelheid vloeistof geïsoleerd.

Deze werd gaschromatografisch-massaspectrometrisch onderzocht.

Hierbij werd gevonden dichloor-tolueen. Deze zelfde verbinding werd door ons in een eerder stadium eveneens aangetoond in het slotwater bij deze vuilnisstort. Verder werd een aantal ethylesters van carbonzuren (C₁₄, C₁₆ en C₁₈) gevonden.

Aan het bruine residu werd een infrarood-analyse verricht. Hierbij werd een beeld verkregen van een koolhydraat met amide-banden.

Men kan hierbij aan een natuurprodukt denken, daarom werd het materiaal microscopisch onderzocht op de aanwezigheid van cellen. Deze werden echter niet gevonden.

De herkomst van dit produkt is voorlopig raadselachtig.

Monster 23: harde brosse zwarte stukjes, geven de indruk slakken te zijn.

Röntgenfluorescentie-analyse toonde voornamelijk silicium en ijzer aan.

Monsters 24 en 25: lichtgele, zeer brosse substantie.

Geeft de indruk een natuurlijke hars te zijn.

Een infrarood-analyse geeft geen beeld van een ons bekende hars.

Monster 26: metaallaagje op zandkorrels.
Met röntgenfluorescentie werd aluminium aangetoond.

Monster 32: een klos touw gewonden om een kunststof buis.
De ruimte tussen het touw was opgevuld met een lichtgrijze substantie.
Bij analyse bleek het touw uit polypropyleen te bestaan.
Het lichtgrijze materiaal was verf.

Monster 33: een lege bruine fles met opschrift dizwavel-dichloride
(zie monster 5 B-1 A, 1 B, 1 C).

Aldus opgemaakt op de door mij op 9 januari 1968 afgelegde algemene eed als vast gerechtelijk deskundige en getekend te Rijswijk, 16 februari 1989.

De scheikundig-ingenieur,



(ir. R. Breek)



RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEUHYGIENE
NATIONAL INSTITUTE OF PUBLIC HEALTH AND ENVIRONMENTAL PROTECTION

Onderzoeksresultaten van monsters afkomstig van de ontgraving in de Coupe polder te Alphen aan de Rijn.

PROVINCIAAL BESTUUR VAN ZUID-HOLLAND
DIENST WATER en MILIEU
INGEK. 20 JAN. 1989
REG. NR. AFD.

Door het RIVM zijn onderzocht de monsters:

1. COG 5-1A. betreffende bij de ontgraving toestromend grondwater en genomen op 21/11/88 te 14.35 uur.
2. COG5-3A, water onttrokken aan de ringsloot op 23/11/88 te 12.00 uur nabij het punt van instroming van het afgepompte grondwater.
3. COG 18Z-8A. betreffende bij de ontgraving in een vat aangetroffen vloeistof met een zeer penetrante geur en genomen op 1/12/88.
4. COG 18Z-25C betreffende een vast bruin materiaal aanwezig in een opgegraven vat (één vat van een grotere gelijke partij) en genomen op 2/12/88.
5. Een monster vaste witte stof, het-welk mogelijk uit bis-hexamethyleen-triamine zou bestaan en dat ter bevestiging hiervan door de projectleiding op 5/12/88 aan de deskundige van het RIVM overhandigd werd.

In onderzoek is nog een zesde monster te weten van een kleurloze vloeistof en gecodeerd COG 18Z-9 welk monster op 6-12-1988 uit een vat genomen werd. Het onderzoek aan het monster GOC 18Z-25C./ wordt nog voortgezet; dit betreft de bevestiging van de eventuele aanwezigheid van chloortoluenen.

Voorts is op 1 en 2 december jl. met behulp van actieve kool adsorptie-buisjes luchtonderzoek uitgevoerd op alifaten, aromaten en gechlorideerde verbindingen.

