

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEUHYGIENE
BILTHOVEN

Rapport 728603006

Onderzoek naar de uitspoeling en
omzetting van chloorfenolen in de
bodem met ¹⁴C-gelabelde verbindingen

Y. Tieleman

april 1989

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van het Directoraat-Generaal
Milieubeheer; Directie Drinkwater, Water en Bodem; Hoofdafdeling
Bodem.

VERZENDLIJST

- 1 - 3 Hoofd van de Hoofdafdeling Bodem van het Directoraat-Generaal
Milieubeheer, Directie Drinkwater, Water en Bodem.
- 4 Secretaris-Generaal van het Ministerie van Welzijn,
Volksgezondheid en Cultuur.
- 5 Directeur-Generaal Milieubeheer van het Ministerie van
Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer.
- 6 Plv. Directeur-Generaal Milieubeheer van het Ministerie van
Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer.
- 7 Projectcoördinator DGM/DWB/Bo Dr. J. Willems.
- 8-10 Vakgroep Bodemkunde en Plantenvoeding, Oriëntatie
Bodemhygiëne, Landbouwniversiteit Wageningen.
- 11 Directie RIVM.
- 12 Ir. N.D. van Egmond.
- 13 Dr. Ir. T. Schneider.
- 14 Ir. F. Langeweg.
- 15 Dr. Ir. C. van den Akker.
- 16 Ir. W. Cramer.
- 17 Projectleider Dr. Ir. J.P.G. Loch
- 18-20 Auteur.
- 21-26 Leden van de projectgroep.
- 27-40 Medewerkers LBG.
- 41-42 LBG/SGO.
- 43-44 Bureau Rapporten- en projectenregistratie.
- 45-75 Reserve.

INHOUDSOPGAVE

Verzendlijst	ii
Inhoudsopgave	iii
Summary	iv
Samenvatting	v
Hoofdstuk 1 INLEIDING	1
Hoofdstuk 2 PROEFOPZET EN MATERIALEN	3
2.1 De gebruikte gronden	3
2.2 De gebruikte chloorfenoloplossingen	4
2.3 Het voorbereiden van de kolommen	4
2.4 Tracerexperiment	5
2.5 Percolatie met chloorfenoloplossingen	5
2.6 Het slachten van de kolommen	7
Hoofdstuk 3 RESULTATEN	9
3.1 Resultaten tracerexperiment	9
3.2 Resultaten percolaatanalyses	10
3.2.1 Totale activiteit	10
3.2.2 Activiteit van	
uitgespoelde chloorfenolen	10
3.2.3 Gelabeld koolstofdioxide	
in het percolaat	11
3.3 Resultaten analyses kolommateriaal	11
3.4 Totaalbeeld	12
Hoofdstuk 4 DISCUSSIE, CONCLUSIES EN	
AANBEVELINGEN	16
4.1 Discussie en conclusies	16
4.2 Aanbevelingen	17
LITERATUUR	19
Bijlage A: Percolatiesnelheid door de kolommen	20
Bijlage B: Analysemethode percolaat	21
Bijlage C: Analysemethode grond	23
Bijlage D: Chloride doorbraakcurves	25
Bijlage E: Radioactiviteit in percolaatmonsters	
per kolom	29
Bijlage F: Figuren van de recovery van radio-	
activiteit in de percolaatmonsters	33
Bijlage G: Balans teruggevonden activiteit na	
slachten kolommen	37
Bijlage H: Verdeling van de activiteit in het	
vaste fase materiaal van de kolom	39
Bijlage I: Totale massabalans per kolom	40

SUMMARY

Laboratory experiments have been performed to study the behaviour of chlorophenols in soil. The purposes were to find out whether chlorophenols or degradation intermediates might leach out and to set up a mass balance for the chlorophenols.

Experiments have been carried out with labeled (^{14}C) chlorophenols in four different soils. The chlorophenols used were 4-monochlorophenol and 3,4-dichlorophenol. The experiments have been carried out with short soil columns which were percolated at a high rate with chlorophenol solutions.

The results show that under the experimental conditions applied dichlorophenol leaches out from a calcareous soil with a low organic matter content. Also not completely mineralized derivatives of monochlorophenol leached out of this soil. In the other soils only completely mineralized product (labeled carbon dioxide) leached out. Complete mineralisation was found up to 30%.

Analysis of the soil from the column after percolation showed a considerable amount of labeled "bound residues" in the soil (upto 50%). It is not clear which compounds are present.

It was not possible to set up a consistent mass balance because 10 to 40% of the added activity was not recovered by analysis.

Further research under more realistic conditions is necessary to clear the implications of these results.

SAMENVATTING

In dit onderzoek zijn laboratoriumexperimenten uitgevoerd om het gedrag van chloorfenolen in de grond nader te bestuderen. Het doel was te onderzoeken of uitspoeling kan optreden van niet volledig gemineraliseerde afbraakprodukten van chloorfenolen en om een massabalans van de chloorfenolen op te stellen.

Er zijn kolomexperimenten uitgevoerd met ^{14}C -gelabelde chloorfenolen in vier verschillende soorten grond (duinzand, vaaggrond, eerdgrond en podzol). De geteste chloorfenolen zijn 4-monochloorfenol en 3,4-dichloorfenol. Het onderzoek had een oriënterend karakter. Derhalve is gebruikt gemaakt van korte grondkolommen en een hoge percolatiesnelheid, zodat de totale duur van de experimenten niet lang was (minder dan een maand).

Uit de resultaten van het onderzoek is gebleken dat onder de gegeven omstandigheden uitspoeling van dichloorfenol optreedt in kalkrijke zandgrond die weinig organische stof bevat (duinzand). In deze grond spoelden tevens niet volledig gemineraliseerde afbraakprodukten van monochloorfenol uit. In de overige gronden trad slechts uitspoeling op van gelabeld kooldioxide (duidend op mineralisatie van het chloorfenol). Mineralisatie werd tot een maximaal niveau van 30% van de totale toevoer geconstateerd.

Uit analyses van het kolommateriaal is gebleken dat er gebonden residuvorming optreedt in aanzienlijke hoeveelheden (tot 50%). Het is niet bekend om welke stoffen dit gaat. Het was niet mogelijk volledige massabalansen op te stellen daar 10 tot 40% van de toegevoerde activiteit tijdens de analyses niet werd teruggevonden.

Nader onderzoek onder realistischer omstandigheden is noodzakelijk om de implicaties van deze resultaten duidelijk te maken.

Hoofdstuk 1 INLEIDING

Dit onderzoek maakt deel uit van het project "Onderzoek naar het gedrag van chloorfenolen in de bodem" (RIVM-projectnummer 728603). Het doel van dit project is het verkrijgen van inzicht in het gedrag van gechloreerde fenolen in bodem en grondwater, teneinde het gevaar van uitspoeling naar het grondwater en de bedreiging van het drinkwater te kunnen beoordelen in gronden met verschillende gehalten aan kalk en organische stof. Het project is gesplitst in de volgende deelprojecten:

- sorptie-onderzoek;
- bio-afbreekbaarheidsonderzoek;
- kolomonderzoek;
- gedragsmodellering.

