



Het zwarte gat

Sorptie-onderzoek aan
compost-kool mengsels

AKWA-rapport00.008

RIKZ 2000.001

November 1999



Het zwarte gat

Sorptie-onderzoek aan compost-kool mengsels

Rapport AKWA-00.008
RIKZ-2000.001

Auteurs Foppe Smedes
Petra Zuidema
Leen Villerius

Datum November 1999

ISSN 0927-3980
Ministerie van Verkeer en Waterstaat
Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat
Rijksinstituut voor Kust en Zee/RIKZ
Postbus 20907
2500 EX Den Haag

Voorwoord

Aanleiding

Dit onderzoek is een gevolg, en deels ook een vervolg, op eerder onderzoek naar de sorptie van Ketelmeersediment (RIKZ-98.021). Het maakt deel uit van het mobiliteitsonderzoek, geïnitieerd door de bouwdienst en nu gecoördineerd door het Advies- en Kenniscentrum Waterbodems.

Kernvraag voor dit onderzoek is of actief kool, al dan niet gemengd met kompost, een rol kan spelen bij de isolatie van baggerspeciedepots.

Het onderzoek is uitgevoerd tussen november 1998 en juni 1999, waarna de rapportage is aangevangen.

Leeswijzer

In de samenvatting worden de hoofdlijnen en de uitkomsten van het onderzoek weergegeven. Het hoofdrapport is voor de specialisten een interessante verslaglegging van de opzet, uitvoering en interpretatie van de experimenten. De gedetailleerde resultaten en toegepaste analyse methoden zijn in diverse bijlagen ondergebracht.

Dankwoord

Allereerst gaat onze dank uit naar Joop Bakker, die achter de schermen een grote steun was voor ons als uitvoerders van het onderzoek. Ook heeft Joop zich door de verschillende concepten geworsteld en op die wijze bijgedragen tot de leesbaarheid ervan. Hoewel alle medewerkers van ITL waar nodig klaarstonden om hand en spandiensten te verrichten zijn we vooral Jos Hermans zeer erkentelijk voor zijn inhoudelijke en praktische steun bij de GCMS analyses.

Aan de verbetering van het rapport hebben diverse mensen bijgedragen, waarbij we vooral Remi Laane willen noemen. Wij zijn allen zeer erkentelijk voor hun bijdrages.

Samenvatting

Vraagstelling

Om te voorkomen dat schadelijke stoffen via stroming of diffusie uit baggerdepots naar het grondwater kunnen lekken bepalen EU-voorschriften dat depots moeten worden voorzien van een immobiliserende laag. Naast afdichtende materialen als folie kunnen ook materialen met een sterk sorptievermogen voor contaminanten toegepast worden, zoals bijvoorbeeld organische stof. Naast effectiviteit zijn de kosten en beschikbaarheid van de gebruikte materialen een belangrijk aspect. Om deze reden werd gedacht aan compost, eventueel in combinatie met actief kool, als immobiliserende laag in baggerdepots.

Inleiding

Kompost heeft een hoog organisch stof gehalte. Organisch stof wordt verondersteld verantwoordelijk te zijn voor een sterke sorptiebinding met organische contaminanten, die zou toenemen als functie van de contacttijd.

Actief kool adsorbeert vele stoffen en heeft vanwege de poreuze structuur een zeer groot adsorberend oppervlak (capaciteit). De affiniteit voor organische stoffen met aromaatkernen (benzeen-ring) is het grootst.

Dit rapport doet verslag van het onderzoek naar de geschiktheid van compost en compost gemengd met actief kool als immobiliserende laag voor organische contaminanten. De sorptie, en daarmee de mate van geschiktheid, wordt afgeleid uit de verdelingscoëfficiënt K_D van een aantal modelstoffen. De K_D van een stof is de ratio van de concentratie in de adsorberende (meestal vaste) fase en die in de waterfase. In geval van de verdelingscoëfficiënt tussen kool en water wordt K_{AC} gebruikt.

Onderzoek

Voor dit sorptieonderzoek zijn modelstoffen zonder en mét aromaatkern (z.g. planaire stoffen) geselecteerd omdat aromaatkernen een specifiek sorptiegedrag hebben in relatie tot actief kool. Van de modelstoffen zijn de (experimentele) verdelingscoëfficiënten (K_D) bepaald en is tevens onderzocht of deze tijdsafhankelijk waren.

Om in te schatten of in het sorptie proces opgelost organisch materiaal (DOC : Dissolved Organic Carbon) zal concurreren met de modelstoffen is onderzocht of DOC aan compost en actief kool bindt.

De sorptie-experimenten met modelstoffen vonden plaats in glazen flessen. Modelstoffen werden toegevoegd aan vier systemen met daarin water met DOC (uit de compost) en vaste fases bestaande uit (I) compost, mengsels van compost met respectievelijk (II) 0.1 % en (III) 1 % actief kool en (IV) alleen actief kool. Verder een controle systeem (V) met alleen actief kool en zuiver water en (0) een blanco systeem met uitsluitend zuiver water. Verspreid over een periode van 70 dagen zijn de opgeloste gehalten aan modelstoffen geanalyseerd. De gehalten van deze stoffen zijn na 70 dagen ook de in vaste fase bepaald.

In hoeverre het sorptiegedrag beïnvloed wordt door hoge concentraties competerende stoffen is onderzocht door de concentratie van 1,4-DiChloorBenzeen (1,4-DCB) over 5 ordes (10^5) te variëren, terwijl de gehalten 1,2-DihloorCycloHexaan (1,2-DCH) en naftaleen constant werden gehouden. In systemen met compost, compost+1% kool en alleen kool als

vaste fase zijn de K_D 's van 1,4-DCB, 1,2-DCH en naftaleen bepaald. Voor 1,4-DCB is tevens de sorptiekarakteristiek afgeleid.

Evaluatie

DOC, afkomstig uit de compost, adsorbeert relatief sterk aan actief kool gezien de gemeten $\log K_{AC}$'s van 3.4 en 5.3. DOC bezet dus adsorptieplaatsen op actief kool, waardoor sorptie van andere stoffen zal afnemen. De sorptie-experimenten met modelstoffen bevestigden dit. Met zuiver water werden voor actief kool de hoogste verdelingscoëfficiënten (K_{AC}) gemeten. Bij gebruik van DOC houdend water daalden de K_{AC} waarden één tot twee ordes. De K_{AC} van de kool is weer één orde lager indien ook compost aanwezig is. Stoffen afkomstig uit de compost "deactiveren" de kool blijkbaar verder. Bij een factor 10 lagere kool-compost verhouding treedt daarom nog een verdere afname van de K_{AC} op, doordat dan een relatief groter deel van de kool wordt gedeactiveerd.

De afname van de sorptie van kool wordt toegeschreven aan de competitieve sorptie van DOC en/of andere stoffen. Als de bezettingsgraad van de sorptieplaatsen hoger wordt (deactivering) heeft dit een afname van de K_{AC} tot gevolg.

Met behulp van een concentratiegradiënt van 1,4-DCB is een toenemende "deactivering" van actief kool gesimuleerd. Hierbij bleek dat de K_D 's van naftaleen en 1,2-DichloorCycloHexaan pas afnamen bij een 1,4-DCB gehalte (10 mg/L) in dezelfde ordegrrootte als dat van DOC. Op dat moment was ook al 15 mg 1,4-DCB geadsorbeerd terwijl slechts 50 mg actief kool aanwezig was. Omdat dergelijke hoge gehalten zelfs in vervuilde situaties niet zullen voorkomen zal onder veldomstandigheden de competitie met DOC de sorptie van kool voor "stoffen" beheersen.

Voor alleen compost worden de K_D 's niet beïnvloed over de geteste concentratiegradiënt van 1,4-DCB.

Consequenties voor isolerende laag

Omdat DOC, en mogelijk andere stoffen uit compost, een nadelige invloed op de sorptiecapaciteit van actief kool hebben lijkt alleen kool als isolerende laag een betere keus. Op basis van dit onderzoek is voor alleen actief kool de concentratie in de waterfase weliswaar veel lager dan kool gemengd met compost, maar is de laagdikte van een isolatielaag ook veel kleiner. De laagdikte is een belangrijke parameter in de berekening van de doorslagtijd. Voor diffusie gedreven transport geldt zelfs dat de doorslagtijd evenredig is met het kwadraat van de laagdikte. Bovendien is ook niet bekend welk effect de DOC uit de baggerspecie heeft op de sorptie eigenschappen van actief kool. Daarnaast is het praktisch erg moeilijk om enkel een laag actief kool aan te brengen. Voor de hanteerbaarheid zal altijd één of andere hulpmateriaal moeten worden toegepast. Door zijn DOC bindende eigenschappen lijkt klei daarvoor een beter alternatief dan compost.

Conclusies

- Onder de gebruikte experimentele omstandigheden en tijdsduur (70 dagen) traden voor compost en compost kool mengsels geen lange termijn verouderingsprocessen op die de K_D 's beïnvloedden.
- De K_D 's voor compost varieerden niet voor de geteste concentratiegradiënt en waren redelijk in overeenstemming met de verwachtingen op basis van hydrofobe interactie.
- Het bijmengen van actief kool aan compost leidt altijd tot een verhoging van de K_D 's doordat de verdelingscoëfficiënten van de (model)stoffen voor actief kool enkele ordes groter zijn dan voor compost (in het bijzonder voor stoffen een planair karakter).
- De K_D 's van compost-kool mengsels zijn niet eenvoudig voorspelbaar omdat de bijdrage van actief kool aan de sorptie afhangt van de hoeveelheid DOC en/of andere stoffen (1,4-DCB) die aanwezig zijn.
- Omdat het mengen met compost de sorptie van kool vermindert, ligt het gebruik van alleen kool als isolatielaag voor de hand. Zonder compost is echter ook de laagdikte zoveel kleiner, dat het de vraag is of de doorslagtijd zal toe- of afnemen. Dit nog afgezien van de te verwachten praktische problemen bij het aanbrengen van alleen actief kool en de nog onbekende invloed van DOC afkomstig uit de te storten baggerspecie.

Inhoudsopgave

SAMENVATTING

1 INLEIDING.....	3
1.1 Sorptie van organische stoffen	3
1.2 Contacttijd of aard van het organisch materiaal	4
1.3 Isolatie laag van compost en actief kool	4
1.4 Vraagstelling.....	4
1.5 Theorie	5
2 VOORBEREIDING EN OPERATIONELE KEUZEN	7
2.1 Actief kool	7
2.2 Compost.....	7
2.3 Actiefkool gehalte in compost.....	8
2.4 Modelstoffen	8
2.5 Dosering in evenwichtsexperimenten	8
2.6 Concentratie afhankelijkheid	9
2.7 DOC.....	9
2.8 Blootstellingstijd.....	9
2.9 Biodegradatie.....	10
2.10 Isolatie van de waterfase.....	10
3 UITVOERING.....	11
3.1 Chemicaliën	11
3.2 Sorptie van DOC	11
3.3 Sorptie experimenten (tijdsafhankelijkheid)	12
3.4 Sorptie experimenten (concentratiegradiënt).....	14
4 ANALYSE RESULTATEN, K-WAARDES EN FOUTEN DISCUSSIE.....	15
4.1 Analyse van compost en kool.....	15
4.2 Sorptie van DOC	15
4.3 Analyse van de waterfase.....	17
4.4 Analyse van vaste fase	20
4.5 Verdelingscoëfficiënten in Sys 0 tot V	21
4.6 Verdelingscoëfficiënten versus concentratie	22
5 RESULTATEN EN DISCUSSIE.....	23
5.1 Samenvatting voorafgaande	23
5.2 Relatie van K_D met blootstellingstijd?	23
5.3 Het effect van actiefkool toevoeging op de K_D	24
5.4 Sorptie van actiefkool uitgelicht	25
5.5 Concentratiegradiënt	27
5.6 Actief kool in een isolatie laag voor depots	29
5.7 Conclusies.....	30
6 LITERATUUR	31
7 BIJLAGEN	33
Bijlage A Gebruikte chemicaliën.....	35
Bijlage B Analyse methodes.....	37
Bijlage C Gehaltes in de	43
Bijlage D Resultaten DOC experimenten.....	45
Bijlage E SPME metingen in waterfasen Sys 0-V.....	47
Bijlage F Extractie Sys 0-V	48
Bijlage G Headspace metingen in Sys 0-V	49
Bijlage H Waterfase Sys 0-V : 1,4-DCB.....	51
Bijlage I Meetresultaten vaste fase Sys I-V.....	57
Bijlage J..... Verdelingscoëfficiënten Sys I-V	59
Bijlage K..... Concentratiegradiënt; Sys 6 tot 8	61

1 Inleiding

1.1 Sorptie van organische stoffen

De inrichting van baggerspeciedepots is erop gericht om een negatieve invloed op de omgeving te beperken door onder anderen de migratie van contaminanten uit het depot te minimaliseren. Dit kan bijvoorbeeld door bekleding met plastic folies, het aanbrengen van een klei-, compost- of veenlaag^[1]. Daarbij is ook de mogelijkheid genoemd om depots te bekleden met actief kool tussen twee lagen folie. Het materiaal voor een isolerende laag wordt geselecteerd op basis van zijn eigenschappen om verontreinigingen te binden. Bij de keuze spelen uiteraard praktische aspecten en kosten ook een belangrijke rol. Eén van de goedkopere oplossingen is het aanbrengen van een laag compost. Het isolerend effect van een laag compost wordt, naast de dikte van de laag, bepaald door de mate waarin stoffen aan het organisch materiaal in compost binden. De verdelingscoëfficiënt van een stof, de verhouding tussen de gehaltes van een stof in de vaste fase en de waterfase (K_D), is daarom van groot belang voor modelberekeningen die de effectiviteit van een laag compost moeten voorspellen. Deze verdelingscoëfficiënt wordt meestal uitgedrukt op organisch koolstof (K_{OC}) omdat het organisch materiaal, bepaald als organisch koolstof (OC), wordt gezien als de sorptie bepalende factor van sediment en/of compost. De hydrofobe eigenschappen van een stof, met de octanol-water verdelingscoëfficiënt (K_{OW}) als maat, bepalen in sterke mate de K_{OC} van die stof^[2,3]. De verdelingscoëfficiënt is eigenlijk een stofconstante maar onderzoekers meten verschillende waarden^[4] veroorzaakt door bijvoorbeeld:

- de meetmethode
- verschillen in eigenschappen van organisch materiaal
- hogere waarden bij veroudering

Vooraf meetmethodes voor de bepaling van K_{OC} waardes hoger dan 10^4 leiden vaak tot variabele of onjuiste resultaten omdat de opgeloste fractie niet goed kan worden geïsoleerd. Een meting is derhalve vaak de som van opgelost en gebonden aan het opgelost organisch materiaal (DOC)^[5]. Voor erg hydrofobe stoffen ($K_{OW} > 10^4$) is het daardoor vaak erg moeilijk om verschillen in de K_{OC} met zekerheid toe te schrijven aan de variabele aard van het organisch materiaal. Dat er wel verschillen zijn blijkt uit onderzoek aan de K_{OC} van 1,4-dichloorbenzeen ($K_{OW} \pm 10^3$) voor Ketelmeer sediment. Meting van de K_{OC} waarden gebruik makend van 1,4-dichloorbenzeen aanwezig in het Ketelmeer sediment (*in situ* K_{OC}) resulteerde in waarden^[6,7] die veel hoger zijn, bijna twee ordes, dan verwacht op basis van stoffeigenschappen (K_{OW}) of literatuur waarden^[4]. Echter, K_{OC} 's gemeten in datzelfde sediment na toevoeging ("spiking") van 1,4-dichloorbenzeen waren vaak wel in overeenstemming met de stoffeigenschappen. Een verklaring voor de hoge *in situ* K_{OC} waardes was de tijdsfactor in de blootstelling. De hypothese was dat stoffen gedurende de jaren naar sterk adsorberende plaatsen diep weg in het sediment diffunderen^[8]. Daarentegen zouden stoffen die zijn toegevoegd kort voor de meting van de K_{OC} enkel aan de buitenkant van vaste deeltjes adsorberen en zodoende beter beschikbaar zijn voor uitwisseling met de waterfase.

1.2 Contacttijd of aard van het organisch materiaal

Als een toenemende contacttijd inderdaad een hogere K_{OC} tot gevolg heeft zal dat mogelijk ook bij compost optreden en kan op de lange termijn een compost houdende isolatie laag erg effectief zijn. De cruciale vraag is dan ook of de hoge *in situ* K_{OC} waarden voor het Ketelmeer sediment te wijten zijn aan de factor tijd of dat het sediment specifieke eigenschappen bezit of dat misschien beide verklaringen van toepassing zijn.

Nader onderzoek wees uit dat voor toegevoegde stoffen, en dus bij een korte contacttijd, ook hoge K_{OC} 's konden voorkomen^[9,10]. Naast toegevoegde stoffen was in dit onderzoek een grote groep *in situ* stoffen betrokken. Uit een evaluatie bleek dat vooral K_{OC} waarden voor stoffen met een planair karakter (vlakke molecuul structuur) veel hoger waren dan de bij de stof horende K_{OW} . Daarentegen waren K_{OC} waarden van meer bolvormige moleculen veel beter in overeenstemming met de K_{OW} waarde. Dit sluit aan bij het werk van McGroddy *et al.*^[11].

Omdat planaire stoffen sterk hechten aan structuren zoals die van actief kool, is de suggestie gedaan dat Ketelmeer sediment mogelijk bepaalde vormen van kristallijn koolstof bevat, zoals roet, as of kolengruis^[9,12]. Voor planaire stoffen lijken dus twee (of meer?) vormen van sorptie door elkaar te spelen; hydrofobe (K_{OW} gestuurde) en oppervlakte adsorptie^[13] (aan bijvoorbeeld roet). Derhalve hangt voor die planaire stoffen de K_{OC} af van de sedimentsamenstelling. Dit reduceert de bruikbaarheid van de K_{OC} voor de voorspelling van vrij opgeloste gehalten in de waterfase en voor transportberekeningen.

1.3 Isolatie laag van compost en actief kool

Uit het bovenstaande blijkt dat het niet duidelijk is welke K_{OC} waarden gebruikt moeten worden in de modelberekeningen die de lek van contaminanten voorspellen uit depots bekleed met compost. Voor berekening van de doorslagtijd voor DCB's was altijd gerekend met een $\log K_{OC}$ van 2.7 en op basis daarvan bleek een laag compost onvoldoende bescherming te bieden^[14].

Het is dus belangrijk om te weten of de K_{OC} waarden van stoffen toenemen met de contacttijd. Deze toename zal naar verwachting een e-macht volgen en dus het grootst zijn in de eerste fase. In een periode van 3 maanden moet dan een toename meetbaar zijn.

Als niet veroudering maar de aanwezigheid van actief kool-achtig materiaal de oorzaak is voor de extreme sorptie van het Ketelmeersediment^[9] dan kan deze situatie nagebootst worden door toevoeging van actief kool. De sorptie van een isolatielaag met compost zal door die toevoeging vergroot worden en dan mogelijk wel de gewenste bescherming bieden.

1.4 Vraagstelling

De Bouwdienst heeft het RIKZ verzocht de verdelingscoëfficiënten voor 1,4-DCB in actief kool-compost mengsels te bepalen om zo het isolerende vermogen van zo'n gecombineerde laag te kunnen schatten. De sterke sorptie van DCB aan actiefkool is in het verleden wel aangetoond^[15] en op basis daarvan werd voor een isolatielaag met 1 cm actief kool een doorslagtijd van >3000 jaar berekend^[14]. Hierbij was samenhang met sediment of compost, of competitie met stoffen afkomstig daaruit niet onderzocht. De vraag is dus vooral of actiefkool zijn eigenschappen behoudt in een praktijk situatie, d.w.z. blijven, of worden, de contaminanten nog geadsorbeerd wanneer overvloedig DOC aanwezig is? De experimenten zullen zich dan ook vooral daarop concentreren.

Verder moet het verloop van de verdelingscoëfficiënten gevolgd worden gedurende een tijdsperiode van 100 dagen. Als veroudering (aging) een rol speelt moet dit tot uiting komen in het oplopen van deze verdelingscoëfficiënten.

Gezien het groot aantal variabelen kan dit onderzoek niet alles omvattend zijn en geldt het meer als vooronderzoek waaruit vooral moet blijken of de kool zijn eigenschappen behoudt als dit gemengd met compost wordt toegepast. Op basis hiervan kan naderhand een bredere bestudering plaats vinden waarin meer variabelen aan bod komen.

1.5 Theorie

Het is voor een compost-kool mengsel niet meer geoorloofd om van een K_{OC} te spreken omdat de verdeling niet meer (alleen) door het organisch koolstof (OC) wordt bepaald. Op meest simpele wijze gezien is de verdelingscoëfficiënt van het ruwe sediment (K_D) opgebouwd als volgt^[16]:

$$K_D = f_{OC} \frac{C_{OC}}{C_W} + f_{AC} \frac{C_{AC}}{C_W} = f_{OC} K_{OC} + f_{AC} K_{AC} \quad (1)$$

Hierin zijn f_{OC} en f_{AC} , respectievelijk de fractie organisch koolstof en die van de actiefkool, C_{OC} en C_{AC} de respectievelijke concentraties van de modelstof daarin en C_W het gehalte in de waterfase. De breuken zijn gelijk aan de respectievelijke (lineaire) verdelingscoëfficiënten daarvan, K_{OC} en K_{AC} .

De adsorptie van actiefkool is echter niet lineair met de concentratie en voor de concentratie afhankelijkheid heeft Langmuir de volgende vergelijking afgeleid:

$$C_{AC} = \frac{Q_{AC} K_{ACL} C_W}{1 + K_{ACL} C_W} \quad (2)$$

In deze formule is Q_{AC} het aantal adsorptie plaatsen (sorptie capaciteit) en K_{ACL} de Langmuir verdelingscoëfficiënt (let op, niet vergelijkbaar met K_{AC} in formule 1). Herschrijven naar K_{AC} geeft:

$$K_{AC} = \frac{C_{AC}}{C_W} = K_{ACL} (Q_{AC} - C_{AC}) \quad (3)$$

De term $(Q_{AC} - C_{AC})$ geeft dus het aantal vrije plaatsen aan en het is duidelijk dat naarmate meer sorptie plaatsen op de actiefkool bezet worden (C_{AC} hoger) de verdelingscoëfficiënt K_{AC} verder zal afnemen. In een systeem met één stof en één sorbent is C_{AC} wel een maat voor de hoeveelheid bezette plaatsen maar in de praktijk zijn meer stoffen aanwezig die ook plaatsen bezetten waardoor het aantal vrije plaatsen een onbekende grootheid is.