Resultaten

1. GOC 5- 1A. watermonster d.d. 21/11/88.

1A) Anorganische parameters

CN ⁻ -totaal (cyanide totaal)		0,03 mg/l
NH ₄ ⁺ (ammonium)		135 mg/l
Pb (lood) AAS vlam	2,22	2,1 mg/l

ICP	2,01	
Cu (koper) AAS vlam	0,90	
ICP	0,78	0,8 mg/l
Cd (cadmium) AAS vlam	0,05	
ICP	0,07	0,06 mg/l
Ni (nikkel) AAS vlam	0,23	
ICP	0,26	0,2 mg/l
As (arseen) ICP	< 0,3	< 0,3 mg/l
Zn (zink) AAS vlam	6,63	
ICP	5,95	6,3 mg/l
Cr (chrom) ICP	0,26	0,3 mg/l

1B) Somparameters

VOX (Vluchtig organisch gebonden halogeen)

In totale monster volgens NEN 6401:

$1,04 \times 10^{-3}$ meq/l)

$1,09 \times 10^{-3}$ meq/l) $1,07 \times 10^{-3}$ meq/l $\approx 0,04$ mg Cl/l

AOX (Absorbeerbaar organisch gebonden halogeen)

Na centrifugeren volgens de DIN-methode

$8,9 \times 10^{-3}$ meq/l

$8,6 \times 10^{-3}$ meq/l $8,8 \times 10^{-3}$ meq/l $\approx 0,310$ mg Cl/l

TOC (Totaal organisch gebonden koelstof)

82 mg/l

COD (Chemisch zuurstof verbruik) 920 mg/l

920 mg/l

1C) Organische parameters

Tolueen	2	mg/l
Ethylbenzeen	0,5	mg/l
Xylenen (totaal)	0,9	mg/l

50 mg/l - 5 mg/l

C ₃ - + C ₄ -benzenen (totaal)	0,7	mg/l
C ₄ -cyclohexaan	0,2	mg/l

Benzeen kon in monster 1A niet worden aangetoond.
Voor details m.b.t. de analyses zie bijlage I en bijlagen II-2, II-3 en II-4.

2. Monster COG 5-3A, water uit de ringsloot, genomen op 23/11/88

2A) Anorganische parameters

Cd (Cadmium)	0,003	mg/l	<i>C = 10 µg/l</i>
Ni (Nikkel)	<0,020	mg/l	
Pb (Lood)	0,15	mg/l)	
	0,05	mg/l)	<i>0,1 mg/l C = 200 µg/l</i>
Zn (Zink)	0,23	mg/l	

2B) Somparameters

COD (Chemisch zuurstof verbruik) 335 mg/l

2C) Organische parameters

Tolueen	3	mg/l	<i>C = 50 µg/l</i>
Ethylbenzeen	0,5	mg/l	
Xylenen (totaal)	2	mg/l	
C ₃ - + C ₄ -benzenen (totaal)	0,9	mg/l	
C ₄ - cyclohexanon	5	mg/l	

In monster COG5-3A kon benzeen niet worden aangetoond

Voor details m.b.t. de analyse zie bijlage I en bijlagen II-5 en II-6.

3. COG 18Z-8A, monster vloeistof met een zeer penetrante reuk.

De bovenstaande damp is in "headspace" kwalitatief onderzocht met behulp van GCMS (Gaschromatografie/Massaspectrometrie) en FTIR (Fourier Transformatie Infrarood).

Met FTIR is het chloroform-extract kwalitatief onderzocht. Een dichloor-methaan-extract is met behulp van GCMS semi-kwantitatief onderzocht.

Tenslotte is ook de vaste stof, verkregen na indampen met FTIR onderzocht.

3.1) Headspace - GCMS

Hoofdcomponent : Benzeen
Voorts aangetoond : Methanol
Ethanol
Methoxy-propanon
Tolueen
C2-Buteenzuur-ethylester
C₁₀H₁₆ terpeen
(Trimethylnorbornene?)

Voor details wordt verwezen naar bijlagen III-1, III-2 en IV.

3.2) Headspace - FTIR

Hoofdcomponent : Benzeen
Voorts aangetoond : Tolueen
Alifatische esters
Alifatische OH-groepen

Zie voor meer details bijlagen IV en IV D, IV 5 en IV F

3.3) GCMS onderzoek aan een dichloormethaan-extract.

De resultaten zijn als volgt.