Naar aanleiding van de resultaten van deze deelprojecten is aanvullend onderzoek verricht naar de vorming van gebonden residu van chloorfenolen in de grond, en naar de aard (al dan niet volledige mineralisatie) en de omvang van de biodegradatie. In vervolg hierop is in dit onderzoek door middel van kolomexperimenten met gelabelde chloorfenolen bekeken of er uitspoeling op kan treden van niet volledig gemineraliseerde afbraakprodukten van chloorfenolen.

Voor algemene informatie over chloorfenolen, het voorkomen ervan in het milieu en overzicht van de relevante literatuur wordt verwezen naar de eerder verschenen rapporten over dit project (Lagas et al., 1986b; Deul, 1987; Lagas et al., 1988; Weynen et al., 1989 en Berg, van der, 1989).

Deul (1987) heeft onderzoek verricht naar het uitspoelingsgedrag van een vijftal chloorfenolen in zes verschillende gronden door middel van kolomexperimenten. Hieruit is gebleken dat de chloorfenolen in geen van deze gronden onder de gegeven omstandigheden uitspoeling vertoonden. Een deel van de toegediende chloorfenolen werd teruggevonden gesorbeerd aan de bovenste paar centimeter van de grondkolommen. De resterende hoeveelheid (ca. 85%) werd niet teruggevonden. Dit was mogelijk irreversibel gesorbeerd (grondgebonden residu), dan wel afgebroken. Er was namelijk geen significante vervluchtiging van chloorfenolen geconstateerd.

Uit recenter onderzoek door Weynen et al. (1989) is in biodegradatieexperimenten gebleken dat onder steriele omstandigheden geen gebonden residu-vorming van chloorfenolen optreedt. Hierbij moet opgemerkt worden dat door toepassing van een gewijzigde extractiemethode tevens de definitie van gebonden residu gewijzigd is, omdat met de term gebonden residu die hoeveelheid wordt bedoeld die niet door extractie uit de grond te verwijderen is. Evenwel kon bij meting van $^{14}\text{CO}_2$ na een gelabeld afbraakexperiment slechts 10 tot 20% volledige

mineralisatie van chloorfenolen aangetoond worden. De rest van de verdwenen chloorfenolen bestaat dus waarschijnlijk uit niet volledig gemineraliseerde omzettingsprodukten. Het is niet bekend welke stoffen dit zijn, of ze aan de grond gebonden worden (door sorptie en/of gebonden residuvorming onder invloed van biologische activiteit), dan wel of ze zich in de bodemoplossing bevinden. De mogelijkheid bestaat dus dat deze metabolieten, in tegenstelling tot de chloorfenolen, wel uitspoelen.

Kolomonderzoek met behulp van gelabelde chloorfenolen maakt het mogelijk het uitspoelingsgedrag van metabolieten te bestuderen zonder te weten welke stoffen dit zijn. Om een eerste indruk te krijgen van de mogelijke uitspoeling van metabolieten werd een experiment uitgevoerd met korte grondkolommen die op hoge snelheid gepercoleerd werden met oplossingen van gelabeld 4-monochloorfenol en 3,4-dichloorfenol.

Zowel uit sorptie-onderzoek (Lagas et al., 1986b) als uit kolom- en degradatie-experimenten (Deul, 1987; Weynen et al., 1989) is gebleken dat het gedrag van chloorfenolen verschilt per bodemtype, waarschijnlijk in samenhang met de pH en het organisch stofgehalte. Daarom is ook dit kolomexperiment uitgevoerd met vier soorten grond die onderling verschilden in pH en organisch stofgehalte.

Hoofdstuk 2 PROEFOPZET EN MATERIALEN

2.1 De gebruikte gronden

Het kolomexperiment is uitgevoerd met grond uit Katwijk, Maasdijk, Rolde en Kootwijk. De grondmonsters zijn genomen uit de laag van 5 tot 15 cm, behalve in Katwijk, waar in een kuil van tamelijk homogeen duinzand op wat grotere diepte bemonsterd is. Katwijk (duinzand) en Maasdijk (vaaggrond) zijn gronden met een hoge pH. De eerdgrond uit Rolde en de podzol uit Kootwijk hebben een lage pH. Van de gronden zijn zowel de pH als het organische stofgehalte bepaald. De resultaten zijn vermeld in tabel 2.1. De gronden zijn tevens microbiologisch gekarakteriseerd door bepaling van het totale koloniegetal en het koloniegetal van chloorfenolafbrekende organismen. De resultaten hiervan zijn vermeld in tabel 2.2. De gebruikte methoden bij karakterisering zijn vermeld in Lagas et al (1986a).

Tabel 2.1 : pH en organische stofgehalte van de gronden

GROND	pH(H ₂ O)	pH(KCl)	% org. C
Katwijk	7.8	7.2	0.3
Maasdijk	7.2	6.7	1.4
Rolde	6.0	4.8	4.0
Kootwijk	4.5	3.5	2.1

Tabel 2.2 : Koloniegetallen van de gronden

GROND	KOLONIEGETAL TOTAAL [aantal/g grond]	KOLONIEGETAL CHLOORFENOLAFBREKERS [aantal/g grond]
Katwijk	$2 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^4$
Maasdijk	$4 \cdot 10^6$	$9 \cdot 10^5$
Rolde	$4 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^5$
Kootwijk	$8 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^3$

2.2 De gebruikte chloorfenoloplossingen

Het experiment is uitgevoerd met twee verschillende chloorfenolen. Vier kolommen, één van elke grondsoort, werden gepercoleerd met ^{14}C -4-monochloorfenol in een concentratie van 201 ug/l. De drie andere kolommen werden gepercoleerd met ^{14}C -3,4-dichloorfenol met een concentratie van 49.9 ug/l. Deze kolommen bevatten resp. grond uit Katwijk, Maasdijk en Rolde. Om praktische redenen (het aantal beschikbare kolommen) is geen experiment uitgevoerd met grond uit Kootwijk en dichloorfenol. De keuze om juist deze combinatie weg te laten is gebaseerd op de verwachting dat deze de meest trage doorbraak zou vertonen.

De chloorfenolen waren uniform gelabeld, en beide oplossingen hadden een activiteit van ca. 50 Bq/ml. Deze activiteit en concentraties werden verkregen door het mengen van geconcentreerde oplossing van gelabeld chloorfenol en van ongelabeld chloorfenol, en verdunning met synthetisch regenwater (zie 2.3) dat in de autoclaaf gesteriliseerd was. Dit laatste om zo veel mogelijk te voorkomen dat er reeds afbraak van chloorfenolen zou plaatsvinden in de toevoerblessen. Om deze reden zijn tijdens het experiment ook drie maal nieuwe oplossingen bereid in plaats van één maal aan het begin een voldoende voorraad. De activiteit van de vloeistof in de toevoerblessen is tijdens de experimenten verscheidene malen gemeten, en bleek nagenoeg constant in de tijd.

2.3 Het voorbereiden van de kolommen

De grond werd gezeefd door een 4 mm. zeef en door één geschept. Er werd gebruik gemaakt van 7 glazen kolommen met een lengte van 25 cm. en een doorsnede van 3 cm. De kolommen waren aan de bovenzijde geopend en aan de onderzijde was een afsluitbare kraan bevestigd. Tevens bevond zich aan de onderzijde een zeefje. Er werden 2 kolommen gevuld met grond uit Katwijk, 2 met grond uit Maasdijk, 2 met grond uit Rolde en 1 met grond uit Kootwijk.