Naast de Langmuir vergelijking heeft Freundlich op empirische wijze een relatie afgeleid waarmee niet-lineaire sorptie beschreven kan worden:

$$C_{AC} = K_{ACF} C_W^n \quad (4)$$

Hierin is K_{ACF} de Freundlich verdelingscoëfficiënt en n de Freundlich constante. Deze constante beweegt zich tussen 0.5 en 1 (bij $n=1$ is sprake van een lineaire isotherm). Herschrijven naar K_{AC} en verwerking in formule (1) geeft:

$$K_D = f_{OC} K_{OC} + f_{AC} K_{ACF} C_W^{n-1} \quad (5)$$

De term C_W^{n-1} maakt de K_D afhankelijk van C_W ; hoe hoger C_W des te lager wordt C_W^{n-1} en dus de K_D . En natuurlijk geldt dat bij een hogere C_W meer actief kool "gedeactiveerd" is.

Beide formules kunnen een praktijksituatie nog steeds niet goed benaderen, omdat overige (en onbekende) contaminanten ook sorptieplaatsen op het actiefkool bezetten. Bovendien gaan stoffen een competitie aan. Zo is zelfs een gemeten K_{AC} (of K_{ACL} of K_{ACF}) van een modelstof in een systeem met alleen kool en water al het resultaat van een competitie tussen moleculen van de modelstof en het water. Ook DOC kan aan actief kool adsorberen en hoewel de sorptie mogelijk minder sterk is dan die van contaminanten is de concentratie daarentegen veel hoger waardoor het toch een factor is om rekening mee te houden.

2 Voorbereiding en operationele keuzen

Hoewel de opzet van de experimenten simpel lijkt:

neem een fles van 5 liter, doe daarin water, compost en/of actiefkool, en de stoffen waarvan de verdelingscoëfficiënt bepaald moeten worden, schud, meng of roer en meet de gehalten in de waterfase en vaste fase ;

zijn er toch nog heel wat variabelen van belang en moeten er nog wel een aantal keuzen worden gemaakt voor een goede en zo efficiënt mogelijke opzet.

2.1 Actief kool

Door Norit^[15] zijn in batch-experimenten de verdelingscoëfficiënten (K_{AC}) tussen water en kool bepaald voor DCB en naftaleen. De gevonden waarden waren sterk concentratie afhankelijk en volgden een Freundlich isotherm (zie 1.5). In de concentratie range van 10 µg/L was de K_{AC} 3 tot 4 ordes hoger dan de K_{OW} zodat sprake is van een sterke sorptie. Naast de batch-adsorptie is ook een kolomproef uitgevoerd waarbij water met 1,2-DCB door een kolom met kool werd geleid. De $\text{Log}K_{AC}$ waarden berekend uit het doorbraak profiel (6-6.5) komen goed overeen met de voorgaande batch experimenten op dat concentratie niveau. Bij de kolomproef bleef het percolatie water minder dan een seconde in de kolom. Dat de sorptie toch vergelijkbaar was met de batch-experimenten is een indicatie is dat adsorptie aan actief kool een relatief snel proces is. Op advies van Norit is voor deze experimenten gebruik gemaakt van Norit SA 2. Dit materiaal is onbehandeld toegepast.

2.2 Compost

Er zijn twee redenen om voor oude of verouderde compost te kiezen:

- 1) Het organisch materiaal in oude compost zal naar alle waarschijnlijkheid langzamer ontleden en langer zijn bindingsfunctie behouden;
- 2) Door de geringere afbraak zal er ook minder organisch materiaal als opgelost organisch stof (DOC) vrijkomen wat als transport medium de migratie van contaminanten bevordert doordat deze door DOC worden gebonden.

Hoewel oudere compost dus de voorkeur zou verdienen zal dit automatisch de verkrijgbaarheid verkleinen. Bij de selectie van de in de experimenten te gebruiken compost is een eenvoudige verkrijgbaarheid en een constante samenstelling voorop gesteld. Door de VAM (Wijster) is een aantal zakken gangbare compost ter beschikking gesteld voor dit onderzoek. Hieruit is een deelmonster genomen van rond de 4 kilo dat verder is bewerkt voor de sorptie experimenten. Deze bewerking bestond uit het wassen met water om het oplosbaar organisch materiaal en de niet centrifugeerbare deeltjes te verwijderen. Het verkregen water is daarna gefiltreerd zodat ook zwevende en drijvende deeltjes zijn verwijderd. Dit water is in de experimenten als "compost water" of "DOC water" gebruikt. Op deze wijze is het DOC gehalte onder controle te houden. Voor de experimenten is geprobeerd een gehalte van 100 mg/l in te stellen. De verkregen compost werd gedroogd om een goede homogenisatie mogelijk te maken.

2.3 Actiefkool gehalte in compost

Hoewel voor de vastlegging van 1,4-DCB relatief weinig kool nodig is^[15] moet in de praktijk rekening gehouden worden met een grote hoeveelheid andere (bekende en onbekende) stoffen (en DOC) die de competitie aangaan om de beschikbare plaatsen. Verder zal het in de praktijk moeilijk zijn de kool homogeen te verdelen en is voor een robuuste werking van de isolatie laag toch een zekere overmaat kool nodig. Simpelweg geldt uiteraard hoe meer hoe beter.

De hoeveelheid kool (0.1-1%) die in dit onderzoek aan de compost is toegevoegd is, in overleg met G. Kamerling, dan ook gestuurd door de financiële haalbaarheid^[17]. Besloten is om actief kool op twee niveaus te doseren. Een variatie van de koolfractie, terwijl alle andere omstandigheden gelijk blijven, laat zien hoe de DOC die uit de compost vrijkomt de sorptie van actief kool beïnvloedt. Aanvullend zijn systemen ingezet met alleen compost en alleen actiefkool. Van de laatste werd één systeem ingezet met DOC houdend "compost-water" en één met gedemineraliseerd water.

2.4 Modelstoffen

De keuze van 1,4-DCB als gidsstof voor deze experimenten is ingegeven door de goede oplosbaarheid in water en de lage K_{OW} . Het is daarmee een van de meest mobiele stoffen aanwezig in het Ketelmeer sediment en geldt in model berekeningen van doorslagtijden als "worst case". 1,4-DCB is een planaire verbinding en op voorhand is bekend dat deze stof erg sterk bindt aan actiefkool^[15]. Omdat niet alle verontreinigingen in het milieu planair zijn is het zinvol om naast 1,4-DCB ook de sorptie te bestuderen van stoffen met een meer bolvormige molecuulstructuur. Een bekende stof in dezelfde K_{OW} range als 1,4-DCB zonder planair karakter is Lindaan (γ -HCH). Naast Lindaan zijn nog 1,2-dichloorcyclohexaan (1,2-DCH) en hexachloorethaan (HCE) als modelstoffen toegevoegd. Als planaire verbindingen zijn verder 1,2-DCB en naftaleen gekozen. De laatste als gidsstof om de PAK's te vertegenwoordigen. In Tabel 2-1 zijn de belangrijkste eigenschappen van de modelstoffen weergegeven. Al deze stoffen hebben een $\log K_{OW}$ rond de 3.5. Van 1,4-DCB, 1,2-DCB, naftaleen en γ -HCH waren isotoop-gelabelde stoffen beschikbaar, die bij de analyse als interne standaard zijn toegepast.

Tabel 2-1

	1,4-DCB	1,2-DCB	1,2-DCH	HCE	Naftaleen	γ -HCH
Fysische constanten van in dit project toegepaste modelstoffen						
Molecuul gewicht.	147	147	110.2	236.7	128.2	290.8
Smeltpunt °C	53 ^[18]	-18 ^[18]			80 ^[19]	113 ^[19]
Kookpunt °C	173 ^[18]	179 ^[18]	123 ^[20]	187 ^[20]	218 ^[19]	323 ^[20]
Oplosbaarheid mg/L, 25°C	79 ^[18]	144 ^[18]		9 ^[20]	31 ^[19]	7 ^[19]
K_{OW}	3.39 ^[18]	3.39 ^[18]	3.7 ^[21]	4.22 ^[20]	3.36 ^[19]	3.78 ^[19]
K_{OC} (Bockting et al ^[22])	2.8	2.5		3.6	3.07	2.98

2.5 Dosering in evenwichtsexperimenten

Onderzoek naar het sorptiegedrag van stoffen (chloorbenzenen, PAK's en PCB's) aan Ketelmeer sediment heeft geleid tot de hypothese dat dit sediment sterk en minder sterk adsorberend materiaal bevat^[9,10]. De sorptie neemt af naarmate het sterk adsorberend materiaal meer verzadigd is. Een dergelijke situatie treedt ook op bij kool-compost mengsels en betekent dat de K_d afhangt van de concentratie stoffen in het systeem en uiteraard ook van de hoeveelheid kool. Het doseringsniveau in de huidige experimenten wordt

enerzijds gestuurd door de gehalten die Ketelmeer sediment afgeeft bij schudden met water (10-100ng/L^[9]) en anderzijds door de meetbaarheid. Een gehalte in de waterfase van 100ng/L blijkt goed meetbaar en derhalve is op basis van geschatte verdelingscoëfficiënten, de dosering zo ingesteld dat de voor de waterfase gehalten van 100-200 ng/L verwacht konden worden. Bij deze aanpak blijft ook de modelstof-kool verhouding ruwweg constant waardoor een mogelijke concentratieafhankelijkheid van de sorptie de vergelijkbaarheid van de uitkomsten niet vertroebelt.

2.6 Concentratie afhankelijkheid

Naast de experimenten waarbij de gehalten van de stoffen zo constant mogelijk worden gehouden wordt ook de concentratieafhankelijkheid van de K_D waardes in een compost-kool mengsel (1% kool in compost) onderzocht. De dosering van 1,4-DCB wordt over 5 ordes (10^5) gevarieerd terwijl de dosering voor twee andere teststoffen (naftaleen en 1,2-DCH) constant wordt gehouden. Ook hier is de dosering afgestemd op het verkrijgen van een meetbaar gehalte in de waterfase. Ter vergelijking is het experiment ook uitgevoerd met alleen compost en alleen actiefkool. Te verwachten is dat de K_D waardes van de doelstof afnemen als de concentratie van een andere stof sterk toeneemt.

2.7 DOC

DOC speelt op twee manieren een rol in dit onderzoek;

(1) DOC kan stoffen aan zich binden en zo als drager fungeren bij het transport^[23]. De geringe binding van 1,4-DCB en de andere stoffen aan DOC is voor dit onderzoek niet van belang zolang de DOC gehalten zich in de normale range bevinden (tot 100 mg/l)^[5,9,24].

(2) Daarnaast kan DOC een competitie aangaan met de gidsstoffen en zo de sorptie daarvan aan kool beïnvloeden hoewel verwacht mag worden dat de binding van de modelstoffen aan kool waarschijnlijk veel sterker is dan die van DOC.

In de praktijk zou, doordat een uitwisseling moet plaatsvinden, de sorptie van de gidsstoffen vertraagd kunnen worden. Om dat in beeld te brengen worden 1,2-DCH en 1,2-DCB aan de kool toegevoegd vóór het "compost-water" en de compost. De overige modelstoffen worden als laatste aan het systeem toegevoegd.

2.8 Blootstellingstijd

Om indruk te krijgen of veroudering een rol speelt en voor de aansluiting met onderzoek van het RIVM is in de vraagstelling een blootstellingstijd van 100 dagen vastgesteld. Ten aanzien van veroudering wordt verschillend gerapporteerd. Huang and Weber vinden afhankelijk van het soort sediment evenwicht in enkele dagen tot meer dan een jaar^[25]. Voor bijna dezelfde modelstoffen als in dit onderzoek vonden Xia and Ball geen verschil in sorptie tussen 3 en 70 dagen^[26].

Voor roetachtig of kool materiaal (zie 2.1) blijken stoffen snel te adsorberen^[15] maar mogelijk is de desorptie erg traag. In dat geval zal de evenwichtsinstelling trager verlopen als sorptie moet plaatsvinden door verdringing van een andere stof. Naast een blootstellingstijd is dus ook sprake van een "verdringingstijd". Aan dit aspect wordt geen aandacht besteed binnen het kader van dit onderzoek.

De blootstellingstijd is later in overleg teruggebracht naar 70 dagen

2.9 Biodegradatie

Tijdens een blootstellingstijd van 100 dagen kunnen gedoseerde stoffen en/of DOC biologisch worden afgebroken. Een aantal maatregelen zijn genomen om dat zoveel mogelijk te voorkomen. Als voorbehandeling is de compost gedroogd bij 105°C en daarnaast is bij het inzetten van de experimenten natriumazide (NaN_3) toegevoegd. Echter na het inzetten heeft het systeem gedurende de bemonsteringen van de waterfase weer contact met de buitenlucht en kan de microbiële activiteit weer op gang komen. Er zijn geen controles op steriliteit uitgevoerd.

2.10 Isolatie van de waterfase.

In voorgaand onderzoek^[9] vond de isolatie van de waterfase plaats door filtreren. De resultaten deden vermoeden dat de glasfiberfilters in onbepaalde mate de doelstoffen adsorberen. Dit treedt niet op bij centrifugeren, maar hier blijft een deel van het zwevend stof en drijvend materiaal achter in de oplossing. Voor stoffen met een K_{ow} van rond de 3 is de aanwezigheid van DOC of weinig zwevend stof geen probleem omdat daaraan nauwelijks binding optreedt. De gekozen modelstoffen hebben een hogere K_{ow} (zie Tabel 2-1) waardoor het zwevend materiaal vaak een substantiele fractie van de stof bevat. Om die reden wordt het zwevende en drijvend materiaal al vooraf uit de compost verwijderd (zie 2.2, 3.1).

In de sorptie experimenten zijn een aantal verschillende methodes toegepast om het gehalte van de stoffen in de waterfase te bepalen.

1. Door middel van extractie met hexaan na centrifugatie van watermonsters
2. Met SPME (Solid Phase Micro Extraction) in de waterfase na centrifugatie
3. Directe meting met SPME via de headspace boven de compost/kool-watermengsels.

3 Uitvoering

Hieronder zijn alleen de uitvoering van de experimenten en bemonsteringen beschreven die van direct belang zijn voor het onderzoek. De toegepaste analysemethoden zijn in Bijlage B beschreven

3.1 Chemicaliën

Een lijst met gebruikte modelstoffen, chemicaliën en oplosmiddelen is weergegeven in Bijlage A. Van alle modelstoffen zijn op gewichtsbasis standaardoplossingen in methanol of ethylacetaat gemaakt.

De compost is betrokken van de VAM (Wijster). In de compost zijn van de volgende parameters de gehalten bepaald: drogestof, gloeiverlies, organisch koolstof, de modelstoffen, PCB's en PAK's (Bijlage C). Vóór gebruik in de experimenten is de compost met water geschud en daarna door centrifugeren weer afgescheiden. Overnacht drogen bij 105°C is toegepast als vorm van pasteurisatie en om een betere homogenisatie mogelijk te maken. Het bovenstaande water is daarna gefiltreerd over een glasfiberfilter om zwevende en drijvende bestanddelen te verwijderen. Het verkregen filtraat ("compost-water") is opgeslagen in een RVS container en later gebruikt voor de sorptie experimenten.

Het niet-afcentrifugeerbare materiaal is verwijderd omdat het in later stadium de analyse van de opgeloste fasen zou kunnen hinderen. In overleg met Norit bv. is voor Norit SA 2 gekozen om als actief kool toe te passen.

3.2 Sorptie van DOC

Compost

Om een indruk te krijgen van de binding van DOC aan compost zijn oplopende hoeveelheden ongewassen gevriesdroogde compost (1.5, 7.7, 15, 31 en 154 g/L) gemengd met gelijke hoeveelheden demi-water. Na 24 uur schudden zijn de monsters gecentrifugeerd en is van elk monster een deelmonster voor DOC bepaling (zie pag. 37) genomen. Daarna is nog langer gecentrifugeerd waarna opnieuw een deelmonster voor DOC is genomen. Met het monster dat daarna nog over was is door filtratie nog een derde set monsters voor DOC bepaling verkregen. Hierbij is ook het gehalte aan zwevend stof bepaald wat na centrifugeren nog niet was neergeslagen.

Kool

Voor de bestudering van de binding van DOC aan actiefkool zijn een tweetal experimenten uitgevoerd.

(I) Verschillende hoeveelheden kool (0.014-3 g/L) zijn toegevoegd aan een oplossing van DOC (33 mg/L) afkomstig van de compost. Na 24 uur schudden zijn de monsters gecentrifugeerd en is in de bovenstaande oplossing het DOC gehalte bepaald. Een zelfde experiment is uitgevoerd in aanwezigheid van CaCl_2 . Later is parallel aan de metingen beschreven in 3.4 nogmaals onderzocht hoeveel DOC aan kool bindt. Dit was slechts uitgevoerd op twee niveaus: 10 en 100 mg kool per liter. Na 24 uur schudden en vervolgens centrifugeren zijn deelmonsters genomen voor de bepaling van DOC. Aan deze monsters, inclusief het uitgangsmateriaal, is daarna 1 ml 0.01 M AlCl_3 per 100 ml monster toegevoegd. Na nog eens 24 uur schudden,

gevolgd door centrifugeren zijn opnieuw deelmonsters genomen voor de bepaling van DOC.

(II) Parallel aan de experimenten beschreven in 3.3 zijn op de niveaus waarop de kool hier was gedoseerd nog verdere sorptie experimenten uitgevoerd. Hierin is ook de rol van AlCl_3 meegenomen. Aan DOC houdend water is 10 en 100mg/L kool toegevoegd waarna deze 24 uur op het schudbad zijn geplaatst (in duplo uitgevoerd). Na centrifugeren is in de bovenstaande waterfase het gehalte aan DOC bepaald. Hetzelfde experiment is uitgevoerd met toevoeging van 1 ml 0.01 M AlCl_3 per 100ml waterfase.

3.3 Sorptie experimenten (tijdsafhankelijkheid)

Inzetten

De experimenten om het sorptiegedrag van de modelstoffen aan compost-kool mengsels zijn uitgevoerd in 5 liter Duran flessen die aan de buitenzijde met kunststof waren bekleed. In de dop zijn twee rvs Swagelok unions geplaatst; één van 1/16" inch waardoor een SPME naald in de gasfase kon worden geplaatst en één van 1/8" die de bemonstering van de waterfase mogelijk maakte. Behalve tijdens de bemonsteringen waren de openingen altijd afgesloten. Een metalen roerboon, aangedreven door een magneetroerder zorgde voor de menging. Omdat de klimaatkamer pas later beschikbaar was is de opstelling eerst in een kelder in een ruimte geplaatst die nauwelijks aan temperatuurschommelingen onderhevig was. De temperatuur is regelmatig gemeten en varieerde tussen 19.1 en 20.2°C gemeten in een referentiefles. Gedurende de laatste 5 weken van de blootstelling was de klimaatkamer weer beschikbaar en zijn de opstellingen verplaatst. De temperatuur bleef daarna stabiel (20.6°C).

Tabel 3-1

Samenstelling van de sorptie systemen. Water, compost, kool en stoffen in volgorde van toevoeging

Volgorde toevoeging	Eenheid	Systemen					
		Sys 0	Sys I	Sys II	Sys III	Sys IV	Sys V
Water	Liter	2.0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.0
Kool (mg)	mg	-	-	57	491	494	512
1,2 DCH	µg	0.4	2.2	5.5	62	62	61
1,2 DCB	µg	0.4	2.2	47	603	534	598
mengen door omzwenken							
Compost water	Liter	-	2.5	2.5	2.5	2.5	-
Compost (g)	gram	-	50	50	50	-	-
1,4-DCB	µg	0.4	2.2	50	512	564	618
HCE	µg	0.4	27.2	46	207	228	250
Naftaleen	µg	0.4	2.2	51	521	573	628
γ-HCH	µg	0.4	2.2	3.9	40	44	48

De kool, water, modelstoffen en compost zijn in de volgorde en hoeveelheden toegevoegd, zoals weergegeven in Tabel 3-1. Doordat de 1,2-DCH en 1,2-DCB zijn toegevoegd vóórdat DOC houdend water of compost aanwezig was, hebben deze stoffen de gelegenheid gehad eerst aan de kool te adsorberen alvorens de DOC de sorptie plekken kon bezetten. Verder is bij het inzetten Natriumazide (NaN_3) aan elk systeem toegevoegd. Op dag 66, drie dagen voorafgaand de laatste bemonstering is dit nog éénmaal herhaald.

Waterbemonstering

Om de hoeveelheid zwevend materiaal in de watermonsters te beperken werd ±3 uur voor de bemonstering van de waterfase het roeren gestopt. Hierdoor kon het meeste materiaal bezinken. Daarna werd door 1/8" union

een 1/8" (2 mm id.) roestvrij stalen stijgbuis geschoven tot op 1/3 onder het wateroppervlak. Het andere eind van de buis reikte tot de bodem van de monsterfles (0.5 L Duran). Met ± 0.1 bar stikstofoverdruk werd 0.5 L van de waterfase in de monsterfles overgebracht. Het monster werd vervolgens 30 min. gecentrifugeerd bij 2000 tpm. Van het bovenstaande water werd 150 ml overgebracht in een maatkolf en 200 in een Duran fles van 250 ml. Aan het monster in de maatkolf werd interne standaard toegevoegd gevolgd door extractie en instrumentele analyse. Aan het andere monster werd per 100 ml monster 1 mL 0.01 M AlCl_3 toegevoegd waarna het na 15 min. rusten nogmaals werd gecentrifugeerd (30 min.; 2000 tpm). Van het bovenstaande water werden twee 50 ml flesjes gevuld die na toevoeging van interne standaarden werden afgesloten met een dop waarin zich een teflon-lined septum bevond. Deze monsters werden gebruikt voor SPME analyse (methode beschreven op pag. 37).

Het verwijderde volume monster werd weer aangevuld met eenmaal verdund "compostwater" om de headspace in de systemen niet te laten toenemen. Ook het materiaal wat resteerde na de eerste maal centrifugeren werd terug gebracht in het systeem. Uiteraard werd Sys 0 niet aangevuld.

De waterfasen zijn op bovenstaande wijze bemonsterd op dag 1, 3, 9, 27 en 63. Bij de laatste bemonstering is, omdat sommige monsters nog zichtbaar kool bevatten, bij wijze van proef een deel van het monster gefiltreerd. Met stikstof druk is het monster door een in-line geplaatst glasfiberfilter (in rvs houder) geperst. Dit gaf veel problemen en bleek alleen mogelijk na de toevoeging van AlCl_3 . In de andere gevallen verstopte het filter.

Om mogelijke filteradsorptie te testen is op dezelfde wijze 500ml van een oplossing van 200 ng/L van de teststoffen gefiltreerd en in porties van 100 ml opgevangen die m.b.v. SPME zijn geanalyseerd. Voor de DCB's, 1,2-DCH, naftaleen en γ -HCH zijn geen aantoonbare verschillen in gehalten gevonden tussen monsters voor en na filtratie. Blijkbaar treed onder deze omstandigheden geen filteradsorptie op. De resultaten voor HCE waren om onbekende redenen niet consistent.

