

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEUHYGIENE
BILTHOVEN

Rapport nr. 728603003

Gedrag en effecten van chloorfenolen
in de bodem.

P.Lagas, R.van den Berg, S.van den Berg
J.A.A.M.Wondergem-van Eijk

juni 1988

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

Verzendlijst

- | | |
|-----------|---|
| 1 t/m 3 | Directoraat-Generaal van Milieuhygiëne, Directie Drinkwater, Water, Bodem |
| 4 | Secretaris-Generaal van het Ministerie van Welzijn, Volksgezondheid en Cultuur |
| 5 | Directeur-Generaal Milieubeheer van het Ministerie van VROM |
| 6 | Plv. Directeur-Generaal Milieubeheer van het Ministerie van VROM |
| 7 | De Hoofdinspectie van de Volksgezondheid belast met het toezicht op de hygiëne van het milieu |
| 8 | Directie RIVM |
| 9 | Dr. Ir. T. Schneider |
| 10 | Ir. N.D. van Egmond |
| 11 | Dr. H.A.M. de Kruijff |
| 12 | Dr. Ir. J.P.G. Loch |
| 13 | Ir. C.A.M. van Gestel |
| 14 | Dr. F. Kappers |
| 15 | Drs. R.C.C. Wegman |
| 16 | Ir. A.M.A. van der Linden |
| 17 | Ir. G. van Drecht |
| 18 t/m 37 | Auteurs |
| 38 t/m 39 | Bureau Projecten en Rapporten Registratie |
| 40 t/m 41 | LBG/SGO |
| 42 t/m 80 | Reserve |

<u>Hfdst.</u>	<u>Titel.</u>	<u>Blz.</u>
	Samenvatting en conclusies.	1
1	INLEIDING	3
1.1	Algemeen	3
1.2	Probleemstelling	4
1.3	Doel van het onderzoek	5
2	SAMENVATTING DEELPROJECTEN	6
2.1	Samenvatting deelproject 'Sorptie van chloorfenolen'	6
2.2	Samenvatting voorlopige resultaten van het deelproject 'Biodegradatie van chloorfenolen'	8
2.3	Resultaten van sorptie-experimenten met HPLC- kolommen	10
3	MATERIALEN EN METHODEN	13
3.1	Opbouw van de kolommen	13
3.2	Bemonsterings procedure	15
3.2.1	Poriewater	15
3.2.2	Gasfase	15
3.2.3	Vaste fase	15
3.3	Samenstelling grondsoorten	16
3.4	Selectie en dosering van chloorfenolen	18
3.5	Analysemethoden	19
3.6	Beschrijving van het transportmodel 'KOLOM'	20
3.7	Opzet nematodenonderzoek	20

<u>Hfdst.</u>	<u>Titel.</u>	<u>Blz.</u>
4	RESULTATEN	21
4.1	Concentraties in vloeistoffase	21
4.2	Concentraties in de vaste fase	23
4.3	Concentraties in de gasfase	27
4.4	Stofbalansen	27
4.5	Resultaten macroanalyses	30
4.6	Resultaten nematoden onderzoek	31
5	DISCUSSIE	35
5.1	Vergelijking modelresultaten en experimentele resultaten	35
5.2	Schatting van hoeveelheid gebonden residu	36
5.3	Extrapolatie naar de veldsituatie	37
6	CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	40
7	LITERATUUR	43
Bijlage 1	Concentraties chloorfenolen in de grondmonsters na afloop van de percolatieperiode	47
Bijlage 2	Geadsorbeerde fracties chloorfenolen in de grond- monsters na afloop van de percolatieperiode, weerge- geven als fractie van de opgebrachte hoeveelheid	48
Bijlage 3	Concentraties chloorfenolen in de tappunten van de kolommen	49
Bijlage 4	Concentraties chloorfenolen in de toevoeroplossing voor de kolommen	51
Bijlage 5	Chloride doorbraakcurve voor de kolommen	52
Bijlage 6	Vocht karakteristiek van grondsoorten uit de kolommen	53
Bijlage 7	Resultaten van macroanalyses	54

Samenvatting en conclusies.

Naar aanleiding van de vraag in welke mate chloorfenolen een bedreiging kunnen vormen voor het milieu, door uitspoeling naar het grondwater ofwel door accumulatie in de bovengrond, werd een onderzoek uitgevoerd naar het gedrag van chloorfenolen in een zestal Nederlandse grondsoorten. Bijzondere aandacht werd daarbij besteed aan het gedrag van tetra- en pentachloorfenol in kalkhoudende grondsoorten, omdat deze stoffen daarin voorkomen als fenolaat-ion. Daarnaast werd de invloed van chloorfenolen op de nematodenpopulatie onderzocht.

Het onderzoek werd uitgevoerd met een zestal laboratorium kolommen (lengte 140 cm; diameter 20 cm) waarin een natuurlijk bodemprofiel, van drie zure en drie kalkhoudende gronden, laagsgewijs werd aangebracht. De kolommen werden periodiek beregend met synthetisch regenwater met daarin een mengsel van de 5 meest persistente en meest voorkomende chloorfenolen. De resultaten werden gebruikt ter toetsing van de resultaten van het ééndimensionaal transportmodel 'KOLOM', waarbij de data uit apart uitgevoerde deelonderzoeken naar sorptie- resp. omzetting van chloorfenolen als invoergegevens werden gebruikt.

Uit de resultaten blijkt dat geen uitspoeling van chloorfenolen heeft plaatsgevonden voor de 6 grondkolommen. De massabalansen van de kolommen lieten zien dat 85-100% van de individuele chloorfenolen niet werden teruggevonden ten gevolge van biodegradatie of vorming van niet-extraheerbaar gebonden residuen; 0-15% was extraheerbaar geadsorbeerd. Vooral in de kalkhoudende gronden was biodegradatie het overheersende proces. Tussen de model resultaten en de resultaten van kolomexperimenten bestond een redelijk goede overeenkomst. De verschillen konden worden verklaard en enkele parameters konden worden bijgesteld. Het aldus aangepaste model voorspelt dat het risico voor uitspoeling van chloorfenolen of fenolaat in de veldsituatie klein is in geval van diffuse verontreinigingen. Met betrekking tot het risico van accumulatie van chloorfenolen, voorspelt het model dat, afhankelijk van de immissieniveau, de Nederlandse grenswaarden, voor een multifunctionele bodem kunnen worden overschreden in de bovenste paar centimeter van het bodemprofiel.

ABSTRACT

In order to assess the environmental fate of chlorophenols, concerning leaching to the groundwater or accumulation in the topsoil, an research project was carried out for the behaviour of chlorophenols in six Dutch soils. Special attention was given to their behaviour in calcarious soils because of dissociation of tetra- and pentachlorophenol into fenolate. Besides the influence of chlorophenols on the nematode population was studied.

Experiments were set up with laboratory columns (length 140 cm; cross-section 20 cm) in which a soil profile was built up for three acidic soils and three calcarious soils. Columns were sprinkled with solutions of synthetic rainwater containing five of the most persistent and most frequently found chlorophenols.

The mass balances of the columns showed that 85 - 100 % of the individual chlorophenols was not recovered because of biodegradation or formation of non-extractable bound residues; 0 - 15 % was extractably sorbed in the toplayer of the soil profile. In particular in the calcarious soils biodegradation was dominant. A rather good agreement between results of model calculations and column experiments was found. Differences could be explained and some model parameters have been adjusted. The adjusted model predicts that the risk of leaching of chlorophenols, or phenolate, to the groundwater in the field situation is small for diffuse immission of chlorophenols. Concerning the risk of accumulation, the model predicts that, dependant of the emission rate of chlorophenols, the Dutch reference values, for a so called multifunctional soil, can be exceeded in the upper few centimeters of the soil profile.

1. INLEIDING

1.1. Algemeen

In het kader van het project "onderzoek naar het gedrag van chloorfenolen in de bodem" (projectnr. 850011), dat in opdracht van de hoofdafdeling Bodem, Water en Stoffen van Directoraat Generaal voor Milieubeheer (VROM), binnen het RIVM wordt uitgevoerd, zijn een aantal deelprojecten geformuleerd. De deelprojecten zijn:

- onderzoek naar sorptie van chloorfenolen
- onderzoek naar bioafbreekbaarheid van chloorfenolen
- modellering van het gedrag van chloorfenolen
- bestudering van uitspoeling van chloorfenolen met laboratorium kolommen met een zestal Nederlandse grondsoorten.

Verder wordt binnen het RIVM onderzoek gedaan naar de invloed van chloorfenolen op de nematoden populatie in de grond (Kappers en Wondergem, 1988), en toxiciteit en bioaccumulatie van chloorfenolen in regenwormen (van Gestel et al., 1987).

In dit rapport wordt verslag gedaan van het kolom-onderzoek naar het gedrag van chloorfenolen in een zestal Nederlandse bodemprofielen, en het hun effect op de nematoden populatie. Naast de auteurs is aan het onderzoek een bijdrage geleverd door de volgende personen:

- | | |
|-----------------------------------|---|
| -- Ir.P.C.Deul | bijdrage aan opzet, analyse en rapportage |
| -- Ir.G.van Drecht | adviesering bij gebruik van model "KOLOM" |
| -- Dr.Ir.J.P.G.Loch | kritisch doorlezen van concept rapport |
| -- M.T.C.Middelburg | tekenwerk |
| -- Dr.H.F.Reinders | anorganische analyses |
| -- Ing.M.C.Snell en S.v.d.Velde | analyse van chloorfenolen |
| -- Drs.R.C.C.Wegman en H.Janssens | ondersteuning chloorfenolanalyses |

1.2. Probleemstelling

Op de EG-lijst van 129 "priority pollutants" (stoffen die in aanmerking komen voor plaatsing op de "zwarte lijst", in verband met milieulozingen van de lidstaten), staan de volgende chloorfenolen: pentachloorfenol, trichloorfenolen, 2,4-dichloorfenol, 2-chloorfenol, 3-chloorfenol en 4-chloorfenol (EPA, 1975).

Chloorfenolen kunnen zowel als industriële verontreiniging of door gebruik als bestrijdingsmiddel in het milieu terechtkomen. In de normstelling van de drinkwaterkwaliteit geldt voor bestrijdingsmiddelen een waarde van $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, die niet mag worden overschreden. Voor organische stoffen, die niet als bestrijdingsmiddel worden gebruikt, worden geen grenswaarden vermeld. Verder worden chloorfenolen genoemd in de Leidraad Bodemsanering (1982) van het Ministerie van Volkshuisvesting Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer (zie Tabel 1). In de discussienotitie Bodemkwaliteit (1986) wordt voor de multifunctionele bodem een waarde van $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ droge stof vermeld voor tri- en pentachloorfenolen in een standaardbodem met 10% organische stof. Het totaal aan organische microverontreinigingen mag voor een multifunctionele bodem niet hoger zijn dan $20 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Tabel 1. Toetsingswaarden voor verontreinigingen in de bodem (Leidraad Bodemsanering, 1982)

	grond mg kg^{-1} droge stof			grondwater $\mu\text{g L}^{-1}$		
	A ¹	B ²	C ³	A	B	C
chloorfenolen (per component)	0,01	0,5	5	0,01	0,3	1,5
chloorfenolen (totaal)	0,01	1	10	0,01	0,5	2

¹) A-referentiewaarde

²) B-toetsingswaarde als indicatie voor nader onderzoek

³) C-toetsingswaarde als indicatie voor sanering

In het milieu komen chloorfenolen voor als gevolg van het gebruik als houtconserveringsmiddel, als bestrijdingsmiddel, als afbraakprodukt van

bestrijdingsmiddelen (o.a. van chloorfenoxycarbonzuren) en als bijprodukt in de organische synthese. In Nederland zijn chloorfenolen aangetoond in oppervlaktewater (Wegman en Hofstee, 1979) en in sediment (Wegman en van der Broek, 1983).

Over uitspoeling van chloorfenolen is niets gepubliceerd in de vakliteratuur. Uit publicaties van o.a. Schwarzenbach en Westall (1981) blijkt dat er leemten bestaan in de kennis van de processen welke deze stofgroep in de bodem ondergaan. Waarschijnlijk speelt hierbij een rol dat de adsorptie sterk afhankelijk is van de pH, omdat fenolen boven een bepaalde pH zijn gedissocieerd.

Dit impliceert o.a. dat chloorfenolen, zoals tetrachloorfenol en pentachloorfenol, bij een pH > 5 à 6 voornamelijk voorkomen als fenolaat, dat hydrofiel van karakter is en waarschijnlijk andere sorptie eigenschappen heeft dan het ongedissocieerde molecuul. Met name voor gronden met een hoge pH (kalkhoudende gronden) dient daarom het risico van uitspoeling naar het grondwater te worden onderzocht.

1.3. Doel van het onderzoek

Het kolomonderzoek heeft tot doel aan te kunnen geven:

- welke processen een rol spelen bij het gedrag van chloorfenolen in de bodem en hoe groot die rol is;
- welke bodemeigenschappen van belang zijn voor uitspoeling en welke bodems het meest kwetsbaar zijn voor uitspoeling van chloorfenolen naar het grondwater;
- welke chloorfenolen het meest bedreigend zijn voor de bodemkwaliteit en voor de bovengrond, en in hoeverre toetsingswaarden overschreden worden;
- welke invloed langdurige blootstelling aan chloorfenolen heeft op een nematodenpopulatie;
- in hoeverre het transport van chloorfenolen kan worden voorspeld met een eenvoudig ééndimensionaal model, waarbij als invoer gebruik gemaakt wordt van de parameterwaarden die werden bepaald bij de deelprojecten: sorptie en biodegradatie van chloorfenolen.

2. SAMENVATTING DEELPROJECTEN

2.1. Samenvatting deelproject 'Sorptie van chloorfenolen'

Uit het deelproject "sorptie van chloorfenolen" zijn een aantal conclusies naar voren gekomen (Lagas e.a., 1987; Lagas, 1987). De belangrijkste conclusies zijn:

1. Sorptie van chloorfenolen kan worden beschreven met een lineaire sorptie isotherm tot concentraties van $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$. De verdelingscoëfficiënt kan binnen een factor 2 nauwkeurig worden voorspeld met behulp van de volgende relatie:

$$\log K_p = 0,75 \log K_{ow} + \log f_{oc} + \log (1 + 10^{\text{pH}-\text{pK}_a}) + 0,62 \quad [1]$$

waarin K_p = verdelingscoëfficiënt (L kg^{-1})

K_{ow} = octanol/water-verdelingscoëfficiënt ()

f_{oc} = fractie organisch koolstof van de grond ()

pH = zuurgraad van de grond ($-\log (\text{H}^+)$)

$\text{pK}_a = -\log K_a$

K_a = dissociatieconstante van stof

2. Voor concentraties, c , groter dan $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ kan de gesorbeerde hoeveelheid chloorfenolen, q , worden berekend met Freundlich isothermen, die per chloorfenol gelden voor alle gronden.

$$\log q = \log K_f + N \log c \quad [2]$$

De Freundlich coëfficiënten, K_f (uitgedrukt als $\log K_f$) en N hebben voor de verschillende chloorfenolen de volgende waarden:

	$\log K_f$	N
-- 3-monochloorfenol (MCF)	2,5	0,80
-- 3,4-dichloorfenol (DCF)	2,8	0,80
-- 2,4,5-trichloorfenol (TRCF)	3,2	0,83
-- 2,3,4,6-tetrachloorfenol (TECF)	3,4	0,89
-- pentachloorfenol (PCF)	3,8	0,96

3. Sorptie van fenolaat speelt een rol voor PCF en TECF in gronden met een $\text{pH} > 6$. Boven de pK_a -waarde (zie Tabel 2) komen chloorfenolen, in oplossing, voornamelijk voor als fenolaat-ion. De ionensterkte speelt een rol bij sorptie van fenolaten in verband met vorming van fenolaat-complexen (Westall et al., 1985). Bij een ionensterkte van 0,01 zijn de verdelingscoëfficiënten, K_p , voor tetra- en pentachloorfenolaat 15-30 maal lager dan de ongedissocieerde vorm.
4. Een deel van de gesorbeerde chloorfenolen is niet-extraheerbaar. De fractie niet-extraheerbare chloorfenolen, f_{ne} , neemt toe met de wortel uit de tijd. Daarnaast is reeds na instantaan evenwicht een niet-extraheerbare fractie, $f_{ne,0}$, aanwezig in de grond. De relatie tussen f_{ne} en de tijd, t , kan als volgt worden beschreven:

$$f_{ne} = f_{ne,0} + k t^{0,5} \quad [3]$$

De snelheidsconstante, k , is ondermeer afhankelijk van de grondsoort en het concentratieniveau en bedraagt voor chloorfenolen in zure gronden circa: $0,01 \text{ h}^{-0,5}$.