Voordat de grond in de kolommen gebracht werd, werd een laagje kwartszand van plm. 1 cm. dikte aangebracht in de kolommen. Hier bovenop werd met een kleine spatel de grond toegevoegd. Na elke tweede schep werd de grond in de kolom licht aangestampt met een plastic cylindertje. De kolommen werden gevuld totdat de grondkolom een lengte had van 20 cm. De hoeveelheid toegevoegde grond werd genoteerd. Bovenop de grond werd weer een laagje kwartszand van plm. 1 cm. aangebracht. Na het vullen werd de grond in de kolom door middel van capillaire opstijging verzadigd met een verdunde zoutoplossing in demiwater ("synthetisch regenwater") met een pH van ca. 5.5. De samenstelling van het synthetisch regenwater is vermeld in tabel 2.3.

De kolommen werden aan de bovenzijde bedekt met een stukje parafilm en bevestigd aan een statief. Ze werden opgesteld in een ruimte met een temperatuur van 10 °C. Met behulp van tandradpompen met stalen capillairen werden de kolommen gedurende vier dagen gepercoleerd met synthetisch regenwater om op evenwicht te komen. De percolatie vond intervalsegewijs plaats: zes maal per etmaal waren de pompen gedurende twee minuten in werking. De hoeveelheid gepercoleerde vloeistof was ongeveer 35 ml. per etmaal, maar niet voor elke kolom precies gelijk. Deze percolatiewijze bleef gedurende het gehele experiment gehandhaafd. De gemiddelde hoeveelheid gepercoleerde vloeistof per etmaal gedurende de totale duur van het experiment is voor elke kolom vermeld in bijlage A.

Tabel 2.3 : Samenstelling "synthetisch regenwater"

IONSOORT	CONCENTRATIE (mg/l)	MOLARITEIT (mmol/l)
natrium	3.6	0.16
sulfaat	12.1	0.13
calcium	1.6	0.04
nitraat	4.9 (=1.1 mg N-NO ₃)	0.08
ammonium	3.7 (=2.6 mg N-NH ₄)	0.2
chloride	3.8	0.11

2.4 Tracerexperiment

Alvorens de percolatie met chloorfenolenoplossing te starten werd met de zeven kolommen een tracerexperiment uitgevoerd om te controleren of de kolommen goed gepakt waren, en om een referentie voor eventuele doorbraaktijden te verkrijgen. Als tracer werd chloride gebruikt. De kolommen werden gepercoleerd met een oplossing van 500 mg Cl⁻/l, die verkregen was door het oplossen van KCl in synthetisch regenwater. Het percolaat werd zoveel mogelijk na elke druppelperiode van de pompen bemonsterd, en geanalyseerd op chloride. De analyse vond plaats door titratie met een zilvernitraatoplossing van 0.05 mol/l met behulp van een Mettler DL20 compact titrator. Het tracerexperiment werd voortgezet totdat in alle kolommen doorbraak van chloride was opgetreden. De totale duur van het experiment was 84 uur. Voor de gemiddelde percolatiesnelheid wordt weer verwezen naar Bijlage A. Na afloop van het tracerexperiment werden de kolommen weer met deze zelfde snelheid doorgespoeld met synthetisch regenwater.

2.5 Percolatie met chloorfenoloplossingen

Na afloop van het tracerexperiment werden de kolommen opnieuw gedurende een etmaal gepercoleerd met synthetisch regenwater. Hierna werd het eigenlijke chloorfenolenexperiment gestart. Bij elke van de zeven kolommen werd een infuusfles met ofwel

monochloorfenol- ofwel dichloorfenoloplossing geplaatst, van waaruit de chloorfenoloplossing gepompt werd met een stalen capillair dat door het septum gestoken was. De percolatiewijze was gelijk aan die bij het tracerexperiment. De afvoer van de pomp was ook een stalen capillair waaruit de oplossing op het kwartslaagje boven in de kolommen druppelde. De kraantjes onderaan de kolommen waren permanent geopend. Het percolaat druppelde onderuit de kolom in glazen monsterflesjes met een volume van 50 of 100 ml. In deze monsterflesjes werd voor plaatsing 1 ml 1N natronloog gepipetteerd om de pH van het percolaat zo snel mogelijk zodanig te verhogen dat eventueel in het percolaat aanwezig gelabeld koolstofdioxide (door mineralisatie van de chloorfenolen) omgezet zou worden in bicarbonaat en dus in oplossing zou blijven. Dit voorkomt natuurlijk niet het ontsnappen van CO_2 uit het percolaat naar de lucht op de (korte) weg van kolom naar monsterflesje.

Gedurende de eerste twaalf dagen werd het percolaat dagelijks bemonsterd, behalve in de weekeinden. De bemonstering bestond uit het verwijderen van de monsterflesjes, en deze vervangen door nieuwe flesjes die weer 1 ml. loog bevatten. Deze bemonsteringswijze komt dus overeen met gefractioneerde opvang van de totale hoeveelheid percolaat. Door het leeg en vol wegen van de flesjes is de grootte van de fracties bepaald. Na twaalf dagen werd voor alle kolommen behalve Katwijk/dichloorfenol de bemonsteringsfrequentie verlaagd naar drie maal per week, nl. op maandag, woensdag en vrijdag. De reden hiervoor was dat de activiteit in het percolaat voor deze kolommen vrij constant in de tijd begon te worden. Na totaal 26 dagen werd de percolatie stopgezet. Met de op deze manier verzamelde percolaatfracties werden verschillende analyses uitgevoerd: meting van de totale radio-activiteit, dus de totale uitspoeling; meting van de activiteit na extractie met borax-oplossing en azijnzuuranhydride en petroleum-ether; en meting van het na aanzuren vrijkomende $^{14}\text{CO}_2$.

De hoeveelheid uitgespoeld chloorfenol werd apart benaderd door extractie van het percolaat met een borax-oplossing met hoge pH, die er voor zorgt dat de chloorfenolen overgaan in de fenolaatvorm, gevolgd door een reactie met azijnzuuranhydride, waarbij de fenolaten veresterd worden, en extractie met petroleum-ether, waarbij de veresterde produkten overgaan in de organische fase. Het is niet zeker of deze reacties specifiek zijn voor chloorfenolen, of dat er ook bepaalde omzettingsprodukten in de petroleum-etherfase terecht kunnen komen. In de petroleum-ether werd uiteindelijk de activiteit bepaald.

Welk deel van de uitspoeling werd ingenomen door volledig gemineraliseerde chloorfenolen, werd bepaald door de percolaten aan te zuren waardoor bicarbonaat omgezet wordt in koolstofdioxide dat kan ontsnappen, en dit vrijkomende kooldioxide op te vangen in een CO_2 -bindende vloeistof, waarvan de activiteit weer bepaald kan worden. Deze analyse is uit tijdgebrek niet op alle fracties uitgevoerd. De gebruikte analysemethoden zijn meer uitgebreid beschreven in Bijlage B.