Bemonstering via de headspace (SPME)

Vanwege de storende aanwezigheid van fijn verdeeld kool in de monsters was op dag 14 ook begonnen met indirecte meting van het gehalte in de waterfase via gasfase boven de vloeistof (headspace). Hiertoe werd een SPME naald door de daartoe bestemde opening in de dop gestoken en na 24 uur (de eerste maal 72 uur) werd met GCMS de opgenomen hoeveelheid stof bepaald. Kalibratie vond plaats door dezelfde fiber gedurende een zelfde tijd aan een oplossing met een bekende concentratie bloot te stellen. De methode is niet zo precies omdat gebruik van interne standaarden niet mogelijk was en kalibratie niet op het zelfde tijdstip kon worden uitgevoerd. De opname varieert altijd enigszins door variatie in dynamiek en temperatuur. Hoewel de herhaalbaarheid minder goed is, storen de kooldeeltjes in de waterfase niet bij deze meetmethode (zie 4.3).

Isolatie vaste fase

Na de laatste headspace metingen zijn de roermotoren afgezet en is AlCl_3 toegevoegd om neerslaan van vaste fase te bevorderen. Het bovenstaande water is verwijderd door decanteren en het residu overgebracht in een fles van 500 ml. Dit ging in porties waarbij door centrifugeren het water steeds kon worden verwijderd. Dit water werd verder ook gebruikt om gesedimenteerd materiaal van de grote naar de kleine fles te spoelen. Van het natte monster is de massa bepaald en zijn deelmonsters geanalyseerd (zie pag. 40) op de modelstoffen, droge stof, gloeiverlies en organisch koolstof.

3.4 Sorptie experimenten (concentratiegradiënt)

Inzetten

Voor de bestudering van de concentratie-afhankelijkheid van de sorptie en de competitie tussen stoffen zijn systemen ingezet, analoog aan de sorptie-experimenten waarmee de tijdsafhankelijkheid werd onderzocht. Hierbij zijn 3 modelstoffen gebruikt n.l. 1,4-DCB, 1,2-DCH en naftaleen. De 1,4-DCB is toegevoegd op 6 niveaus (2 tot 20000 µg), terwijl de dosering van 1,2-DCH en naftaleen constant werd gehouden. In Duran flessen van 500 ml (tot 400 ml gevuld) zijn voor alle niveaus drie systemen ingezet; met alleen compost (Sys 6); met compost en 1% kool (Sys 7); en met alleen kool (Sys 8). In alle experimenten werd compost-water gebruikt zoals eerder toegepast. In Tabel 3-2 is weergegeven hoe de systemen zijn samengesteld. Naast de in de tabel vermelde toevoegingen is ook 12 mg NaN₃ toegevoegd. Omdat bij toevoeging van de benodigde grote hoeveelheden 1,4-DCB via de gebruikelijke standaarden teveel organisch oplosmiddel in het systeem zou komen is gebruik gemaakt van een oplossing van 1,4-DCB (4 mg/L) in compost water. Voor de systemen 7-6 en 8-6 was dit nog niet voldoende en is 20 mg vast 1,4-DCB ingewogen en toegevoegd. Op een schudmachine zijn de flessen een maand gemengd (bij kamertemperatuur).

Meting van de waterfase

Na de periode van schudden zijn de flessen voorzien van een dop met een afsluitbare doorgang voor een SPME naald en in een schudwaterbad geplaatst (22.0°C±0.1). Nadat omwisseling van een dop had plaatsgevonden is tenminste 24 uur geschud voordat een meting werd uitgevoerd. Met een SPME naald is via de headspace het gehalte in de waterfase bepaald (zie ook pag. 39). Kalibratie vond plaats door de SPME naald onder gelijke omstandigheden bloot te stellen aan ijkoplossingen van de modelstoffen in water met ongeveer dezelfde gehalten. Meestal werd de SPME een uur blootgesteld maar voor de hoge 1,4-DCB gehalten soms korter. De allerhoogste gehalten zijn via extractie met hexaan bepaald. Voor al deze systemen zijn alleen de gehalten in de waterfase gemeten en die in de vaste fase berekend.

Tabel 3-2

Samenstelling van en toevoeging aan de sorptie-systemen voor de bestudering van de concentratieafhankelijkheid.

Toevoeging	Eenheid	Sys 6	Sys 7	Sys 8
compost	g	5	5	
Kool	mg		50	50
Compost water	ml	500	500	500
naftaleen	µg	0.8	50	50
1,2 DCH	µg	0.3	5.6	5.6
1,4 DCB				
Sys n-1	µg	0.03	2.3	2.2
Sys n-2	µg	0.3	8.3	8.3
Sys n-3	µg	2.2	41	40
Sys n-4	µg	23	279	278
Sys n-5	µg	223	2225	2226
Sys n-6	µg	2226	19600	20300

4 Analyse resultaten, K-waardes en fouten discussie

Dit hoofdstuk bevat gedetailleerde informatie over de totstandkoming van de resultaten en de kwaliteitszorg. Voor zover punten ten aanzien van de vraagstelling aan de orde komen, keren deze terug in hoofdstuk 5.

4.1 Analyse van compost en kool

Hoewel de verkregen compost er op het oog erg organischstofrijk uitzag, bevatte het op gewichtsbasis slechts 11 % organisch koolstof wat overeenkomt met zo'n 22 % organisch stof. Bij het mengen met water scheidde de compost zich in licht materiaal, dat gemakkelijk in de waterfase bleef, en zand, dat snel uitzakte.

Van de monsters kool en de compost zijn de gehaltes aan PCB's en PAK's bepaald. De resultaten weergegeven in Bijlage C. De analyses zijn uitgevoerd omdat bij het gebruik van bijvoorbeeld compost als isolatie laag het niet de bedoeling is dat deze laag zelf de oorzaak van vervuiling wordt. In vergelijking met de bovenlaag van het ketelmeer sediment zijn PCB gehaltes in compost niet erg hoog maar toch wel duidelijk aanwezig. Omgerekend naar standaardbodem is het gehalte PCB153 in de compost ± 25 maal lager dan Ketelmeersediment. De PAK zijn ook duidelijk aanwezig en uitgedrukt op standaardbodem een factor 6 lager dan Ketelmeersediment. In de kool werden geen PCB's of PAK's aangetoond. Toch kan niet worden uitgesloten dat de kool die stoffen wel bevat alhoewel dan in een sterk gebonden vorm. Bij de analyse bleek namelijk dat de interne standaard ook grotendeels door de kool was geadsorbeerd, wat betekent dat de extractie methode niet krachtig genoeg was om eventueel aanwezige stoffen uit kool te extraheren. Dit is niet verder onderzocht.

4.2 Sorptie van DOC

Compost

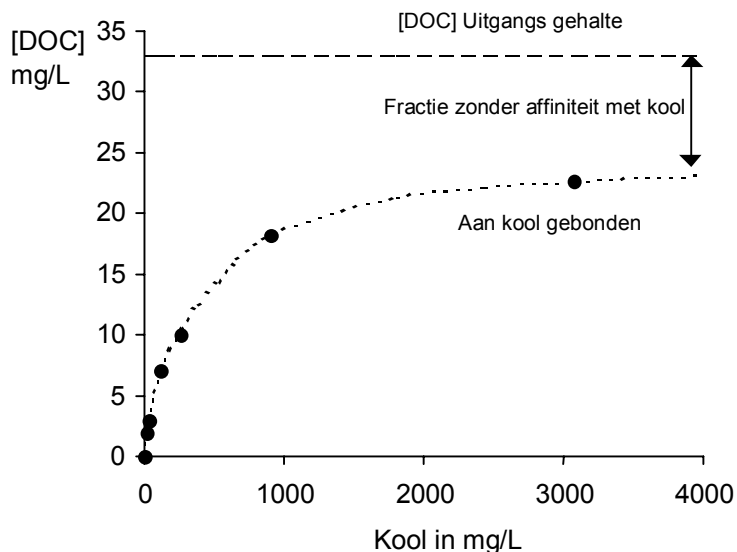
Bij het schudden van compost met water gaat een aanzienlijk hoeveelheid DOC in oplossing. Voor de experimenten met compost beschreven in 3.2 zijn de resultaten vermeld in Bijlage D, Tabel D-1. In de tweede rij is tussen haakjes het percentage van de organisch koolstof in de compost weergegeven dat in oplossing was gegaan. Dit percentage (0.6% van de 11% organisch koolstof) is onafhankelijk van de dichtheid (g. compost/L) van het mengsel of het gehalte DOC in oplossing. Als er sprake was van adsorptie zou bij hogere DOC gehaltes in de waterfase een groter deel van de DOC op de vaste fase blijven.

Kool

De sorptie van DOC aan kool is onderzocht door bij een vast volume "compost-water", en dus vaste hoeveelheid DOC, verschillende hoeveelheden kool toe te voegen (3.2 (I)). De meetresultaten staan vermeld in Bijlage D, Tabel D-2. Figuur 4-1 laat zien hoe de aan kool geadsorbeerde fractie DOC afhangt van de toegevoegde hoeveelheid kool. De lijn bovenin geeft het niveau van het uitgangshehalte aan (33 mg/L DOC). Opvallend is dat de geadsorbeerde fractie niet naar de uitgangswaarde loopt maar naar een niveau van zo'n 2/3 daarvan. Anders gezegd: bij 3000mg/L kool wordt nauwelijks meer DOC wordt gebonden dan bij 1000 mg/L.

Figuur 4-1

Relatie tussen aan kool gebonden fractie DOC en het toegevoegde koolgehalte. De pijl geeft aan welk deel van de DOC geen affiniteit met kool vertoont



Kennelijk bevat het DOC uit de compost een fractie zonder affiniteit met kool. Dit leidt tot een merkwaardige sorptie isotherm (Figuur 4-2) met op de [DOC] as een asafsnede ter grote van de fractie DOC zonder affiniteit voor kool. Het gehalte DOC in de kool (C^{DOC}) is hier berekend uit het verschil tussen het DOC gehalte voor en na toevoegen van kool. Voor lage kool gehalten (weinig verlaging in het DOC gehalte) leidt dit tot relatief grote meetfouten (verticale lijnen). Naast de asafsnede is de lijn in Figuur 4-2 niet recht, hoewel op basis van de meetfouten de kromming niet significant is. De richting van de kromming betekent dat de sorptie groter wordt bij een hogere DOC gehalten in water en kool, wat niet verklaarbaar is met een Freundlich, noch een Langmuir benadering. Een kromming kan alleen verklaard worden als in de DOC een kleine fractie aanwezig is die veel sterker bindt dan de bulk. Het ene DOC zal zeker niet dezelfde sorptie hebben als het andere. Om het effect hiervan uit te sluiten is een andere opzet van de meting nodig.

Om toch een verdelingscoëfficiënt (K^{DOC}) te kunnen berekenen is de aanname gemaakt dat DOC uit twee soorten materiaal bestaat: wel aan kool adsorbeerbaar (DOC_A) en niet adsorbeerbaar (DOC_{NA}). Het niet adsorbeerbare deel is constant omdat steeds een zelfde volume "compost-water" is gebruikt, en volgt uit de asafsnede van de lijn. De helling is de verdelingscoëfficiënt. Volgens voorgaande aanname t.a.v. de twee soorten DOC geldt dan voor de K^{DOC} voor kool de volgende formule:

$$K^{DOC} = \frac{C^{DOC}}{DOC_A} = \frac{C^{DOC}}{DOC - DOC_{NA}} \quad (6)$$

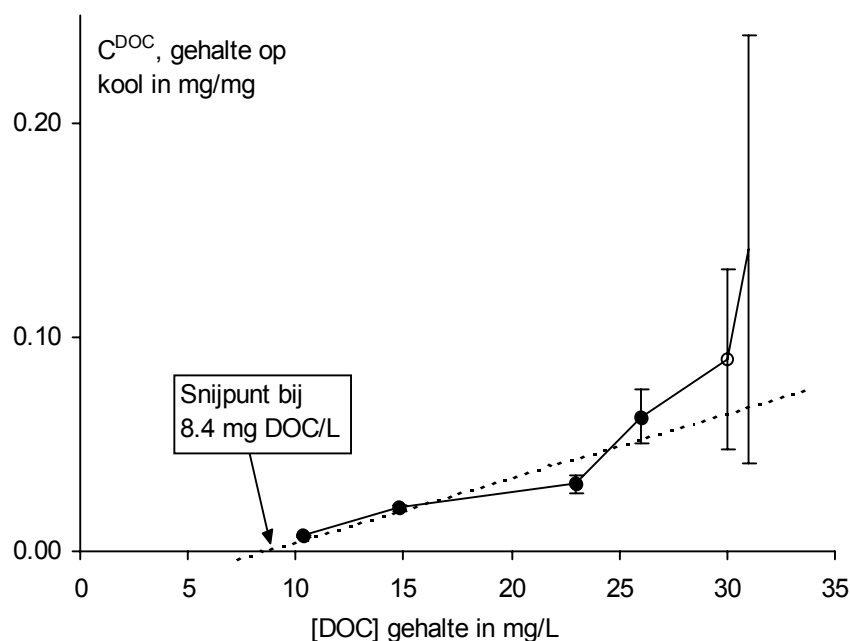
Als deze wordt omgeschreven naar:

$$C^{DOC} = K^{DOC} DOC - K^{DOC} DOC_{NA} \quad (7)$$

ontstaat een formule die de helling en asafsnede beschrijft. Door regressie kan dan de K^{DOC} (helling) en $K^{DOC} DOC_{NA}$ (de asafsnede) worden bepaald. De regressie is hier alleen uitgevoerd met de punten die een redelijke betrouwbaarheid hadden ($s \leq 20\%$). Op deze wijze werd een $\text{Log}K^{DOC}$ van 3.5 berekend en kwam gehalte niet adsorbeerbaar (DOC_{NA}) op 8.4 mg/L.

Figuur 4-2

Relatie tussen DOC gehalte in waterfase (x-as) en het aan kool geadsorbeerde gehalte (y-as). De regressielijn is berekend met alleen de gevulde cirkels.



Later zijn nogmaals sorptie experimenten uitgevoerd (3.2, (II)) waarbij het effect van AlCl_3 toevoeging was meegenomen. De resultaten staan vermeldt in Tabel D-3. Verwerking van deze data leidt tot een $\text{Log}K^{\text{DOC}}$ van 5.3, voor zowel zonder als met toevoeging van AlCl_3 . Het is niet duidelijk of de hogere K^{DOC} te maken heeft met de ouderdom van de DOC oplossing en de aard van het DOC daardoor veranderd is.

Opmerkelijk is dat door toevoeging van AlCl_3 de DOC gehalten in alle oplossingen evenveel (8 mg/L) afnamen. Omdat ook het niet adsorbeerbare gehalte (DOC_{NA}) daalde van 12 naar 4 mg/L lijkt vooral deze fractie uit de waterfase te worden neergeslagen door AlCl_3 .

Concluderend:

- ♦ Kwantitatief gezien hebben de hier berekende K^{DOC} s van kool niet zoveel waarde omdat het DOC hier niet gedefinieerd kon worden.
- ♦ Wel is duidelijk aangetoond dat DOC, althans een fractie daarvan, een relatief sterke adsorptie aan kool vertoont.

4.3 Analyse van de waterfase

Voor het meten van de gehalten in de waterfase zijn 3 methodes toegepast : SPME meting in de vloeistoffase ; Extractie m.b.v. maatkolf; SPME meting via de headspace; allen beschreven in Bijlage B. De meetresultaten van Sys 0-V zijn weergegeven d.m.v. tabellen in Bijlage E (pag. 47) en grafisch uitgezet tegen de blootstellingstijd in Bijlage H (pag. 51). De metingen uitgevoerd aan de concentratiegradiënt van 1,4-DCB (Sys 6 tot Sys 8) staan vermeld in Bijlage I (pag. 57)

Meetspreiding

Voor de verschillende toegepaste meetmethoden is de meetherhaalbaarheid bepaald en weergegeven in Tabel 4-1 uitgedrukt als relatieve standaardafwijking (RSD in %).

In de bovenste rijen van Tabel 4-1 is de variatie in het signaal weergegeven als de **SPME naald** meerdere malen in oplossingen met dezelfde concentratie

wordt geplaatst. Deze spreiding is berekend uit de kalibratie metingen en is gecorrigeerd voor niveau verschillen ontstaan door de tuning van de GCMS. De spreiding is het resultaat van de invloed van alle andere variabelen zoals temperatuur (er werd bij kamer temperatuur gemeten), roersnelheid én verschil in SPME fibers. Voor de DCB's 1,2-DCH en naftaleen is de opname goed onder controle (9-11%) ondanks de afwezigheid van thermostatering. Voor HCE en γ -HCH is de spreiding veel groter, respectievelijk 17 en 26%, veroorzaakt door het feit dat deze stoffen in 2 uur blootstelling niet de evenwichtstoestand bereiken (zie Figuur B-1, pag. 38). Het signaal hangt daardoor meer van de opname dynamiek af.

Door het gebruik van een **interne standaard** kan voor veel van de bovengenoemde variatie gecorrigeerd worden en dientengevolge is de spreiding dan ook aanzienlijk lager. Doordat voor de γ -HCH gebruik wordt gemaakt van een isotoop gelabelde stof als interne standaard - deze heeft precies dezelfde eigenschappen - daalt de spreiding bijna een factor 10 naar 3%. Voor de HCE geldt een veel geringere daling omdat daarvoor het gemiddelde van de DCB's en naftaleen is toegepast als interne standaard en die stoffen iets andere eigenschappen hebben. Naast de kalibratieoplossingen kon ook de spreiding worden berekend uit **duplo monsters** (24x) van Sys 0-V. Deze spreiding komt logischerwijs iets hoger uit omdat voor zo'n resultaat zowel de meetspreiding het monster als de kalibratie oplossing meetelt.

Voor de **extractiemethode via de maatkolf** waren geen duplo's gemeten. Echter de uit de metingen van Sys 0 (een blanco oplossing meerdere malen gemeten over een periode van 70 dg) kan een relatieve standaardafwijking wordt berekend. Dit is een maximum omdat hierin ook eventuele veranderingen in de tijd verdisconteerd zijn. Het resultaat ligt op hetzelfde niveau als voor de duplo monsters met SPME (in vloeistof). Voor HCE kon geen relatieve standaardafwijking berekend worden, omdat het gehalte daarvan met de tijd afnam, waarschijnlijk door afbraak.

Bij de meting van de watergehaltes via **de headspace** in de flessen van Sys 0-V vond externe ijking door middel van een kalibratie oplossing plaats (een interne standaard is niet mogelijk). Dit is dus een absolute meting en de spreiding blijkt op hetzelfde niveau te liggen als de absolute meting met SPME in de vloeistof. Dat het constant houden van de omstandigheden belangrijk is, blijkt uit de aanmerkelijk lagere RSD's voor de metingen van Sys 6 tot Sys 8 die in een gethermostateerd (22°C) schudwaterbad plaats vonden.

Samengevat:

- ◆ Voor meting in de vloeistoffase via SPME of extractie via een maatkolf geldt globaal een RSD van 10%.
- ◆ Bij de headspace metingen voor **Sys 0-V** moet rekening gehouden worden met een RSD van 15% (de meting van monster en kalibratie oplossing zijn onderhevig aan de spreiding weergegeven in Tabel 4-1 en moet dus kwadratisch verdubbeld worden en komt dan uit op 21%). Alleen voor γ -HCH geldt een RSD van 33%.
- ◆ Voor de metingen t.b.v. **Sys 6 tot Sys 8** zijn alleen de RSD's van 1,4-DCB, 1,2-DCH en naftaleen van belang (alle drie 6%). Voor het gevonden gehalte in de waterfase geldt dan een RSD van 9%.

Let wel, dat hier alleen de meetspreiding is berekend. De variatie ten gevolge van de monsternamen komt hier nog bij, behalve de headspace metingen.

Tabel 4-1

Meetherhaalbaarheid als relatieve standaardafwijking (%) van de verschillende meetmethodes zoals die zijn toegepast om het gehalte in de waterfase te bepalen.

		1,4-DCB	1,2 DCB	1,2 DCH	HCE	Naftalee	γ -HCH
SPME vloeistof	RSD	11	11	10	17	9	26
Absolute signaal	n	(26)	(26)	(26)	(24)	(26)	(26)
SPME vloeistof	RSD	7	4	5	15	2	3
Relatief t.o.v. IS	n	(26)	(26)	(26)	(24)	(26)	(26)
SPME vloeistof	RSD	11	5	8	10	3	9
Duplo monsters (IS)	n	(24)	(24)	(24)	(24)	(24)	(20)
Extractie via maatkolf	RSD	7	8	9		4	5
Sys 0 (IS)	n	(4)	(4)	(4)		(4)	(4)
Headspace 0-V	RSD	12	10	9	12	9	24
	n	(29)	(29)	(29)	(29)	(29)	(29)
Headspace Sys 6-8	RSD	4	6	6	10	6	
In waterbad	n	(33)	(9)	(33)	(9)	(33)	

Representatief voor de opgeloste fase?

Naast de meetspreiding is het ook belangrijk dat het juiste gehalte in relatie tot het doel wordt gemeten. In die zin is de wijze waarop het monster wordt genomen erg belangrijk. Om die reden zijn ook meerdere methodes in parallel toegepast. In deze sectie wordt behandeld in hoeverre de methodes aansluiten bij het doel; de meting van het werkelijk in de waterfase opgelost gehalte.

In Bijlage H zijn alle gemeten gehalten in de waterfase uitgezet tegen de tijd. Voor Sys 0 blijken alle drie toegepaste methodes goed vergelijkbaar te zijn. Kortom in alleen water gaven de methodes gelijke resultaten. Dat gold niet wanneer systemen actief kool bevatten. Het bleek niet mogelijk actief kool volledig uit de oplossing te verwijderen; er bleef een, soms zichtbare, hoeveelheid colloïdaal verdeeld actief kool achter. Vergelijking met kalibratieoplossingen gaf aan dat de toegevoegde interne standaarden vaak niet volledig terug gevonden werden. Waarschijnlijk adsorbeerden deze aan het colloïdale kool. Hierdoor vond een overcorrectie plaats en resulteerde de SPME methode (naald in de vloeistof) niet in het "vrij opgeloste" gehalte. Zoals uit de figuren in Bijlage H was dit effect echter nog groter bij extractie met de maatkolf. Hier verzamelde de kool zich duidelijk zichtbaar op het pentaan-water grensvlak.

Hoewel de meetmethodes SPME en extractie reproduceerbaar waren bleken ze dus bij de huidige experimentele opzet toch onjuiste resultaten te geven omdat de waterfase niet goed kon worden geïsoleerd en soms nog colloïdaal kool bevatte. Vanaf het moment dat dit duidelijk was is de nadruk gelegd op de SPME methode waarbij de opgeloste gehalten van de stoffen via hun evenwicht met de headspace werden gemeten. Ter vergelijking werd uitvoering met andere methoden nog wel voortgezet.

Het verhogend effect van colloïdaal kool op het meetresultaat nam af van Sys V naar III hoewel alle drie systemen evenveel kool bevatten. Blijkbaar geldt dat naarmate meer DOC voorhanden is het kool beter neerslaat, al dan niet door flocculatie.

