

Rapportnr. 728603002

MOBILITEIT EN AFBREEKBAARHEID VAN CHLOORFENOLEN
IN GROND

Verslag van een 9-maands leeronderzoek

"Kennis van de Bodemverontreiniging"

uitgevoerd bij het

Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne
Leidschendam/Bilthoven

P.C.Deul *

april 1987

* Stagiare Landbouwuniversiteit Wageningen
Vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding
sectie Bodemhygiëne en -verontreiniging
periode 1 mei 1986 - 1 mei 1987

Het onderzoek werd verricht in opdracht van het Directoraat-Generaal
voor de Milieuhygiëne, Directie Bodem, Water, Stoffen, Hoofdafdeling
Bodem, en ten laste van de directie RIVM.

VERZENDLIJST

1	Directie RIVM
2	Ir. Tj. Hofker
3	Dr. Ir. T. Schneider
4	Ir. W. Cramer
5	Ir. R. van der Berg
6	S. van der Berg
7	Ir. G. van Drecht
8	J. A. A. M. v. Eijk
9	Drs. J. C. H. van Eijkeren
10	Ir. C. A. M. van Gestel
11	Dr. F. I. Kappers
12	Dr. H. A. M. de Kruyff
13	Ir. A. M. A. van der Linden
14	Dr. Ir. J. P. G. Loch
15	Ir. J. J. Meulenkamp
16	P. Slingerland
17	S. T. van der Velde
18	Ing. J. H. A. M. Verheul
19	Drs. R. C. C. Wegman
20	auteur
21-22	LBG-SGO
23-24	proj. administratie
25-37	reserve

mede ter vertrouwelijke informatie aan:

38	Prof. Dr. F. A. M. de Haan, vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding, sectie Bodemhygiëne en -verontreiniging, Landbouwuniversiteit Wageningen
39	Ir. M. G. Keizer, vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding, sectie Bodemhygiëne en -verontreiniging, Landbouwuniversiteit Wageningen
40	Drs. J. W. Willems (DGMH).

REFERAAT

Deul, P.C. (Landbouwniversiteit, Wageningen)

MOBILITEIT EN AFBREEKBAARHEID VAN CHLOORFENOLEN IN GROND. Verslag van een 9-maands leeronderzoek "Kennis van de bodemverontreiniging" uitgevoerd bij het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne. Leidschendam/Bilthoven.

RIVM-rapport nr. 728603002, mei 1987

Mobiliteit en afbreekbaarheid van vijf, respectievelijk zes chloorfenolen in verschillende grondsoorten werden bestudeerd met behulp van kolomexperimenten en afbraakproeven. Onder de omstandigheden van de proef bleek dat geen van de geteste chloorfenolen uitspoelde. Incidenteel werden echter in duinzand zeer geringe hoeveelheden chloorfenol in het poriënwater aangetoond. Er bestaan aanwijzingen, dat chloorfenolen sterk worden vastgelegd in de vorm van gebonden residuen (tot ca. 60%); dit kan de multifunctionaliteit van de bodem bedreigen. De geteste chloorfenolen blijken zowel aëroob als anaëroob vrij snel microbiologisch te worden afgebroken.

VOORWOORD

Dit rapport is het verslag van mijn 9-maands leeronderzoek "Kennis van de Bodemverontreiniging" in het kader van mijn studie Milieuhygiëne, oriëntatie bodemverontreiniging bij Prof.Dr F.A.M. de Haan aan de Landbouwniversiteit Wageningen.

Het onderzoek werd uitgevoerd bij het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne in Leidschendam/Bilthoven, en werd begeleid door Ir M.G.Keizer (LU), Dr Ir J.P.G.Loch (RIVM) en Ir R.v.d.Berg (RIVM).

Het project "Onderzoek naar het gedrag van chloorfenolen in de bodem" bestaat uit verschillende deelprojecten, waaronder kolomexperimenten. In eerste instantie was het de bedoeling dat ik mij zou bezighouden met het uitwerken en interpreteren van de resultaten van deze proeven. Later is hier het werk voor het degradatie-onderzoek bijgekomen.

Behalve aan deze twee hoofdonderwerpen heb ik nog tijd besteed aan literatuuronderzoek, veldwerk, labwerk en rapportage. Het veldwerk is vnl. uitgevoerd in april 1986, toen op zes locaties in Nederland de grond werd verzameld waarmee de kolommen moesten worden gevuld. In februari 1987 werd grond verzameld voor de degradatieproef.

Het labwerk heeft de volgende werkzaamheden omvat:

- * monsternamen en analyse (kolommen, afbraakproef)
- * recovery-experimenten
- * vergelijking analysemethoden

Bovenstaande werkzaamheden zijn grotendeels gerapporteerd als losstaande interne rapportjes aan de leden van de chloorfenolenprojectgroep binnen het RIVM. Dit afstudeerverslag is een bundeling van deze rapportjes, hier en daar aangevuld en voorzien van commentaar.

Ik wil graag alle leden van de chloorfenolen-projectgroep heel hartelijk bedanken voor hun hulp en begeleiding. Ook de medewerkers van het Laboratorium voor Organische Chemie, waar alle chloorfenolanalyses werden uitgevoerd, wil ik graag bedanken voor hun medewerking; zonder hun intensieve begeleiding en hulp was ik niet ver gekomen!

april 1987,
Pauline Deul

SAMENVATTING EN CONCLUSIES

De mobiliteit en afbreekbaarheid van vijf, respectievelijk zes chloorfenolen in verschillende grondsoorten werd bestudeerd met behulp van kolomexperimenten en afbraakproeven.

Uit de kolomexperimenten bleek dat onder de omstandigheden van de proef na 200 dagen beregenen geen van de geteste chloorfenolen uitspoelde; in duinzand-Katwijk leek echter sprake te zijn van preferente stroming, waardoor incidenteel tetra- en/of pentachloorfenol in het poriënwater in de tappunten op 35, 55, 75 en 95 cm beneden de bovenkant van het profiel kon worden aangetoond.

Vervluchting uit de kolommen werd niet waargenomen. Reversibele adsorptie vond uitsluitend plaats in de bovenste centimeters van het profiel; het aandeel van deze post in de stofbalans (maximaal 15%) was het grootst in gronden met een hoog gehalte aan organische stof.

Minimaal 85% van de chloorfenolenbalans bleek te bestaan uit irreversibele adsorptie en afbraak. De literatuur geeft aanwijzingen, dat meer dan de helft van deze gecombineerde post uit irreversibele adsorptie kan bestaan.

De biologische afbreekbaarheid van de gebruikte chloorfenolen bleek sterk afhankelijk te zijn van de grondsoort en in beperkte zin van de mate van aërobie.

De anaërobe afbraak bleek in alle gebruikte gronden slechter te verlopen dan de aërobe. In een enkel geval is sprake van een lagfase.

Voor de verschillende grondsoorten kon vastgesteld worden, hoe lang het duurde voordat 50% van de aanvankelijk aanwezige hoeveelheid chloorfenol was verdwenen. Deze tijden varieerden van 2 tot 17 dagen voor 3-monochloorfenol, <1 tot 7 dagen voor 4-monochloorfenol, 8 tot 26 dagen voor 3,4-dichloorfenol, 10 tot 60 dagen voor 2,4,5-trichloorfenol, 14 tot 35 dagen voor 2,3,4,6-tetra-chloorfenol en 13 tot >60 dagen voor pentachloorfenol. Door vergelijking van steriel/niet-steriel kon aannemelijk worden gemaakt dat het hierbij om (micro)biologische transformatie ging.

Algemeen kan gesteld worden dat de persistentie groter is naarmate het fenol meer gechlloreerd is (stofeffect). De beschikbaarheid van de stof voor de micro-organismen is echter ook van belang, zodat met name het sorptie/desorptiegedrag van de verbindingen bepalend lijkt te zijn (grondeffect). De uiteindelijke persistentie van chloorfenolen wordt daarom bepaald door een samenspel van stof- en bodemeigenschappen. Nader onderzoek naar de afbraakkinetiek en eventuele productvorming is zeer gewenst.

Uit combinatie van het kolomonderzoek en de degradatieproeven kon afgeleid worden dat ook in de kolommen waarschijnlijk biodegradatie verantwoordelijk is voor een groot deel van de gevonden eliminatie.

De chemische afbraak van chloorfenolen kon niet worden gekwantificeerd.

INHOUDSOPGAVE

REFERAAT

VOORWOORD

SAMENVATTING EN CONCLUSIES

INHOUDSOPGAVE

1.	INLEIDING	1
1.1	Algemeen	
1.2	Probleemstelling	
2.	LITERATUUR EN THEORIE	3
2.1	Inleiding	
2.2	Sorptie- en desorptieprocessen	
2.2.1	Inleiding	4
2.2.2	Sorptiemechanismen	6
2.2.3	Parameters voor hydrofobe sorptie	7
2.2.4	Desorptiemechanismen	8
2.3	Afbraakprocessen	
2.3.1	Inleiding	
2.3.2	Afbraakparameters	
2.3.2.1	Theorie	10
2.3.2.2	De grootte van de afbraakparameters	11
2.3.2.3	Afbraakroutes van pentachloorfenol	13
2.4	Bijlagen	14
3.	KOLOMEXPERIMENTEN	15
3.1	Inleiding	
3.2	Onderzoeksvragen	
3.3	Materialen en methoden	
3.3.1	Beschrijving van de opstelling	
3.3.2	Samenstelling en monsternamen grondsoorten	17
3.3.3	Eigenschappen en toediening chloorfenolen	19
3.3.4	Bemonsteringsprocedure	
3.3.4.1	Poriënwater	20
3.3.4.2	Gasfase	
3.3.4.3	Vaste fase	
3.3.4.4	Percolaat	
3.3.5	Analysemethode	
3.3.5.1	Inleiding	
3.3.5.2	Watermonsters	
3.3.5.3	Grondmonsters	21
3.3.5.4	Gaschromatografische condities en kolommen	
3.4	Resultaten en discussie	23
3.4.1	Uitspoelingsgegevens	
3.4.1.1	Theoretische doorbraaktijden	24
3.4.1.2	Doorbraaktijden in de praktijk	27
3.4.2	Vervluchtiging	
3.4.3	Reversibele sorptie	28
3.4.4	Irreversibele sorptie en afbraak	30
3.4.5	Stofbalansen	31
3.5	Conclusies en aanbevelingen	32
3.6	Figuren en bijlagen	33
4.	DEGRADATIE-EXPERIMENTEN	
4.1	Inleiding	
4.2	Vooronderzoek	
4.2.1	Opzet	
4.2.2	Onderzoeksvragen	34
4.2.3	Uitvoering van de proef	

4.2.4	Constructie van de afbraakcurven	35
4.2.4.1	Inleiding	
4.2.4.2	Bewerking van de resultaten van dag 0	36
4.2.4.3	Bewerking van de resultaten van dag 10	
4.2.5	Resultaten en discussie	37
4.2.5.1	Inleiding	
4.2.5.2	Vergelijking van de afbraak in drie grondsoorten	
4.2.5.3	Verschil tussen aërobe en anaërobe afbraak	
4.2.6	Conclusies uit het vooronderzoek	40
4.2.7	Aanbevelingen t.b.v. verder onderzoek	41
4.2.8	Figuren en bijlagen	42
4.3	Verbeterd afbraakexperiment	43
4.3.1	Inleiding	
4.3.2	Materialen en methoden	
4.3.3	Resultaten en discussie	44
4.3.3.1	Inleiding	
4.3.3.2	Het effect van steriliseren	45
4.3.3.3	Gasfasebemonstering	46
4.3.3.4	Halfwaardetijden	47
4.3.3.5	Chemische afbraak	48
4.3.3.6	Persistentie	
4.3.4	Conclusies en aanbevelingen	49
4.3.5	Figuren en bijlagen	50
4.4	Conclusies t.a.v. afbreekbaarheid van chloorfenolen	51
5.	REFERENTIES	52

1. INLEIDING

1.1 Algemeen

Het doel van het projekt "Onderzoek naar het gedrag van chloorfenolen in de bodem" (projektnr. 728603) is als volgt geformuleerd:

Het verkrijgen van inzicht in het gedrag van gechlloreerde fenolen in bodem en grondwater, teneinde het gevaar van uitspoeling naar het grondwater en bedreiging van het drinkwater o.a. in gronden met variërende gehalten aan kalk en aan organische stof te kunnen beoordelen.

Het onderzoek wordt uitgevoerd door het RIVM in opdracht van de Directie Bodem, Water en Stoffen, Hoofdafdeling Bodem, van het Directoraat Generaal voor Milieuhygiëne. Het project is verdeeld in de volgende deelprojecten:

- * Onderzoek naar de sorptie van chloorfenolen
- * Onderzoek naar de bio-afbreekbaarheid van chloorfenolen
- * Modellerings van het gedrag van chloorfenolen
- * Bestudering van het gedrag, m.n. de mobiliteit, van chloorfenolen in grondkolommen met een zestal Nederlandse grondsoorten

1.2 Probleemstelling

In verband met de lozingen in het milieu van gevaarlijke en/of toxische stoffen door de lidstaten, heeft de EG een lijst opgesteld (H₂O, 1983) met 129 "priority pollutants", die in aanmerking komen voor plaatsing op de "zwarte lijst". De volgende gechlloreerde fenolen vallen onder de "priority pollutants":

- * pentachloorfenol
- * trichloorfenolen
- * 2,4-dichloorfenol
- * 2-amino-4-chloorfenol
- * 4-chloor-3-methylfenol
- * 2-chloorfenol
- * 3-chloorfenol
- * 4-chloorfenol

Chloorfenolen komen in het milieu voor als gevolg van het gebruik als houtconserveringsmiddel en als bestrijdingsmiddel; bovendien kunnen het afbraakproducten zijn van verschillende pesticiden (o.a. chloorfenoxycarbonzuren) en zijn het bijproducten van sommige organische syntheses. In Nederland zijn chloorfenolen aangetoond in oppervlaktewater (Wegman & Hofstee 1979) en in sediment (Wegman & v.d.Broek 1983).

Uit publicaties van o.a. Matthes (1984) en Schwarzenbach & Westall (1983) blijkt dat de kennis van de processen die het gedrag van chloorfenolen in de bodem bepalen niet volledig is. Deze processen zijn:

- * sorptie aan bodemmateriaal (reversibel/irreversibel)
- * afbraak door chemische en/of biologische processen
- * vervluchtiging
- * uitspoeling

Verschillende factoren kunnen deze processen beïnvloeden, bijvoorbeeld de fractie organische stof en de pH van de betreffende grondsoort. Boven een bepaalde pH (pK-waarde) komen de chloorfenolen voor in de fenolaatvorm (1 H⁺-ion afgesplitst), dat wil zeggen als negatief geladen ion dat minder snel de neiging heeft interacties met het bodemmateriaal aan te gaan. Met name in gronden met een hoge pH zou dus bodemverontreiniging door uitspoeling naar het grondwater mogelijk zijn.

Dit rapport omvat het verslag van het kolommenonderzoek en twee degradatie-experimenten.

Doel van het kolommenonderzoek was, om gedragbepalende factoren (uitspoeling, adsorptie, degradatie) t.a.v. chloorfenolen te kwantificeren in een testsysteem. Met deze gegevens zou een stofbalans opgesteld kunnen worden en kan een indruk worden verkregen van de risico's van grondwaterverontreiniging.

De degradatieproeven zijn uitgevoerd om vast te stellen of en in welke mate microbiologische afbraak van chloorfenolen plaatsvindt. Daarnaast is geprobeerd om enkele afbraakparameters te kwantificeren, in relatie met de gebruikte grondsoorten.

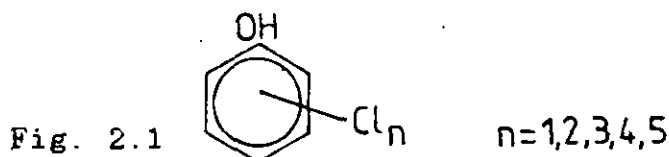
De opbouw van het verslag is als volgt:

Hoofdstuk 2 geeft een overzicht van de beschikbare literatuur over adsorptie en afbraak van chloorfenolen. Hoofdstuk 3 heeft als onderwerp de kolomexperimenten en hoofdstuk 4 betreft de degradatieproeven.

2. LITERATUUR EN THEORIE

2.1 Inleiding

Chloorfenolen zijn fenolverbindingen met één tot vijf chloorsubstituenten, die zeer veel gebruikt worden t.b.v. synthese van o.a. pesticiden, en die ook voorkomen in industrieel afval. De structuur van chloorfenol is weergegeven in figuur 2.1.



Het kunnen ook afbraakproducten zijn, gevormd door micro-organismen (o.a. Steenson & Walker 1957), planten (o.a. Fawcett et al. 1958) en dieren (Wright et al. 1970). Zo kunnen chloorfenolen o.a. optreden als intermediären in de microbiële afbraak van pentachloorfenol en hexachloorcyclohexaan (HCH). Dit hoofdstuk geeft een overzicht van de beschikbare literatuur met betrekking tot sorptie en desorptie (paragraaf 2) en afbraak van chloorfenolen (paragraaf 3). Literatuur met betrekking tot de mobiliteit van chloorfenolen in grond is niet beschikbaar.

2.2 Sorptie- en desorptieprocessen

2.2.1 Inleiding

Bij de meest gangbare methode voor de bepaling van adsorptie-isothermen wordt een bekende hoeveelheid grond gedurende een bepaalde tijd geschud met een oplossing met een bekende concentratie opgeloste stof. Na het schudden wordt de concentratie in de oplossing gemeten, onder de aanname, dat grond en oplossing in evenwicht zijn. Vervolgens wordt gesteld dat het verschil tussen de begin- en evenwichtskoncentratie is geadsorbeerd. Dit wordt "schijnbare" adsorptie genoemd.

De stof kan echter behalve door adsorptie, ook op andere manieren uit oplossing verdwenen zijn. De volgende "verdwijningsroutes" kunnen worden onderscheiden:

- * reversibele adsorptie
- * irreversibele adsorptie (vorming van gebonden residuen)
- * microbiële afbraak (aëroob en/of anaëroob)
- * chemische afbraak
- * vervluchtiging

De term "schijnbare adsorptie" heeft betrekking op alle verdwijningsroutes van chloorfenol samen; er wordt dus niet alleen reversibele en irreversibele adsorptie mee bedoeld.

Het zal duidelijk zijn dat meting van de echte adsorptie in dit complex van processen erg moeilijk is.

2.2.2 Sorptiemechanismen

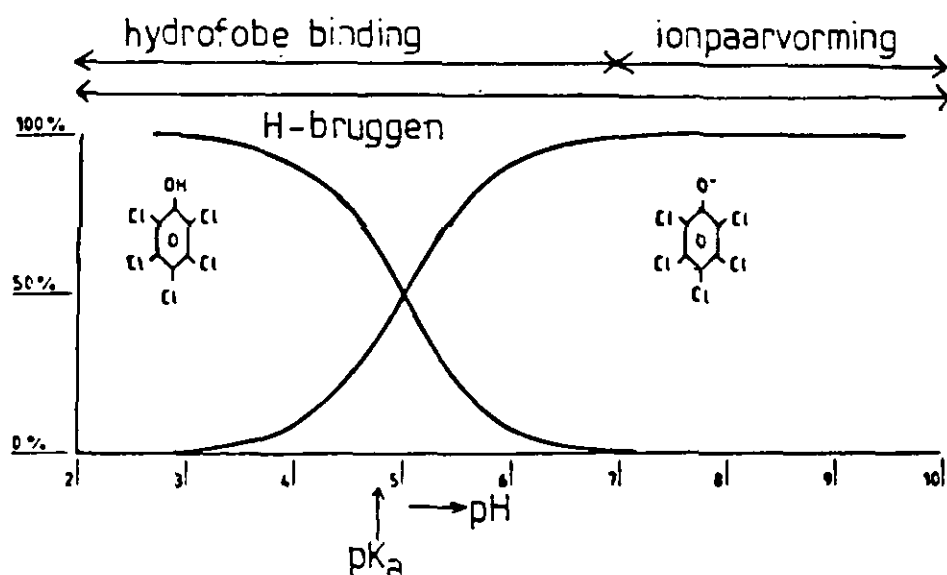
Hydrofobe interactie tussen ongedissocieerde chloorfenolen en organische stof in grond is het belangrijkste sorptiemechanisme bij een $\text{pH} < \text{pK}_a + 2$ (Schellenberg et al. 1984, in: Lagas et al. 1986).

Naast hydrofobe binding kan echter ook waterstofbrugbinding en ionpaarvorming (fenolaatsorptie) plaatsvinden (Lagas et al. 1986).

Welk mechanisme het meest op de voorgrond treedt in een bepaald bodemsysteem is o.m. afhankelijk van de pH en de ionsterkte van de (bodem-)oplossing waarin de te adsorberen stof zich bevindt.

In figuur 2.2 wordt voor pentachloorfenol geïllustreerd in welk pH-traject de verschillende bindingsmechanismen kunnen voorkomen; voor de overige chloorfenolen gelden analoge figuren (zie ook Lagas et al. 1986). Uit de figuur kunnen geen conclusies worden getrokken over de relatieve bijdrage van de bindingsmechanismen!

Fig. 2.2 Bindingsmechanisme voor pentachloorfenol in relatie tot pH en pK_a



Isaacson vond in 1985 dat de sorptie van fenoldamp aan grond wordt vergroot, wanneer de grond van tevoren wordt verhit tot 55 °C. Hierdoor worden namelijk de adsorptieplaatsen aan de grond gedehydrateerd, zodat meer fenol kan adsorberen.

Adsorptie is ook mogelijk aan de hydratatiemantel van geadsorbeerde metalen d.m.v. waterstofbruggen (Artiola-Fortuny & Fuller, 1982).

Substituenten aan de aromatische ring beïnvloeden de adsorptie doordat zij effect hebben op de aciditeit van de hydroxylgroep.

Electronenstuwende substituenten vergroten de adsorptie doordat de OH-groep dan in versterkte mate als proton-acceptor kan optreden. De vorming van H-bruggen tussen de OH-groep van het fenol en de adsorptieplaatsen van het adsorptiecomplex wordt hierdoor bevorderd (Artiola-Fortuny & Fuller, 1982).

Substitutie van chlooratomen aan de aromatische ring beïnvloedt de pK_a van de verbinding. Hoewel chlooratomen in principe electronenzuigend zijn, neemt de pK_a steeds verder af naarmate meer chlooratomen gesubstitueerd zijn. Chlooratomen vergroten dus de adsorptie!

Chlooratomen in de ortho-positie t.o.v. de hydroxylgroep vergroten de adsorptie echter minder dan para-chloor, doordat de waterstofbrugvorming dan sterisch gehinderd wordt (Boyd, 1982).

Introductie van meerdere chlooratomen aan fenol doet de adsorptie toenemen. In een mengsel met verschillende (chloor)fenolen is de totale adsorptie echter minder dan de som van de (potentiële) adsorpties van de verschillende componenten, gemeten in afzonderlijke systemen met alleen de betreffende component (Boyd, 1982). Hiermee dient rekening gehouden te worden bij de interpretatie van de resultaten van de sorptie-experimenten van Lagas et al. (1986).

Isaacson stelde vast, dat de adsorptie van 2-chloorfenol uit de dampfase ca. 3 tot 40 keer zo groot is als de adsorptie uit oplossing. De reden hiervan is waarschijnlijk, dat bij adsorptie vanuit de dampfase geen concurrentie om adsorptieplaatsen optreedt met watermoleculen.

Kennelijk speelt de bereikbaarheid van de adsorptieplaatsen een rol. Het blijkt bijvoorbeeld, dat het slecht oplosbare 2-nitrofenol weinig adsorbeert, doordat het alleen de buitenste adsorptieplaatsen kan bereiken (Isaacson, 1985).

Het gehalte aan organische stof in de bodem is een belangrijke factor bij de adsorptie. Bij adsorptie ontstaat een verdelingsevenwicht tussen de organische stof en de oplossing. Hierbij speelt niet zozeer de structuur van de organische stof een rol, als wel de mate waarin de opgeloste stof hydrofoob is. Deze stofeigenschap bepaalt dus hoe "graag" een stof aan de organische stof wil adsorberen, terwijl de toegankelijkheid van de organische stof bepaalt in welke mate waterstofbrugvorming kan plaatsvinden (Isaacson & Frink, 1984).

Isaacson & Frink constateerden bij een adsorptie-experiment een pH-stijging van 0,2 eenheden in de oplossing, gemeten aan het begin en het einde van het experiment. De proef werd uitgevoerd met fenol ($pK_a = 9.8$), 2-chloorfenol ($pK_a = 8.5$), en 2,4-dichloorfenol ($pK_a = 7.7$). De pH-stijging van ca. 6.25 naar 6.45 kan een extra dissociatie van de hydroxylgroep van de chloorfenolen tot gevolg hebben (voor 2,4-dichloorfenol in sterkere mate dan voor 2-chloorfenol of fenol), waardoor de stoffen minder hydrofoob worden en de hydratatie toeneemt. pH-stijging heeft dus twee mogelijke effecten:

- door de pH-stijging wordt de molecuulstraal groter, waardoor de adsorptie afneemt;
- door dissociatie van de zwak zure functionele groepen aan de organische stof neemt de intramoleculaire repulsie toe, waardoor adsorptieplaatsen beter bereikbaar worden en de adsorptie dus toeneemt.

Welk effect de overhand heeft, zal afhangen van de omstandigheden.

De structuur en conformatie van de makromoleculen in de organische stof worden vooral bepaald door inter- en intramoleculaire waterstofbruggen. De adsorptie van moleculen (bv. chloorfenolen) aan organische stof kan daarom behoorlijke wijzigingen veroorzaken in de structuur.

In sedimenten die uitdrogen gaat het hydratatiewater van de organische stof verloren en kunnen intramoleculaire H-bruggen gevormd worden. De adsorptiecapaciteit neemt daardoor af. Over dit aspect is echter nog niet veel bekend. (Isaacson & Frink, 1984).

2.2.3 Parameters voor hydrofobe sorptie

Zoals uit de voorgaande paragrafen geconcludeerd kan worden, is naast de mate waarin de adsorberende stof hydrofoob is, ook de structuur van de organische stof van invloed op de adsorptie. Toch kan getracht worden de adsorptie te beschrijven m.b.v. parameters voor hydrofobe adsorptie (zie o.m. Lagas et al. 1986).

De adsorptie van hydrofobe organische verbindingen aan bodemmateriaal kan beschreven worden met de vergelijking van Freundlich:

$$S = K_f \cdot C^n \quad (2.1)$$

Hierin is S = geadsorbeerde hoeveelheid per eenheid droge massa [ug/kg]

C = evenwichtsconcentratie in oplossing [ug/ml]

K_f = Freundlich-constante [$\text{ml}^n \text{ug}^{1-n} \text{kg}^{-1}$]

n = constante [-]

n is een maat voor de afwijking van rechtlijnigheid van de curve.

Volgens formule 2.1 zou de adsorptie "eindeloos" door kunnen gaan, netgeen fysisch uiteraard onmogelijk is. Als bovenlimiet voor de Freundlichvergelijking geldt de plateauwaarde in de adsorptie die na verloop van tijd bereikt wordt wanneer het adsorptiecomplex verzadigd raakt; dit is o.m. afhankelijk van de grondsoort.

Voor lage concentraties (nauwelijks of geen interacties) geldt $n = 1$, zodat de Freundlichvergelijking een lineair verband aangeeft:

$$S = K_p \cdot C \quad (2.2)$$

De evenredigheidsconstante K_p is de zgn. partitiecoëfficiënt (zie ook Lagas et al. 1986).

Voor hoge concentraties is n kleiner dan 1.

Als vuistregel geldt (Karickhoff, 1981), dat vergelijking (2.2) opgaat voor concentraties die kleiner zijn dan de helft van de oplosbaarheid. In de praktijk blijkt dat (2.2) zeker "goed gaat" voor concentraties kleiner dan ca. 10^{-5} M. In dat geval zijn de interacties tussen de moleculen van de opgeloste stof verwaarloosbaar.

Vaak is het handig om te werken met de logaritmische vorm van vergelijking (2.1):

$$\log S = \log K_f + n \log C \quad (2.3)$$

De waarde van de Freundlichconstante K_f kan redelijk goed geschat worden met behulp van de sorptiecoëfficiënt t.o.v. organisch koolstof, K_{oc} ($K_{oc} = K_f / \text{fractie organisch koolstof}$).

Deze benadering is gerechtvaardigd, omdat de adsorptie van hydrofobe organische verbindingen voor een zeer groot deel wordt bepaald door de organische stof in de bodem (Goring 1962 + 1967, Hamaker & Thompson 1972, Lambert 1965 + 1968).

De verdelingscoëfficiënt K_{oc} is op zijn beurt weer te benaderen door de octanol-water verdelingscoëfficiënt K_{ow} . Er geldt:

$$\log K_{oc} = A \log K_{ow} + B \quad (2.4)$$

Als voorbeeld worden hier de waarden voor A en B genoemd die Karickhoff vond voor benzeen, naftaleen, fenantreen, anthraceen en pyreen (1981):
 $A = 0.989$; $B = -0.346$; $r^2 = 0.997$.

K_{oc} kan ook berekend worden met gebruikmaking van de oplosbaarheid:

$$\log K_{oc} = A \log (\text{oplosbaarheid}) + B \quad (2.5)$$

Voor de bovenstaande verbindingen werden de volgende waarden voor A en B gevonden: $A = -0.594$; $B = -0.197$; $r^2 = 0.945$ (Karickhoff 1981).

Lagas et al. (1986) bepaalden de K_p - en K_f -waarden voor 5 chloorfenolen in 14 grondsoorten. In bijlage 2.1 en 2.2 staan de door hen gevonden parameters weergegeven voor de grondsoorten, die in dit onderzoek werden gebruikt.

2.2.4 Desorptiemechanismen

Over de desorptie van fenolen is minder gepubliceerd dan over de adsorptie. Volgens een onderzoek van Isaacson & Frink (1984) is de desorptie sterk afhankelijk van de voorafgaande adsorptie. Bij desorptie treedt hysteresis op. Een deel van de chloorfenolen blijft als gebonden residu achter in het bodemmateriaal.

Desorptie van chloorfenolen verloopt veel trager dan adsorptie. Bij de experimenten van Isaacson & Frink bleek ook irreversibele adsorptie te zijn opgetreden. De hoeveelheid gebonden residuen nam toe met de totale sorptiecapaciteit en was in de fijne fractie groter dan in de grove. Voorbehandeling van de sedimenten met peroxide had tot gevolg, dat minder irreversibele adsorptie optrad. Peroxide verwijdert de labiele organische stof en maakt de achterblijvende organische stof beter bereikbaar. Bovendien legt het anorganische adsorptie-oppervlakken bloot waaraan de chloorfenolen reversibel kunnen adsorberen. Door de voorbehandeling neemt de irreversibele adsorptie aan de (kleine hoeveelheid) achterblijvende organische stof toe, uitgedrukt op basis van organisch koolstof. De totale adsorptiecapaciteit neemt echter af door vernietiging van de opgeloste organische stof.

Ook in het onderzoek van Lagas et al. (1986) werd vastgesteld dat vorming van gebonden residuen optreedt.

2.3 Afbraakprocessen

2.3.1 Inleiding

Wanneer organische verbindingen gedurende langere tijd in contact blijven met bodemmateriaal, kan er behalve adsorptie, ook afbraak van die stof optreden.

In het algemeen hebben micro-organismen een zekere "aanpassingstijd" nodig na de eerste toediening van een (afbreekbare) stof aan de bodem. Na de aanpassing, die de "lagfase" van de populatie wordt genoemd, zijn de micro-organismen in staat om de verbinding af te breken. De lengte van de lagfase is afhankelijk van de aard van de stof. De aanpassing verloopt sneller wanneer er vóór de toediening van de stof reeds een actieve microbenpopulatie aanwezig was.

Wanneer de afbraak op gang komt, groeit de populatie exponentieel in de tijd. Deze fase wordt dan ook de "exponentiële fase" of "logfase" genoemd. Na verloop van tijd echter wordt het aanbod van de afbreekbare stof of het aanbod van andere groeifactoren beperkend voor verdere groei. Er stelt zich dan een evenwicht in. Dit is de zg. stationaire fase.

Na de stationaire fase kan eventueel nog een fase intreden, waarin de populatie kleiner wordt (de "death phase").

Voor de afbraak van (organische) verbindingen kunnen verschillende kinetische modellen worden opgesteld. Het meest simpele model veronderstelt dat de concentratie afbreekbare stof lineair afneemt in de tijd (nulde orde kinetiek).

Meestal wordt echter een eerste-orde proces aangenomen waarbij de afbraaksnelheid afhankelijk is van de concentratie van de stof.

De afbraak wordt in dat geval weergegeven door:

$$\begin{aligned} -\frac{dC}{dt} &= k C X \end{aligned}$$

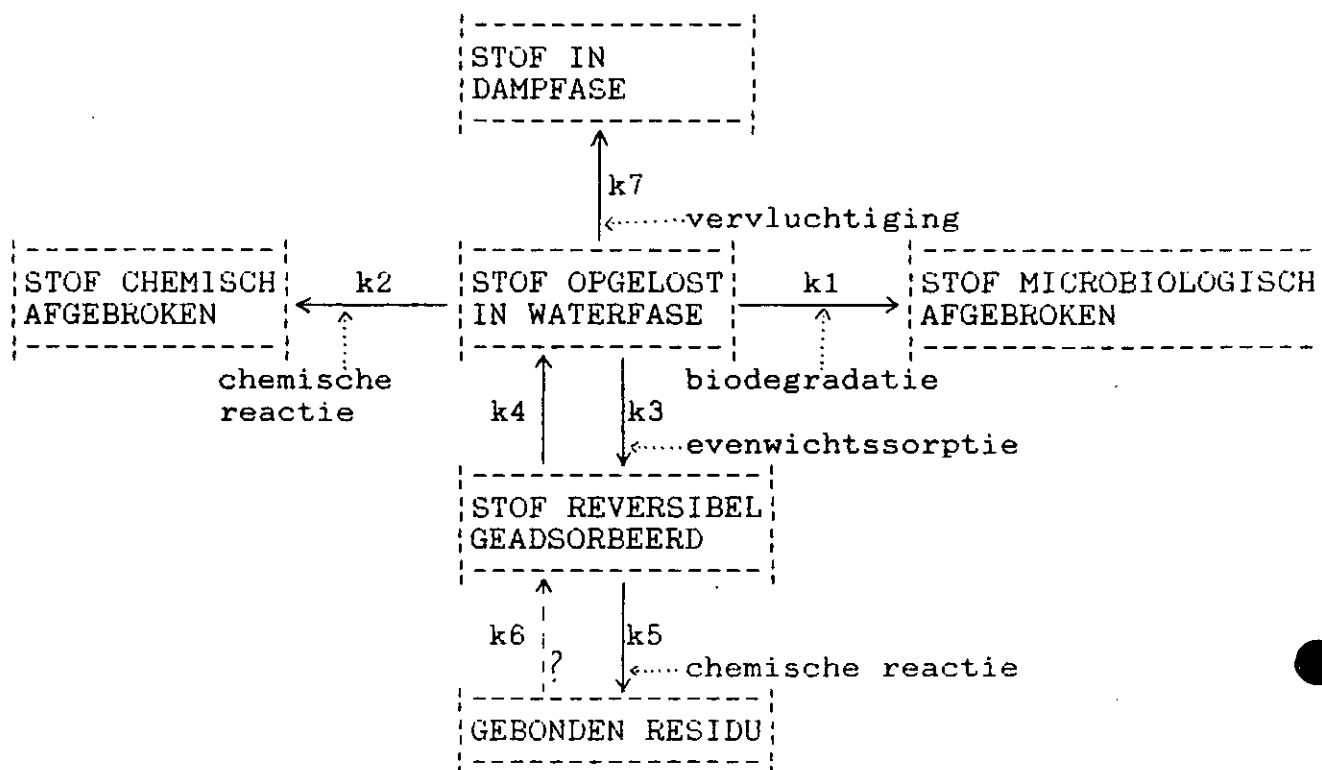
Hierin is: C = concentratie afbreekbare stof [ug/kg]
k = constante [kg⁻¹ d⁻¹]
X = aanwezige biomassa [kg]
t = tijd [d]

2.3.2 Afbraakparameters

2.3.2.1 Theorie

In deze paragraaf wordt de theorie behandeld, die bij de interpretatie van het navolgende degradatie-onderzoek gebruikt gaat worden. Er is gekozen voor inpassing van de resultaten in een eerste-orde kinetiek; om deze reden wordt hier uitsluitend eerste-orde afbraak behandeld.

Ervan uitgaande dat microbiële afbraak plaatsvindt in de waterfase, is het niet mogelijk biodegradatie los te bezien van chemische omzetting, sorptie en desorptie, omdat deze processen rechtstreeks de oplossingsconcentratie beïnvloeden. De afhankelijkheid van afbraak, sorptie en desorptie kan als volgt schematisch worden weergegeven:



Op grond van de resultaten van de degradatie-experimenten (zie hoofdstuk 4) is het aannemelijk dat in de onderstaande beschouwing de snelheidsconstanten k_2 voor chemische afbraak en k_7 voor vervluchtiging nul mogen worden gesteld. Omdat de onderlinge relatie van de parameters k_1 , k_3 , k_4 , k_5 en k_6 niet bekend is wordt eenvoudigheidshalve aangenomen dat biodegradatie, sorptie en desorptie voortdurend in evenwicht zijn. De biodegradatie kan dan als volgt worden beschreven:

$$\frac{-dC}{dt} = k_1 C X \quad (2.6)$$

Hierin is C = evenwichtsconcentratie afbreekbare stof [$\mu\text{g/kg}$]
 k_1 = afbraakconstante [$\text{kg}^{-1} \text{d}^{-1}$]
 X = aanwezige biomassa [kg]
 t = tijd [d]

Als aangenomen wordt dat de concentratie van de biomassa niet (of nauwelijks) toeneemt mag X in deze vergelijking worden ondergebracht in k_1 . Integratie levert:

$$-\ln \frac{C(t)}{C(0)} = k_1' t - t(\text{lag}) \quad (2.7)$$

Hierin is $t(\text{lag})$ de lengte van de lagfase. Herschrijven van vergelijking 2.7 geeft:

$$C(t) = C(0) e^{-k_1'(t-t(\text{lag}))} \quad (2.8)$$

De halfwaardetijd kan nu worden bepaald door voor C de helft van de aanvankelijk aanwezige evenwichtsconcentratie in te vullen. Dit levert:

$$t(1/2) = \frac{\ln 2}{-k_1'} + t(\text{lag}) \quad (2.9)$$

Door grafische bepaling van $t(\text{lag})$ en $t(1/2)$ kan k_1' berekend worden.

2.3.2.2 De grootte van de afbraakparameters

Veel afbraakparameters zijn afhankelijk van de concentratie toegediend fenol. Volgens Scott et al. (1983) zijn de halfwaardetijd en de afbraaksnelheid echter onafhankelijk van de fenolconcentratie in het traject 10^{-9} M tot 10^{-6} M. Hogere concentraties dan 0.01 M veroorzaken een reductie van het aantal micro-organismen (inhibitie) (Scott 1982).

Bij toename van de fenolconcentratie neemt de lengte van de lagfase toe, evenals de tijd die nodig is voor totale afbraak (Borighem & Vereecken 1978). Een grond met een laag gehalte aan organische stof (en dus met een kleine initiële microbenpopulatie en een laag adsorptievermogen) zal bij dezelfde fenolconcentratie een langere lagfase kennen dan een grond met veel organische stof (Scott et al. 1982). (Een laag gehalte organische stof gaat in de evenwichtssituatie vaak samen met een kleine populatie micro-organismen, omdat er slechts weinig materiaal voorhanden is om de populatie te onderhouden.)

Het blijkt dus dat de vorm van de degradatiecurve sterk afhankelijk is van het ontwikkelingsstadium van de micro-organismen op het moment dat de (chloor)fenoloplossing wordt toegediend. Boyd & Shelton (1984) vonden dan ook verschillen in afbraakmogelijkheden tussen vers slib en slib dat geadapteerd was aan chloorfenolen.

Baker, Mayfield & Inniss (1980) vonden dat 2-monochloorfenol, 4-monochloorfenol en 2,4-dichloorfenol onder aërobe omstandigheden binnen 14 dagen voor 77 - 94% werden afgebroken in grond van 0° en 4°C (dosering 100 ug/g vochtige grond). 2-monochloorfenol verdween daarbij het snelst; 3-mono- en pentachloorfenol werden in veel geringere mate afgebroken. Ook in sediment bij 20°C vond aërobe afbraak plaats. Tabel 2.1 geeft een overzicht van de resultaten.

Tabel 2.1 Aërobe afbraak van chloorfenolen in sediment bij 20°C (startconcentratie 1000 ug/ml)

	niet-steriel		steriel	
	% afbraak	tijd(dagen)	% afbraak	tijd(dagen)
2-monochloorfenol	100	10 - 15	19	30
2,4-dichloorfenol	73	15 - 30	21	30
4-monochloorfenol	100	30	15	30
3-monochloorfenol	56	30	14	30
pentachloorfenol	29	30	18	30

Volgens Baker et al. wordt 2,4-dichloorfenol niet voor 100% afgebroken doordat het in sterke mate adsorbeert aan de organische stof.

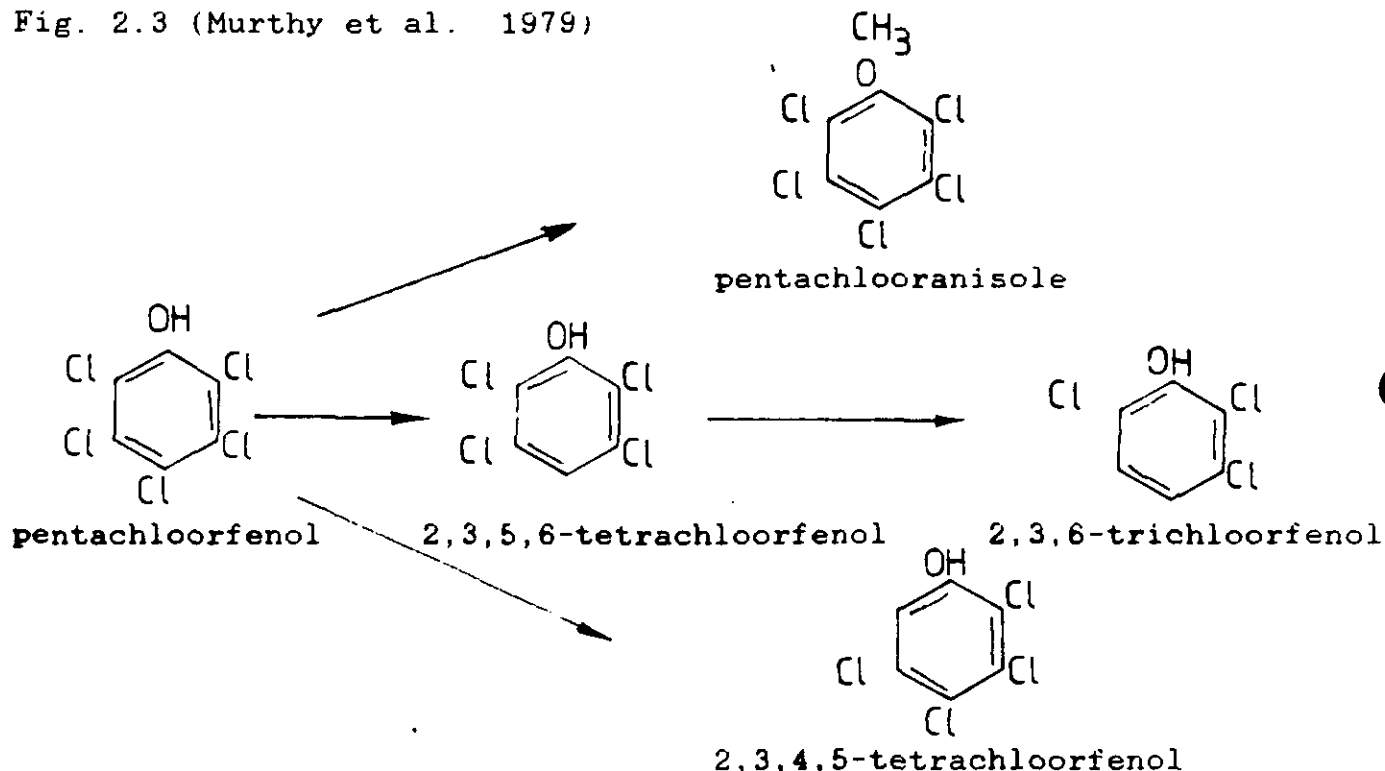
In vers, anaëroob zuiveringsslib bij 37°C blijkt de afbraak van 2-monochloorfenol zonder lagfase te verlopen, terwijl voor de afbraak van 3-mono- en 4-monochloorfenol een lagperiode van ongeveer 3 weken verstreek (dosering: 50 ug/ml slib) (Boyd & Shelton 1984).

In een eerder onderzoek van Boyd et al. (1983) met verdund zuiveringsslib bleek 4-monochloorfenol niet significant te worden afgebroken bij 35°C . De benodigde tijd voor complete afbraak was voor 2-monochloorfenol 3 weken en voor 3-monochloorfenol 7 weken. 2-monochloorfenol bleek te worden afgebroken tot fenol en werd vervolgens volledig gemineraliseerd. De aanwezigheid van chlooratomen aan de fenolische ring blijkt de productie van methaan te verhinderen.

2.3.2.4 Afbraakroutes van pentachloorfenol

Over de afbraak van pentachloorfenol is door verschillende onderzoekers gepubliceerd. Murthy et al. (1979) stellen, dat pentachloorfenol wordt afgebroken tot pentachlooranisole, de methylether van pentachloorfenol. Bovendien wordt 2,3,5,6-tetrachloorfenol, 2,3,4,5-tetrachloorfenol en 2,3,6-trichloorfenol gevormd (figuur 2.3).

Fig. 2.3 (Murthy et al. 1979)



In anaërobe grond wordt 42% van de gevormde pentachlooranisole teruggevormd tot pentachloorfenol. In aërobe grond is deze terugvorming veel geringer en is het gehalte pentachlooranisole dus hoger. (In de publicatie wordt niet aangegeven bij welke temperatuur het experiment heeft plaatsgevonden.)