2.6 Het slachten van de kolommen

Na afloop van de percolatieperiode werden de kolommen leeggehaald, waarbij het kolommateriaal in drie fracties verdeeld werd door de kolom deels om te keren en zo de cylinder grond er langzaam uit te laten glijden boven een bakje. Na een bepaald aantal cm. werd de cylinder met een mes "doorgesneden" en de kolom boven een volgend bakje gehouden. Er is geprobeerd om de bovenste 5 cm. als eerste fractie te hebben en de rest in tweeën te delen. Het kwartszand werd zoveel mogelijk verwijderd.

Uit alle bakjes werd na weging en menging een submonster van ca. 25 g. in een afsluitbaar potje gedaan om analyses mee uit te voeren. Het resterende kolommateriaal werd gedurende twee dagen in een stoof bij 30 °C gedroogd teneinde het vochtgehalte te kunnen bepalen. (De kolommen waren bij het slachten erg vochtig).

De analyses werden uitgevoerd met de natte slurrie zoals zij uit de kolom was gekomen. Hierin werd de totale activiteit bepaald door het materiaal te destrueren, en de bij destructie vrijgekomen hoeveelheid $^{14}\text{CO}_2$ te bepalen. Voor de destructiemethode wordt verwezen naar Bijlage C.

Met het kolommateriaal werden tevens extracties uitgevoerd. Deze zijn vergelijkbaar met de extracties van het percolaat. Na extractie werd in dit geval echter niet alleen de activiteit in de petroleum-etherfase gemeten (chloorfenolen), maar ook de activiteit van de borax-fase, waarin zich extraheerbare metaboliëten kunnen bevinden. De borax-fase moet hiertoe eerst gedestruëerd worden, op vergelijkbare wijze als de gronddestructie. De methode staat vermeld in Bijlage C. In de borax-fase kan zich, naast de onvolledig gemineraliseerde metaboliëten, ook een weinig $^{14}\text{CO}_2$ bevinden, maar dit zal niet veel zijn omdat er geen maatregelen waren genomen om het ontsnappen van koolstofdioxide uit het kolommateriaal tegen te gaan. Er zijn geen $^{14}\text{CO}_2$ -metingen gedaan aan het kolommateriaal.

Alle analyses zijn oorspronkelijk slechts uitgevoerd met de bovenste fractie van elke kolom, behalve voor de kolom Maasdijk/dichloorfenol waarvan ter controle alle fracties geanalyseerd zijn. Hoewel hieruit bleek dat in de onderste fracties nauwelijks activiteit werd gevonden, in vergelijking met de activiteit in de bovenste fractie, zijn in een later stadium als nog de resterende fracties van de overige kolommen gedestruëerd om te controleren of het grote verschil tussen bovenste en onderlagen niet specifiek voor de kolom Maasdijk/dichloorfenol was, want bij deze kolom was de totale recovery van het gehele experiment tamelijk hoog. In de andere kolommen was vrij veel activiteit "kwijt" na optelling van de teruggevonden activiteit in percolaat en kolommateriaal. In

deze overige fracties werd echter ook nauwelijks activiteit gemeten, zodat de inmiddels verwerkte resultaten naar aanleiding hiervan geen aanpassing behoeften. Teneinde de massabalans meer sluitend te krijgen zijn er ook destructies uitgevoerd met het kwartszand uit kolommen.

Hoofdstuk 3 RESULTATEN

3.1 Resultaten tracerexperiment

Het chloridegehalte van alle percolaatfracties is bepaald. Met behulp van deze gegevens is voor elke kolom een chloridedoorbraak-curve geconstrueerd. Hiertoe werd de chlorideconcentratie in het percolaat gedeeld door de chlorideconcentratie in de toevoervloeistof, en deze verhouding werd voor elke fractie uitgezet tegen het totaal gepercoleerde volume na de desbetreffende monstername. De chlorideverhouding van de eerste, grote, fractie werd echter uitgezet tegen 75% van de totale hoeveelheid percolaat. Deze benadering is toegepast omdat de eerste fractie zo groot was dat het niet juist lijkt het chloridegehalte van deze, door elkaar gemengde, fractie als representatief te beschouwen voor het laatste deel van het percolaat. De verkregen doorbraakcurven zijn te vinden in Bijlage D.1 t/m D.4. De doorbraakcurven van twee kolommen met dezelfde grondsoort zijn steeds onder elkaar geplaatst. Deze komen twee aan twee goed overeen. De verschillende soorten grond variëren onderling wel in de vorm van hun doorbraakcurve. In de Katwijkgrond treedt het eerst volledige doorbraak op. Dan komen Maasdijk- en Roldegrond die onderling niet veel verschillen. De kolom met Kootwijkgrond bereikt ook na ongeveer dezelfde tijd als deze twee volledige doorbraak, echter hier begint de chloride-concentratie in het percolaat pas later te stijgen: de curve is veel stijler.

Het feit dat de doorbraak in Katwijkgrond eerder optreedt is te verklaren doordat dit een zeer zandige grond is, die het water slecht vast kan houden. Hij bevat nauwelijks organische stof waardoor het porievolume laag zal zijn (en zich dus minder water in de kolom kan bevinden).

De doorbraakcurven zijn niet merkwaardig van vorm, zodat geconcludeerd kan worden dat de kolommen goed gepakt zijn en geen grote scheuren of iets dergelijks bevatten. De doorbraak vond plaats na 60 à 80 ml percolatie. Het volume van de grondkolommen (incl. kwartslaagjes) was ongeveer $22 \cdot \pi \cdot 1.5^2 \text{ cm}^3 = 155 \text{ ml}$. Hieruit volgt dat de Katwijkgrond in de kolom een porievolume had van ongeveer $60/155 = 0.4$. De overige gronden hadden in de kolom een porievolume van ongeveer $80/155 = 0.5$. Hoewel in een veldsituatie het porievolume misschien iets lager zal liggen, zijn deze getallen toch aanvaardbaar.

Uit het tracerexperiment is aldus gebleken dat deze kolommen bruikbaar waren voor verdere kolomexperimenten.

3.2 Resultaten percolaatanalyses

3.2.1 Totale activiteit

In alle verzamelde percolaatmonsters is de totale radio-activiteit bepaald. Deze activiteit is gemeten relatief t.o.v. de activiteit van de toevoervloeistof. Op deze wijze is dus het percentage totaal uitgespoelde radio-activiteit van elke fractie bekend. Deze percentages staan voor elke kolom als percentage van het totaal aangegeven in de tabellen E.1 t/m E.7 (bijlage E). De waarden zijn ook uitgezet tegen de totale gepercoleerde hoeveelheid vloeistof in de figuren F.1 t/m F.7 (bijlage 7).

In de figuren is te zien dat de uitspoeling in bijna alle kolommen na enige tijd een min of meer constante waarde bereikt, alleen de kolommen Katwijk-DCF en Maasdijk-DCF blijven mogelijk stijgen.

De uitspoeling is het hoogst in de Katwijkgrond gepercoleerd met dichloorfenol: op het laatst 70 à 80%. Dan volgen de kolommen met Katwijk en Maasdijkgrond die gepercoleerd zijn met monochloorfenol: een uitspoeling van 50 à 60%, Rolde en Kootwijkgrond met monochloorfenol ongeveer 30% en de laagste uitspoeling vond plaats in de kolommen Maasdijk en Roldegrond met dichloorfenol: 10 à 15%.