In de wetenschap dat meten via de headspace de beste methode is om het werkelijk opgelost gehalte te bepalen zijn de metingen voor Sys 6 tot Sys 8 alleen via de headspace uitgevoerd. Daardoor kon dat ook in kleinere flessen worden uitgevoerd waardoor de blootstelling van de SPME in een gethermostateerd schudwaterbad kon plaatsvinden. Zoals al eerder beschreven zijn van enkele erg hoge 1,4-DCB gehalten (>2 mg/L) nog extracties uitgevoerd. Door de hoge concentratie vielen deze pieken buiten het meetgebied met SPME.

Uit het bovenstaande komt het volgende naar voren:

- ♦ Het is niet mogelijk om in systemen met veel kool de waterfase zodanig te isoleren dat deze voornamelijk opgeloste stoffen bevat.
- ♦ Voor de berekening van verdelingscoëfficiënten (4.5) moeten de resultaten verkregen met headspace metingen worden gebruikt.
- ♦ De vergelijkbare resultaten voor de drie methoden voor Sys 0, maar ook Sys I en deels Sys II, bewijzen dat de headspace methode goed het opgeloste gehalte kan meten.

4.4 Analyse van vaste fase

Extractie methodes

Voor de analyse van de vaste fase zijn de monsters voorbereid met behulp van schudextracties. Eén met conventionele oplosmiddelen, een aceton-hexaan mengsel (pag. 41), terwijl daarnaast op dezelfde wijze met een methanol-tolueen mengsel (pag. 40) is geëxtraheerd. Tolueen is ook een planaire verbinding en is toegepast om stoffen met een aromaatkern te verdringen.

Om te onderzoeken of wel volledige extractie plaats vond, was steeds bij één monster vóór de extractie interne standaard (IS) toegevoegd en bij een ander monster pas aan het meetextract na de extractie. Bij onvolledige extractie zou in het eerste geval de IS daarvoor corrigeren omdat deze ook (gedeeltelijk) adsorbeert. Bij toevoeging na de extractie wordt alleen het deel wat is gedesorbeerd in de meting betrokken.

Voor Sys IV en V was het niet mogelijk om IS toe te voegen omdat de gehalten daarin zo hoog waren dat onvoldoende IS beschikbaar was. Voor deze monsters was daarom ook geen aceton-hexaan extractie uitgevoerd omdat dat zonder IS niet voor een mogelijk adsorptie gecorrigeerd kon worden. Dat dit nodig was bleek wel uit de lage opbrengst van naftaleen in een rendementsbepaling met 10 mg kool. Het rendement met methanol tolueen mengsels is voor de sterk aan actiefkool bindende stoffen goed, maar om onverklaarbare redenen te hoog voor 1,2-DCH en voor HCE te laag; het laatste mogelijk door afbraak. Voor γ -HCH was het niet mogelijk om een signaal te meten met de voor die stof juiste massaverhoudingen wat betekent dat de meting door andere stoffen verstoord wordt. Ook HCE gaf meetproblemen of zat dicht bij de detectiegrens. Bij de verdere vergelijking ligt de nadruk dan ook op de gehalten van de DCB's, 1,2-DCH en naftaleen.

De resultaten van de metingen staan in Bijlage I, waarbij in de tweede kolom is aangegeven of vóór of ná de extractie IS was toegevoegd.

Vergelijking extractie methodes

Voor Sys I is er geen verschil in de resultaten en was de extractie blijkbaar volledig. Voor Sys II werd met IS correctie slechts een iets hoger gehalte gevonden dan zonder, en vreemd genoeg veel 1,2-DCH. Het hoge gehalte voor 1,2-DCH moet een artefact zijn; de rendementsbepaling viel ook erg hoog uit (170%). De aceton-hexaan extractie gaf een veel lager gehalte voor 1,2-DCH. Het verschil is niet te wijten aan onvolledige extractie omdat voor Sys III (welke meer kool bevat) juist de gehalten met toevoeging van IS laag uit vielen. Nadere bestudering van de gegevens laat zien dat in absolute zin de duplo's van Sys II en die van III wel dicht bij elkaar lagen en de verschillen door een lager signaal van de IS componenten werd veroorzaakt.

Voor de berekening van de massabalans zijn alle resultaten gemiddeld.

Tabel 4-2

Tabel 4-2			1,4-DCB	1,2 DCB	1,2 DCH	HCE	Naftalee
Massabalans in % van de oorspronkelijk toegevoegde hoeveelheid stoffen in Sys 0-V. "Sys I corr" is gecorrigeerd voor verliezen door bemonstering.	Sys 0	Water	68	75	91	21 ^a	100
	Sys I	Compost	63	50	8 ^a	dl. ^{a,b}	171
	Sys I + Corr.		81	69	36 ^a		189
	Sys II	Compost + 0.1% kool	103	108	107	2 ^a	101
	Sys III	Compost + 1% kool	94	98	92	3 ^a	82
	Sys IV	Kool + DOC water	113	104	110	34 ^a	99
	Sys V	Kool +demi water	92	89	112	61	77

^aAanwijzingen dat afbraak is opgetreden. ^bdl. Is beneden de detectielimiet

Massabalans

Hoewel de nauwkeurigheid van de resultaten nog te wensen overlaat, is wel af te leiden of van duidelijke verliezen sprake is. De toegevoegde hoeveelheden van de DCB's en naftaleen aan een systeem zijn altijd ongeveer gelijk en ook de gemeten gehalten verschillen onderling erg weinig. In geval van ontleding zou dat niet voor alle drie stoffen in gelijke mate plaats vinden. In Tabel 4-2 is de massabalans (%) weergegeven berekend uit de gemiddelden van de metingen en de toevoegingen op dag 0.

Voor Sys 0 moet bedacht worden dat de headspace door de monsternames steeds groter werd. Alleen voor de HCE is de afname zo groot dat dit een andere oorzaak dan verdamping moet hebben (zie HCE in Sys 0 Bijlage H). Ook in de andere systemen is veel HCE verdwenen. Omdat vooral uit de compost bevattende systemen veel HCE is verdwenen, is afbraak de meest voor de hand liggende verklaring.

In het algemeen geldt dat in Sys I, waar geen kool was om de stoffen te binden, de laagste massabalansen werden gevonden, met uitzondering van naftaleen. De afwijking voor naftaleen wordt veroorzaakt doordat deze stof al "van nature" in de compost aanwezig was. De lagere massabalans voor DCB's en 1,2-DCH komt deels doordat in Sys I deze stoffen zich voor zo'n 25 % in de waterfase bevinden en met de bemonsteringen steeds wat wordt verwijderd. Omdat alle gewichten van genomen monsters waren vastgelegd en de gehalten van de diverse stoffen bekend zijn, kon voor het verlies door monsternamen worden gecorrigeerd (zie in Tabel 4-2, Sys I Corr). De 1,2-DCB is dan nog wel wat laag maar het is vooral de 1,2-DCH die duidelijk onvolledig teruggevonden was. Vermoedelijk heeft gedeeltelijke ontleding plaats gevonden. Voor alle andere systemen is verlies door bemonstering verwaarloosbaar en is verder, met uitzondering van HCE, geen sprake van een significante afname. Voor γ -HCH zijn geen gegevens van de vaste fase aanwezig en kan geen uitspraak worden gedaan.

4.5 Verdelingscoëfficiënten in Sys 0 tot V

In Bijlage J staan de K_D 's vermeld berekend uit de headspace metingen en het tijdstip van monsternamen. Het gehalte in de vaste fase dat hierbij is gebruikt is gecorrigeerd voor verlies van stof door monsternamen en waar mogelijk voor afbraak. Voor het gemak is aangenomen dat de afbraak lineair met de tijd verloopt. Voor γ -HCH is voor de berekening van de K_D 's uitgegaan van de toegevoegde hoeveelheden.

In Tabel 4-3 zijn de medianen van de verdelingscoëfficiënten (K_D) en standaardafwijkingen weergegeven. Voor HCE in aanwezigheid van compost viel het gehalte in de waterfase onder de detectiegrens, behalve bij Sys III waar 4 maal een resultaat gevonden werd. Bij de systemen met alleen kool kon alleen aan het begin een gehalte worden gemeten én aan het eind van

de blootstelling, nadat opnieuw NaN_3 was toegevoegd. Mogelijk is door de natriumazide toevoeging het afbraak proces tijdelijk stopgezet, zodat zich door desorptie in de waterfase weer een meetbaar gehalte kon ontwikkelen. De resultaten worden verder besproken in hoofdstuk 5.

Tabel 4-3

	Sys	1,4-DCB	1,2 DCB	1,2 DCH	HCE	Naftaleen	γ -HCH
Mediaan en standaardafwijking van de verdelingscoëfficiënten (log K_D) in Sys I-V. Alleen headspace metingen	I compost/DOC	2.8 (± 0.1)	2.4 (± 0.1)	2.0 (± 0.1)		2.5 (± 0.1)	2.6 (± 0.3)
	II compost/DOC + 0.1% kool	3.7 (± 0.2)	3.4 (± 0.2)	2.8 (± 0.1)		3.5 (± 0.1)	3.1 (± 0.3)
	III compost/DOC + 1% kool	5.4 (± 0.2)	5.0 (± 0.2)	3.9 (± 0.2)	6.0 (± 1.7)	5.5 (± 0.1)	5.4 (± 0.3)
	IV kool/DOC	8.4 (± 0.2)	8.0 (± 0.2)	6.9 (± 0.1)	6.0 (± 0.1)	8.7 (± 0.2)	7.2 (± 0.6)
	V kool/demi	9.6 (± 0.1)	9.8 (± 0.2)	8.6 (± 0.3)	7.4 (± 0.1)	9.5 (± 0.2)	7.5 (± 0.7)

4.6 Verdelingscoëfficiënten versus concentratie

Voor de bepaling van de verdelingscoëfficiënten in afhankelijkheid van het gehalte van 1,4-DCB zijn alleen de gehalten in de waterfase gemeten. De hoeveelheid in de vaste fase is berekend door de toegevoegde hoeveelheid te verminderen met het in de waterfase gevonden deel. Dit impliceert dat de aanname gemaakt moet worden dat er geen afbraak heeft plaats gevonden. Afgaande op de massabalans in Tabel 4-2, is dat gerechtvaardigd voor naftaleen en 1,4-DCB en is voor 1,2-DCH voorzichtigheid geboden.

In Bijlage K zijn de resultaten van de metingen in de waterfase vermeld en de daaruit berekende log K_D 's. De resultaten worden verder besproken in hoofdstuk 5.

5 Resultaten en discussie

5.1 Samenvatting voorafgaande

Het voornaamste doel van dit project was om te onderzoeken wat de toepassing van actief kool, al dan niet gemengd met compost, kan bijdragen aan de isolatie van baggerspeciedepots. De sorptie van compost, mengsels van actief kool en compost, en alleen actief kool is onderzocht met modelstoffen die verschillende stofgroepen vertegenwoordigen (planaire en niet planaire) en als meest mobiel in hun categorie gelden ($K_{OW} \approx 3$). De geselecteerde stoffen waren: 1,4- en 1,2-dichloorbenzeen (1,4- en 1,2-DCB), 1,2-dichloorcyclohexaan (1,2-HCH), naftaleen, hexachloorethaan (HCE) en Lindaan (γ -HCH). De stoffen waren toegevoegd aan:

- Sys 0 alleen gedemineraliseerd water;
- Sys I DOC houdend water met 10g/L compost;
- Sys II compost (10g/l) met 0.1% actief kool in DOC houdend water;
- Sys III compost (10g/l) met 1% actief kool in DOC houdend water;
- Sys IV actief kool, 100mg/l in DOC houdend water;
- Sys V actief kool , 250mg/l in gedemineraliseerd water.

In een periode van 70 dagen waren op een aantal tijdstippen bemonsteringen uitgevoerd om het gehalte in de waterfase te bepalen. Na latere bepaling van de massabalans konden uit de gegevens "operationele" verdelingscoëfficiënten (K_D 's) worden berekend; "operationeel" omdat ze van de samenstelling van de vaste fase afhangen.

Hoewel meerdere methodes waren toegepast bleken de K_D 's bepaald met behulp van meting via de headspace het meest betrouwbaar (Bijlage J). Bij direct meten in de vloeistoffase werd de meting gestoord door de aanwezigheid van kooldeeltjes. Naast de relatie van de K_D met de tijd is ook onderzocht of deze afhankelijk was van het gehalte van de modelstoffen.

In het hier uitgevoerde onderzoek speelt de DOC, en vooral de aard daarvan, een belangrijke rol. Toch is dit niet in het onderzoek betrokken vanwege de beheersbaarheid. Er is alleen bewezen dat DOC aan actief kool adsorbeert (zie 4.2, pag. 15) Bij het onderzoek is verder gezorgd dat binnen één experiment de dosering van DOC niet varieerde.

5.2 Relatie van K_D met blootstellingstijd?

Een onderdeel van de vraagstelling was of voor compost op de lange termijn dezelfde hoge K_D 's gelden als bepaald voor (verouderd) Ketelmeer sediment. Dit is een belangrijk aspect in relatie tot de effectiviteit van compost als isolatie laag in baggerspecie depots.

Bij sorptie experimenten met lange looptijden kunnen de gehalten in de waterfase om een drietal redenen afnemen:

- a) verdamping;
- b) ontleding;
- c) langzame sorptie naar posities met een zeer hoge sorptie (aging)

De verdamping is niet aantoonbaar zoals is gebleken uit de zeer geringe afname van de gehalten in een waterige oplossing (Sys 0, Bijlage F) gedurende de looptijd (70 dg) van het experiment. Dit ondanks de door monsternames steeds toenemende headspace.

De massabalans gaf verder aan dat sprake van ontleding was voor HCE én bij alleen compost (Sys I) bleek ook 1,2-DCH te verdwijnen.

Een afname van het gehalte in de waterfase zou dus in de andere gevallen te wijten zijn aan een toename van de verdelingscoëfficiënt. Bij het meten van de verdelingscoëfficiënten ($\log K_D$'s Bijlage J) was echter slechts éénmaal sprake van een significante toename ($p < 0.01$) met de tijd, n.l. voor 1,2-DCH in het systeem met 1% kool in de compost (Sys III). Dit is ook precies een stof die blijf gaf gevoelig te zijn voor ontleding. Als ontleding sneller gaat dan desorptie wordt het gehalte in de waterfase lager en de K_D hoger.

Voor alle systemen en stoffen samen gold voor de periode van 14-70 dagen een toename van gemiddelde 0.1 log eenheid die echter volledig voor rekening van de γ -HCH kwam. Echter, deze stof was in de waterfase ook het meest lastig te meten en storingsen verhinderden de bepaling in de vaste fase zodat geen confirmatie van de massabalans kon worden verkregen. Als γ -HCH wordt uitgesloten is de toename van de $\log K_D$, gemiddeld over alle stoffen, verwaarloosbaar klein (0.03 log-eenheid).

Nu is dit alleen voor de periode van 14-70 dagen een hard gegeven omdat op dag 14 de metingen via de headspace gestart zijn. Echter bij afwezigheid van kool zijn ook de andere metingen in de waterfase bruikbaar. Deze waren wel op dag 0 gestart. In Bijlage H is te zien dat voor Sys I (alleen compost) voor bijvoorbeeld naftaleen en 1,2-DCB de gehalten in de waterfase in de periode vóór dag 14 niet afwijken van de latere resultaten. Voor 1,2-DCH is wel een daling maar die is ontstaan door ontleding.

Samengevat:

- ◆ Voor compost is geen een toenemende K_D gevonden in de periode tot 70 dagen.
- ◆ In aanwezigheid van kool is geen verloop in de K_D aangetoond in de meetperiode van 14 tot 70 dagen.
- ◆ Over de periode van 0-14 dagen is voor systemen met actief kool geen harde uitspraak te doen tav een toe- of afname van de K_D omdat in die periode geen headspace metingen zijn uitgevoerd.

5.3 *Het effect van actiefkool toevoeging op de K_D*

Door actiefkool bij compost te mengen nemen de verdelingscoëfficiënten sterk toe. Voor compost geldt een $\log K_D$ van 2.8 voor 1,4-DCB, die oploopt naar 9.8 voor actief kool in gedemineraliseerd water. In Figuur 5-1 zijn alle $\log K_D$'s in een staafdiagram weergegeven en is te zien met 0.1% kool de K_D nog maar weinig toeneemt en pas bij 1% kool een flinke toename optreedt. Verder zijn vooral de $\log K_D$'s van actief kool erg hoog. De sprong in de $\log K_D$ tussen een actiefkool-compost mengsel (1% kool, Sys III) en alleen actief kool (Sys IV) wordt voor een groot deel veroorzaakt doordat in aanwezigheid van compost meer massa aanwezig is waardoor het gehalte in de vaste fase veel lager is. Dit terwijl de teststof mogelijk alleen, of althans grotendeels, aan actief kool is geadsorbeerd. Voor de gelijke waarden voor HCE in Sys III en IV is geen verklaring behalve dat mogelijk meer ontleding optreedt in aanwezigheid van compost, toevallig leidend tot dezelfde gehalten die met alleen kool ontstaan door de hogere adsorptie.

- ◆ Al met al is het duidelijk dat actiefkool sterk adsorbeert waardoor toevoeging van actief kool bij de compost de resulterende K_D flink toeneemt wordt gemengd.

5.4 Sorptie van actiefkool uitgelicht

Omdat de K_D van compost bekend is (Sys I) kan met de formule 1 (pag. 5) per stof de operationele verdelingscoëfficiënten voor actief kool (K_{AC}) worden berekend in aanwezigheid van compost. Voor de onderzochte stoffen zijn deze samen met de K_{OC} voor compost, weergegeven in Figuur 5-2. De bijbehorende K_{AC} waarden staan nog vermeld in Tabel 5-1.

Allereerst valt op te merken dat de binding aan actief kool ordes groter is dan die aan organisch materiaal uitgedrukt als organisch koolstof (OC) in de compost. Een ander hard gegeven is dat de aanwezigheid van DOC de K_{AC} ongunstig beïnvloedt. De K_{AC} van kool met DOC houdend water (Sys IV) is duidelijk lager dan wanneer alleen gedemineraliseerd water aan de kool is toegevoegd (Sys V). Het verschil tussen Sys IV en Sys III is alleen de toevoeging van compost -in alle experimenten was dezelfde hoeveelheid DOC toegevoegd- en door de compost toevoeging nam de K_{AC} één log-eenheid af. Kennelijk bevat compost stoffen die op de kool overgaan en een competitie aangaan met de modelstoffen. De "stoffen" uit de compost kan ook nalevering van DOC zijn. Ondanks dat de compost was gespoeld met water om de DOC te verwijderen is het best mogelijk dat tijdens de blootstelling nog meer wordt afgegeven.

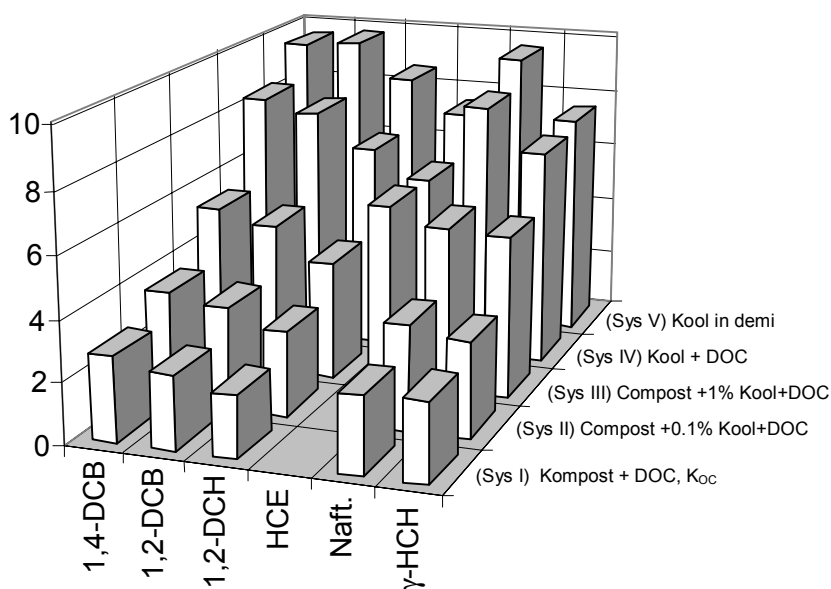
Hoewel alleen het koolgehalte verandert tussen Sys II (0.1% kool in compost) en Sys III (1% kool in compost) spelen bij de vergelijking zowel de toegenomen verhouding tussen DOC-kool en compost-kool een rol. Uit bovenstaande is al gebleken dat zowel door de aanwezigheid van DOC, als door die van compost, de K_{AC} afneemt. Het is dan ook aannemelijk dat met méér DOC en méér compost de K_{AC} dus verder zal dalen.

Het DOC en het materiaal wat de compost afgeeft adsorbeert aan de kool en bezet, cq. maskeert, zo de actieve plaatsen op de kool waardoor de sorptie voor de modelstoffen afneemt. Het actief kool wordt "gedeactiveerd". In formule 3 (pag. 5) is de term C_{AC} de som van het geadsorbeerde materiaal en de geadsorbeerde test stoffen (totaal aan kool geadsorbeerd gehalte). Helaas is de hoeveelheid aan kool geadsorbeerd DOC (en de aard daarvan) binnen deze data niet te kwantificeren, terwijl ook de sorptie capaciteit van kool (Q_{AC}) nog een onbekende is.

Figuur 5-1

K_D waarden van verschillende stoffen afhankelijk van de samenstelling van de vaste fase.

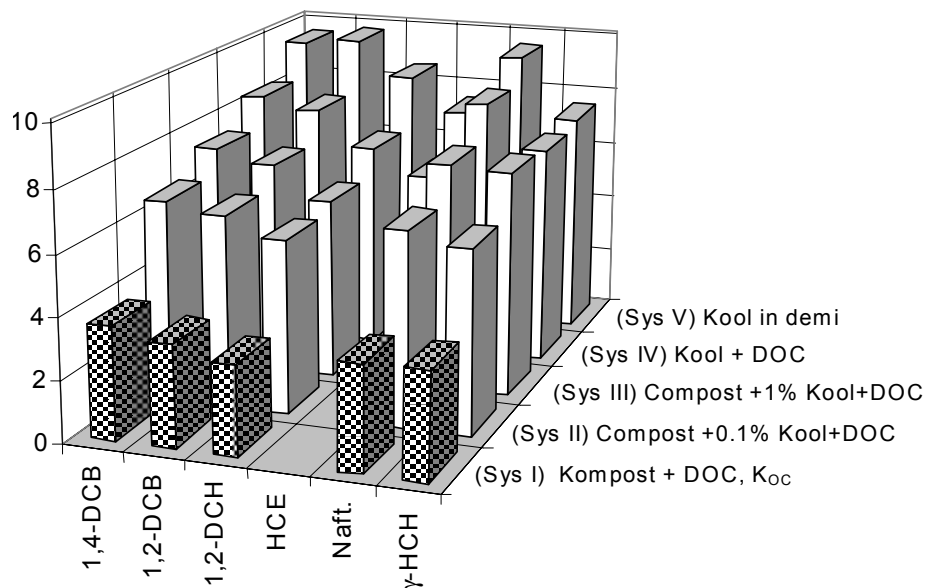
Door verschillende oorzaken zijn voor γ -HCH en HCE de metingen minder betrouwbaar.