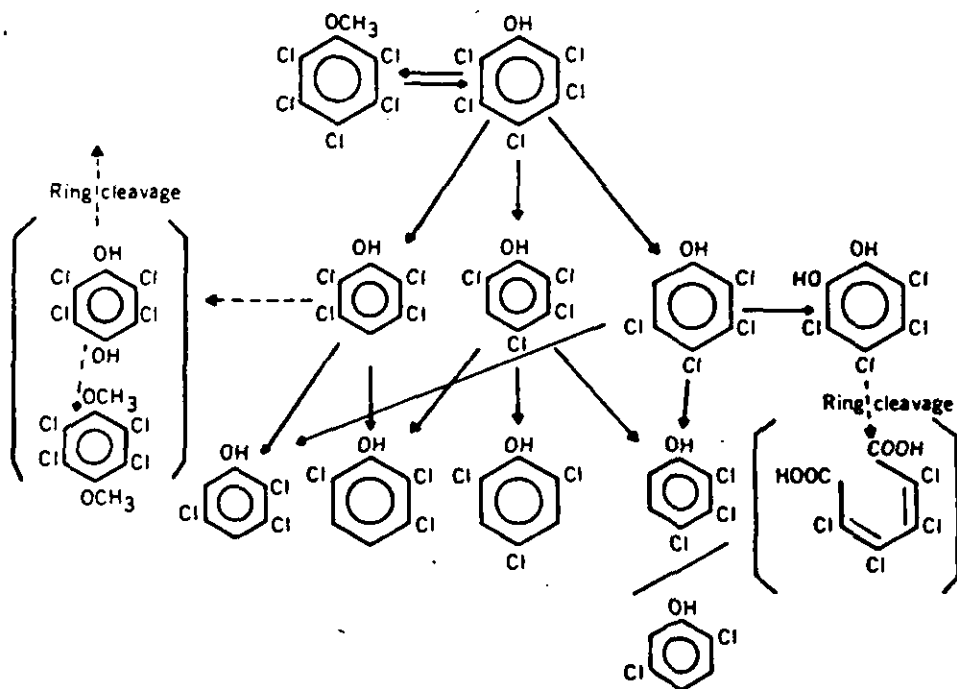
Kaufman constateerde, dat in luchtgedroogde grond geen verwijdering van pentachloorfenol optrad. In vochtige grond was pentachloorfenol persistenter dan in verzadigde grond (bij 30 °C onder verzadigde omstandigheden was de halfwaardetijd 10 - 40 dagen (beginconcentratie 100 ppm), terwijl in aërobe grond na twee maanden nog bijna 100% pentachloorfenol werd gemeten). De afbraak was sneller in gronden met meer organische stof. Deze resultaten suggereren dat pentachloorfenol in anaëroob milieu sneller wordt afgebroken dan onder aërobe omstandigheden. De belangrijkste afbraakroute van pentachloorfenol is dus reductief.

De anaërobe afbraak van chloorhoudende aromatische verbindingen is in de belangstelling gekomen, doordat gebleken is dat chlooratomen anaëroob rechtstreeks van de aromatische ring verwijderd kunnen worden. Dit proces heet reductieve dechlorering (Mikesell & Boyd 1985).

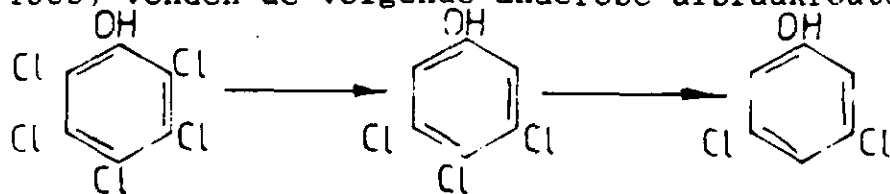
Uit verschillende onderzoeken blijkt, dat de dechlorering op de orthoplaats het makkelijkst verloopt (Boyd et al. 1983, Boyd & Shelton 1984).

In figuur 2.4 staan enkele anaërobe afbraakroutes van pentachloorfenol weergegeven, zoals voorgesteld door Kaufman (1978):

Fig. 2.4 Anaërobe afbraakroutes van pentachloorfenol (Kaufman 1978)



Mikesell & Boyd (1985) vonden de volgende anaërobe afbraakroute voor pentachloorfenol:



Eenzelfde resultaat werd gevonden door Murthy et al. (1979). Mikesell & Boyd stellen, dat dechlorering op de meta- en paraplats moeilijker verloopt naarmate zich minder chlooratomen aan de ring bevinden. Lager gechloreerde fenolen met chlooratomen op de meta- en/of paraplats hebben daardoor de neiging te accumuleren.

In bijlage 2.3 wordt een overzicht gegeven van de mogelijke afbraakproducten van pentachloorfenol.

De effecten van verschillende factoren op de afbraak van pentachloorfenol is door verschillende auteurs onderzocht. Aso & Sakamoto (1962) stellen dat de verdwijning van pentachloorfenol uit grond sterk gerelateerd is aan de temperatuur, de aëratie en de aanwezigheid van organische stof. De afbraak is gedeeltelijk afhankelijk van de CEC en de pH, en in mindere mate van textuur, kleigehalte, basenverzadiging en de aanwezigheid van vrije ijzeroxides (Aso & Sakamoto 1962). Kuwatsuka & Igarashi rapporteerden in 1975 een kleine positieve correlatie tussen de afbraak van pentachloorfenol en de aanwezigheid van vrij ijzer.

Murthy et al. (1979) vonden, dat in rijstvelden fotodecompositie het voornaamste afbraakproces is voor pentachloorfenol. Over deze afbraakroute is echter nog weinig bekend.

2.4 Bijlagen

Bijlage 2.1 log Kf en 1/n-waarden voor 5 chloorfenolen in 14 grondsoorten, met standaarddeviaties en de standaarddeviatie van de regressielijn

Bijlage 2.2 Kp-waarden van chloorfenolen in humushoudende gronden, met standaarddeviaties

Bijlage 2.3 Mogelijke afbraakproducten van pentachloorfenol

3. KOLOMEXPERIMENTEN

3.1 Inleiding

Bij onderzoek naar de mobiliteit van een milieuvreemde stof in de veldsituatie maakt men veelal gebruik van kolomproeven. In dit onderzoek werden grondkolommen berekend met een oplossing van chloorfenolen in synthetisch regenwater. Er is gewerkt met zes Nederlandse grondsoorten, die verschillen in pH, gehalte aan organische stof (adsorptievermogen) en kalkgehalte.

Doel van de proefopzet is informatie te verzamelen over de chloorfenolen-balans in de kolommen, die het aandeel van uitspoeling, adsorptie, vervluchtiging en afbraak in elke grond karakteriseert. Wanneer de termen van de stofbalans bekend zijn kunnen uitspraken worden gedaan over de mobiliteit van chloorfenolen in de grond. De stofbalans heeft de volgende gedaante:

$$\text{AANVOER} = \text{UITSPOELING} + \text{REV. ADSORPTIE} + \text{IRREV. ADSORPTIE} + \text{VERVLUCHTIGING} + \text{CHEMISCHE/BIOLOGISCHE AFBRAAK}$$

Vier termen van deze balans kunnen direct worden gemeten, te weten de aanvoer, de uitspoeling, de vervluchtiging, en de reversibele adsorptie. De "restpost" van deze balans wordt toegeschreven aan irreversibele adsorptie (vorming van gebonden residuen) en afbraak. Door middel van aparte degradatie-experimenten in steriele en niet-steriele gronden is getracht, de afbraak te kwantificeren (zie hoofdstuk 4).

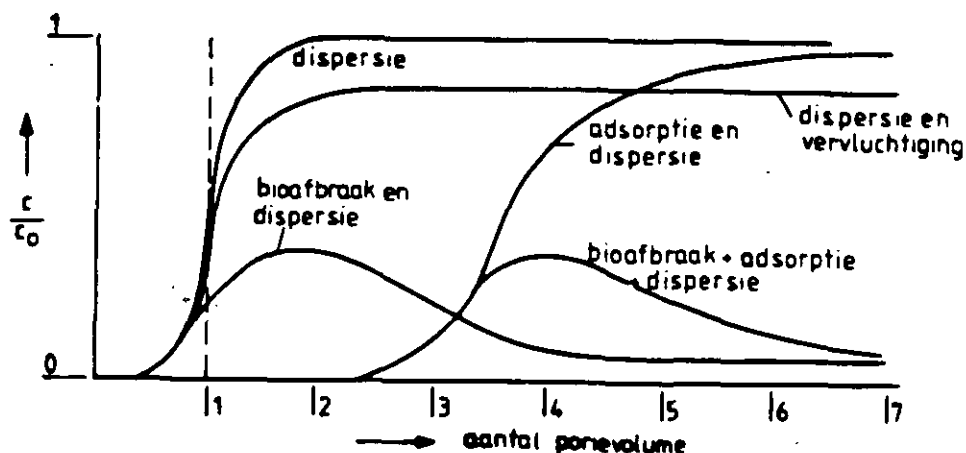
Het effect van de processen die de stofbalans in de kolommen bepalen bij continue invoer van chloorfenolen komt tot uiting in de karakteristieken van de doorbraakcurve. Dit is het concentratieverloop in het uitstromende water als functie van de tijd.

Een aantal factoren beïnvloedt de karakteristiek van de doorbraakcurven:

- Door dispersie verloopt de doorbraakcurve vloeiend, ook al is de invoer een stapfunctie
- Vervluchtiging heeft tot gevolg dat de concentratie in het percolaat niet gelijk wordt aan de invoerconcentratie c_0
- Adsorptie veroorzaakt vertraging in de doorbraak van de stof
- Microbiologische afbraak heeft vaak tot gevolg, dat in de doorbraakcurve een maximum aanwezig is, en dat c_0 niet bereikt wordt; analoog aan vervluchtiging.

In figuur 3.1 staan verschillende vormen van doorbraakcurven aangegeven (Lagas et al. 1986):

Fig.3.1 Verschillende vormen van doorbraakcurven bij transport van een stof door een grondkolom



De opbouw van dit hoofdstuk is als volgt: in 3.2 zijn de onderzoeksvragen geformuleerd, 3.3 omvat de proefopzet en 3.4 beschrijft de resultaten en de discussie. In 3.5 tenslotte staan de conclusies die t.a.v. de kolomproeven kunnen worden getrokken.

3.2 Onderzoeksvragen

Het kolomonderzoek had tot doel, de volgende vragen te beantwoorden:

- 1. Vindt er in de kolommen uitspoeling van chloorfenolen plaats en kan er in dat geval een doorbraakcurve worden geconstrueerd?
- 2. In welke mate worden chloorfenolen in de bovengrond vastgelegd door adsorptie?
- 3. In welke mate draagt vervluchtiging van chloorfenolen bij aan de verdwijning uit de bodem?
- 4. In welke mate verschillen de gebruikte grondsoorten van elkaar m.b.t. het gedrag van chloorfenolen?
- 5. Hoe groot zijn de risico's van grondwaterverontreiniging door chloorfenolen, gelet op hun eigenschappen in de bodem?

3.3 Materialen en methoden

3.3.1 Beschrijving van de opstelling

De proeven werden uitgevoerd met roestvast stalen kolommen van 140 cm lengte en een diameter van 20 cm (zie figuur 3.2).

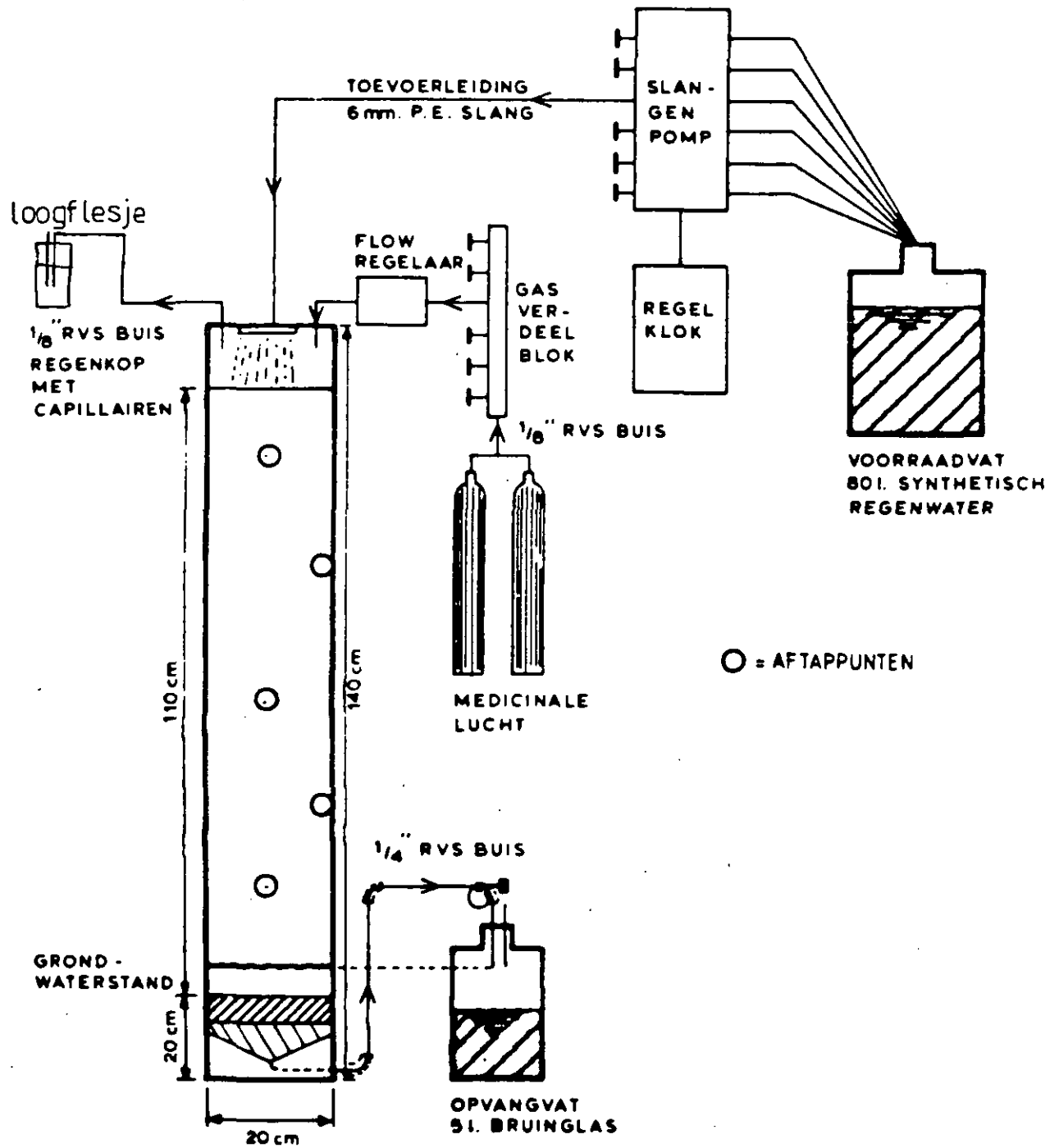
In deze kolommen kon een representatief bodemprofiel van ongeveer een meter opgebouwd worden, met verschillende bodemlagen. Het grondoppervlak in de kolommen werd zo gelijkmatig mogelijk beregend met synthetisch regenwater waarin de chloorfenolen waren opgelost. Hiertoe waren de kolommen voorzien van regenkoppen met acht capillaire buisjes. De regenkoppen waren voorzien van een gastoevoer- en afvoerkraan waardoor de gasfase boven de kolommen ververst kon worden met een luchtstroom van ongeveer 4 ml/min. Het uitstromende gas werd opgevangen in een loogflesje van 100 ml, waarvan de inhoud periodiek op chloorfenolen werd geanalyseerd.

Aan de onderzijde mondden de kolommen uit in roestvast stalen leidingen die uitkwamen in opvangflessen van 10 liter. Deze leidingen hebben een horizontaal gedeelte. Door de hoogte van dit gedeelte te variëren beïnvloedt men de hevelwerking en dus de grondwaterstand in de kolom, zodat die kon worden ingesteld op 100 cm onder het grondoppervlak.

In de kolommen waren om de 20 cm poreuze porceleinen cups aangebracht, waarmee het poriënwater kon worden bemonsterd. Op deze manier kon het concentratieverloop in de verschillende bodemprofielen gevolgd worden. Elke cup (lengte 10 cm, inwendige diameter 3.5 mm) was met behulp van een teflon buisje bevestigd aan een teflon "sealed" siliconenseptum in de kolomwand. Bemonstering van de cups vond plaats door ze op onderdruk te brengen met een 10 ml injectiespuit.

De chloorfenoloplossing (zie 3.3.3) werd via teflonslangen door een slangenpompje naar de kolommen geleid. De beregeningsintensiteit was 0.01 m/dag.

Fig. 3.2 Schematisch overzicht van de kolomopstelling



3.3.2 Samenstelling en monstername grondsoorten

Elk van de zes kolommen werd gevuld met een andere grondsoort. In bijlage 3.1 is de herkomst en de samenstelling van de gebruikte grondsoorten weergegeven.

In april 1986 werden op de verschillende locaties profielkuilen gegraven van ca. 1.5 m diepte. Nadat een profielbeschrijving gemaakt was, werd aan één zijde van de kuil de zode verwijderd, waarna de grond in laagjes van 10 cm werd bemonsterd. Van elke laag werden pF-ringen gestoken ter bepaling van de vochttoestand. De grond werd per laag gehomogeniseerd en verpakt in plastic monsterzakken, waarna de laagjes in de goede volgorde in de kolom werden aangebracht om de bodemopbouw in het veld zo goed mogelijk te benaderen.

3.3.3 Eigenschappen en toediening chloorfenolen

De gebruikte chloorfenolen zijn geselecteerd op basis van hun persistentie en van hun voorkomen in het milieu. De meest risicodragende stoffen zijn uitgekozen. In tabel 3.1 staan de eigenschappen van de gebruikte chloorfenolen weergegeven.

Tabel 3.1 Eigenschappen chloorfenolen

MW = molecuulgewicht; smpt = smeltpunt (°C); kpt = kookpunt (°C); p(20) = dampdruk bij 20 °C (mm Hg); d(20) = dichtheid bij 20 °C; pKa = -log Ka; log Kow = logaritme van de octanol/water-coëfficiënt; S = oplosbaarheid in water bij 20 °C (mg/l). (Verschuieren 1983, Ugland et al. 1983, Xie & Dyrssen 1983).

	MW	smpt	kpt	p(20)	d(20)	pKa	logKow	S
3-mono	128	33	214	0.1	1.26	9.37	2.50	26000
4-mono	128	44	220			8.97	2.60	
3,4-di	163	68	253			8.62	3.22	5000
2,4,5-tri	197	69	subl		1.50	6.72	3.88	1200
2,3,4,6-tetra	231	70	subl		1.60	5.22	4.42	10
penta	266	174	309	0.0001	1.98	4.74	5.05	14

N.B. 4-monochloorfenol werd in de kolomexperimenten niet gebruikt, maar wel bij de degradatieproeven (zie hoofdstuk 4).

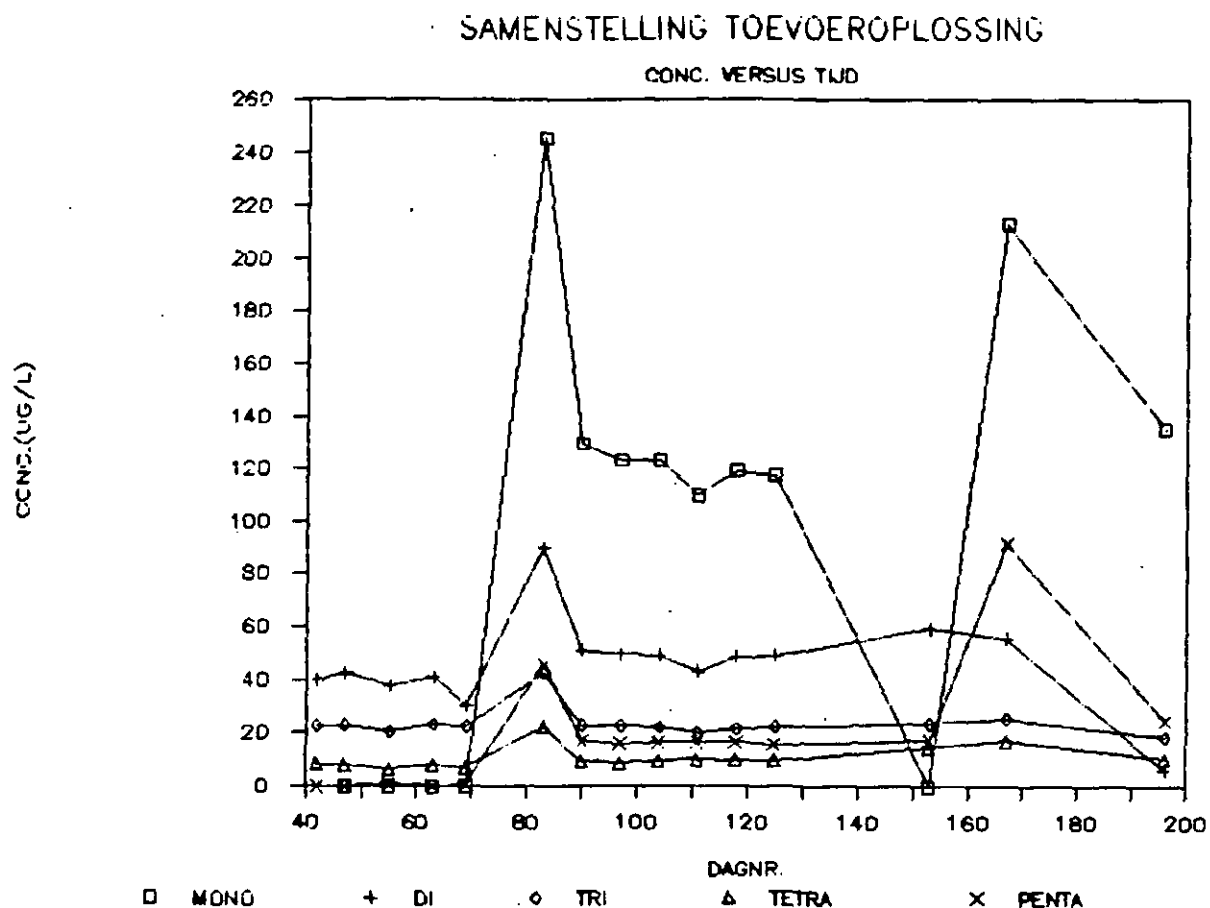
De concentraties in de toegediende chloorfenoloplossing waren als volgt:

- 3-monochloorfenol 200 ug/l
- 3,4-dichloorfenol 50 ug/l
- 2,4,5-trichloorfenol 20 ug/l
- 2,3,4,6-tetrachloorfenol 10 ug/l
- pentachloorfenol 10 ug/l

De toevoeroplossing werd bereid door geconcentreerde oplossingen van de afzonderlijke chloorfenolen in aceton op te lossen in synthetisch regenwater.

In de praktijk bleken de concentraties van de chloorfenolen te variëren in de tijd; figuur 3.3 illustreert dit.

Fig. 3.3 Chloorfenolconcentraties in de toevoeroplossing



In figuur 3.3 is te zien, dat gedurende de eerste 70 dagen van de beregening geen 3-monochloorfenol in de toevoeroplossing bleek voor te komen, en dat na dag 70 de concentratie van deze stof sterk varieerde in de tijd. (Dit komt ook tot uitdrukking in de grote standaarddeviatie, zie onder.) Tijdens de proef is bovendien gebleken, dat er voor 3-monochloorfenol concentratieverschillen bestaan tussen de oplossing in het toevoervat en de oplossing, welke uit de regenkoppen komt. De concentratie 3-monochloorfenol is in de regenkoppen 19 tot 38% lager dan in het toevoervat. Dit kan mogelijk veroorzaakt worden door adsorptie van 3-monochloorfenol in de toevoerleidingen, door vervluchting in het toevoervat, of door afbraak.

De concentraties van de overige chloorfenolen waren minder variabel, met uitzondering van enkele uitschieters die mogelijk veroorzaakt kunnen zijn door het aansluiten van een nieuw vat met toevoeroplossing of door analysefouten.

De gemiddelde samenstelling van de toevoeroplossing blijkt tussen dag 42 en dag 196 sterk variabel te zijn geweest; zie onderstaand overzicht. Voor 3-monochloorfenol is hier het gemiddelde en de standaarddeviatie opgegeven voor de periode tussen dag 83 en dag 196. (Tussen haakjes is de standaarddeviatie voor steekproefgegevens vermeld):

* 3-monochloorfenol	146 ug/l	(o = 48; n = 9)
* 3,4-dichloorfenol	48 ug/l	(o = 18; n = 15)
* 2,4,5-trichloorfenol	24 ug/l	(o = 6; n = 15)
* 2,3,4,6-tetrachloorfenol	11 ug/l	(o = 5; n = 15)
* pentachloorfenol	19 ug/l	(o = 24; n = 14)

3.3.4 Bemonsteringsprocedure

3.3.4.1 Poriënwater

Met behulp van een 10 ml-injectiespuit werden de porceleinen cups op onderdruk gebracht, waarna 7,5 ml poriënwater onttrokken werd. Aanvankelijk gebeurde dit wekelijks; na 125 dagen werd verder tweewekelijks bemonsterd.

3.3.4.2 Gasfase

Tijdens de proef werden de loogflesjes één keer (dag 125) geanalyseerd op chloorfenolen. Hiertoe werd het loog eerst geneutraliseerd, waarna 7.5 ml in behandeling werd genomen.

3.3.4.3 Vaste fase

De berekening werd na 7 maanden stopgezet. De kolom werd vervolgens, zonder hem eerst te laten uitlekken, aan de bovenkant opengemaakt en daarna laagje voor laagje leeggeschept. Van elk laagje werden twee mengmonsters van 20 gram samengesteld, die op chloorfenolen en op anorganische parameters werden geanalyseerd. De laagjes hadden de volgende dikten:

laag 1	Ø - 2 cm
laag 2	2 - 4 cm
laag 3	4 - 6 cm
laag 4	6 - 8 cm
laag 5	8 - 10 cm
laag 6	10 - 14 cm
laag 7	14 - 18 cm
laag 8	18 - 22 cm
laag 9	22 - 26 cm
laag 10	26 - 30 cm
laag 11	30 - 35 cm

De rest van de kolom werd niet bemonsterd, omdat aan de hand van de analyses van het poriënwater niet verwacht kon worden, dat beneden laagje 11 nog chloorfenolen aan de grond zouden voorkomen. In eerste instantie werden alleen de eerste drie laagjes in duplo geanalyseerd; later werd nog een mengmonster van de lagen 4 en 5 samengesteld en geanalyseerd. De overige monsters werden opgeslagen bij -20 °C.

3.3.4.4 Percolaat

Voor de analyse van het percolatiewater werd periodiek de opvangfles losgekoppeld, waarna 7.5 ml water bemonsterd werd in een reageerbuisje met ingeslepen stop.

3.3.5 Analysemethode

3.3.5.1 Inleiding

De analysemethode voor grond- en watermonsters die bij de kolom- en degradatieproeven is gebruikt, is ontwikkeld door Xie en Abrahamsson (1983). De methode berust hierop, dat chloorfenolen in basisch milieu worden geëxtraheerd (pH 9) waarna derivatisering plaatsvindt m.b.v. azijnzuuranhydride. Na extractie naar een organische fase (hier petroleumether) wordt geanalyseerd m.b.v. gaschromatografie. Tijdens de kolom- en degradatie-experimenten is deze methode gaandeweg aangepast en verfijnd. In deze paragraaf wordt daarom onderscheid gemaakt tussen twee werkwijzen; werkwijze A werd toegepast voor de aanpassingen, werkwijze B erna. Voor de details van de aanpassingen wordt verwezen naar het stageverslag van v.d. Velde (RIVM, 1987).

3.3.5.2 Watermonsters

Werkwijze A (monsters poriënwater, zie 3.3.4.1)

- * Hoeveelheid monster: 7.5 ml in centrifugebuis (10ml) met ingeslepen stop
- * Toevoegen: 0.5 g borax (di-natriumtetraboraat-10-hydraat, M = 381.27)
- * Toevoegen: 270 ul azijnzuuranhydride
- * Toevoegen 1.5 ml petroleumether
- * 10 min. schudden (schudmachine)
- * 20 min. centrifugeren (3000 rpm)
- * 1 ml van petroleumetherfase in monsterflesje met cap
- * GC-analyse tegen standaardoplossing in water (zie 3.3.5.4)

Werkwijze B (watermonsters tweede afbraakproef, zie 4.3.2)

- * Hoeveelheid monster: 20 ml in infuusflesje (100 ml) met cap
- * Toevoegen: 20 ml boraxoplossing 35 g/l, tweemaal uitgeschud met petroleumether
- * 10 min. schudden (schudmachine)
- * Toevoegen: 900 ul azijnzuuranhydride, tweemaal gedestilleerd
- * Toevoegen: 20 ml petroleumether
- * Toevoegen: 400 ul oplossing van PCB44 en PCB155 in petroleumether (i.e. interne standaard)
- * 10 min. schudden (schudmachine)
- * deel van petroleumetherfase overgieten in centrifugebuis (10 ml) met ingeslepen stop
- * 20 min. centrifugeren (3000 rpm)
- * 100 ul van petroleumetherfase in monsterflesje met cap; hieraan toevoegen 900 ul petroleumether
- * GC-analyse tegen standaardoplossing met PCB44 en PCB155 in petroleumether (zie 3.3.5.4)

3.3.5.3 Grondmonsters

Werkwijze A (vooronderzoek afbraakproef, zie 4.2.3)

- * Hoeveelheid monster: 1.5 g in centrifugebuis (10 ml) met ingeslepen stop
- * Toevoegen: 7.5 ml bidest
- * Toevoegen: 0.5 g borax
- * 1 uur in ultrasoonbad
- * Toevoegen: 270 µl azijnzuuranhydride
- * Toevoegen 1.5 ml petroleumether
- * 10 min. schudden (schudmachine)
- * 20 min. centrifugeren (3000 rpm)
- * 1 ml van petroleumetherfase in monsterflesje met cap
- * GC-analyse tegen standaardoplossing in water (zie 3.3.5.4)

Werkwijze B (grondmonsters kolommen, zie 3.3.4.3; grondmonsters tweede afbraakproef, zie 4.3.2)

- * Hoeveelheid monster: 20 g in infuusflesje (100 ml) met cap
- * Toevoegen: 20 ml boraxoplossing 35 g/l, tweemaal uitgeschud met petroleumether
- * 10 min. schudden (schudmachine)
- * 1 uur in ultrasoon bad
- * Toevoegen: 900 µl azijnzuuranhydride, tweemaal gedestilleerd
- * Toevoegen: 20 ml petroleumether
- * Toevoegen: 400 µl oplossing van PCB44 en PCB155 in petroleumether (i.e. interne standaard)
- * 10 min. schudden (schudmachine)
- * deel van petroleumetherfase overgieten in centrifugebuis (10 ml) met ingeslepen stop
- * 20 min. centrifugeren (3000 rpm)
- * 100 µl van petroleumetherfase in monsterflesje met cap; hieraan toevoegen 900 µl petroleumether
- * GC-analyse tegen standaardoplossing met PCB44 en PCB155 in petroleumether (zie 3.3.5.4)

3.3.5.4 Gaschromatografische condities en kolommen

Chloorfenolen werden geanalyseerd met een HP5880 gaschromatograaf met een capillaire kolom (CPSil 8 CB; 50 m, diameter 0.33 mm, df 0.36 µm) en een electronenvangst-detector. Als dragergas werd helium gebruikt, en Ar/5%CH₄ werd gebruikt als make-up gas. Het injectievolume was 1 µl (splitloos geïnjecteerd). Temperatuurprogramma: starttemperatuur 80 °C, oplopend met 3 °/min naar 290 °C.

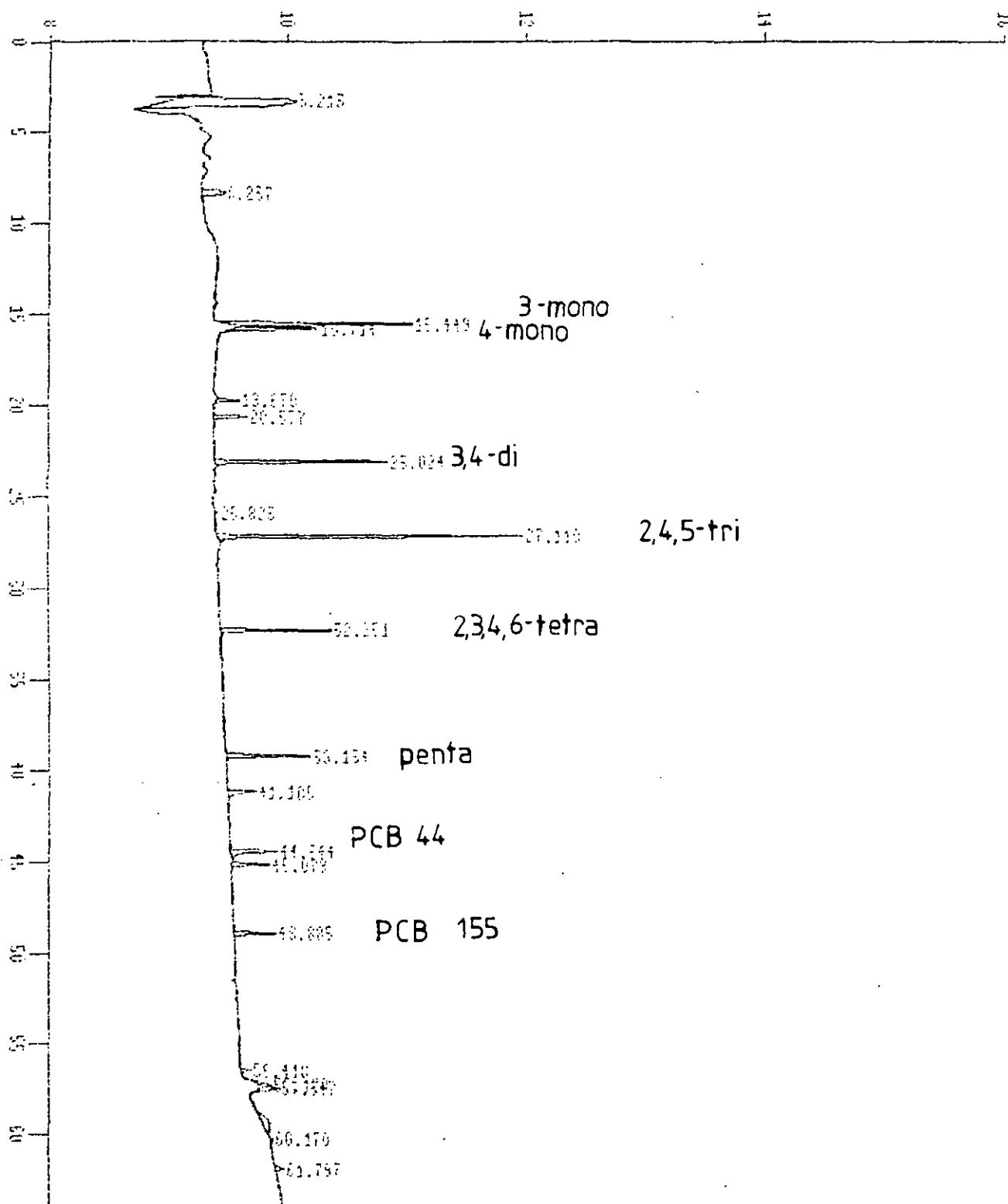
De detectiegrenzen van chloorfenolen bij deze methode zijn (experimenteel bepaald):

- | | |
|----------------------------|---|
| * 3-monochloorfenol | 29.3 µg/kg grond (i.e. 29.3 µg/l water) |
| * 4-monochloorfenol | 169.3 µg/kg grond |
| * 3,4-dichloorfenol | 3.4 µg/kg grond |
| * 2,4,5-trichloorfenol | 0.4 µg/kg grond |
| * 2,3,4,6-tetrachloorfenol | <0.1 µg/kg grond |
| * pentachloorfenol | 0.2 µg/kg grond |

In figuur 3.4 is het chromatogram van een standaardoplossing mono- t/m pentachloorfenol met interne standaarden in petroleumether gegeven.

Fig.3.4 Chromatogram van standaardoplossing chloorfenolen in petroleumether

VI: Fig. 2 of DATA\FRA_A114.E



End of plot. Time = 0.00 to 63.93 minutes Chart speed = 0.51 cm/min

3.4 Resultaten en discussie

3.4.1 Uitspoelingsgegevens

3.4.1.1 Theoretische doorbraaktijden

Om een indruk te krijgen van de te verwachten doorbraaktijden van de chloorfenolen kan men de volgende formule toepassen:

$$t(\text{doorbr.}) \text{ chloorfenol} = t(\text{doorbr.}) \text{ Cl}^- * R_a \\ \text{met } R_a = 1 + p/e K_p$$

Hierin is p = bulkdichtheid grond [kg/dm^3]

e = porositeit [-]

$t(\text{doorbr.})$ = doorbraaktijd [d]

R_a = retardatiefactor [-]

K_p = partitiecöëfficiënt [dm^3/kg]

Bovenstaande formule geldt uitsluitend wanneer er geen afbraak plaatsvindt; in de onderstaande beschouwing is dat dan ook aangenomen.

De gebruikte K_p -waarden zijn afkomstig van de resultaten van de adsorptieproeven van Lagas et al. (1986). Bij deze proeven was "Bruinisse-grond" (zeeklei) niet gebruikt, zodat voor deze grond geen schatting van de doorbraaktijd is gedaan.

Voor de waarden van p en e zijn schattingen gedaan.

In tabel 3.2 is weergegeven welke waarden voor de verschillende parameters zijn ingevuld.

Tabel 3.2 Gebruikte parameters t.b.v. berekening doorbraaktijd

	K_p mono	K_p di	K_p tri	K_p tetra	K_p penta	p	e	$t(\text{Cl})$
Kootwijk	4.1	17.5	60.1	83.4	190.5	1.6	0.5	73
Rolde	7.8	38.4	113.4	121.5	182.1	1.3	0.3	73
Holten	16.2	61.8	282.2	281.9	317.5	1.2	0.4	74
Maasdijk	4.2	8.2	9.1	2.5	12.3	1.5	0.2	64
Katwijk	0.5	1.3	0.6	0.3	1.2	1.7	0.5	58

De verwachte doorbraaktijden aan de onderzijde van de kolom en in het tappunt op 15 cm diepte staan weergegeven in tabel 3.3.

Tabel 3.3 Verwachte doorbraaktijden [d] bij percolatiesnelheid
0.01 m/d

Onderzijde kolom

	mono	di	tri	tetra	penta
Podzol Kootwijk	1031	4161	14112	19555	44574
Eerdgrond Rolde	2540	12220	35945	38508	57677
Eerdgrond Holten	3670	13794	62722	62656	70559
Zeeklei Maasdijk	2080	4000	4432	1264	5968
Duinzand Katwijk	157	314	176	117	295

Tappunt 15 cm

	mono	di	tri	tetra	penta
Podzol Kootwijk	129	520	1764	2444	5572
Eerdgrond Rolde	318	1528	4493	4813	7210
Eerdgrond Holten	459	1724	7840	7832	8820
Zeeklei Maasdijk	260	500	554	158	746
Duinzand Katwijk	20	39	22	15	37

In tabel 3.3 is te zien, dat aan de onderzijde van de duinzandkolom binnen enkele maanden doorbraak verwacht kan worden; in de tappunten zal dit nog eerder gebeuren. Bovendien kunnen o.m. randstroming en verzadigde stroming een aanmerkelijk snellere doorbraak veroorzaken dan bovenstaande formule voorspelt. Men kan dus verwachten, dat bij een percolatiesnelheid van 0.01 m/d binnen afzienbare tijd (<200 dagen) doorbraakcurven geconstrueerd kunnen worden voor alle chloorfenolen op een diepte van 15 cm in de meeste kolommen. Dit alles onder de aanname, dat er geen afbraak of vervluchtiging van chloorfenol optreedt!

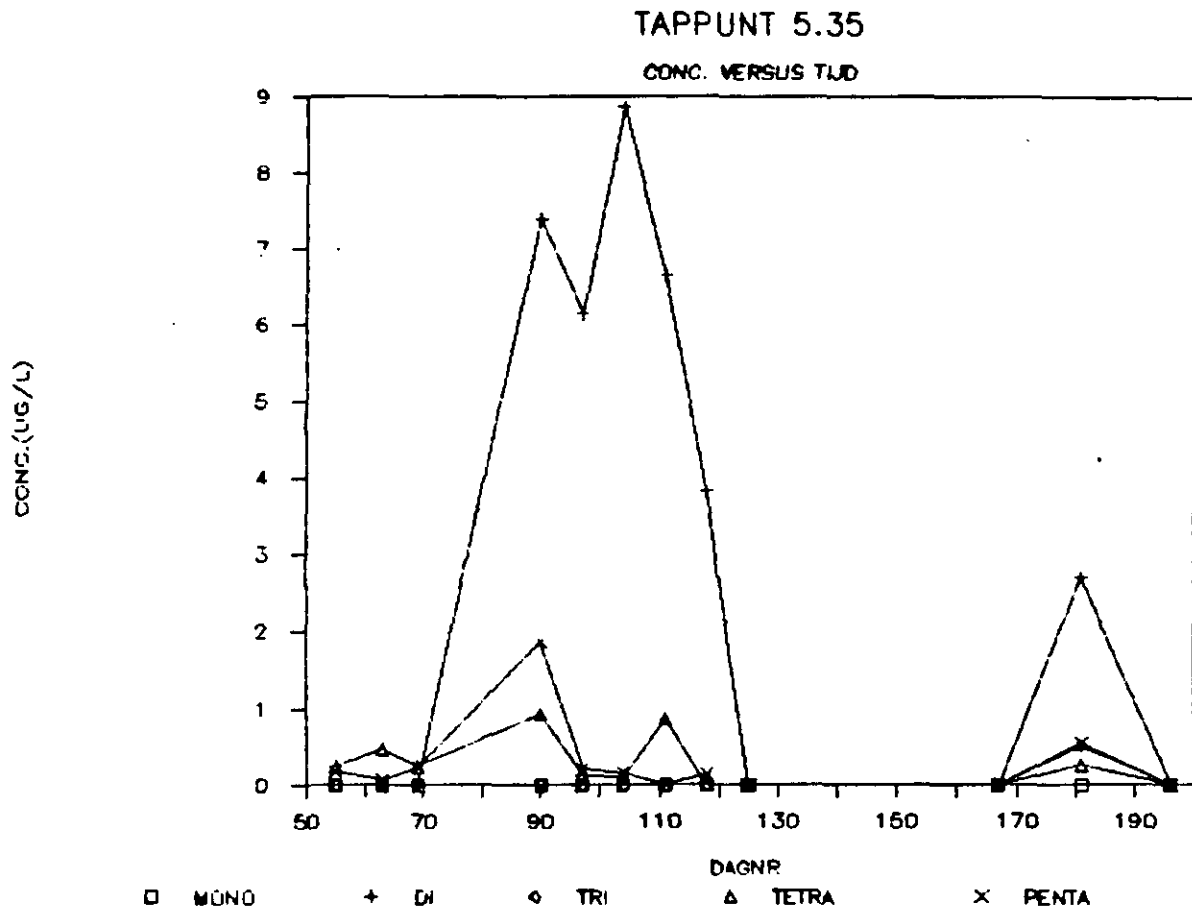
3.4.1.2 Doorbraaktijden in de praktijk

Tijdens de eerste maand, dat chloorfenolen aan de kolommen werden toegevoegd, zijn er nogal wat problemen geweest met de analyse. (Deze problemen hebben ook gespeeld bij het vooronderzoek van het degradatie-experiment, zie 4.2.4). Doordat bij de metingen de resultaten van de standaardoplossingen niet gebruikt konden worden, kon uitsluitend een kwalitatief oordeel over de chromatogrammen geveld worden: concentraties konden niet worden berekend. De chromatogrammen uit de periode voor dag 42 vertonen geen pieken op de plaatsen, waar de chloorfenolen plegen te verschijnen: er kan geconcludeerd worden dat in deze periode geen chloorfenolen in de monsters zijn waargenomen.

Vanaf dag 42 liep de analyse wél goed. In bijlage 3.2 staan de resultaten van de analyses van het poriënwater weergegeven voor de verschillende tappunten vanaf dag 42. In de tabel is direct te zien, dat in geen enkel monster significante hoeveelheden chloorfenol voorkwamen, behalve in de duinzandkolom. Incidentele verhogingen van de concentraties in tappunten van andere kolommen moeten worden toegeschreven aan analysefouten en storingen.

Dezelfde analysefouten en storingen spelen (uiteraard) een rol bij de monsters van de duinzandkolom. In deze kolom is waarschijnlijk ook sprake van enige uitspoeling, als gevolg van voorkeurstroming en de grote doorlatendheid. In figuur 3.5 staan de concentraties mono-, di-, tri-, tetra- en pentachloorfenol in tappunt 5.35 uitgezet tegen de tijd. (Uit tappunt 5.15 kon geen poriënwater worden onttrokken, zodat 5.35 in de duinzandkolom het hoogste tappunt is, waarover gegevens bekend zijn.)