3.2.2 Activiteit van uitgespoelde chloorfenolen

Door op het percolaat een extractie ter bepaling van chloorfenolen uit te voeren is te berekenen welk percentage van de activiteit van de toevoeroplossing uitspoelt in de vorm van chloorfenol (dus niet wordt afgebroken tijdens het verblijf in de kolom). Deze percentages zijn weergegeven in de tabellen E.1 t/m E.7 onder de kopjes %MCF en %DCF, en ze zijn weergegeven in figuur F.1 t/m F.7.

Alleen uit de kolom Katwijk-DCF spoelen aanzienlijke hoeveelheden dichloorfenol uit. Bijna de gehele uitspoeling bestaat uit dichloorfenol (zie fig.F.2). In de overige kolommen is de chloorfenoluitspoeling gedurende het hele experiment klein (<5%) en is de uitspoeling van radio-activiteit dus afkomstig van afgebroken chloorfenolen. Het percentage van de totale uitspoeling dat wordt ingenomen door niet-afgebroken chloorfenolen wordt nog vermeld in de tabellen E.1 t/m E.7 onder %MCF/TOT en %DCF/TOT.

3.2.3 Gelabeld koolstofdioxide in het percolaat

Aan de hand van de CO_2 -metingen in het percolaat is bepaald welk percentage van de ^{14}C -radioactiviteit die werd toegevoerd aan de kolommen teruggevonden is als $^{14}\text{CO}_2$. Deze percentages zijn vermeld in de tabellen E.1 t/m E.7 onder de kop % CO_2 . In de figuren F.1 t/m F.7 is het percentage $^{14}\text{CO}_2$ niet als zodanig uitgezet, maar opgeteld bij het percentage chloorfenolen. Het aandeel CO_2 van de totale uitspoeling is ook berekend en in de tabellen vermeld onder % CO_2/TOT .

De relatieve hoeveelheid uitgespoeld radio-actief kooldioxide, ofwel volledig gemineraliseerde chloorfenolen, wisselt per kolom. In de kolom Katwijk-MCF is ongeveer de helft van de uitgespoelde activiteit volledig gemineraliseerd. De andere helft bestaat uit onbekende intermediairen. In het percolaat van de kolom Katwijk-DCF werd nauwelijks $^{14}\text{CO}_2$ aangetroffen. Dit is te verklaren door het feit dat reeds was bepaald dat bijna alle activiteit in deze percolaatmonsters afkomstig was van niet-afgebroken dichloorfenol. De $^{14}\text{CO}_2$ -metingen in de percolaten van Maasdijk-MCF, Rolde-MCF en Koetwijk-MCF wijzen in de eerste helft van het experiment op volledige mineralisatie; de hoeveelheid uitgespoeld $^{14}\text{CO}_2$ is ongeveer gelijk aan de totale hoeveelheid uitgespoelde activiteit. In de latere percolaatmonsters werd echter relatief minder CO_2 gevonden. In de kolom Maasdijk-DCF, bestaat de totale uitspoeling, die erg laag was, wel voor een aanzienlijk deel uit gelabeld koolstofdioxide, en ook bij de kolom Rolde-DCF is de uitspoeling bijna volledig toe te schrijven aan CO_2 -uitspoeling.

3.3 Resultaten analyses kolommateriaal

Uit de resultaten van de destructie van het kolommateriaal is de totale activiteit bepaald die in de grond was achtergebleven na afloop van het experiment. Deze resultaten zijn vermeld in tabel G, bijlage G, onder: totaal grond (Bq). Er is een correctie toegepast voor de achtergebleven activiteit in de kwartszandlaagjes, ook in de tabel onder: grond+kwarts(Bq). Met behulp van de activiteiten van toevoervloeistof en percolaten en de hoeveelheden percolaat is berekend hoeveel activiteit de kolommen in en uit is gegaan, en hoeveel zich op grond daarvan theoretisch na slachting nog in het kolommateriaal had moeten bevinden. Op deze wijze kan voor elke kolom een balans opgesteld worden. In tabel G zijn daartoe vermeld de totale hoeveelheid toegevoerde activiteit (totaal in (Bq)), de totale hoeveelheid teruggevonden activiteit in het percolaat (totaal uit (Bq)), het berekende percentage totaal teruggevonden activiteit in kolom en percolaat samen (% terug totaal) en de recoverypercentages uitgesplitst naar percolaat (% uitspoeling) en kolommateriaal (% in kolom).

Figuur G brengt de recovery van het experiment in beeld voor elke kolom. De totale recovery varieert van ca. 55 tot ca. 90%. Bij de kolommen Katwijk-MCF, Katwijk-DCF en Maasdijk-MCF is de hoeveelheid uitspoeling groter dan de hoeveelheid die in de kolom achterbleef. Bij de overige kolommen bleef het grootste deel van de activiteit achter in de kolom.

Uit de totale hoeveelheid activiteit in de kolommen is de hoeveelheid in droog kolommateriaal berekend door correctie m.b.v. het vochtgehalte en de activiteit van het laatste percolaat. Door destructie en extractie van het kolommateriaal en de destructie van de boraxfase kon de activiteit in het droge materiaal verdeeld worden in drie categorieën: chloorfenolen, grondgebonden residu en intermediairen in de boraxfase. De verdeling van de activiteit in het droge kolommateriaal is te zien in figuur H. Het grootste deel van de activiteit die in de kolommen achterbleef was niet extraheerbaar, d.w.z. bevond zich als gebonden residu aan de grond (meestal >70%). In de kolom Rolde-DCF bevond zich echter nog een aanzienlijk deel dichloorfenol (>50%). In de overige kolommen varieerde het aandeel chloorfenolen van 2 tot 10%. De hoeveelheid activiteit die in de boraxfase teruggevonden werd varieerde van 5 tot 25%.

3.4 Totaalbeeld

De gegevens van het gehele experiment zijn voor elke kolom samengevat in een cirkeldiagram (figuur I.1 t/m I.7, bijlage I). De cirkels zijn verdeeld in 7 segmenten:

1. De uitgespoelde activiteit, deze is niet verder opgesplitst; voor de opsplitsing wordt verwezen naar 3.2
2. De niet-teruggevonden activiteit.
3. Een schatting van de activiteit die is achtergebleven in de kwartszandlaagjes.
4. De benaderde hoeveelheid activiteit in het vocht dat zich na slachting nog in de kolommen bevond.
5. De hoeveelheid activiteit aanwezig in de kolom als grondgebonden residu, waarbij onbekend is welke stoffen als grondgebonden residu voorkomen (chloorfenolen en/of afbraakprodukten hiervan).
6. De hoeveelheid activiteit van reversibel gesorbeerde chloorfenolen.
7. De hoeveelheid activiteit van andere reversibel gesorbeerde stoffen, d.w.z. afbraakprodukten van chloorfenolen.

De resultaten per kolom kunnen als volgt kort beschreven worden:

Katwijk-MCF

Meer dan de helft van de activiteit spoelt uit. De uitspoeling bestaat uit afgebroken chloorfenol, voor 50% volledig gemineraliseerd. Van de hoeveelheid activiteit die in de kolom achterblijft is het grootste deel aan de grond gebonden als residu. Een kleiner deel is reversibel gesorbeerd, dit zijn voornamelijk intermediairen.