Tabel 2. De pK_a -waarden en $\log K_{ow}$ -waarden van chloorfenolen.

verbinding	pK_a ¹	$\log K_{ow}$ ²	verbinding	pK_a	$\log K_{ow}$
2-chloorfenol	8,52	2,5	2,3,5-chloorfenol		
3-chloorfenol	9,37	2,5	2,3,6-chloorfenol	5,80	3,6
4-chloorfenol	8,97	2,6	2,4,5-chloorfenol	6,72	3,9
2,3-chloorfenol	7,71	3,0	2,4,6-chloorfenol	5,99	3,8
2,4-chloorfenol	7,90	3,2	3,4,5-chloorfenol	7,55	4,0
2,5-chloorfenol	7,51	3,1	2,3,4,5-chloorfenol	5,64	4,5
2,6-chloorfenol	6,78	2,9	2,3,4,5-chloorfenol	5,22	4,4
3,4-chloorfenol	8,62	3,2	2,3,5,6-chloorfenol	5,03	4,4
3,5-chloorfenol	8,25	3,5	pentachloorfenol	4,74	5,0
2,3,4-chloorfenol	6,97				

¹ Uglund et al., 1981.

² Xie and Dyrssen, 1984.

2.2. Samenvatting voorlopige resultaten van het deelproject 'Biodegradatie van chloorfenolen'

Aangezien het deelproject 'Biodegradatie chloorfenolen in de bodem' nog niet is afgerond wordt hier een samenvatting gegeven van de voorlopige resultaten (van den Berg, 1988). Gekozen is voor een zoveel mogelijk geïsoleerd onderzoek naar de biodegradatie door vergelijking van resultaten met al dan niet uitgeschakelde biologische processen. Als toetsmethode werd een batchopzet gekozen. Het principe van de toets was dat een cocktail van de eveneens in het kolomonderzoek gebruikte chloorfenolen, toegevoegd aan veldvochtig bodemmateriaal, gedurende enige tijd werd geïncubeerd, waarna door analyse van het gehalte van de verschillende chloorfenolen in het bodemmateriaal de afbraak werd beoordeeld. Door vergelijking van (autoclaaf) gesteriliseerde en ongesteryliseerde grond werd onderscheid gemaakt tussen biologische en niet-biologische omzetting. Om een indruk te krijgen van de afbraak onder anaërobe omstandigheden werd in een aantal series een helium-atmosfeer aangebracht. Vanwege de gewenste concentratieniveaus ($50-1000 \mu\text{g kg}^{-1}$) tijdens de incubatie was monitoring van de afbraak door middel van analyse van mineralisatie parameters (bv. koolstofdioxideproductie) uitgesloten en moest vertrouwd worden op de specifieke analyse van de toegevoegde chloorfenolen. Dus kon alleen een eerste transformatiestap beoordeeld worden. Mogelijk kunnen metabolieten gevormd worden die persistenter, mobieler, meer accumulerend en/of toxischer zijn.

Uit de resultaten werden de volgende conclusies getrokken:

- De afname van de gehalten in alle niet-gesteriliseerde gronden was een gevolg van biologische processen.
- De lagfase varieerde van 0 tot 10 dagen, met een enkele uitzondering van 20 dagen in vaaggrond (Katwijk). Geen verschil werd vastgesteld tussen aërobe en zuurstofarme incubatie. Als trend leek een toename van de lagfase met de mate van chlorering aanwezig.
- De afbraakpercentages varieerden van 44 tot 100%, met lagere percentages onder zuurstof arme (44-100) dan aërobe omstandigheden (60-100).
- De afbraakpercentages namen af in de volgorde vaaggrond (Katwijk) (78-100), vaaggrond (Maasdijk) (73-100), eerdgrond (Holten) (55-100) en

podzolgrond (Kootwijk) (44-100).

-- Het percentage afbraak nam af met toenemende mate van chlorering en was steeds volledig voor 3- en 4-chloorfenol, voor DCF aëroob en slechts incidenteel voor de andere chloorfenolen.

-- De kinetiek van de afbraak werd het beste beschreven met behulp van eerste orde kinetiek, hoewel voor monochloorfenolen ook nulde orde toegepast kon worden. De halfwaardetijden voor aërobe afbraak worden gegeven in Tabel 3.

-- De halfwaardetijden varieerden van 1 tot 60 dagen. Met slechts een enkele uitzondering was geen significant verschil aanwezig tussen aëroob en zuurstofarm geïncubeerde grond.

-- In vaaggrond (Maasdijk), podzolgrond (Kootwijk) en eerdgrond (Holten) was sprake van een toenemende halfwaardetijd bij toename van het aantal chlooratomen, met een indeling in 3 groepen: 3- en 4-monochloorfenol met halfwaardetijden van 2 tot maximaal 10 dagen, DCF met 5 tot 15 dagen en de andere chloorfenolen met 7 tot 75 dagen. In vaaggrond (Katwijk) varieerden de halfwaardetijden van 3 tot 23 dagen zonder relatie met de mate van chlorering.

-- Wat betreft de vergelijking van de gronden werd de volgende indeling verkregen op basis van de halfwaardetijden:

- 3- en 4-MCF, DCF vaaggr.(Maasdijk) = eerdgrond = podzolgrond < vaaggr.(Katwijk)
- TRCF vaaggr.(Maasdijk) = vaaggr.(Katwijk) << eerdgrond = podzolgrond
- TECF, PCF vaaggr.(Katwijk) < vaaggr.(Maasdijk) < eerdgrond = podzolgrond

-- Nader onderzoek is noodzakelijk naar het lot van de transformatieprodukten van de getoetste chloorfenolen. Vindt volledige mineralisatie plaats en/of welke metabolieten met welke eigenschappen worden gevormd?

Tabel 3. Halfwaardetijden (d) voor de chemische en/of microbiologische aerobe afbraak van zes chloorfenolen in vier grondsoorten (Deul, 1987).

	vaaggrond Katwijk	vaaggrond Maasdijk	podzolgrond Kootwijk	eerdgrond Rolde
3-MCF	5	2	2	2
4-MCF	6	-	2	3
DCF	13	5	5	7
TRCF	14	9	21	27
TECF	3	8	29	26
PCF	15	16	38	29

2.3. Resultaten van sorptie-experimenten met HPLC-kolommen

Om meer inzicht te krijgen in het sorptieproces werden enkele aanvullende experimenten uitgevoerd (Wytzes, 1987) met kleine metalen kolommen, die worden gebruikt bij hoge druk vloeistofchromatografie (HPLC). Hierbij werd een chloorfenol oplossing onder hoge druk geperst door een roestvrij stalen kolom van 5,3 cm lengte en een diameter van 0,4 cm gevuld met bodemmateriaal.

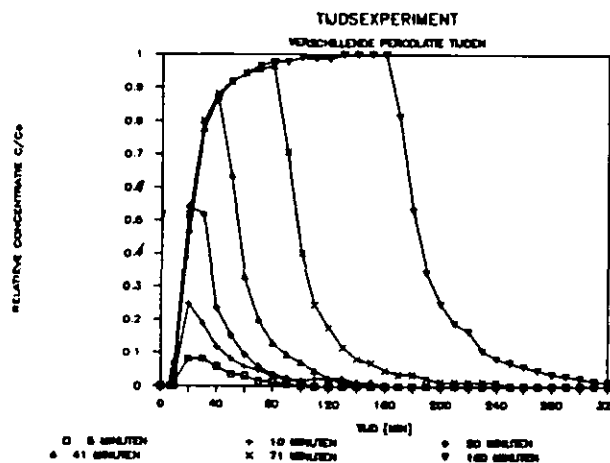
Voordeel van deze methode is dat in korte tijd een doorbraakcurve wordt verkregen die informatie geeft over de sorptie en desorptie snelheden van de stof in het bodemmateriaal. Nadeel van deze methode is dat bij continue registratie van de chloorfenol concentraties niet met concentratieniveaux in het ppb-gebied kan worden gewerkt.

Met deze opstelling werd het gedrag bestudeerd van 2,4,5-trichloorfenol in eerdgrond (Rolde) door gedurende korte periodes een chloorfenol oplossing door de grond te leiden afgewisseld met een blanco oplossing (chloride). Gedurende resp. 5, 10, 20, 41, 71 en 160 min. werd een TRCF-oplossing van

40 mg L⁻¹, met een snelheid van 3,7 cm min⁻¹ door het bodemmateriaal geleid.

Met de resultaten (zie Fig. 1) zijn de volgende berekeningen uitgevoerd:

-- Uit het tijdstip van doorbreken van TRCF in de uitstromende vloeistof werd de verdelingscoëfficiënt berekend: $K_p = 15 \text{ L kg}^{-1}$ en vergeleken met resultaten van schudproeven met dezelfde grond: $K_p = 37 \text{ L kg}^{-1}$ bij $c = 40 \text{ mg L}^{-1}$ (Lagas, 1987). Het verschil is te verklaren uit het verschil tussen de toegepaste methoden. Bij schudexperimenten die voor de bepaling van verdelingscoëfficiënten worden toegepast is er een intensiever contact tussen de vloeistof en de waterfase en een langere contacttijd dan bij kolomexperimenten. Bij kolomexperimenten zijn delen van de grond moeilijk bereikbaar voor de mobiele waterfase in verband met aggregaat vorming.



Figuur 1. Doorbraakcurven van 2,4,5-trichloorfenol in eerdgrond (Rolde) verkregen met een HPLC-kolom

-- Uit de snelheid waarmee de curve weer terugkeert naar het nulniveau is een indruk te krijgen van de desorptie-snelheid. Bovendien is exact te berekenen of alle chloorfenolen die door de kolom zijn gestroomd ook zijn gedesorbeerd, zodat nagegaan kan worden of gebonden residu vorming is opgetreden. In Fig. 1 is te zien dat bij korte doorstroom periodes de sorptie sneller gaat dan de desorptie; een steile helling en een minder steile afdaling. Bij langere periodes, 71 en 160 min., is de afdaling

praktisch even steil als de "helling" en bovendien is de staartvorming gering. Verder werd geconstateerd dat in de kolom geen significante hoeveelheden TRCF zijn achtergebleven. Hieruit valt te concluderen dat bij hoge concentraties reversibele sorptie optreedt en dat de desorptiesnelheid ongeveer gelijk is aan de sorptiesnelheid. Bij lagere concentraties is naast reversibele sorptie ook gebonden residu vorming van belang, waarbij chloorfenolen zeer traag desorberen.

Dit komt overeen met de resultaten uit het sorptie onderzoek waar reeds werd aangegeven dat het aantal sites dat beschikbaar is voor gebonden residu vorming sterk afhankelijk is van de hoeveelheid organisch stof en aan een maximum gebonden is. Bij dit onderzoek bedraagt de concentratie TRCF per gram organisch koolstof: 750 mg kg^{-1} , terwijl uit de resultaten van Lagas (1987) een maximale hoeveelheid gebonden residu van ongeveer $20 \text{ mg TRCF kg}^{-1}$ kan worden berekend.

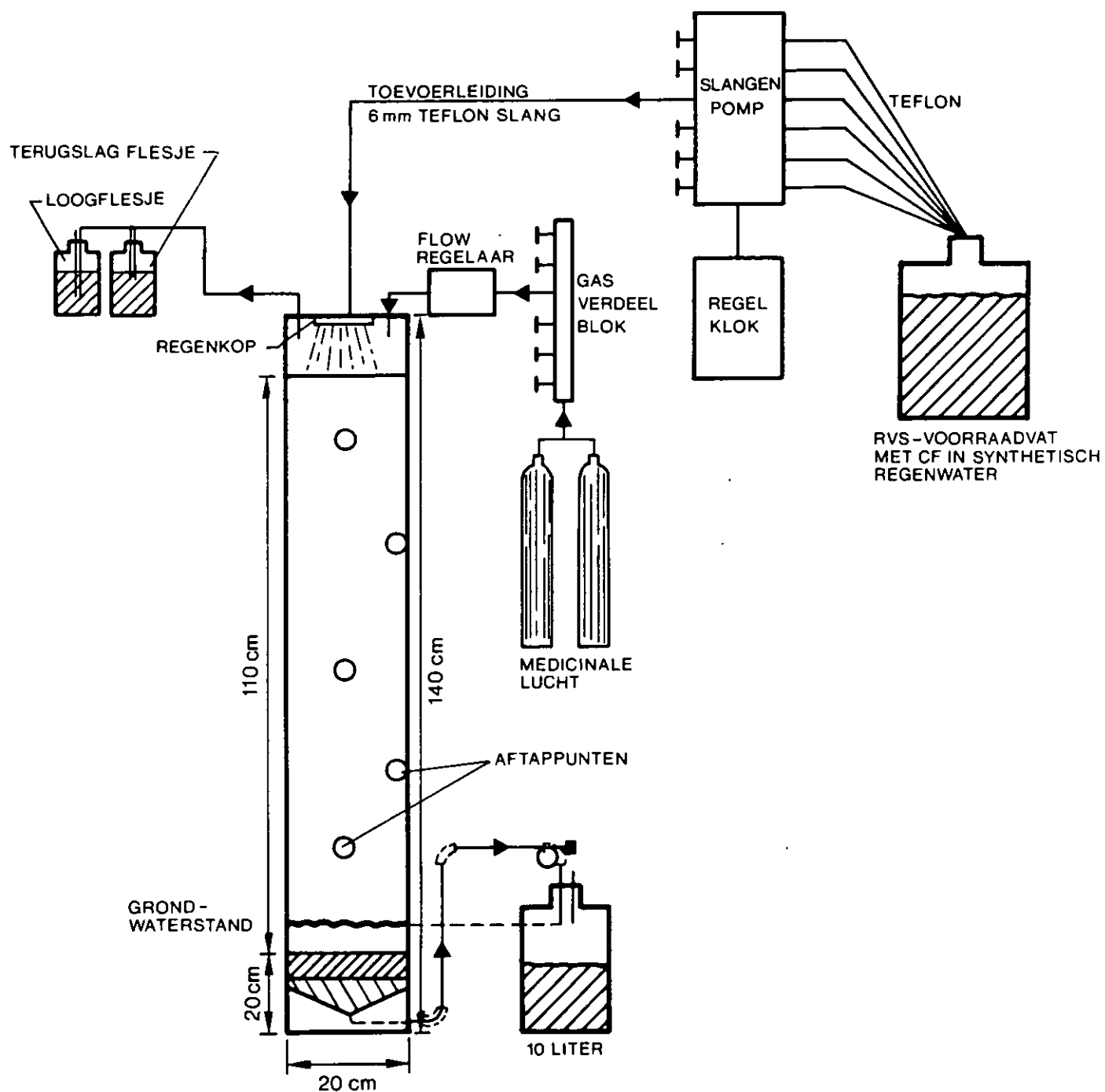
3. MATERIALEN EN METHODEN

3.1. Opbouw van de kolommen

De proeven werden uitgevoerd met kolommen van 140 cm lengte en een diameter van 20 cm (zie Figuur 2). Deze lengte werd gekozen omdat hiermee een representatief bodemprofiel van ongeveer een meter opgebouwd kon worden. De kolommen werden geplaatst in een klimaatkamer die op een constante temperatuur van 10 °C werd gehouden; dit omdat deze temperatuur de bodemtemperatuur het best benadert en omdat de temperatuur een belangrijke rol speelt bij bodemchemische en bodembioologische processen.