Figuur 5-2

Verdelingscoëfficiënten voor actief kool (K_{AC}) bij de verschillende samenstellingen en omstandigheden. Voor compost is uiteraard geen K_{AC} beschikbaar (geen kool toegevoegd) en is de K_{OC} weergegeven.

Door verschillende oorzaken zijn voor γ -HCH en HCE de metingen minder betrouwbaar.

**Tabel 5-1**

Waarde voor K_{AC} in de verschillende systemen

	1,4-DCB	1,2-DCB	1,2-DCH	HCE	Naftaleen	γ -HCH
Sys II (compost+0.1% kool)	6.6	6.3	5.7		6.4	6.0
Sys III (compost+1% kool)	7.4	7.0	5.9		7.5	7.4
Sys IV (kool i.a.w. DOC)	8.4	8.0	6.9	6.0	8.7	7.2
Sys V (kool+demi water)	9.6	9.8	8.6	7.4	9.5	7.5
K_{AC} uit Broere <i>et al.</i> [15] ^{a)}	7.8	8.0			8.7	

a) geëxtrapoleerd (factor 5) naar de gehalten van de stoffen op de kool in deze experimenten.

Vanwege dat verschil in “deactiveriseringsgraad” is eerlijke vergelijking met de sorptie isothermen bepaald door Broere *et al.*^[15] alleen mogelijk voor Sys V (alleen kool en demi-water). Om vergelijking mogelijk te maken is door extrapolatie van de sorptie isotherm een K_{AC} berekend voor het (5x) lagere gehalte niveau in de kool ($1\mu\text{g}$ van elke stof/mg kool) in deze experimenten. Deze geëxtrapoleerde waarden staan in de laatste rij van Tabel 5-1 en zijn één tot twee ordes lager vergeleken met dit onderzoek (Sys V, alleen actief kool). Er is door Broere *et al.*^[15] een andere analyse methode toegepast en tevens is aan het demi water een fosfaat buffer toegevoegd ($\approx 0.01\text{ M}$, $\text{pH}=7$). Het is niet duidelijk of deze verschillen aanleiding kunnen zijn voor de lager K_{AC} waarden.

Uit bovenstaande volgt dat:

- ♦ in alle gevallen is de sorptie van kool fors groter dan die van organisch materiaal ($K_{AC} \gg K_{OC}$);
- ♦ de massa verhouding DOC-kool en compost-kool in sterke mate bepaalt tot welk niveau de K_{AC} afneemt tov kool met alleen demi water.

5.5 Concentratiegradiënt

Opzet

Het is bekend dat kool geen lineair sorptie gedrag vertoont en bij hogere gehalten van de modelstoffen de sorptie (K_{AC}) zal afnemen. In het experiment behandeld in 5.3 en 5.4 was de dosering van de test stoffen zodanig gekozen dat het gehalte op de kool nagenoeg constant was in alle systemen.

Zoals beschreven in 3.4 is ook onderzocht of de verdelingscoëfficiënt afhankelijk was van de concentratie van de modelstoffen. De dosering van 1,4-DCB was hierbij over 5 ordes (10^5) gevarieerd, terwijl die voor 1,2-DCH en naftaleen constant waren. De bootstellingen zijn in parallel uitgevoerd voor compost (Sys 6), compost met 1% kool (Sys 7) en alleen kool (Sys 8). Er was steeds dezelfde hoeveelheid DOC toegevoegd. De samenstellingen zijn weergegeven in Tabel 3-2 (pag 14). Via de headspace zijn alleen de gehalten in de waterfase zijn gemeten. De hoeveelheid in de vaste fase is berekend uit de nominale dosering verminderd met de hoeveelheid gemeten in de waterfase.

Sorptie isothermen

De meetresultaten staan vermeld in Bijlage K. Met alleen compost (Sys 6) was de $\text{Log}K_D$ van 1,4-DCB constant 2.4 in het traject van 10 ng/L tot 10^6 ng/L (1 mg/L). Compost lijkt dus een lineair sorptie gedrag te vertonen, (Figuur 5-3) waarbij de helling, de K_D , constant is. Op de y-as in Figuur 5-3 staan niet de gehalten in de vaste fase maar de geadsorbeerde hoeveelheid omdat anders het beeld vertekend zou worden door de verschillende massa aan sorptie materiaal in de drie systemen. Uit Figuur 5-3 blijkt verder dat adsorptie isothermen in aanwezigheid van actief kool onder de toegepaste omstandigheden ook grotendeels lineair zijn (1 tot 10^4 ng/L). Dit in tegenstelling tot onderzoek met zuiver water^[15]. Er is alleen sprake van afbuiging bij de zeer hoge gehalten. De verklaring hiervoor is dat de adsorptie capaciteit van kool niet beïnvloed wordt door het gehalte van de modelstoffen, maar door de mate van deactivering door de geadsorbeerde hoeveelheid DOC. In formule 3 (pag. 5) betekent dit dat de term C_{AC} door het aanwezige DOC wordt bepaald en niet door het variabel gehalte van de modelstoffen. Alleen bij heel erg hoge 1,4-DCB gehalten verandert deze term maar dan is er bijna net zoveel 1,4-DCB als DOC aanwezig. In het systeem met alleen actief kool is, bij de hoogste dosering (Sys 8-6), 300 mg/g 1,4-DCB aan kool geadsorbeerd; dat is 30% belading! Bij deze hoge gehalten van 1,4-DCB bepaalt deze stof de belading (C_{AC}) en speelt de DOC een ondergeschikte rol. De K_{AC} waarden, weergegeven in Tabel 5-2, hangen bij de hoogste dosering af van 1,4-DCB en niet meer van de aanwezigheid van compost. Voor zowel 1,4-DCB als naftaleen verschillen de K_{AC} waarden niet tussen Sys 7-6 (compost en 1% kool) en Sys 8-6 (alleen kool) terwijl voor de lagere doseringen de aanwezigheid van compost nog één log-eenheid verschil uit maakt.

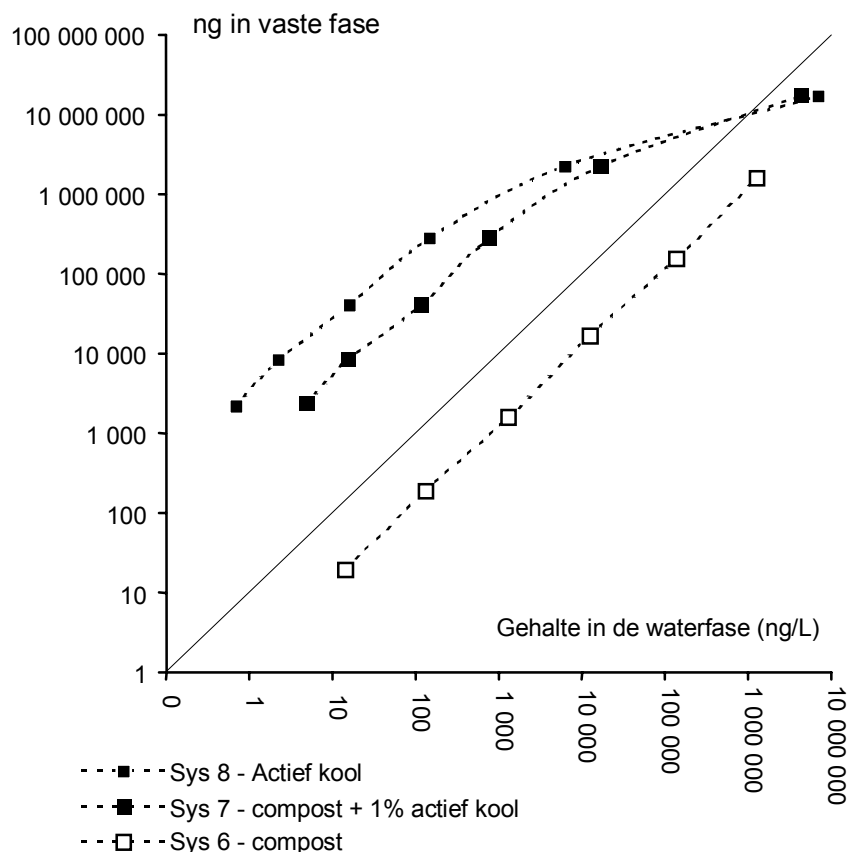
Competitie

De resultaten tonen dat in de competitie om de sorptie plaatsen de 1,2-DCH het tegen de 1,4-DCB en naftaleen moet afleggen. Bij het hoogste gehalte 1,4-DCB treedt voor het compost-kool mengsel (Sys 7) geen meetbare sorptie aan kool meer op voor 1,2-DCH. Dit bevestigt dat stoffen met een aromaatkern een hogere affiniteit voor kool hebben ten opzichte van stoffen zonder aromaatkern.

Verder bevestigt Figuur 5-3 nog eens dat toevoeging van compost aan kool een verlagend effect heeft op de K_D . De lijn voor het compost-kool mengsel (Sys 7) ligt aanzienlijk lager dan voor alleen kool. Net voor het hoogste gehalte kruisen ze elkaar. Hier raakt de kool verzadigd, daalt de K_{AC} , en gaat de K_{OC} van compost een rol spelen. De lijn voor de compost + 1% kool zal waarschijnlijk naar de lijn van alleen compost gaan en die van alleen kool zal verder afbuigen. Overigens naderen, bij de hoogste dosering, de gehalten in de waterfase de oplosbaarheid (60 mg/L) wat het eindpunt van de lijn is.

Figuur 5-3

Adsorptie isothermen van 1,4-DCB in Sys 6, 7 en 8. Op de x-as is het gehalte in ng/L uitgezet en op de y-as de hoeveelheid stof geadsorbeerd aan de vaste fase. De doorgetrokken lijn geeft de helling van een exact lineaire lijn aan. Aan alle systemen was DOC water toegevoegd.

**Tabel 5-2**

Log K _{AC} 's in compost+1% kool (Sys 7) en alleen kool (Sys 8) bij oplopend gehalte van 1,4-DCB. Zie Bijlage K, pag. 61	Sys 7-1	7.1	5.5	7.0	Sys 8-1	8.1	6.4	7.8
	Sys 7-2	7.1	5.6	7.0	Sys 8-2	8.1	6.4	7.9
	Sys 7-3	7.0	5.6	6.8	Sys 8-3	8.0	6.3	7.7
	Sys 7-4	7.0	5.6	6.9	Sys 8-4	8.0	6.3	7.6
	Sys 7-5	7.0	5.5	6.4	Sys 8-5	7.6	6.1	6.8
	Sys 7-6	5.3	N.S. ^a	4.7	Sys 8-6	5.3	4.1	4.7

^a K_{AC} was niet significant; K_D van Sys 6-6 groter dan die van Sys 7-6

Tabel 5-3

	Omschrijving	OC %	1,4-DCB	1,2-DCB	1,2-DCH	Naftaleen	γ -HCH
Log K_{OC} en schijnbare Log K_{OC} waarden van compost en compost-kool mengsels	Sys I Compost	12.6	3.7	3.3	2.9	3.4	3.5
	Sys II Compost + 0.1% kool	12.8	4.6	4.3	3.7	4.3	4.0
	Sys III Compost + 1% kool	13.2	6.3	5.9	4.8	6.4	6.3
	Ketelmeer sediment ^[9]		5.2	4.9			

5.6 Actief kool in een isolatie laag voor depots

“K_{OC}” van mengsels

Bij modelberekeningen voor de lek uit baggerspecie depots, bijvoorbeeld voor DCB's, wordt altijd uitgegaan van een $\text{Log } K_{OC} = 2.7^{[14]}$. In Tabel 5-3 zijn de K_{OC} 's weergegeven na omrekening van de K_D 's. Voor compost zijn de $\text{Log } K_{OC}$'s van 1,2-DCB en 1,4-DCB respectievelijk 3.3 en 3.7, hoger dan die in het model is gebruikt en redelijk in overeenstemming met de K_{OW} waarden (Tabel 2-1, pag 8). Dit geldt ook voor de andere stoffen. Toevoeging van kool aan compost resulteert altijd in een verhoging van de K_D en dientengevolge ook van de K_{OC} die in dit geval als een “operationele” waarde gezien moet worden omdat de waarde niet op alleen organisch stof is gebaseerd. Hoe groot de verhoging van de sorptie is hangt af van het doseringniveau van de kool. Met 0.1% kool, er is dan 100 maal zoveel organisch koolstof als actief kool aanwezig, neemt de “ K_{OC} ” ruwweg een factor 10 toe. Opvallend is dat bij een dosering van 1% de “ K_{OC} ” niet een factor 100 toeneemt, maar zelfs 400-1000 maal hoger wordt. De oorzaak hiervan heeft te maken met de mate van “deactivering” door stoffen (vooral DOC) uit compost. Omdat de hoeveelheid compost constant is treedt bij 0.1% kool meer deactivering op dan bij 1% kool. Gezien het feit dat de aanwezigheid van compost de sorptie eigenschappen van actief kool in negatieve zin beïnvloedt lijkt het mengen van compost en kool niet zoveel zin te hebben.

Laagdikte

Aan het aanbrengen van alleen actief kool als isolatie laag kleven financiële en/of praktische bezwaren. Het hier onderzochte actief kool is fijn verdeeld en bezinkt niet snel. Het feit dat het onder laboratorium omstandigheden al niet mogelijk was om alle kool uit de oplossing te verwijderen betekent voor een depot dat actief kool in de hier gebruikte vorm juist voor stoftransport kan gaan zorgen in plaats dat het de stoffen vast legt. Dit was in het verleden ook al onderkend en is voorgesteld 1 cm actief kool aan te brengen met een soort deken en op te sluiten tussen twee lagen folie. De folie diende tevens om de kool tegen activering door DOC te beschermen.

In de afweging tussen alleen kool en compost-kool mengsels speelt niet alleen de K_{OC} of K_D een rol maar ook de laagdikte. Bij transport door advectie is de doorslagtijd evenredig met de laagdikte en voor diffusie gedreven transport zelfs met het kwadraat van de laagdikte^[14]. Uitgaande van een constante hoeveelheid kool zou de vergroting van de laagdikte door het bijmengen van compost kunnen opwegen tegen de afname van de K_D . Het is dus de vraag of er, ondanks de zeer sterke sorptie aan kool, bij het gebruik van alleen een dunne laag kool een gunstig netto effect optreedt tov een dikke compost-kool laag.

Hulpmaterialen

Voor het toepassen van actief kool, op andere wijze dan de bovengenoemde dubbel folie-techniek, zal altijd een hulpstof zoals compost, klei of niet verontreinigde baggerspecie moeten worden bijgemengd om het aanbrengen van de laag technisch mogelijk te maken. Een zo laag mogelijk afgifte van DOC lijkt belangrijker dan een bijdrage aan de sorptie en zou hierbij de keus van een materiaal moeten bepalen. Voor compost geldt dan hoe ouder hoe beter omdat dan minder DOC zal vrijkomen. In dat licht was de hier toegepast (verse) compost een soort “worst case” en zou een interessant

kunnen zijn omdat dat gezien de grotere ouderdom waarschijnlijk minder DOC afgeeft.

Klei bevat weinig DOC t.o.v. compost en verder is klei goed in staat om DOC te binden^[27]. Als deze binding van DOC sterker is dan die aan kool zal de "deactivering" van kool door DOC verminderen waardoor voor de actief kool hogere K_{AC} 's zullen gelden. Binding van DOC aan klei kan nog verder bevorderd worden door de aanwezigheid van calcium ionen^[27].

Ook de ervaring in voedingsindustrie, die met actief kool gevulde filterkoeken gebruikt, kan aangewend worden om de beste methode van aanbrengen te vinden. De voor de voedingsindustrie ongewenste situatie, verstopping van het filter, is voor een specie depot juist een voordeel. Mogelijk kunnen gebruikte filterkoeken toegepast worden als bekleding van specie depots. Jaarlijks is 10 kiloton beschikbaar wat momenteel als afval wordt afgevoerd^[28].

5.7 Concluesies

- Bij toevoeging van modelstoffen aan een compost-water mengsel is in een periode van 70 dagen geen toename van de verdelingscoëfficiënten (K_D of K_{OC}) waargenomen.
- De gevonden K_{OC} 's voor compost zijn redelijk in overeenstemming met de verwachtingen op basis van hydrofobe interactie
- De sorptie van 1,4-DCB aan compost volgt een lineaire sorptie isotherm over een concentratie range van 10 ng/L tot en met 1 mg/L.
- Toevoeging van actief kool aan compost leidt altijd tot een hogere K_D dan voor compost alleen. Ook onder natuurlijke omstandigheden draagt kool bij om (ongewenste) stoffen in het milieu vast te leggen, met een voorkeur voor stoffen met één of meer aromaatkernen.
- Diverse vormen van DOC (uit compost) binden sterk aan actief kool waardoor de activiteit sterk terugloopt, waarbij de uitkomst niet voorspelbaar is
- Omdat het mengen met compost de sorptie van kool vermindert, ligt het gebruik van alleen kool als isolatielaag voor de hand. Zonder compost is echter ook de laagdikte kleiner waardoor het uiteindelijke effect op de doorslagtijd nog een nadere berekening of onderzoek vergt.

6 Literatuur

- 1 Werkgroep Referentie Ontwerp Speciedepots, 1996, Ontwerpaspecten Speciedepots; Hoofdrapport, WRO-N-94029, Bouwdienst Rijkswaterstaat, Advies- en Kenniscentrum Waterbodems.
- 2 S.W. Karickhof, D.S. Brown and T.A. Scott, 1979, Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.* 13, 241-248.
- 3 D.M. Di Toro, C.S. Zarba, D.J. Hansen, W.J. Berry, R.C. Swartz, C.E. Cowan, S.P. Pavlou, H.E. Allen, N.A. Thomas and , P.R. Paquin, 1991, Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning., *Environ. Toxicol. Chem.* 10, 1541-1583
- 4 G.J.M. Bockting, E.J. van der Plasche, J. Struys and J.H. Canton, 1993, Soil Water Partition Coefficients for Organic Compounds, Report no.:679101013, RIVM, PO Box1, 3720 BA Bilthoven, NL.
- 5 F. Smedes, 1994, Sampling and partition of neutral organic contaminants in surface waters with regard to legislation, environmental quality and flux estimation., *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 57. 215-229.
- 6 L.E. van der Velde, 1995, Chloorbenzenen in poriewater en sediment. Rijkswaterstaat. Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling. Werkdocument 95.144X.
- 7 P.J. Aarnoutse, A.P.J.M. de Jong en J.E.M. Beurskens, 1996, Onderzoek naar *in situ* 1,4-dichloorbenzeen gehalten in sediment en poriewater van het Ketelmeer, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Rapport nr. 502501041.
- 8 P.C.M. Noort, T. Bakker, W. Bruggeman, C. van de Guchte en P.B.M. Stortelder, 1996, Organische verbindingen in sediment: aging van sorptie, verlaging van milieu risico's?. Concept rapport, bijlage bij Bouwdienst notitie 285.
- 9 M.T.O. Jonker, F. Smedes en H.G. Evers, 1998, Puzzelen met sorptie aan Ketelmeer sediment., RIKZ rapport RIKZ-98.021
- 10 M.T.O. Jonker and F. Smedes, 2000., Preferential sorption of planar contaminants in sediments from Lake Ketelmeer, The Netherlands, *Environ. Sci. Technol.*, 34,1620-1625.
- 11 S.E. McGroddy, J.W. Farrington and P.M. Gschwend, 1996, Comparison of in situ and desorption sediment-water partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 172-177.
- 12 J.F. Karls and E.R. Christensen, 1998, Carbon particles in dated sediments from Lake Michigan, Green Bay, and tributaries, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 225-231
- 13 W.J. jr Weber and W. Huang, 1996., A distribution reactivity model for sorption by soils and sediments. 4 Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 881-888.
- 14 H.J.W. Vermeulen, 1998, Ontwerpaspecten Speciedepots; Deelnota Isolatie onderzoek van Speciedepots., WRO-N-98001, Projectgroep Speciedepots, Werkgroep Referentie Ontwerp, Bouwdienst Rijkswaterstaat, Advies- en Kenniscentrum Waterbodems
- 15 J. Boere, K. Thierig en R. Tammerijn, 1994, Oriënterende proeven met actieve kool t.b.v. isolatie van sibdepots (RWS), NORIT, JB/jvz-R94-R347, Bijlage bij Bouwdienst notitie 104, september 1994
- 16 Ö. Gustafsson, F. Haghsseta, C. Chan, J. Macfarlane and P.M. Gschwend, 1997, Quantification of the dilute sedimentary soot phase: Implications for PAH speciation and bioavailability., *Environ. Sci. Technol.* 31, 203-209
- 17 Kamerling, G.E. 1998 Menging van actief kool met compost. Notitie 767, WAU.POWD-3-98, Bouwdienst Rijkswaterstaat.
- 18 K. Verschueren, 1983, Handbook of environmental data on organic chemicals, Sec. Ed. VNR Company, New York, ISBN 0-442-28802-6
- 19 R.P. Schwarzenbach, P.M. Gschwend and D.M. Imboden, 1993, Environmental Organic Chemistry, Wiley-Interscience: New York, ISBN 0-471-83941-8
- 20 QSAR, Center for data systems and analyses, Montana State University.