Katwijk-DCF

Ongeveer de helft van de activiteit spoelt uit, en wel als dichloorfenol. In de kolom komt ook gesorbeerd dichloorfenol voor, dit is echter niet veel, er is wat meer sorptie van intermediairen en het grootste deel van de activiteit in de kolom is gebonden residu.

Maasdijk-MCF

Een vrij groot deel van de activiteit is niet teruggevonden (>40%). Van het deel dat wel werd teruggevonden spoelt het meeste uit, grotendeels in de vorm van koolstofdioxide, volledige mineralisatie dus. Sorptie in de kolom is erg laag, de meeste activiteit in de kolom is gebonden residu.

Maasdijk-DCF

De uitspoeling is erg laag (<10%). De toegevoerde activiteit is grotendeels in de kolom achtergebleven, ongeveer voor 1/3 gesorbeerd en voor 2/3 als gebonden residu. De sorptie was voor een aanzienlijk deel chloorfenolsorptie.

Rolde-MCF

Meer dan 40% van de activiteit is kwijtgeraakt. De rest is voor de helft uitgespoeld (grotendeels na volledige mineralisatie) en voor de helft als gebonden residu in de kolom achtergebleven. Enkele procenten sorptie van intermediairen.

Rolde-DCF

Weinig uitspoeling, circa 10%, maar wel bijna volledig gemineraliseerd. Opvallend hoge sorptie, tweemaal zoveel als gebonden residuvorming, wat mogelijk te maken heeft met het relatief hoge organische stofgehalte van Rolde-grond. Sorptie voornamelijk als chloorfenol. Het percolaat bevatte nauwelijks chloorfenolen.

Kootwijk-MCF

Een matige uitspoeling van 20%, maar wel volledig gemineraliseerd. In de kolom werd veel gebonden residu gevonden, en wat reversibel gesorbeerde intermediairen maar nauwelijks chloorfenolen.

Met behulp van de gegevens uit de cirkeldiagrammen (I.1 t/m I.7) en de figuren F.1 t/m F.7, waaruit een indicatie voor de samenstelling van het percolaat blijkt, is tabel 3.1 opgesteld. In deze tabel is voor elke kolom een massabalans vermeld, waarin de totaal toegevoerde activiteit is verdeeld in de volgende categoriën:

Uitspoeling

Onderverdeeld in uitspoeling van resp. kooldioxide, chloorfenol en intermediairen. Deze onderverdeling is een schatting aan de hand van de figuren F.1 t/m F.7. Een exactere benadering is niet mogelijk omdat niet met elk percolaatmonster een CO₂-bepaling uitgevoerd is.

Sorptie

Onderverdeeld in sorptie van chloorfenolen en van intermediairen.

Gebonden residu

Rest

Hieronder valt de geschatte activiteit van de kwartszandlaagjes en van het vocht dat bij destructie nog in de grond aanwezig was.

Kwijft

Het gedeelte van de toegevoerde activiteit dat tijdens de analyse niet meer teruggevonden is.

Tabel 3.1 : Verdeling van de activiteit in percolaat en vaste fase bij alle kolommen. Getallen in percentages van de toegevoerde hoeveelheid activiteit.

kolom	UITSPOELING			SORPTIE		GEBONDEN RESIDU	REST	KWIJT
	CO ₂	CF	int.	CF	int.			
KA-MONO	29	2	29	0	5	20	5	9
KA-DI	5	47	0	2	5	14	5	22
MA-MONO	30	4	4	1	1	11	6	44
MA-DI	7	1	2	8	6	50	3	23
RO-MONO	16	1	6	1	4	23	5	44
RO-DI	11	0	0	30	4	22	3	29
KO-MONO	19	1	0	1	12	41	4	22

N.B. CF = chloorfenol en int. = intermediair

Deze tabel levert de volgende informatie:

- Voor alle gronden (m.u.v. Kootwijk, waarvan het niet bekend is) geldt dat de totale uitspoeling van monochloorfenol groter is dan die van dichloorfenol.
- Er treedt nauwelijks uitspoeling op van niet-omgezette chloorfenolen, m.u.v. dichloorfenoluitspoeling uit Katwijkgrond.
- Uitspoeling van intermediären in aanzienlijke hoeveelheid treedt slechts op bij percolatie van monochloorfenol in Katwijkgrond.
- Het aandeel van tot kooldioxide gemineraliseerde chloorfenolen in de uitspoeling is voor alle gronden hoger, voor monochloorfenol dan voor dichloorfenol.
- Er vindt nauwelijks sorptie van monochloorfenolen plaats, wel enige sorptie van intermediären van monochloorfenol.
- Totale sorptie van dichloorfenol is hoger dan van monochloorfenol, en bij dichloorfenol treedt ook veel sorptie op van de fenolen zelf. De sorptie van dichloorfenol in Roldegrond is opvallend hoog.
- De hoeveelheid activiteit die in de kolom achterblijft als gebonden residu is in het algemeen veel hoger dan de reversibel gesorbeerde hoeveelheid. Dit geldt alleen niet voor de kolom Rolde/dichloorfenol, waar de sorptie erg hoog was.
- De gebonden residuvorming in de kolom Maasdijk/dichloorfenol is opvallend hoog.

Hoofdstuk 4 DISCUSSIE, CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

4.1 Discussie en conclusies

De totale recovery bij de uitgevoerde kolomexperimenten varieerde van 55% tot 90%. Er is geen verband geconstateerd tussen de totale recovery en de soort grond of de soort chloorfenol. Mogelijk ontsnapt er tijdens de percolatie $^{14}\text{CO}_2$ uit de kolom, hetzij aan het bovenoppervlak, hetzij uit de druppels percolaat alvorens deze in het opvangflesje (met loog) vallen. De rest van de activiteit zal waarschijnlijk kwijtraken bij de analyse van het kolommateriaal. Ten eerste kan alle CO_2 die nog in de kolom aanwezig is bij slachting ontsnappen. Ten tweede is bij de extractie van het kolommateriaal de activiteit gemeten van de petroleumetherfase (chloorfenolen) en van de boraxfase. Het is echter mogelijk dat zich ook activiteit bevindt juist op de grenslaag van borax en petroleumether, als er intermediairen aanwezig zijn met een hydrofobe en een hydrofiele zijde. Tot slot moet opgemerkt worden dat de bemonstering van het kolommateriaal fouten kan introduceren, daar het nemen van een representatief deelmonster vrij moeilijk is. Aldus geïntroduceerde fouten als gevolg van niet-perfekte menging van het materiaal kunnen echter zowel te hoge als te lage activiteiten opleveren, zodat het niet waarschijnlijk is dat dit een belangrijke oorzaak is voor het kwijtraken van activiteit. Tevens is geconstateerd dat de verschillen tussen duplometingen zelden meer dan 10% bedroegen.

De gehanteerde destructiemethode gaf een goede recovery. De activiteit in het kolommateriaal bevond zich vrijwel uitsluitend in de bovenste 10 cm van de kolommen.