<u>Component</u>	<u>Molecuul formule</u>	<u>Concentratie in mg/l</u>
Benzeen	C ₆ H ₆	810
Cyclohexaan	C ₆ H ₁₂	310
Dimethylpropionaat	C ₅ H ₈ O ₂	85
Methylbutanonaat	C ₅ H ₈ O ₂	240
Tolueen	C ₇ H ₈	155
Hexenon	C ₆ H ₁₀ O	65
Methylpentanoaat	C ₆ H ₁₀ O ₂ ?	150
Ethylbutanoaat	C ₆ H ₁₀ O ₂	680
Methoxy-methyl-pentanon	C ₇ H ₁₄ O ₂	115
Terpeen	C ₁₀ H ₁₆	20
C ₄ -benzeen	C ₁₀ H ₁₄	40

Terpeen	$C_{10}H_{16}$	455
Terpeen	$C_{10}H_{16}$	25
Alif.O-verbinding	$C_9H_{14}O_2$	40
Terpeen	$C_{10}H_{18}O$	50
Terpeen	$C_{10}H_{18}O$	40
Terpeen	$C_{10}H_{18}O$	60
Terpeen	$C_{10}H_{16}$	465
Terpeen	$C_{10}H_{16}$	40
Alkohol(onverz., alif)	$C_9H_{18}O$	45
2H-1-Benzopyranon	$C_9H_6O_2$	130
Alif.O-verbinding(ester?)	?	105

Voor nadere details wordt verwezen naar bijlage V.

3.4) FTIR onderzoek aan een ingedampt chloroform-extract.

In het ingedampte extract blijken aantoonbaar:

diverse alifatische esters
hydroxy-verbindingen
methyl- en methyleen-groepen
aromatische componenten.

Voor meer details zie bijlage IV en in het bijzonder IV C.

3.5) FTIR onderzoek op het direct ingedampte monster levert als resultaat:

diverse OH en/of NH-groepen
methyl- en methyleengroepen
carbonylgroepen als keton of onverzadigde ester
een zout van een organische zuur zoals bijv. natrium acetaat
Van dit vaste residu is laatstgenoemd zout het hoofdbestanddeel.

Voor meer details zie bijlage IV en in het bijzonder IV A en IV B.

3.6) De conclusie uit de vijf onderzoeken is dat monster COG18Z-8A
relatief veel benzeen bevat te weten bijna 1 gram per liter.

Voorts bevat het monster toluen en een groot aantal componenten van uiteenlopende aard zoals alcohol, ketonen, esters, zouten van organische zuren en diverse terpenen, waarvan enkele, waaronder mogelijk trimethylnorbornene, in concentraties van ongeveer een halve gram per liter voorkomen. Ook is de aanwezigheid in het monster 18Z-8A van benzo-pyranon aangetoond.

4. Het monster van de kaarsvet-achtige witte substantie, welke mogelijk uit bis-hexamethylenetriamine zou bestaan is met de FTIR techniek onderzocht ter bevestiging van deze veronderstelling.

Het FTIR-spectrum wijst op een anorganisch product en vertoont alle kenmerken van silica.

Voor meer informatie wordt verwezen naar bijlage IV en in het bijzonder IV G.

5. Monster COG 18Z-25C bestaande uit een bruin-rood-gele kleiachtige substantie is met de FTIR-techniek onderzocht. Tevens is een extract van dichloor- methaan met de GCMS-techniek onderzocht.

5A. Resultaten FTIR - techniek.

De bulk van het monster COG 18Z-25C blijkt te bestaan uit:

een secundair amide en

een poly-hydroxy verbinding.

Het complexe FTIR patroon wijst op de aanwezigheid van daarnaast een groot aantal andere organische verbindingen in op zich lage concentraties.

Voor meer details zie bijlage IV en in het bijzonder IV H.

5B. Resultaten van het GCMS-onderzoek aan monster COG 18Z-25C

Aangetoond is de aanwezigheid van diverse ethyl-esters en enkele onverzadigde alifatische zuurstof verbindingen.

6. Luchtonderzoek

Van 1 december 17.30 uur tot 2 december 09.00 uur zijn organische componenten in lucht bemonsterd met behulp van een adsorptiebuisje gevuld met actieve kool. Het buisje was aangebracht aan de buitenzijde van de

kantoorkeet. In totaal is ongeveer 850l. lucht het filter gepasseerd. De analyse resultaten zijn weergegeven in de kolom "keet" van navolgende tabel.