- 21 MEDCHEM, ClogP, Version 3.
- 22 G. J. M. Bockting, E.J. van de Plasche, J. Struys and J.H. Canton, 1993, Soil Water partition coefficients for organic compounds., Report no.: 679101013, RIVM, PO Box 1, 3720 BA, Bilthoven.
- 23 C.T. Chiou, D.E. Kile, T.I. Brinton, R.L. Malcolm. and J.A. Leenheer, 1987, A comparison of water solubility enhancements of organic solutes by aquatic humic materials and commercial humic acids, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 1231-1234.
- 24 N.M. de Rooij en A. Wijdenveld, 1995, Rol van DOC bij uitloging van hydrofobe stoffen, Rapport T1559, Waterloopkundig Laboratorium Delft
- 25 W. Huang and W.J. jr. Weber, 1998, Adistribution model for sorption by soils and sediments. 11. Slow concentration dependent sorption rates, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3549-3555.
- 26 G. Xia and W. Ball, 1999, Adsorption-partitioning uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sorbent, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 262-269.
- 27 Y.N. Shen, 1999, Sorption of natural dissolved organic matter on soil., *Chemosphere*, 38, 1505-1515.
- 28 R. de Jonge, J. Broere. en T.Wigmans, 1997, Spent powdered activated carbon filter cake; Reuse, recycling and prevention, Rapport Norit NV in het kader van NOH (Nationaal Onderzoeksprogramma Hergebruik van Afvalstoffen) onder beheer van NOVEM, Project nr 353193/0510

7 Bijlagen

Bijlage A	Gebruikte chemicaliën	35
Bijlage B	Analyse methodes	37
Bijlage C	Gehaltes in de	43
Bijlage D	Resultaten DOC experimenten	45
Bijlage E	SPME metingen in waterfasen Sys 0-V	47
Bijlage F	Extractie Sys 0-V	48
Bijlage G	Headspace metingen in Sys 0-V	49
Bijlage H	Waterfase Sys 0-V : 1,4-DCB	51
Bijlage I	Meetresultaten vaste fase Sys I-V	57
Bijlage J	Verdelingscoëfficiënten Sys I-V	59
Bijlage K	Concentratiegradiënt; Sys 6 tot 8	61

Bijlage A Gebruikte chemicaliën

Vloeistoffen

Aceton	J.T. Baker; Ultra resi-analysed
Acetonitril	Lab-Scan; 99.9 %
Ethylacetaat	J.T. Baker; Ultra resi-analysed
Hexaan	J.T. Baker; Ultra resi-analysed
Iso-oktaan	J.T. Baker; Ultra resi-analysed
Methanol	J.T. Baker; HPLC gradient grade
Tolueen	J.T. Baker; HPLC grade
Water	Millipore, Milli-Q grade

Vaste stoffen

Aluminiumoxide:	ICN Biomedicals; ICN Alumina B - Super I, gedeactiveerd met 10 % milli-Q water
Silicagel	Merck; silicagel 60 extra zuiver, 70-230 mesh ASTM, geactiveerd door drogen bij 180 °C gedurende minimaal 16 uur
Calciumchloride	Merck; >99.5 %
Aluminiumchloride	Merck; >97 %
Natriumazide	Merck; >99 %
Natriumsulfaat	Merck; >99 %

Modelstoffen

1,2-dichloorbenzeen	Merck, >99 %
1,2-dichloorbenzeen-4D	CIL, 99 % D
1,4-dichloorbenzeen	Merck, >99 %
1,4-dichloorbenzeen-4D	Aldrich, 98 atoom % D
Lindaan (γ-HCH)	J.T. Baker; 99 %
Lindaan (γ-HCH) 6C ₁₃	C.N. Schmidt; 99 % D
Naftaleen	Chem. Service; 99 %
Naftaleen-8D	Aldrich; 99 % D
1,2-dichloorcyclohexaan	Aldrich; 99 %
Hexachloorethaan	Onbekende voorraad.
Tetrachloorethaan	Riedel; 99.9 %

Bijlage B Analyse methodes

DOC bepaling

De bepaling van DOC is uitgevoerd door het laboratorium "De Punt" van het Waterleidingbedrijf Groningen. Na verwijdering van anorganisch koolstof (CO_2), doormiddel van zuur toevoeging, wordt met persulfaat, ondersteund door UV straling het organisch materiaal geoxideerd tot CO_2 wat vervolgens via dialyse in een phenolftaline oplossing wordt overgebracht die door de CO_2 ontkleurd wordt. Een spectrofotometer meet deze ontkleuring. Kalibratie vindt plaats met behulp van een oplossing met een bekend DOC gehalte.

GCMS analyse

De analyse van extracten of de desorptie van SPME naalden vond plaats op een Hewlett Packard HP 5890 II met HP 7673 autosampler systeem, gekoppeld aan een HP 5989A quadropole mass spectrometer. Van extracten werd 2 μl splitless geïnjecteerd met een autosampler op een fused silica capillaire kolom (HP-5 trace, lengte 50 m, d.i. 0.2 mm, d.f. 0.33 μm). De injectie temperatuur was 250°C en helium werd als draaggas gebruikt. SPME naalden werden, nadat de splitt-valve was gesloten, handmatig in een narrowbore liner gebracht en gedurende 1 minuut gedesorbeerd. De begintemperatuur van het ovenprogramma was 50°C (2 min) waarna de temperatuur werd verhoogd tot 270°C met 10°C per minuut. Na 10 minuten op 270°C werd de oven weer afgekoeld naar 50°C. De temperaturen in de MS waren als volgt: transferline 300°C, bron 200°C en de quadropole 100°C. De toegepaste ionisatiemethode was Electron Impact (70 eV) en de ionen werden gemeten met Single Ion Monitoring (SIM). Van elke stof werden steeds 3 ionen gemeten waarvan één voor de kwantificering werd gebruikt. De onderlinge verhoudingen zijn als een maat voor de zuiverheid (geen co-elutie van storende stoffen) gebruikt en resultaten met een afwijking in de verhouding van meer dan 20% werden verworpen of van een opmerking voorzien. In Tabel B-1 is weergegeven bij welke ionen de verschillende stoffen gemeten zijn.

Tabel B-1

	Stof	Quantifier ion	Qualifier ion(en)
Gebruikte ionen bij de GCMS meting. De verhouding tussen qualifier ion en quantifier ion in monster en standaard mogen maximaal 20% afwijken.	1,2 en 1,4-DCB	146	111, 148
	1,2 en 1,4-DCB D4 ¹⁾	152	115, 150
	1,2-DCH	81	80
	HCE	201	117, 166
	Naftaleen	128	102
	Naftaleen D8 ¹⁾	136	108
1) interne standaard.	γ -HCH	181	183, 217
	γ -HCH C13 ¹⁾	187	189, 223

SPME meting in de vloeistoffase

De term SPME staat voor Solid Phase Micro Extraction. Met een "micro" hoeveelheid gepolymeriseerde organische vloeistof op het eind van een glasfiber kunnen stoffen uit water of lucht worden geëxtraheerd. De opname (snelheid) hangt af van de stof, de blootstellingstijd, temperatuur, het soort fase op de fiber, het volume van de fase op de fiber, de fase die wordt bemonsterd, de dynamiek, én uiteraard van de concentratie van de te

bepalen stof. Bij toepassing van de fiber om de concentratie te bepalen moeten dus alle andere parameters constant blijven. Uiteindelijk zal de concentratie op de fiber in evenwicht komen met het gehalte in de waterfase en speelt de blootstellingstijd verder geen rol meer.

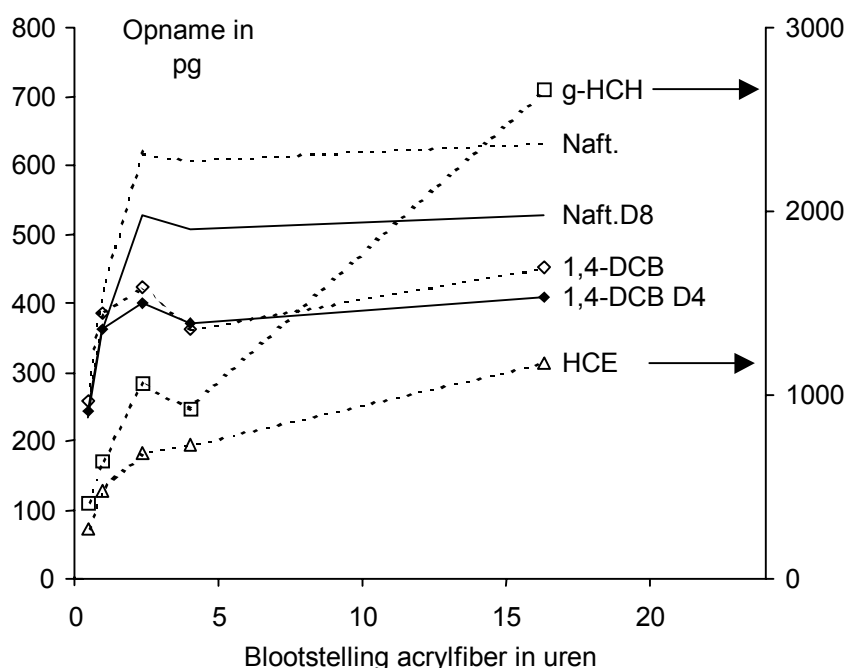
In figuur B-1 is de opname van een acrylfiber uit de waterfase uitgezet tegen de blootstellingstijd. Behalve voor HCE en γ -HCH wordt voor alle stoffen binnen twee uur evenwicht bereikt. Het springerig verloop laat ook zien dat de condities niet geheel onder controle konden worden gehouden. De isotoop gelabelde stoffen volgen hun analogen echter heel goed. Daarom kan een interne standaard, zeker als dat een isotoop is van de te bepalen stof, goed voor de variaties in de condities corrigeren. Uiteindelijk is voor een procedure gekozen met een blootstellingstijd van 2 uur, waarbij 1,2-DCB D4, 1,4-DCB D4, naftaleen D8 en γ -HCH D6 werden toegevoegd als interne standaard. Voor 1,2-DCH en HCE werd het gemiddelde van de DCB's en naftaleen als interne standaard genomen. De opname van γ -HCH was het traagst, terwijl deze stof ook nog een lage respons gaf op de GCMS én vaak gestoord werd door ionen met dezelfde massa. Het gevolg was dat voor γ -HCH vaak geen of twijfelachtige resultaten werden verkregen.

Voor de metingen is éénpunts-kalibratie toegepast (bij 200 ng/L). Aan monsters is interne standaard toegevoegd op het niveau van het te verwachten gehalte in het monster. Dat wil zeggen binnen een factor 5 behalve voor hele lage gehalten. Voor herhaling was altijd reserve monster voorhanden.

Deze SPME methode is geschikt om het totale gehalte in de waterfase te bepalen. Echter als hierin ook nog materiaal aanwezig is dat de te bepalen stoffen bindt zal de interne standaard dat ook doen en wordt deze gebonden fractie meebepaald en een overschatting van het opgelost gehalte verkregen. Hoewel binding aan DOC gering is voor de modelstoffen bleek soms ook colloïdaal kool aanwezig te zijn in de monsters waardoor met boven staande methode veel te hoge gehalten werden gevonden.

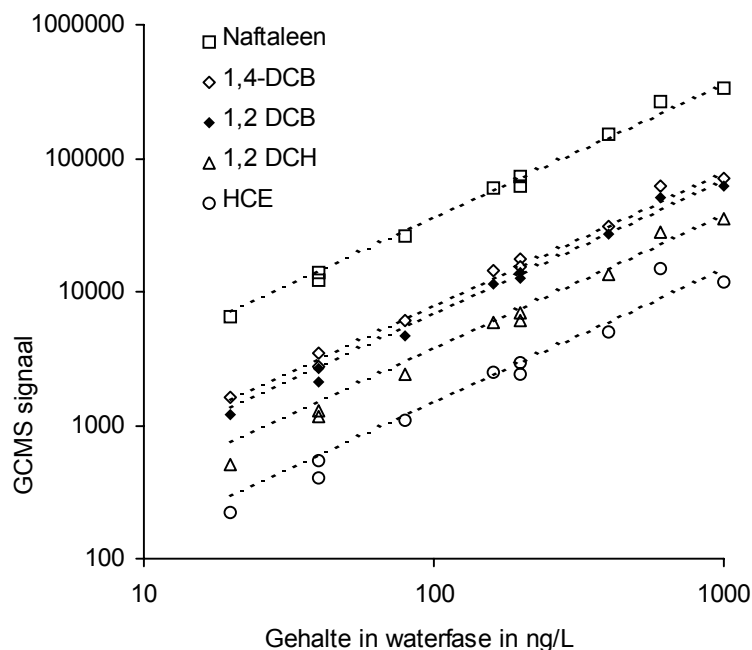
Figuur B-1

Relatie tussen opname (pg) van een SPME acrylfiber uit water afhankelijk van de blootstellingstijd (in uren). Het gehalte van de verschillende stoffen in de waterfase was 1000 ng/L. De opname van de HCE en γ -HCH moet op de rechterschaal worden afgelezen.

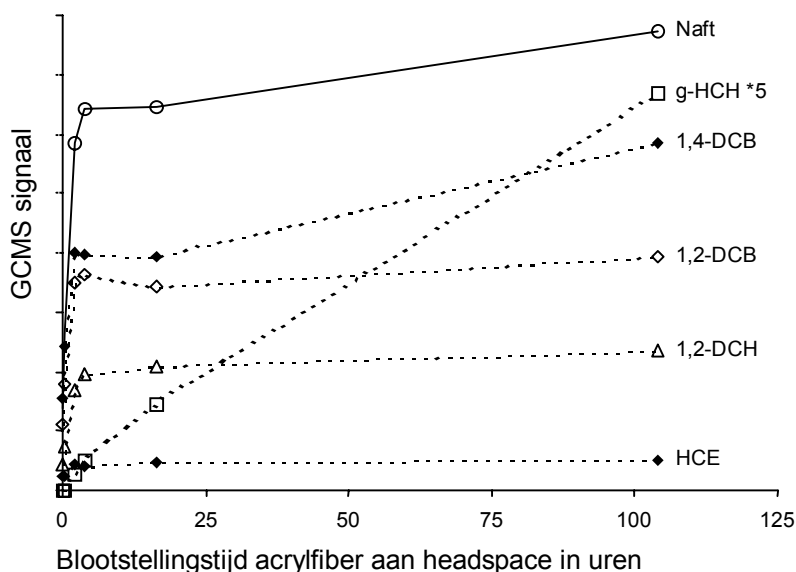


Figuur B-2

Relatie tussen het GCMS signaal na desorptie van de acrylfiber en het gehalte in de waterfase. Het GCMS signaal is een maat voor de opname uit de headspace van het water monster. Blootstellingstijd is 1 uur.

**Figuur B-3**

Relatie tussen het GCMS respons (evenredig aan de opname) en de blootstellingstijd van een acrylfiber aan de headspace van een oplossing die 200 ng/L van de verschillende stoffen bevat. Alle stoffen zijn na 2 uur in evenwicht behalve de γ -HCH die na 100 uren nog steeds toeneemt.



SPME meting via de headspace

Om de invloed van eventueel aanwezig adsorberend materiaal uit te sluiten kan het opgelost gehalte ook via de bovenstaande dampfase (headspace) met SPME worden bepaald. Het gehalte in de headspace is gerelateerd aan het vrij opgelost gehalte in de waterfase. Door de opname vanuit oplossingen met bekende gehalten te vergelijken met die van monsters kunnen de gehalten in monsters bepaald worden. Hierbij kan het monster uit de systemen (zie 3.3) worden genomen maar hier is direct gemeten in de headspace van de sorptie systemen.

Bij deze methode is alleen externe kalibratie mogelijk en moeten dus de omstandigheden van de meting en de kalibratie gelijk zijn. Is dat het geval dan is de opname lineair met het gehalte in de waterfase zoals blijkt uit figuur B-2. Wel is de spreiding rond de lijn redelijk groot, standaardafwijking is gemiddeld 15 % en het hoogst voor HCE, 25 %. Voor γ -HCH was het signaal onvoldoende. In figuur B-3 is het opname profiel van meten in de headspace weergegeven. Alle stoffen zijn na 2 uur al in evenwicht behalve γ -HCH. Hiervan is de opname erg traag omdat die stof zo'n hoog kookpunt (323°C) heeft. Bij de eerste metingen in Sys 0-V is nog geprobeerd een zo groot mogelijke opname van de γ -HCH te bewerkstelligen door bootstellingstijden van 72 uur toe te passen. De meting bleef echter problematisch. Omdat de omstandigheden voor meting en kalibratie echter bij zo'n lange tijd niet goed constant zijn te houden is de blootstellingstijd verlaagd van tot 24 uur waarbij kalibratie en meting op hetzelfde tijdstip van de dag werd ingezet.

Metingen concentratiegradiënt

De metingen voor Sys 6-8 (3.4) zijn met de headspace methode uitgevoerd. Hierbij is in een schudwaterbad gewerkt (gethermostateerd op 22°C) en is een blootstellingstijd van 2 uur aangehouden. Bij de hoge gehalten zijn daarnaast nog metingen verricht bij een blootstellingstijd van 30 min omdat het signaal voor 1,4-DCB buiten het meetbereik van de GCMS viel. Voor de allerhoogste gehalten was dat ook bij 30 min het geval. Bij toepassing van een SPME met een veel lagere filmdikte liep het signaal weliswaar niet van de schaal maar waren geen goede metingen mogelijk. De evenwichtsinstelling was binnen één minuut al bereikt en omdat het ook ongeveer een minuut duurt tussen blootstelling en injectie verdampt in die periode een deel van de stof al weer van de naald. Deze hoogste gehalten zijn daarom maar via extractie bepaald (zie hierna). Het gevaar dat colloïdaal kool de meting verstoort is gering omdat het hier om gehalten van rond de 5-10 mg/L gaat. Er is dan erg veel kool nodig om de meting te verstoren.

Extractie m.b.v. maatkolf

Aan de monster in de maatkolf ingewogen (nooit meer dan 75% gevuld) werd interne standaard toegevoegd, een roerboon en 10 ml pentaan. Daarna werd een half uur hard geroerd waarna een minuut in het ultrasoon bad om de lucht te verwijderen. In geval van een slechte fasenscheiding werd 1 ml NaOH (10 M) toegevoegd. Toevoeging van water zorgde er voor dat de pentaan in de hals kwam te staan. Het extract werd vervolgens overgebracht op een kolom met 10% Al_2O_3 (beladen met 10% H_2O) die was voorgespoeld met 15 ml hexaan. De hals van de maatkolf werd 3 maal nagespoeld met 3 ml pentaan waarna elutie plaats vond met 15 ml pentaan. Afhankelijk van het gewenste eindvolume (x) werd x+1 ml ethylacetaat toegevoegd waarna op een waterbad en vervolgens met stikstof werd tot het gewenste eindvolume (x). Toevoeging van interne standaard en eindvolume was er op gericht om de gehalten zo dicht mogelijk bij de 200ng/mL te brengen. Gehalten waren vaak al bekend uit de SPME metingen of de voorafgaande metingen. Voor de monsters Sys 6-5, 6-6, 7-6 en 8-6 (hoge gehalten) is met hexaan geëxtraheerd en is geen kolom zuivering toegepast. Door de hoge gehalten was indampen ook niet nodig.

Extractie vaste fase (tolueen)

Planaire stoffen binden erg aan kool en voor extractie wordt daarom overmaat tolueen toegevoegd die de te analyseren stoffen verdrijft. Hoewel benzeen daarvoor de gunstigste eigenschappen heeft is vanwege de toxiciteit daarvan toch voor tolueen gekozen. De monsters bevatten ook water dat

vanwege het gevaar van verdampen niet is verwijderd door vriesdrogen. Door een mengsel van methanol en tolueen (90 + 10) toe te passen was de aanwezigheid van water geen probleem omdat daarin voldoende water oplost. Allereerst is een soxhlet extractie toegepast waarna het extract werd ingedampt. De samenstelling is zodanig dat door azeotroop vorming water en tolueen eerst verdampen en methanol overblijft. De methode faalde echter omdat door de aanwezigheid van water ook de doelstoffen (gedeeltelijk) verdampten. Daarna is een methode gekozen waarbij geen indamping plaats vond. De procedure was als volgt:

Voor Sys I-III werd ongeveer 1/10 deel, en van Sys IV en V de helft van de verzamelde vaste fase in een centrifuge buis ingewogen (in tweevoud). Bij één monster werd interne standaard gevoegd. Hierbij werd een methanol gevoegd met daarin voor Sys I, 2%, Sys II 4%, en de systemen III, IV, en V 11% tolueen. Alle buizen hebben daarna 2 dagen geschud. Van alle extracten behalve die van Sys I is een bekende hoeveelheid deextract na centrifugeren in een 250 ml fles met 200 ml water gebracht. De hoeveelheden waren zo gekozen dat het deextract in water wilde oplossen als daar maximaal 10% methanol in zat en het gehalte daarna dat van de kalibratieoplossing benaderde. Bij monsters zonder interne standaard werd die in dit stadium alsnog toegevoegd. Daarna is via een headspace meting met SPME het gehalte in de waterfase vastgesteld. Rekening houdend met het methanol gehalte in het extract en de methanol die moest worden toegevoegd om de tolueen in oplossing te brengen werden kalibratieoplossingen bereid met gelijke methanol gehalten. De aanwezigheid van de methanol had overigens weinig of geen invloed op het niveau van het signaal. Vanwege problemen met de GCMS zijn de monsters van Sys I via de bovenstaande methode "Extractie m.b.v. maatkolf" geanalyseerd. Het extract werd na verdunning met water geëxtraheerd met hexaan. De extracten zijn daarna tegen standaarden op een andere GCMS (Automass) gemeten.

Extractie vaste fase (aceton/hexaan)

Naar aanleiding van de problemen met soxhlet-extractie met het methanol-tolueen mengsel waren de monsters Sys I-III ook in centrifuge buizen ingezet met aceton-hexaan (1+3). Aan de centrifugebuis was bovendien Na_2SO_4 toegevoegd om het water te binden en glasparsels om de ontstane klonten fijn te malen. Daarna is een deextract ingedampt, met water verdund, en verder opgewerkt en geanalyseerd zoals bij "Extractie m.b.v. maatkolf".

Bijlage C Gehaltes in de compost en kool

Gehaltes van PCB en PAK's ($\mu\text{g/kg}$) in gevriesdroogde compost en actief kool (Norit SA 2). De PCB's zijn geanalyseerd volgens standaardvoorschrift A406 en de PAK's volgens A404.

Parameter	Compost	Kool
Gloeiverlies	20.2%	92.8%
Org C	11.3%	
	($\mu\text{g/kg}$)	($\mu\text{g/kg}$)
HCB	9.5	<0.1
PCB 18	0.6	<0.2
PCB 31	0.9	<0.3
PCB 28	0.8	<0.2
PCB 44	0.8	<0.5
PCB 52	1.3	<0.1
PCB 101	2.2	<0.1
PCB 105	0.8	<0.1
PCB 118	1.1	<0.1
PCB 138	3.0	<0.1
PCB 153	3.3	<0.3
PCB 156	0.3	<0.1
PCB 170	1.0	<0.1
PCB 180	1.9	<0.1
PCB 187	0.7	<0.1
Fen	584	<10
Ant	54	<2
Flu	956	<10
Pyr	631	<10
BaA	319	<10
Chr	388	<10
BeP	251	<10
BbF	384	<10
BkF	168	<10
BaP	233	<10
bghPer	195	<10
dbahAnt	52	<10
InP	246	<10

Bijlage D Resultaten DOC experimenten

Tabel D-1

DOC gehalten na het schudden van verschillende hoeveelheden onbehandelde compost met water afhankelijk van de scheidingsmethoden. Tussen haakjes staat vermeld welk deel van de organisch koolstof uit de compost in oplossing gaat. Op de onderste regel staan de zwevendstofgehalten nadat lange tijd was gecentrifugeerd.

Compost g/L	1.5	7.7	15	31	154
DOC na centrifugeren	10.3	41	82	170	840
(OC uit compost in oplossing in %)	(6.7)	(5.3)	(5.3)	(5.5)	(5.5)
DOC na lang centrifugeren	9.6	39	71	141	740
DOC na filtreren	9.5	36	64	121	700
Zwevendstof gehalte (filtratie) na centrifugeren	-3	57	76	300	531

Tabel D-2

DOC gehalten na schudden van DOC oplossing (33mg/L) met verschillende hoeveelheden kool. Het gehalte in de kool is berekend uit de afname van het gehalte in de waterfase t.o.v. het uitgangshehalte. Bij berekening van de standaardafwijking in C_{DOC} is uitgegaan van een analyse spreiding: $s_{DOC}=1$ mg/L.