In verband met mogelijke adsorptie aan, en diffusie door kunststof van de te onderzoeken stoffen en vanwege het mogelijk vrijkomen van stoffen, die bij de analyse zouden kunnen interfereren, werden de proeven uitgevoerd met roestvast stalen kolommen. De kolommen waren voorzien van regenkoppen met acht capillaire buisjes waarmee de grondoppervlakken zo gelijkmatig mogelijk beregend konden worden. Ieder uur werd op deze wijze 12 mL toevoeroplossing in de kolom gebracht, wat resulteert in een waterlaag van 1 cm per dag. Tevens waren de regenkoppen voorzien van een gastoevoer- en afvoerkraan waardoor de gasfase boven de grondkolommen ververst kon worden met een luchtstroom van 4 ml/min. Aan de onderkant waren de kolommen voorzien van een RVS-afvoerleiding, die uitmondde in opvangflessen van 10 l. Hiermee kon tevens de grondwaterstand worden ingesteld op 100 cm onder het grondoppervlak.

In de kolommen waren om de 20 cm poreuze porceleinen cups aangebracht om het poriewater te kunnen bemonsteren zodat het concentratieverloop van de verschillende stoffen over de grondprofielen kon worden bepaald. Elke cup (lengte 10 cm, inwendige diameter 3,5 mm) was met behulp van een teflon buisje bevestigd aan een teflon "sealed" siliconen septum in de kolomwand.



Figuur 2. Schematische voorstelling van de kolomopstelling

3.2. Bemonsterings procedure

3.2.1. Poriewater

Het poriewater en het percolaat werden de eerste 4 maanden eenmaal per week, en daarna 1 keer per twee weken bemonsterd. Met behulp van een glazen injectiespuit van 10 ml werd er een kleine onderdruk in de porceleinen cup aangebracht waardoor het poriewater in de spuit stroomde. Tijdens de proef werd een tracer (chloride) aan het regenwater toegevoegd om de doorstroomtijd te bepalen. Het percolaat werd twee keer geanalyseerd op macroparameters. Daarnaast werden regelmatig pH en zuurstof analyses uitgevoerd.

3.2.2. Gasfase

Voor het opvangen van eventueel vervluchtigde chloorfenolen werd boven de grondkolom een gasstroom geleid die vervolgens stroomde door flesjes gevuld met een loog oplossing ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Tijdens de proef werden de loogflesjes één keer geanalyseerd op chloorfenolen.

3.2.3. Vaste fase

De berekening werd na 7 maanden stopgezet. De kolom werd vervolgens aan de bovenkant opengemaakt, waarna het bodemmateriaal werd bemonsterd in laagjes van 2 of 4 cm. Van elk laagje werden twee mengmonsters van 20 g samengesteld, die op chloorfenolen werden geanalyseerd.

3.3. Samenstelling grondsoorten

De kolommen werden gevuld met een 6 verschillende grondsoorten: een drietal zure gronden met variërende fracties organisch koolstof: eerdgrond (Holten), eerdgrond (Rolde), podzolgrond (Kootwijk) en een drietal kalkhoudende vaaggronden uit Bruinisse, Maasdijk en Katwijk (zie Tabel 5). De vocht karakteristieken van de gronden zijn te vinden in Bijlage 6. Het bodemmateriaal werd in het veld bemonsterd in lagen van 10 cm. Nadat iedere laag was gehomogeniseerd, werd het materiaal in lagen van 10 cm in de kolom gebracht en aangedrukt.

Tabel 4. Fysische en chemische gegevens van de 5 geselecteerde chloorfenolen.

	MW	SMPT	KPT	P(20)	d(20)	pK _a	logK _{ow}	Opl.
		[°C]	[°C]	[mm Hg]	[kg L ⁻¹]			[mg L ⁻¹]
MCF	128	33	214	0,10	1,26	9,37	2,5	26000
DCF	163	68	253			8,62	3,22	(5000)
TRCF	197	69	subl.		1,5	6,72	3,88	1200
TECF	231	70	subl.		1,6	5,22	4,42	(100)
PCF	266	174	309	0,0001	1,98	4,74	5,05	14

MW = molecuulgewicht; SMPT = smeltpunt; KPT = kookpunt; P(20) = dampdruk bij 20°C; d(20) = dichtheid bij 20°C; log K_{ow} = logaritme van de octanol/watercoëfficiënt; pK_a = -log K_a; Opl. = oplosbaarheid in water bij 20°C. (Verschuieren, 1983; Ugland et al., 1983; Xie en Dyrssen, 1983).

Tabel 5. Samenstelling van de grondsoorten.

diepte	vochtgetal	pH(H ₂ O)	pH(KCl)	f _{oc}	f _{CaCO₃}	f _{<2μm}
eerdgrond (Rolde)						
0 - 10	17	6,0	5,0	0,030		0,025
10 - 30	19	6,1	5,1	0,027		0,027
30 -110	11	5,5	4,2	0,001		0,040
podzol (Kootwijk)						
0 - 10	16	3,2	3,0	0,010		0,020
10 - 30	7	4,4	4,0	0,005		0,008
30 -110	8	4,3	4,2	0,005		0,015
eerdgrond (Holten)						
0 - 10	20	5,6	4,7	0,040		0,036
10 - 60	20	4,9	4,3	0,042		0,045
60 -110	12	4,6	3,7	0,020		0,035
vaaggrond (Bruinisse)						
0 - 10	26	8,0	7,6	0,014	0,010	0,092
10 - 40	27	8,0	7,5	0,015	0,010	0,093
40 -100	30	8,5	8,0	0,005	0,001	0,032
vaaggrond (Katwijk)						
0 - 10	4	9,0	8,6	0,001	0,017	0,005
10 -110	4	9,0	8,6	0,001	0,017	0,005
vaaggrond (Maasdijk)						
0 - 10	11	7,5	7,2	0,010	0,020	0,033
10 - 40	9	8,0	7,5	0,005	0,026	0,033
40 -100	18	8,8	8,3	0,001	0,065	0,020

Vochtgetal = gram vocht per 100 g droge grond; pH(H₂O) c.q. pH(KCl) is de pH in oplossing na 16 uur schudden van 10 g grond met 50 g H₂O resp. KCl (1 M) gedurende 16 uur; f_{oc} = fractie organisch koolstof; f_{CaCO₃} = fractie carbonaat; f_{<2 μ m} = fractie minerale delen < 2 μ m; Alle fracties zijn berekend op droge grond.

3.4. Selectie en dosering van chloorfenolen

Teneinde een beeld te krijgen van het gedrag van chloorfenolen in de bodem, werd een vijftal chloorfenolen geselecteerd met een verschillend aantal chlooratomen.

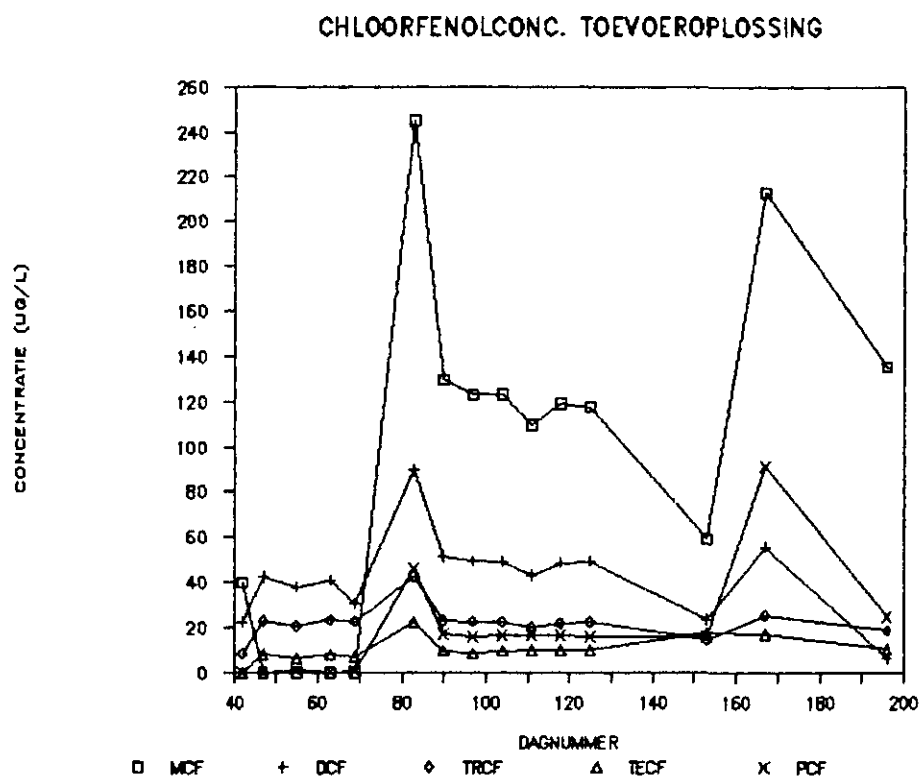
Zowel de afbreekbaarheid als de mate van voorkomen in oppervlaktewater (Wegman en Hofstee, 1979) speelde een rol bij de selectie van de chloorfenolen. De fysisch-chemische gegevens van de vijf chloorfenolen waarmee de experimenten zijn uitgevoerd worden gegeven in Tabel 4. De chloorfenol oplossingen werden aan de kolommen toegediend vanuit een roestvast stalen voorraadvat van 80 liter. Het voorraadvat bevatte synthetisch regenwater waaraan een geconcentreerde chloorfenol oplossing, in aceton, werd toegevoegd tot de volgende concentraties :

- 200 $\mu\text{g/l}$ 3-monochloorfenol (Fa.Aldrich) afgekort: MCF.
- 50 $\mu\text{g/l}$ 3,4-dichloorfenol (Fa.Fluka); afgekort: DCF.
- 20 $\mu\text{g/l}$ 2,4,5-trichloorfenol (Fa.Aldrich); afgekort: TRCF.
- 10 $\mu\text{g/l}$ 2,3,4,6-tetrachloorfenol (Fa.Aldrich); afgekort: TECF
- 10 $\mu\text{g/l}$ pentachloorfenol (Fa. Merck); afgekort: PCF

Deze verhoudingen zijn zodanig gekozen dat alle 5 chloorfenolen tegelijkertijd door middel van één gaschromatografische analyse konden worden bepaald.

Na toevoeging werd de oplossing geroerd gedurende 10 min. Synthetisch regenwater werd bereid door toevoeging van enkele zouten aan demiwater (Lagas e.a., 1986).

In de praktijk bleken de concentraties van de chloorfenolen te variëren in de tijd (zie Figuur 3). Uit de figuur blijkt ondermeer dat gedurende de eerste 70 dagen van de berekening geen MCF in de toevoeroplossing bleek voor te komen en dat na dag 70 de concentratie van deze stof sterk varieerde. Waarschijnlijk is dit een gevolg van versnelde afbraak in het voorraadvat.



Figuur 3. Concentratieverloop van chloorfenolen in de toevoeroplossing van de kolommen

3.5. Analysemethoden

De analyse van chloorfenolen werd uitgevoerd volgens de gemodificeerde methode van Xie (1983) en staat beschreven in Lagas e.a. (1987) en van der Velde (1987). De methode berust op derivatisering van chloorfenolen met azijnzuuranhydride onder vorming van chloorfenolacetaten, scheiding met gaschromatografie en detectie met behulp van een electronenvangstdetector.

3.6. Beschrijving van het transportmodel 'KOLOM'

Het transportmodel 'KOLOM' (van Drecht, 1986) is een één-dimensionaal model waarmee het gedrag van een stof in de bodem voorspeld kan worden. Naast convectief transport kan bij dit model rekening worden gehouden met niet lineaire sorptie en eerste orde omzettingsprocessen. Per laag bodemmateriaal werden de bodemeigenschappen zoals fractie organisch koolstof, porositeit en vochtgehalte, alsmede een aantal punten van de adsorptie-isotherm en de halfwaarde tijd voor biologische omzetting van chloorfenolen in de betreffende grond ingevoerd. Verder werden de toevoerconcentraties en het debiet ingevoerd. Als uitvoer werd na verschillende berekeningstijden voor de 5 chloorfenolen het concentratieprofiel van de grond en de concentraties in het poriewater op verschillende diepten verkregen. Tevens werd een stofbalans berekend.

3.7. Opzet nematodenonderzoek

Ten behoeve van het nematoden onderzoek zijn twee extra kolommen meegenomen gevuld met podzolgrond (Kootwijk) en eerdgrond (Bruinisse), die werden met dezelfde intensiteit beregend met synthetisch regenwater zonder chloorfenolen. De kolom gevuld met vaaggrond (Katwijk) werd niet onderzocht. Voor het extraheren van de nematoden uit de grond is gebruik gemaakt van de "Oostenbrink" methode. Het totaal aantal nematoden is geteld met behulp van een stereomicroscoop, vervolgens zijn de nematoden in preparaat gebracht en gedetermineerd. De nematoden werden vervolgens ingedeeld in voedselgroepen.

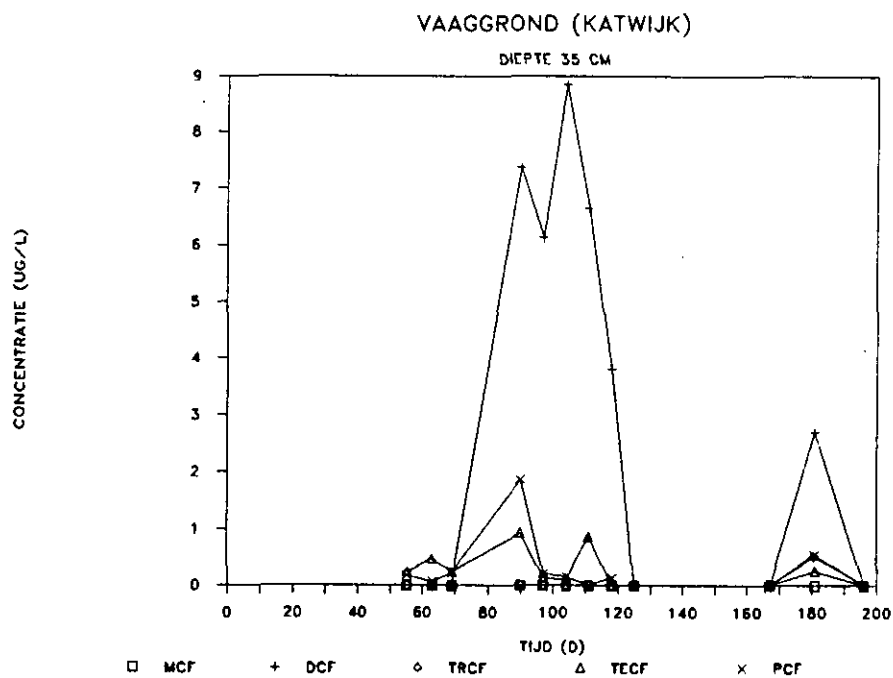
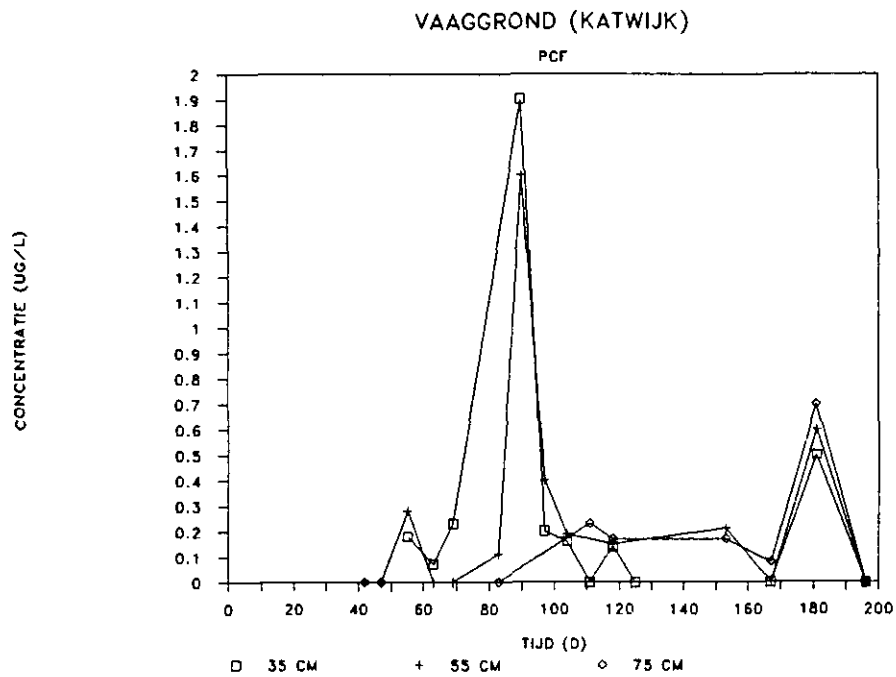
4. RESULTATEN

4.1. Concentraties in vloeistoffase

In Bijlage 3 staan de concentraties vermeld die in de watermonsters uit de tappunten werden geanalyseerd. Uit de cijfers blijkt dat geen van de chloorfenolen in een van de grondsoorten is doorgebroken. Bij enkele gronden werden incidenteel in het poriewater lage chloorfenol concentraties gemeten.