Op 2 december j1. is van 10.30 uur tot 15.45 uur lucht gezogen door een actieve koolbuis, welke opgesteld was nabij de ontgravingsgleuf 182. De resultaten m.b.t. de door deze buis aangezogen lucht (2551) zijn te vinden in de kolom "veld". Voor sommige alifaten en vele aromaten is het gehalte in de lucht verhoogd geweest, voor toluen sterk verhoogd.

ANALYSE-RESULTATEN KOOLBEMONSTERING

respons-factoren: 1987

COMPONENT NR	RI	KEET	VELD
		FID	CONCENTRATIE (ug/m3)
hexaan-n 1	6000	0.4	2.3
heptaan-n 2	7000	0.2	0.9
octaan-n 3	8000	0.2	1.5
nonaan-n 4	9000	0.5	22.6 ←
decaan-n 5	10000	0.6	24.3 ←
undecaan-n 6	11000	0.2	6.5
dodecaan-n 7	12000	<0.1	1.6
tridecaan-n 8	13000	<0.1	0.7
tetradecaan-n 9	14000	<0.1	0.2
pentadecaan-n 10	15000	<0.1	0.5
hexadecaan-n 11	16000	<0.1	0.5
benzeen 12	6377	2.9	29.8
tolueen 13	7490	4.7	1196.1 ←
ethylbenzeen 14	8448	0.7	17.7
xyleen-(m+p) 15	8540	1.9	45.6
xyleen-o 16	8752	0.5	6.8
propylbenzeen-i 17	9087	<0.1	<0.2
propylbenzeen-n 18	9386	<0.1	<0.2
ethylmethylbenzeen-1,2 19	9631	0.4	10.3 ←
ethylmethylbenzeen-1,3 20	9466	0.6	5.7 * Comp.
ethylmethylbenzeen-1,4 21	9485	*	* 20+21
trimethylbenzeen-1,2,3 22	10037	<0.1	2.9
trimethylbenzeen-1,2,4 23	9781	0.7	11.0 ←
trimethylbenzeen-1,3,5 24	9543	0.3	8.3 ←
methylisopropylbenzeen-1,4 25	10098	<0.1	17.1
butylbenzeen-n 26	10415	<0.1	<0.2
styreen 27	8706	<0.1	<0.2
limoneen 28	10196	0.3	19.3
naftaleen 29	11576	<0.1	0.3
methylnaftaleen-2 30	12708	<0.1	<0.2

		ECD	CONCENTRATIE (ug/m3)
chloroform 31	6012	<0.1	<0.1
dichloorethaan-1,2 32	6182	<0.3	<0.3
dichloorpropaan-1,2 33	6688	<0.3	<0.3
trichloorethaan-1,1,1 34	6245	0.9	1.2
trichloorethaan-1,1,2 35	7401	<0.1	<0.1
tetrachlooraethaan 36	6425	<0.1	<0.1
trichlooretheen 37	6797	0.6	2.3
tetrachlooretheen 38	7951	0.7	35.3 ←
chloorbenzeen 39	8244	<0.1	<0.1
dichloorbenzeen-1,2 40	10076	<0.1	<0.1
dichloorbenzeen-1,3 41	9814	<0.1	<0.1
dichloorbenzeen-1,4 42	9867	<0.1	<0.1
trichloorbenzeen-1,2,3 43	11847	<0.1	<0.1
trichloorbenzeen-1,2,4 44	11520	<0.1	<0.1
trichloorbenzeen-1,3,5 45	11107	<0.1	<0.1

	FID :	CONC.	(ug nKoolwst/m3)
Unknown	5884 :	0.2	28.3
unknown	8818 :	<0.1	4.4
unknown	9274 :	0.1	6.1
unknown	9353 :	0.2	10.5
unknown	9419 :	0.2	7.7
unknown	9497 :	0.6	6.2
unknown	9657 :	<0.1	11.5
unknown	9718 :	0.1	8.2
unknown	9813 :	<0.1	4.9
unknown	10247 :	<0.1	4.7
unknown	10400 :	<0.1	3.7

Voor de gaschromatogrammen zie bijlage VI.

Het Hoofd Inspectieonderzoek
en Milieuongevallendienst

Dr.F.J.J. Brinkmann

Aan: Dr.F.J.J. Brinkmann/Ir.J.Kliest

Betreft: Rapportage Alphen a/d Rijn (project 747620)

Monsters.