Fig. 3.5 Concentraties chloorfenolen in tappunt 5.35 als functie van de tijd



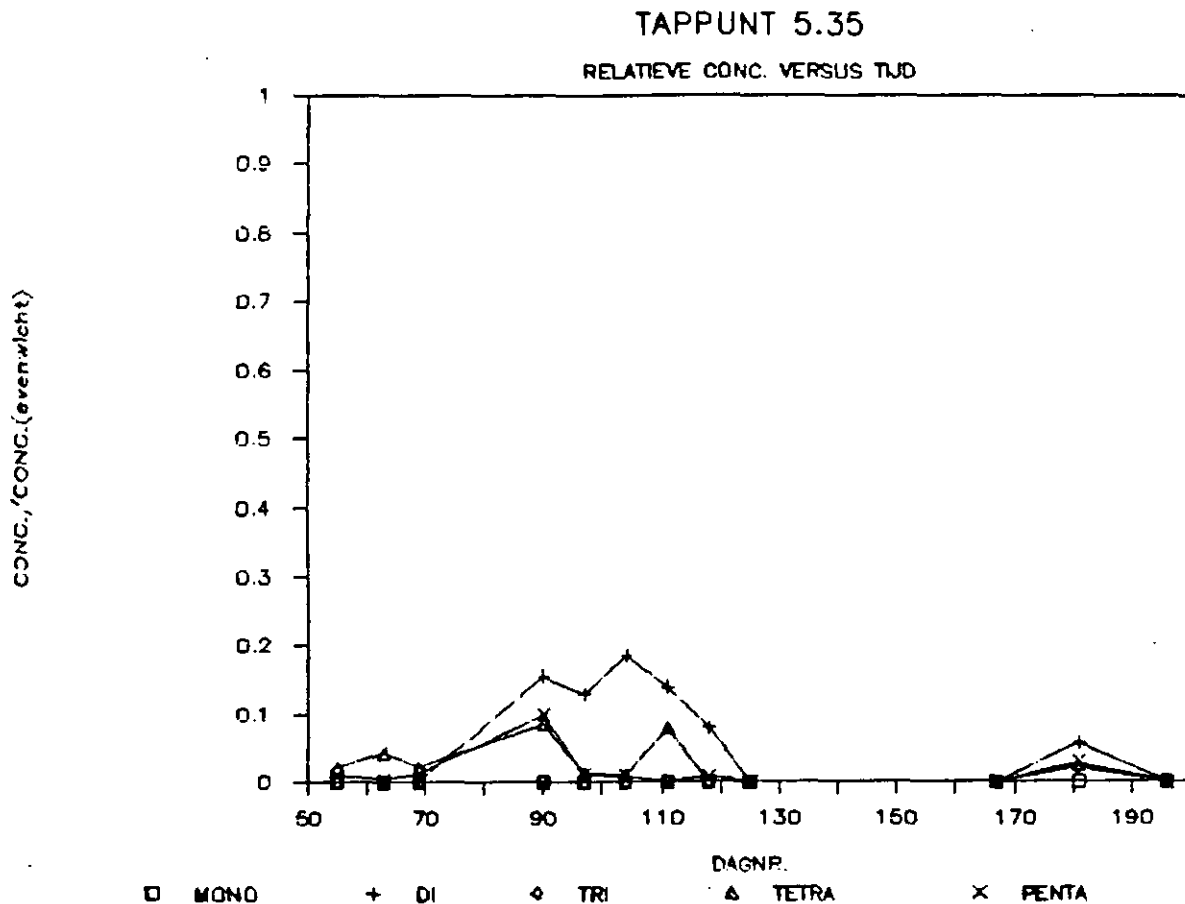
In de figuur is te zien, dat er geen sprake is van echte doorbraakcurves.

Onder stationaire doorbraakomstandigheden zal het percolatiewater na verloop van tijd een constant concentratieniveau bereiken. Wanneer in de kolommen geen afbraak en/of vervluchtiging optreedt, dan is deze evenwichtssamenstelling gelijk aan de gemiddelde samenstelling van de toevoeroplossing.

In de duinzandkolom vindt doorbraak van alle chloorfenolen op 35 cm diepte theoretisch plaats na ongeveer 40 dagen (zie tabel 3.3). Kort na dag 42 moet de bodemoplossing op 35 cm diepte dus ruimschoots de evenwichtssamenstelling hebben bereikt. Wanneer echter de concentraties in tappunt 5.35 vanaf dag 42 tegen de tijd worden uitgezet als fractie van de (theoretische) evenwichtsconcentratie, dan blijkt duidelijk dat geen doorbraak van het bodemfilter is opgetreden (zie figuur 3.6).

De incidentele verhogingen van de concentraties in het poriënwater moeten waarschijnlijk verklaard worden door de grote doorlatendheid van duinzand (dispersie!), naast analysefouten en storingen.

Fig 3.6 Relatieve concentraties chloorfenolen in tappunt 5.35 als functie van de tijd



In de praktijk van deze kolomproef blijken chloorfenolen dus niet uit te spoelen; onder de omstandigheden van dit experiment blijken de verwijderingsmechanismen sorptie en afbraak samen in staat te zijn uitspoeling te verhinderen. Nader onderzoek naar de incidentele verhogingen in de tappunten van de duinzandkolom is echter gewenst: mogelijk duidt dit verschijnsel op het voorkomen van preferente stroming, waardoor chloorfenolen op den duur toch het grondwater kunnen bereiken. Hierbij wordt echter aangetekend, dat in de veldsituatie de percolatiesnelheid belangrijk lager ligt (netto 1 mm/dag t.o.v. 1 cm/dag) en dat ten opzichte van kolomexperimenten de afbraak meestal hoger is.

3.4.2 Vervluchtiging

Op dag 125 werden de loogflessen geanalyseerd op chloorfenolen; hiertoe werd het loog eerst geneutraliseerd. Het bleek, dat in geen enkele loogfles chloorfenol aangetoond kon worden. Na 125 dagen zijn ruwweg de volgende hoeveelheden chloorfenol aan de kolommen toegediend (zie ook tabel 3.4):

3-mono	3000 ug
3,4-di	1300 ug
2,4,5-tri	650 ug
2,3,4,6-tetra	315 ug
penta	500 ug

Op grond van de detectiegrenzen is in 100 ml loog 1/1000 deel vervluchtiging nog te meten. Daarom wordt geconcludeerd dat vervluchtiging geen significante bijdrage levert aan de verwijdering van chloorfenolen uit de bodem.

3.4.3 Reversibele sorptie

In bijlage 3.3 zijn de concentraties chloorfenolen in de grondmonsters weergegeven.

Om de post "reversibele adsorptie" uit de chloorfenolenbalans (zie 3.1) te kunnen kwantificeren, moeten deze gemeten hoeveelheden worden vergeleken met de hoeveelheden die zijn opgebracht. Dit kan benaderd worden door de hoeveelheden percolaat van elke kolom te vermenigvuldigen met de gemiddelde concentraties van de toevoeroplossing (zie figuur 3.3 en bijbehorende tekst). Dit levert de volgende opgebrachte hoeveelheden (ug) per kolom: (zie tabel 3.4)

Tabel 3.4 Totaal opgebrachte hoeveelheden chloorfenol (ug) in
elke kolom

	mono	di	tri	tetra	penta
Rolde	6139	2640	1341	631	1025
Kootwijk	6196	2665	1353	637	1034
Holten	6274	2699	1370	645	1047
Bruinisse	6028	2593	1316	619	1006
Katwijk	5727	2463	1251	588	956
Maasdijk	6218	2675	1358	689	1038

In tabel 3.5 is weergegeven, welke fractie van de opgebrachte hoeveelheid wordt teruggevonden in elk laagje.

Tabel 3.5 Geadsorbeerde hoeveelheden chloorfenol in verschillende laagjes van 2 cm. weergegeven als fractie van de opgebrachte hoeveelheid (zie tabel 3.4)

	mono	di	tri	tetra	penta
Rolde laag 1	0.000	0.001	0.036	0.039	0.067
Rolde laag 2	0.000	0.000	0.004	0.004	0.004
Rolde laag 3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Rolde laag 4+5	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Rolde totaal	0.000	0.001	0.040	0.043	0.072
Kootwijk laag 1	0.000	0.002	0.029	0.127	ERR
Kootwijk laag 2	0.000	0.000	0.002	0.004	0.001
Kootwijk laag 3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Kootwijk laag 4+5	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Kootwijk totaal	0.000	0.002	0.031	0.131	0.001
Holten laag 1	0.000	0.001	0.034	0.076	0.059
Holten laag 2	0.000	0.000	0.010	0.024	0.015
Holten laag 3	0.000	0.000	0.001	0.002	0.001
Holten laag 4+5	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Holten totaal	0.000	0.001	0.045	0.102	0.075
Bruinisse laag 1	0.000	0.027	0.026	0.016	0.039
Bruinisse laag 2	0.000	0.013	0.016	0.016	0.019
Bruinisse laag 3	0.000	0.001	0.002	0.004	0.002
Bruinisse totaal	0.000	0.042	0.090	0.137	0.136
Katwijk laag 1	0.000	0.000	0.002	0.007	0.022
Katwijk laag 2	0.000	ERR	0.000	0.000	0.002
Katwijk laag 3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Katwijk laag 4+5	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Katwijk totaal	0.000	0.000	0.002	0.007	0.025
Maasdijk laag 1	0.000	0.000	0.010	0.010	0.014
Maasdijk laag 2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Maasdijk laag 3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Maasdijk laag 4+5	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Maasdijk totaal	0.000	0.000	0.010	0.010	0.014

Uit tabel 3.5 kan geconcludeerd worden, dat het aandeel van reversibele sorptie in de stofbalans klein is.

In eerdgrond-Holten is de reversibele sorptie het grootst, gevolgd door eerdgrond-Rolde, zeeklei-Bruinisse, podzol-Kootwijk, zeeklei-Maasdijk en duinzand-Katwijk. Deze reeks weerspiegelt de reeks van gronden met afnemend gehalte organisch koolstof in de bovengrond. Het blijkt, dat sorptie van chloorfenolen uitsluitend plaatsvindt in de eerste zes cm van de grondkolommen.

3.4.4 Irreversibele sorptie en afbraak

De sluitpost van de stofbalans (zie 3.1) bevat de verdwijningsroutes "vorming van gebonden residuen" en "afbraak". Wanneer alle andere termen van de balans bekend zijn (gemeten zijn), kan de som van de termen gebonden residu-vorming en afbraak eenvoudig berekend worden. Deze factoren kunnen niet van elkaar worden onderscheiden omdat zij niet direct zijn gemeten.

Afbraak is in een proefopzet als deze alleen direct te meten indien met gelabelde verbindingen wordt gewerkt; dit is bij de kolomproeven niet gebeurd. De resultaten van het afbraakexperiment moeten in dit geval duidelijkheid verschaffen bij het kwantificeren van de afbraak, ook al werd bij de degradatieproef éénmalig chloorfenol toegediend, en vond bij de kolommen continue toevoer plaats (zie 3.3.3 en 4.3.2.4).

Irreversibele sorptie kan men uitsluitend indirect meten. De meest gebruikte (EPA-) definitie van gebonden residuen stelt, dat het gedeelte, dat na een uitputtende extractie met polaire en apolaire oplosmiddelen aan de grond geadsorbeerd blijft, gedefinieerd wordt als "bound residues". Bij de kolomproeven wordt echter eenvoudigheidshalve gesteld, dat datgene dat in de monsters aangetoond wordt, het gedeelte chloorfenolen is dat reversibel aan de grond geadsorbeerd is. Gebonden residuen worden hiermee automatisch gedefinieerd als de gesorbeerde fractie die niet met de gehanteerde extractiemethode geëxtraheerd kan worden, en die niet is vervluchtigd, uitgespoeld of afgebroken. Wanneer, zoals in dit geval, één van deze processen niet gekwantificeerd kan worden (hier de afbraak), kan de irreversibele adsorptie niet exact worden opgegeven.

Bij vergelijking van de beide definities blijkt, dat wanneer de stofbalans opgemaakt zou worden volgens de "officiële" definitie, de post "irreversibele adsorptie" kleiner zou uitvallen dan hier het geval is, ten bate van de post "reversibele adsorptie".

Het is niet bekend, in hoeverre bij de gebruikte analysemethode reversibel geadsorbeerd chloorfenol (volgens de EPA-definitie) tot de irreversibel geadsorbeerde fractie wordt gerekend. Bij contacttijden in de orde van 1 dag zijn de recoveries van de analyse vrijwel 100%; bij langere contacttijden (200 dagen) zou dit echter belangrijk lager kunnen zijn. Dit hangt samen met de kinetiek van de sorptie en de volledigheid van de extractie; deze aspecten worden binnen het RIVM nader onderzocht.

Doordat vorming van gebonden residuen en afbraak niet goed te onderscheiden zijn, zijn zij als één term tezamen opgenomen in de stofbalansen (3.4.5).

Om een indruk te krijgen van de mogelijke grootte van de vorming van gebonden residuen ten opzichte van de afbraak, is in tabel 3.6 aangegeven wat het lot is van ^{14}C -gelabelde gechloreerde fenolen in grond (Scheunert 1987).

Tabel 3.6 Lot van ^{14}C -gelabeld tri- en pentachloorfenol in grond
(Scheunert 1987)

	2,4,6-trichloorfenol	pentachloorfenol
mineralisatie, $\%^{14}\text{C}$, 1 week, lab	22	10
oplosbare metabolieten, $\%^{14}\text{C}$, 1 week, lab	1	52
gebonden residuen, $\%^{14}\text{C}$, 1 week, lab	61	14
totale recovery, $\%^{14}\text{C}$, 1 seizoen, veld	64	58
uitspoeling, $\%^{14}\text{C}$, 1 seizoen, veld	--	0.1

N.B. In het kolomonderzoek van het RIVM is een andere trichloorfenol getest dan in tabel 3.6 is aangegeven.

In de tabel is te zien, dat mineralisatie en vorming van gebonden residuen de belangrijkste verdwijningsprocessen zijn in grond, hetgeen in dit onderzoek eveneens werd gevonden. Tabel 3.6 geeft de aanwijzing, dat het aandeel van residuvorming minstens even groot kan zijn als het aandeel van chemische en/of microbiologische afbraak.

3.4.5 Stofbalansen

In de figuren 3.7 t/m 3.11 staan de stofbalansen voor de verschillende chloorfenolen in de geteste grondsoorten weergegeven.

De figuren tonen dat afbraak en vorming van gebonden residuen in alle kolommen verreweg het grootste aandeel hadden in de verdwijning.

Vervluchtiging trad niet in significante mate op. Er kon niet vastgesteld worden, dat er uitspoeling van chloorfenol optrad. De incidentele verhogingen in het chloorfenolgehalte in monsters uit de tappunten van de duinzandkolom kunnen wijzen op preferente stroming, maar zelfs in het bovenste tappunt (5.35) trad geen echte doorbraak van chloorfenol op (zie bijlage 3.2).

Nader onderzoek naar de risico's van uitspoeling van chloorfenolen in deze grondsoort in de veldsituatie is echter gewenst.

3.5 Conclusies en aanbevelingen

De resultaten van de kolomproeven bieden de mogelijkheid, de onderzoeksvragen uit 3.2 te beantwoorden.

Conclusie 1

In geen van de kolommen kon significante uitspoeling van chloorfenolen worden vastgesteld. Doorbraakcurven konden niet worden geconstrueerd.

Conclusie 2

Het aandeel van reversibele sorptie in de bovengrond bedraagt in alle geteste grondsoorten minder dan 15% van de stofbalans. De reversibele sorptie is het grootst in eerdgrond-Holten, gevolgd door eerdgrond Rolde, zeeklei Bruinisse, podzol Kootwijk, zeeklei Maasdijk en duinzand-Katwijk. Reversibele sorptie vindt plaats in de bovenste centimeters van het bodemprofiel. Wanneer aangenomen wordt dat uitspoeling, adsorptie/desorptie en afbraak met elkaar in evenwicht zijn, dan kan geconcludeerd worden, dat de toegediende chloorfenolen geheel in de bovenste centimeters van het bodemprofiel worden verwijderd.

De bijdrage van irreversibele sorptie kan niet onderscheiden worden van de chemische en/of microbiologische afbraak. Er bestaan echter aanwijzingen, dat bij lange contacttijden zeer veel gebonden residuen worden gevormd. Nader onderzoek naar de sorptiekinetiek en residuvorming is zeer gewenst en vindt plaats.

Conclusie 3

In geen van de kolommen treedt vervluchtiging van chloorfenolen op.

Conclusie 4

De incidentele verhogingen van de chloorfenolconcentraties in het poriënwater van de duinzandkolom wijzen erop dat in deze kolom chloorfenol naar diepere lagen getransporteerd wordt. Van echte uitspoeling is evenwel geen sprake. Nader onderzoek is gewenst; het is de vraag of in de veldsituatie deze verschijnselen ook zullen worden waargenomen.

In de overige vijf grondsoorten blijken de gebruikte chloorfenolen niet mobiel te zijn.

Conclusie 5

Onder de proefomstandigheden van dit experiment blijken de gebruikte chloorfenolen in grondkolommen na 200 dagen beregenen volledig verwijderd te worden in de bovenste centimeters van het bodemprofiel via de processen sorptie en afbraak. Het is niet bekend in hoeverre chloorfenolen die vastgelegd zijn als gebonden residuen biologisch beschikbaar zijn (op lange termijn?). Gebonden residuen kunnen daarom mogelijk toch een risico vormen; daarnaast kunnen zij de multifunctionaliteit van de bodem negatief beïnvloeden.

Uitspoelingsgevaar in de veldsituatie lijkt niet aanwezig bij diffuse toediening van chloorfenolen in lage concentraties, aangenomen dat de grond in horizontale richting homogeen is.

In hoeverre afbraakproducten van chloorfenolen een bedreiging vormen voor het grondwater dient nader te worden onderzocht.

In gronden met een hoog gehalte aan organische stof is een relatief groot gedeelte (tot 15%) van de toegediende concentratie aanwezig als reversibel gebonden chloorfenol in de bovengrond; dit kan een risico inhouden voor het biologisch leven in de bovenste centimeters van het bodemprofiel wanneer chloorfenol desorbeert.

3.6 Figuren en bijlagen

Bijlage 3.1 Herkomst en samenstelling grondsoorten

Bijlage 3.2 Overzicht concentraties chloorfenolen in tappunten

Bijlage 3.3 Overzicht concentraties chloorfenolen in grondmonsters

Figuur 3.7 Stofbalans voor 3-monochloorfenol in zes grondsoorten

Figuur 3.8 Stofbalansen voor 3,4-dichloorfenol in zes grondsoorten

Figuur 3.9 Stofbalansen voor 2,4,5-trichloorfenol in zes grondsoorten

Figuur 3.10 Stofbalansen voor 2,3,4,6-tetrachloorfenol in zes grondsoorten

Figuur 3.11 Stofbalansen voor pentachloorfenol in zes grondsoorten

4. DEGRADATIE-EXPERIMENTEN

4.1 Inleiding

Om inzicht te verkrijgen in het gedrag van chloorfenolen in de bodem, is het nodig om de afbraak van deze stoffen te kunnen kwantificeren. Afbraak kan zowel chemisch als biologisch verlopen. Het is van belang om te weten of hierbij eventueel metaboliëten ontstaan, die meer toxisch en/of meer persistent zijn dan de oorspronkelijke verbinding. Dergelijke verbindingen kunnen de multifunctionaliteit van de bodem negatief beïnvloeden.

Om een uitspraak te kunnen doen in welke mate biodegradatie van chloorfenolen de kwetsbaarheid van de bodem voor deze stoffen verlaagt, zijn zgn. grondincubatieproeven op labschaal opgezet. Hierbij werd aan verschillende grondsoorten een cocktail chloorfenolen toegediend, waarna geïncubeerd werd. De factor steriel/niet steriel werd toegepast om onderscheid te kunnen maken tussen biologische en chemische afbraak. Periodieke analyse van het bodemmateriaal (inclusief poriënwater) leverde informatie op over de verdwijning van chloorfenol uit het bodemsysteem. In feite werd dus uitsluitend primaire afbraak gemeten: zodanige transformatie dat de stof niet langer als de oorspronkelijk aanwezige chloorfenol wordt teruggevonden m.b.v. de gehanteerde analysemethode.

In paragraaf 4.2 wordt het eerste afbraakexperiment beschreven. Deze proef diende als vooronderzoek voor een tweede experiment, dat groter van opzet was. Bij het uitvoeren van de tweede proef werd gebruik gemaakt van de ervaringen met het eerste experiment. De rapportage ervan (zie 4.3) is dan ook een vervolg op het verslag van het vooronderzoek (zie 4.2).

4.2 Vooronderzoek

4.2.1 Opzet

De afbraakproeven werden uitgevoerd met drie verschillende grondsoorten:

- Podzol (Kootwijk)
- Eerdgrond (Holten)
- Zeeklei (Maasdijk)

(In bijlage 3.1 zijn de gronden aan de hand van een aantal eigenschappen gekarakteriseerd.)

Van deze grondsoorten werd vers, veldvochtig bodemmateriaal van de 10-20 cm laag gebruikt. Dit werd gehomogeniseerd en gezeefd door een zeef van 2 mm om grof materiaal te verwijderen.

De afbraakproeven werden uitgevoerd met zes verschillende chloorfenolen, die in een cocktail aan de gronden werden toegevoegd:

- 3-monochloorfenol
- 4-monochloorfenol
- 3,4-dichloorfenol
- 2,4,5-trichloorfenol
- 2,3,4,6-tetrachloorfenol
- pentachloorfenol

Dit zijn dezelfde verbindingen die bij de kolomproeven werden gebruikt, waarbij 4-monochloorfenol als extra, redelijk afbreekbaar chloorfenol werd toegevoegd.

Om een goede indruk van het afbraakproces te krijgen werd besloten de gronden na 0, 1, 3, 10, 30 en eventueel 100 dagen te bemonsteren. De monsters van dag 1 en dag 3 zouden alleen geanalyseerd worden indien de analyseresultaten van de monsters van dag 10 daartoe aanleiding zouden geven.

De afbraakproeven werden opgestart in een periode dat de analyse van chloorfenolen nog niet vlekkeloos verliep. Er waren problemen bij de analyse van de monsters van dag 0 en dag 10. De resultaten van deze monsterdagen konden daarom niet zonder meer bij de interpretatie worden gebruikt. (In 4.2.4 wordt beschreven op welke manier de resultaten van dag 0 en dag 10 zijn bewerkt, om desondanks gebruikt te kunnen worden.) Om toch zoveel mogelijk informatie over de (evt.) afbraak te krijgen, zijn de monsters van dag 1 en dag 3 later alsnog geanalyseerd, toen de analyse geen problemen meer opleverde.

De laatste bemonstering is uitgevoerd op dag 76, in plaats van op dag 100, in verband met de tussentijds geconstateerde afbraak.

De proeven werden zowel aëroob als anaëroob en zowel steriel als niet-steriel uitgevoerd. Dat wil dus zeggen:

- * aëroob steriel
- * aëroob niet-steriel
- * anaëroob steriel
- * anaëroob niet-steriel

Aangezien alle behandelingen in duplo werden ingezet leverde deze werkwijze 24 flessen op.

De flessen werden bij een temperatuur van 10 °C in het donker bewaard.

4.2.2 Onderzoeksvragen

Er is geprobeerd om een antwoord te vinden op de volgende onderzoeksvragen:

- A- Verdwijnt er chloorfenol uit de verschillende gronden binnen het tijdsbestek van de proef?
- B- Kan deze (eventuele) verdwijning worden toegeschreven aan microbiologische afbraak? In dat geval moet er verschil bestaan tussen de steriele en niet-steriele potten. Is dat zo?
- C- Kan er onderscheid worden gemaakt tussen aërobe en anaërobe afbraak?
- D- Voor zover mogelijk: kwantificering van afbraakparameters.

4.2.3 Uitvoering van de proef

Besloten werd de toe te voegen hoeveelheid chloorfenolen overeen te laten komen met één van de concentratieseries die voor de adsorptieproeven was gebruikt: 100 ug/l monochloorfenol, 50 ug/l dichloorfenol, 20 ug/l trichloorfenol, 10 ug/l tetrachloorfenol en 10 ug/l pentachloorfenol.

Aangezien uit de resultaten van de adsorptieproeven bleek dat bij deze concentratieserie de gevoeligheid van de analyse voor de monochloorfenolen vrij laag was, werd besloten de concentratie monochloorfenol op te voeren tot 200 ug/l.

Om de vochtigheid van de drie gebruikte gronden niet al te zeer te beïnvloeden werd besloten dat per 100 gram grond niet meer dan 5 ml oplossing mocht worden toegevoegd. Dit betekende, dat de concentraties in de toe te voegen oplossing 20 mg/l monochloorfenol, 5 mg/l dichloorfenol, 2 mg/l trichloorfenol, 1 mg/l tetrachloorfenol en 1 mg/l pentachloorfenol moesten zijn.

De stockoplossing werd gemaakt in pure methanol; deze oplossing steriliseert zichzelf. De verdunningen werden gemaakt in steriel water. Voor pentachloorfenol, dat de laagste oplosbaarheid heeft, leverde dit nog net geen problemen op met de oplosbaarheid (14 mg/l bij 20 °C).

Om een zo homogeen mogelijke verdeling van de chloorfenolen over de grond te verkrijgen werd telkens aan 100 gram grond 5 ml van de bovengenoemde chloorfenoloplossing toegevoegd, waarna de grond goed geroerd werd. Vervolgens werden de zo gevormde vijf porties van 100 gram samengevoegd en nogmaals goed geroerd. Daarna werden vier infuusflessen van 1 liter ieder met 100 gram van deze grond gevuld. Voor de steriele proeven werden de grond en de flessen vooraf met behulp van een autoclaaf gesteriliseerd (20 min, 121 °C).

Voor de anaërobe proeven werden de flessen afgesloten met een butylrubberen septum en met stikstof doorgeblazen. Hiertoe werden twee injectienaalden door het septum gestoken, één voor aanvoer en één voor afvoer. Uit gasanalyses bleek dat het volume boven de grond zes tot acht keer moest worden ververst om alle zuurstof te verwijderen. Om praktische redenen was het niet mogelijk de anaërobe flessen onder anaërobe omstandigheden te bemonsteren; de flessen moesten na elke bemonstering opnieuw met stikstof worden doorgeblazen. Om uitdrogen van de grond te voorkomen werd besloten ook de aërobe flessen af te sluiten. Wel werden de flessen van tijd tot tijd geopend om te voorkomen dat ook deze flessen anaëroob zouden worden.

Voor de analyse van de grond was een hoeveelheid van 1,5 gram nodig. Om een zo homogeen mogelijk monster te krijgen werd ca. 3 gram grond met kleine schepjes van verschillende plaatsen uit de flessen gehaald. Deze mengmonsters werden onmiddellijk bij een temperatuur van -70 °C ingevroren.

De analysemethode staat beschreven in paragraaf 3.3.5; er is gewerkt volgens methode A omdat methode B op dat moment nog niet beschikbaar was.

4.2.4 Constructie van de afbraakcurven

4.2.4.1 Inleiding

De analyse van de monsters van dag 0 en dag 10 leverde problemen op. Het bleek niet mogelijk te zijn de GC-piekoppervlakken van de monsters te relateren aan die van standaarden, omdat de resultaten van de standaarden weggefallen waren. Dit leverde ernstige problemen op bij de constructie van de afbraakcurven. Het is ondoenlijk om een redelijk accurate curve te maken met uitsluitend waarnemingen op dag 1, dag 3, dag 30 en dag 76. (Bovendien zijn op dag 30 de resultaten in podzol nog weggefallen.)

Het blijkt dat de geteste chloorfenolen bij deze proefomstandigheden allemaal binnen 30 dagen voor meer dan 50% verdwijnen.

Wanneer verondersteld wordt, dat de afbraak verloopt volgens een eerste-orde proces, wordt het tijdstip, waarop 50% van de stof is verdwenen, de halfwaardetijd genoemd. In het vervolg wordt met "halfwaardetijd" dit punt van 50% verdwijning bedoeld, hoewel geen veronderstellingen zijn gedaan over de orde van het afbraakproces. De concentratie op dag 10 is dus een belangrijk gegeven, omdat de helling van de afbraakcurve van invloed is op de bepaling van de halfwaardetijd.

De beginconcentratie is ook een essentieel gegeven voor de bepaling van de halfwaardetijd en van de lengte van een eventuele lagfase.

Om toch een indruk te krijgen van het afbraakproces zijn de beschikbare gegevens van dag 0 en dag 10 zodanig bewerkt, dat de concentraties chloorfenolen op deze dagen geschat konden worden. Deze gegevens zijn vervolgens toegevoegd aan de (meer betrouwbare!) gegevens van de overige monsterdagen. Op deze manier kon dus toch een afbraakcurve worden geconstrueerd.

Men dient echter bij de interpretatie van de curven terdege rekening te houden met bovenstaande bewerkingen.

4.2.4.2 Bewerking van de resultaten van dag 0

Ervan uitgaande, dat de concentratie op dag 0 een goede weergave is van de toegediende concentratie (dus nog geen afbraak, adsorptie etc.), zijn de oppervlakken van de GC-pieken per stof in elk monster vergeleken. Doordat de chloorfenoloplossing in vaste hoeveelheden werd toegediend aan kleine porties grond, die vervolgens werden gemengd en weer gesplitst (zie 4.2.3) kan een inhomogene verdeling over de potten zijn ontstaan. Gemiddeld echter zullen de concentraties in alle potten gelijk zijn geweest. Per stof zijn daarom de piekoppervlakken in de 24 monsters van dag 0 gemiddeld.

Dit gemiddelde is vervolgens beschouwd als standaard met de volgende concentraties:

3-monochloorfenol	200 ug/l
4-monochloorfenol	200 ug/l
3,4-dichloorfenol	50 ug/l
2,4,5-trichloorfenol	20 ug/l
2,3,4,6-tetrachloorfenol	10 ug/l
pentachloorfenol	10 ug/l

De gemeten piekoppervlakken in de monsters zijn aan deze "standaard" gerelateerd. Voor pentachloorfenol ontbreken deze gegevens echter, doordat voor deze stof ook geen piekoppervlakken bekend zijn.

4.2.4.3 Bewerking van de resultaten van dag 10

Door het wegvallen van de resultaten van de standaarden konden de gemeten piekoppervlakken op dag 10 niet direct gerelateerd worden aan bekende concentraties.

In de potten met steriele podzolgrond bleken tussen dag 3 en dag 30 de concentraties di-, tri- en tetrachloorfenol slechts weinig veranderd te zijn. Daarom is de concentratie in podzolgrond op dag 10 geschat door lineaire interpolatie tussen de gemiddelde concentraties op dag 3 en dag 30 in de steriele potten met podzolgrond (zie bijlage 4.1).

De concentraties voor di-, tri- en tetrachloorfenol in de overige monsters zijn vervolgens berekend met behulp van de op deze wijze gevonden relatie tussen piekhoogte en concentratie.

Deze werkwijze mag niet worden toegepast voor de beide monochloorfenolen, omdat hun concentraties tussen dag 3 en dag 30 dermate veranderd waren, dat lineaire interpolatie geen betrouwbare benadering zou opleveren. Voor pentachloorfenol zijn de piekoppervlakken op dag 10 helemaal weggevallen, zodat deze werkwijze ook niet toegepast kon worden. Voor deze stoffen zijn daarom geen concentraties op dag 10 bekend.

4.2.5 Resultaten en discussie

4.2.5.1 Inleiding

In de bijlagen 1 t/m 3 staan de concentraties (ug/kg) weergegeven in de monsters op de verschillende bemonsteringsdata. (Bijlage 1 a+b: podzol, bijlage 2 a+b: zeeklei, en bijlage 3 a+b: eerdgrond.)

Teneinde na te kunnen gaan of er binnen het tijdsbestek van de proef chloorfenol uit de potten verdwenen was, is in eerste instantie de gemiddelde concentratie berekend in de aërobe en anaërobe potten samen. Hierbij werd onderscheid gemaakt tussen de steriele en niet-steriele behandeling. De gemiddelde concentraties werden grafisch weergegeven als functie van de tijd; dit is te zien in de figuren 1 t/m 3.

In de figuur is duidelijk te zien dat er inderdaad chloorfenol verdwijnt. Deze verdwijning kan de volgende oorzaken hebben:

- microbiologische afbraak
- chemische afbraak,
- adsorptie
- vorming van gebonden residuen
- vervluchtiging

Het blijkt dat TOC-concentraties in waterextracten van gesteriliseerde grond 3 tot 7 keer hoger zijn dan die van niet-steriele grond. De afname van organisch koolstof in de grond is daarbij echter zeer gering (Lagas et al. 1986). Hoewel de structuur van de gronden door het autoclaveren dus wel wordt beïnvloed, is aangenomen, dat chemische afbraak, adsorptie, vorming van gebonden residuen en vervluchtiging in de steriele en niet-steriele potten van dezelfde grootte-orde zijn. Het verschil in de verdwijningssnelheden in de steriele en niet-steriele potten kan dan ook (geheel) worden toegeschreven aan microbiologische afbraak. Het blijkt, dat in eerdgrond, podzol en zeeklei alle bij deze proef gebruikte chloorfenolen in meer of mindere mate microbiologisch worden afgebroken.

Op dag 52 werden de "steriele" potten gecontroleerd op steriliteit. Toen bleek dat slechts drie van de twaalf potten daadwerkelijk steriel waren gebleven. Deze potten bevatten alledrie podzolgrond. Hiermee zou verklaard kunnen worden, waarom in eerdgrond en zeeklei de concentraties chloorfenolen in de steriele potten afnemen in de loop van de tijd, terwijl in de steriele potten met podzolgrond de gemiddelde concentraties ongeveer constant blijven.

Waarom in een aantal gevallen de gemiddelde concentratie in de steriele potten aanvankelijk toeneemt, om vervolgens weer te dalen (zie de figuren 1 t/m 3) kan niet goed worden verklaard. Mogelijk is dit een gevolg van de analytische problemen.

4.2.5.2 Vergelijking van de afbraak in drie grondsoorten

In de figuren 1 t/m 3 is de gemiddelde concentratie als functie van de tijd uitgezet voor alle drie de grondsoorten. De gemiddelden zijn berekend met de resultaten van de aërobe en anaërobe potten samen; het zijn dus gemiddelden van vier concentraties.

Deze grafieken maken het mogelijk de drie grondsoorten onderling te vergelijken met betrekking tot hun vermogen om chloorfenolen af te breken.

Omdat echter geen gegevens bekend zijn van podzol op dag 30, kan voor podzol niet een echte afbraakcurve worden geconstrueerd. De meetpunten van dag 3 en dag 76 zijn met een rechte lijn verbonden; in werkelijkheid hoeft de afbraak niet noodzakelijk lineair te zijn verlopen. Bij het vergelijken van de curven dient hiermee rekening te worden gehouden.

Men kan een indruk krijgen van de halfwaardetijd door op de tijdas af te lezen wanneer de concentratie van elk chloorfenol in de niet-steriele potten tot de helft is gedaald.

Deze methode geeft slechts een indruk van de halfwaardetijd, om de volgende redenen:

A-De curven zijn gemiddelden voor aërobe en anaërobe afbraak samen, terwijl de onderlinge spreiding van de meetwaarden relatief groot is. Het is dus de vraag of het geoorloofd is om met gemiddelden te rekenen (zie ook 4.2.5.3).

B-Er zijn slechts weinig betrouwbare meetgegevens beschikbaar om een afbraakcurve te construeren. Juist de punten die voor de bepaling van de halfwaardetijd van belang zijn (dag 0 en dag 10), zijn twijfelachtig.

C- Er zijn te weinig meetgegevens om een uitspraak te kunnen doen over een eventuele lagfase. De lengte van de lagfase mag men formeel niet meerekenen bij het bepalen van de halfwaardetijd. In het geval dat er van een (niet herkende) lagfase sprake is, wordt dus een te hoge halfwaardetijd opgegeven.

Tabel 4.1 geeft een overzicht van de halfwaardetijden van de zes gebruikte chloorfenolen in de verschillende grondsoorten. Hierbij is de schatting voor podzol dus het minst accuraat, vanwege het ontbreken van de gegevens op dag 30.

Tabel 4.1. Benadering van de halfwaardetijden (d) in drie grondsoorten

	zeeklei	eerdgrond	podzol
3-monochloorfenol	1	15	(2)
4-monochloorfenol	1	15	(30)
3,4-dichloorfenol	4	13	(7)
2,4,5-trichloorfenol	15	28	(32)
2,3,4,6-tetrachloorfenol	8	14	(lagfase?)
pentachloorfenol	15	62	(28)

Het blijkt, dat de vorm van de afbraakcurve per grondsoort verschilt; de halfwaardetijd blijkt eveneens afhankelijk te zijn van de grond.

Algemeen kan worden gesteld, dat de chloorfenolen die in deze proef gebruikt zijn, in zeeklei het snelst worden afgebroken. De afbraaksnelheden in podzolgrond en eerdgrond lijken niet veel te verschillen (zie fig. 1 t/m 3).

De significant langzamere afbraak in eerdgrond zou een gevolg kunnen zijn van de sterkere adsorptie van chloorfenolen aan eerdgrond (zie Lagas et al. 1986).

In tabel 4.1 is te zien, dat van de zes geteste chloorfenolen tri- en pentachloorfenol de langste halfwaardetijd hebben. De beide monochloorfenolen worden relatief het snelst afgebroken, terwijl di- en tetrachloorfenol een soort tussenpositie innemen, die afhankelijk is van de grondsoort.

Tabel 4.2 laat zien, welk percentage afbraak na 76 dagen is bereikt.

Tabel 4.2. Overzicht van de afbraak na 76 dagen.

	PZ-NS	PZ-S	ZK-NS	ZK-S	EG-NS	EG-S
mono3	95%	0%	99%	94%	99%	43%
mono4	69%	0%	90%	86%	93%	31%
di	100%	0%	90%	67%	99%	46%
tri	91%	0%	76%	53%	66%	41%
tetra	93%	0%	85%	73%	79%	51%
penta	84%	0%	XX	45%	52%	XX

(N.B. voor pentachloorfenol is de concentratie op dag 0 niet bekend, zodat voor deze stof het afbraakpercentage is berekend m.b.v. de concentratie op dag 1.)

Het blijkt, dat in de niet-steriele gronden na 76 dagen van pentachloorfenol nog het meest over is. Het relatief lage afbraakpercentage van 4-monochloorfenol in podzol wordt veroorzaakt doordat de concentratie na verloop van tijd weer toeneemt, mogelijk als gevolg van vorming uit hoger gechloreerde fenolen.

Na pentachloorfenol blijkt 2,4,5-trichloorfenol het meest persistent te zijn. Het afbraakpercentage van 2,3,4,6-tetrachloorfenol varieert tussen 79% in eerdgrond tot 93% in podzolgrond; het is daarmee de stof die na 2,4,5-trichloorfenol het meest persistent is. De volgende stof in deze reeks is 3,4-dichloorfenol, die iets slechter blijkt af te breken dan 3-monochloorfenol. (Dit geldt echter niet voor podzolgrond.) De minst persistente stof uit dit experiment is 3-monochloorfenol.

Deze reeks met oplopende persistentie: 3- en 4-monoCF, 3,4-diCF, 2,3,4,6-tetraCF, 2,4,5-triCF, pentaCF weerspiegelt ook de reeks met oplopende halfwaardetijden (zie tabel 4.1).

4.2.5.3 Verschil tussen aërobe en anaërobe afbraak

Omdat voor eerdgrond en podzolgrond te weinig bruikbare meetgegevens voorhanden waren, is het niet mogelijk om voor deze gronden uitspraken te doen over evt. verschillen tussen aërobe en anaërobe afbraak.

Voor zeeklei is in figuur 4 het concentratieverloop uitgezet als functie van de tijd in de verschillende aërobe en anaërobe potten afzonderlijk. In de figuren is te zien, dat het concentratieverloop van di-, tri-, tetra- en pentachloorfenol in één van de anaërobe potten duidelijk verschilt van die in de beide aërobe potten en de tweede anaërobe pot. Waarschijnlijk is slechts één van de twee potten tijdens de proef anaëroob gebleven.

In de pot "anaëroob-duplo" blijkt de afbraak van di-, tri-, tetra- en pentachloorfenol significant langzamer te zijn verlopen dan in de aërobe potten. Er kan nu direct geconcludeerd worden, dat het werken met gemiddelde concentraties in de steriele en niet-steriele potten (dus anaëroob en aëroob samen) niet altijd geoorloofd is. Omdat de meetresultaten echter zo onvolledig zijn, is in de vorige paragraaf deze werkwijze toch toegepast, om desondanks enkele (kwalitatieve) uitspraken te kunnen doen.

In de anaërobe pot met zeeklei blijken na 76 dagen slechts de volgende percentages afbraak te zijn opgetreden: dichloorfenol 20 %, trichloorfenol 37%, tetrachloorfenol 53% en pentachloorfenol 54%; tegen 85-100 % in de aërobe potten.

De beide monochloorfenolen vertonen een beeld, dat hiervan afwijkt. 4-monochloorfenol is na 30 dagen in alle vier de potten voor 100% verdwenen. Het concentratieverloop is in alle potten ongeveer gelijk. Op dag 76 blijkt er echter in één aërobe en één anaërobe pot weer 4-monochloorfenol voor te komen. Er zou onderzocht moeten worden, of dit misschien veroorzaakt wordt doordat 4-monochloorfenol gevormd wordt bij de afbraak van chloorfenolen met meer dan één chlooratoom. (Overigens is het waarschijnlijk, dat in dat geval op dag 30 ook 4-monochloorfenol wordt aangetoond. Bij deze proef werd echter 0% gevonden.)

Het blijkt, dat het concentratieverloop van 3-monochloorfenol in alle vier de potten verschillend is. Er blijkt geen consequent verschil te bestaan tussen het concentratieverloop in de aërobe en anaërobe potten. Voor 3-monochloorfenol is de snelheid van aërobe en anaërobe afbraak ongeveer gelijk: zowel aëroob als anaëroob is na 76 dagen 97-100 % van het chloorfenol verdwenen.

4.2.6 Conclusies uit het vooronderzoek

Hoewel er bij dit afbraakexperiment nogal wat zaken verkeerd zijn gelopen (geen hanteerbare resultaten van dag 0 en dag 10, steriele potten niet lang genoeg steriel, aërobie in anaërobe potten, en het wegvallen van resultaten voor podzol op dag 30), kan toch een globaal antwoord worden gegeven op de onderzoeksvragen uit 4.2.2.

- A. Er blijkt inderdaad chloorfenol te "verdwijnen" tijdens de proef.
- B. Omdat de concentraties in de niet-steriele potten op alle tijdstippen lager zijn dan in de steriele potten, mag aangenomen worden dat er hier sprake is van microbiologische afbraak.
- C. In zeeklei blijkt het concentratieverloop van 3,4-di-, 2,4,5-tri-, 2,3,4,6-tetra- en pentachloorfenol in één van de anaërobe potten te verschillen van het aërobe verloop. In de anaërobe pot blijven de concentraties hoger dan in de aërobe potten. Dit suggereert dat de aërobe afbraak van deze stoffen in zeeklei sneller verloopt dan de anaërobe.
- D. Doordat nogal wat ontbrekende meetgegevens moesten worden benaderd d.m.v. interpolatie, was het niet mogelijk om exacte afbraakcurven te construeren. Het leek daarom niet zinvol om uit de beschikbare gegevens conclusies te trekken over afbraakparameters. De halfwaardetijden, die in 4.2.5.2 worden opgegeven, zijn slechts ruwe benaderingen van de werkelijke waarden. Er kan wel geconcludeerd worden, dat de primaire microbiologische afbraak het snelst verloopt in zeeklei, gevolgd door (podzol en) eerdgrond.

4.2.7 Aanbevelingen t.b.v. verder onderzoek

A- Uit de resultaten valt af te leiden, dat in de anaërobe potten na verloop van tijd aërobie is opgetreden. Dit is waarschijnlijk gebeurd tijdens de monsternamen. Er zou nagegaan moeten worden, in hoeverre deze problemen te voorkomen zijn. Bij herhaling van het experiment moeten de anaërobe potten regelmatig op aërobie worden gecontroleerd.

B- Het is gebleken, dat tijdens de proef besmetting van de steriele potten heeft plaatsgevonden. De steriliteit van de potten zou daarom regelmatig gecontroleerd moeten worden (idealerweise bij elke monsternamen). Behalve de gronden, zouden ook de toe te voegen vloeistoffen van te voren gesteriliseerd moeten worden (bijvoorbeeld door steriel filtreren).

C- Door de wijze van toedienen en mengen van de grond en de chloorfenoloplossing (zie 4.2.3) kan een inhomogene verdeling van de chloorfenolen over de potten zijn ontstaan. Dit kan voorkomen worden wanneer voor elke pot apart 100 gram grond met 5 ml oplossing wordt gemengd. Het mengen en splitsen van de porties van 100 gram kan dan achterwege blijven.

D- Er moet nagegaan worden, of de aanvankelijke stijging van de concentraties van sommige chloorfenolen te wijten is geweest aan onnauwkeurigheden in de analyse, of dat er sprake is van een verschijnsel, dat met het (nog vast te stellen?) afbraakmechanisme te maken heeft.

E- Bovendien moet worden nagegaan, of de toename van de concentratie 4-monochloorfenol in de potten met zeeklei verklaarbaar is door metaboliëtvorming uit hoger gechlloreerde fenolen.

F- In plaats van de monsternamen op dag 1 lijkt het verstandig om op dag 20 een bemonstering uit te voeren. Dit om een nauwkeuriger bepaling van de halfwaardetijd mogelijk te maken.

G- Gezien de geringe informatie, die de afbraakcurven uit dit experiment hebben opgeleverd, is een evt. verband met adsorptie en de vorming van gebonden residuen buiten beschouwing gelaten. Het is echter zeer belangrijk meer informatie over dit verband te verzamelen. Met name evt. nalevering van chloorfenolen door desorptie kan van invloed zijn op de afbraak!

H- Nader onderzoek naar de verschillen tussen aërobe en anaërobe afbraak is gewenst.

I- Het is nuttig aandacht te besteden aan eventuele verbanden met de pH en het organische stof-gehalte van de gebruikte grondsoorten.

4.2.8 Figuren en bijlagen

Figuur 4.1. Concentratieverloop in podzol, steriel en niet-steriel.
(Gemiddelde waarden, in aërobe en anaërobe potten samen.)

Figuur 4.2. Concentratieverloop in zeeklei, steriel en niet-steriel.
(Gemiddelde waarden in aërobe en anaërobe potten samen.)

Figuur 4.3. Concentratieverloop in eerdgrond, steriel en niet-steriel.
(Gemiddelde waarden in aërobe en anaërobe potten samen.)

Figuur 4.4. Afbraak in zeeklei (niet-steriel). Aërobe en anaërobe
potten afzonderlijk.

Bijlage 4.1. Overzicht analyseresultaten in podzol.