- MCF werd slechts in het begin 1x aangetroffen in podzolgrond (Kootwijk) op een diepte van 75 cm
- DCF werd in vaaggrond (Katwijk) gevonden op 35 cm diepte.
- TRCF werd op dag 181 in bijna alle gronden gevonden en verder incidenteel op verschillende diepten .
- TECF en PCF werden een aantal keer aangetroffen op verschillende diepten in alle gronden.

In vaaggrond (Katwijk) werden significante concentraties chloorfenolen aangetroffen, maar een concentratie-verloop met de diepte is niet aanwezig. De chloorfenol concentraties op 35 cm diepte in vaaggrond (Katwijk) staan weergegeven in Figuur 4. MCF werd niet aangetoond, maar de overige chloorfenolen worden in relatief lage concentraties (vergeleken met de invoerconcentratie) aangetroffen. Uit Figuur 4 blijkt dat met de diepte in de kolom praktisch geen afname van PCF valt waar te nemen. In de andere grondkolommen worden TRCF en PCF op een diepte van 55 cm en 75 cm met dezelfde frequentie en in dezelfde concentraties aangetroffen als in de kolom met vaaggrond (Katwijk). De verhoogde dosering rond dag 167 is er waarschijnlijk de oorzaak van dat op dag 181 op verschillende diepten in alle kolommen chloorfenolen werden aangetroffen.



Figuur 4. A. Concentratieverloop van PCF in vaaggrond (Katwijk) op verschillende diepten in de kolom. B. Concentratieverloop van chloorfenolen in de tijd op 35 cm diepte in vaaggrond (Katwijk)

Met behulp van het model 'KOLOM' werden berekeningen uitgevoerd ter voorspelling van het gedrag van chloorfenolen in de zes onderzochte grondsoorten. Als invoer voor het model werden de sorptiecoëfficiënten gebruikt die werden berekend met verg. [1], de sorptiecoëfficiënten voor fenolaat-ionen die werden bepaald in het deelproject 'Sorptie van chloorfenolen' alsmede de halfwaardetijden uit het deelproject 'Biodegradatie van chloorfenolen'. Uit de resultaten bleek dat slechts voor vaaggrond (Katwijk) significante chloorfenolconcentraties zouden kunnen worden gemeten en dat voor de andere grondsoorten geen uitspoeling zou plaatsvinden. Voor vaaggrond (Katwijk) werden poriewaterconcentraties berekend van: $0,5 \mu\text{g MCF L}^{-1}$, $1,3 \mu\text{g DCF L}^{-1}$, $4,5 \mu\text{g TRCF L}^{-1}$, $0,1 \mu\text{g TECF L}^{-1}$ en $2,8 \mu\text{g PCF L}^{-1}$. De berekende concentraties werden niet aangetroffen in de kolom vaaggrond (Katwijk) (zie Figuur 4A). Aangezien in deze grond bijna geen sorptie voorkomt in verband met het lage organische stof gehalte valt hieruit te concluderen dat biodegradatie hoger is geweest dan in de apart uitgevoerde biodegradatie experimenten.

4.2. Concentraties in de vaste fase

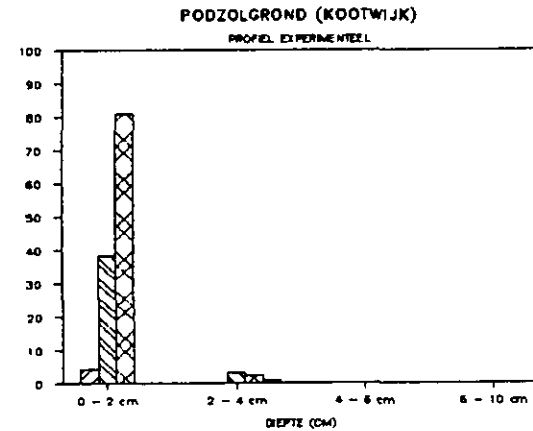
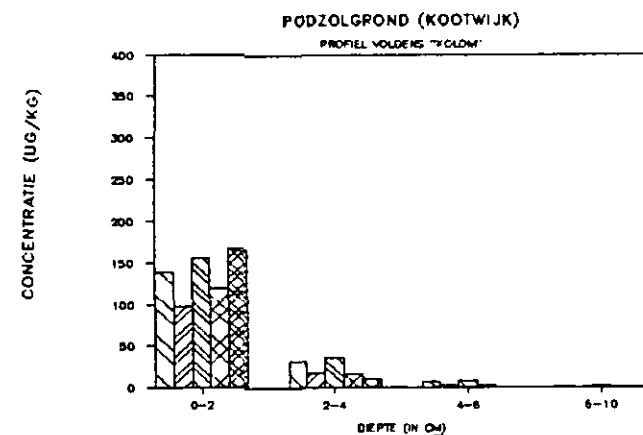
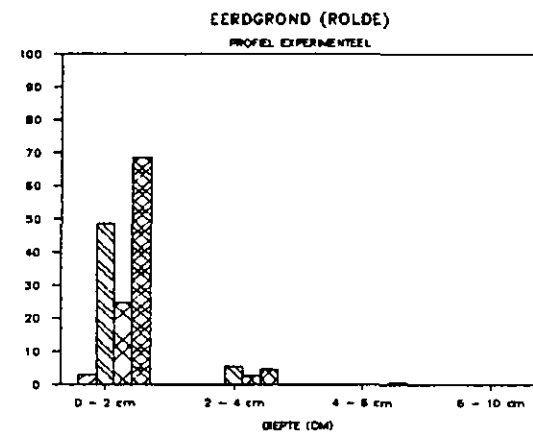
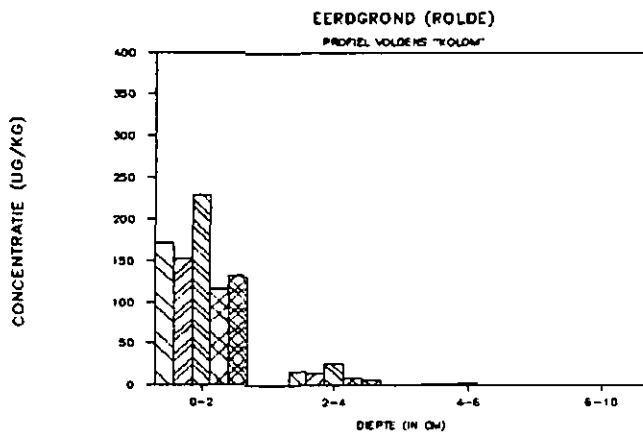
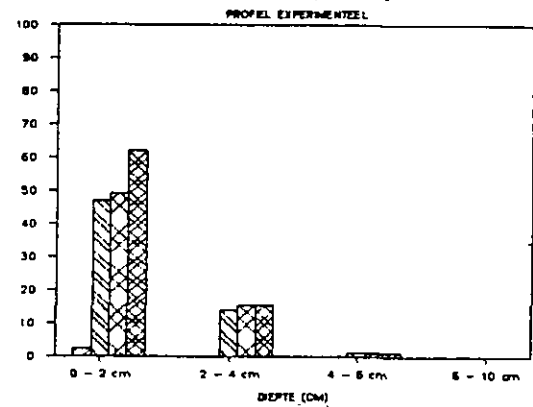
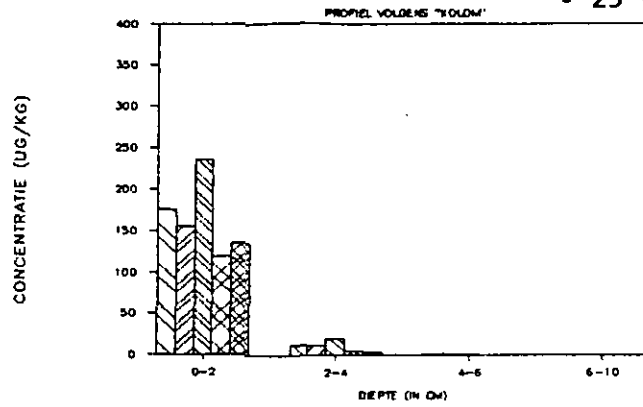
In Bijlage 1 en 2 worden de concentraties cq. fracties chloorfenolen van de vaste fase gegeven. In Figuur 5 en 6 staan de concentratie-profielen grafisch uitgezet naast concentratie-profielen die werden berekend met model 'KOLOM'. De chloorfenolen blijken in de bovenste paar cm van de kolommen te zijn geadsorbeerd. In Tabel 6 worden de gevonden vaste fase concentraties voor TRCF en PCF gegeven naast de referentiewaarde voor een multifunctionele bodem. De referentiewaarde voor een multifunctionele bodem werd voor elke grond apart berekend omdat deze gelden voor een grond met een organisch stof gehalte van 10%. Voor de berekening werd er gemakshalve vanuit gegaan dat organisch stof voor de helft uit koolstof bestaat. Uit de Tabel blijkt dat in alle gronden de referentiewaarden overschreden worden: eerdgrond (Rolde) tot 2 cm, vaaggrond (Katwijk) tot 6 cm en de overige gronden tot 4 cm. Ook voor de andere chloorfenolen worden hoge concentraties aangetroffen maar in de Discussienotitie Bodemkwaliteit worden slechts voor TRCF en PCF grenswaarden gegeven. Na vergelijking van de gemeten concentraties met de grenswaarden uit de Leidraad Bodemsanering kan worden opgemerkt dat de A-waarde in alle gronden wordt overschreden.

De B-waarde wordt nergens overschreden; de hoogste concentraties per stof liggen op 10-20% van de B-waarde. De met model 'KOLOM' berekende concentraties liggen echter veel hoger en de som van de 5 gedoseerde chloorfenolen zou voor de zure gronden volgens berekeningen liggen op een niveau van $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ bij een B-waarde van 1 mg kg^{-1} .

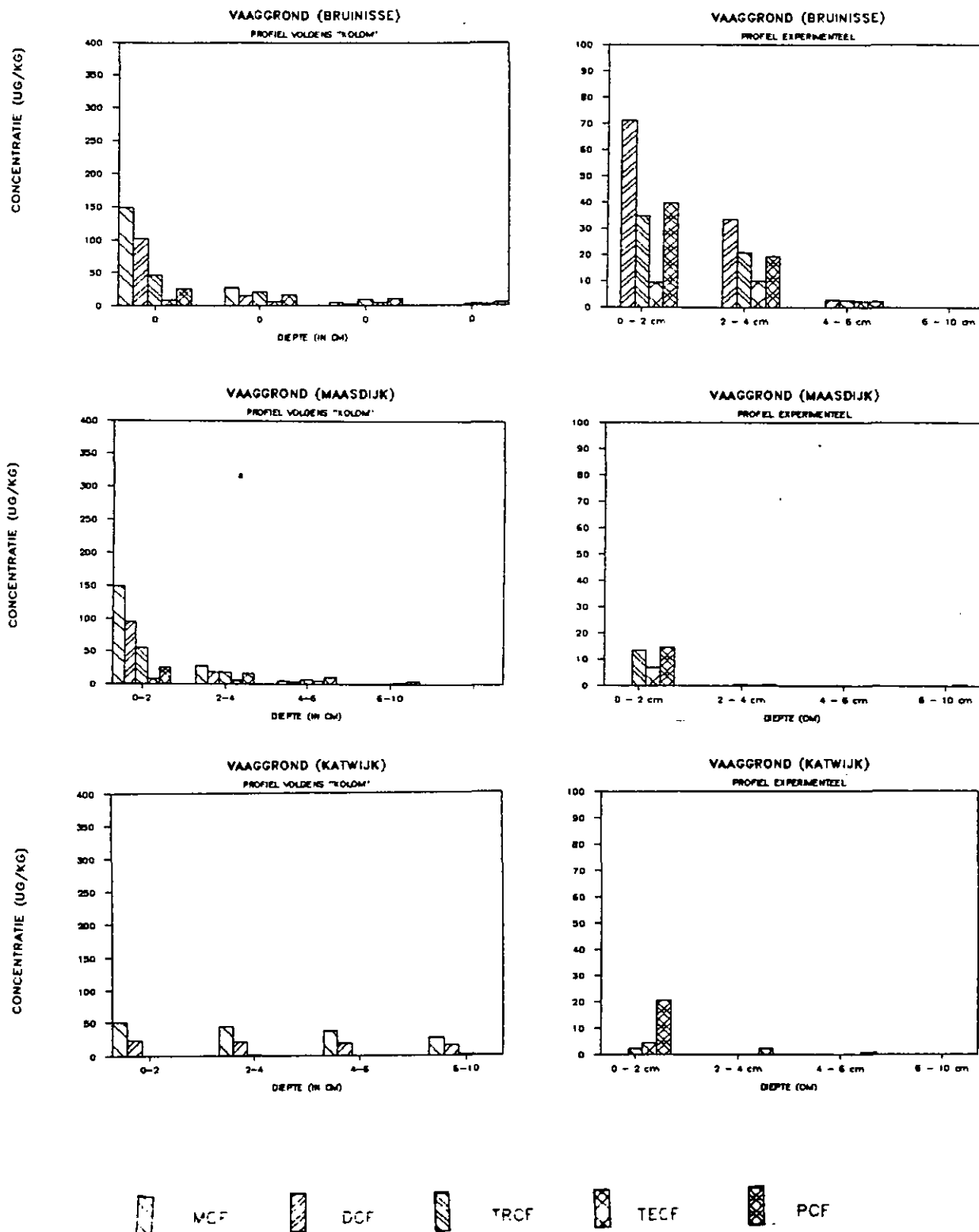
Tabel 6. TRCF en PCF concentraties (uitgedrukt in $\mu\text{g kg}^{-1}$) in de bovenste laag van de bodem profielen naast referentie waarden voor een multifunctionele bodem

grondsoort	referentie- waarde	T	R	C	F	P	C	F
		0-2	2-4	4-6		0-2	2-4	4-6
eerdgrond (Holten)	8,0	46,8	14,1	1,2		61,8	15,6	1,2
eerdgrond (Rolde)	6,0	48,5	5,6	0,0		68,6	4,6	0,6
podzolgrond (Kootwijk)	2,0	38,2	3,1	0,0		-	1,0	0,0
vaaggrond (Bruinisse)	2,8	34,8	21,0	2,5		39,7	19,4	2,2
vaaggrond (Maasdijk)	2,0	13,4	0,6	0,3		14,7	0,5	0,2
vaaggrond (Katwijk)	0,2	2,3	0,0	0,0		20,6	2,4	0,9

Het verschil tussen de resultaten van model 'KOLOM' en de experimentele resultaten is te verklaren door vorming van niet-extraheerbare gebonden residuen. Het bleek niet mogelijk om de vorming van gebonden residuen met Verg. [3] in het model in te voeren. In de discussie wordt een schatting gemaakt van de hoeveelheid gebonden residu.