1. Monsters verkregen via P. Slingerland d.d. 21 en 23 november 1988. Monsters COG 5 -1A en COG 5 - 3A, extracten van monsters grondwater afkomstig uit Alphen.
2. Vloeistofmonster uit Alphen d.d. 1 december 1988 gecodeerd als COG 18Z - 8A.
3. Monster wit poeder d.d. 5 december 1988 werd gecodeerd als "bis-hexamethyleentriamine"
4. Monster bruin materiaal d.d. 5 december 1988 gecodeerd als "Rode Klei in vat/Alphen" (COG 18Z - 25C):

RESULTATEN.

1. CS₂-extracten van monsters grondwater, (zie bijlage II-1 voor de blanco)
1A (zie bijlage II met bijbehorende figuren II-2, II-3, II-4)
3A (zie bijlage II met bijbehorende figuren II-5 en II-6)
De bijgevoegde chromatogrammen tonen de geïdentificeerde componenten.
Samengevat in onderstaande tabel:

Tabel I.

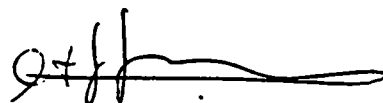
Verbindingen aangetoond in CS₂-extracten van monsters grondwater uit Alphen a.d.Rijn. Vermelde hoeveelheden zijn semi-kwantitatief.

Verbinding	concentratie in (mg /l)	
	COG 5 - 1A	COG 5 - 3A
tolueen	2	3
ethylbenzeen	0,5	0.5
xylenen (totaal)	0,9	2
C ₃ - + C ₄ -benzenen (totaal)	0,7	0.9
C ₄ -cyclohexaan	0.2	-
C ₄ -cyclohexanon	-	5

2. COG 182 - 8A sterk riekende vloeistof in een vat aangetroffen bij ontgraving.
- 2.1 Head space analyse van dit monster toonde de aanwezigheid van een groot aantal verbindingen.
- De hoofdkomponent in de head space was benzeen (scan 180 bijl. III-1, spectrum bijl. III-2). Andere verbindingen die werden aangetoond waren: methanol (scan 141), ethanol (scan 144), methoxypropanon (scan 147), tolueen (scan 231), 2-buteenzuur-ethylester (scan 283) en een C₁₀H₁₆ terpeen (scan 484). Deze bevindingen werden bevestigd met behulp van FT-IR (zie bijlage IV, IV-A, IV-B, IV-C, IV-D, IV-E en IV-F).
- 2.2. Extractie
- Een aliquot van het monster werd geextraheerd (dichloormethaan 1:1, v:v) en vervolgens werd aan een aliquot hiervan een kwantificeringsstandaard toegevoegd. ([²H₁₀]-ethylbenzeen). Vervolgens werd het extract geanalyseerd met GCMS onder zowel electrom impact als chemische ionisatie condities. De resultaten vermeldt in tabel 1 van bijlage V, tonen de aanwezigheid van benzeen (810 mg/l) en een groot aantal andere verbindingen waaronder esters en een aantal isomere terpenen. Deze laatste zouden verantwoordelijk kunnen zijn voor de penetrante geur van het monster. Er konden geen organische stikstofverbindingen (nitroverbindingen, aminen, amiden) worden aangetoond, hoewel de geur duidde op de aanwezigheid hiervan. (Zie opmerkingen in bijlage 3).
3. Monster wit poeder bis-hexamethyleentriamine FT-IR analyses (zie bijlage IV en IV-G) tonen aan, dat het witte materiaal bestaat uit silica (SiO₂). Met vaste stof inlaat massaspectrometrie werd bovendien geen organisch materiaal aangetroffen. Het monster bleek niet brandbaar te zijn in de vlam.

4. Monster bruin materiaal "Rode klei in vat/Alphen". Head space analyses zowel met behulp van FT IR (bijl.IV) als met GCMS (bijlage V) hadden een negatief resultaat (geen componenten aantoonbaar). In extracten van dit materiaal (chloroform, FTIR, bijl.IV-H, dichloormethaan, GCMS, bijlage V) werd de aanwezigheid van (poly)hydroxy-verbindingen en esters aangetoond. Op grond van de reuk bestaat het vermoeden, dat het materiaal ook secundair amiden zou bevatten. Deze konden echter niet worden aangetoond.