Nr	Kool mg/L	[DOC] Mg/L	DOC	C^{DOC} Mg/mg	standafw. in C^{DOC}
			geadsorbeerd mg		%
0	n.v.t.	33	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.
1	14.2	31	2.0	0.14	71
2	33.4	30	3.0	0.090	47
3	111.7	26	7.0	0.063	20
4	318.8	23	10.0	0.031	14
5	901.8	14.8	18.2	0.020	8
6	3078.1	10.3	22.7	0.0074	6

Tabel D-3

DOC gehalten na schudden van DOC oplossing (27 mg/L) met twee verschillende hoeveelheden kool. Onderste rijen in aanwezigheid van $AlCl_3$. Standaardafwijking als in Tabel D-2.

Nr.	Kool mg/L	[DOC] mg/L	DOC	C^{DOC} mg/mg	standafw. in C^{DOC}
			geadsorbeerd mg		%
0	n.v.t.	27	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.
1	11.4	16.9	10.1	0.89	14
2	10.2	16.7	10.3	1.01	14
3	106	12.5	14.5	0.14	10
4	108	12.7	14.3	0.13	10
Na toevoeging van $AlCl_3$					
0	n.v.t.	18.9	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.
1	11.4	8.6	10.3	0.90	14
2	10.2	7.6	11.3	1.11	13
3	106.2	4.8	14.1	0.13	10
4	108	4.9	14.0	0.13	10

Bijlage E SPME metingen in waterfasen Sys 0-V

Gehaltes in de waterfasen (ng/L) van de Systemen 0-V gemeten met SPME. Na monstername is de DOC neergeslagen met AlCl_3 , en na isolatie van de bovenstaande vloeistof is hierin met de SPME methode het gehalte gemeten (zie pag. 37). Blootstelling in de waterfase gedurende 2 uur na toevoeging van interne standaard. Op dag 63 zijn de monsters ook gemeten na filtratie over een glasfiber filter (uitgezonderd Sys 0; is alleen water). Waar "g.r." is ingevuld is de meting mislukt door storing van andere stoffen of is de meting om wisselende oorzaken uitgevallen of niet uitgevoerd.

Omschrijving	Dag	1,4-DCB	1,2-DCB	1,2-DCH	HCE	Naftaleen	γ -HCH
Sys 0	1	127	174	130	106	210	208
Demiwater	3	200	201	202	155	189	207
	9	159	172	191	89	188	208
	27	110	123	167	58	143	216
	63	133	143	155	31	182	208
Sys I	1	112	141	236	540	130	83
Compost DOC water	3	112	122	247	342	128	79
	9	87	108	199	12	135	79
	27	51	88	171	10	161	g.r.
	63	31	62	61	9.8	169	42
	63 ^{a)}	30	74	76	g.r.	199	g.r.
	63 ^{b)}	28	57	60	7.6	158	45
Sys II	1	898	538	134	1071	819	112
Compost 0,1% act.kool DOC water	3	530	518	150	695	489	120
	9	293	407	159	14	292	123
	27	134	266	140	12	234	g.r.
	63	104	236	130	12	255	55
	63 ^{b)}	132	290	150	15	276	32
Sys III	1	501	820	380	1588	379	191
Compost 1% actief kool DOC water	3	260	435	325	285	211	170
	9	g.r.	g.r.	g.r.	g.r.	g.r.	g.r.
	27	52	130	171	12	50	g.r.
	63	34	125	88	14	39	29
	63 ^{b)}	52	142	90	16	50	22
Sys IV	1	146	165	77	551	74	29
Actief kool DOC water	3	65	65	50	421	34	27
	9	30	24	25	241	12	13
	27	13	16	15	88	9	18
	63	15	25	22	42	14	23
	63 ^{b)}	1959	7	10	18	5	27
Sys V	1	g.r.	g.r.	g.r.	g.r.	g.r.	g.r.
Actief kool Demi water	3	223	184	35	155	237	14
	9	674	617	57	286	1344	32
	27	715	814	107	604	2181	39
	63	1378	546	76	600	1953	45
	63 ^{b)}	2993	266	40	241	851	22

a) monster is gefiltreerd zonder toevoeging van AlCl_3 .

b) filtratie na toevoeging van AlCl_3 en centrifugatie

Bijlage F Extractie Sys 0-V

Gehaltes (ng/L) in de waterfasen van Sys 0-V gemeten door middel van extractie met hexaan. In een aantal gevallen is de DOC eerst neergeslagen en/of zijn de monsters gefiltreerd. De methode is beschreven in 3.3 en op pag. 40 (Extractie m.b.v. maatkolf). Waar "g.r." is ingevuld is de meting mislukt door storing van andere stoffen of is de meting om wisselende oorzaken uitgevallen of niet uitgevoerd.

Omschrijving	Dag	1,4-DCB	1,2 DCB	1,2 DCH	HCE	Naftaleen	γ -HCH	
Sys 0 Demiwater	1	171	172	235	183	228	195	
	3	154	155	212	151	220	212	
	3	168	181	249	189	203	222	
	9	145	146	232	154	213	195	
	27	166	175	191	100	205	213	
Compost DOC water	Sys I	1	117	122	293	871	153	87
	3	98	105	255	499	147	104	
	3 ^{a)}	120	133	302	475	145	130	
	9	85	97	262	0	166	g.r.	
	27	82	117	207	0	239	g.r.	
	63 ^{b)}	34	58	69	8	176	14	
	63 ^{c)}	34	62	61	8	175	6	
Compost 0,1 % actief kool DOC water	Sys II	1	947	553	159	1586	1063	118
	3	533	497	168	1277	644	80	
	3 ^{a)}	633	602	200	1100	637	g.r.	
	9	295	377	190	g.r.	394	g.r.	
	27	259	408	177	g.r.	340	g.r.	
	63 ^{b)}	155	301	169	18	292	10	
	63 ^{c)}	166	328	149	14	297	5	
Compost 1 % actief kool DOC water	Sys III	1	1744	1833	527	2089	2283	220
	3	1126	1207	433	473	1631	165	
	3 ^{a)}	297	521	443	405	285	g.r.	
	9	1196	1226	363	80	1727	g.r.	
	27	1700	1904	336	69	1233	g.r.	
	63 ^{b)}	67	150	108	13	56	3	
	63 ^{c)}	69	161	94	12	57	0.4	
Actief kool Demi water	Sys IV	1	1987	1818	332	1479	1985	221
	3	1509	1341	258	968	1710	172	
	3 ^{a)}	56	73	78	572	49	g.r.	
	9	1552	1309	231	766	1484	165	
	27	707	582	92	238	492	g.r.	
	63 ^{b)}	17	21	29	47	16	1	
	63 ^{c)}	18	24	28	49	17	2	
Actief kool Demi water	Sys V	3 ^{d)}	2264	1984	265	1123	3784	g.r.
	3 ^{a)}	204	193	54	248	245	g.r.	
	9 ^{d)}	5920	5022	580	2689	10482	194	
	27 ^{d)}	5732	5071	437	2306	8307	g.r.	
	63 ^{b)}	889	755	73	400	1629	48	
	63 ^{c)}	944	788	71	398	1627	48	

a) Bij deze monsters is voor de extractie het DOC neergeslagen met AlCl_3 .

b) Monster met AlCl_3 behandeld en gefiltreerd, 1^e filtraat.

c) Net als b) maar 2^e filtraat.

d) Monster bevatte nog zichtbaar kool

Bijlage G Headspace metingen in Sys 0-V

In de tabel staan de gemeten gehalten (ng/L) in de systemen 0-V bepaald via headspace meting met SPME. De methode is beschreven op pag. 37 (SPME meting via de headspace).

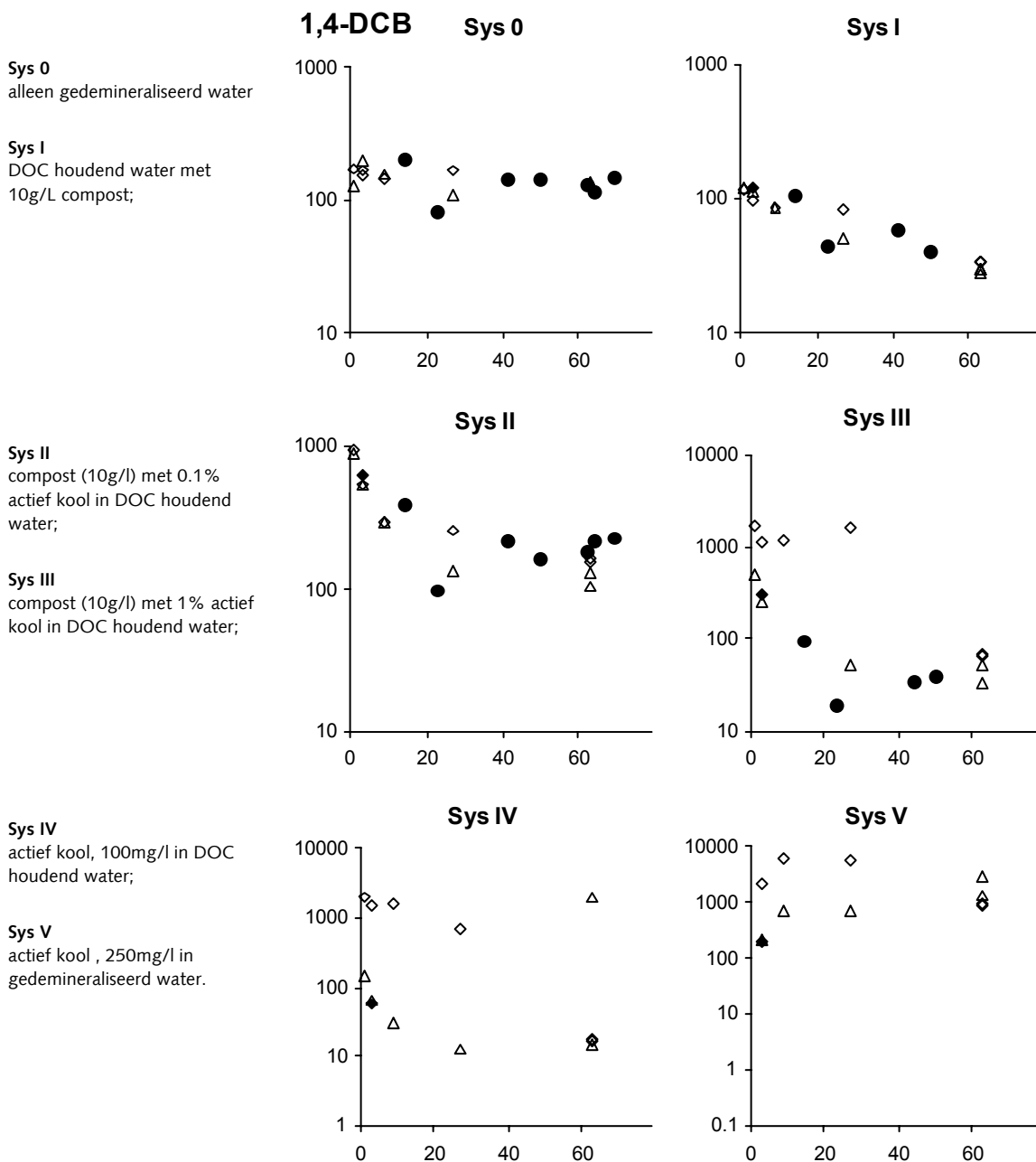
Omschrijving	Dag	1,4-DCB	1,2 DCB	1,2 DCH	HCE	Naftaleen	γ-HCH		
Sys 0	14	210	213	209	172	230	124		
	23	85	83	184	112	142	144		
	41	143	154	141	41	142	114		
	50	143	157	193	44	200	143		
	62	132	146	208	23	213	158		
	64	117	131	161	24	191	(76) ^{a)}		
	69	149	164	183	29	213	154		
Compost	DOC water	Sys I	14	108	138	227	<d.l.	219	166
		23	45	62	222	500	171	32	
		41	59	108	153	<d.l.	197	105	
		50	41	79	101	<d.l.	161	(270)	
		62	44	85	95	<d.l.	230	(35)	
		64	46	90	77	<d.l.	235	(110)	
		69	45	95	56	<d.l.	244	161	
Compost	0,1% actief kool DOC water	Sys III	14	391	563	198	<d.l.	372	56
		23	100	178	168	1000	217	18	
		41	216	399	160	<d.l.	279	22	
		50	162	315	153	<d.l.	241	(114)	
		62	185	370	202	<d.l.	363	(99)	
		64	215	421	185	<d.l.	353	(55)	
		69	227	441	204	<d.l.	371	(77)	
Compost	1% actief kool DOC water	Sys III	14	98	226	235	<d.l.	69	2
		23	19	52	155	1600	28	8	
		44	36	118	152	<d.l.	34	1	
		50	41	119	137	<d.l.	28	<d.l.	
		66	40	122	80	<d.l.	32	(3)	
		70	40	128	77	<d.l.	30	(4)	
Sys IV	Actief kool DOC water	14	14	20	24	607	6	41	
		23	4	6	17	284	3	14	
		44	4	7	11	40	1	1	
		50	5	10	17	62	2	(5)	
		63	5	11	16	55	2	(8)	
		66	5	11	19	171	3	(3)	
		70	6	12	22	156	3	(3)	
Sys V	Actief kool Demi water	14	<d.l.	<d.l.	<d.l.	21	3	13	
		23	0.3	0.2	0.3	13	0.4	5.2	
		44	<u>0.3^{b)}</u>	<u>0.2</u>	0.5	13	0.3	<d.l.	
		50	<u>0.5</u>	<u>0.1</u>	0.2	9	<u>0.2</u>	(3)	
		66	<u>0.3</u>	<u>0.4</u>	<u>0.1</u>	12	0.2	(0.5)	
		70	<u>0.2</u>	<u>0.5</u>	<u>0.4</u>	14	<u>0.4</u>	(3)	

a) De waarden tussen haakjes zijn twijfelachtig. De massa ratio's op de MS klopten niet.

b) Onderstreepte waarden lagen erg dicht bij de detectiegrens.

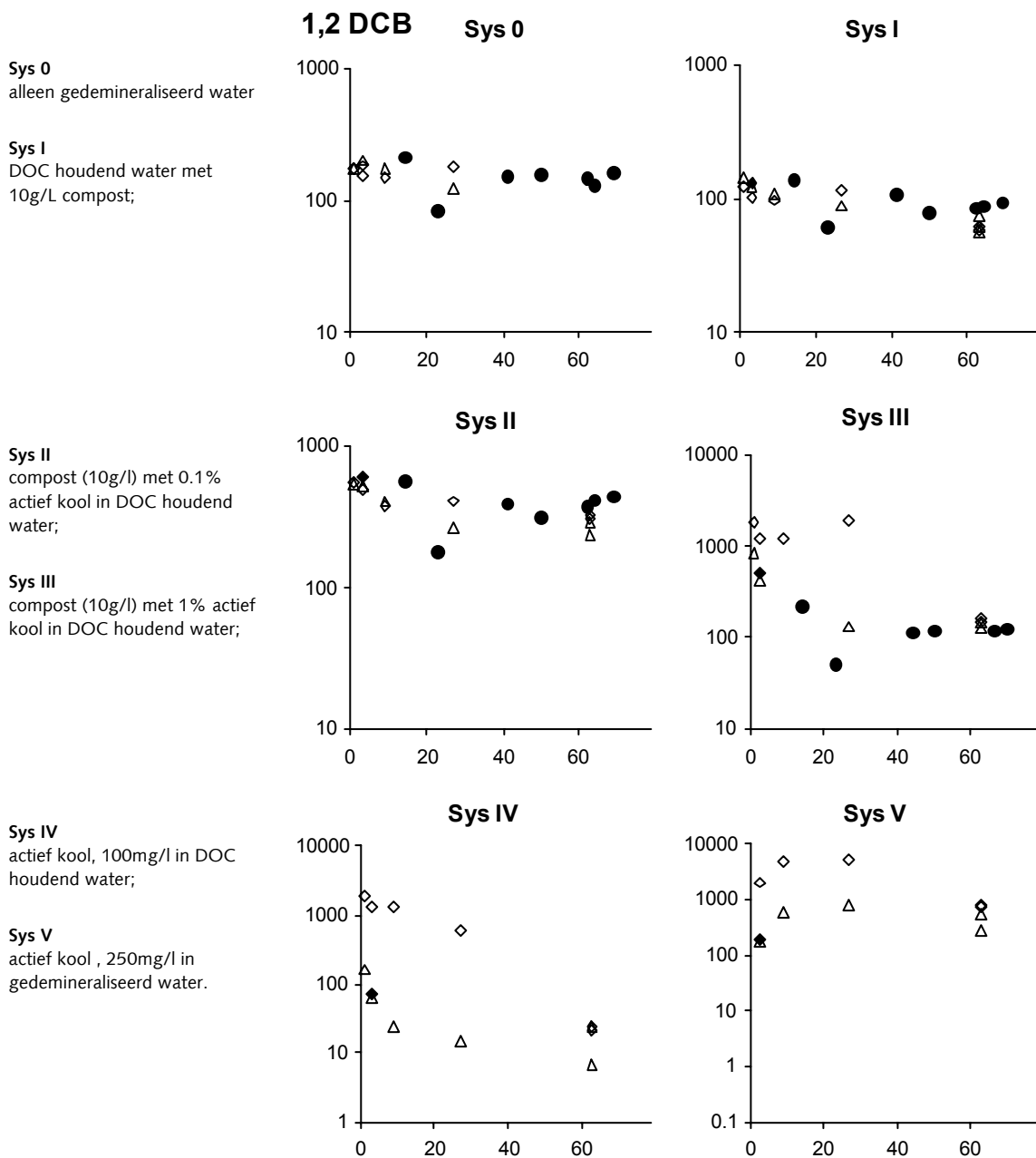
Bijlage H Waterfase Sys 0-V : 1,4-DCB

In de figuren zijn voor alle systemen de 1,4-DCB gehalten gemeten in de waterfase weergegeven. Op de x-as de tijd in dagen en op de y-as het gehalte in ng/L voor de verschillende meetmethodes: SPME meting in de vloeistoffase (Δ) na toevoeging AlCl_3 , extractie via maatkolf ($\diamond$) en meting via de headspace ($\bullet$). Op dag 3 is ook een extractie na toevoeging van AlCl_3 uitgevoerd ($\blacklozenge$). Samenstelling van de systemen wwergegeven in Tabel 3-1.



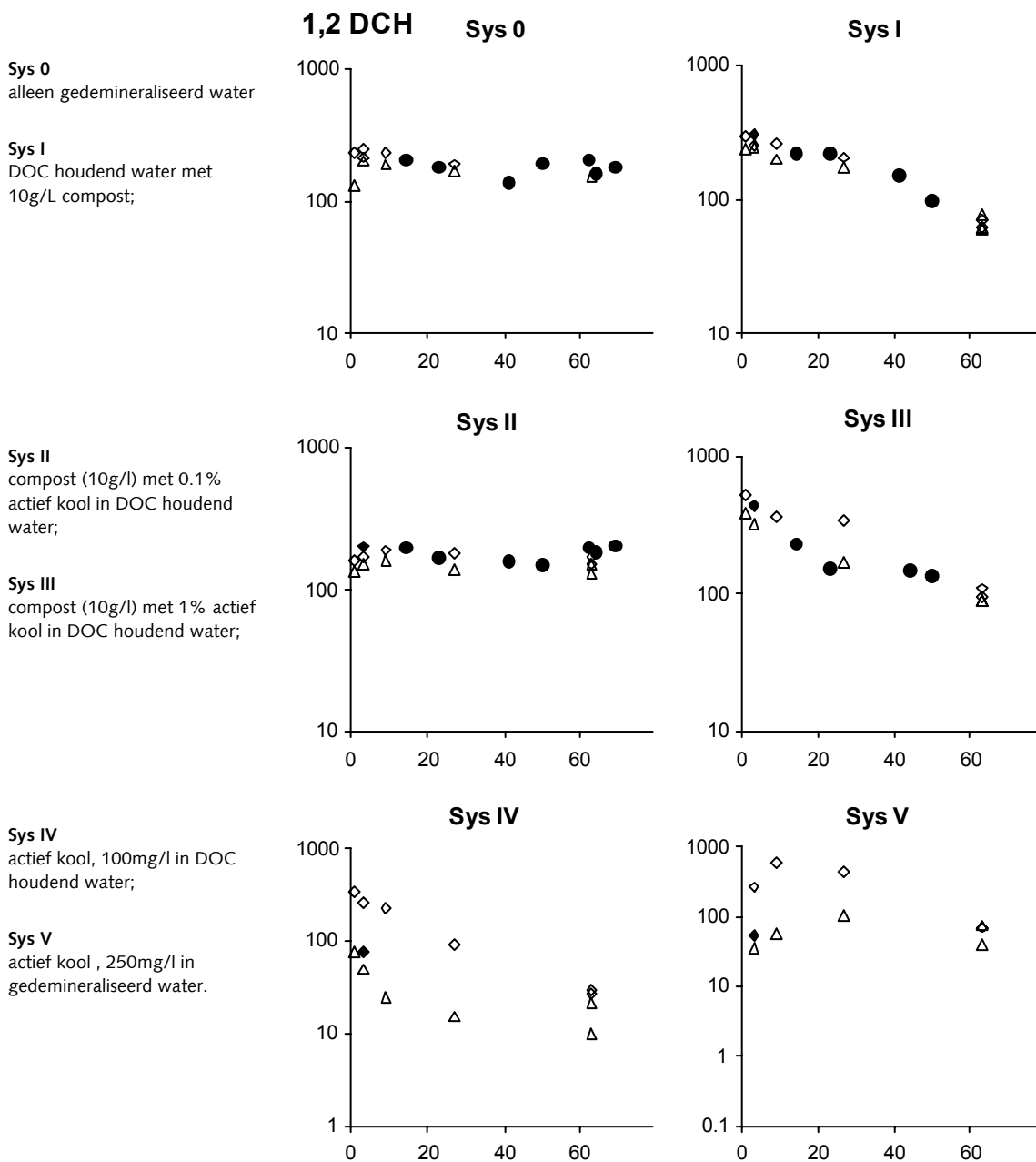
Bijlage H Vervolg : 1,2-DCB

In de figuren zijn voor alle systemen de 1,2-DCB gehalten gemeten in de waterfase weergegeven. Op de x-as de tijd in dagen en op de y-as het gehalte in ng/L voor de verschillende meetmethodes: SPME meting in de vloeistoffase (Δ) na toevoeging AlCl_3 , extractie via maatkolf ($\diamond$) en meting via de headspace ($\bullet$). Op dag 3 is ook een extractie na toevoeging van AlCl_3 uitgevoerd ($\blacklozenge$).