Er trad voor geen van de gebruikte chloorfenolen en bij geen van de gebruikte soorten grond een volledige doorbraak op van de toegevoerde activiteitsconcentraties.

Binnen de tijdsduur van dit experiment werd de totale uitspoeling van activiteit in alle kolommen min of meer constant.

De totale uitspoeling van activiteit uit de kolommen nam af in onderstaande volgorde:

Katwijk-DCF	> Katwijk-MCF	> Rolde-MCF	> Rolde-DCF
	> Maasdijk-MCF	> Kootwijk-MCF	> Maasdijk-DCF
70 à 80%	50 à 60%	30%	10 à 15%

4-mono-chloorfenol breekt vrij gemakkelijk af, ook volledig tot koolstofdioxide. Daarom vindt uitspoeling van 4-mono-chloorfenol in geen van de vier soorten grond plaats.

In Katwijkgrond trad uitspoeling op van niet volledig gemineraliseerd monochloorfenol (dus nader te identificeren tussenprodukten). Dit wordt mogelijk veroorzaakt door het feit dat deze grond de chloorfenolen slecht vasthoudt (weinig

organische stof en hoge pH), in combinatie met het feit dat het aantal chloorfenolafbrekers in deze grond het laagst is zodat de verblijftijd in de kolom niet lang genoeg is om 100% volledige mineralisatie te krijgen.

In de gronden met een lage pH en een hoger organisch stofgehalte (Rolde en Kootwijk) die gepercoleerd werden met monochloorfenol bleef meer activiteit in de kolom achter. Deze gronden kunnen de biologisch omgezette chloorfenolen mogelijk beter binden. De activiteit in de kolommen bestaat waarschijnlijk voor een groot deel uit gebonden residuvorming.

Het percentage volledig gemineraliseerd monochloorfenol in het percolaat van de kolommen met Katwijk- en Maasdijkgrond is ongeveer 30%. Dit stemt niet goed overeen met resultaten van batch-experimenten door Weijnen et al (1989), waar het percentage volledige mineralisatie nooit hoger werd dan 20%. Blijkbaar zijn batch-experimenten wat dit betreft geen goede indicatie voor continue systemen.

3,4-Dichloorfenol wordt minder goed afgebroken dan 4-monochloorfenol. Daarom spoelt uit de Katwijkgrond, met weinig vastleggingsmogelijkheden, dichloorfenol uit, en wordt het in de kolommen met Maasdijk- en Roldegrond reversibel gesorbeerd aangetroffen. Dat de sorptie van dichloorfenol hoger is dan van monochloorfenol stemt overeen met de resultaten van eerder uitgevoerde sorptie-experimenten (Lagas et al, 1986b).

Dichloorfenol dat wel microbiologisch omgezet wordt, wordt grotendeels als gebonden residu in de bodem vastgelegd, en spoelt weinig uit.

Gezien de geconstateerde verschillen tussen mono- en dichloorfenol kunnen de resultaten van deze experimenten niet geëxtrapoleerd worden naar andere chloorfenolen.

4.2 Aanbevelingen

Het is raadzaam om met behulp van een model te berekenen of de in dit onderzoek geconstateerde uitspoeling van chloorfenolen of intermediairen daarvan uit Katwijkgrond (zandgrond met een hoge pH en weinig organische stof) ook kan plaatsvinden bij lagere, meer realistische percolatiesnelheden. Indien uit deze berekeningen blijkt dat hiervoor inderdaad gevaar bestaat zouden soortgelijke experimenten als in dit onderzoek uitgevoerd moeten worden bij lagere percolatiesnelheid.

Bij herhaling van de experimenten is het nuttig om:

- het experiment een langere tijd door te laten gaan om te beoordelen of de uitspoeling inderdaad constant wordt;
- aan iedere percolaatfractie $^{14}\text{CO}_2$ -metingen te doen, t.b.v. het sluitend maken van de massabalans;

- voor de analyse van het kolommateriaal een kleine bovenfractie van de kolom te gebruiken (<5 cm);
- bij extractie van het kolommateriaal de activiteit van de boraxfase ook te bepalen alvorens petroleumether toe te voegen om zo te kunnen onderzoeken of er zich na toevoegen van petroleumether activiteit in de grenslaag tussen petroleumether en borax ophoopt. Mogelijk kan hierdoor de massabalans verder gesloten worden;
- ook andere chloorfenolen te testen.

Als ook bij lage percolatiesnelheden uitspoeling van intermediairen optreedt verdient het aanbeveling de structuur hiervan op te helderen, om te kunnen beoordelen of dit bedreigende stoffen betreft.

Er is gebleken dat een groot deel van de activiteit als gebonden residu in de kolommen achterblijft. Om te onderzoeken of dit verbindingen betreft die na verloop van tijd weer in de bodemoplossing terecht kunnen komen en alsnog uitspoelen zouden desorptie-experimenten uitgevoerd moeten worden.

LITERATUUR

Berg, R. van den,
Gedrag van chloorfenolen in de bodem. Resultaten van het
biodegradatie-onderzoek,
RIVM-rapport nr. 728603004, Bilthoven, 1989.

Deul, P.C.,
Mobiliteit en afbreekbaarheid van chloorfenolen in de grond,
RIVM-rapport nr. 728603002, Bilthoven, 1987.

Lagas, P., S. van den Berg, P. van Dordrecht en H. Mesters-
Backhuys,
Voorschriften voor bodemanalyse,
RIVM-rapport nr. 847221001, Bilthoven, 1986a.

Lagas, P., R. van den Berg, S. van den Berg en J.A.A.M.
Wondergem-van Eijk,
Gedrag en effecten van chloorfenolen in de bodem,
RIVM-rapport nr. 728603003, Bilthoven, 1988.

Lagas, P., M.C. Snell en H. Wytzes,
Sorptie van chloorfenolen in de bodem,
RIVM-rapport nr. 728603001, Bilthoven, 1986b.

Weijnen, P.H.C., R. van den Berg en S. van den Berg,
Biodegradatie van chloorfenolen in de bodem,
RIVM-rapport nr. 728603005, Bilthoven, 1989.

KOLOM Gemiddelde hoeveelheid gepercoleerde vloeistof
 per 24 uur gedurende het gehele kolomexperiment
 in ml.

Katwijk-MCF	37.0
Katwijk-DCF	39.2
Maasdijk-MCF	34.8
Maasdijk-DCF	37.3
Rolde-MCF	33.5
Rolde-DCF	43.5
Kootwijk-MCF	41.0

Bijlage B : ANALYSEMETHODEN PERCOLAAT

B.1 Totale activiteitsmeting percolaat

Ter bepaling van de totale radio-activiteit die zich in een percolaatmonster bevindt, wordt hieruit met behulp van een pipet een deelmonster van 5 ml genomen.. Dit wordt overgedaan in een plastic telpotje van 20 ml. Er wordt 10 ml instagel toegevoegd en het potje wordt na sluiting geschud.

De radio-activiteit wordt bepaald in een vloeistof-scintillatieteller (Packard 1500 Liquid Scintillation Analyzer). De telling wordt in duplo uitgevoerd met een maximale teltijd van 30 minuten. Er wordt altijd een achtergrondmonster (synthetisch regenwater) meegemeten, om achteraf te kunnen corrigeren voor achtergrondstraling. De toevoervloeistoffen van de kolommen worden meegemeten als standaardmonsters.