Het Hoofd van de Afdeling
Molecuulspectrometrie,



Dr.Ir.A. de Jong

c.c. Dr.H.A. van 't Klooster
Drs.A.K.D.Liem
Drs.R.C.C.Wegman
P.Slingerland

INZAKE DE MONSTERS

**18Z-8 t/m 18Z-14 GENOMEN UIT VATEN BIJ DE
OPGRAVING IN DE COUPE-POLDER TE ALPHEN.**

De monsters 18Z-8 t/m 18Z-14, afkomstig van de opgraving uit de Coupé-polder te Alphen, zijn genomen op 1 december 1988 uit roestige vaten met een binnenvat van kunststof. Tijdens de opgraving manifesteerde zich een zeer penetrante scherpe reuk. Ook uit zich in de vaten bevindende vloeistoffen kwam deze geur vrij.

Onderscheid valt te maken tussen een donkerbruine (organische vloeistof) en een heldere kleurloze tot geelkleurige waterige vloeistof. Uit het feit dat deze vloeistoffen naast elkaar in een tweelagen-systeem kunnen voorkomen blijkt dat zij slecht mengbaar zijn.

Het voorkomen van twee in kleur en karakter verschillende fasen blijkt duidelijk uit de verzamelde monsters 18Z-8 t/m 18Z-14.

Van vier verschillende monsters met alle de codering 18Z-8 is de omschrijving achtereenvolgens:

- donkerbruine vloeistof, alkalisch,
- kleurloze tot lichtgele vloeistof,
- monster "grondwater",
- vloeibaar

Evenzeer zijn de analyse-resultaten van de vier monsters 18Z-8 verschillend.

De twee monsters 18Z-9 worden omschreven als:

- waterige vloeistof, sterk zuur
- 2-fasen systeem bestaande uit gele waterfase en bruine tolueenfase.

De drie monsters 18Z-14 zijn gekarakteriseerd als:

- donkerbruine vloeistof, zuur reagerend

- "grondwater"
- vloeibaar.

Afgezien van het verschil in karakter van monsters met een zelfde codering kan een verschillend analyse-resultaat voor deze monsters ook veroorzaakt zijn door het gebruik van verschillende clean-up methoden, verschillende concentrerings-methoden of verschillende analysemethoden. Met een polair oplosmiddel extraheert men in het algemeen de meer polaire componenten, apolaire componenten lossen bij voorkeur in apolaire oplosmiddelen op. De gaschromatografische bepalingmethode is, al dan niet gecombineerd met massaspectrometrie vooral geschikt voor vluchtige componenten, "high performance liquid chromatografy" beperkt zich tot de minder vluchtige en meer polaire componenten, infrarood methoden zijn vooral geschikt indien informatie wenst over groepen van verbindingen in bulk en anders dan de eerder genoemde methoden minder relevant indien het onderzoek zich uit dient te strekken tot sporen.

Tenzij de opdrachtnemer van analyses aan chemisch afval voor de analyse eigener beweging een heel scala van analyse- en opwerkmethoden toepast, heeft het voorgaande in de praktijk als consequentie dat de opdrachtgever niet zonder meer een monster ter onderzoek aan kan bieden doch zich goed bewust moet zijn van wat hij wil weten en dat hij daarop zijn voorstellen baseert. Hij dient zich tevens te realiseren dat de resultaten niet compleet en in kwantitatief opzicht vertekend kunnen zijn.

In feite zal men de resultaten van onderzoek van qua uiterlijk verschillende monsters uit één vat alsmede de op de monsters met een zelfde uiterlijk doch met verschillende technieken verkregen resultaten moeten adderen tot een totaalbeeld dat representatief is voor de inhoud van dat vat. Een extra complicatie bij de interpretatie is dat, zoals hiervoor in zijn algemeenheid gesteld, de kwantitatieve verhoudingen in belangrijke mate verstoord kunnen worden bij de voorbehandeling. Een verbinding welke een hoofbestanddeel vormt van een bepaald extract kan best in de promille-range in het oorspronkelijke monster aanwezig geweest zijn.

Ondanks al de genoemde complicaties en hiermede tevens rekening houdend, vallen in de analyseresultaten van de scherp riekende partij monsters 18Z-8 t/m 18Z-14 een paar feiten op. (Zie ook bijlagen II, III, IV, V en VI).