Bijlage 4.2. Overzicht analyseresultaten in zeeklei.

Bijlage 4.3. Overzicht analyseresultaten in eerdgrond.

4.3 Verbeterd afbraakexperiment

4.3.1 Inleiding

Omdat bij het vooronderzoek was gebleken dat chloorfenolen microbiologisch kunnen worden afgebroken (zie 4.2.6), leek het zinvol om een tweede, meer uitgebreide degradatieproef uit te voeren. De proefopzet voor dit experiment (zie 4.3.2) werd gemaakt aan de hand van de ervaringen met het vooronderzoek. Het belangrijkste verschil met het vooronderzoek bestaat hieruit, dat in de nieuwe opzet op elke monsterdag potten werden "geslacht" en volledig in bewerking werden genomen, terwijl het vooronderzoek een batch-experiment betrof. De onderzoeksvragen, die bij het vooronderzoek werden gehanteerd, zijn bij dit experiment gehandhaafd (zie 4.2.2).

4.3.2 Materialen en methoden

De proeven werden uitgevoerd met vier grondsoorten, afkomstig van locaties in Kootwijk (podzol), Katwijk (duinzand), Maasdijk (zeeklei) Rolde (eerdgrond). In vergelijking met de gronden uit het vooronderzoek is duinzand-Katwijk extra toegevoegd om uitspraken te kunnen doen over de biodegradatie bij het kolomexperiment met duinzand, en werd Holten vervangen door Rolde als eerdgrond om al te sterke sorptie uit te sluiten. Voor de fysische karakterisering van de gronden wordt verwezen naar bijlage 3.1.

Op 11 februari 1987 werd op elke locatie 4 kg grond verzameld van de bodemlaag 5-15 cm onder maaiveld. De grond werd verzameld in plastic zakken, gezeefd over een zeef met maaswijdte 4 mm en gehomogeniseerd. (Alvorens te zeven werd de grond uit Rolde echter eerst een nacht aan de lucht gedroogd bij 20 °C.)

Het voorbehandelde bodemmateriaal werd daarna in porties van 20 gram in 100 schone infuusflessen van 100 ml gedaan.

Van elke grondsoort werden 50 flesjes gesteriliseerd in een autoclaaf (20 min., 121 °C). Dit werd na 72 uur herhaald.

Op elke monsterdag werd de steriliteit van de te analyseren flesjes getest (uitplaattests). Hiertoe werd 0.2 ml van het boraxextract met behulp van een steriele pipet opgebracht op een voedingsbodem van nutriënt-agar, die bij een temperatuur van 10 °C in het donker werd geïncubeerd. Na 10 dagen werden de platen kwalitatief op groei beoordeeld.

Om vast te kunnen stellen of er verschillen bestaan tussen aërobe en anaërobe afbraak werden van elke grondsoort 24 steriele en 24 niet-steriele flessen met grond m.b.v. een begassingsinstallatie vacuum gezogen en met helium gevuld. Deze handeling werd driemaal herhaald om volledige zuurstofloosheid te verkrijgen. (Bij de steriele flessen werd de helium via een 0.2 µm membraanfilter toegediend.)

Op elke monsterdag werden monsters van de gasfase in een selectie uit de flesjes m.b.v. GC geanalyseerd om de mate van (an)aërobie vast te stellen.

De volgende chloorfenolen werden bij de experimenten gebruikt (dosering tussen haakjes):

* 3-monochloorfenol	(1 ug/g)
* 4-monochloorfenol	(1 ug/g)
* 3,4-dichloorfenol	(0.25 ug/g)
* 2,4,5-trichloorfenol	(0.1 ug/g)
* 2,3,4,6-tetrachloorfenol	(0.05 ug/g)
* pentachloorfenol	(0.05 ug/g)

De fenolcocktail werd van te voren steriel gefiltreerd door een 0.2 um membraanfilter, waarna het met behulp van een steriele injectiespuit aan de grond werd toegediend.

Monsters werden genomen na 0, 3, 10, 20, 30, 40, en 60 dagen. Op elk van deze tijdstippen werden drie flesjes van elke serie in behandeling genomen (i.e. bepaling in triplo). Op dag 0 en dag 60 werden blanco's meebepaald om eventuele veranderingen te kunnen vaststellen, die onafhankelijk van de chloorfenoldosering zijn opgetreden. Op elke monsterdag werden bovendien twee flesjes met alleen chloorfenoloplossing geanalyseerd, ter referentie en als controle op verdamping etc.

Analyse van de monsters gebeurde volgens de methode die beschreven staat in 3.3.5. Er is gewerkt volgens methode B.

4.3.3 Resultaten en discussie

4.3.3.1 Inleiding

In de figuren 4.5 t/m 4.8 is voor de vier grondsoorten de relatieve concentratie chloorfenol weergegeven. De gemeten concentraties werden hierbij gerelateerd aan de concentraties in de gronden op dag 0. In de figuren is direct te zien, dat in de niet-steriele monsters de chloorfenolen sneller verdwijnen dan in de steriele. Dit werd ook waargenomen in het vooronderzoek (zie 4.2.6) en het bevestigt de conclusie, dat chloorfenolen microbiologisch worden afgebroken. Uit de uitplaat-tests is gebleken, dat alle steriele flesjes op één na gedurende het gehele experiment steriel zijn gebleven.

Uit het verloop van de curven kunnen verschillende grootheden worden bepaald:

- * Het beginpunt van de curven ligt niet in alle gevallen bij $C/Co = 1$; het verschil (positief of negatief) geeft een indruk van de gecombineerde effecten van sorptie, sterilisatie, en de onnauwkeurigheid van de toediening en de metingen (zie 4.3.3.2).
- * Het verschil tussen steriele en niet-steriele curven geeft informatie over de microbiologische afbraak; er kan onderscheid worden gemaakt tussen aërobe en anaërobe afbraak (zie 4.3.3.4).
- * Eventuele afname van de concentraties in de steriele monsters geeft informatie over de (ir)reversibele sorptie en over de chemische afbraak, mits gebleken is dat de monsters steriel zijn gebleven (uitplaat-tests); zie 4.3.3.5.
- * De vorm van de afbraakcurven geeft een indruk van het verloop van de afbraak (afbraakparameters).

4.3.3.2 Het effect van steriliseren

In bijlage 4.4 zijn de gemiddelde concentraties in de monsters weergegeven, gerelateerd aan de concentraties in de wateroplossing, die aan de gronden is toegediend. In de bijlage is te zien, dat in gronden met een lage pH het verschil tussen de recoveries op dag 0 van de steriele en de niet-steriele curven groter is. Gedeeltelijk worden deze verschillen veroorzaakt door de onnauwkeurigheid van de toediening en van de metingen, maar dit effect zal in alle gronden ongeveer gelijk zijn; bovendien wordt aangenomen dat de gemiddelde fout gelijk is aan nul.

Microbiologische afbraak kan op dag 0 nog niet hebben plaatsgevonden. De oorzaak van de waargenomen verschillen moet daarom gezocht worden in structuurverandering van de grond en de organische stof, als gevolg van sterilisatie. Autoclaveren beïnvloedt de structuur van de grond en daarmee wordt het twijfelachtig of adsorptie, vorming van gebonden residuen en chemische afbraak niet ook beïnvloed worden. De aanname uit het vooronderzoek, dat autoclaveren niet van invloed is op de chemische afbraak, adsorptie, vorming van gebonden residuen en vervluchtiging, moet daarom met voorzichtigheid gehanteerd worden (zie 4.2.5.1).

Voor duinzand-Katwijk zijn de recoveries op dag 0 van de steriele en niet-steriele monsters ongeveer gelijk; duinzand wordt kennelijk niet of nauwelijks door sterilisatie beïnvloed.

In de overige drie gronden blijken de recoveries op dag 0 van de niet-steriele monsters over het algemeen lager te liggen dan die van de steriele. Een verklaring hiervoor kan zijn, dat door sterilisatie adsorptieplaatsen worden aangetast, waardoor de (instantane, reversibele en/of irreversibele) adsorptie kleiner wordt. Dit is echter in tegenspraak met de waarneming, dat de recovery van chloorfenolen bij een contacttijd van 1 dag vrijwel gelijk is aan 100% (v.d.Velde, 1987).

Sorptie vindt voornamelijk plaats aan de organische stof (zie hoofdstuk 2); het feit dat in een grondsoort zonder organische stof geen significante verschillen in recovery worden gevonden tussen steriel en niet-steriel op dag 0, ondersteunt weer wél de gedachte, dat sterilisatie de sorptie verlaagt (en de recovery verhoogt).

In de figuren 4.5 t/m 4.8 is te zien, dat de recovery van 3-monochloorfenol, 4-monochloorfenol en pentachloorfenol zowel in de steriele als in de niet-steriele monsters vrij laag is. Op grond van de pK_a -waarde van met name pentachloorfenol (zie tabel 3.1) is het niet waarschijnlijk dat dit uitsluitend door hydrofobe sorptie wordt veroorzaakt (zie ook Lagas et al. 1986). Waarschijnlijk worden de lage recoveries veroorzaakt door een samenspel van adsorptiegedrag, snelle afbraak en interferentie bij de metingen.

Nader onderzoek naar de kinetiek van de sorptie en naar de recoveries bij verschillende contacttijden vindt op dit moment plaats.

Overigens moet worden opgemerkt, dat de pH een grotere invloed op het "sterilisatie-effect" blijkt te hebben dan het gehalte aan organisch koolstof. Wanneer de grondsoorten worden gerangschikt op toenemend sterilisatie-effect met bijbehorende pH en percentage organisch koolstof, dan levert dat de volgende reeksen:

STERILISATIE-EFFECT:	Katwijk	< Maasdijk	< Rolde	< Kootwijk
pH:	9.0	7.5	6.0	3.2
% ORGANISCH KOOLSTOF:	<0.1	1.0	3.0	1.0

Een andere verklaring voor de verschillen in de recoveries op dag 0 van de steriele en niet-steriele curven kan zijn, dat organische verbindingen door sterilisatie uit de grond worden vrijgemaakt, afkomstig uit de organische stof. Dit kan interferentie bij de analyses opleveren. Een dergelijke nalevering/mineralisatie van organische verbindingen na dag 0 zou ook een verklaring kunnen zijn voor de vaststelling, dat in de steriele gronden op dag 3 en dag 10 hogere concentraties worden gemeten dan op dag 0.

Omdat het waarschijnlijk is dat door de sterilisatie van de gronden de adsorptie beïnvloed is, en dat er toenemende interferentie optreedt bij de metingen in de steriele monsters, mag niet zonder meer het verschil tussen de steriele en de niet-steriele curven worden aangemerkt als microbiële afbraak.

Wanneer echter de gemeten concentraties op elke monsterdag worden gerelateerd aan de gemeten concentratie in de grond op dag 0 (in plaats van aan de concentratie in de toegevoegde oplossing), dan wordt een reëler beeld gekregen van de microbiële afbraak, omdat dan in elk geval het instantane effect van sterilisatie wordt verrekend.

In de figuren 4.5 t/m 4.8 staan de relatieve concentraties in de monsters weergegeven, gerelateerd aan de concentratie op dag 0. Er wordt nu eenvoudigheidshalve gesteld, dat het verschil tussen de steriele en niet-steriele curven de microbiologische afbraak weergeeft.

4.3.3.3 Gasfasebemonstering

Voorafgaande aan elke bemonstering zijn op de dagen 0 t/m 40 steekproefsgewijs en op dag 60 van alle monsters analyses uitgevoerd van de gasfase, ter controle van de (an)aërobie.

In geen van de aërobe flessen kon een zodanige afname van de zuurstofconcentratie worden vastgesteld, dat de flessen niet meer aëroob genoemd konden worden.

Met betrekking tot de anaërobe flessen werd geconstateerd, dat deze zeker niet altijd anaëroob geweest of gebleven zijn. In figuur 4.9 is de frequentieverdeling aangegeven van verschillende zuurstofgehalten in de monsters volgens een bepaalde klasse-indeling. Deze frequentieverdeling is naast het totaal over de hele proef ook gegeven per monsterdag (mits er waarnemingen zijn gedaan), om te laten zien dat het meest waarschijnlijk is dat de flesjes niet gelekt hebben, maar reeds vanaf het begin niet geheel zuurstofloos zijn geweest. Een algemene conclusie luidt dus, dat beter gesproken kan worden van afbraak onder zuurstofarme omstandigheden in plaats van anaërobe afbraak.

In verschillende monsters (ook steriele) werd CO₂-productie gemeten, welke afkomstig is van mineralisatie van organische stof. De CO₂-productie is het grootst in de monsters van Maasdijk, gevolgd door Rolde, Kootwijk en Katwijk.

(Aan elk flesje is totaal ongeveer 3 umol koolstof in de vorm van chloorfenolen toegediend. Hieruit ontstaat dus maximaal 75ul CO₂ in ca. 100 ml gasfase; maximaal 0.1% van de gevonden CO₂ kan dus afkomstig zijn van omzetting van chloorfenol.)

In de anaërobe monsters is de CO₂-productie beduidend lager dan in de aërobe. In alle gronden worden in de anaëroob-steriele monsters de laagste gehalten aan CO₂ gevonden. Kennelijk is in de anaërobe monsters de mineralisatie van organische stof geringer.

4.3.3.4 Halfwaardetijden

Uit de figuren 4.5 t/m 4.8 blijkt dat in alle gronden alle geteste chloorfenolen in meer of mindere mate microbiologisch worden afgebroken. In de figuren kan bij C/C(dag 0) = 0.5 worden afgelezen hoe lang het duurt voordat 50% van de aanvankelijk aanwezige stof is verdwenen. In tabel 4.3 staan de halfwaardetijden samengevat.

Tabel 4.3 Halfwaardetijden (d) voor de chemische en/of microbiologische aërobe en anaërobe afbraak van zes chloorfenolen in vier grondsoorten

	Katwijk		Maasdiijk		Kootwijk		Rolde	
	A	AN	A	AN	A	AN	A	AN
3-mono	17	26	2	5	6	7	7	8
4-mono	7	6	<1	<1	2	2	2	<1
3,4-di	25	26	8	16	15	14	15	18
2,4,5-tri	24	26	10	19	21	18	27	60
2,3,4,6-tetra	17	20	14	18	26	27	18	35
penta	13	15	18	20	20	>60	19	50

Er kan geconcludeerd worden, dat anaërobe afbraak over het algemeen (iets) langzamer verloopt dan aërobe. Het verschil in halfwaardetijd blijkt het grootst te zijn in eerdgrond-Rolde.

De resultaten in tabel 4.3 zijn in overeenstemming met de resultaten uit het vooronderzoek (zie tabel 4.2), afgezien van kleine verschillen in de halfwaardetijden. Dit kan veroorzaakt zijn doordat de gronden in verschillende jaargetijden werden bemonsterd.

Mogelijk worden de lange halfwaardetijden in gronden met een hoog gehalte aan organische stof veroorzaakt door de vastleggende eigenschappen van deze gronden.

Het zou onderzocht moeten worden, of de snelheidsconstante van desorptie in deze gronden bepalend is voor de afbraaksnelheid.

Bij het begin van het experiment zijn bacterie-tellingen uitgevoerd in de te testen grondsoorten; de resultaten staan in bijlage 3.1.

Wanneer de afbraaksnelheid uitsluitend afhankelijk is van de grootte van de populatie, dan zou men de vier gronden als volgt kunnen rangschikken op afnemende populatie-grootte (en dus afnemende afbraaksnelheid):

MAASDIJK > ROLDE > KATWIJK > KOOTWIJK

In de praktijk blijkt de volgorde van afnemende afbraaksnelheid (i.c. toenemende halfwaardetijd) echter als volgt te zijn (zie tabel 4.3):

MAASDIJK > KOOTWIJK > ROLDE > KATWIJK

Kennelijk is in podzol-Kootwijk de situatie dermate gunstig voor afbraak, dat een relatief kleine populatie toch een snelle afbraak bewerkstelligt. Dit kan samenhangen met de aard en/of de structuur van de organische stof. In zeer zure grond is de organische stof weinig geassocieerd; mogelijk heeft dit tot gevolg dat weinig adsorptie door waterstofbrugvorming kan plaatsvinden. De beschikbaarheid van de chloorfenolen voor de micro-organismen is daardoor groter dan op grond van het percentage koolstof verwacht zou worden.

4.3.3.5 Chemische afbraak

Als gevolg van het geconstateerde sterilisatie-effect (zie 4.3.3.2) blijken de concentraties in de steriele flesjes nogal te fluctueren in de tijd. Enerzijds veroorzaakt chemische afbraak een daling van de chloorfenol-concentratie in de grond, anderzijds veroorzaakt het sterilisatie-effect een stijging. Welk proces overheerst, kan wisselen in de tijd.

De chemische afbraak kan daarom niet worden gekwantificeerd.

4.3.3.6 Persistentie

Op grond van de halfwaardetijden uit tabel 4.3 kan worden geconcludeerd, dat de mate van persistentie van de verschillende chloorfenolen afhankelijk is van de grondsoort en de mate van (an)aërobie. Hieronder zullen de verschillen per chloorfenol worden toegelicht.

4-monochloorfenol breekt in alle gronden het snelst af. In duinzand-Katwijk verloopt de afbraak iets langzamer dan in de overige gronden; een beeld dat ook voor 3-mono-, 3,4-di en 2,4,5-trichloorfenol wordt gevonden. Mogelijk zijn de omstandigheden voor afbraak in duinzand relatief slechter.

3-monochloorfenol heeft een iets grotere halfwaardetijd dan 4-mono (vanwege het chlooratoom op de metaplaats?) en wordt in zeelei-Maasdijk het snelst afgebroken, gevolgd door podzol-Kootwijk en eerdgrond Rolde. In duinzand-Katwijk verloopt de afbraak duidelijk langzamer dan in de overige gronden.

3,4-dichloorfenol is in zeelei-Maasdijk, podzol-Kootwijk en eerdgrond-Rolde de volgende verbinding in de reeks met oplopende halfwaardetijden. In duinzand-Katwijk is mogelijk sprake van een lagfase (ca. 10 dagen). Als dit het geval is, mag men de lengte van de lagfase aftrekken van de periode, waarin 50% van de toegediende hoeveelheid is verdwenen; de aldus gevonden halfwaardetijd komt dan in de buurt van die in de overige gronden.

2,4,5-trichloorfenol wordt in aërobe Maasdijkgrond twee keer zo snel afgebroken als in de overige aërobe gronden. Kennelijk was in deze grond reeds een actieve populatie aanwezig. De anaërobe afbraak in Rolde verloopt zeer langzaam; dit kan enerzijds een gevolg zijn van de slechte beschikbaarheid voor de populatie (want ook aëroob worden lange halfwaardetijden gevonden), anderzijds is er waarschijnlijk sprake van een lagfase. De lengte van de lagfase is echter moeilijk te schatten, omdat de curve slechts zeer langzaam daalt.

2,3,4,6-tetrachloorfenol wordt in het algemeen iets beter afgebroken dan 2,4,5-tri, behalve in podzol-Kootwijk. Voor anaërobe afbraak lijkt in alle gronden een lagfase te bestaan.

pentachloorfenol breekt aëroob het best af in duinzand-Katwijk, gevolgd door podzol-Kootwijk en eerdgrond-Rolde. De curven dalen in eerdgrond-Rolde en podzol-Kootwijk echter slechts zeer langzaam, zodat na 60 dagen nog niet alle stof is verdwenen. Ondanks de relatief korte halfwaardetijden, moet pentachloorfenol in deze grondsoorten dus toch als redelijk persistent worden beschouwd.

De anaërobe curven verlopen erg variabel, behalve weer in duinzand-Katwijk. Het is niet duidelijk waardoor dit veroorzaakt wordt. In zeeklei-Maasdijk, podzol-Kootwijk en eerdgrond-Rolde verloopt de anaërobe afbraak dermate slecht, dat na 60 dagen meer dan 50% van de stof over is. Het gegeven uit de literatuur, dat de anaërobe afbraak beter zou verlopen, blijkt voor deze grondsoorten dus niet op te gaan.

4.3.4 Conclusies en aanbevelingen

Conclusie 1

Evenals in het vooronderzoek werd ook in dit experiment vastgesteld, dat de chloorfenolconcentraties in de flessen na verloop van tijd afnamen.

Conclusie 2

Er bestaat een duidelijk verschil tussen de curven van het steriele concentratieverloop en het niet-steriele verloop. Een deel van dit verschil wordt veroorzaakt door versterkte mineralisatie van organische stof in de steriele monsters.

Chloorfenolen blijken microbiologisch te worden afgebroken in alle geteste grondsoorten.

Sterilisatie van de grond beïnvloedt de structuur; het is de vraag in hoeverre ook het adsorptiegedrag van chloorfenolen en hun chemische afbraak in de steriele grond hierdoor beïnvloed wordt. De chemische afbraak kon door het optreden van dit sterilisatie-effect niet worden gekwantificeerd.

Het is zinvol dit aspect nader te onderzoeken.

Conclusie 3

De anaërobe afbraak van chloorfenolen verloopt over het algemeen iets langzamer dan de aërobe. Het verschil in halfwaardetijd blijkt het grootst te zijn in gronden met een hoog gehalte aan organisch koolstof. Er is geconstateerd, dat de afbraaksnelheid niet alleen wordt bepaald door de populatiegrootte; er zijn aanwijzingen dat ook de pH en de structuur van de organische stof van invloed zijn op de afbraak.

Nader onderzoek naar de afbraakkinetiek en de vorming van degradatieproducten m.b.v. gelabeld materiaal bij de gebruikte lage concentratie is zeer gewenst.

Conclusie 4

Uit de degradatiecurven kon worden afgelezen hoe lang het duurt voordat 50% van de aanvankelijk aanwezige concentratie verdwenen is. In een enkel geval lijkt er sprake te zijn van een lagfase.

De persistentie van de gebruikte chloorfenolen blijkt sterk afhankelijk van de grondsoort en van de mate van (an)aërobie. Het onderzoek naar de kinetiek van de afbraak (o.m. de wiskundige beschrijving van de afbraakcurven) moet in de toekomst voortgezet worden. Daarbij moet ook aandacht besteed worden aan de invloed van de grootte van de snelheidsconstanten van de vorming van gebonden residuen en van adsorptie/desorptie, en aan de invloed van de hoeveelheid biomassa in de grond.

4.3.5 Figuren en bijlagen

Figuur 4.5 Concentratie chloorfenol in duinzand-Katwijk als functie van de tijd, gerelateerd aan de concentratie op dag 0

Figuur 4.6 Concentratie chloorfenol in zeeklei-Maasdijk als functie van de tijd, gerelateerd aan de concentratie op dag 0

Figuur 4.7 Concentratie chloorfenol in podzol-Kootwijk als functie van de tijd, gerelateerd aan de concentratie op dag 0

Figuur 4.8 Concentratie chloorfenol in eerdgrond-Rolde als functie van de tijd, gerelateerd aan de concentratie op dag 0

Figuur 4.9 Frequentieverdeling van zuurstofgehalten in anaërobe flesjes

Bijlage 4.4 Gemiddelde concentraties t.o.v. concentratie op dag 0; verloop in de tijd.

4.4 Conclusies t.a.v. afbreekbaarheid van chloorfenolen

Op grond van de resultaten uit het vooronderzoek en van het verbeterde afbraakexperiment, kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

- Alle geteste chloorfenolen worden in de gebruikte grondsoorten primair getransformeerd.
- Een groot deel van de afbraak geschiedt door micro-organismen. Het is echter niet goed mogelijk om dit aandeel goed te onderscheiden van chemische afbraak.
- De chemische afbraak is niet goed te kwantificeren doordat een sterilisatie-effect gesuperponeerd is op de steriele curven.
- De snelheid van de niet-steriele afbraak is sterk afhankelijk van de grondsoort en enigszins van de mate van (an)aërobie. De persistentie van de verschillende stoffen is daardoor in elke grondsoort anders.
- De vorm van de curven voor een bepaald chloorfenol verschilt per grondsoort; mogelijk is ook de kinetiek verschillend, afhankelijk van mate van aërobie en de beschikbaarheid voor de populatie.
- Nader onderzoek naar productvorming en de afbraakkinetiek onder verschillende omstandigheden in verschillende grondsoorten is gewenst. Met name het toepassen van radioactief gelabelde materialen lijkt hierbij van grote betekenis.

5. REFERENTIES

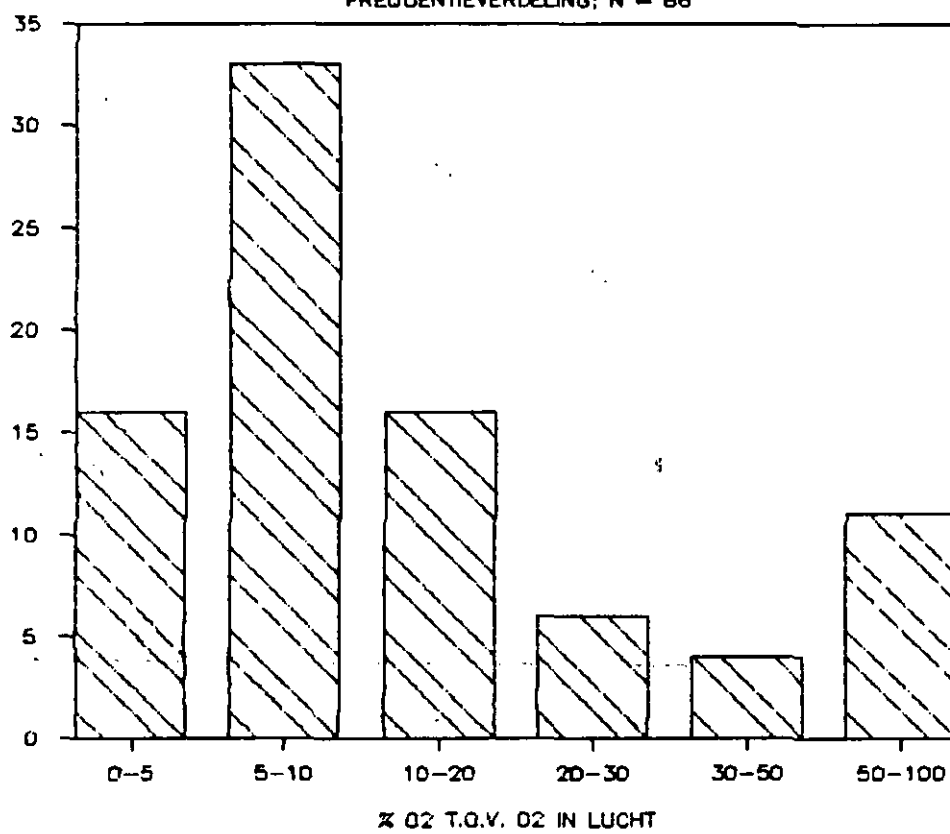
- * J. Artiola-Fortuny & W.H.Fuller
Adsorption of some monohydroxybenzene derivatives by soils
Soil Science jan '82, vol 133, no 1
- * M.D.Baker, C.I.Mayfield & W.E. Inniss
Degradation of chlorophenols in soil, sediment and water at low temperature
Water Research vol 14, 1980, pp 1765-1771
- * G.Borighem & J.Vereecken
Study of the biodegradability of phenol in river water
Ecol. Modell. 4:51-59, 1978
- * S.A.Boyd
Adsorption of substituted phenols by soils
Soil Science vol 134, no 5, nov.1982
- * S.A.Boyd, D.R.Shelton, D.Berry & J.M.Tiedje
Anaerobic degradation of phenolic compounds in digested sludge
Appl. Environ. Microbiol. 46:50-54, 1983
- * S.A.Boyd & D.R.Shelton
Anaerobic degradation of chlorophenols in fresh and acclimated sludge
Appl. Environ. Microbiol., feb '84, pp 272-277
- * J.W.Hamaker & J.M.Thompson
in: "Organic chemicals in the soil environment"
vol 1, C.A.I.Goring, J.W.Hamaker eds., Marcel Dekker inc., New York
1972, p49
- * H₂O 1983
- * P.J.Isaacson & C.R.Frink
Nonreversible sorption of phenolic compounds by sediment fractions:
the role of sediment organic matter
Environ. Sci. Technol., 1984, 18, 43-48
- * P.J.Isaacson
Sorption of phenol vapours and influence of ring substitution
Soil Science vol 140, no 3, sept.'85
- * D.D.Kaufman (1978)
Degradation of pentachlorophenol in soil, and by soil microorganisms
Environm.Sci.Res. 12(1978)135

- * Karickhoff
Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soil
Chemosphere 4 (1981)833
- * P.Lagas, M.C.Snell & H.Wytzes
Sorptie van chloorfenolen in de bodem
RIVM-rapport nr. 728603001, okt.'86
- * Matthes 1984
- * M.D.Mikesell & S.A.Boyd
Reductive dechlorination of the pesticides 2,4-D, 2,4,5-T, and penta-chlorophenol in anaerobic sludges
J. Environ. Qual. vol 14, no 3, 1985
- * N.B.K.Murthy, D.D.Kaufman en G.F.Fries
Degradation of pentachlorophenol (PCP) in aerobic and anaerobic soil
J. Environ. Sci. Health
- * I.Scheunert
Behaviour of ¹⁴C-labelled organic industrial chemicals in soil and leached water
VSGP'87, Noordwijk
- * R.P.Schwarzenbach & J.Westall
Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies
J. Environ. Science & Technol. vol 15, no 11, nov '81
- * H.D.Scott, D.C.Wolf, & T.L.Lavy
Apparent adsorption and microbial degradation of phenol by soil
J. Environ. Qual., vol.11, no 1, 1982
- * H.D.Scott, D.C.Wolf, & T.L.Lavy
Adsorption and degradation of phenol at low concentrations in soil
J. Environ. Qual. vol 21, no 1, 1983
- * S.T.v.d.Velde 1987
stageverslag RIVM, in bewerking
- * K.Verschueren
Handbook of environmental data on organic chemicals
Van Nostrand Reinhold Company, New York 1983
- * R.C.C.Wegman & A.W.M.Hofstee
Chlorophenols in surface waters in the Netherlands (1976-77)
Water Res., 13, (1979) 651
- * R.C.C.Wegman & v.d.Broek
Chlorophenols in river sediment in the Netherlands
Water Res., 17, (1983) 227
- * T.M.Xie & K.Abrahamsson
Direct determination of trace amounts of chlorophenols in fresh water, waste water and sea water
J. Chromatogr. 279, (1983) 199

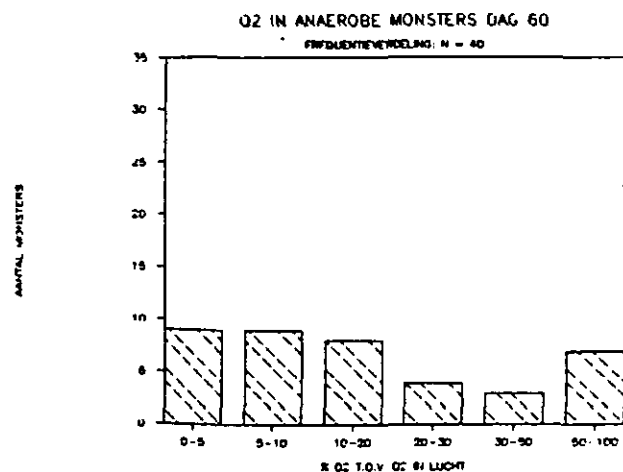
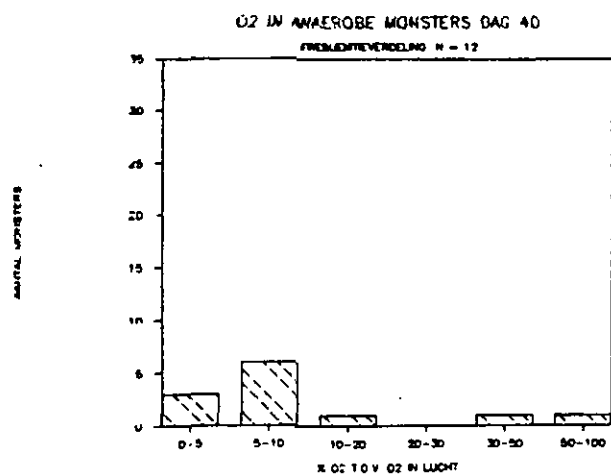
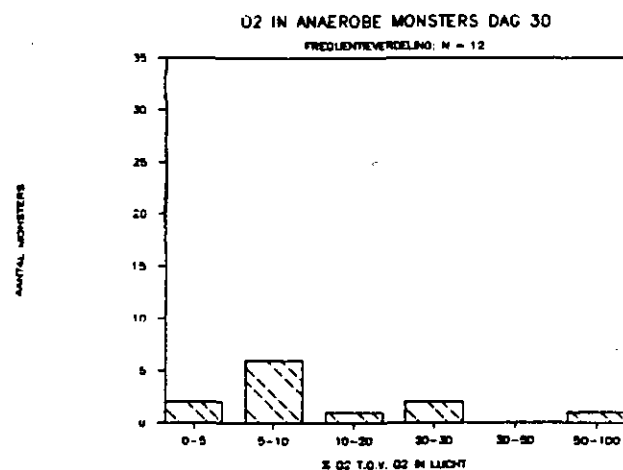
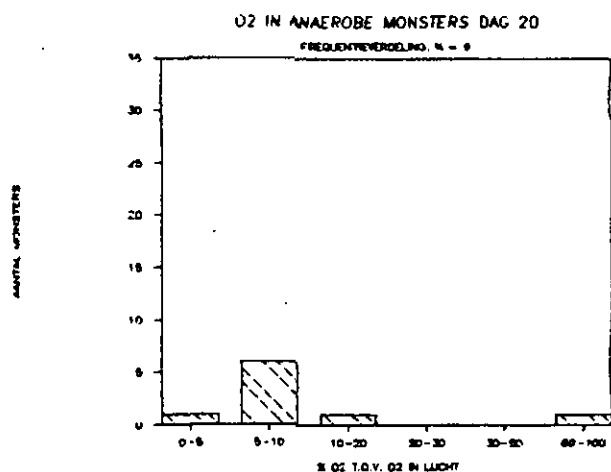
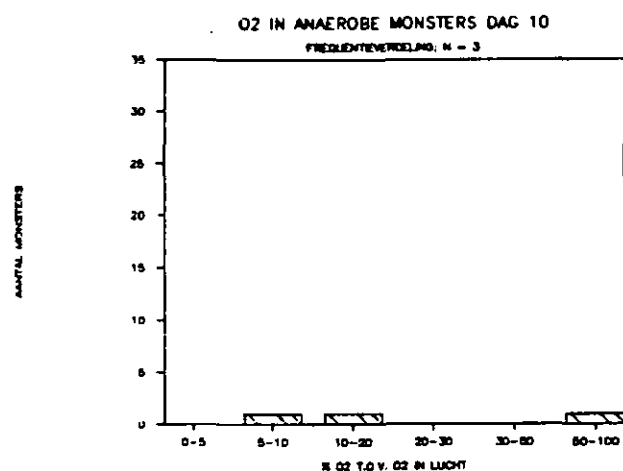
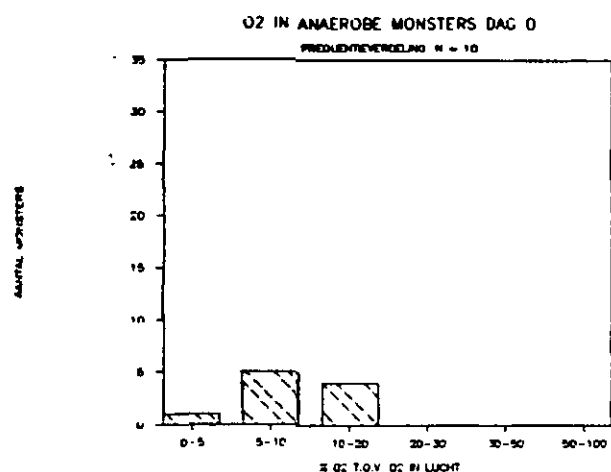
AANTAL MONSTERS