Figuur 5. Berekende (met model 'KOLOM') en experimenteel gevonden concentratieprofielen van chloorfenolen in een tweetal eerdgronden uit Holten en Rolde en een podzolgrond uit Kootwijk na 200 dagen beregenen.



Figuur 6. Berekende (met model 'KOLOM') en experimenteel gevonden concentratieprofielen van chloorfenolen in een drietal kalkhoudende vaaggronden uit resp. Bruinisse, Maasdiik en Katwijk na 200 dagen beregenen.

4.3. Concentraties in de gasfase

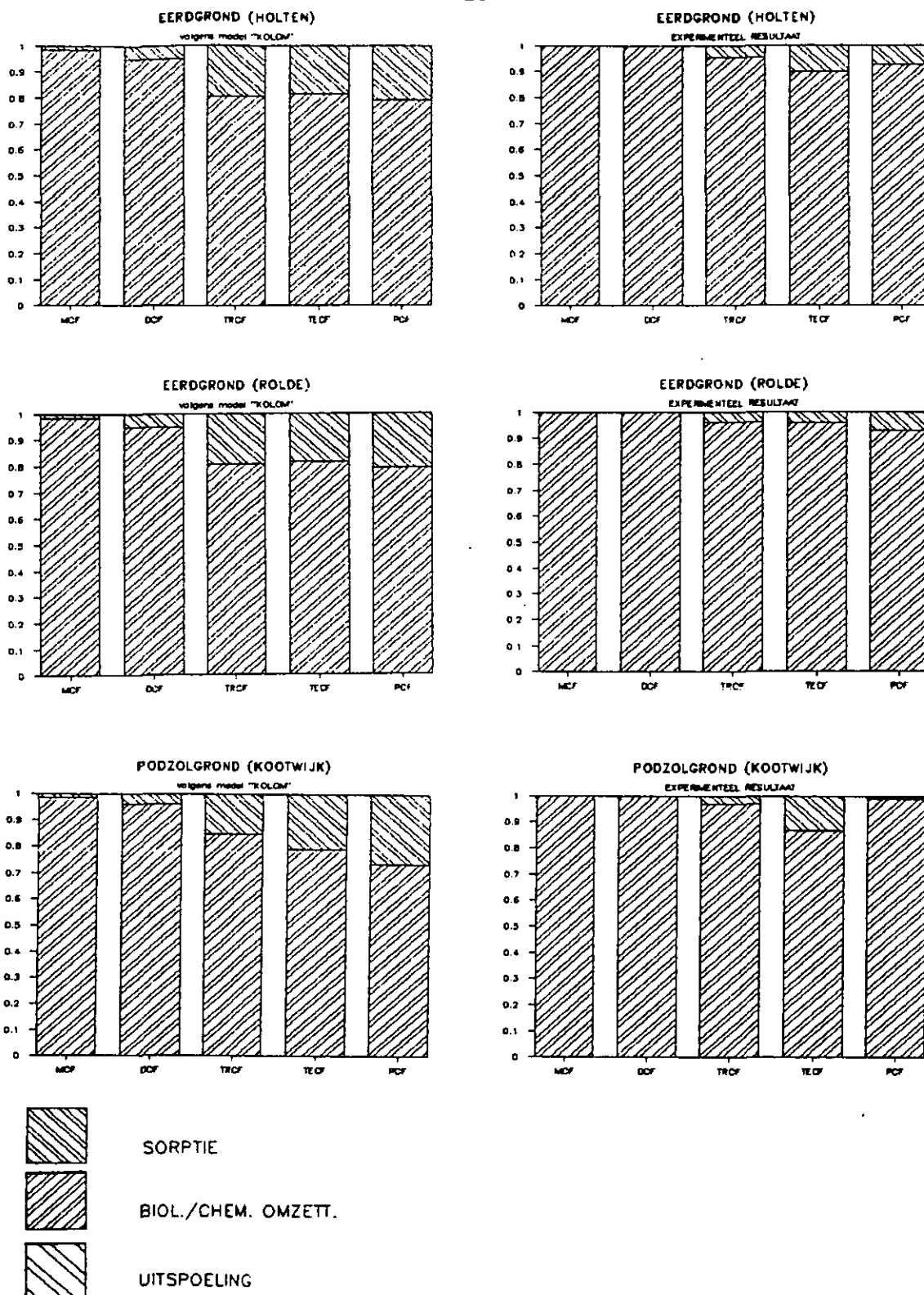
In de loogflesjes, waarmee via de gasfase ontweken chloorfenolen werden opgevangen, werden geen chloorfenolen aangetroffen. Op grond van de detectiegrenzen werd berekend dat chloorfenol concentraties zouden zijn gemeten indien 0,1 % van de opgebrachte hoeveelheid zou zijn vervluchtigd. Hieruit wordt geconcludeerd dat vervluchtiging van chloorfenolen geen significante rol heeft gespeeld.

4.4. Stofbalansen

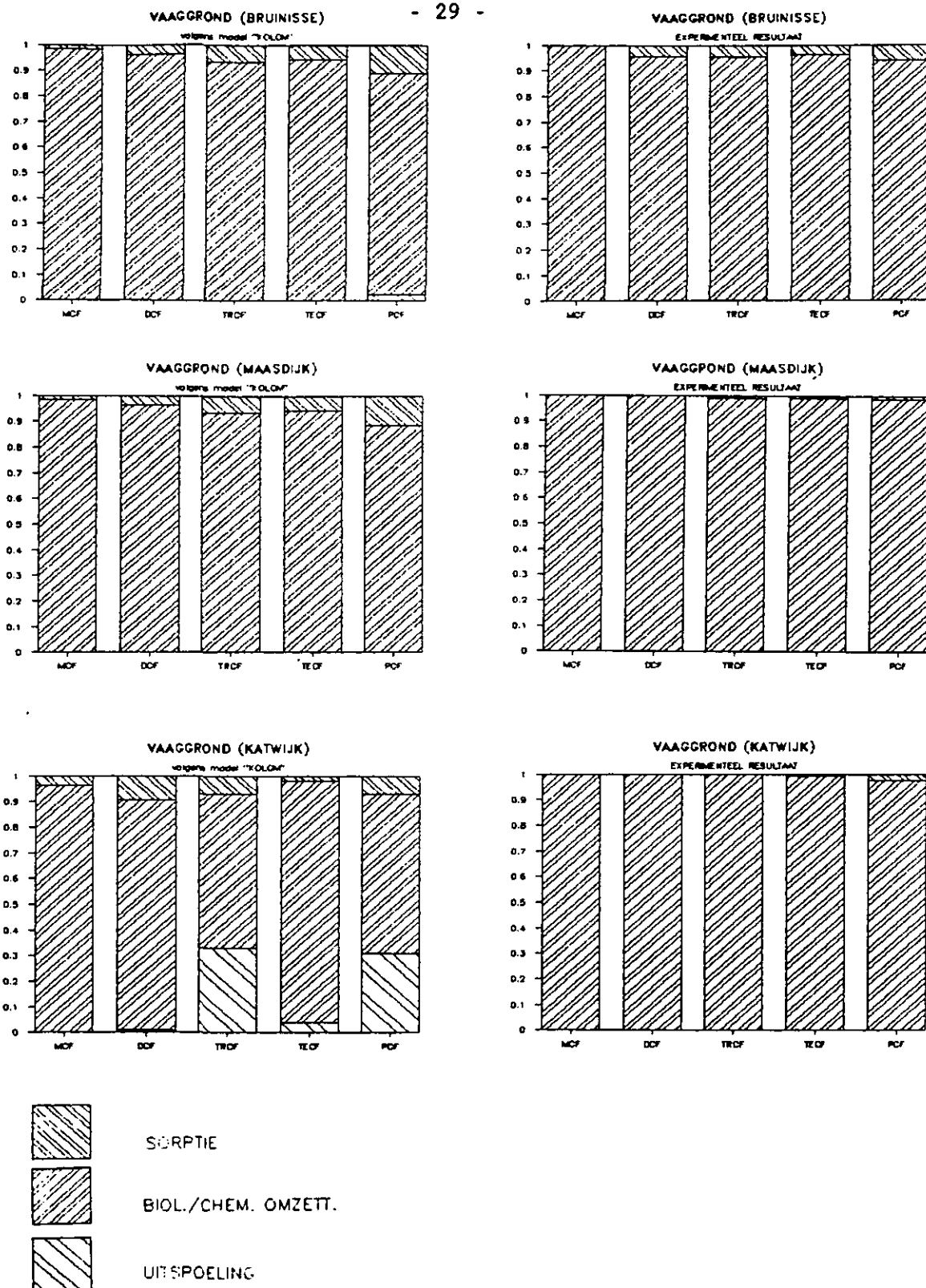
Met behulp van bovengenoemde resultaten werden stofbalansen opgesteld en vergeleken met de stofbalansen die werden berekend met het model 'KOLOM'. In Figuur 7 en 8 staan deze balansen in de vorm van staafdiagrammen weergegeven. In totaal werden de volgende hoeveelheden chloorfenolen aan de kolommen toegevoegd:

- 6,1 mg MCF
- 2,6 mg DCF
- 1,3 mg TRCF
- 0,6 mg TECF
- 1,0 mg PCF

Het verschil tussen de gedoseerde en de extraheerbaar gesorbeerde hoeveelheden chloorfenolen moet zijn veroorzaakt door afbraak of vorming van niet-extraheerbaar gebonden residuen, omdat geen uitspoeling en vervluchtiging is gemeten.



Figuur 7. Experimenteel gevonden en met model 'KOLOM' berekende stofbalansen van chloorfenolen na 200 dagen beregenen door eerdgronden uit Holten en Rolde en een podzolgrond uit Kootwijk



Figuur 8. Experimenteel gevonden en met model 'KOLOM' berekende stofbalansen van chloorfenolen na 200 dagen beregengen door een drietal kalkhoudende vaaggronden uit resp. Bruinisse, Maasdijk en Katwijk.

4.5. Resultaten macroanalyses

In Bijlage 5 staan de doorbraakcurven van chloride grafisch weergegeven. De curven geven een indruk van de gemiddelde verblijftijd van chloride in een bodemprofiel van 1 m. Rekeninghoudend met de grondwaterstand en de hoeveelheid water onderin de metalen kolommen worden de volgende verblijftijden berekend:

eerdgrond (Holten)	34 d
eerdgrond (Rolde)	29 d
podsolgrond (Kootwijk)	33 d
vaaggrond (Bruinisse)	36 d
vaaggrond (Maasdijk)	25 d
vaaggrond (Katwijk)	18 d

De verblijftijd is het kortst voor vaaggrond (Katwijk) omdat deze grond door het lage organisch stof en lutum gehalte slechts weinig vocht kan vasthouden, hetgeen bevestigd wordt in de vochtkarakteristiek van de grond. Het water verblijft het langst in de eerdgrond (Holten) en vaaggrond (Bruinisse) omdat deze gronden gemakkelijk water op kunnen nemen. In Bijlage 7 worden de resultaten van macroanalyses gegeven. Uit de zuurstof metingen blijkt dat de kolom vaaggrond (Bruinisse) anaëroob is geworden. Het zuurstofgehalte is voor de overige kolommen sterk verminderd ten opzichte van de zuurstof gehalten in de toevoer oplossing. Onduidelijk is waarom in eerdgrond (Rolde) de hoogste zuurstof concentraties werden gevonden. Mogelijk speelt hierbij een rol dat de grond uit de kolom met eerdgrond (Rolde) veel kluiten bevatte zoals bleek bij de ontmanteling van de kolom. De gemeten pH waarden verschillen sterk van de pH van het bodemmateriaal (zie Tabel 4). De pH van het doorgestroomde water (ca. 7) van de kalkhoudende vaaggrond kolommen is lager dan in de grond (7,5-9,0) werd gemeten. In het water van de zure gronden werden pH-waarden gevonden van 5,5-7,3 terwijl in het bodemmateriaal waarden van 3,2-6,1 werden gemeten. Kennelijk heeft de pH van de beregeningsoplossing een nivellerend effect op de zuurgraad van het poriewater in de grondkolommen. De kolommen blijken, na een beregeningsperiode van 4 maanden, reeds aanzienlijk lagere concentraties nitraat, sulfaat, carbonaat, ammonium en ijzer te bevatten. De kolom vaaggrond (Bruinisse) geeft als gevolg van de gereduceerde

omstandigheden praktisch geen uitspoeling van nitraat te zien. Verder worden in de kolom met vaaggrond (Bruinisse) de hoogste carbonaat concentraties aangetroffen mogelijk als gevolg van afbraak van organisch materiaal onder vorming van koolzuur.

4.6. Resultaten nematoden onderzoek

De analyses van het onderzoek zijn nog niet afgerond. Er zal apart over worden gerapporteerd (Kappers en Wondergem, 1988).

In eerste instantie is de dichtheid van de nematoden per 100 g droge grond onderzocht. Bij de kolom met eerdgrond (Holten) is een kleine afname van de nematoden aantallen waar te nemen na berekening met de chloorfenolen. Maar dit effect treedt niet alleen op bij de dieptes waar chloorfenolen teruggevonden zijn. Er moet eerst gekeken worden naar de voedselgroepen voordat iets gezegd kan worden over een eventueel effect. De rechte lijn van de 0-situatie (zie Figuur 8) geeft de verdeling van de nematoden over de diepte in de kolom aan. In het veld zou dit er anders uitzien omdat de kolom immers opgebouwd is uit laagjes van 10 cm die tevoren goed gemengd zijn. Dit beeld komt dan ook in alle Figuren terug.

Bij de kolom met vaaggrond (Maasdijk) is geen verschil te zien in de dichtheid van de nematoden tussen de begin en de eindsituatie. In de Figuur is te zien dat er in de 10 cm lagen een nieuwe verdeling van de aantallen ontstaat die vergelijkbaar wordt met de verdeling zoals die normaal voorkomt in het veld. Uit onderzoek van Sohlenius (1979) is gebleken dat de meeste nematoden zich in de bovenste 2 cm bevinden. In de kolommen vinden we dit terug. Dit verschijnsel zal ook in andere Figuren terugkomen.