Cumarine en één of meer C₁₀-terpenen worden door zowel het Gerechtelijk Laboratorium als het RIVM aangetoond in de heldere waterige monsters 18Z-13 respectievelijk 18Z-8.

Zwavelhoudende furfurylverbindingen zijn aangetoond door het Gerechtelijk Laboratorium in het donkerbruine organische monster 18Z-8 en door het RIVM in zowel de organische fase als de waterfase van monster 18Z-9. Bij de organische fase ging het om niet minder dan 5 à 10 gewichtsprocenten.

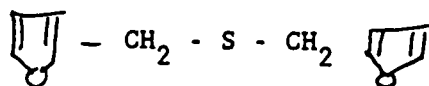
De aanwezigheid van benzeen is door het RIVM aangetoond in headspace en extracten van monster 18Z-8 (810 mg/l) door IWACO bij een monster met hetzelfde nummer (1 mg/l) alsmede in monster 18Z-14 (34 mg/l).

Tolueen werd in aanmerkelijke hoeveelheden in diverse monsters aangetoond door RIVM, IWACO en BCO.

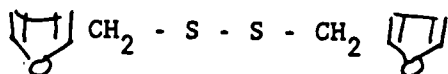
Een andere rode draad ligt vermoedelijk bij de stof benzyl-alcohol.

De aanwezigheid van cumarine en terpenen zou er op kunnen wijzen dat de partijen 18Z-8 t/m 18Z-14 afkomstig zijn uit de reuk of smaakstoffen industrie.

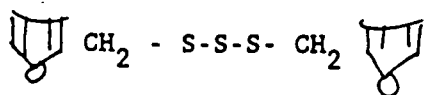
Het vermoeden dat de partijen afkomstig zouden zijn uit de aroma-industrie lijkt bevestigd te worden door de aanwezigheid van de zwavelverbindingen welke door het RIVM met behulp van drie technieken te weten gaschromatografie-massa-spectrometrie, infrarood analyse en kernmagnetische de resonantie (NMR) ge-karakteriseerd werden als



bis furfuryl sulfide

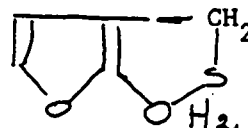


bis furfuryl disulfide



bis furfuryl trisulfide

en het furfuryl mercaptaan
(zie ook bijlage VI)



in feite worden deze bevindingen bevestigd door de hiervan slechts weinig afwijkende structuren welke door het Gerechtelijk Laboratorium zijn voorgesteld voor de organische zwavelverbindingen in monster 18Z-8.

Een bevestiging van de voorgestelde structuur wordt ook gevonden in het feit dat het Gerechtelijk Laboratorium in de betreffende monsters de aanwezigheid van ammonium en sulfide aantoonde en uit de hierna aan te halen literatuurschearch blijkt dat de furfuryl-sulfides geproduceerd kunnen worden met zwavelwaterstof en ammoniak en uitgaande van furfural. (bijlage II).

In dit beeld past ook weer dat het RIVM in het polaire ethylacetaat-extract van de waterige fase van monster 18Z-9 als hoofdcomponent de verbinding 4-oxopentaaan carbonzuur teruggevonden wordt welke stof als een metabooliet van furfural gezien moet worden.

Uit technische handboeken valt af te leiden dat de bis furfuryl sulfides en furfuryl mercaptanen voorkomen in koffiearoma en als component van koffiearoma ook geproduceerd worden.

Dit wordt bevestigd door een litteratuur search over de Chemical Abstracts van 1967 - heden waarbij men steeds op de relatie koffiearoma en bis-furfurylsulfides respectievelijk furfuryl mercaptanen stuit. (zie bijlage VII)

Op basis van het hiervoor gestelde moet de herkomst van tenminste een deel van de inhoud van de vaten 18Z-8 t/m 18Z-14 te achterhalen zijn.