O₂ IN ANAEROBE MONSTERS

FREQUENTIEVERDELING; N = 86

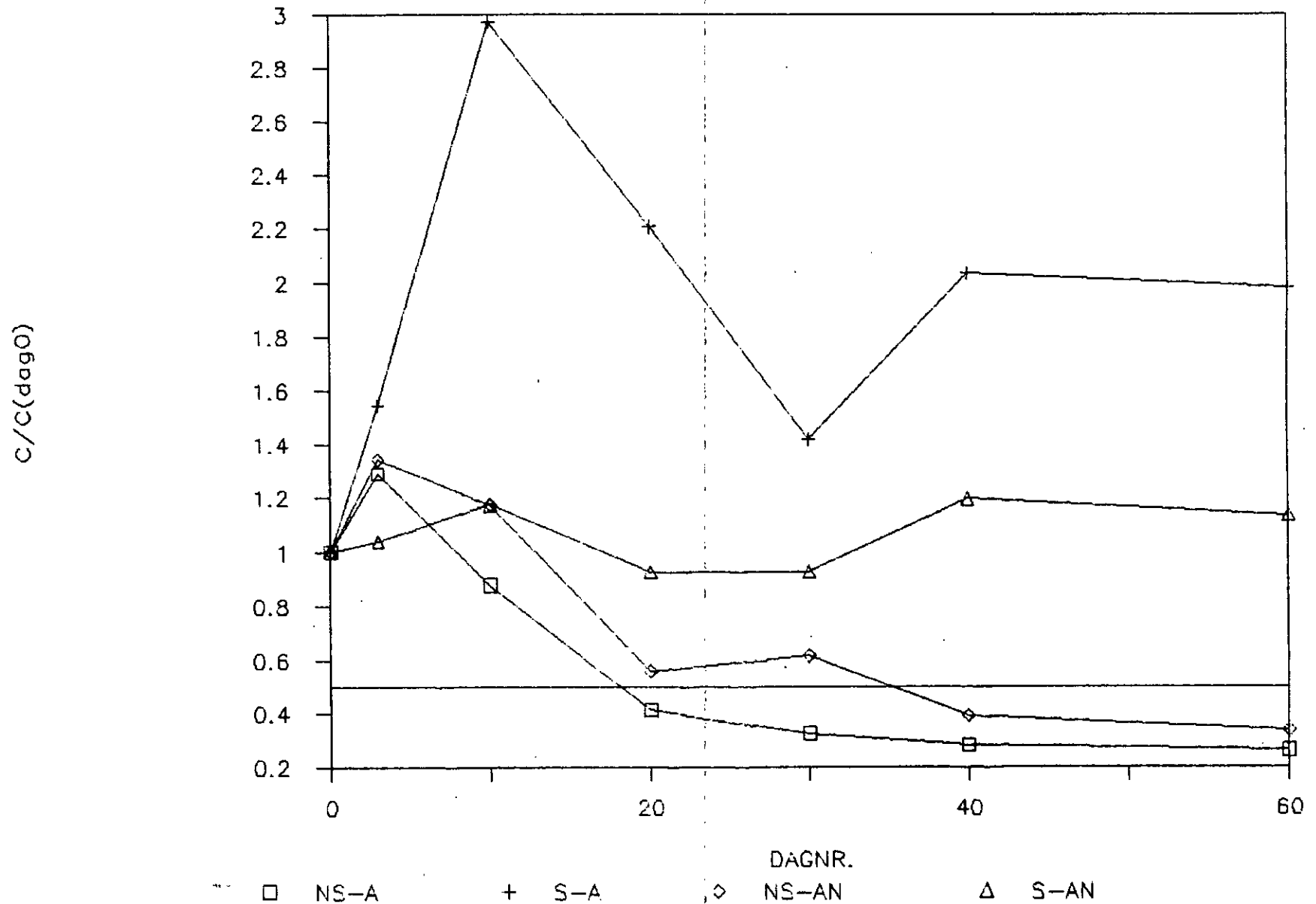


Figuur 4.9 Frequentieverdeling van zuurstofgehalten in anaërobe flesjes



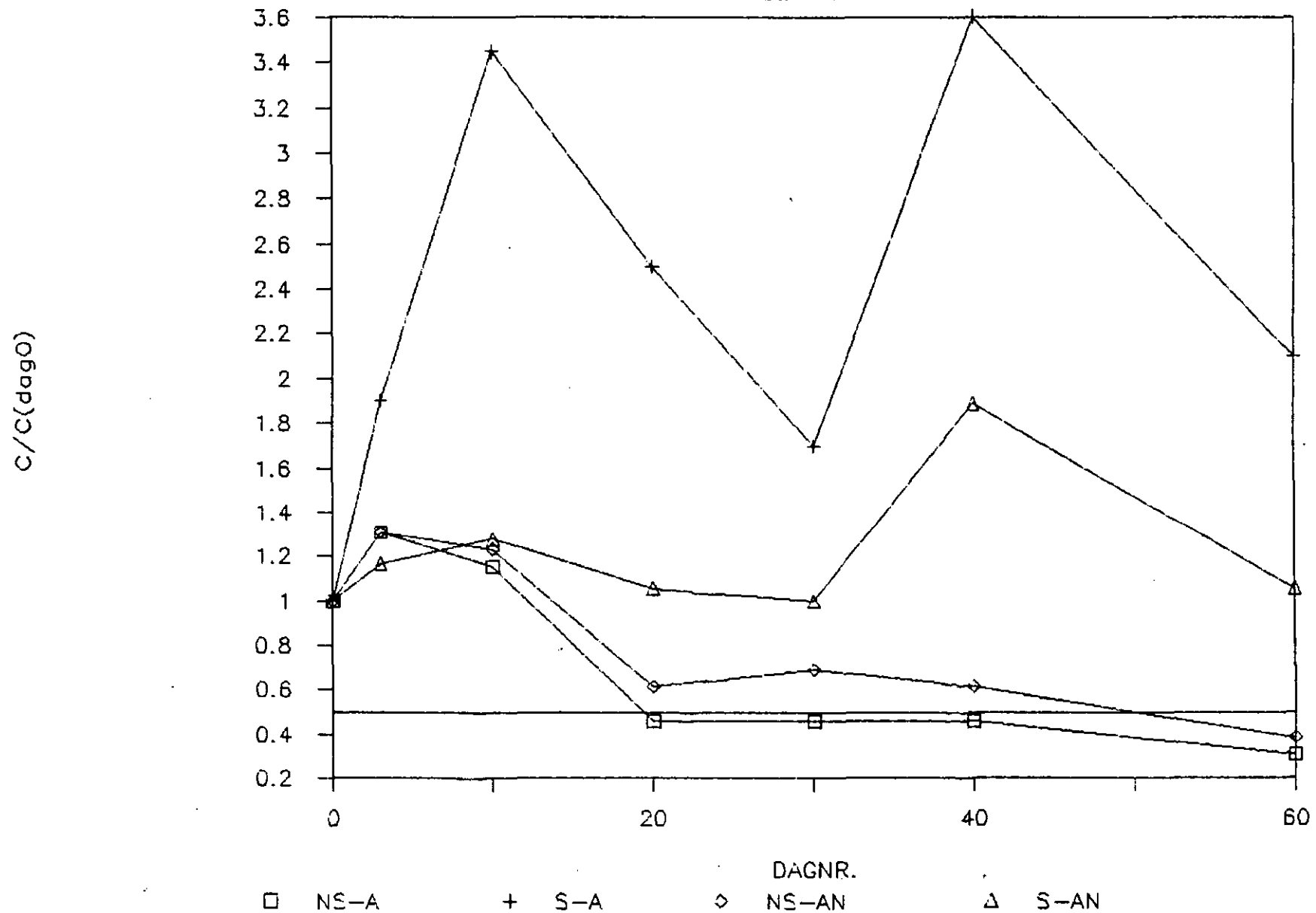
ROLDE - 2,3,4,6-TETRACHLOORFENOL

RELATIEVE CONCENTRATIE T.O.V. DAG 0



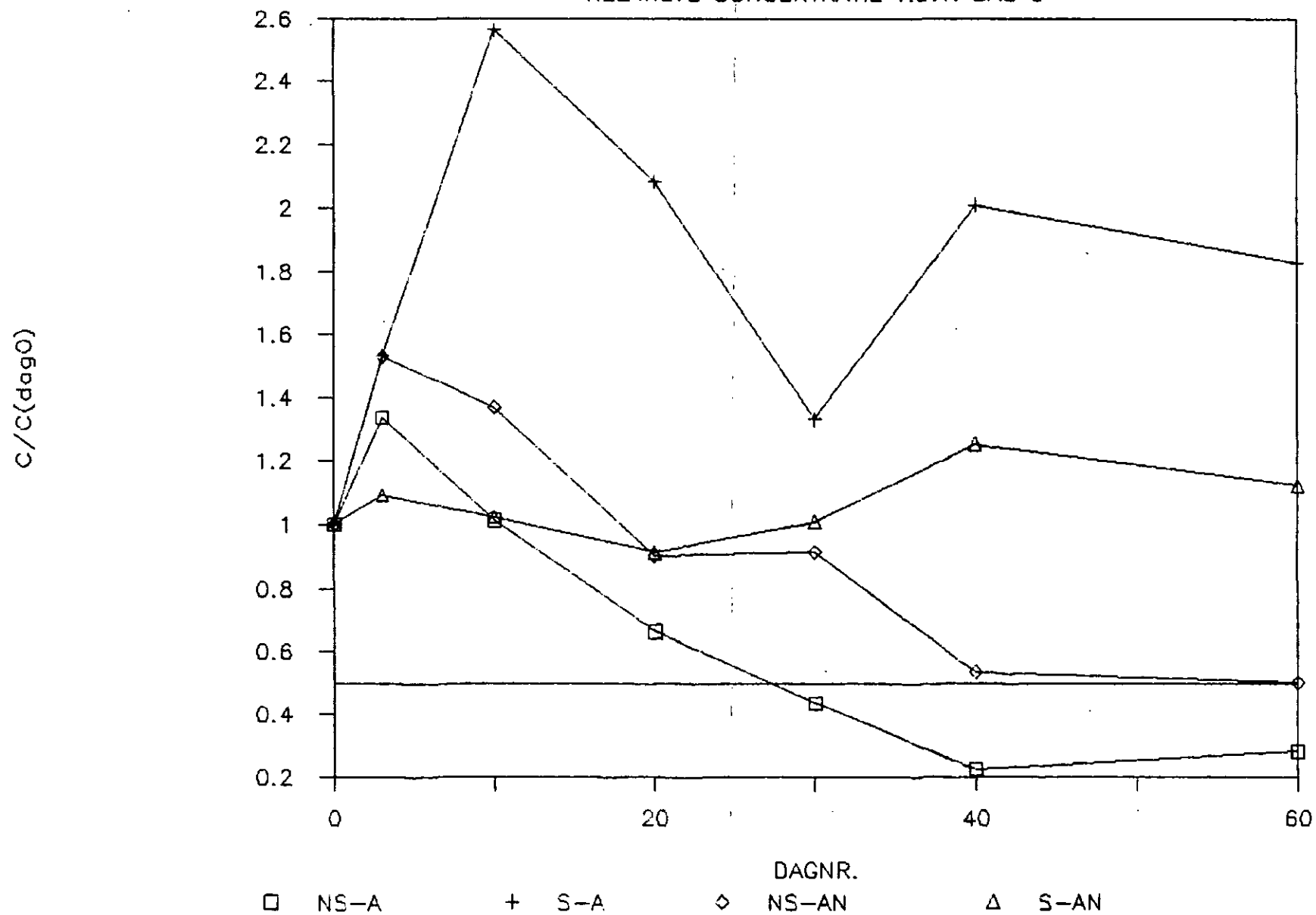
ROLDE – PENTACHLOORFENOL

RELATIEVE CONCENTRATIE T.O.V. DAG 0



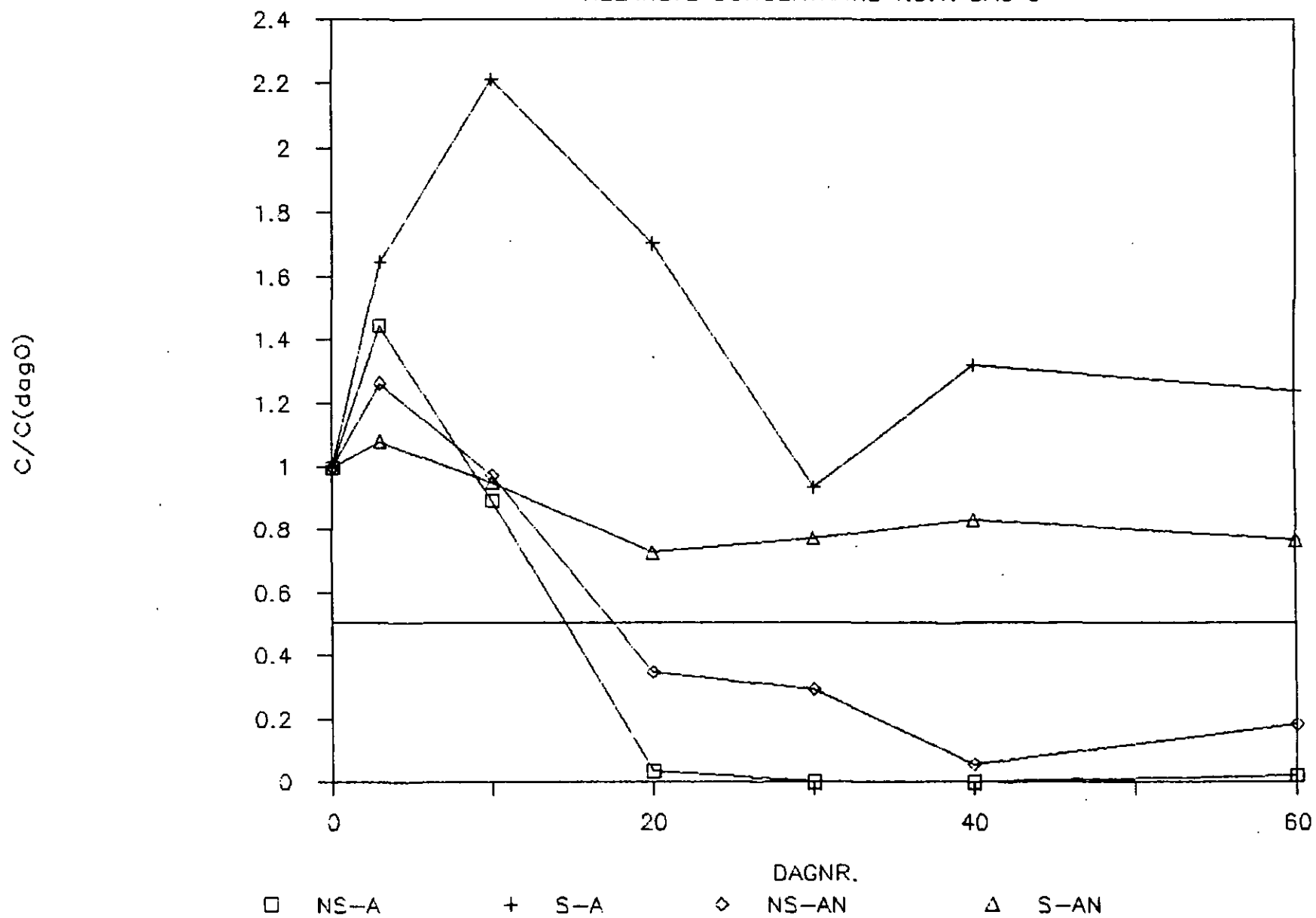
ROLDE - 2,4,5-TRICHLORFENOL

RELATIEVE CONCENTRATIE T.O.V. DAG 0



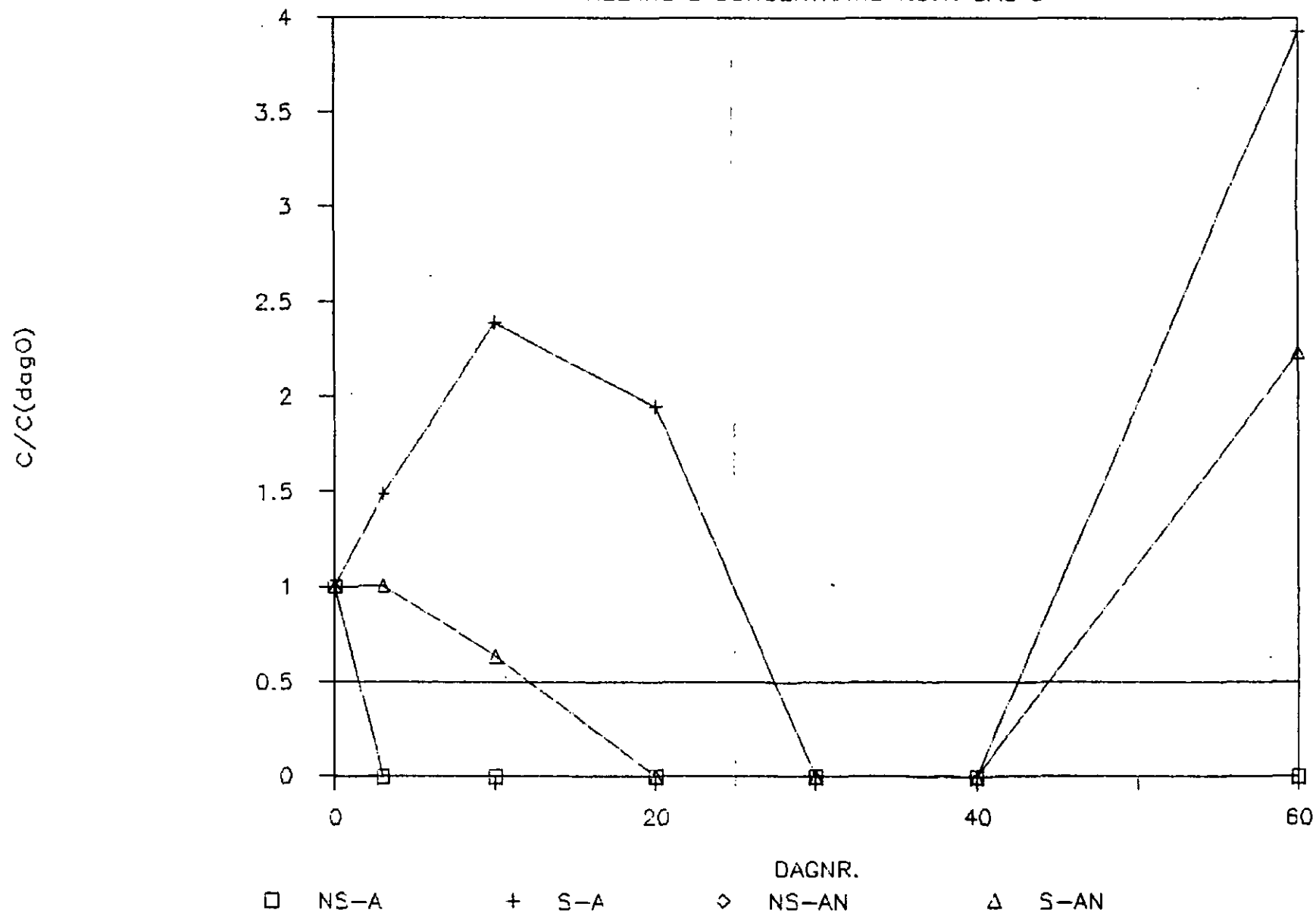
ROLDE - 3,4-DICHLOORFENOL

RELATIEVE CONCENTRATIE T.O.V. DAG 0



ROLDE - 4-MONOCHLOORFENOL

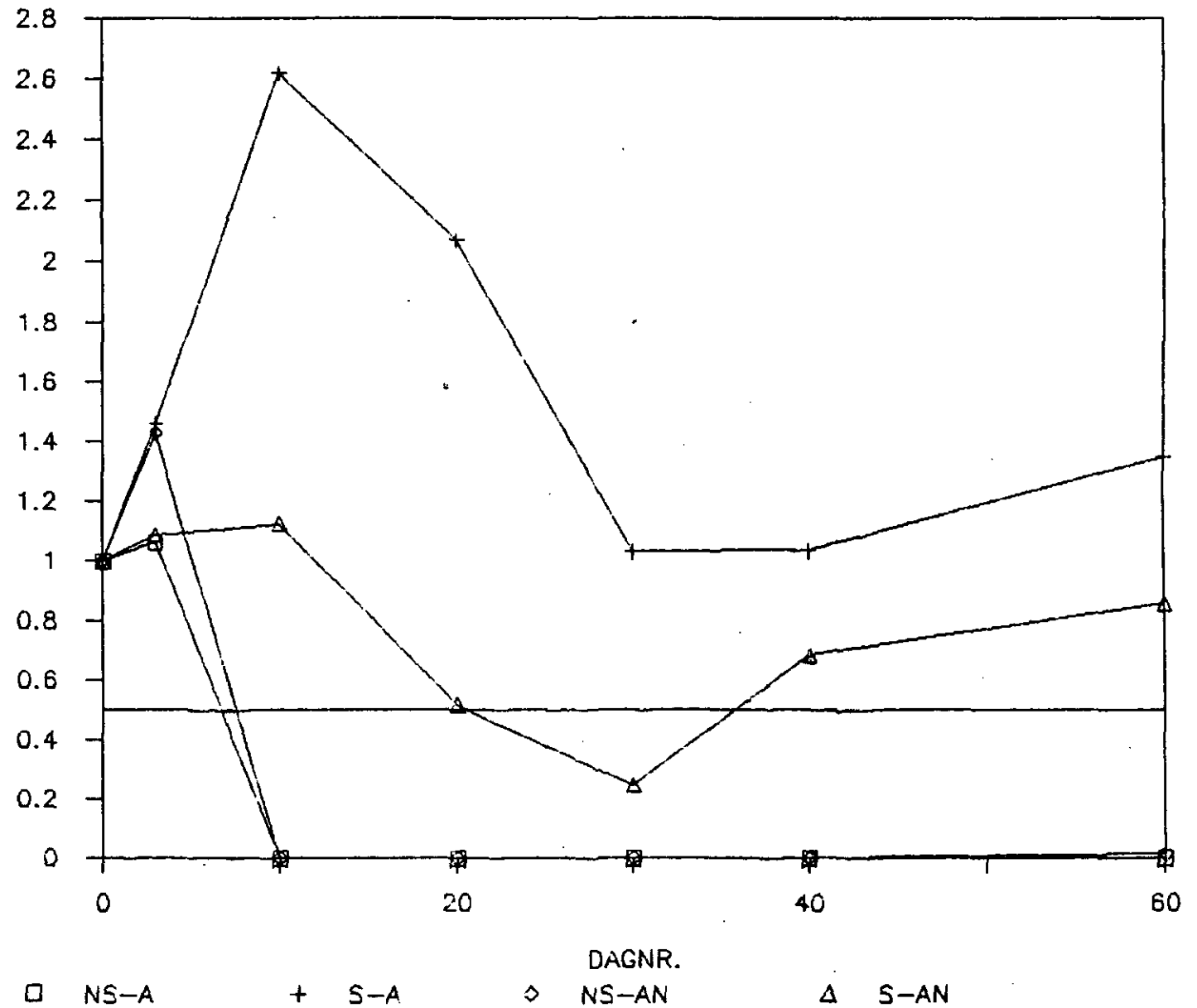
RELATIEVE CONCENTRATIE T.O.V. DAG 0



ROLDE - 3-MONOCHLOORFENOL

RELATIEVE CONCENTRATIE T.O.V. DAG 0

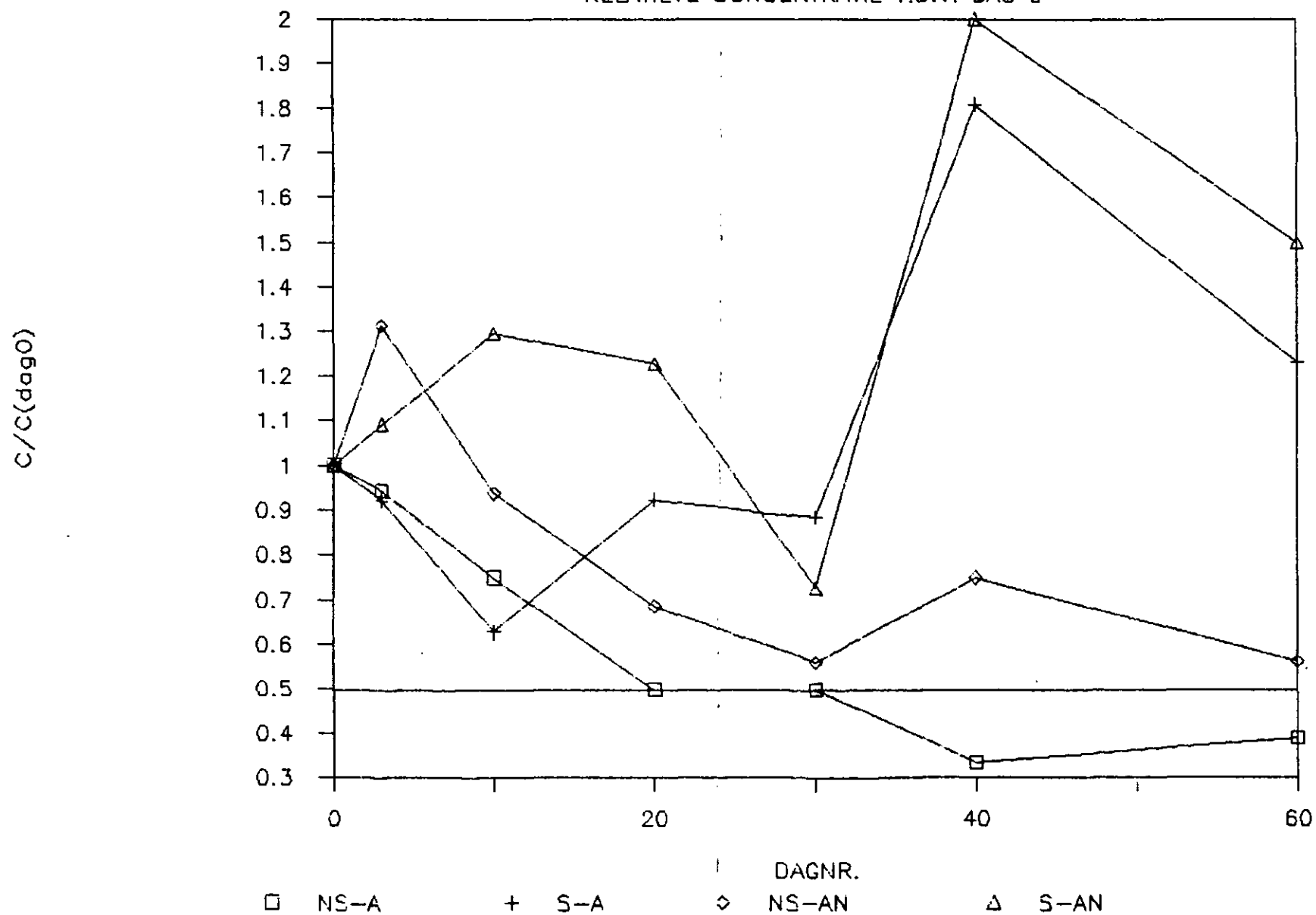
$C/C(\text{dag } 0)$



Figuur 4.8 Concentratie chloorfenol in eerdgrond-Rolde als functie van de tijd, gerelateerd aan de concentratie op dag 0

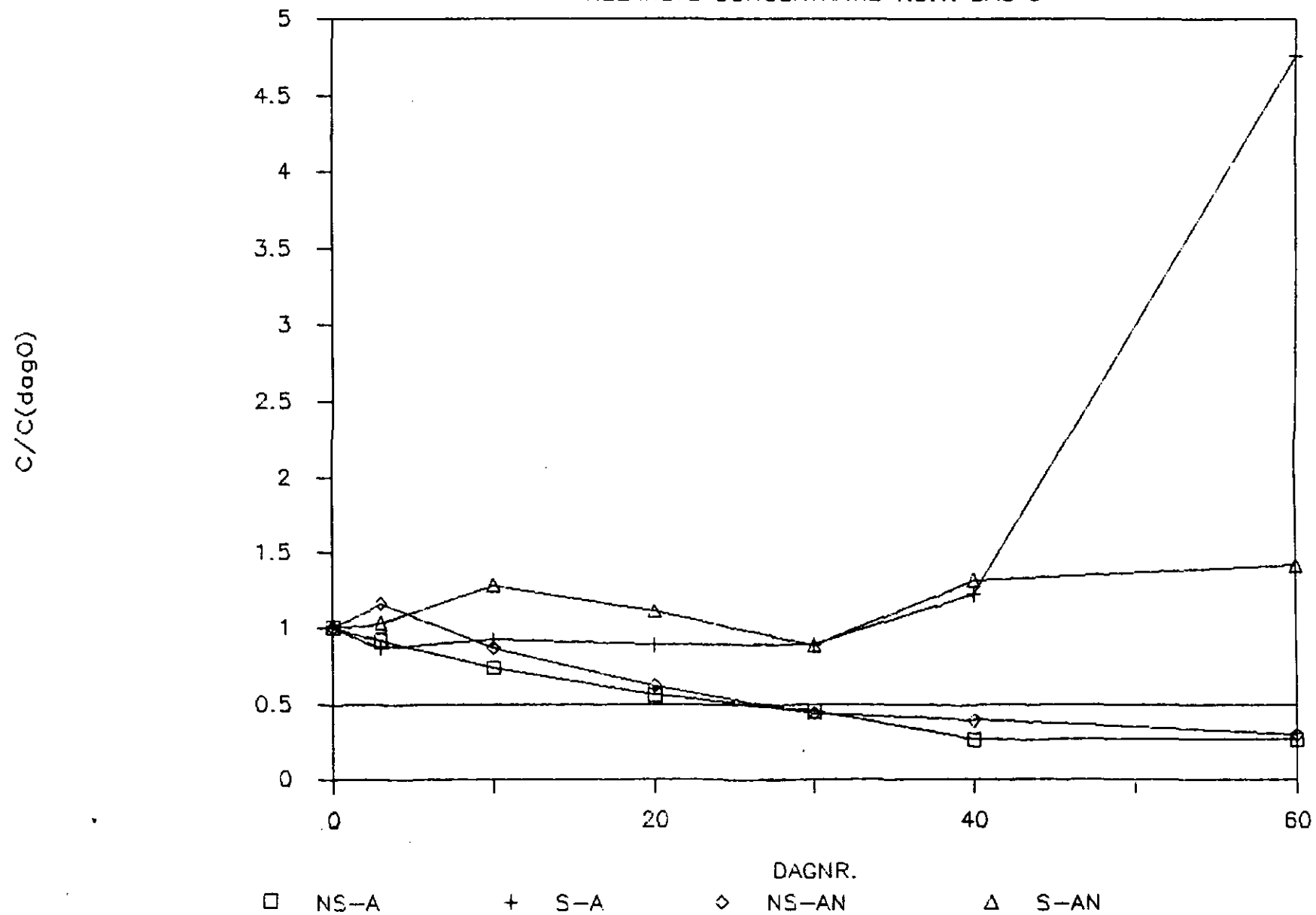
KOOTWIJK – PENTACHLOORFENOL

RELATIEVE CONCENTRATIE T.O.V. DAG 0



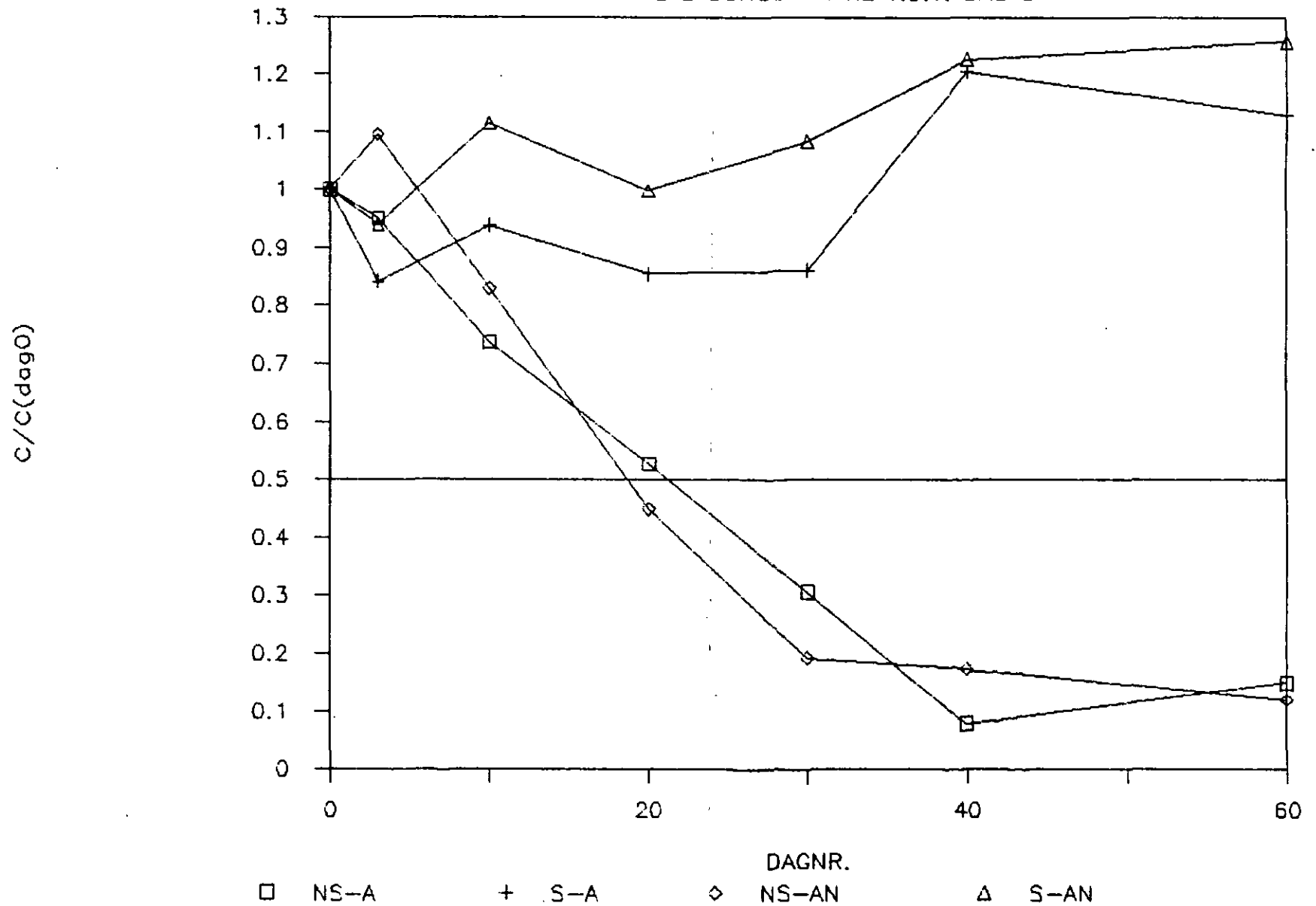
KOOTWIJK - 2,3,4,6-TETRACHLOORFENOL

RELATIEVE CONCENTRATIE T.O.V. DAG 0



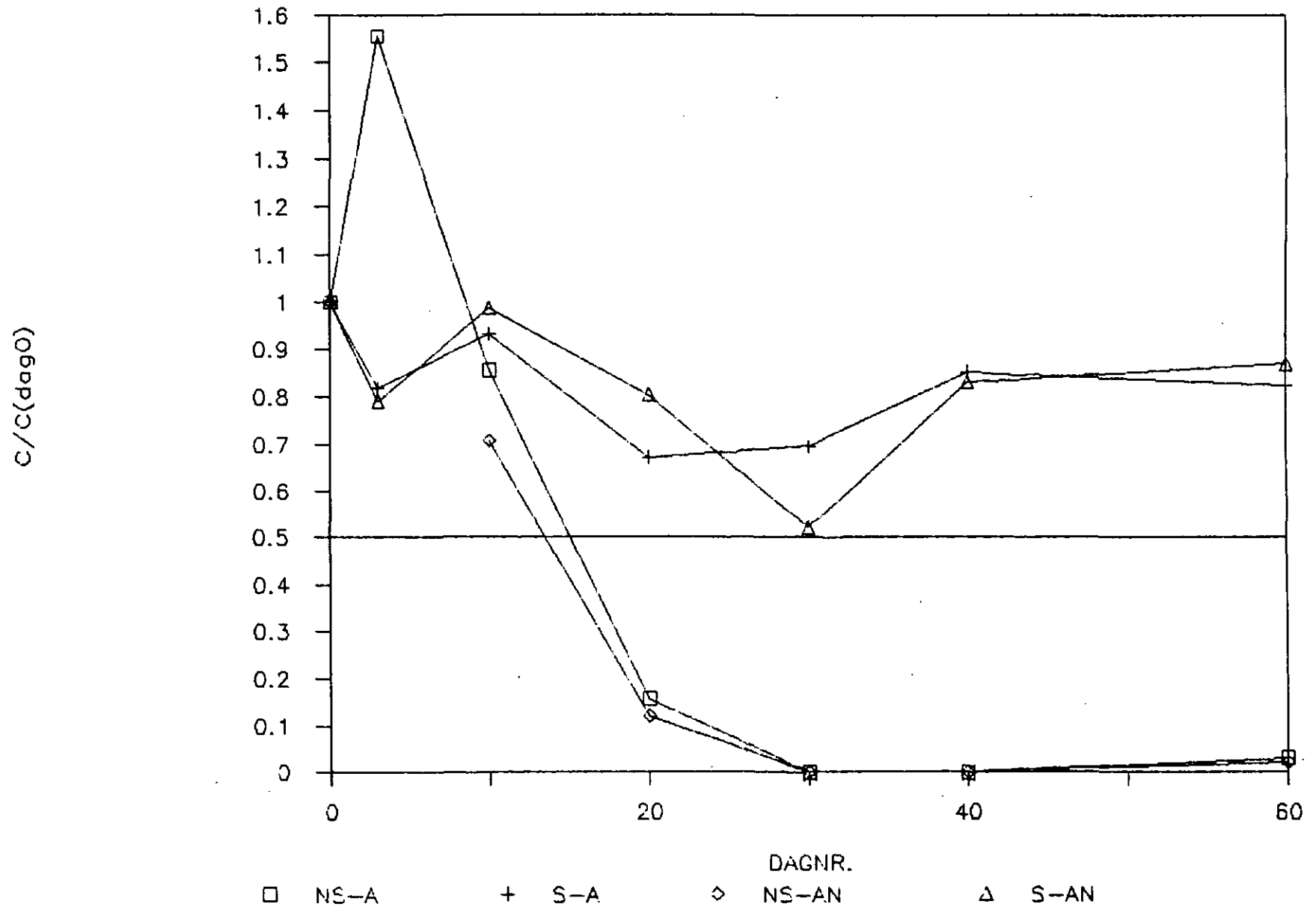
KOOTWIJK - 2,4,5-TRICHLORFENOL

RELATIEVE CONCENTRATIE T.O.V. DAG 0



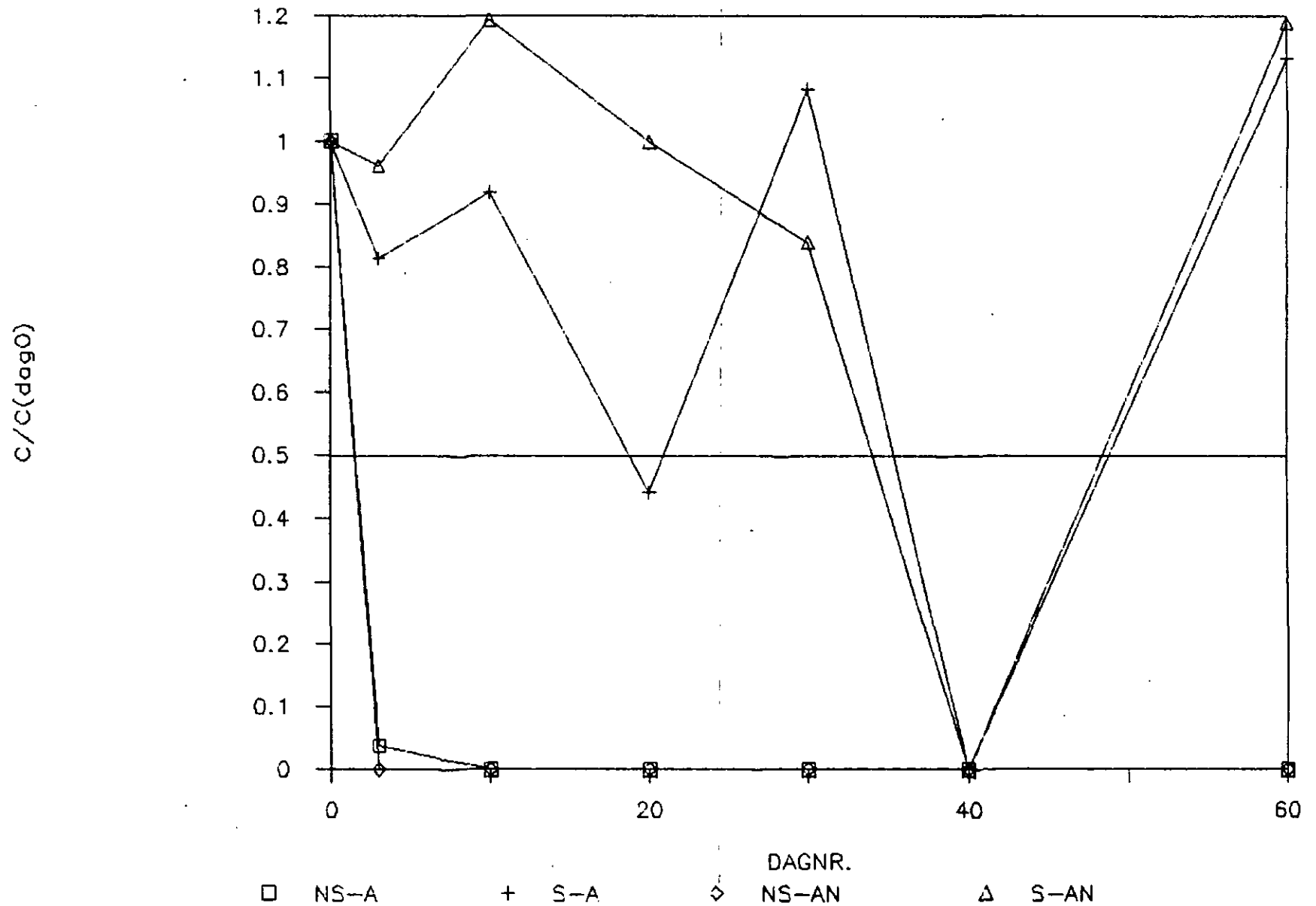
KOOTWIJK - 3,4-DICHLOORFENOL

RELATIEVE CONCENTRATIE T.O.V. DAG 0



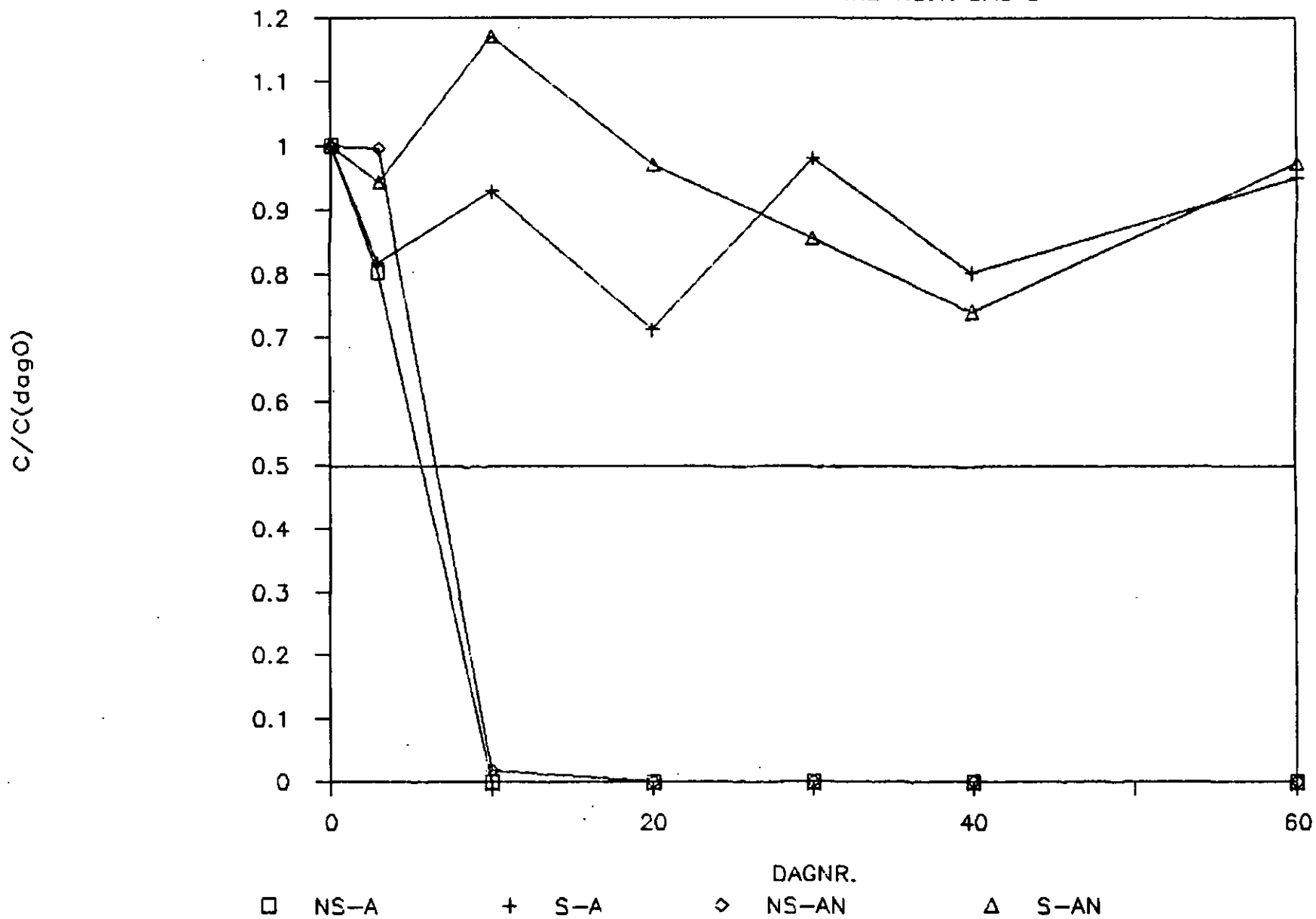
KOOTWIJK - 4-MONOCHLOORFENOL

RELATIEVE CONCENTRATIE T.O.V. DAG 0



KOOTWIJK - 3-MONOCHLOORFENOL

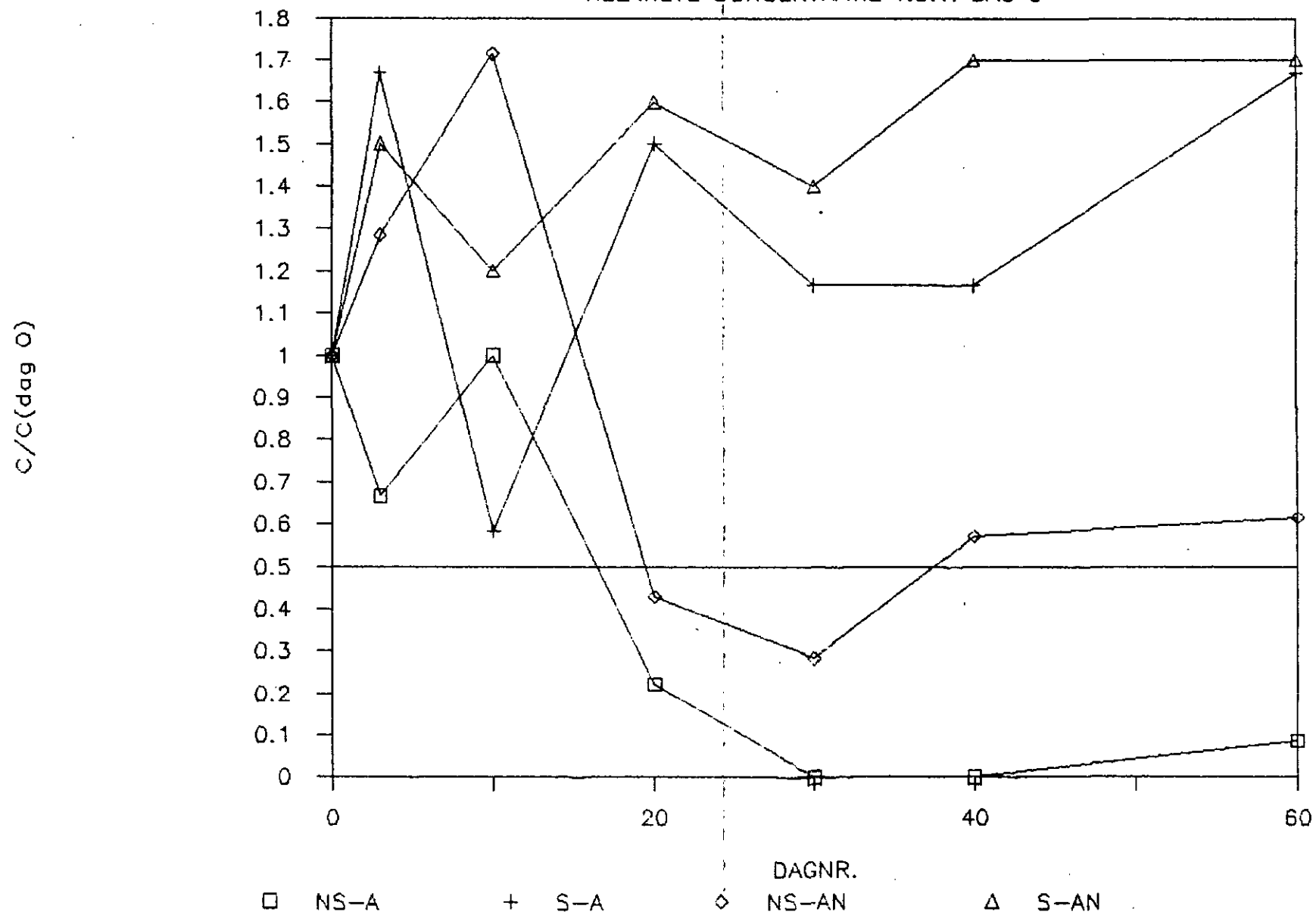
RELATIEVE CONCENTRATIE T.O.V. DAG 0



Figuur 4.7 Concentratie chloorfenol in podzol-Kootwijk als functie van de tijd, gerelateerd aan de concentratie op dag 0