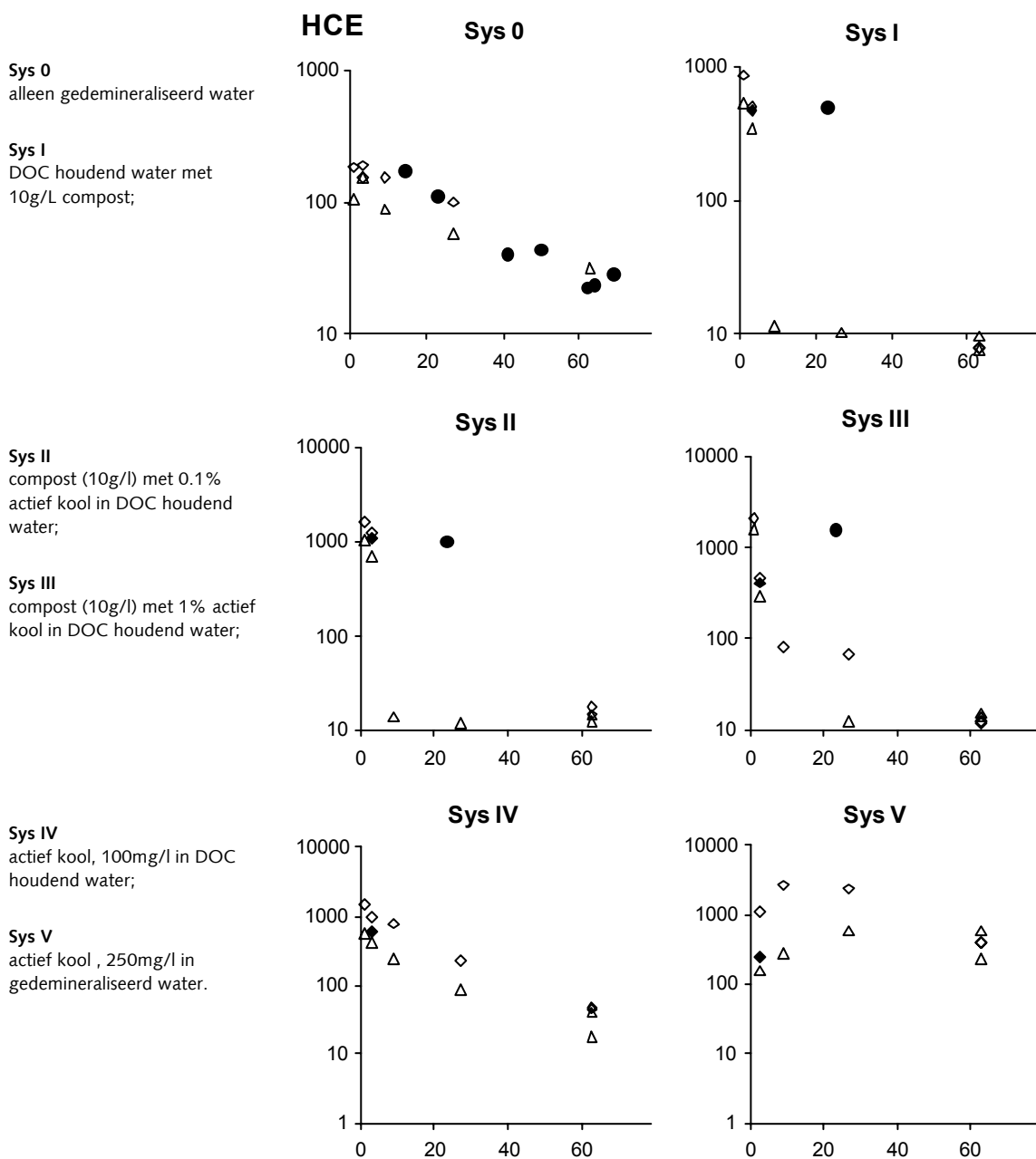
Bijlage H Vervolg : 1,2-DCH

In de figuren zijn voor alle systemen de 1,2-DCH gehalten gemeten in de waterfase weergegeven. Op de x-as de tijd in dagen en op de y-as het gehalte in ng/L voor de verschillende meetmethodes: SPME meting in de vloeistoffase (Δ) na toevoeging AlCl_3 , extractie via maatkolf ($\diamond$) en meting via de headspace ($\bullet$). Op dag 3 is ook een extractie na toevoeging van AlCl_3 uitgevoerd ($\blacklozenge$).



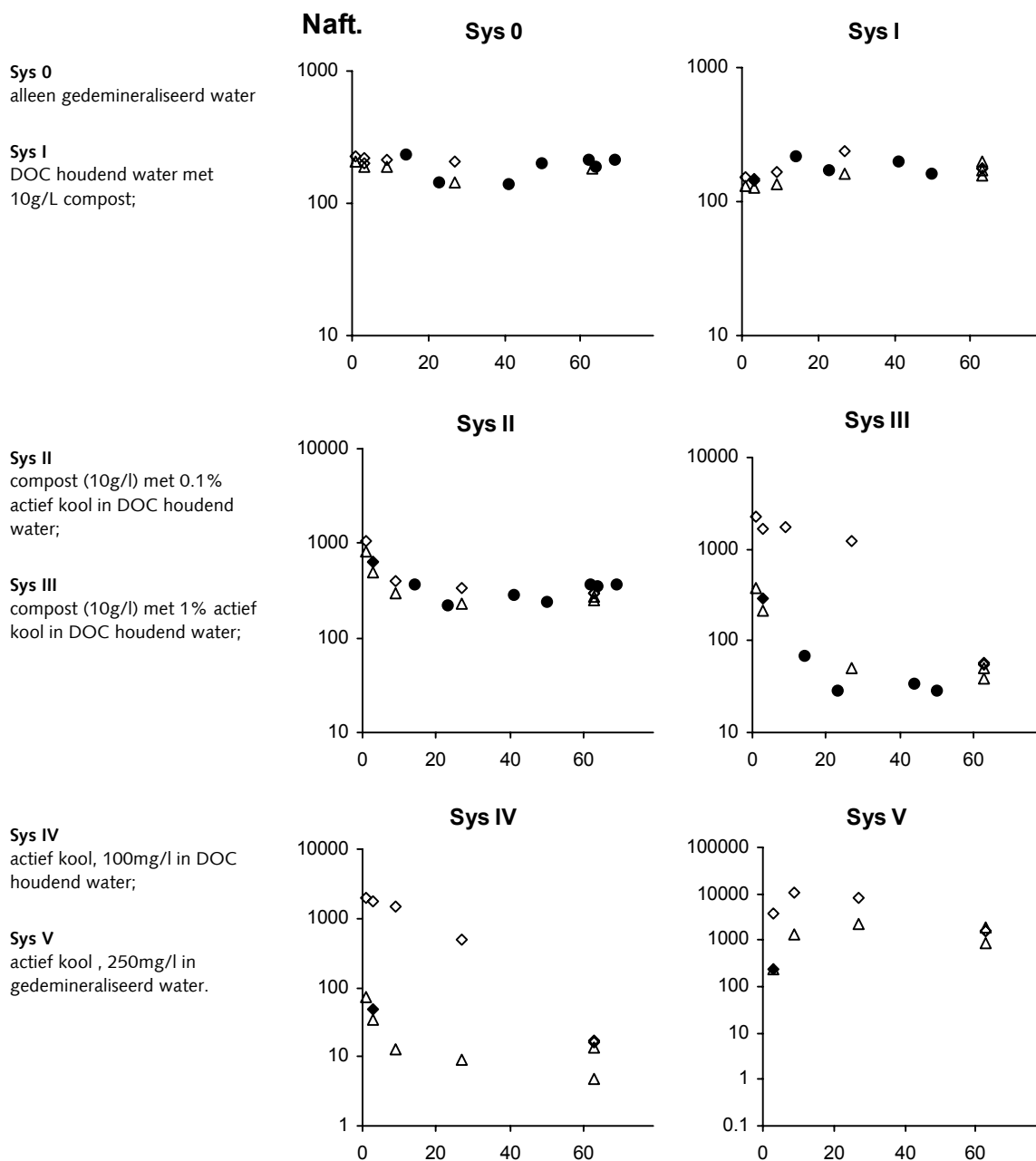
Bijlage H Vervolg : HCE

In de figuren zijn voor alle systemen de HCE gehalten gemeten in de waterfase weergegeven. Op de x-as de tijd in dagen en op de y-as het gehalte in ng/L voor de verschillende meetmethoden: SPME meting in de vloeistoffase (Δ) na toevoeging AlCl_3 , extractie via maatkolf ($\diamond$) en meting via de headspace ($\bullet$). Op dag 3 is ook een extractie na toevoeging van AlCl_3 uitgevoerd ($\blacklozenge$).



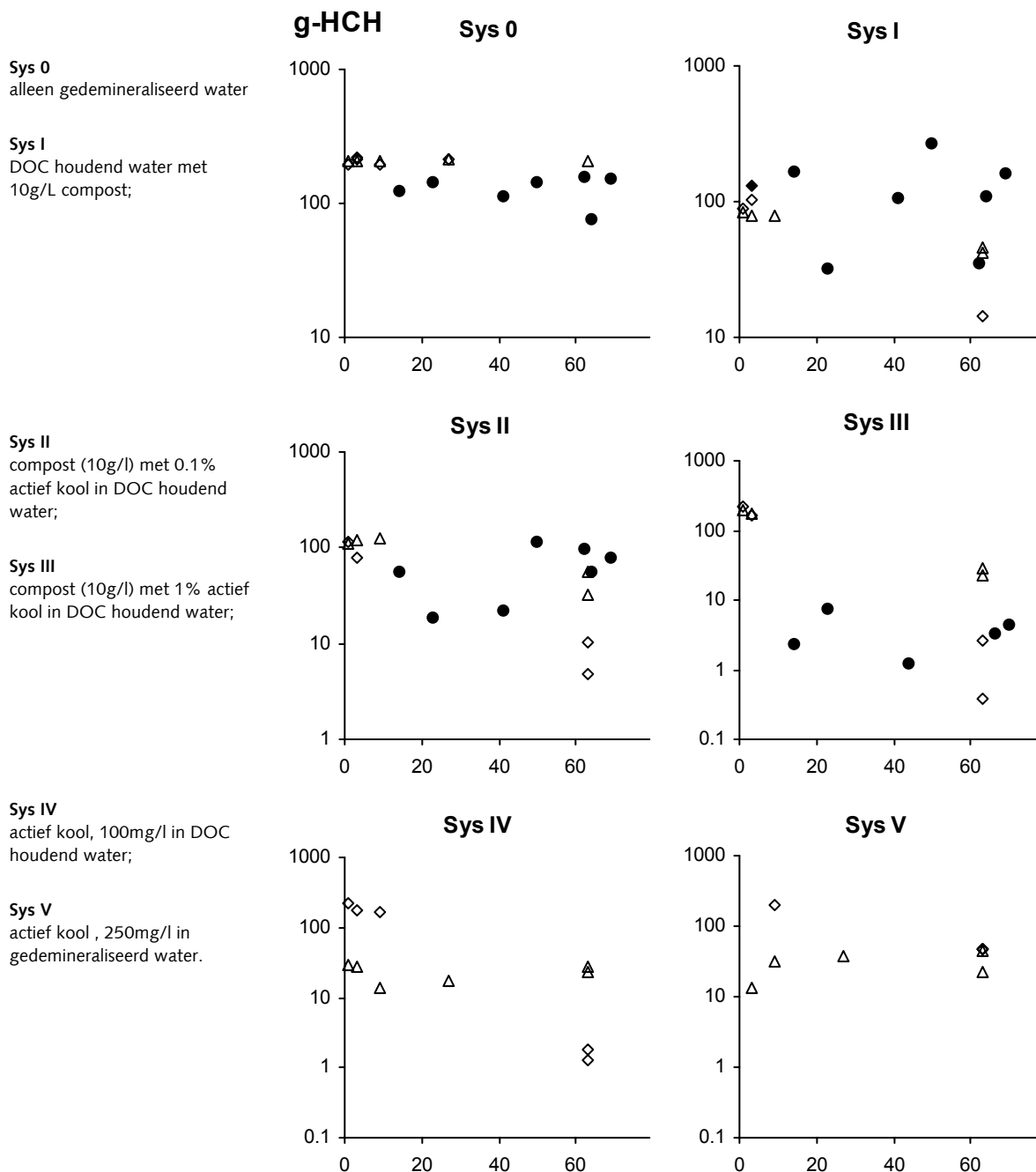
Bijlage H Vervolg : Naftaleen

In de figuren zijn voor alle systemen de naftaleen gehalten gemeten in de waterfase weergegeven. Op de x-as de tijd in dagen en op de y-as het gehalte in ng/L voor de verschillende meetmethodes: SPME meting in de vloeistoffase (Δ) na toevoeging AlCl_3 , extractie via maatkolf ($\diamond$) en meting via de headspace ($\bullet$). Op dag 3 is ook een extractie na toevoeging van AlCl_3 uitgevoerd ($\blacklozenge$).



Bijlage H Vervolg : γ -HCH

In de figuren zijn voor alle systemen de γ -HCH gehalten gemeten in de waterfase weergegeven. Op de x-as de tijd in dagen en op de y-as het gehalte in ng/L voor de verschillende meetmethoden: SPME meting in de vloeistoffase (Δ) na toevoeging AlCl_3 , extractie via maatkolf ($\diamond$) en meting via de headspace ($\bullet$). Op dag 3 is ook een extractie na toevoeging van AlCl_3 uitgevoerd ($\blacklozenge$).



Bijlage I Meetresultaten vaste fase Sys I-V

Voor Sys 0 zijn geen resultaten omdat daarin geen vaste fase aanwezig was. De macroparameters zijn weergegeven in als gehalte op droge stof (%). Hierbij is gecorrigeerd voor de verdunning met slijpsel van de roerboon. Voor de modelstoffen zijn de meetresultaten terug gerekend naar het totale monster en opgegeven in µg absoluut. Hierdoor is een directe vergelijking mogelijk met de toegevoegde hoeveelheid vermeldt in Tabel 3-1 (pag. 12). De rendementen (RD) zijn uitgevoerd met 10 mg kool en weergegeven in percentages.

Analyse macroparameters

	Gehaltes in %		
	OC	LOI (400)	LOI (550)
Sys I	12.6	25.7	26.2
Sys II	12.8	25.0	25.5
Sys III	13.2	25.3	25.8

Aceton-hexaan extractie

		Hoeveelheid in µg absoluut (rendement in %)					
		1,4-DCB	1,2-DCB	1,2-DCH	HCE	Naft.	γ-HCH
Sys I	v	1.4	1.2	<d.l..	<d.l..	3.6	g.r.
Sys I	v	1.4	1.1	0.1	<d.l..	3.5	g.r.
Sys I	n	1.5	1.1	<d.l..	<d.l..	3.7	g.r.
Sys II	v	48	46	3.9	1.7	49	g.r.
Sys II		Centrifugebuis gebroken					
Sys III	n	312	340	31	3.4	248	g.r.
Sys III	n	487	527	48	12.9	373	g.r.
RD	n	88	89	101	95	11.9	g.r.
BL		<d.l..	<d.l..	<d.l..	<d.l..	0.6	g.r.

Extractie met methanol-tolueen mengsel.

		Hoeveelheid in µg absoluut (rendement in %)					
	IS	1,4-DCB	1,2 DCB	1,2 DCH	HCE	Naft.	γ-HCH
Sys I	v	1.3	1.0	0.27	<d.l..	3.7	g.r.
Sys I	v	1.5	1.1	0.21	<d.l..	4.0	g.r.
Sys I	n	1.4	1.1	0.19	<d.l..	4.1	g.r.
Sys II	v	59	59	8.0	1.0	53	g.r.
Sys II	n	48	49	5.8	0.7	52	g.r.
Sys III	v	293	405	48	4.2	320	g.r.
Sys III	n	478	649	75	3.2	475	g.r.
Sys IV	n	638	555	69	77	566	g.r.
Sys V	n	570	533	68	152	483	g.r.
RD in %	n	116	97	171	61	100	g.r.

Bijlage J Verdelingscoëfficiënten Sys I-V

Afzonderlijk berekende verdelingscoëfficiënten (K_D) voor alle systemen. Er is alleen gebruik gemaakt van headspace metingen en de gehalten in de vaste fase zijn gecorrigeerd voor verlies door monsternamen en afbraak van de stof uitgaande van een lineair verband met de tijd. Voor elk systeem is de mediaan bepaald en de standaardafwijking berekend. Samenstelling van de systemen weergegeven in Tabel 3-1.

Beschrijving	Dag	1,4-DCB	1,2 DCB	1,2 DCH	HCE	Naft.	γ -HCH
Sys I	14	2.5	2.4	2.1	<d.l..	2.5	2.4
	23	2.9	2.7	2.0	<d.l..	2.6	3.1
	41	2.7	2.4	2.1	<d.l..	2.6	2.6
	50	2.9	2.6	2.1	<d.l..	2.7	2.2
	62	2.8	2.5	1.9	<d.l..	2.5	3.1
	64	2.8	2.4	1.8	<d.l..	2.5	2.6
	69	2.8	2.4	1.9	<d.l..	2.5	2.4
Mediaan		2.8	2.4	2.0		2.5	2.6
St. afwijking		0.1	0.1	0.1		0.1	0.3
Sys II	14	3.4	3.2	2.7	<d.l..	3.4	3.1
	23	4.0	3.7	2.8	<d.l..	3.7	3.6
	41	3.7	3.4	2.8	<d.l..	3.6	3.6
	50	3.8	3.5	2.9	<d.l..	3.6	2.8
	62	3.7	3.4	2.7	<d.l..	3.4	2.9
	64	3.7	3.4	2.8	<d.l..	3.5	3.1
	69	3.6	3.3	2.7	<d.l..	3.4	3.0
Mediaan		3.7	3.4	2.8		3.5	3.1
St. afwijking		0.2	0.2	0.1		0.1	0.3
Sys III	14	5.0	4.7	3.7	7.5	5.2	5.5
	23	5.7	5.4	3.9	3.4	5.6	5.0
	44	5.4	5.0	3.9	<d.l..	5.5	5.8
	50	5.4	5.0	4.0	<d.l..	5.6	g.r.
	66	5.4	5.0	4.2	5.6	5.5	5.4
	70	5.4	5.0	4.2	6.5	5.5	5.2
	Mediaan	5.4	5.0	3.9 ^{a)}	6.0	5.5	5.4
St. afwijking		0.2	0.2	0.2	1.7	0.1	0.3
Sys IV	14	7.9	7.7	6.7	5.9	8.3	6.3
	23	8.5	8.2	6.9	6.2	8.6	6.8
	44	8.5	8.2	7.0	<d.l..	9.0	8.2
	50	8.3	8.0	6.9	<d.l..	8.7	7.2
	63	8.4	8.0	6.9	<d.l..	8.7	7.1
	66	8.4	8.0	6.8	6.0	8.7	7.5
	70	8.3	8.0	6.8	6.0	8.6	7.4
Mediaan		8.4	8.0	6.9	6.0	8.7	7.2
St. afwijking		0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.6
Sys V	14	g.r.	g.r.	g.r.	7.3	8.6 ^{b)}	6.9
	23	9.6	9.8	8.6	7.5	9.4	7.3
	44	9.6	9.8	8.4	7.4	9.6	8.7
	50	9.4	10.0	8.8	7.6	9.8	7.4
	66	9.6	9.5	9.1	7.4	9.7	8.3
	70	9.8	9.3	8.5	7.3	9.5	7.5
Mediaan		9.6	9.8	8.6	7.4	9.5	7.5
St. afwijking		0.1	0.2	0.3	0.1	0.4	0.7

a) Significant oplopend ($p > 0.001$)

b) niet meegenomen bij berekening van de standaardafwijking

Bijlage K Concentratiegradiënt; Sys 6 tot 8

Meetresultaten van blootstellingsproeven waarbij de dosering van 1,4-DCB over een grote range was gevarieerd. Vermeld zijn de toevoegingen en de gehalten gevonden in de waterfase na 1 maand schudden. De gehalten in de waterfase zijn via de headspace met SPME bepaald. De experimenten zijn uitgevoerd bij 22°C. In een aantal gevallen was het gehalte te hoog om goed met SPME te meten en is een extractie uitgevoerd (zie voetnoot). De samenstelling van de systemen is weergegeven in Tabel 3-2.

Compost (5 g) in compost water (0.5 L)

Systeem nr.	In waterfase gemeten			Berekende K_D		
	Naft ng/L	1,2 DCH ng/L	1,4 DCB ng/L	naftaleen	1,2 DCH	1,4 DCB
Sys 6-1	190	244	14	2.9	2.1	2.4
Sys 6-2	267	325	132	2.7	1.9	2.5
Sys 6-3	277	335	1311	2.7	1.9	2.4
Sys 6-4	279	339	12545	2.7	1.8	2.4
Sys 6-5	366	358	136536 a)	2.5	1.8	2.4
Sys 6-6	414	378	1268243 b)	2.5	1.7	2.4

Compost (5 g) en kool (0.05 g) in compost water (0.5 L)

Systeem nr.	In waterfase gemeten			Berekende K_D		
	Naft ng/L	1,2 DCH ng/L	1,4 DCB ng/L	naftaleen	1,2 DCH	1,4 DCB
Sys 7-1	77	310	5	5.1	3.5	5.0
Sys 7-2	74	289	16	5.1	3.6	5.0
Sys 7-3	107	278	118	5.0	3.6	4.8
Sys 7-4	101	261	774	5.0	3.6	4.9
Sys 7-5	105	314	16630	5.0	3.5	4.4
Sys 7-6	4002 a)	8041	4364219 b)	3.4	1.6	2.9

Kool (0.05 g) in compost water (0.5 L)

Systeem nr.	In waterfase gemeten			Berekende K_D		
	Naft ng/L	1,2 DCH ng/L	1,4 DCB ng/L	naftaleen	1,2 DCH	1,4 DCB
Sys 8-1	7	42	1	8.1	6.4	7.8
Sys 8-2	8	45	2	8.1	6.4	7.9
Sys 8-3	10	55	16	8.0	6.3	7.7
Sys 8-4	9	55	146	8.0	6.3	7.6
Sys 8-5	23	83	6250	7.6	6.1	6.8
Sys 8-6	5064 a)	4683	6965420 b)	5.3	4.1	4.7

a) Gemiddelde van SPME en meting via extractie

b) Alleen de waarde van meting via extractie

AKWA
het Advies- en Kenniscentrum

Waterbodems is een samenwerkingsverband van Rijkswaterstaat op het gebied van vervuilde waterbodems.

Hierin zijn DWW, Bouwdienst, RIZA, RIKZ en Directie Noordzee vertegenwoordigd.

Voor meer informatie kan contact worden opgenomen met AKWA via RWS projectbureau WAU "Waterbodems Advies en Uitvoering", Postbus 20000, 3502 LA Utrecht, telefoon 030-2858080, of via RIZA afdeling Beleidsuitvoering Onderzoek en Advisering (BOA), Postbus 17, 8200 AA Lelystad, telefoon 0320-298533