Over de bisfurfurylsulfides en het furfurylmercaptaan is bij het Adviescentrum Toxicologie om een advies op basis van het aldaar direct beschikbare materiaal gevraagd. Het advies is als bijlage I bijgevoegd. Uit het feit dat furfurylmercaptaan op de USA-GRAS-lijst vermeld is en als

5

148/89 IEM Bri/hs
1989-04-29

aromastof gebruikt wordt zou men kunnen concluderen dat het niet om een zeer-toxische verbinding gaat. De bevestiging van een dergelijke conclusie kan men vinden in de resultaten van een orale-90-dagen studie bij ratten (bij 3mg per kg lichaamsgewicht, 7 dagen per week gedurende 13 weken, geen effect). M.b.t. inhalataire blootstelling zijn er echter geen gegevens bekend. Het enige vermelde effect is hoofdpijn vanwege de stank.

Het bisfurfuryl monosulfide staat eveneens bekend als aromastof en komt als natuurlijk product voor in koffie. Er schijnt een panel-beoordeling uitgevoerd te zijn met een 500 p.p.m.-oplossing in water. Dit wijst er bepaald niet op dat bisfurfurylmonosulfide zeer toxisch zou zijn.

Omdat bisfurfuryldisulfide en bisfurfuryltrisulfide chemisch sterk op het monosulfide lijken valt evenmin te verwachten dat deze stoffen sterk toxisch zouden zijn.

Voor de werkers op de stort alsmede de omgeving kan het vrijkomen van de furfuryl zwavel verbindingen derhalve wel als storend doch niet als grote risico's inhoudend gekwalificeerd worden.

Dr.F.J.J. Brinkmann

435/89 ACT Kn/ak
1989-04-19

Aan: Dr. F.J.J. Brinkmann, IEM, A1 005

Betreffende: Alphen

Naar aanleiding van de nota IEM/Bri/hs d.d. 6 april 1989 doe ik je de gegevens die bij ACT direct voorhanden waren, toekomen.

Furfuryl mercaptan

Heldere, kleurloze tot stro-achtig gekleurde vloeistof met een zeer intense onaangename (ui-achtige) geur. Wanneer verdund tot ongeveer 1 ppm - koffieachtige geur. Mengbaar met alcohol of propyleenplycol. Praktisch niet oplosbaar in water.

Komt ook als natuurlijk produkt voor in koffie.

In U.S.A. staat deze stof op de GRAS-list - Generally Recognized as Safe.

Deze stof is in gebruik als aromastof (in Nederland?).

Een 90-dagen orale studie in ratten, toediening per maagsonde, is beschikbaar (Food Cosm. Toxicol. 15, (1977), 383-387). Groepen van 15 0 en 15 ratten, doseringen 0, 1, 3, en 30 mg/kj l.g. 7 dagen/week, gedurende 13 weken. Bij 30 mg/kg e.g. werd verminderd voedselverbruik en daarmee gepaard verminderde groei gezien. Hematologie liet bij 30 mg/kj l.g. licht verhoogd Hb en Ht zien, alleen bij mannelijke dieren. Biochemisch onderzoek (ureum, glucose, proteïnen, albumine, SgOT, SgPT, LDH) liet geen afwijkingen zien, evenmin onderzoek van urine (onder andere test op nierfunctie). Verschillen in orgaan gewichten waren toe te schrijven aan verminderde groei. Macroscopisch en

435/89 ACT Kn/ak
1989-04-19

microscopisch onderzoek lieten geen afwijkingen zien (goed onderzoek, uitgevoerd door BIBRA). Bij doses van 3 en 1 mg/kl l.g. werden geen effecten waargenoem. Effecten op de lever werden in deze studie dus niet gezien.

Inhalatoire gegevens zijn niet bekend.

Enige effect vermeld bij mensen --> stank kan hoofdpijn veroorzaken.

Difurfuryl monosulfide = bisfurfurylsulfide

Komt als natuurlijke produkt voor in koffie.

Als synthetisch produkt - wordt gebruik als aromastof (in Nederland?)

Panel beoordeling (mensen) --> bij 500 ppm (in water)
onverdraaglijk (niet bekend of dit oraal of
inhalatoir was)

Over twee andere stoffen, bisfurfuryldisulfide en
bisfurfuryltrisulfide zijn geen gegevens voorhanden. Zij verschillen
chemisch zeer weinig van bovengenoemde stoffen (alle 3 deze stoffen
zullen waarschijnlijk stinken).

Met vriendelijke groeten,



Mw. Drs. A.G.A.C. Knaap
Hoofd Adviescentrum
Toxicologie