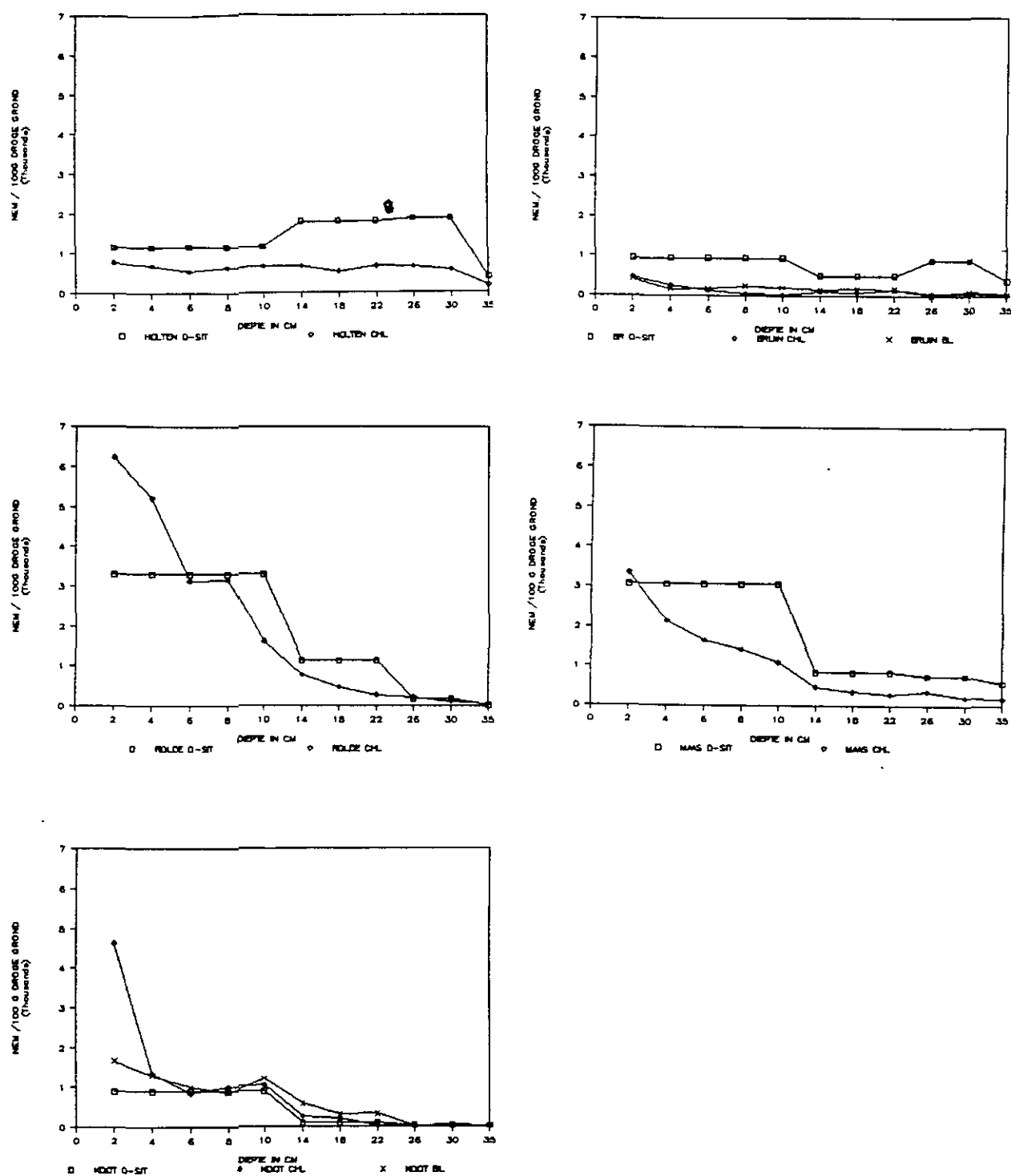
Bij de kolommen van vaaggrond (Bruinisse) is het volgende probleem ontstaan: door de grote beregeningshoeveelheden zijn de kolommen die uit kleiige grond bestaan dichtgeslagen. Er is water bovenop blijven staan en de kolom is gedeeltelijk anaëroob geworden. Daar nematoden zuurstof nodig hebben voor de ademhaling mogen de analyses van deze kolommen niet vergeleken worden met de rest van het kolomexperiment. De kolom met eerdgrond (Rolde) geeft geen verschil in de dichtheid van de nematoden ten opzichte van de 0-situatie. Wel is weer duidelijk het herstel van de

verdeling van de aantallen nematoden in de diepte te zien.

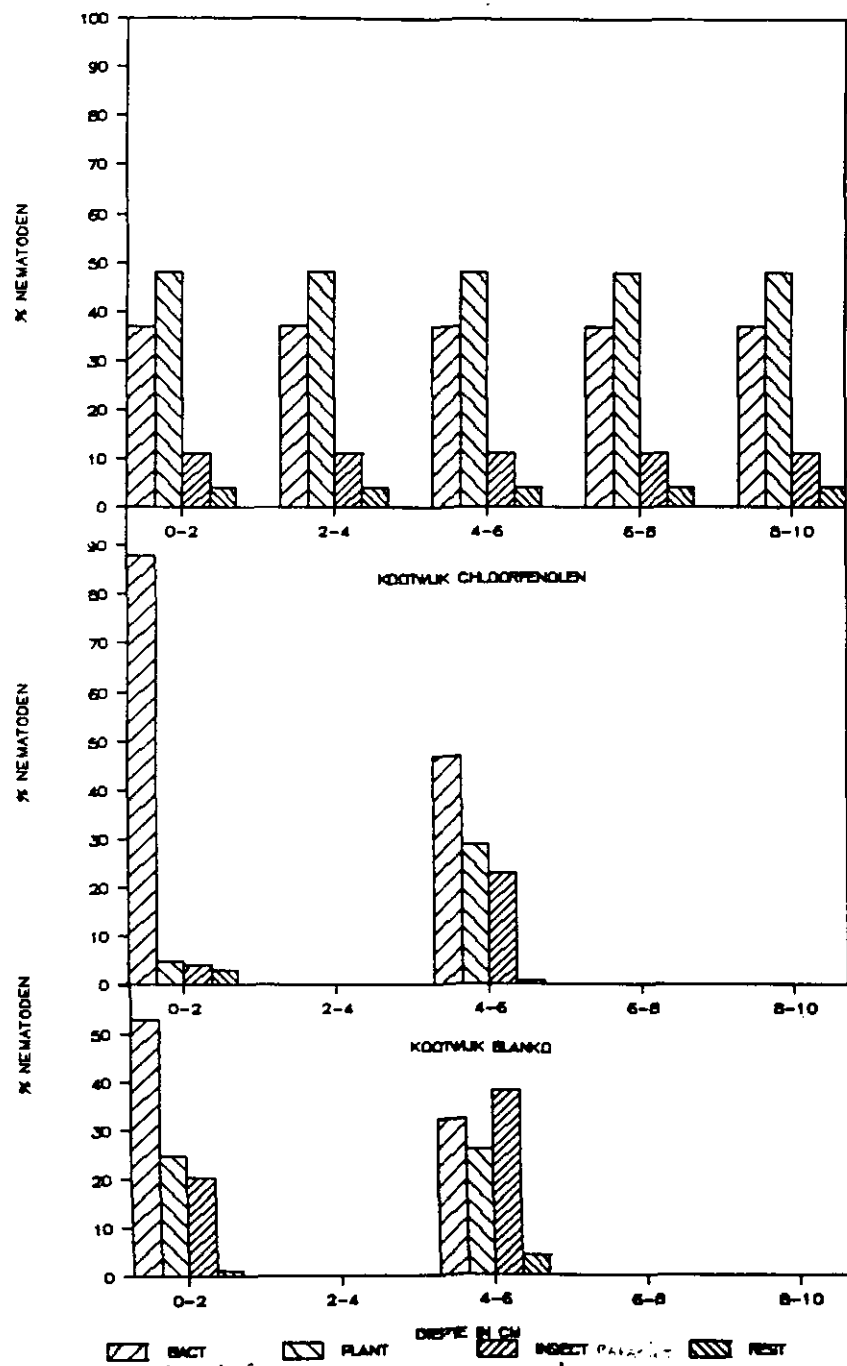
Alleen in de kolom met podzolgrond (Kootwijk) is een forse stijging in de dichtheid van de nematoden per 100 g droge grond waar te nemen in de bovenste 2 cm van de kolom die met chloorfenolen beregend is. De 0-situatie en ook de blanco vertonen deze piek niet.

Er is een begin gemaakt met de kwalitatieve analyse van de bodems. De determinaties van de nematoden zijn nog niet afgerond. Op dit moment zijn de gegevens beschikbaar van enkele dieptes van de kolommen met podzolgrond (Kootwijk).

Figuur 10 laat zien dat de bovenste 2 cm van de chloorfenolenkolom voor bijna 90 % uit bacterie-eters bestaat. De toename van bacterie eters kan een gevolg zijn van een verhoogde bacterie-activiteit door biodegradatie in de bovenste centimeters van de kolom. Een mogelijke verklaring hiervoor is de aanwezigheid van chloorfenolen in de bovenste cm van de kolom. Het hoge percentage aan bacterie-eters neemt af naarmate we dieper in de kolom komen (4-6 cm). De verhouding in voedselgroepen wordt vergelijkbaar met de bovenste laag van de kolom zonder chloorfenolen.



Figuur 9. Nematoden dichtheid uitgezet tegen de diepte voor de onderzochte grondsoorten. Voor eerdgrond (Kootwijk) en vaaggrond (Bruinisse) staan tevens de resultaten van de blanco kolom uitgezet



Figuur 10. Voedselgroepen in procenten ten opzichte van de diepte in podzolgrond (Katwijk)

5. DISCUSSIE

5.1. Vergelijking modelresultaten en experimentele resultaten

Uit Fig. 6 en 7 valt te af te leiden dat de chloorfenol uitspoeling, die met het model 'KOLOM', was voorspeld voor de kalkhoudende grondsoorten, niet heeft plaats gevonden. Een reden zou kunnen zijn dat de afbraak in de kolommen sneller is gegaan dan op grond van apart uitgevoerde laboratorium experimenten werd verwacht, omdat in een grond die reeds is blootgesteld aan chloorfenolen de afbraak sneller verloopt. Boyd en Shelton (1984) vinden bijvoorbeeld versnelde afbraak van MCF in slib dat is geïncubeerd met MCF. Uitgaande van een eerste orde afbraakkinetiek neemt de halfwaardetijd af van 7-14 d tot circa 1 d.

De verkregen experimentele resultaten zijn beter verklaarbaar als lagere halfwaardetijden in het model worden ingevoerd. Na fitten van het gevonden uitspoelingsgedrag voor de vaaggronden uit Katwijk en Maasdijk met het model worden de volgende halfwaardetijden gevonden:

	vaaggrond (Katwijk)	vaaggrond (Maasdijk)
MCF	≤ 1 (5)	≤ 2 (2)
DCF	6 (13)	≤ 5 (5)
TRCF	≤ 2 (14)	≤ 9 (9)
TECF	4 (3)	≤ 6 (8)
PCF	10 (15)	≤ 10 (16)

Verder kan een rol hebben gespeeld dat in vaaggrond (Katwijk) meer zuurstof kan toetreden dan in de andere gronden. Uit de vochtkarakteristiek (zie Bijlage 6) van deze grond is af te leiden dat bij veldcapaciteit de vochtfractie $0,05 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ bedraagt naast een fractie luchtge vulde porien van 0,30. Verschillende onderzoekers (Baker and Mayfield, 1980; Murthy et al., 1979) constateren in aëroob milieu een veel snellere afbraak dan in anaëroob milieu. De gevormde afbraakprodukten zijn ondermeer koolzuur en chloride, andere chloorfenolen en pentachlooranisol (van PCF).

5.2. Schatting van hoeveelheid gebonden residu

Het grootste deel van de chloorfenolen is in de kolommen microbiologisch afgebroken ofwel als gebonden residu achtergebleven. Bij de gekozen proefopzet is geen onderscheid te maken tussen deze twee processen. Aan de hand van de resultaten uit het sorptie-onderzoek is een schatting gemaakt van de hoeveelheid gebonden residu die zich in het bodemmateriaal van de kolommen zou kunnen bevinden.

Ter vereenvoudiging van de berekening wordt nagegaan hoeveel gebonden residu kan zijn gevormd in de bovenste laag van 2 cm eerdgrond (Holten), met een gewicht van circa 1 kg, na berekening met 50 liter chloorfenol oplossing. In het sorptie-onderzoek zijn schudproeven uitgevoerd waarbij ondermeer eerdgrond (Holten) werd geschud gedurende 16 uur met een chloorfenol-oplossing bij een vloeistof/grond verhouding van 50. De chloorfenol-oplossing had nagenoeg dezelfde samenstelling als de oplossing die bij de kolomproeven werd gebruikt. De hoeveelheid gebonden residu, die hierbij werd gevormd staat vermeld in Tabel 7. Aangezien vorming van gebonden residuen, echter een tijdsafhankelijk proces is werd met vergelijking [3] de toename van de hoeveelheid gebonden residu berekend, na 12 dagen. Voor een langere periode kunnen geen berekeningen worden uitgevoerd omdat Verg. [3] is afgeleid uit experimenten tot maximaal 12 d. Mogelijk zal na 12 d nog geen volledige evenwichtstoestand zijn ontstaan, maar grote afwijkingen van de in Tabel 7 genoemde percentages zijn niet waarschijnlijk. Volgens Karickhoff en Morris (1985) variëren de diffusiecoëfficiënten voor hydrofobe verbindingen in sedimentdeeltjes tussen 10^{-11} en 10^{-13} $\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}$, en kan het enige dagen tot maanden duren, afhankelijk van de deeltjesgrootte en de sorptie eigenschappen van de betreffende verbinding voordat een evenwichtssituatie is bereikt. Miller en Weber (1986) vinden waarden van 10^{-10} tot 10^{-11} $\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}$ voor de diffusiecoëfficiënt en vermelden dat na enkele dagen evenwicht wordt

bereikt.

Tabel 7. Schatting van de hoeveelheid gebonden residu in eerdgrond (Holten)

hoeveelheid gebonden residu (mg kg ⁻¹)				
	na 16 uur	toename na 12 d	totaal	% van hoev. toegev.
MCF	0,52	1,59	2,11	35
DCF	0,24	0,34	0,58	22
TRCF	0,37	0,17	0,54	41
TECF	0,04	0,08	0,12	20
PCF	0,11	0,13	0,24	24

Deze percentages zullen voor gronden met minder organische stof zoals eerdgrond (Rolde) en podzolgrond (Kootwijk) lager zijn. Vorming van gebonden residuen in kalkhoudende vaaggronden (Bruinisse en Maasdijk) wordt voor MCF, DCF en eventueel TRCF mogelijk geacht in dezelfde mate als voor eerdgrond (Holten), maar voor TECF en PCF lijkt dit minder waarschijnlijk, omdat deze stoffen slechts voor een klein deel als hydrofobe verbinding in deze gronden aanwezig zijn. Vorming van gebonden residu in vaaggrond (Katwijk) lijkt onwaarschijnlijk omdat hierin praktisch geen organisch stof en lutum voorkomt.

5.3. Extrapolatie naar de veldsituatie

Hoewel de veldsituatie zoveel mogelijk is nagebootst bij de kolomexperimenten zijn nog enkele verschillen die tot gevolg kunnen hebben dat de resultaten in de praktijksituatie kan afwijken van kolomexperimenten. De kolomexperimenten kunnen echter worden beschouwd als een situatie waarbij een indruk wordt gegeven van wat onder ongunstige omstandigheden kan gebeuren. Het beregeningsdebiet is bijvoorbeeld 10 keer zo hoog als de netto neerslag in het veld, waardoor in het veld het omzettingsproces effectiever verloopt door de langere verblijftijd.

Hierdoor wordt de kans op uitspoeling naar het grondwater geringer geacht. Een ander mogelijk verschil zou het concentratieniveau van de chloorfenolen kunnen zijn. Aangezien de sorptie van chloorfenolen is te beschrijven met een Freundlichrelatie waarbij de $1/n$ -waarde kleiner is dan 1 (Lagas, 1988) is te verwachten dat bij hogere immissie niveaus aanzienlijk hogere oplossingsconcentraties zullen voorkomen. Dit kan tot gevolg hebben dat hogere concentraties chloorfenolen kunnen uitspoelen naar het grondwater. Daar staat echter tegenover dat de omzettingssnelheid bij hogere oplossingsconcentraties groter is (Smith and Novak, 1987). Een hoger immissieniveaus van chloorfenolen leidt dus niet zondermeer tot grotere kans op uitspoeling.

Met het model werd het gedrag van chloorfenolen in de veldsituatie gesimuleerd voor een situatie die vergelijkbaar is als in de kolommen maar met een lager debiet. Het blijkt dat chloorfenolen in de meest kwetsbare grond, vaaggrond (Katwijk), bij een netto neerslagoverschot van 360 mm per jaar niet dieper doordringen dan 15 cm.