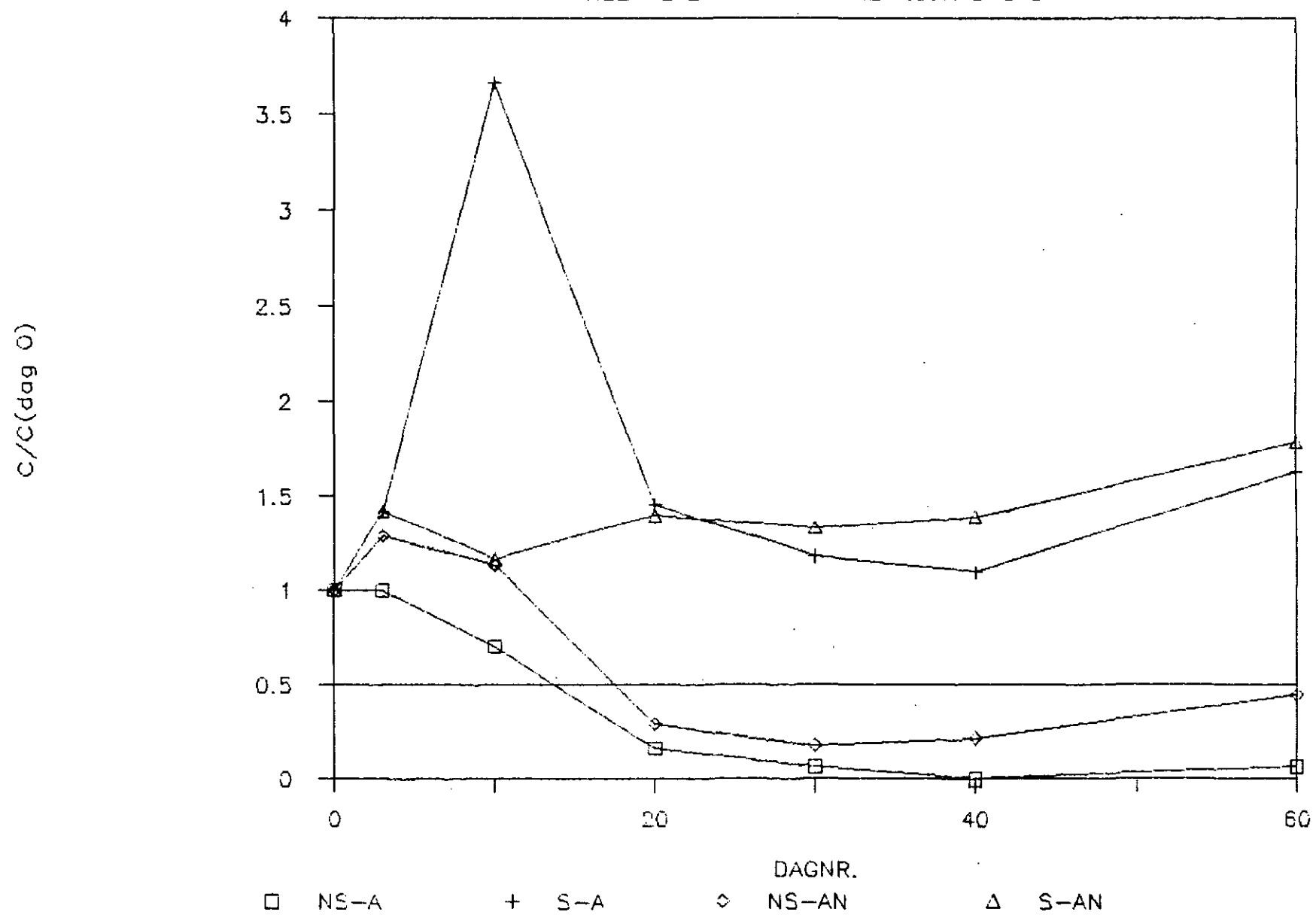
MAASDIJK — PENTACHLOORFENOL

RELATIEVE CONCENTRATIE T.O.V. DAG 0



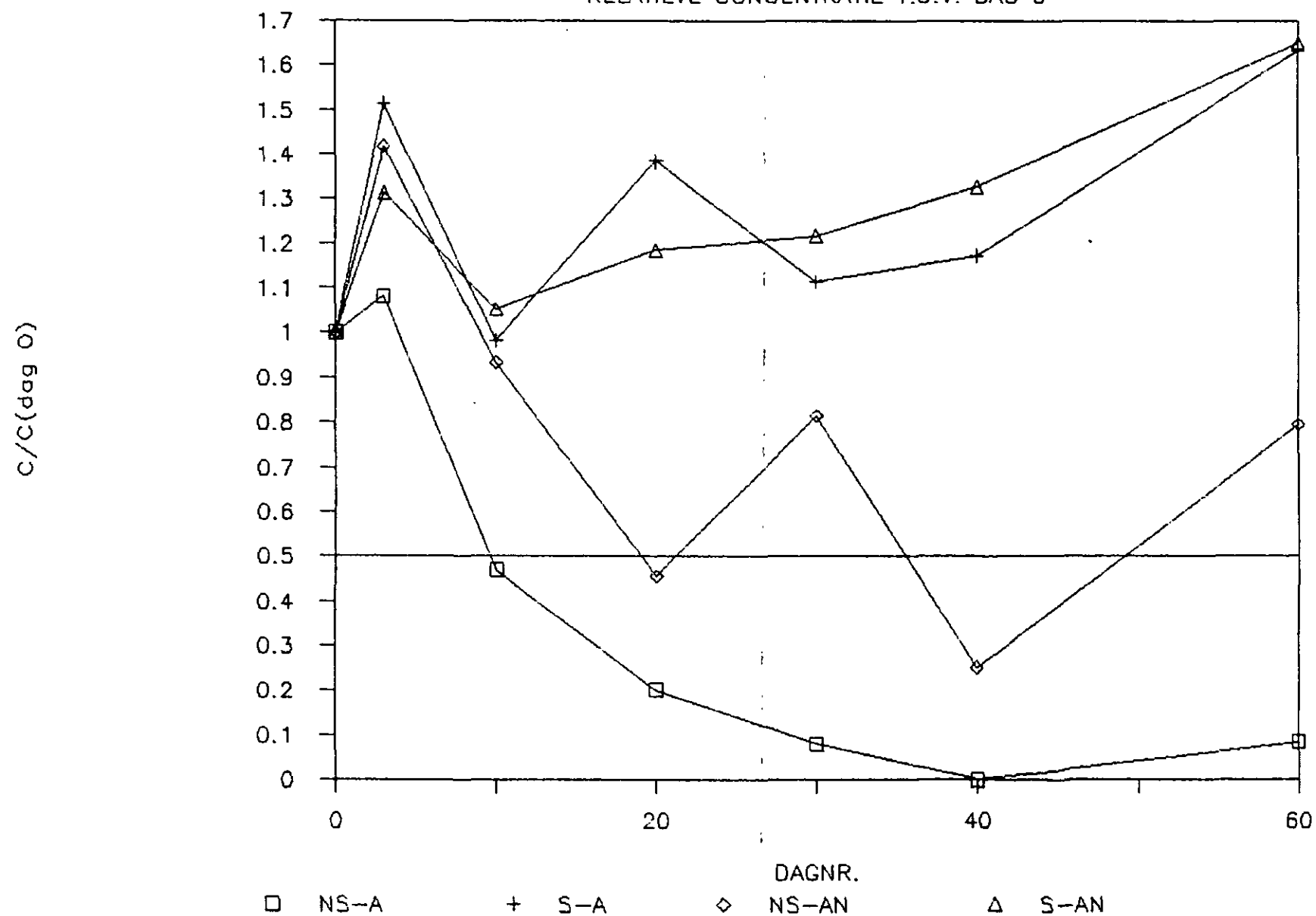
MAASDIJK - 2,3,4,6-TETRACF

RELATIEVE CONCENTRATIE T.O.V. DAG 0



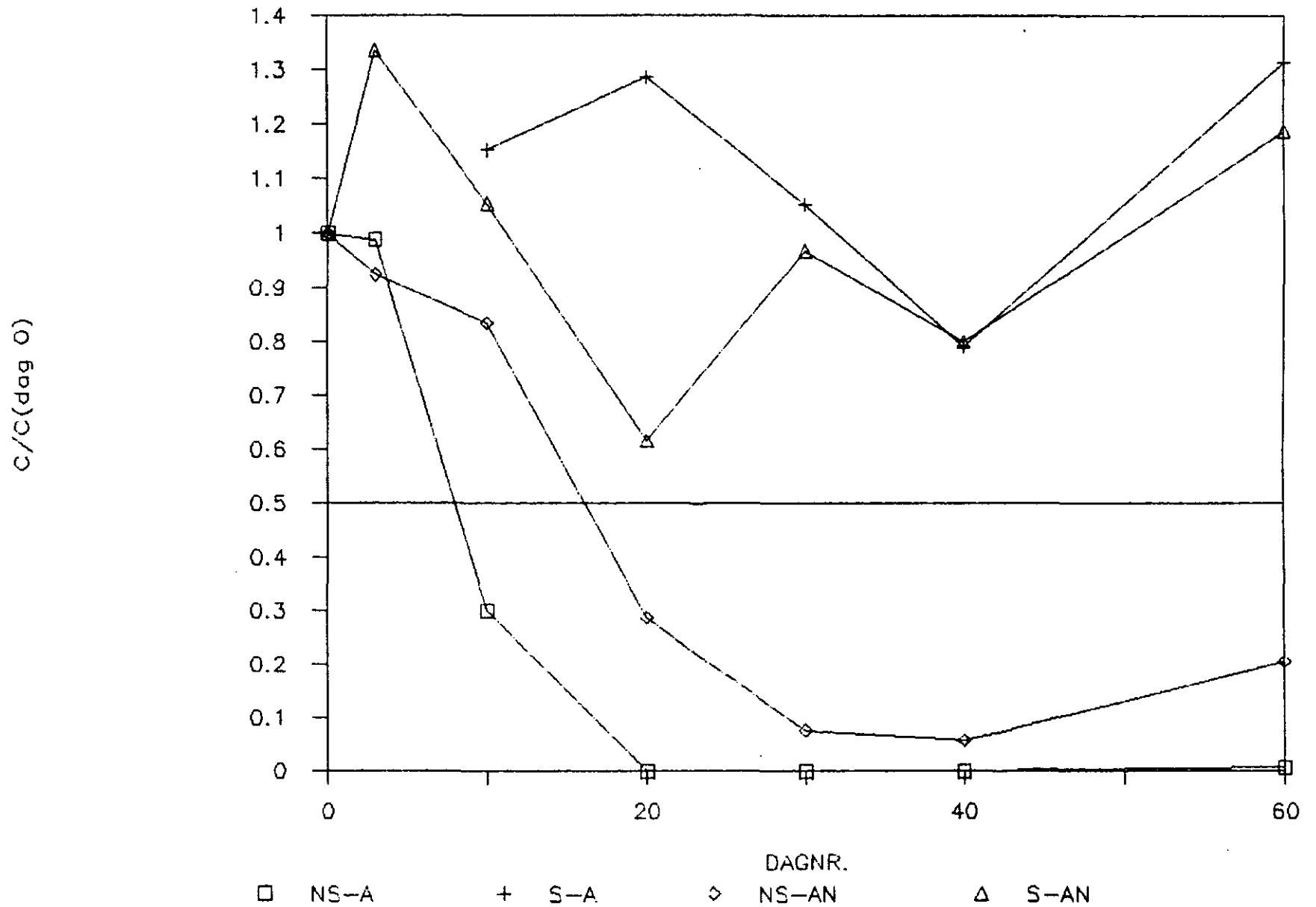
MAASDIJK - 2,4,5-TRICHLORFENOL

RELATIEVE CONCENTRATIE T.O.V. DAG 0



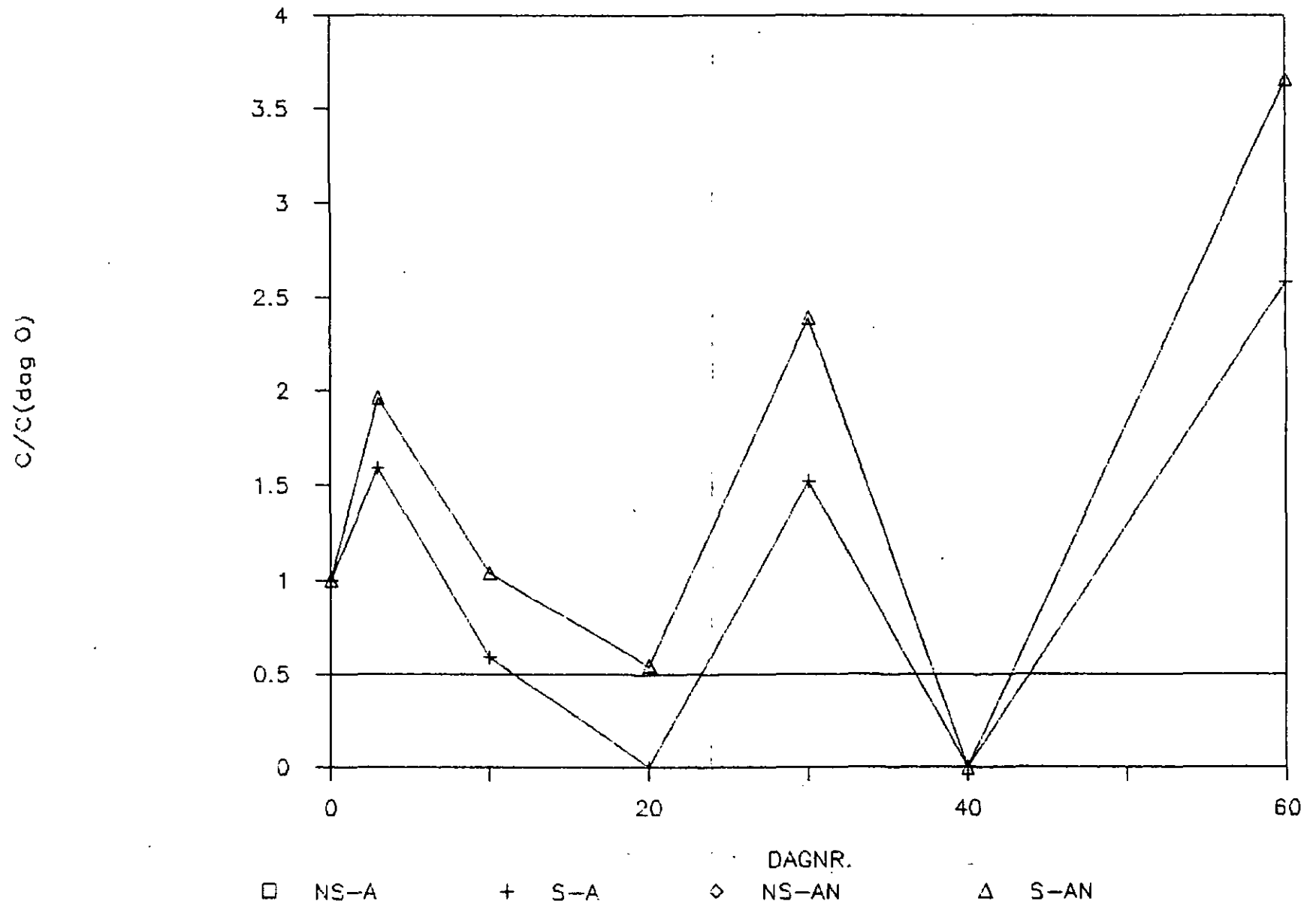
MAASDIJK - 3,4-DICHLORFENOL

RELATIEVE CONCENTRATIE T.O.V. DAG 0



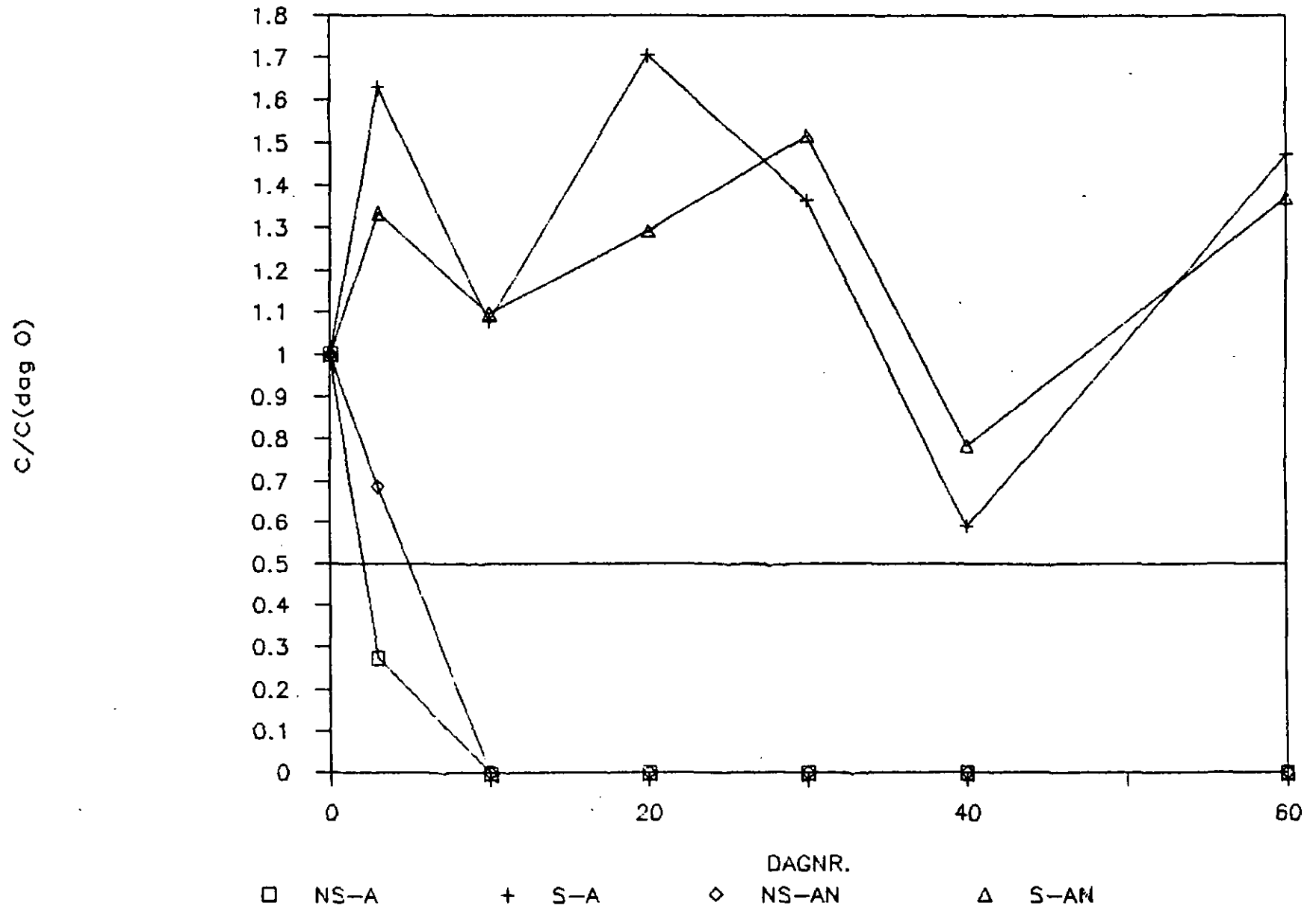
MAASDIJK - 4-MONOCHLOORFENOL

RELATIEVE CONCENTRATIE T.O.V. DAG 0



MAASDIJK - 3-MONOCHLOORFENOL

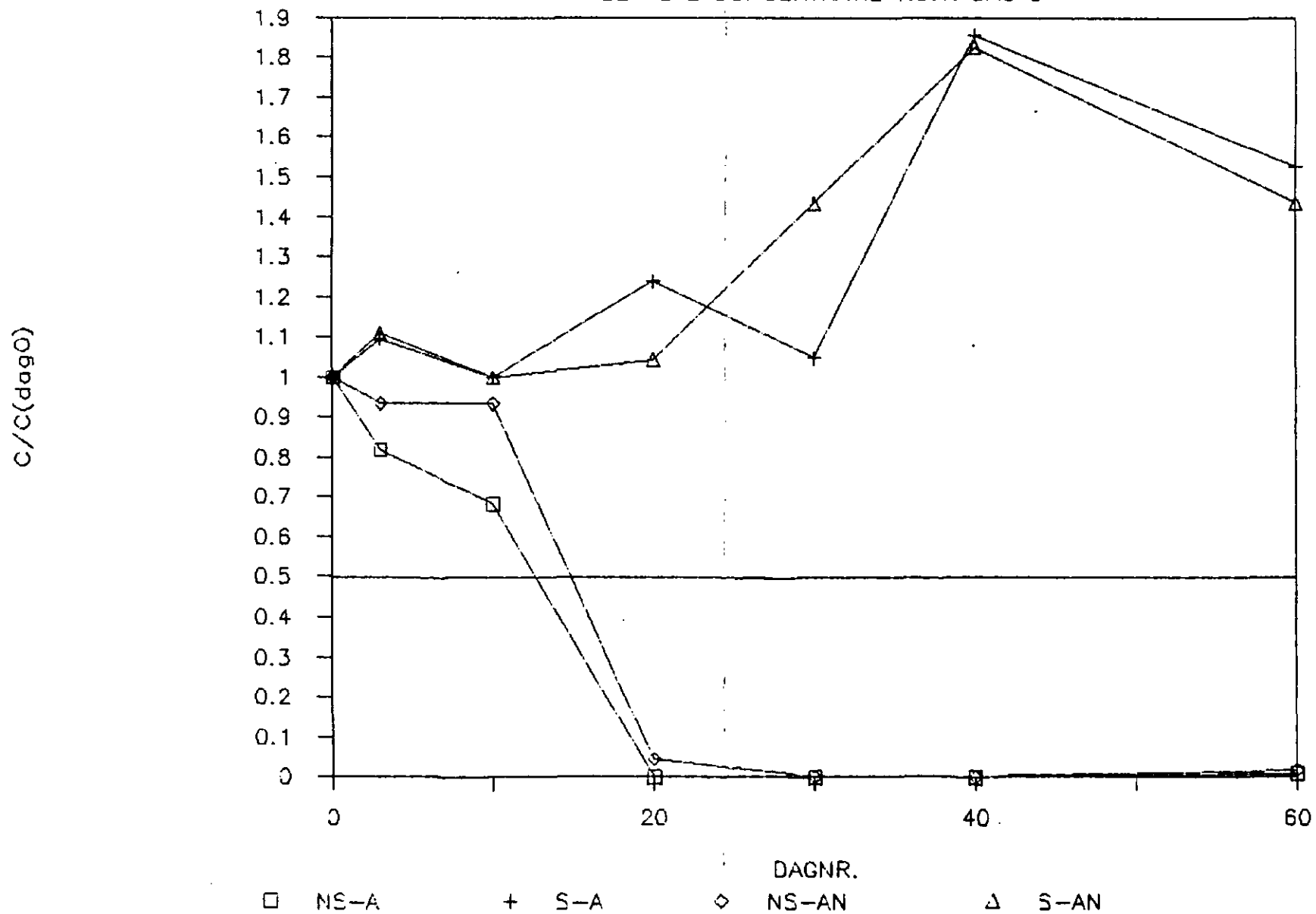
RELATIEVE CONCENTRATIE T.O.V. DAG 0



Figuur 4.6 Concentratie chloorfenol in zeelei-Maasdiijk als functie van de tijd, gerelateerd aan de concentratie op dag 0

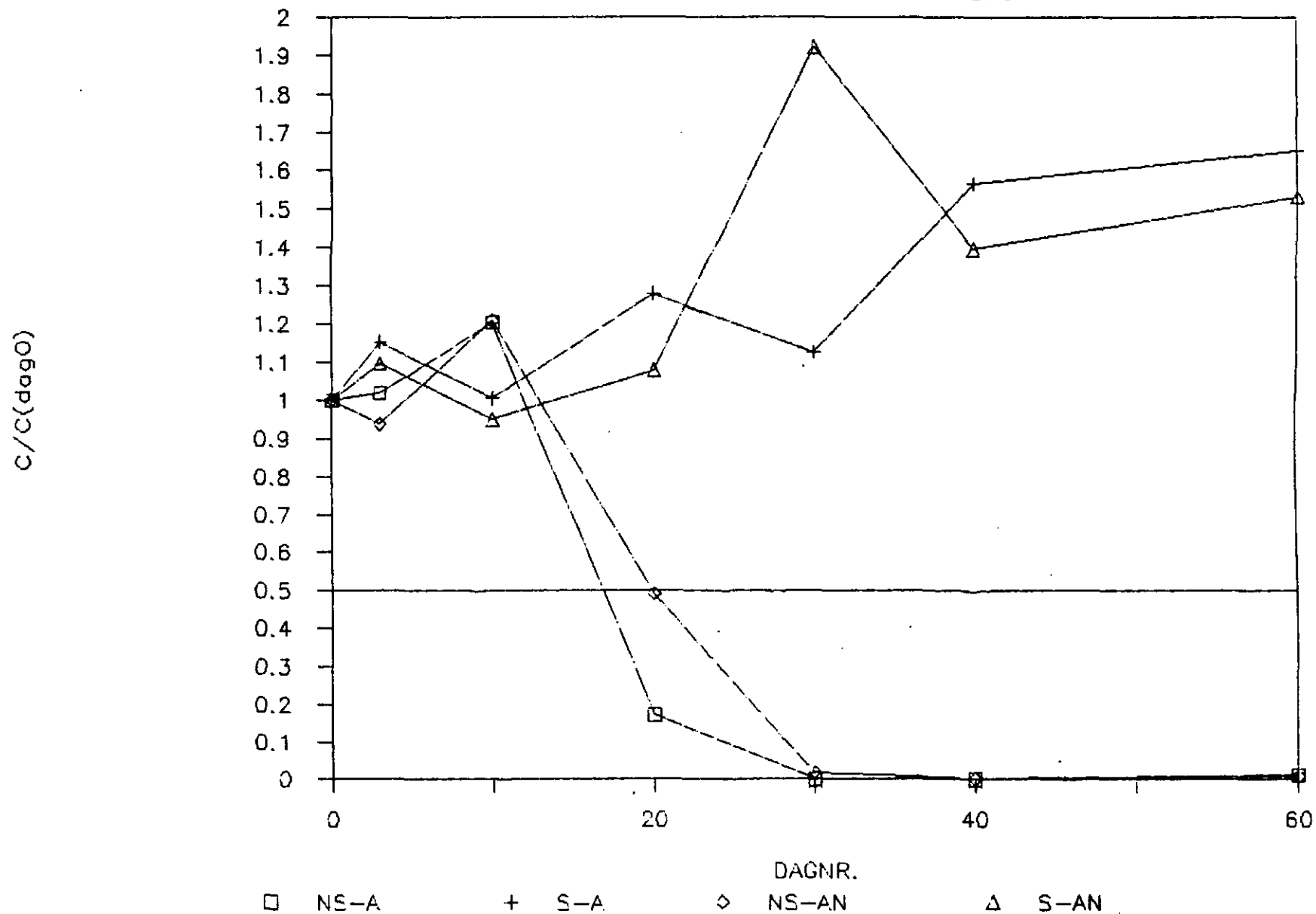
KATWIJK — PENTACHLOORFENOL

RELATIEVE CONCENTRATIE T.O.V. DAG 0



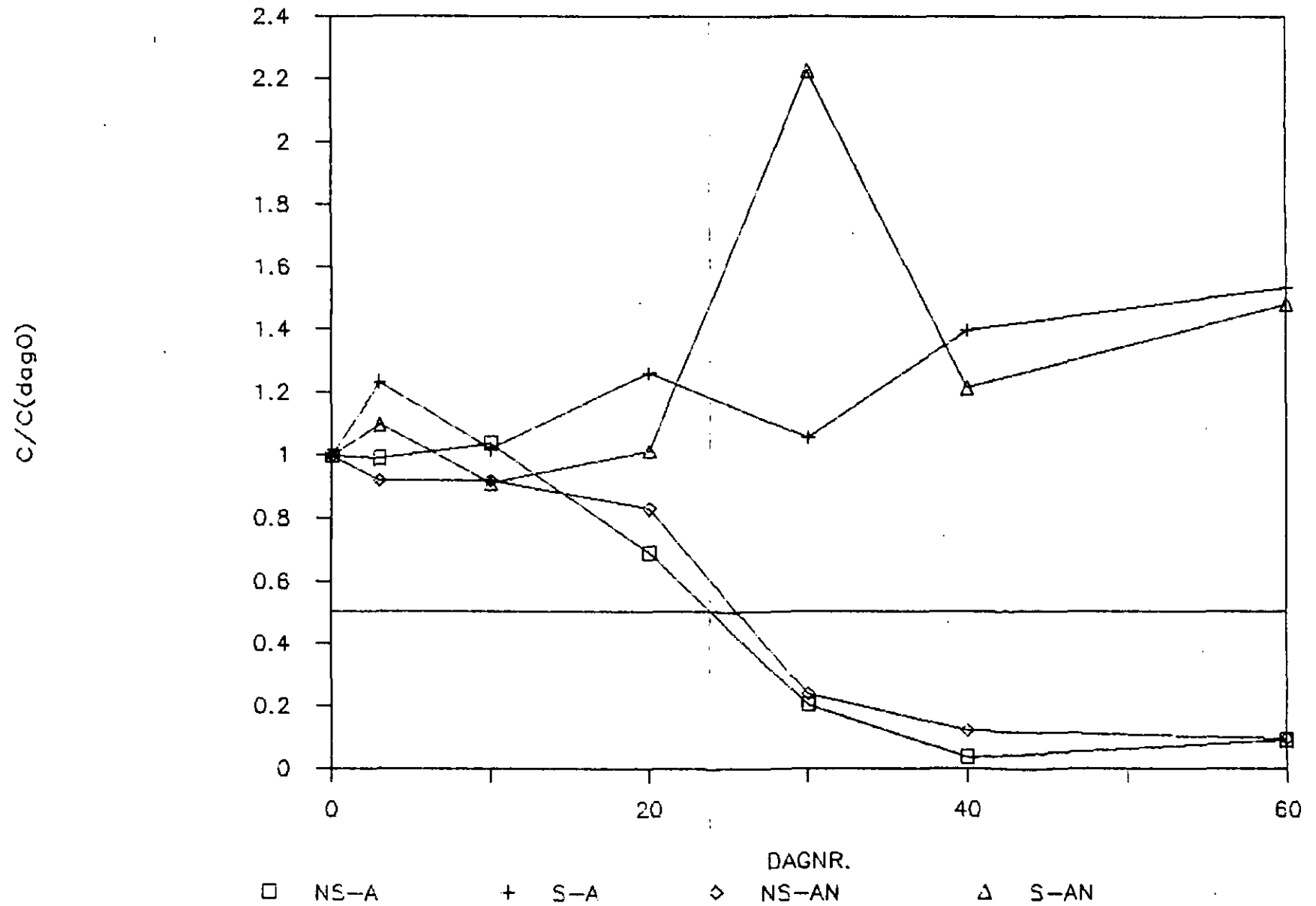
KATWIJK - 2,3,4,6-TETRACHLOORFENOL

RELATIEVE CONCENTRATIE T.O.V. DAG 0



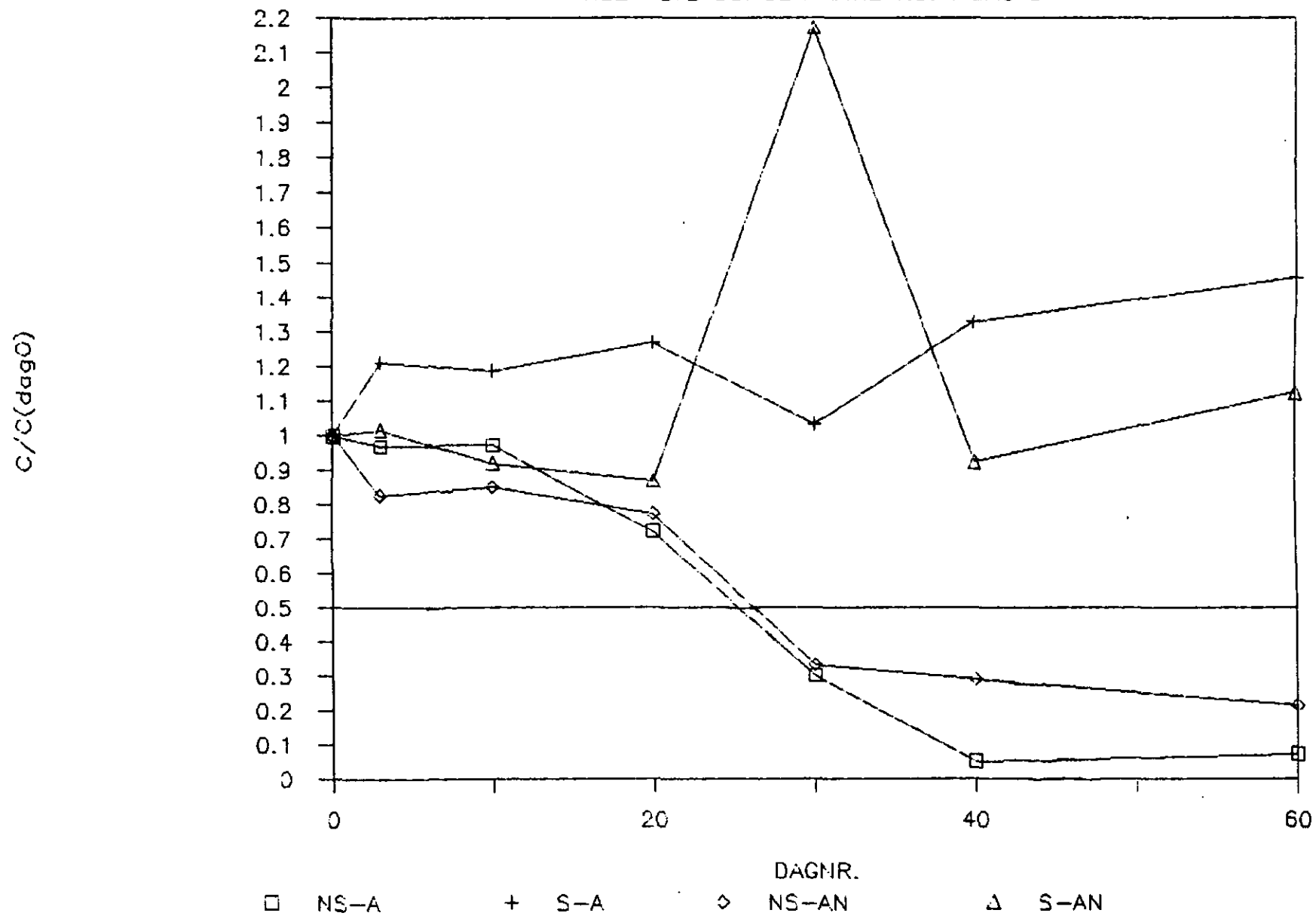
KATWIJK - 2,4,5-TRICHLLOORFENOL

RELATIEVE CONCENTRATIE T.O.V. DAG 0



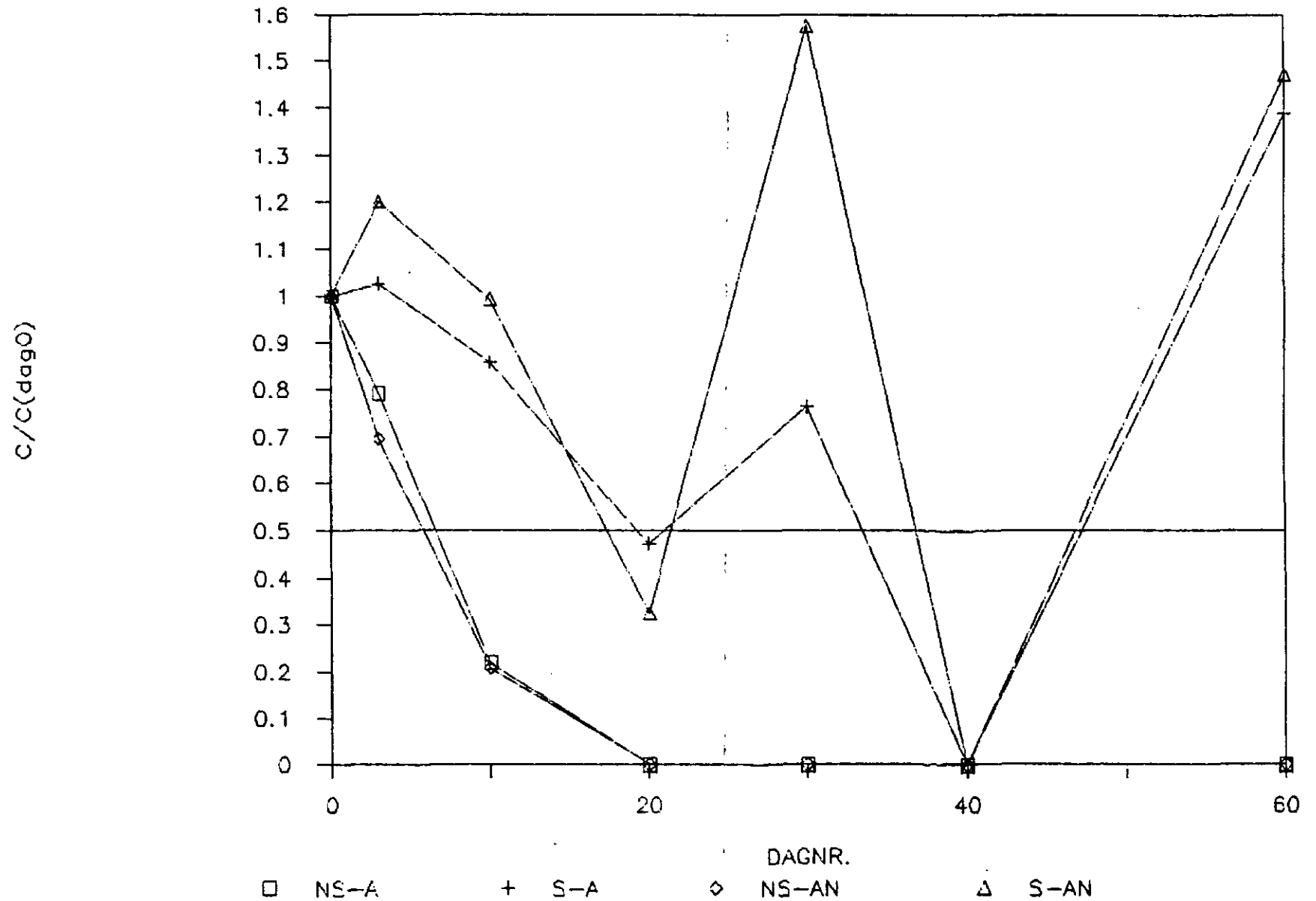
KATWIJK - 3,4-DICHLORFENOL

RELATIEVE CONCENTRATIE T.O.V. DAG 0



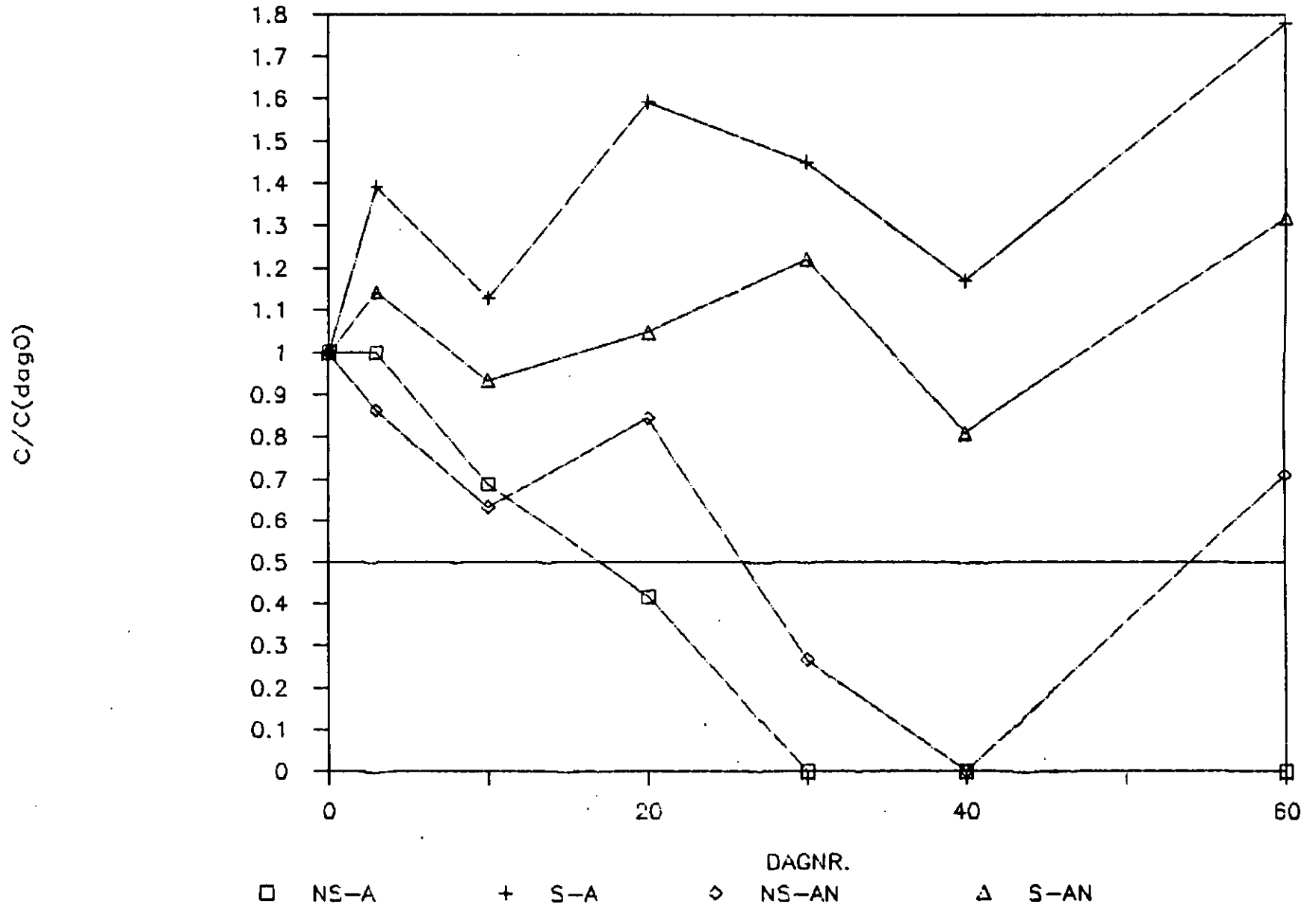
KATWIJK - 4-MONOCHLOORFENOL

RELATIEVE CONCENTRATIE T.O.V. DAG 0



KATWIJK - 3-MONOCHLOORFENOL

RELATIEVE CONCENTRATIE T.O.V. DAG 0



Figuur 4.5 Concentratie chloorfenol in duinzand-Katwijk als functie van de tijd, gerelateerd aan de concentratie op dag 0

4.3.5 Figuren en bijlagen

Figuur 4.5 Concentratie chloorfenol in duinzand-Katwijk als functie van de tijd, gerelateerd aan de concentratie op dag 0

Figuur 4.6 Concentratie chloorfenol in zeeklei-Maasdijk als functie van de tijd, gerelateerd aan de concentratie op dag 0

Figuur 4.7 Concentratie chloorfenol in podzol-Kootwijk als functie van de tijd, gerelateerd aan de concentratie op dag 0

Figuur 4.8 Concentratie chloorfenol in eerdgrond-Rolde als functie van de tijd, gerelateerd aan de concentratie op dag 0

Figuur 4.9 Frequentieverdeling van zuurstofgehalten in anaërobe flesjes

Bijlage 4.4 Gemiddelde concentraties t.o.v. concentratie op dag 0; verloop in de tijd.

Bijlage 3. Overzicht analysesresultaten in eerdgrond.

EERDGROND DAGNR.	Niet steriel		di	tri	tetra	penta
	mono3	mono4				
0 A	205.00	222.00	57.00	22.00	12.00	
1 A	132.60	107.66	39.31	17.56	6.10	5.61
3 A	156.38	114.40	36.99	15.90	6.02	7.47
30 A	8.70	0.00	1.59	9.76	2.76	5.71
77 A	1.41	28.27	0.00	5.28	1.36	3.04
0 A/D	266.00	268.00	71.00	29.00	14.00	
1 A/D	161.13	131.79	52.31	23.79	9.75	10.06
3 A/D	125.10	69.14	35.77	15.63	5.54	7.03
30 A/D	7.57	0.00	2.38	11.61	3.04	6.75
77 A/D	0.00	0.00	0.37	3.80	0.76	2.52
0 AN	218.00	212.00	60.00	22.00	12.00	
1 AN	123.89	111.37	33.25	17.02	5.77	6.41
3 AN	196.71	244.86	43.30	17.90	6.82	8.26
30 AN	16.55	0.00	16.47	12.35	4.56	5.85
77 AN	4.23	31.10	0.00	10.65	4.87	7.32
0 AN/D	205.00	190.00	50.00	22.00	12.00	
1 AN/D	240.49	220.88	65.46	30.31	12.69	14.35
3 AN/D	254.32	323.46	57.14	24.04	8.46	8.94
30 AN/D						
77 AN/D	0.00	0.00	3.06	12.73	3.37	4.18
0 gem. NS	224.00	223.00	59.50	23.75	12.50	
1 gem. NS	164.78	142.93	47.58	22.17	8.58	9.11
3 gem. NS	183.13	187.97	43.30	18.37	6.71	7.93
10 gem. NS			32.52	17.31	6.8	
30 gem. NS	10.94	0.00	6.81	11.24	3.45	6.10
77 gem. NS	1.41	14.84	0.86	8.12	2.59	4.42

EERDGROND DAGNR.	Steriel		di	tri	tetra	penta
	mono3	mono4				
0 A	130.00	188.00	42.00	18.00	7.00	
1 A	186.23	259.96	36.00	25.84	21.53	
3 A	285.30	409.05	47.83	16.58	8.58	10.58
30 A	173.91	243.48	47.02	16.50	9.13	9.57
77 A	0.00	26.86	11.26	3.22	1.24	6.99
0 A/D	210.00	210.00	41.00	14.00	7.00	
1 A/D	135.00	228.31	37.80	15.02	6.44	6.48
3 A/D	314.81	412.35	65.56	23.06	12.61	16.59
30 A/D	189.06	270.41	58.93	28.44	12.24	13.82
77 A/D	156.95	160.16	36.23	17.25	5.44	5.45
0 AN	204.00	208.00	41.00	20.00	9.00	
1 AN	279.35	365.66	59.17	27.69	10.64	9.10
3 AN	325.10	472.43	61.11	21.12	11.75	14.63
30 AN	194.67	279.38	50.07	17.06	9.60	10.90
77 AN	223.94	274.20	49.45	21.35	11.61	16.09
0 AN/D	218.00	218.00	47.00	15.00	9.00	
1 AN/D	271.26	335.96	57.90	23.19	10.26	9.92
3 AN/D						
30 AN/D						
77 AN/D						
0 gem. S	224.00	223.00	59.50	23.75	12.50	
1 gem. S	229.98	297.45	47.72	22.94	12.22	ERR
3 gem. S	309.74	431.28	58.17	20.25	10.98	13.93
10 gem. S			44.49	15.39	9.8	
30 gem. S	185.88	264.42	52.01	20.67	10.32	11.43
77 gem. S	126.96	153.74	32.31	13.94	6.10	9.51

Bijlage 2. Overzicht analyseresultaten in zoeklei.

ZEEKLEI DAGNR.	Niet steriel					
	mono3	mono4	di	tri	tetra	penta
0 A	196.00	146.00	57.00	24.00	12.00	
1 A	78.54	44.55	30.71	14.09	5.28	5.54
3 A	56.77	0.00	25.58	16.72	5.99	7.44
30 A	11.22	0.00	0.00	3.01	1.20	1.05
77 A	1.41	25.44	0.00	2.75	0.41	0.20
0 A/D	176.00	130.00	45.00	19.00	10.00	
1 A/D	90.69	53.83	35.41	17.71	6.56	6.48
3 A/D	23.46	0.00	22.66	14.32	4.76	4.63
30 A/D	7.01	0.00	0.40	1.99	0.69	0.61
77 A/D	0.00	0.00	0.17	1.58	0.24	0.35
0 AN	160.00	110.00	37.00	18.00	8.00	
1 AN	81.78	42.69	31.06	14.83	5.02	
3 AN	38.78	0.00	31.05	18.48	6.87	8.47
30 AN	7.57	0.00	0.53	4.33	1.54	1.69
77 AN	5.63	25.44	0.00	2.97	0.53	0.36
0 AN/D	162.00	118.00	47.00	20.00	9.00	
1 AN/D	90.69	61.25	29.64	13.28	5.17	4.64
3 AN/D		5.35	24.77	17.90	6.32	7.92
30 AN/D	27.77	0.00	23.41	12.10	3.80	5.71
77 AN/D	2.33	0.00	19.23	12.59	4.69	4.62
0 gem.NS	178.50	126.00	46.50	20.25	9.75	
1 gem.NS	85.43	50.58	31.71	14.98	5.51	ERR
3 gem.NS	39.67	1.34	26.02	16.86	5.99	7.12
10 gem.NS			11.11	11.63	4.6	
30 gem.NS	13.39	0.00	6.09	5.36	1.81	2.27
77 gem.NS	2.34	12.72	4.85	4.97	1.47	1.38

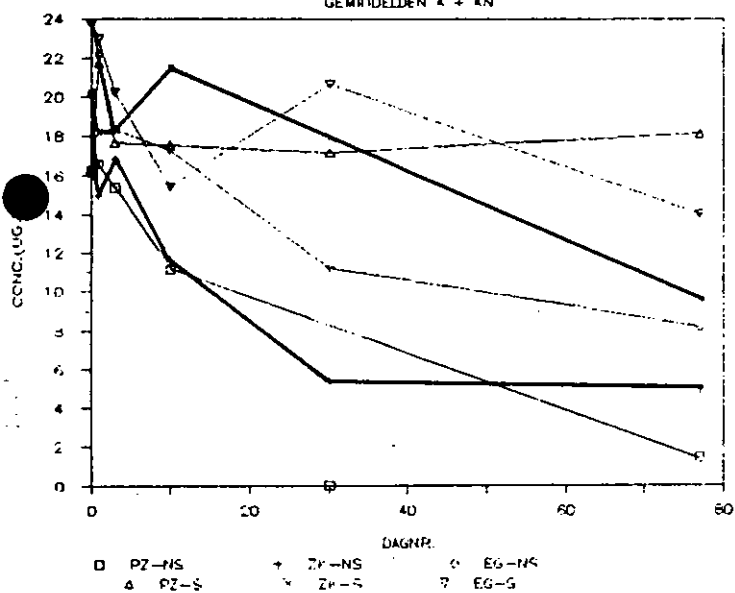
ZEEKLEI DAGNR.	Steriel					
	mono3	mono4	di	tri	tetra	penta
0 A	230.00	266.00	56.00	26.00	13.00	
1 A	157.89	187.47	34.31	16.36	5.56	6.01
3 A	281.46	409.88	45.89	18.14	9.10	10.52
30 A	134.36	140.53	39.68	16.87	7.58	8.23
77 A	42.25	46.64	29.00	6.34	1.75	2.65
0 A/D	274.00	348.00	76.00	30.00	15.00	
1 A/D	195.95	228.31	42.83	17.53	6.72	6.79
3 A/D	260.49	368.31	44.84	17.54	10.60	10.40
30 A/D	139.69	180.08	40.28	16.73	8.14	9.16
77 A/D	2.33	0.00	17.25	9.67	2.25	2.71
0 AN	252.00	272.00	63.00	28.00	14.00	
1 AN	199.19	233.87	44.75	19.07	7.21	7.01
3 AN	258.02	378.60	46.86	18.52	9.28	11.02
30 AN	49.65		36.71	17.52	7.10	9.07
77 AN	0.00	24.03	0.00	6.90	1.51	2.58
0 AN/D	252.00	314.00	65.00	27.00	13.00	
1 AN/D	225.91	256.15	48.88	19.88	7.35	6.81
3 AN/D	262.14	375.31	49.94	19.33	9.33	5.47
30 AN/D	143.34	207.57	37.57	18.68	7.75	9.19
77 AN/D	0.00	0.00	15.01	15.41	5.22	6.74
0 gem.S	178.50	126.00	46.50	20.25	9.75	
1 gem.S	194.73	226.45	42.69	18.21	6.71	6.66
3 gem.S	265.53	383.03	46.88	18.38	9.58	9.35
10 gem.S			41.55	21.47	9.9	
30 gem.S	116.76	176.06	38.56	17.95	7.64	8.91
77 gem.S	11.15	17.67	15.32	9.58	2.68	3.67

Bijlage 1. Overzicht analyseresultaten in podzol.