Accumulatie in de bovengrond is minder sterk afhankelijk van neerslagoverschot en de afbraaksnelheid omdat geadsorbeerde chloorfenolen ongeacht de verblijftijd niet of slechts ten dele beschikbaar zijn of afbraak. Een verhoging van de immissie van chloorfenolen heeft dus een nagenoeg evenredige verhoging van de hoeveelheid geaccumuleerde chloorfenolen in de bovengrond tot gevolg, waarbij mogelijk referentie waarden kunnen worden overschreden.

Een andere situatie doet zich voor indien chloorfenolen niet door continue beregening op de bodem terecht komen, maar door middel van een éénmalige dosering, zoals bijvoorbeeld bij spuiten van bestrijdingsmiddelen. In een veldonderzoek uitgevoerd met gelabeld PCF door Weiss et al. (1982) werd een stofbalans opgesteld na toepassing van PCF in een dosering van 23 kg ha^{-1} op een bevoeid rijstveld. De grond was qua samenstelling vergelijkbaar met eerdgrond (Rolde). De stofbalans was als volgt:

	na 1 groeiperiode	na 2 groeiperiodes
-- geadsorbeerd extraheerbaar:	7,9 %	4,5 %
-- geadsorbeerd niet extraheerbaar:	28,6 %	25,6 %
-- vervluchtigd als CO_2 :	50,6 %	54,5 %
-- opgenomen door rijstplanten:	12,9 %	15,4 %

Deze stofbalans is vergelijkbaar met de stofbalans van de kolom met eerdgrond (Rolde). De absolute hoeveelheid chloorfenol was een factor 70 hoger dan bij de kolomexperimenten, maar deze grotere hoeveelheid is vermoedelijk ook in contact geweest met meer grond. PCP was in de bodem gebonden aan zowel humine als humuszuur en fulvozuur, en kwam niet vrij na extractie met een sterk zuur. Aangezien de situatie in verband met de anaërobe gereduceerde situatie op een bevroren grond ongunstig is voor een snelle en volledige afbraak, zal de situatie voor Nederlandse gronden wat betreft gevaar voor accumulatie en uitspoeling waarschijnlijk gunstiger zijn.

6. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

-- Uitspoeling uit zure gronden

Bij de uitgevoerde kolomproeven werd geen uitspoeling van chloorfenolen waargenomen. Incidenteel werden in het poriewater op 15 cm diepte in de kolommen wel TECF en PCF aangetroffen. De belangrijkste processen waren sorptie en verwijdering. Vervluchtiging speelde geen rol. De sorptiecoëfficiënt neemt toe met het aantal chlooratomen in het chloorfenol. Naast reversible sorptie worden niet-extraheerbaar gebonden residuen gevormd die moeilijk te kwantificeren zijn. De hoeveelheid gebonden residu wordt voor de zure gronden geschat op 5-40% van de toegevoerde hoeveelheid. De afbraak snelheid neemt volgens apart uitgevoerde batchexperimenten af met de mate van chlorering. De tragere afbraak van PCF en TRCF had echter geen gevolgen voor uitspoeling omdat deze stoffen veel sterker adsorberen.

-- Uitspoeling uit kalkhoudende gronden

In vaaggrond (Katwijk) werd op 95 cm diepte uitspoeling gevonden van PCF in een concentratie van $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, terwijl TECF gevonden werd tot 75 cm diepte. Voor de andere gronden en stoffen werden incidenteel concentraties gemeten op 15, 35 en 55 cm diepte. Sorptie en gebonden residu vorming is in deze gronden voornamelijk van belang voor MCF, DCF en eventueel TRCF, en in mindere mate voor TECF en PCF omdat deze stoffen voorkomen als fenolaat dat zwakker adsorbeerd. De hoeveelheid gebonden residu wordt geschat op minder dan 15% van de totale hoeveelheid chloorfenol. Biologische afbraak is het overheersende proces. Dit is waarschijnlijk een gevolg van een snellere afbraak van gedissocieerde chloorfenolen in vergelijking met ongedissocieerde chloorfenolen. De afbraaksnelheden van zowel de gedissocieerde als de ongedissocieerde chloorfenolen namen af bij toenemende chlorering. De in de kolomproeven gevonden afbraak bleek sneller te gaan dan op grond van apart uitgevoerde batchexperimenten werd verwacht. Waarschijnlijk zijn afbraaksnelheden die zijn bepaald in een batchexperiment, met éénmalige dosering, niet zondermeer te gebruiken in

situaties, waarbij een continue dosering van de te onderzoeken stof plaatsvindt. Onduidelijk is welke afbraakprodukten zijn gevormd. Waarschijnlijk worden eerst lagere chloorfenolen gevormd en eventueel chlooranisolen en vindt uiteindelijk mineralisatie plaats onder vorming van koolzuur en chloride.

-- Accumulatie in de bovengrond

De bovenste 2-4 cm van de grondkolommen bevatten dermate hoge TRCF en/of PCF concentraties dat niet meer wordt voldaan aan de norm voor een multifunctionele bodem. In de kalkhoudende gronden werden in de bovenste 4-6 cm de grenswaarden overschreden. Het is echter mogelijk dat de werkelijke chloorfenol concentraties in de bovenste laag van de grondkolommen veel hoger zijn geweest, omdat een deel van de sorbeerde chloorfenolen als niet-extraheerbaar gebonden residu in de bodem aanwezig is. Het is echter onduidelijk in hoeverre deze gebonden residuen beschikbaar zijn voor afbraak of weer kunnen desorberen.

-- Conclusies nematologisch onderzoek

De gebruikte chloorfenolconcentraties hebben vermoedelijk geen negatieve invloed op de nematodendichtheden in de kolommen. De chloorfenolen zijn wel van invloed op de nematodenpopulatie in die zin dat er een verschuiving ontstaat naar bacterie-etende soorten. Dit is geconstateerd in de bovenste paar cm van de grondkolommen waar overschrijding van de grenswaarde voor een multifunctionele bodem plaatsvond. In hoeverre dit van invloed is op de bacterie biomassa en de afbraak van chloorfenolen moet nog nader onderzocht worden.

-- Voorspelling van gedrag van chloorfenolen

Het ééndimensionale transportmodel 'KOLOM' leverde resultaten op die redelijk vergelijkbaar waren met de praktijkresultaten maar in sommige gevallen afwijkingen te zien gaven. Door aanpassing van de eerste orde afbraakcoëfficiënten werd een betere overeenkomst gevonden. Met het aldus aangepaste model is een indruk te krijgen van het gedrag van chloorfenolen in de bodem om het gevaar van uitspoeling en accumulatie te kunnen beoordelen. Voor diffuse continue verontreinigingen van chloorfenolen is het risico van uitspoeling onder Nederlandse gronden, volgens het model gering. Accumulatie in de bovengrond kan afhankelijk van het

immissieniveau leiden tot overschrijding van grenswaarden voor een multifunctionele bodem. Reeds bij concentraties zoals die bij kolomproeven zijn uitgevoerd is overschrijding mogelijk omdat geadsorbeerde chloorfenolen traag desorberen en mogelijk niet beschikbaar zijn voor afbraak.

-- Aanbevelingen

Nader onderzoek is nodig naar het mechanisme van vorming van niet-extraheerbaar gebonden residuen van chloorfenolen in grond.

Het is van belang meer inzicht te hebben in de desorptie snelheid en de beschikbaarheid van chloorfenolen die als gebonden residu zijn geassocieerd met organisch stof uit de bodem, teneinde het gevaar van vrijkomen op langere termijn beter te kunnen beoordelen.

Nader onderzoek naar omzettingsprodukten van chloorfenolen is aan te bevelen.

Uitbreiding van het transportmodel 'KOLOM' met de mogelijkheid om gebonden residuvorming en andere afbraakkinetiek te betrekken in het stofgedrag is van belang om het risico van uitspoeling en accumulatie beter te kunnen beoordelen.

Verder is onderzoek aan te bevelen naar het gebruik van het model voor andere stoffen cq. stofgroepen.

7. LITERATUUR

Baker, M.D. and C.I. Mayfield,

Direct determination of trace amounts of chlorophenols in fresh water, waste water and sea water.

J. of Chromatogr., 279 (1983) 199.

Berg, R. van der,

Omzetting van chloorfenolen in grond,

RIVM-rapportnr. 850011004, 1988.

Boyd, S.A. and D.R. Shelton,

Anaërobic biodegradation of chlorophenols in fresh and acclimated sludge
Appl. and Env. Microb. Febr. 1984 272-277.

Deul, P.C.,

Mobiliteit en afbreekbaarheid van chloorfenolen in grond.

RIVM-rapportnr: 728603002, 1987.

Drecht, G. van.,

KOLOM, een model voor het verticale transport van opgeloste stoffen in de onverzadigde bodem.

RIVM-rapport, 1985.

EPA (U.S. Environmental Protection Agency),

Fed. Reg., 40, 26802-26928, 1975.

Gestel, C.A.M. van, Wei chun Ma, R.C.C. Wegman, P.Lagas, W. van Dis, H.A.

Herbold, J. Bodt, E. de Ruiter en J.A. Hoekstra

Toxiciteit en bioaccumulatie van chloorfenolen in regenwormen in relatie tot de beschikbaarheid in de bodem.

RIVM-rapportnr. 718479001, 1987.

Karickhoff, S.W., and K.R. Morris,

Sorption dynamics of hydrophobic pollutants in sediment suspensions.
Environ. Tox. Chem., 4 (1985) 469.

Lagas, P.,

Sorption of chlorophenols in the soil.
Chemosphere, 17 (1988) 205.

Lagas, P., M.C.Snell en H. Wytzes,

Sorptie van chloorfenolen in de bodem.
RIVM-rapportnr. 278603001, 1987.

Lagas, P., M.C.Snell, F.I.Kappers, W.G.Pool en S. van den Berg,

Gedrag van gechloreerde koolwaterstoffen in de bodem; reultaten van
kolomproeven.
RIVM-rapportnr. 840220006, 1986.

Miller, C.T., and W.J. Weber,

Sorption of hydrophobic organic pollutants in saturated soil systems.
J. Contam. Hydrology, 1 (1986) 29.

Ministerie VROM

Discussienota Bodemkwaliteit,
Staatsuitgeverij, s'Gravenhage, 1986.

Ministerie van VROM, DGMH,

Leidraad bodemsanering. Beoordeling en aanpak van
bodemverontreinigingsgevallen.
Staatsuitgeverij, s'Gravenhage, 1982.

Murthy, N.B.K., D.D. Kaufman and G.F. Fries

Degradation of pentachlorophenol in aërobic and anaërobic soil,
J. Environm. Sci. Health, B14(1), 1-14 (1979),

Schwarzenbach, R.P., and J. Westall,

Transport of non polar organic compounds from surface waters to
groundwater.
Environm. Sci. Technol., 15 (1981) 1361.

Smith, J.A. and J.T. Novak,

Biodegradation of chlorinated phenols in subsurface soils
Water, Air, and Soil Pollution, 33 (1987) 29 - 42.

Sohlenius, B.,

A carbon budget for nematodes, rotifers and tardigrades in a swedish
coniferous forest soil.
Holarct. Ecol., 2 (1979) 30 - 40.

Ugland, K., E. Lundales, T. Greibrokk and A. Bjorseth,

Determination of chlorinated phenols by HPLC.
J. Chromatogr., 213 (1981) 83.

Velde, S. van der,

De bepaling van chloorfenolen.
Afstudeerverslag, Intern RIVM-rapport 1987.

Verschueren, K.,

Handbook of environmental data on organic chemicals.
Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1983.

Wegman, R.C.C., en H.H. van der Broek,

Chlorophenols in riversediment in the Netherlands.
Water Research, 13 (1983) 227.

Wegman, R.C.C., en A.W.M. Hofstee,

Chlorophenols in surfacewaters of the Netherlands.
Water Res., 13 (1979) 651.

Weiss, U.M. I. Scheunert, W. Klein and F. Korte,

Fate of PCP 14C in soil under controlled conditions.
J. Agric. Food Chem., 30, 1982, 1191-1194.

Westall J.C., C. Leuenberger and R. P. Schwarzenbach,

Influence of pH and ionic strength on the aqueous-nonaqueous distribution
of chlorinated phenols.
Environm. Sci. Technol., 19 (1985) 193.

Wytzes, H.

Onderzoek naar de sorptie van 2,4,5-trichloorfenol in bodemmateriaal.
Afstudeerverslag, Intern RIVM-rapport. 1987.

Xie, T.M.,

Determination of trace amounts of chlorophenols and chloroguaiacols in
sediment.
Chemosphere, 12 (1983) 1183.

Xie, T.M., and D. Dyrssen,

Simultaneous determination of partition coefficients and acidity constants
of chlorinated phenols and guaiacols by gaschromatography.
In: Investigation of chlorophenolic compounds from the paper and pulp
industries. Proefschrift van T.M. Xie, Department of analytical and marine
chemistry, Göteborg, (1984).

Bijlage 1: Concentraties chloorfenolen in de grondmonsters na afloop van de percolatieperiode

diepte cm	MCF $\mu\text{g kg}^{-1}$	DCF $\mu\text{g kg}^{-1}$	TRCF $\mu\text{g kg}^{-1}$	TECF $\mu\text{g kg}^{-1}$	PCF $\mu\text{g kg}^{-1}$
Eerdgrond Rolde					
0 - 2	0.00	2.88	48.45	24.61	68.56
2 - 4	0.00	0.00	5.57	2.56	4.56
4 - 6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.61
6 - 10	0.00	0.00	0.18	0.08	0.08
Podzol Kootwijk					
0 - 2	0.00	4.39	38.21	80.86	??
2 - 4	0.00	0.00	3.06	2.37	1.02
4 - 6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6 - 10	0.00	0.00	0.16	0.12	0.06
Eerdgrond Holten					
0 - 2	0.00	2.39	46.82	49.14	61.80
2 - 4	0.00	0.00	14.16	15.56	15.55
4 - 6	0.00	0.00	1.21	1.06	1.21
6 - 10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16
Vaaggrond Bruinisse					
0 - 2	0.00	71.22	34.80	9.63	39.70
2 - 4	0.00	33.56	20.99	9.98	19.43
4 - 6	0.00	2.88	2.49	2.22	2.24
6 - 10					
Vaaggrond Katwijk					
0 - 2	0.00	0.00	2.30	4.38	20.56
2 - 4	0.00	0.00	0.00	0.00	2.36
4 - 6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.94
6 - 10	0.00	0.15	0.00	0.00	0.02
Vaaggrond Maasdijk					
0 - 2	0.00	0.00	13.42	6.83	14.73
2 - 4	0.00	0.08	0.63	0.20	0.51
4 - 6	0.00	0.00	0.33	0.12	0.24
6 - 10	0.00	0.00	0.00	0.61	0.04

Bijlage 2: Geadsorbeerde fracties chloorfenolen in de grondmonsters na afloop van de percolatieperiode, weergegeven als fractie van de opgebrachte hoeveelheid

diepte (cm)	MCF	DCF	TRCF	TECF	PCF
Eerdgrond Rolde					
0 - 2	0.000	0.001	0.036	0.039	0.067
2 - 4	0.000	0.000	0.004	0.004	0.004
4 - 6	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
6 - 10	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
totaal 0 -10	0.000	0.001	0.040	0.043	0.072
Podzol Kootwijk					
0 - 2	0.000	0.002	0.029	0.127	ERR
2 - 4	0.000	0.000	0.002	0.004	0.001
4 - 6	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
6 - 10	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
totaal 0 -10	0.000	0.002	0.031	0.131	0.001
Eerdgrond Holten					
0 - 2	0.000	0.001	0.034	0.076	0.059
2 - 4	0.000	0.000	0.010	0.024	0.015
4 - 6	0.000	0.000	0.001	0.002	0.001
6 - 10	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
totaal 0 -10	0.000	0.001	0.045	0.102	0.075
Vaaggrond Bruinisse					
0 - 2	0.000	0.027	0.026	0.016	0.039
2 - 4	0.000	0.013	0.016	0.016	0.019
4 - 6	0.000	0.001	0.002	0.004	0.002
totaal 0 - 6	0.000	0.042	0.090	0.137	0.136
Vaaggrond Katwijk					
0 - 2	0.000	0.000	0.002	0.007	0.022
2 - 4	0.000	ERR	0.000	0.000	0.002
4 - 6	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
6 - 10	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
totaal 0 -10	0.000	0.000	0.002	0.007	0.025
Vaaggrond Maasdijk					
0 - 2	0.000	0.000	0.010	0.010	0.014
2 - 4	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
4 - 6	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
6 - 10	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
totaal 0 -10	0.000	0.000	0.010	0.010	0.014