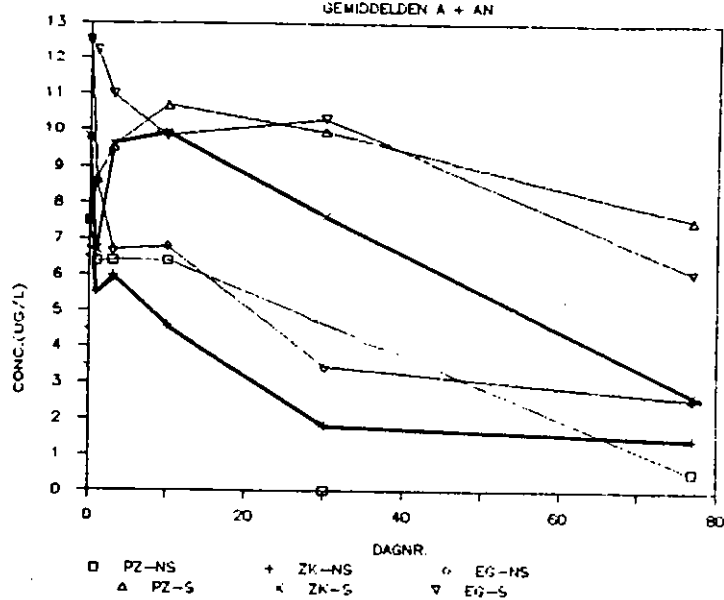
PODZOL DAGNR.	Niet steriel					
	mono3	mono4	di	tri	tetra	penta
0 A	156.00	148.00	37.00	16.00	8.00	
1 A	85.02	128.07	32.19	15.90	6.27	6.36
3 A	57.57	79.56	33.32	14.88	6.56	6.90
30 A						
77 A	0.00	15.55	0.13	0.00	0.02	0.00
0 A/D	146.00	118.00	25.00	15.00	7.00	
1 A/D	99.60	135.50	37.33	16.41	6.56	5.90
3 A/D	60.91	57.61	47.43	21.89	9.14	10.00
30 A/D						
77 A/D	6.34	33.92	0.00	3.18	1.10	2.40
0 AN	140.00	102.00	33.00	15.00	7.00	
1 AN	83.40	129.93	28.14	14.97	6.32	6.97
3 AN	93.55	73.96	20.65	9.31	3.53	3.85
30 AN						
77 AN	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.05
0 AN/D	184.00	122.00	53.00	19.00	8.00	
1 AN/D	77.73	161.48	31.71	19.17	6.40	6.44
3 AN/D						
30 AN/D						
77 AN/D	26.06	100.35	0.00	2.55	0.99	1.73
0 gem.NS	156.50	122.50	37.00	16.25	7.50	
1 gem.NS	86.44	138.75	32.34	16.61	6.39	6.42
3 gem.NS	70.68	70.38	33.80	15.36	6.41	6.92
10 gem.NS			9.5	11.17	6.4	
30 gem.NS						
77 gem.NS	8.10	37.46	0.03	1.43	0.54	1.05

PODZOL DAGNR.	Steriel					
	mono3	mono4	di	tri	tetra	penta
0 A	200.00	228.00	57.00	17.00	12.00	
1 A	200.43	275.57	43.06	19.47	7.41	7.40
3 A	275.46	404.20	42.00	18.72	8.91	9.98
30 A	197.06	202.61	39.09	14.72	8.21	9.57
77 A	100.00	234.03	34.75	16.19	7.86	10.23
0 A/D	200.00	200.00	53.00	16.00	10.00	
1 A/D	264.78	356.38	58.40	25.02	10.26	9.27
3 A/D	254.32	364.61	57.47	22.43	12.15	15.55
30 A/D	200.45	299.02	54.50	18.75	9.45	10.42
77 A/D	185.70	206.98	45.94	23.66	8.12	9.12
0 AN	144.00	142.00	33.00	11.00	3.00	
1 AN	197.57	272.85	44.01	18.53	7.47	6.99
3 AN	280.06	424.93	42.32	15.25	8.42	11.83
30 AN	154.56	207.03	49.21	18.17	12.90	15.82
77 AN	133.10	185.16	31.45	14.46	6.74	8.37
0 AN/D	212.00	222.00	51.00	16.00	9.00	
1 AN/D	268.02	350.81	56.21	23.99	9.57	9.70
3 AN/D	248.91	353.62	44.03	16.35	8.57	10.60
30 AN/D	191.87	272.69	50.00	16.96	9.25	10.58
77 AN/D						
0 gem.S	156.50	122.50	37.00	16.25	7.50	
1 gem.S	233.20	314.15	50.42	21.75	8.68	8.34
3 gem.S	264.24	386.11	46.46	17.69	9.51	11.99
10 gem.S			47.2	17.55	10.7	
30 gem.S	177.56	252.39	48.20	17.15	9.95	11.60
77 gem.S	160.49	209.59	37.38	18.10	7.57	9.24

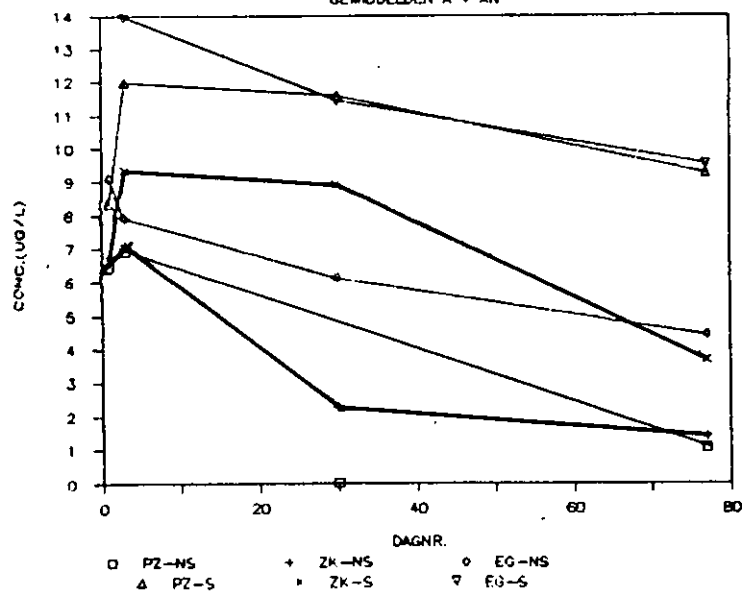
2,4,5-TRI-CF
GEMIDDELDEN A + AN



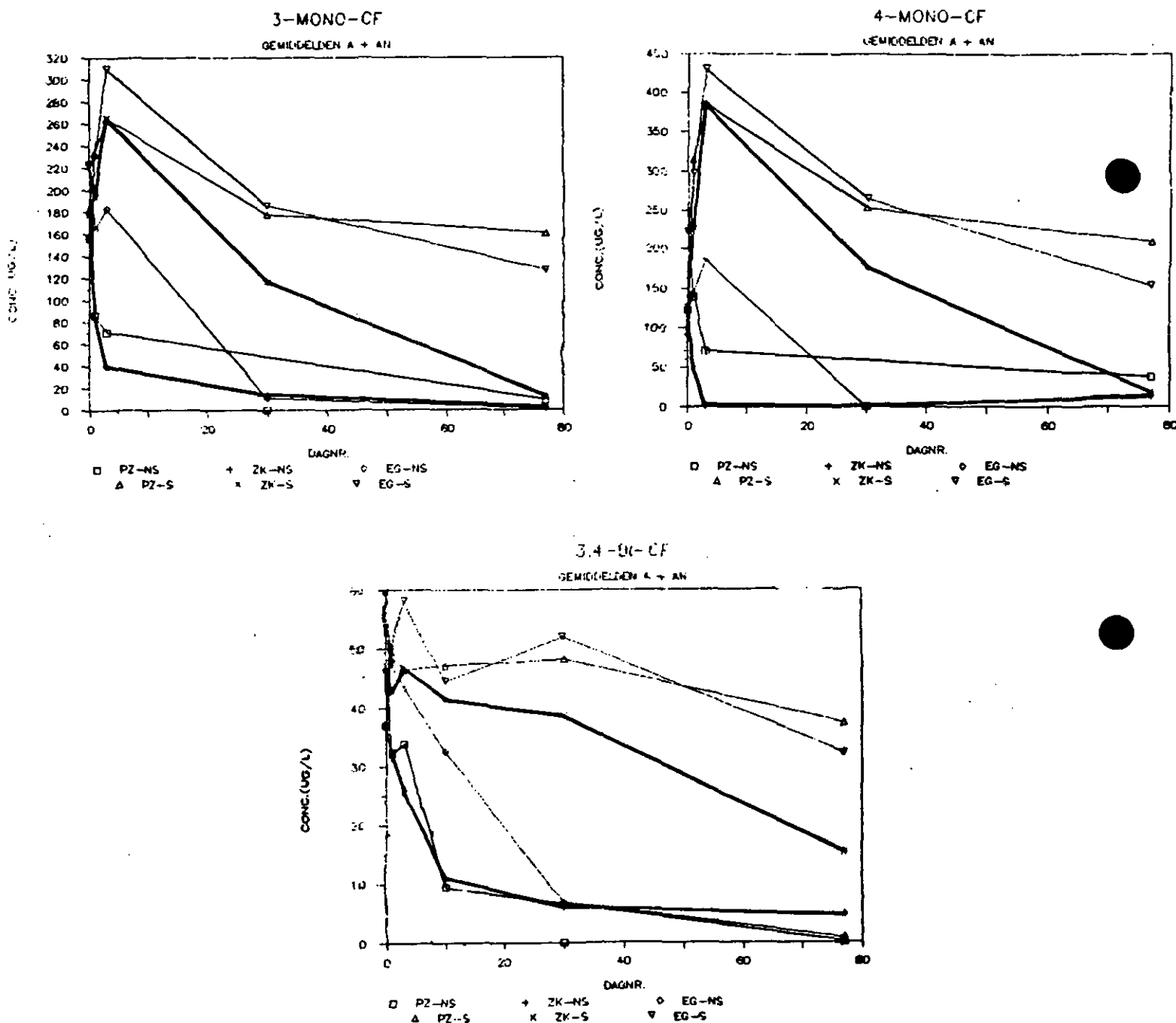
2,3,4,6-TETRA-CF
GEMIDDELDEN A + AN



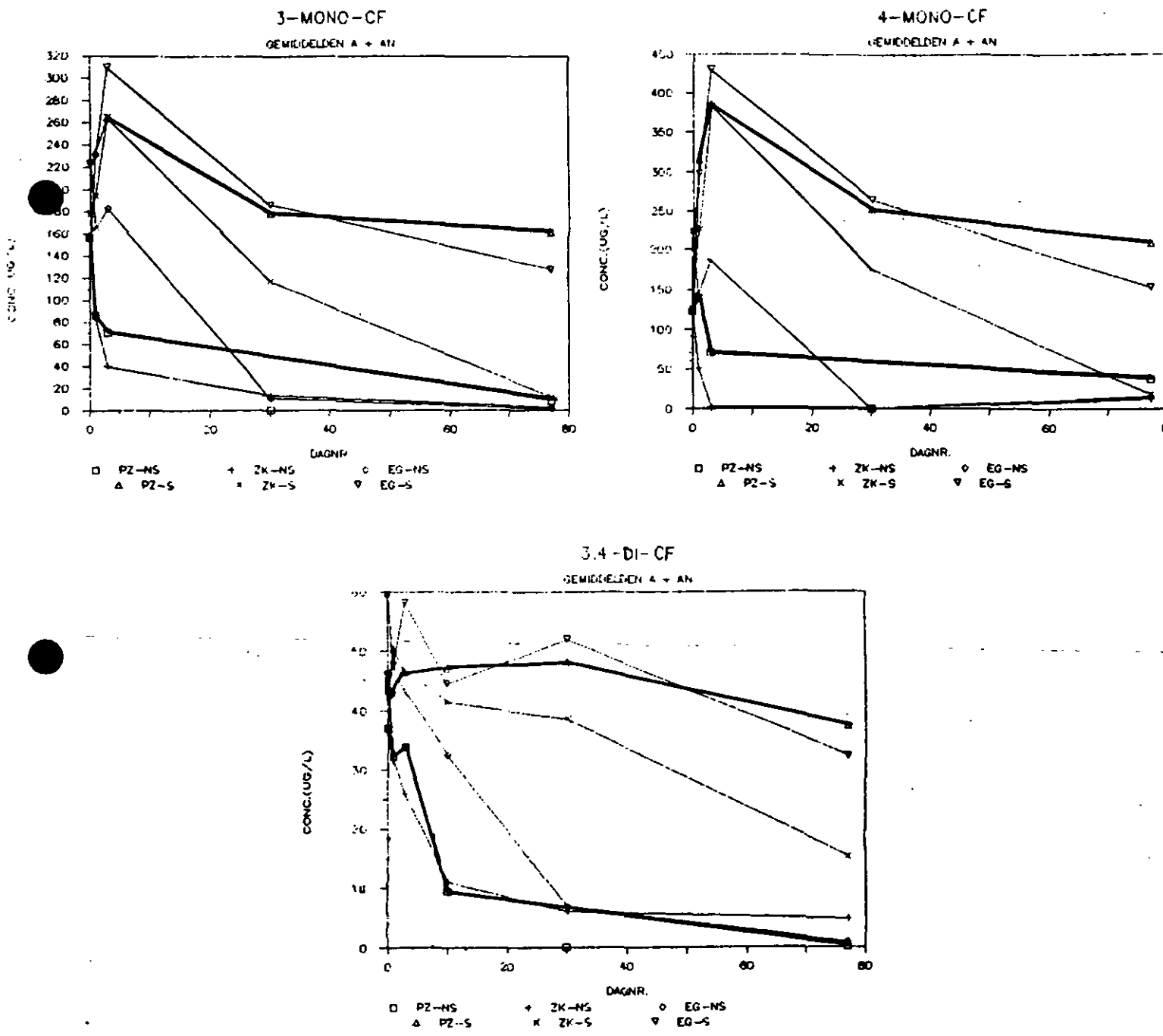
PENTA-CF
GEMIDDELDEN A + AN

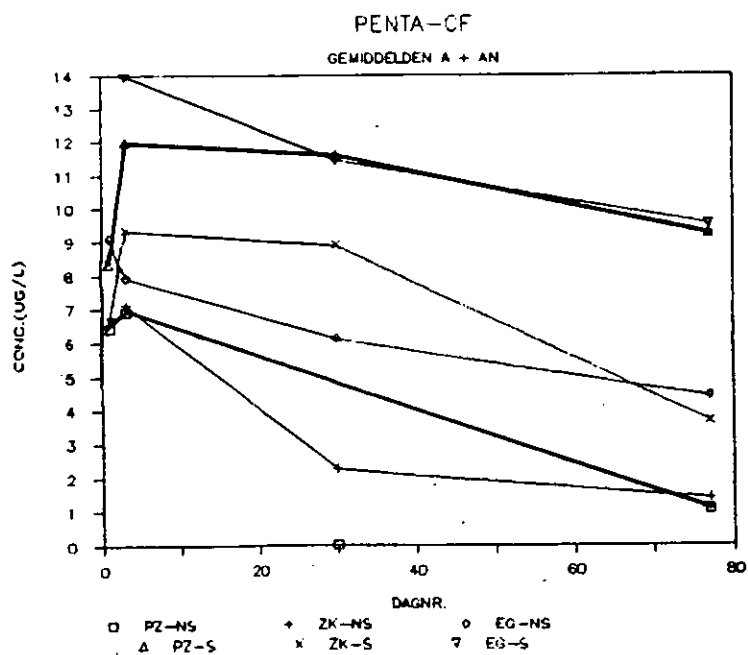
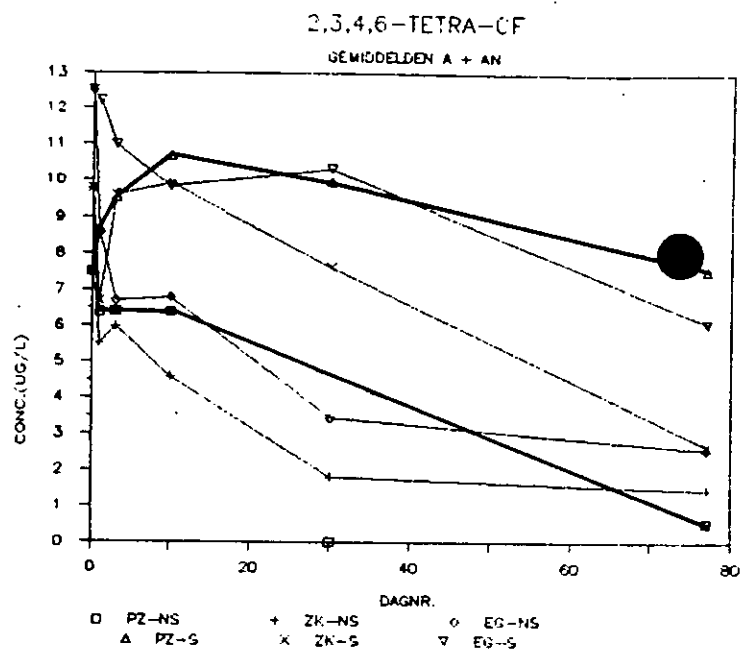
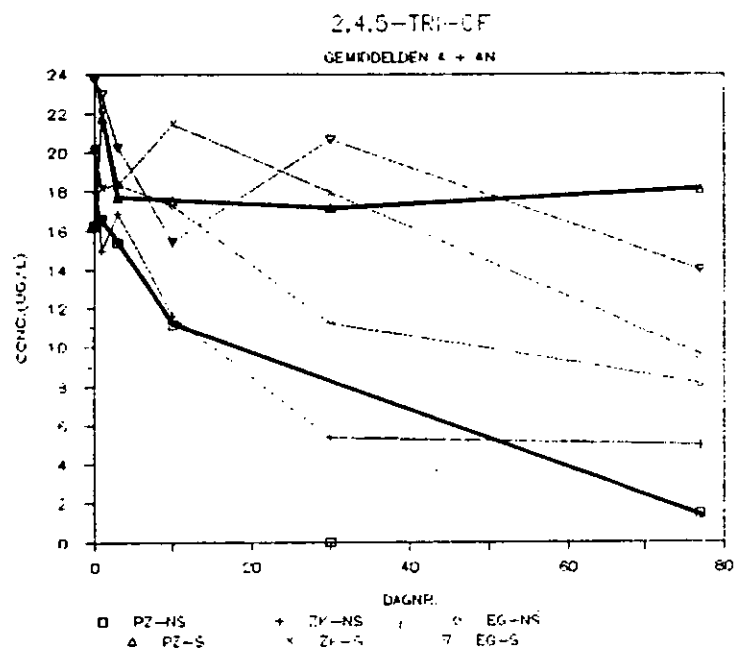


Figuur 2. Concentratieverloop in zeeklei, steriel en niet-steriel.
(Gemiddelde waarden in aerobe en anaerobe potten samen.)

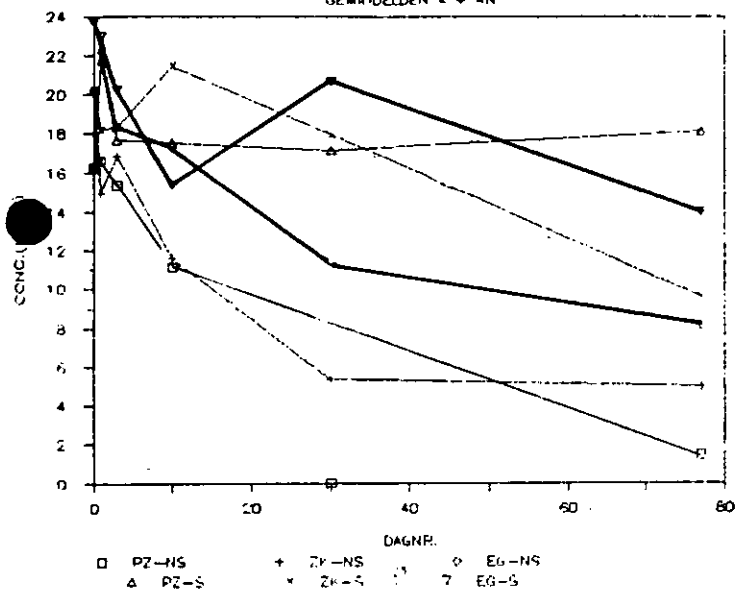


Figuur 1/1 Concentratieverloop in podzol, steriel en niet-steriel.
(Gemiddelde waarden in aerobe en anaerobe potten samen.)

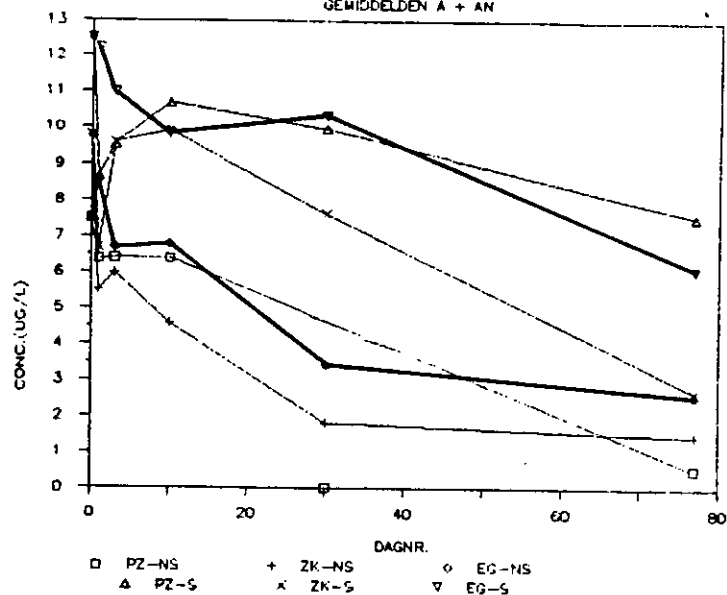




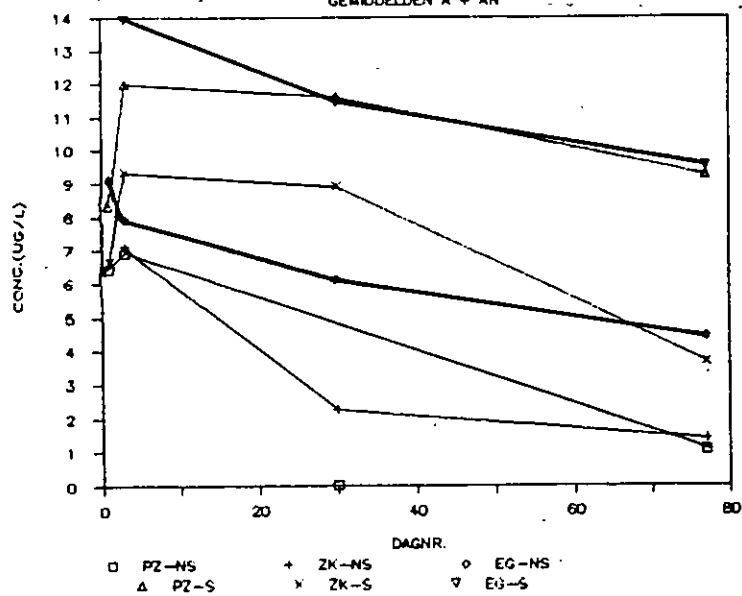
2,4,5-TRI-CF
GEMIDDELDEN A + AN



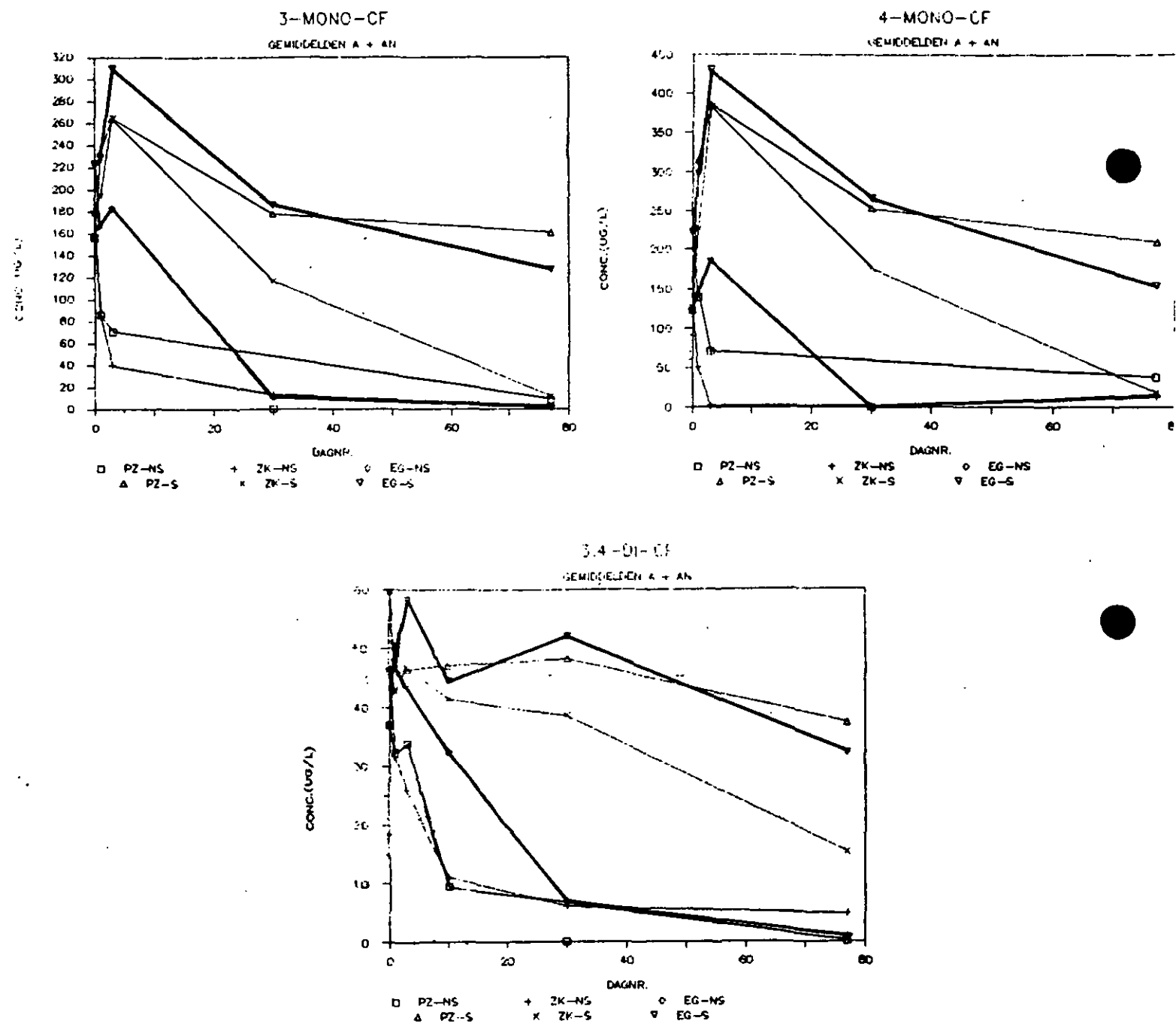
2,3,4,6-TETRA-CF
GEMIDDELDEN A + AN



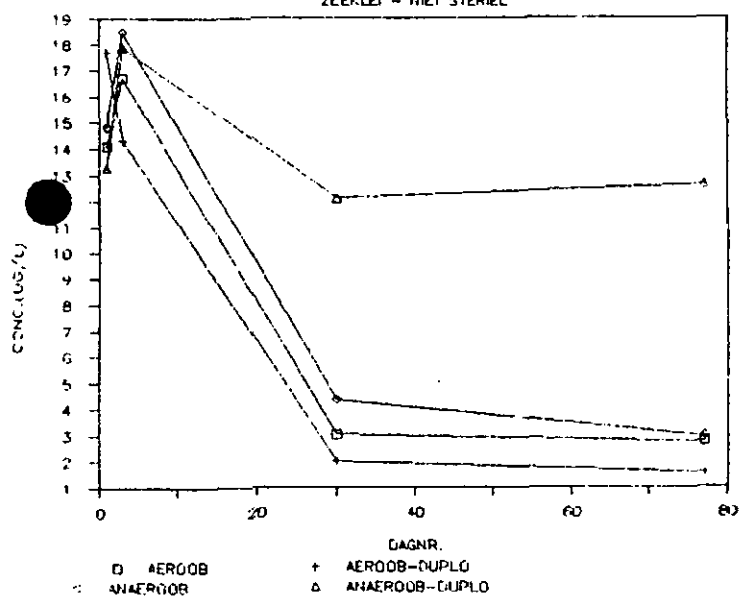
PENTA-CF
GEMIDDELDEN A + AN



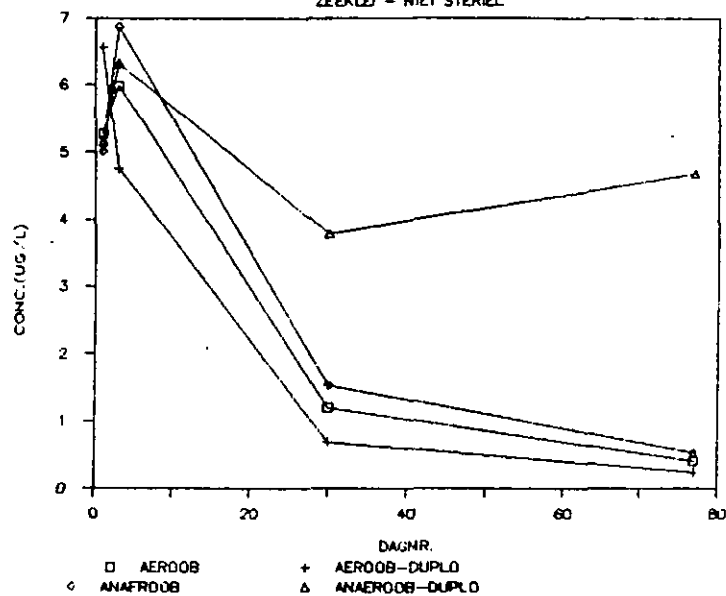
Figuur 3. Concentratieverloop in aardgrond, steriel en niet-steriel.
(Gemiddelde waarden in aerobe en anaerobe potten samen.)



2,4,5-TRI-CF
ZEEKLEI - NIET STERIEL

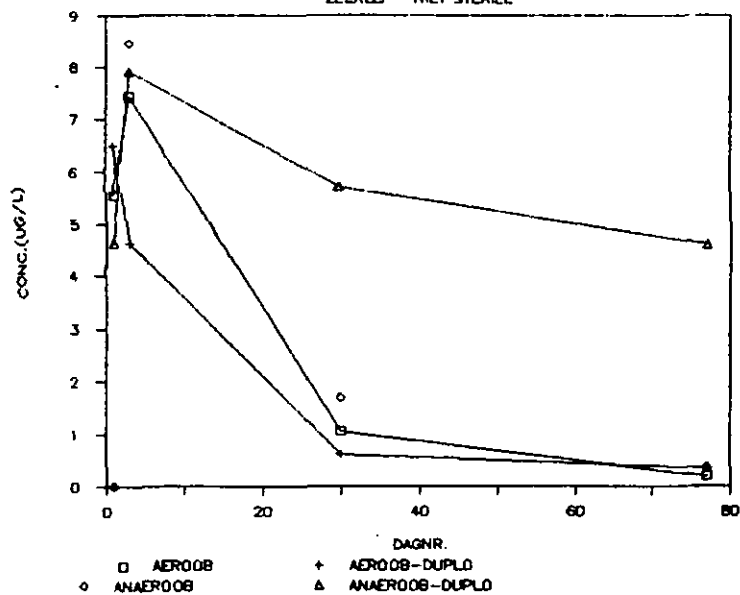


2,3,4,6-TETRA-CF
ZEEKLEI - NIET STERIEL



PENTA-CF

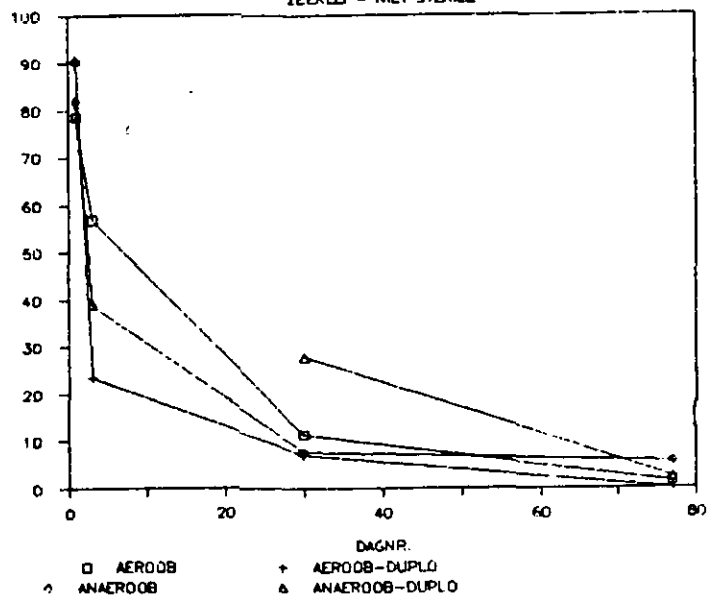
ZEEKLEI - NIET STERIEL



Figuur 4. Afbraak in zeeklei (niet-steriel). Aerobe en anaerobe polten afzonderlijk.

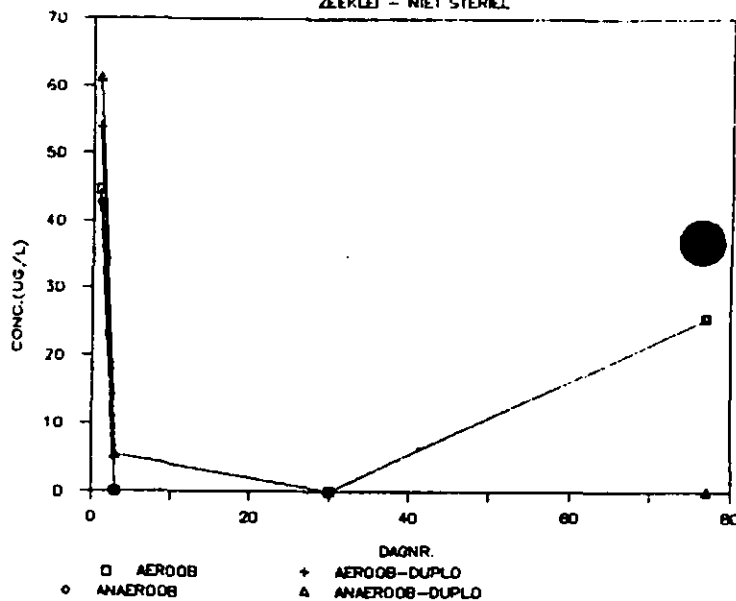
3-MONO-CF

ZEEKLEI - NIET STERIEL



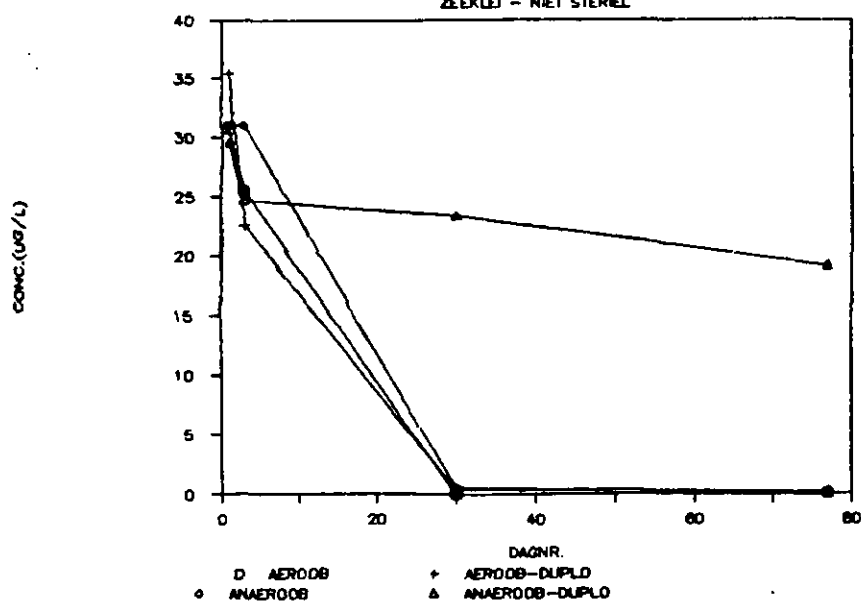
4-MONO-CF

ZEEKLEI - NIET STERIEL

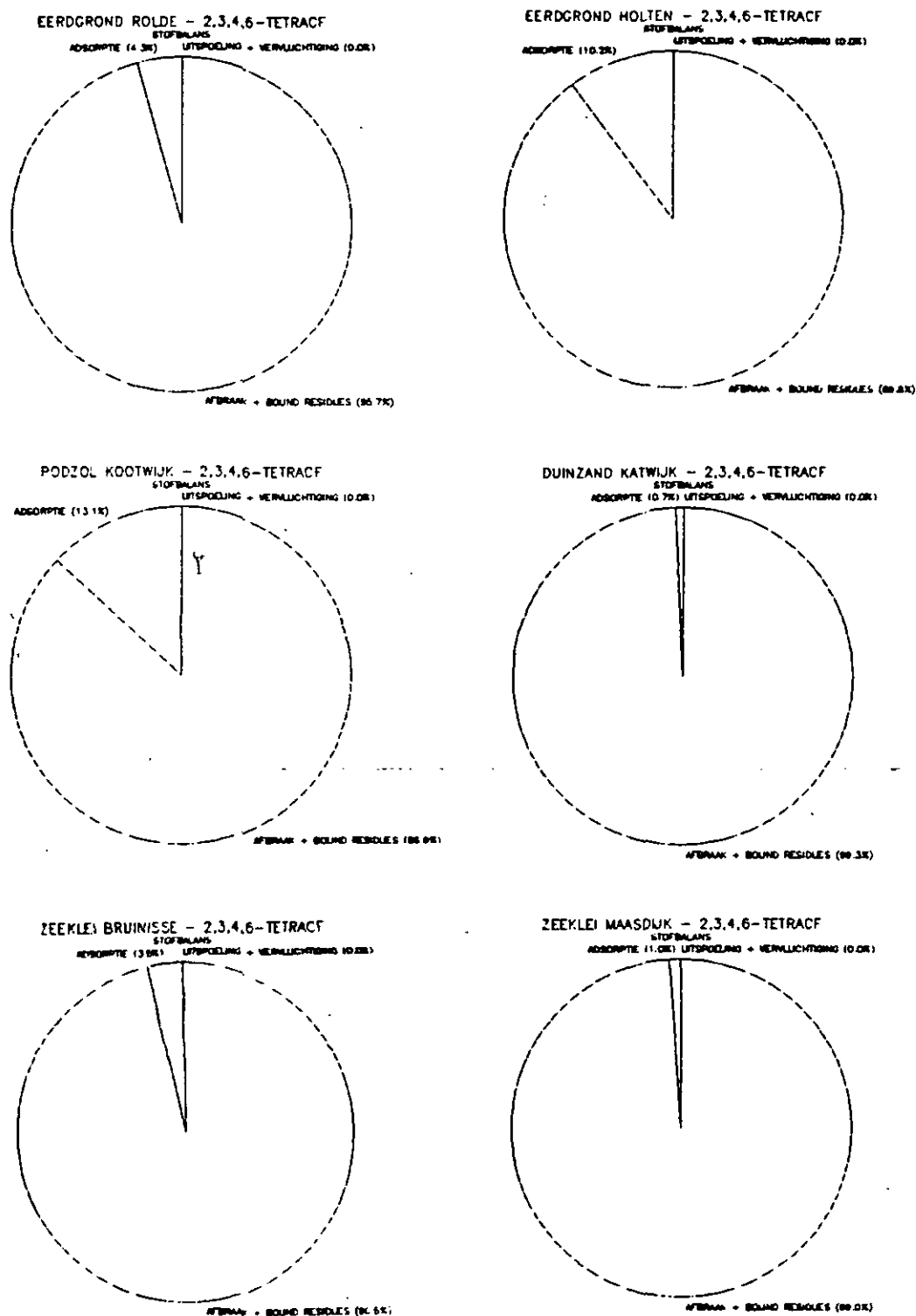


3,4-DI-CF

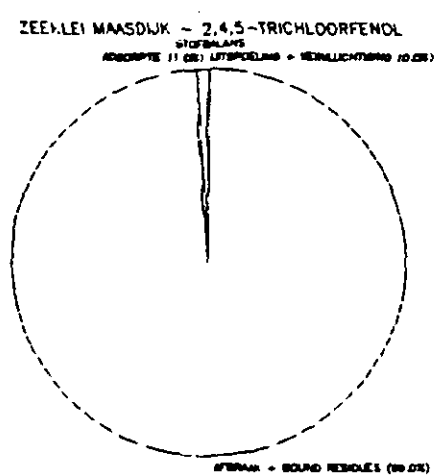
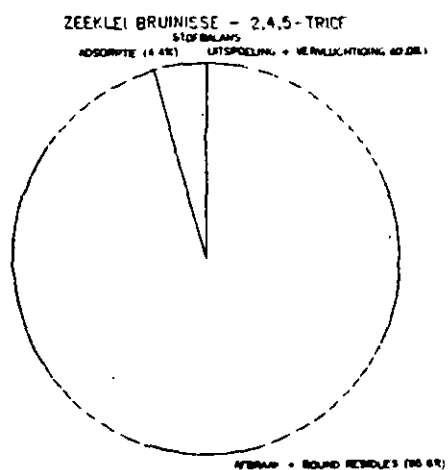
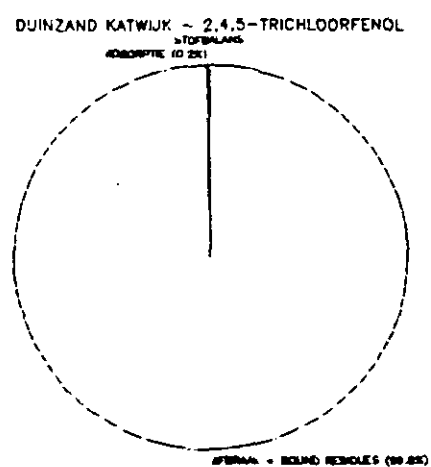
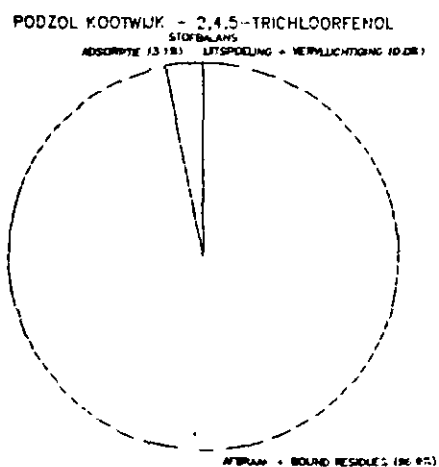
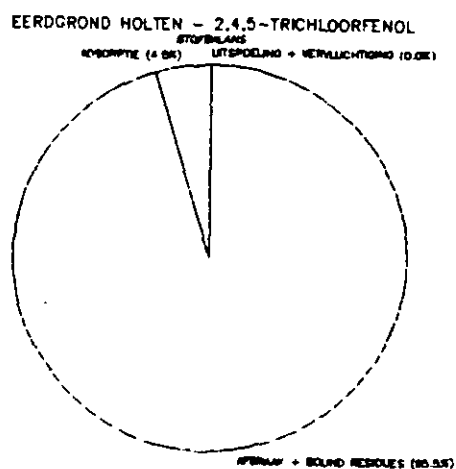
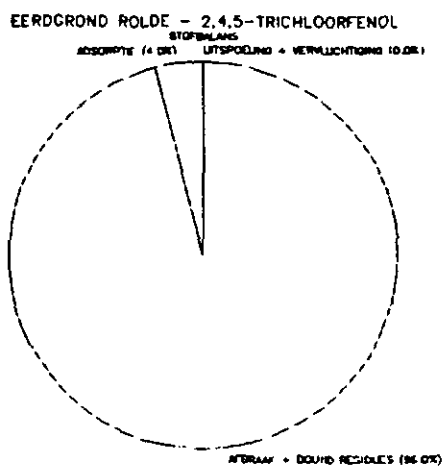
ZEEKLEI - NIET STERIEL



Figuur 3.10 Stofbalansen voor 2,3,4,6-tetrachloorfenol in zes grondsoorten

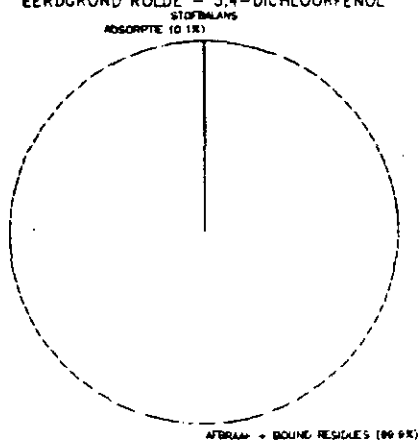


Figuur 3.9 Stoffbalansen voor 2,4,5-trichloorfenol in zes grondsoorten

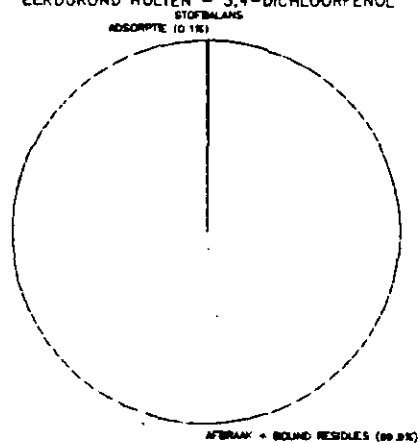


Figuur 3.8 Stoffbalansen voor 3,4-dichloorfenol in zes grondsoorten

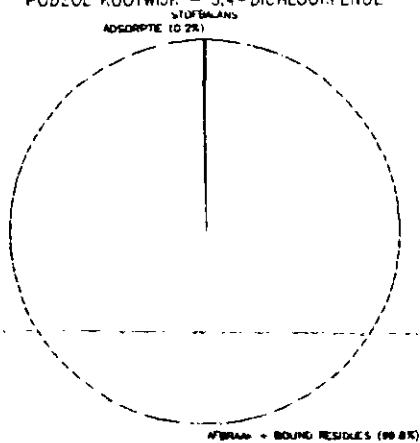
EERDGROND ROLDE - 3,4-DICHLORFENOL



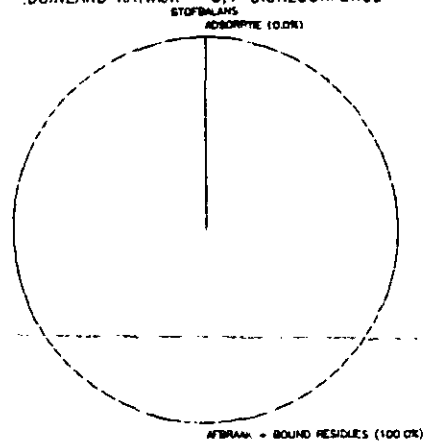
EERDGROND HOLTEN - 3,4-DICHLORFENOL



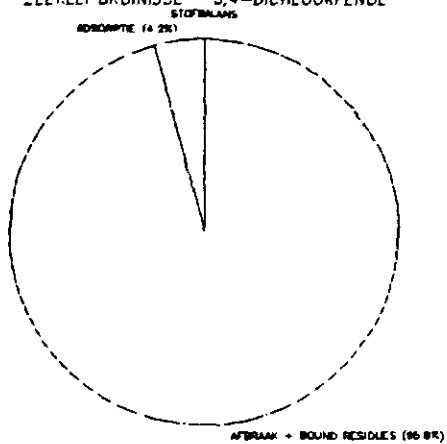
PODZOL KOOTWIJK - 3,4-DICHLORFENOL



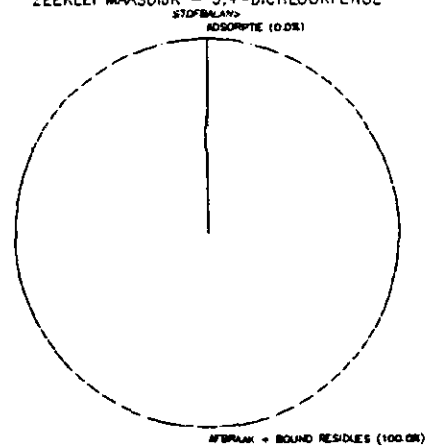
DUINZAND KATWIJK - 3,4-DICHLORFENOL



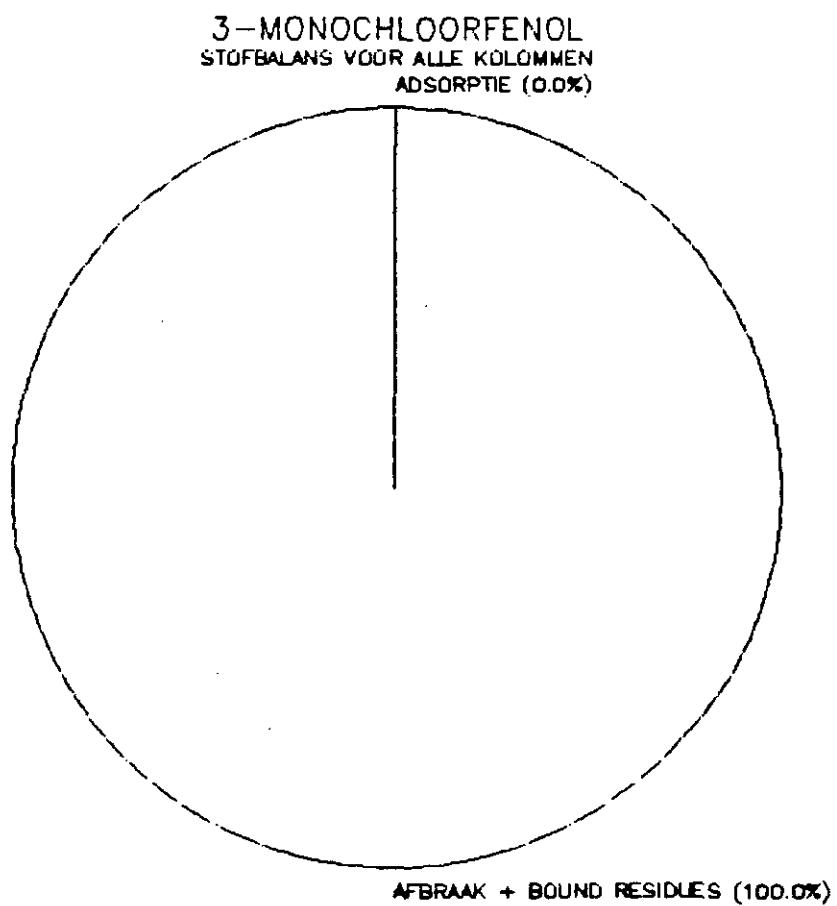
ZEEKLEI BRUINISSE - 3,4-DICHLORFENOL



ZEEKLEI MAASDIJK - 3,4-DICHLORFENOL



Figuur 3.7 Stoffbalans voor 3-monochloorfenol in zes grondsoorten



Vervolg bijlage 4.4

Podzol-Kootwijk

Gemiddelde concentraties t.o.v. concentratie in toevoeroplossing

	mono3 ug/kg	mono4 ug/kg	di ug/kg	tri ug/kg	tetra ug/kg	penta ug/kg
NS-A-0	0.58	0.35	0.61	1.09	1.04	0.43
NS-A-3	0.47	0.01	0.95	1.03	0.96	0.40
NS-A-10	0.00	0.00	0.52	0.80	0.77	0.32
NS-A-20	0.00	0.00	0.10	0.57	0.58	0.21
NS-A-30	0.00	0.00	0.00	0.33	0.47	0.21
NS-A-40	0.00	0.00	0.00	0.09	0.28	0.14
NS-A-60	0.00	0.00	0.02	0.16	0.28	0.17
S-A-0	0.95	0.81	1.61	1.49	1.44	0.62
S-A-3	0.78	0.66	1.32	1.25	1.25	0.57
S-A-10	0.89	0.74	1.50	1.40	1.33	0.39
S-A-20	0.68	0.36	1.08	1.27	1.28	0.57
S-A-30	0.94	0.87	1.12	1.28	1.28	0.55
S-A-40	0.77	0.00	1.38	1.79	1.76	1.12
S-A-60	0.91	0.91	1.33	1.68	6.84	0.76
NS-AN-0	0.61	0.41	1.16	1.15	0.99	0.38
NS-AN-3	0.61	0.00	ERR	1.26	1.15	0.50
NS-AN-10	0.01	0.00	0.82	0.96	0.86	0.36
NS-AN-20	0.00	0.00	0.14	0.52	0.62	0.26
NS-AN-30	0.00	0.00	0.00	0.22	0.44	0.21
NS-AN-40	0.00	0.00	0.00	0.20	0.40	0.29
NS-AN-60	0.00	0.00	0.02	0.14	0.30	0.21
S-AN-0	0.91	0.75	1.56	1.38	1.26	0.52
S-AN-3	0.86	0.72	1.23	1.30	1.30	0.57
S-AN-10	1.06	0.89	1.54	1.54	1.61	0.68
S-AN-20	0.88	0.75	1.25	1.38	1.40	0.64
S-AN-30	0.78	0.63	0.81	1.49	1.11	0.38
S-AN-40	0.67	0.00	1.29	1.69	1.65	1.05
S-AN-60	0.89	0.89	1.35	1.73	1.78	0.79

Vervolg bijlage 4.4

Eerdgrond Rolde

Gemiddelde concentraties t.o.v. concentratie in toevoeroplossing

	mono3 ug/kg	mono4 ug/kg	di ug/kg	tri ug/kg	tetra ug/kg	penta ug/kg
NS-A-0	0.42	0.09	0.75	0.79	0.74	0.31
NS-A-3	0.45	0.00	1.08	1.06	0.95	0.40
NS-A-10	0.00	0.00	0.67	0.80	0.65	0.36
NS-A-20	0.00	0.00	0.03	0.53	0.31	0.14
NS-A-30	0.00	0.00	0.00	0.35	0.24	0.14
NS-A-40	0.00	0.00	0.00	0.18	0.21	0.14
NS-A-60	0.00	0.00	0.02	0.22	0.19	0.10
S-A-0	0.54	0.44	0.83	0.78	0.76	0.24
S-A-3	0.79	0.66	1.37	1.19	1.18	0.45
S-A-10	1.43	1.05	1.84	1.99	2.27	0.82
S-A-20	1.13	0.86	1.42	1.62	1.69	0.60
S-A-30	0.56	0.00	0.78	1.04	1.08	0.40
S-A-40	0.57	0.00	1.10	1.56	1.56	0.86
S-A-60	0.74	1.73	1.03	1.42	1.51	0.50
NS-AN-0	0.35	0.00	0.80	0.72	0.74	0.31
NS-AN-3	0.50	0.21	1.01	1.10	1.00	0.40
NS-AN-10	0.00	0.00	0.78	0.99	0.88	0.38
NS-AN-20	0.00	0.00	0.28	0.65	0.42	0.19
NS-AN-30	0.00	0.00	0.24	0.66	0.46	0.21
NS-AN-40	0.00	0.00	0.05	0.39	0.29	0.19
NS-AN-60	0.01	0.00	0.15	0.36	0.25	0.12
S-AN-0	0.81	0.70	1.26	1.20	1.24	0.43
S-AN-3	0.88	0.71	1.37	1.31	1.29	0.50
S-AN-10	0.91	0.45	1.20	1.23	1.47	0.55
S-AN-20	0.42	0.00	0.92	1.09	1.15	0.45
S-AN-30	0.20	0.00	0.97	1.21	1.15	0.43
S-AN-40	0.56	0.00	1.05	1.50	1.49	0.81
S-AN-60	0.69	1.57	0.97	1.35	1.41	0.45

4.2.3 Anaërobie

Voor de anaërobe proeven werden de flessen, afgesloten met een butylrubberen septum, met stikstof doorgeblazen. Hiertoe werden twee injectienaalden door het septum gestoken, één voor aanvoer en één voor afvoer. Uit analyse bleek dat het volume boven de grond zes tot acht keer moest worden verversd om alle zuurstof te verwijderen.

Om praktische redenen was het niet mogelijk om de anaërobe flessen onder anaërobe omstandigheden te bemonsteren; de flessen moesten na elke bemonstering opnieuw met stikstof worden doorgeblazen.

Om uitdrogen van de grond te voorkomen werd besloten ook de aërobe flessen af te sluiten. Wel werden de flessen van tijd tot tijd geopend om te voorkomen dat ook deze flessen anaëroob zouden worden.

4.2.4 Bemonstering

Voor de analyse van de grond was een hoeveelheid van 1,5 gram nodig. Om een zo homogeen mogelijk monster te krijgen werd ca. 3 gram grond met kleine schepjes van verschillende plaatsen uit de flessen gehaald. Deze mengmonsters werden vervolgens onmiddellijk bij een temperatuur van -70 °C ingevroren.

4.2.5 Analyse

Van de monsters werd 1,5 gram overgebracht in een afsluitbare reageerbuis van 12,5 ml. Hieraan werden 0,5 gram borax en 7,5 ml bidest toegevoegd. Na een uur ultrasoon trillen en 10 minuten schudden bij 280 rpm werd 270 µl azijnzuuranhydride en 1,5 ml petroleumether toegevoegd. Vervolgens werd nog 10 minuten bij 280 rpm geschud, waarna de buizen gedurende 20 minuten bij 3000 rpm werden gecentrifugeerd. Het petroleumether-extract werd daarna met een gaschromatograaf geanalyseerd, waarbij de concentraties van de zes gebruikte chloorfenolen specifiek werden bepaald.

De grenzen waarboven de verschillende chloorfenolen met de gaschromatograaf reproduceerbaar kunnen worden gemeten, zijn als volgt (experimenteel bepaald):

3-monoCF	5.33	ug/100g grond
4-monoCF	5.33	ug/100g grond
3,4-diCF	0.33	ug/100g grond
2,4,5-triCF	0.03	ug/100g grond
2,3,4,6-tetraCF	<0.01	ug/100g grond
pentaCF	0.01	ug/100g grond

4.2.8 Figuren en bijlagen

*Figuur 4.1. Concentratieverloop in podzol, steriel en niet-steriel.
(Gemiddelde waarden in aërobe en anaërobe potten samen.)*

*Figuur 4.2. Concentratieverloop in zeeklei, steriel en niet-steriel.
(Gemiddelde waarden in aërobe en anaërobe potten samen.)*

*Figuur 4.3. Concentratieverloop in eerdgrond, steriel en niet-steriel.
(Gemiddelde waarden in aërobe en anaërobe potten samen.)*

*Figuur 4.4. Afbraak in zeeklei (niet-steriel). Aërobe en anaërobe
potten afzonderlijk.*

Bijlage 4.1. Overzicht analyseresultaten in podzol.

Bijlage 4.2. Overzicht analyseresultaten in zeeklei.

Bijlage 4.3. Overzicht analyseresultaten in eerdgrond.

2.4 Bijlagen

Bijlage 2.1 log K_f en 1/n-waarden voor 5 chloorfenolen in 14 grondsoorten, met standaarddeviaties en de standaarddeviatie van de regressielijn

Bijlage 2.2 K_p-waarden van chloorfenolen in humushoudende gronden, met standaarddeviaties

Bijlage 2.3 Mogelijke afbraakproducten van pentachloorfenol

Bijlage 2.1 log Kf en 1/n-waarden voor 5 chloorfenolen in 14 grondsoorten, met standaarddeviaties en de standaarddeviatie van de regressielijn

		3-MCF		3,4-DCF		2,4,5-TrCF		2,3,4,6 -TeCF		PCF	
		log Kf 1/n	s.d. s.d. sd*	log Kf 1/n	s.d. s.d. sd*	log Kf 1/n	s.d. s.d. sd*	log Kf 1/n	s.d. s.d. sd*	log Kf 1/n	s.d. s.d. sd*
1	humusgrond pH 4	1.17 0.82	0.29 0.13 0.11	1.66 0.91	0.19 0.13 0.11	1.98 0.90	0.16 0.18 0.20	2.13 0.63	0.16 0.16 0.27	2.25 0.74	0.14 0.16 0.22
2	humusgrond pH 6	1.08 0.63	0.03 0.01 0.10	1.50 0.90	0.25 0.17 0.16	1.88 0.91	0.17 0.18 0.18	1.70 0.68	0.14 0.16 0.16	2.04 0.78	0.17 0.20 0.30
3	humusgrond pH 8	0.63 0.90	0.32 0.14 0.10	1.17 1.00	0.35 0.21 0.22	1.19 0.96	0.29 0.22 0.24	1.03 0.71	0.27 0.19 0.27	0.81 1.04	0.36 0.30 0.42
4	muscoviet- grond pH 4	-0.60 1.00	0.59 0.24 0.29	0.02 0.76	0.54 0.25 0.32	-0.12 0.87	0.58 0.32 0.55	0.25 0.76	0.43 0.28 0.42	0.58 0.94	0.26 0.19 0.19
5	muscoviet- grond pH 8	-0.31 0.65	0.53 0.21 0.23	-0.10 0.83	0.69 0.31 0.53	0.08 0.77	0.43 0.23 0.30	-0.16 0.82	0.48 0.31 0.50	-0.58 0.95	0.29 0.16 0.18
6	muscoviet- grond pH 8	-0.65 1.01	0.50 0.20 0.20	0.16 0.77	0.54 0.24 0.32	ERR ERR ERR	ERR ERR ERR	ERR ERR ERR	ERR ERR ERR	-0.91 1.07	0.29 0.18 0.17
7	podzol	0.85 0.83	0.31 0.13 0.10	1.37 0.87	0.22 0.13 0.11	1.76 0.87	0.13 0.12 0.10	1.90 0.98	0.13 0.18 0.17	2.23 0.94	0.11 0.15 0.14
8	eerdgrond (Kooyenburg)	1.18 0.81	0.37 0.17 0.18	1.68 0.85	0.20 0.13 0.12	2.02 0.91	0.12 0.13 0.11	2.04 0.91	0.11 0.15 0.14	2.23 0.94	0.13 0.17 0.17
9	eerdgrond (Holten)	1.45 0.77	0.33 0.15 0.17	1.86 0.84	0.22 0.17 0.19	2.30 0.80	0.11 0.13 0.14	2.40 0.95	0.12 0.15 0.13	2.55 1.03	0.13 0.17 0.14
10	veen	2.52 0.73	0.25 0.11 0.09	2.82 0.78	0.21 0.13 0.13	3.08 0.77	0.15 0.14 0.15	3.10 0.84	0.14 0.18 0.21	3.34 0.83	0.14 0.18 0.22
11	zeeklei	1.07 0.63	0.50 0.21 0.29	1.13 0.81	0.22 0.11 0.08	1.12 0.75	0.24 0.15 0.16	0.41 0.93	0.33 0.22 0.27	1.13 0.88	0.19 0.15 0.14
12	rivierklei	1.03 0.71	0.54 0.23 0.33	1.48 0.71	0.30 0.16 0.20	1.49 0.76	0.17 0.12 0.12	1.00 0.82	0.18 0.14 0.12	1.46 0.83	0.15 0.15 0.15
13	duinzand	0.13 0.77	0.75 0.30 0.46	0.52 0.71	0.62 0.28 0.45	-0.22 0.96	0.52 0.29 0.42	-0.46 0.91	0.53 0.34 0.58	0.17 0.86	0.28 0.18 0.18
14	kwarts	-1.02 1.14	0.83 0.33 0.55	-0.12 0.83	0.63 0.29 0.43	ERR ERR ERR	ERR ERR ERR	0.09 0.70	0.48 0.31 0.52	0.19 0.84	0.36 0.24 0.31

sd* = standaard deviatie van log c

Bijlage 2.2 Kp-waarden van chloorfenolen in humushoudende gronden, met standaarddeviaties

	3-MCF		3,4-DCF		2,4,5-TrCF		2,3,4,6-TeCF		PCF	
	Kp	s.d.	Kp	s.d.	Kp	s.d.	Kp	s.d.	Kp	s.d.
1. humusgrond pH 4	8.6	2.1	41.7	13.6	110.5	59.7	268.6	84.8	301.9	128.2
2. humusgrond pH 6	7.3	2.1	27.9	11.8	79.0	35.2	50.1	10.5	102.6	38.0
3. humusgrond pH 8	3.6	0.3	14.8	9.5	15.2	10.0	9.8	4.6	7.7	7.4
7. podzol	4.1	1.2	17.5	4.7	60.1	10.4	83.4	35.1	190.5	49.9
8. eerdgrond (Kooy.)	7.8	4.0	38.4	14.5	113.4	33.6	121.5	40.6	182.1	59.4
9. eerdgrond (Holt.)	16.2	11.1	61.8	22.9	282.2	127.6	281.9	74.4	317.5	26.7
10. veen	139.6	45.5	457.4	150.2	1298.4	374.6	1616.9	856.7	2621.2	1567.0
11. zeeklei	4.2	4.2	8.2	0.9	9.1	3.4	2.5	1.4	12.3	4.9
12. rivierklei	4.4	2.8	17.7	5.6	25.5	4.1	8.5	3.5	30.9	10.0
13. duinzand	0.5	0.2	1.3	0.6	0.6	0.4	0.3	0.2	1.2	0.5

Table 2.3 Mogelijke afbraakproducten van pentachloorfenol
(Kautman, 1978)

Chemical name	Source ^a	Reference
2,5-dichloro-3-hydroxy-6-pentachlorophenoxy- <i>p</i> -benzoquinone	P	Munakata and Kuwahara, 1969
3,4,5-trichloro-6-(2',3',4',5'-tetrachloro-6'-hydroxyphenoxy)- <i>o</i> -benzoquinone	P	Munakata and Kuwahara, 1969
2,5-dichloro-3-hydroxy-6-(2',4',5',6'-tetrachloro-3'-hydroxyphenoxy)- <i>p</i> -benzoquinone	P	Munakata and Kuwahara, 1969
3,5-dichloro-4-(2',3',5',6'-tetrachloro-4-hydroxy)-6-(3,4,5,6-tetrachloro-2-hydroxyphenoxy)- <i>o</i> -benzoquinone	P	Munakata and Kuwahara, 1969
1,2,3,4,6,7,8,9-octachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	P	Crosby <i>et al.</i> , 1972
2,4,5,6-tetrachlororesorcinol	P	Munakata and Kuwahara, 1969
Chloranilic acid	P	Munakata and Kuwahara, 1969
2,3,4,5-tetrachlorophenol	S	Kuwatsuka and Igarashi, 1975; Ide <i>et al.</i> , 1972; Igarashi and Kuwatsuka, 1973; Murthy <i>et al.</i> , 1977
2,3,5,6-tetrachlorophenol	S	Kuwatsuka and Igarashi, 1975; Ide <i>et al.</i> , 1972; Murthy <i>et al.</i> , 1977
2,3,4,6-tetrachlorophenol	S	Kuwatsuka and Igarashi, 1975; Ide <i>et al.</i> , 1972
2,4,5-trichlorophenol	S	Kuwatsuka and Igarashi, 1975; Ide <i>et al.</i> , 1972
2,3,6-trichlorophenol	S	Kuwatsuka and Igarashi, 1975; Murthy <i>et al.</i> , 1977
2,3,4-trichlorophenol	S	Kuwatsuka and Igarashi, 1975
2,3,5-trichlorophenol	S	Kuwatsuka and Igarashi, 1975; Ide <i>et al.</i> , 1972; Igarashi and Kuwatsuka, 1973
2,4,6-trichlorophenol	S	Kuwatsuka and Igarashi, 1975
3,4-dichlorophenol	S	Kuwatsuka and Igarashi, 1975; Ide <i>et al.</i> , 1972
Chemical name	Source ^a	Reference
3,5-dichlorophenol	S	Kuwatsuka and Igarashi, 1975; Ide <i>et al.</i> , 1972
2,3,4,5-tetrachloroanisole	S	Ide <i>et al.</i> , 1972
2,3,5,6-tetrachloroanisole	S	Ide <i>et al.</i> , 1972
2,3,4,6-tetrachloroanisole	S	Ide <i>et al.</i> , 1972; Engel <i>et al.</i> , 1966
2,3,5-trichloroanisole	S	Ide <i>et al.</i> , 1972
2,4,5-trichloroanisole	S	Ide <i>et al.</i> , 1972
3,4-dichloroanisole	S	Ide <i>et al.</i> , 1972
3,5-dichloroanisole	S	Ide <i>et al.</i> , 1972
3-chloroanisole	S	Ide <i>et al.</i> , 1972
pentachloroanisole	S,M	Ide <i>et al.</i> , 1972; Kuwatsuka and Igarashi, 1975; Suzuki and Nose, 1971; Cserjesi and Johnson, 1972; Igarashi and Kuwatsuka, 1971; Murthy <i>et al.</i> , 1977
tetrachlorocatechol	M	Suzuki, 1977
tetrachlorohydroquinone	M	Suzuki, 1977
tetrachlorohydroquinone	M	Suzuki, 1977
tetrachlorohydroquinone, dimethyl ether	M	Suzuki and Nose, 1971
tetrachlorobenzoquinone	M	Reiner <i>et al.</i> , this symposium
2,6-dichlorohydroquinone	M	Reiner <i>et al.</i> , this symposium
¹⁴ CO ₂	S,M	Chu and Kirsch, 1972; Kirsch and Etzel, 1973; Suzuki, 1977
Cl ⁻	M	Watanabe, 1973b; Suzuki, 1977
tetrachloromuconic acid		Lyr, 1962
β-hydroxytrichloromuconic acid		Lyr, 1962

^aM = isolated microorganisms; P = photodegradation; S = soil.

3.6 Figuren en bijlagen

Bijlage 3.1 Herkomst en samenstelling grondsoorten

Bijlage 3.2 Overzicht concentraties chloorfenolen in tappunten

Bijlage 3.3 Overzicht concentraties chloorfenolen in grondmonsters

Figuur 3.7 Stofbalans voor 3-monochloorfenol in zes grondsoorten

Figuur 3.8 Stofbalansen voor 3,4-dichloorfenol in zes grondsoorten

Figuur 3.9 Stofbalansen voor 2,4,5-trichloorfenol in zes grondsoorten

Figuur 3.10 Stofbalansen voor 2,3,4,6-tetrachloorfenol in zes grondsoorten

Figuur 3.11 Stofbalansen voor pentachloorfenol in zes grondsoorten

Bijlage 3.1 herkomst en samenstelling grondsoorten

Eerdgrond Rolde

profiel(m)	%vocht	pH(H2O)	pH(KCl)	%O.C.	aantal m.o.
0.0 - 0.1	17.1	6.0	5.0	3.0	5exp5 - 15exp5
0.1 - 0.2	17.3	6.0	5.1	2.8	
0.2 - 0.3	21.1	6.3	5.2	2.6	
0.3 - 0.4	15.8	6.2	4.9	1.1	
0.4 - 0.5	10.6	6.1	4.7	0.4	
0.5 - 0.6	10.0	5.8	4.6	0.2	
0.6 - 0.7	9.8	5.5	4.2	0.1	
0.7 - 0.8	10.8	5.3	4.1	<0.1	
0.8 - 0.9	11.0	5.1	4.1	<0.1	
0.9 - 1.0	11.7	5.0	4.0	<0.1	
1.0 - 1.1	12.0	4.8	4.0	<0.1	

Podzol Kootwijk

profiel(m)	%vocht	pH(H2O)	pH(KCl)	%O.C.	aantal m.o.
0.0 - 0.1	16.2	3.2	3.0	1.0	5exp4 - 5exp5
0.1 - 0.2	7.4	4.4	3.9	0.6	
0.2 - 0.3	6.4	4.5	4.2	0.4	
0.3 - 0.4	5.7	4.7	4.4	0.3	
0.4 - 0.5	7.0	4.5	4.2	0.4	
0.5 - 0.6	6.6	4.4	4.2	0.4	
0.6 - 0.7	8.3	4.3	4.2	0.5	
0.7 - 0.8	8.8	4.3	4.2	0.6	
0.8 - 0.9	8.6	4.3	4.3	0.5	
0.9 - 1.0	8.9	4.3	4.3	0.5	
1.0 - 1.1	8.4	4.3	4.3	0.4	

Eerdgrond Holten

profiel(m)	%vocht	pH(H2O)	pH(KCl)	%O.C.
0.0 - 0.1	20.0	5.6	4.7	4.0
0.1 - 0.2	19.6	6.6	6.2	4.0
0.2 - 0.3	20.7	6.8	6.0	4.2
0.3 - 0.4	22.9	4.9	4.3	4.2
0.4 - 0.5	22.5	4.6	3.5	4.3
0.5 - 0.6	18.8	4.7	3.6	3.4
0.6 - 0.7	15.8	4.9	3.6	2.8
0.7 - 0.8	13.4	4.7	3.7	1.9
0.8 - 0.9	11.4	4.6	3.7	2.0
0.9 - 1.0	11.0	4.6	3.8	1.8
1.0 - 1.1	11.5	4.6	3.9	1.6

Zeeklei Bruinisse

profiel(m)	%vocht	pH(H2O)	pH(KCl)	%O.C.	%CaCO3
0.0 - 0.1	26.2	8.0	7.6	1.4	10
0.1 - 0.2	25.9	8.0	7.7	1.2	10
0.2 - 0.3	26.6	8.0	7.4	1.6	10
0.3 - 0.4	30.1	8.0	7.3	1.6	9.5
0.4 - 0.5	34.8	8.3	7.6	1.2	21
0.5 - 0.6	33.3	8.4	7.9	0.8	24
0.6 - 0.7	28.3	8.5	8.0	0.5	10
0.7 - 0.8	27.4	8.3	8.0	0.3	7.3
0.8 - 1.0	32.8	8.4	7.7	0.2	7

Vervolg bijlage 3.1

Duinzand Katwijk

profiel(m)	%vocht	pH(H2O)	pH(KCl)	%O.C.	%CaCO3	aantal m.o.
0.0 - 0.1	4.0	9.0	8.6	<0.1	1.7	1exp5 - 5exp5
0.1 - 0.2	4.0	9.0	8.6	<0.1	1.7	
0.2 - 0.3	4.0	9.0	8.6	<0.1	1.7	
0.3 - 0.4	4.0	9.0	8.6	<0.1	1.7	
0.4 - 0.5	4.0	9.0	8.6	<0.1	1.7	
0.5 - 0.6	4.0	9.0	8.6	<0.1	1.7	
0.6 - 0.7	4.0	9.0	8.6	<0.1	1.7	
0.7 - 0.8	4.0	9.0	8.6	<0.1	1.7	
0.8 - 0.9	4.0	9.0	8.6	<0.1	1.7	
0.9 - 1.0	4.0	9.0	8.6	<0.1	1.7	
1.0 - 1.1	4.0	9.0	8.6	<0.1	1.7	

Zeeklei Maasdijk

profiel(m)	%vocht	pH(H2O)	pH(KCl)	%O.C.	%CaCO3	aantal m.o.
0.0 - 0.1	10.6	7.5	7.2	1.0	2	1exp6 - 2exp6
0.1 - 0.2	9.1	8.0	7.3	0.6	2.3	
0.2 - 0.3	9.0	8.0	7.5	0.5	2.6	
0.3 - 0.4	9.4	8.3	7.6	0.3	2.9	
0.4 - 0.5	11.5	8.6	8.0	0.2	4.5	
0.5 - 0.6	16.0	8.9	8.3	<0.1	6.5	
0.6 - 0.7	18.4	8.8	8.3	<0.1	6.5	
0.7 - 0.8	22.5	8.7	8.3	<0.1	5.7	
0.8 - 1.0	23.4	8.7	8.0	<0.1	6.6	

Biilage 3.2 Overzicht concentraties chloorfenolen in tappunten

	tappunt	dagnr	mono ug/l	di ug/l	tri ug/l	tetra ug/l	penta ug/l
=====							
R	1.15	42	0.00	0.00	0.00	0.00	
U	1.15	47	0.00	0.00	0.00	0.00	
L	1.15	55	0.00	0.00	0.00	0.14	<0.10
D	1.15	63	0.00	0.00	0.00	<0.10	<0.10
E	1.15	69	<50.00	0.00	0.00	<0.10	<0.10
	1.15	83	0.00	<2.50	0.00	0.00	<0.10
	1.15	90	0.00	<2.50	0.00	0.00	0.31
	1.15	97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	1.15	104	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14
	1.15	111	0.00	0.00	0.00	0.31	0.00
	1.15	118	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11
	1.15	125	0.00	0.00	0.00	0.00	<0.10
	1.15	153	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	1.15	167	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	1.15	181	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	1.15	196	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	1.35	196	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	1.55	42	0.00	0.00	0.00	0.14	
	1.55	47	0.00	0.00	0.00	0.00	
	1.55	55	0.00	0.00	0.00	<0.10	<0.10
	1.55	63	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00
	1.55	69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	1.55	90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19
	1.55	97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	1.55	104	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	1.55	118	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12
	1.55	196	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	2.35	55	0.00	0.00	0.00	0.00	
U	2.35	63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O	2.35	69	0.00	0.00	0.00		
T	2.35	83	0.00	0.00	0.00	0.00	
W	2.35	90	0.00		0.00	0.00	0.19
Y	2.35	97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	2.35	104	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2.35	111	0.00	0.00	0.00	1.08	0.00
	2.35	118	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2.35	125	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2.35	153	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2.35	167	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2.35	181	0.00	0.00	0.60	0.00	0.00
	2.35	196	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2.55	55	0.00	0.00		0.05	0.15
	2.55	63	0.00	0.00	0.00	0.00	
	2.55	83	0.00	0.00	0.00	0.00	
	2.55	196	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Vervolg bijlage 3.2

	tappunt	dagnr	mono ug/l	di ug/l	tri ug/l	tetra ug/l	penta ug/l
	2.75	42	60.36	0.00	0.00	0.00	
	2.75	47	0.00	0.00	0.00	0.00	
	2.75	69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2.75	118	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2.75	153	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17
	2.95	42	0.00	0.00	0.00	0.00	
H	3.15	42	0.00	0.00	0.00	0.00	
O	3.15	47	0.00	0.00	0.00	0.00	
L	3.15	55	0.00	0.00	0.00	0.00	
T	3.15	63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
E	3.15	69	0.00	0.00	0.00	0.00	
N	3.15	83	0.00		0.00	0.00	
	3.15	90	0.00		0.00	0.00	0.20
	3.15	97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	3.15	104	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00
	3.15	118	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	3.15	125	0.00	0.00	0.00	0.00	
	3.15	153	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	3.15	167	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08
	3.15	181	0.00	0.00	0.72	0.38	5.06
	3.35	111	0.00	0.00	0.00	0.97	0.00
	3.35	196	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	3.55	42	0.00	0.00	0.00	0.00	
	3.55	47	0.00	0.00	0.00	0.00	
	3.55	55	0.00	0.00	0.00		
	3.55	63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	3.55	69		0.00	1.60		
	3.55	83	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10
	3.55	90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11
	3.55	97	0.00	0.00	0.00	0.00	
	3.55	118	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	3.95	42	0.00	0.00	0.00	0.00	
	3.95	196	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
B	4.15	47	0.00	0.00	0.00	0.00	
R	4.15	55	0.00	0.00	0.00	0.00	
U	4.15	63	0.00		0.00	0.17	0.00
I	4.15	69	0.00	0.00	0.00		
N	4.15	83			0.00	0.12	
I	4.15	90	0.00		0.00	0.00	0.16
S	4.15	97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S	4.15	104	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00
E	4.15	111	0.00	0.00	0.00	0.47	0.00
	4.15	118	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11
	4.15	125	0.00	0.00	0.00	0.00	
	4.15	153	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	4.15	167	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	4.15	181	0.00	1.66	0.00	0.00	0.00
	4.15	196	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Vervolg bijlage 3.2

	tappunt	dagnr	mono ug/l	di ug/l	tri ug/l	tetra ug/l	penta ug/l
=====							
	4.55	42	0.00	0.00	0.00	0.00	
	4.55	47	0.00	0.00	0.00	0.00	
	4.55	55	0.00	0.00	0.00	0.10	
	4.55	63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	4.55	69	0.00	0.00	0.00	0.00	
	4.55	83	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10
	4.55	90	0.00		0.00	0.00	0.19
	4.55	97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	4.55	104	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00
	4.55	118	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10
	4.55	153	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	4.55	196	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	5.15	42	0.00	0.00	0.00	0.00	
A							
T	5.35	55	0.00		0.00	0.24	0.18
W	5.35	63	0.00	0.00	0.00	0.47	0.07
Y	5.35	69	0.00	0.00	0.00	0.24	0.23
K	5.35	90	0.00	7.38	0.00	0.93	1.87
	5.35	97	0.00	6.14	0.00	0.13	0.21
	5.35	104	0.00	8.85	0.00	0.11	0.16
	5.35	111	0.00	6.65	0.00	0.86	0.00
	5.35	118	0.00	3.82	0.00	0.00	0.14
	5.35	125	0.00	0.00	0.00	0.00	
	5.35	167	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	5.35	181	0.00	2.71	0.51	0.26	0.54
	5.35	196	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	5.55	42	0.00	0.00	0.00	0.23	
	5.55	47	0.00	0.00	0.00	0.00	
	5.55	55	0.00	0.00	0.00	0.30	0.28
	5.55	63	0.00	0.00	0.00	0.28	0.00
	5.55	69	0.00	0.00	0.00	0.14	
	5.55	83	0.00		0.00	0.65	0.11
	5.55	90	0.00		0.00	0.73	1.73
	5.55	97	0.00	0.00	0.00	0.15	0.37
	5.55	104	0.00		0.00	0.15	0.19
	5.55	118	0.00		0.00	0.00	0.15
	5.55	153	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21
	5.55	167	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	5.55	181	0.00	0.00	0.00	0.00	0.55
	5.55	196	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	5.75	42	0.00	0.00	0.00	0.00	
	5.75	47	0.00	0.00	0.00	0.00	
	5.75	83	0.00		0.00	0.11	
	5.75	111	0.00	0.00	0.00	1.09	0.23
	5.75	118	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17
	5.75	153	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17
	5.75	167	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08
	5.75	181	0.00	0.00	0.00	0.23	0.68
	5.75	196	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Vervolg bijlage 3.2

	tappunt	dagnr	mono ug/l	di ug/l	tri ug/l	tetra ug/l	penta ug/l
	5.95	118	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13
	5.95	153	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21
	5.95	196	0.00	1.01	0.00	0.00	0.00
M	6.15	47	0.00	0.00	0.00	0.00	
A	6.15	55	0.00	0.00	0.00	0.00	
A	6.15	63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S	6.15	69		0.00	0.00		
D	6.15	83	0.00		0.00	0.00	0.10
Y	6.15	90	0.00		0.00	0.00	0.22
K	6.15	97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	6.15	104	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	6.15	111	0.00	0.00	0.00	1.11	0.00
	6.15	118	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10
	6.15	125	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	6.15	167	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	6.15	181	0.00	0.00	0.54	0.00	0.56
	6.15	196	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	6.55	42	0.00	0.00	0.00	0.12	
	6.55	47	0.00	0.00	0.00	0.00	
	6.55	55	0.00	0.00	0.00	0.00	
	6.55	63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	6.55	69	0.00	0.00	0.00		
	6.55	83	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10
	6.55	90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26
	6.55	97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	6.55	104	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00
	6.55	111	0.00	0.00	0.00	0.74	0.00
	6.55	118	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	6.55	153	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	6.55	167	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	6.55	181	0.00	0.00	0.52	0.00	0.58
	6.55	196	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	6.95	153	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	6.95	167	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
T	t	42		39.94	22.66	8.37	0.00
O	t	47	0.00	42.36	23.09	8.12	0.00
E	t	55	0.00	38.01	20.62	6.50	0.86
V	t	63	0.00	40.94	23.32	7.91	0.15
O	t	69	0.00	30.49	22.57	7.06	0.51
E	t	83	245.20	89.68	42.59	22.46	46.00
R	t	90	129.64	51.23	23.01	9.64	17.12
	t	97	123.19	49.38	22.54	8.64	15.89
	t	104	123.37	49.21	22.26	9.57	16.59
	t	111	109.92	43.15	20.23	10.00	16.48
	t	118	119.39	48.61	21.66	9.86	16.58
	t	125	117.72	49.19	22.40	9.91	15.80
	t	153		59.43	23.59	14.56	17.41
	t	167	212.99	55.62	25.34	17.09	91.64
	t	196	135.53	6.35	18.67	10.62	24.76

Bijlage 3.3 Overzicht van de gemiddelde concentraties chloortfenol in de grondmonsters uit de kolommen

	mono ug/kg	di ug/kg	tri ug/kg	tetra ug/kg	penta ug/kg
Eerdgrond Rolde					
0 - 2 cm	0.00	2.88	48.45	24.61	68.56
2 - 4 cm	0.00	0.00	5.57	2.56	4.56
4 - 6 cm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.61
6 - 10 cm	0.00	0.00	0.18	0.08	0.08
Podzol Kootwijk					
0 - 2 cm	0.00	4.39	38.21	80.86	??
2 - 4 cm	0.00	0.00	3.06	2.37	1.02
4 - 6 cm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6 - 10 cm	0.00	0.00	0.16	0.12	0.06
Eerdgrond Holten					
0 - 2 cm	0.00	2.39	46.82	49.14	61.80
2 - 4 cm	0.00	0.00	14.16	15.56	15.55
4 - 6 cm	0.00	0.00	1.21	1.06	1.21
6 - 10 cm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16
Zeeklei Bruinisse					
0 - 2 cm	0.00	71.22	34.80	9.63	39.70
2 - 4 cm	0.00	33.56	20.99	9.98	19.43
4 - 6 cm	0.00	2.88	2.49	2.22	2.24
6 - 10 cm	xx	xx	xx	xx	xx
Duinzand Katwijk					
0 - 2 cm	0.00	0.00	2.30	4.38	20.56
2 - 4 cm	0.00	0.00	0.00	0.00	2.36
4 - 6 cm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.94
6 - 10 cm	0.00	0.15	0.00	0.00	0.02
Zeeklei Maasdijk					
0 - 2 cm	0.00	0.00	13.42	6.83	14.73
2 - 4 cm	0.00	0.08	0.63	0.20	0.51
4 - 6 cm	0.00	0.00	0.33	0.12	0.24
6 - 10 cm	0.00	0.00	0.00	0.61	0.04

Vervolg bijlage 4.4

Zeelei-Maasdijk

Gemiddelde concentraties t.o.v. concentratie in toevoeroplossing

	mono3 ug/kg	mono4 ug/kg	di ug/kg	tri ug/kg	tetra ug/kg	penta ug/kg
NS-A-0	0.38	0.00	0.75	0.77	0.63	0.21
NS-A-3	0.10	0.00	0.74	0.83	0.63	0.14
NS-A-10	0.00	0.00	0.22	0.36	0.44	0.21
NS-A-20	0.00	0.00	0.00	0.16	0.10	0.05
NS-A-30	0.00	0.00	0.00	0.06	0.04	0.00
NS-A-40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NS-A-60	0.00	0.00	0.01	0.07	0.04	0.02
S-A-0	0.53	0.42	0.80	0.93	0.83	0.29
S-A-3	0.87	0.67	ERR	1.41	1.17	0.48
S-A-10	0.58	0.25	0.92	0.91	3.03	0.17
S-A-20	0.91	0.00	1.03	1.29	1.20	0.43
S-A-30	0.73	0.64	0.84	1.04	0.97	0.33
S-A-40	0.32	0.00	0.63	1.09	0.90	0.33
S-A-60	0.79	1.08	1.05	1.52	1.35	0.48
NS-AN-0	0.29	0.00	0.69	0.62	0.54	0.17
NS-AN-3	0.20	0.02	0.64	0.88	0.69	0.21
NS-AN-10	0.00	0.00	0.58	0.58	0.61	0.29
NS-AN-20	0.00	0.00	0.20	0.28	0.16	0.07
NS-AN-30	0.00	0.00	0.05	0.51	0.10	0.05
NS-AN-40	0.00	0.00	0.04	0.16	0.12	0.10
NS-AN-60	0.00	0.00	0.14	0.49	0.24	0.10
S-AN-0	0.56	0.31	0.87	0.89	0.72	0.24
S-AN-3	0.75	0.61	1.17	1.17	1.01	0.36
S-AN-10	0.62	0.32	0.92	0.94	0.83	0.29
S-AN-20	0.73	0.17	0.54	1.06	1.00	0.38
S-AN-30	0.85	0.74	0.85	1.09	0.95	0.33
S-AN-40	0.44	0.00	0.70	1.19	0.99	0.40
S-AN-60	0.77	1.13	1.04	1.47	1.28	0.40

Bijlage 4.4 Gemiddelde concentraties in grondmonsters t.o.v.
concentratie in toevoeroplossing

Duinzand-Katwijk

Gemiddelde concentratie t.o.v. toegevoegde concentratie

	mono3 ug/kg	mono4 ug/kg	di ug/kg	tri ug/kg	tetra ug/kg	penta ug/kg
NS-A-0	0.67	0.54	1.18	1.07	1.06	0.52
NS-A-3	0.67	0.43	1.14	1.06	1.08	0.43
NS-A-10	0.46	0.12	1.15	1.11	1.27	0.36
NS-A-20	0.28	0.00	0.85	0.74	0.18	0.00
NS-A-30	0.00	0.00	0.35	0.22	0.00	0.00
NS-A-40	0.00	0.00	0.06	0.04	0.00	0.00
NS-A-60	0.00	0.00	0.09	0.10	0.01	0.00
S-A-0	0.55	0.62	0.94	0.94	0.99	0.50
S-A-3	0.77	0.63	1.14	1.16	1.15	0.55
S-A-10	0.62	0.53	1.12	0.96	1.00	0.50
S-A-20	0.88	0.29	1.20	1.19	1.27	0.62
S-A-30	0.80	0.47	0.97	0.99	1.12	0.52
S-A-40	0.65	0.00	1.25	1.31	1.56	0.93
S-A-60	0.98	0.86	1.37	1.44	1.64	0.76
NS-AN-0	0.81	0.65	1.40	1.23	1.18	0.54
NS-AN-3	0.69	0.45	1.16	1.14	1.10	0.50
NS-AN-10	0.51	0.13	1.20	1.14	1.42	0.50
NS-AN-20	0.68	0.00	1.09	1.02	0.58	0.02
NS-AN-30	0.22	0.00	0.47	0.30	0.02	0.00
NS-AN-40	0.00	0.00	0.41	0.15	0.00	0.00
NS-AN-60	0.57	0.00	0.30	0.12	0.01	0.01
S-AN-0	0.72	0.56	1.28	1.16	1.14	0.55
S-AN-3	0.82	0.67	1.30	1.28	1.25	0.61
S-AN-10	0.67	0.56	1.16	1.06	1.08	0.55
S-AN-20	0.75	0.18	1.11	1.18	1.23	0.57
S-AN-30	0.87	0.88	2.78	2.59	2.19	0.79
S-AN-40	0.58	0.00	1.18	1.42	1.59	1.00
S-AN-60	0.94	0.82	1.44	1.72	1.74	0.79