Bijlage 3. Concentraties chloorfenolen in de tappunten van de kolommen

tappunt [1]	dagnr	MCF $\mu\text{g L}^{-1}$	DCF $\mu\text{g L}^{-1}$	TRCF $\mu\text{g L}^{-1}$	TECF $\mu\text{g L}^{-1}$	PCF $\mu\text{g L}^{-1}$
R O L D E	1.15 42	0.00	0.00	0.00	0.00	
	1.15 47	0.00	0.00	0.00	0.00	
	1.15 55	0.00	0.00	0.00	0.14	<0.10
	1.15 63	0.00	0.00	0.00	<0.10	<0.10
	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
K O O T W Y K	1.55 69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19
	1.55 90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	1.55 97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19
	1.55 104	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	1.55 111	0.00	0.00	0.00	1.08	0.00
	1.55 118	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	1.55 125	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	1.55 153	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	1.55 167	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	1.55 181	0.00	0.00	0.60	0.00	0.00
	1.55 196	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2.55 55	0.00	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
	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	

tappunt [1]	dagnr	MCF $\mu\text{g L}^{-1}$	DCF $\mu\text{g L}^{-1}$	TRCF $\mu\text{g L}^{-1}$	TECF $\mu\text{g L}^{-1}$	PCF $\mu\text{g L}^{-1}$
H O L T E N	3.15 42	0.00	0.00	0.00	0.00	
	3.15 47	0.00	0.00	0.00	0.00	
	3.15 55	0.00	0.00	0.00	0.00	
	3.15 63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	3.15 69	0.00	0.00	0.00	0.00	
	3.15 83	0.00	0.00	0.00	0.00	
	3.15 90	0.00	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	0.00	
	3.55 63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
R R U I N I S S E	3.55 69	0.00	0.00	1.60	0.00	0.10
	3.55 83	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11
	3.55 90	0.00	0.00	0.00	0.00	
	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
	4.15 47	0.00	0.00	0.00	0.00	
	4.15 55	0.00	0.00	0.00	0.00	
	4.15 63	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00
	4.15 69	0.00	0.00	0.00	0.00	
	4.15 83	0.00	0.00	0.00	0.12	
	4.15 90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16
	4.15 97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	4.15 104	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00
	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
	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	0.00	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

Bijlage 3: Concentraties chloorfenolen in de tappunten van de kolommen

[1] De cijfers na de punt geven de diepte (in cm) van het tappunt in de kolom aan.

Bijlage 3.3 Concentraties chloorfenolen in de tappunten van de kolommen

	tappunt [1]	dagnr	MCF $\mu\text{g L}^{-1}$	DCF $\mu\text{g L}^{-1}$	TRCF $\mu\text{g L}^{-1}$	TECF $\mu\text{g L}^{-1}$	PCF $\mu\text{g L}^{-1}$
K A T W Y K	5.15	42	0.00	0.00	0.00	0.00	
	5.35	55	0.00		0.00	0.24	0.18
	5.35	63	0.00	0.00	0.00	0.47	0.07
	5.35	69	0.00	0.00	0.00	0.24	0.23
	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
	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

	tappunt [1]	dagnr	MCF $\mu\text{g L}^{-1}$	DCF $\mu\text{g L}^{-1}$	TRCF $\mu\text{g L}^{-1}$	TECF $\mu\text{g L}^{-1}$	PCF $\mu\text{g L}^{-1}$
H A A S D Y K	6.15	47	0.00	0.00	0.00	0.00	
	6.15	55	0.00	0.00	0.00	0.00	
	6.15	63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	6.15	69		0.00	0.00		
	6.15	83	0.00		0.00	0.00	0.10
	6.15	90	0.00		0.00	0.00	0.22
	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

[1] De cijfers na de punt geven de diepte (in cm) van het tappunt in de kolom aan.

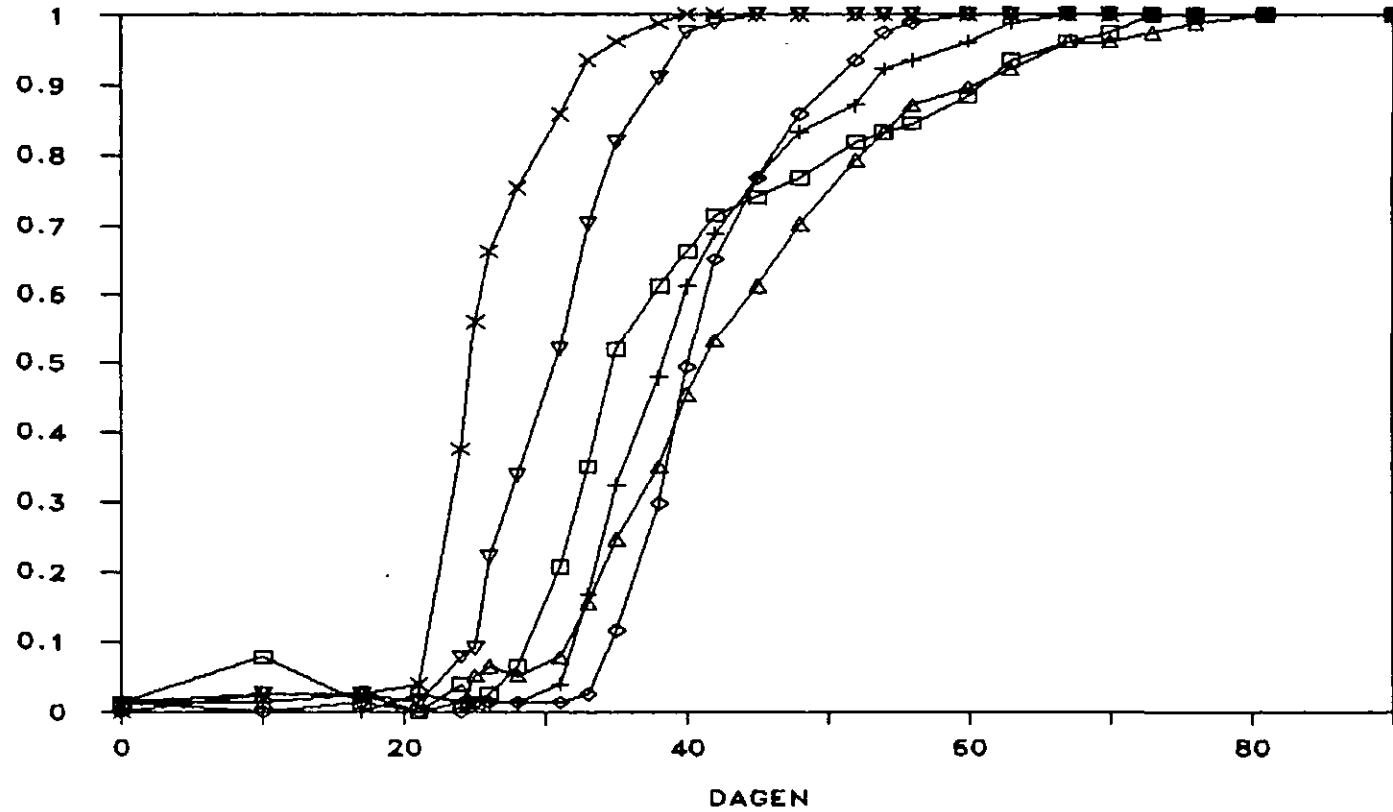
Bijlage 4: Concentraties chloorfenolen in de toevoeroplossing voor de kolommen

dagnr.	MCF $\mu\text{g L}^{-1}$	DCF $\mu\text{g L}^{-1}$	TRCF $\mu\text{g L}^{-1}$	TECF $\mu\text{g L}^{-1}$	PCF $\mu\text{g L}^{-1}$
42		39.94	22.66	8.37	0.00
47	0.00	42.36	23.09	8.12	0.00
55	0.00	38.01	20.62	6.50	0.86
63	0.00	40.94	23.32	7.91	0.15
69	0.00	30.49	22.57	7.06	0.51
83	245.20	89.68	42.59	22.46	46.00
90	129.64	51.23	23.01	9.64	17.12
97	123.19	49.38	22.54	8.64	15.89
104	123.37	49.21	22.26	9.57	16.59
111	109.92	43.15	20.23	10.00	16.48
118	119.39	48.61	21.66	9.86	16.58
125	117.72	49.19	22.40	9.91	15.80
153		59.43	23.59	14.56	17.41
167	212.99	55.62	25.34	17.09	91.64
196	135.53	6.35	18.67	10.62	24.76

CHLOORFENOLEN

CHLORIDE DOORBRAAK

C/C₀



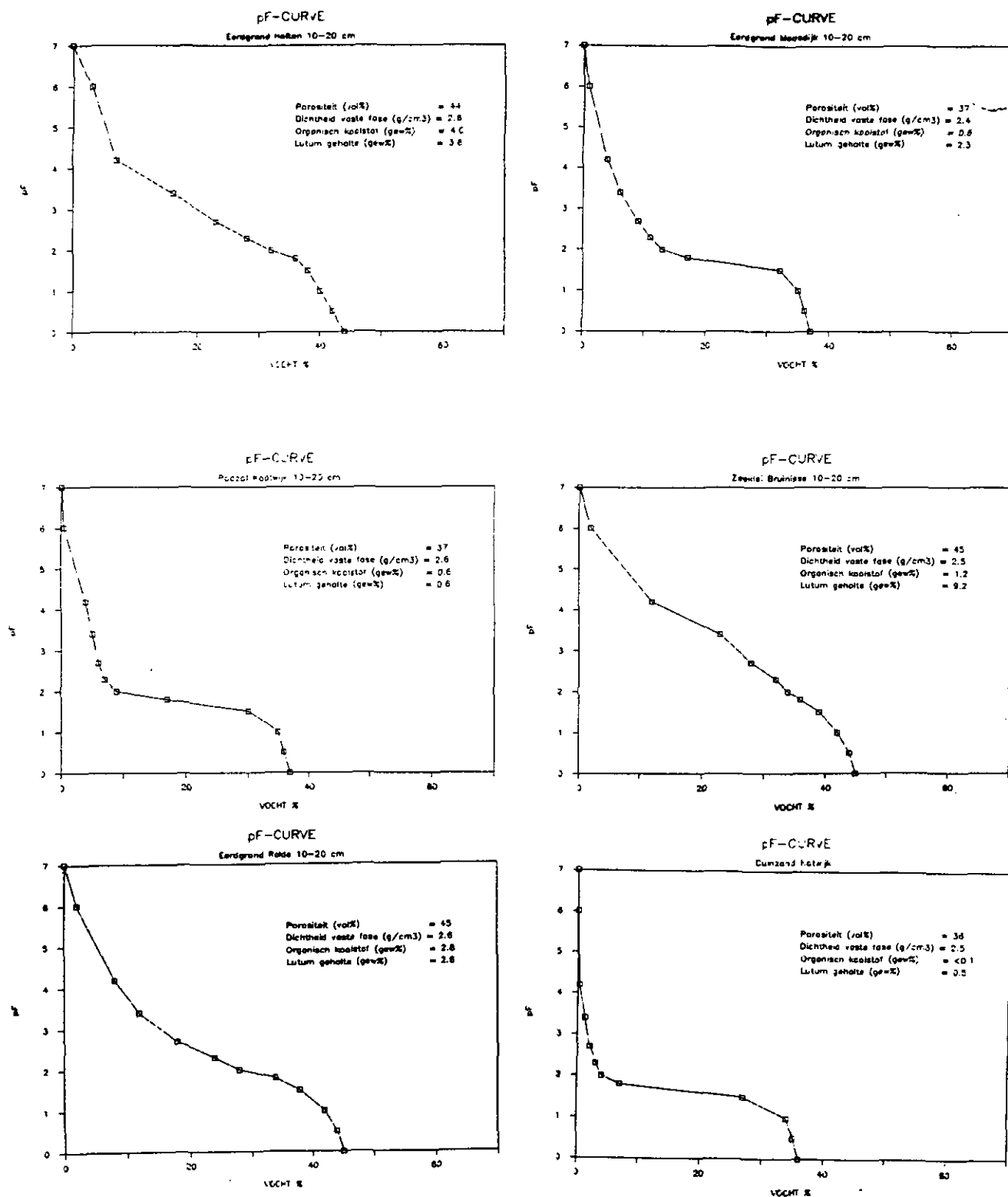
□ Eerdgrond Rolde
Δ Zeeklei Bruinisse

+ Podsol Kootwijk
X Duinzand Katwijk

◇ Eerdgrond Houten
▽ Eerdgrond Maasdijk

Bijlage 5: Chloride doorbraakcurve voor de kolommen

Bijlage 6: Vochtkarakteristiek van grondsoorten uit de kolommen



Bijlage 7: Resultaten van macroanalyses

Resultaten van macroanalyses
datum 14-7 1986

grondsoort	NO3-	SO42-	HCO3-	NH4+	Fe2+	Mg2+	Ca2+
eerdgrond (Holten)	geen monster						
eerdgrond (Rolde)	69	76	43	1,7	103	4,2	33
podsolgrond (Kootwijk)	59	35	88	2,6	24	4,5	52
vaaggrond (Bruinisse)	5	53	121	0,2	149	18,4	123
vaaggrond (Maasdijk)	47	16	243	0,7	44	6,5	75
vaaggrond (Katwijk)	24	11	119	0,4	97	2,3	48
blanco podsolgr. (Kootwijk)	37	43	15	2,5	69	2	27
blanco vaaggr. (Bruinisse)	< 1	59	481	1,1	120	20,8	141
toevoeroplossing	5	10	< 3	3,4	103	0,5	2

datum 11-12 1986

grondsoort	NO3-	SO42-	HCO3-	NH4+	Fe2+	Mg2+	Ca2+
eerdgrond (Holten)	65	18	62	0,03	26	11,9	63
eerdgrond (Rolde)	42	12	14	0,03	19	7	45
podsolgrond (Kootwijk)	30	35	11	0,14	14	1,7	50
vaaggrond (Bruinisse)	< 1	16	295	0,06	12	11,7	140
vaaggrond (Maasdijk)	35	15	175	< 0,02	13	7,2	92
vaaggrond (Katwijk)	20	13	66	< 0,02	11	3,2	73
blanco podsolgr. (Kootwijk)	30	23	< 3	0,41	46	1,4	13
blanco vaaggr. (Bruinisse)	< 1	19	327	< 0,02	37	9,7	109
toevoeroplossing	< 1	< 3	11	3,85	89	0,5	2

Resultaten zuurstof en pH metingen

grondsoort datum	zuurstof (mg L ⁻¹)		pH		
	10-10	8-12	4-7	10-10	8-12
eerdgrond (Holten)	0,5	0,8	6,6	5,7	5,6
eerdgrond (Rolde)	2,4	3,9	7,3	6,3	6,9
podzolgr. (Kootwijk)	0,9	2,4	6,6	5,8	5,5
vaaggr. (Bruinisse)	< 0,5	< 0,5	7,0	6,8	7,0
vaaggrond (Maasdijk)	0,9	0,5	7,0	6,8	6,9
vaaggrond (Katwijk)	1,6	1,0	7,1	6,8	7,0