B.2 Extractie van percolaat

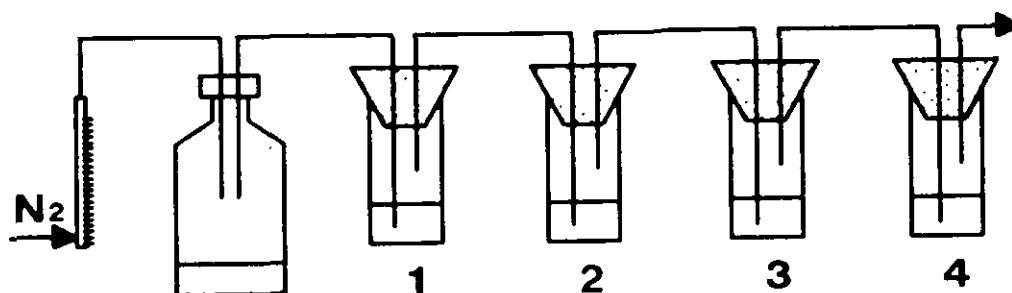
Een deelmonster van 5 ml percolaat wordt overgedaan in een 50 ml flesje. Hierbij wordt met een dispenser 10 ml borax-oplossing gevoegd. Dit is een oplossing van di-natrium-tetraboraat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) met een concentratie van 18.47 g/l en een pH die door toevoëging van kaliumhydroxide op 13.5 is gebracht. De flesjes worden gesloten en 10 minuten op hoge snelheid geschud. Daarna wordt met een pipet 675 ul azijnzuuranhydride toegevoegd, en met een dispenser 5 ml petroleum-ether. Hierna wordt nogmaals 10 minuten geschud. De inhoud van de flesjes wordt overgegoten in centrifugebuizen. Afhankelijk van het feit of er een goede fasescheiding is opgetreden worden de flesjes 10 minuten gecentrifugeerd bij circa 2500 rpm. Van de bovenste laag (petroleum-etherfase) wordt 1 ml afgepipetteerd en overgedaan in een 5 ml plastic telflesje. Dit monster wordt vermengd met 2 ml instagel en geteld in de vloeistof-scintillatieteller. Als blanco wordt 1 ml zuivere petroleum-ether meegeteld. Tevens worden standaardextracties uitgevoerd met de toevoeroplossingen van de kolommen.

B.3 Meting van $^{14}\text{CO}_2$ in percolaat

Een deelmonster van 10 ml percolaat wordt met een pipet overgebracht in een een 50 ml flesje. Het flesje wordt afgesloten met een dopje met septum. Door de vloeistof wordt stikstof geleid met een flow van 100 ml/min door twee stalen capillairen door het septum te duwen tot in de vloeistof. Eén is de N_2 -aanvoer, en met de ander wordt de gasfase weer afgevoerd. Aan de vloeistof wordt vervolgens met een door het septum gestoken injectienaald 1 ml 4 N H_2SO_4 toegevoegd. De injectienaald blijft in het septum zitten om geen gaatje achter

te laten waardoor gas kan ontsnappen. Door dit aanzuren kan CO_2 vrijkomen en met de stikstof mee de afvoerleiding instromen. De afvoerleiding leidt achteréenvolgens door 4 plastic telflesjes van 20 ml die zijn afgesloten met een kurkje waardoor ook een aan- en een afvoerleidinkje aangebracht zijn. De eerste twee potjes bevatten ieder 3 ml hexaan en 7 ml instagel, en zijn bedoeld om eventuele vluchtige organische verbindingen op te vangen. Potjes 3 en 4 bevatten 8 ml Carbosorb, een vloeisof die CO_2 bindt. Op deze wijze wordt ieder monster 12 minuten lang doorgeblazen. Daarna wordt de gaskraan dichtgedraaid en worden de telpotjes van achter naar voren verwijderd. Het tweede potje met hexaan en instagel wordt niet na ieder monster vervangen. Het is een controlepotje wat alleen na afloop van de hele serie geteld wordt. De potjes met hexaan/instagel kunnen direkt geteld worden met de vloeistofscintillatieteller. Aan de potjes met Carbosorb wordt 12 ml permafluor als telvloeistof toegevoegd alvorens ze ook geteld worden.

Tijdens de experimenten is gebleken dat ook in het eerste opvangpotje voor organische verbindingen telkens opnieuw geen radio-activiteit werd gemeten. Hetzelfde gold voor het tweede Carbosorb-potje. Daarom zijn in het vervolg van de experimenten de potjes 1, 2 en 4 allemaal slechts aan het eind ter controle gemeten, en werd na elk monster alleen potje 3 met carbosorb vervangen. Zie voor de opstelling figuur B.1.



Figuur B.1 : Schematisch overzicht van de gebruikte opstelling voor het meten van $^{14}\text{CO}_2$.

Bijlage C : ANALYSEMETHODEN GROND

C.1 Destructie van de grond

De grond en de daaraan gebonden stoffen worden gedestruëerd. De CO_2 die hierbij ontstaat wordt opgevangen in loog, en daarna geteld in de vloeistofscintillatieteller om de hoeveelheid $^{14}\text{CO}_2$ te bepalen. Dit gelabeld koolstofdioxide moet dan afkomstig zijn van chloorfenolen of afbraakproducten hiervan. In dit geval werden niet alleen de chloorfenolen en afbraakproducten bepaald die als gebonden residu aanwezig waren, want er is niet eerst geëxtraheerd om de extraheerbare producten te verwijderen. Omdat de grond erg nat was kon zich ook nog radio-activiteit in de vloeistoffase bevinden. Hier is later voor gecorrigeerd m.b.v. het vochtgehalte en de activiteit van de laatste percolaatfractie. Aldus kon bepaald worden hoeveel radio-activiteit in totaal in de kolommen was achtergebleven.

De werkwijze van de destructie is als volgt:
Een deelmonster van twee gram natte grond wordt onderin een destructiebuis gebracht. Hieraan wordt 1 g kaliumbichromaat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) toegevoegd, en 5 ml zuurmengsel. Dit mengsel bestaat voor 60% uit zwavelzuur (H_2SO_4) en voor 40% uit fosforzuur (H_3PO_4). Na toevoegen van het zuur wordt onmiddellijk een telpotje met 8 ml 1 normaal natronloog in de buis gebracht. De buizen zijn hiertoe uitgerust met glazen steunpuntjes erin waar het telpotje op blijft hangen als men het in de buis laat zakken. De buis wordt hierna onmiddellijk afgesloten. Er wordt 3 kwartier gedestruëerd in een destructieblok met een temperatuur van 160 °C. De buizen blijven overnacht staan om af te koelen.

De volgende dag wordt het telpotje met loog verwijderd. Hieraan wordt 8 ml water toegevoegd om de electrolyt-concentratie te verlagen ten behoeve van de telling. Het verdunde loog wordt in porties van 4 ml geteld in telpotjes met 16 ml instagel erbij in de vloeistofscintillatieteller.

Er werden ook standaarddestructies uitgevoerd met schone grond waaraan een bekende hoeveelheid chloorfenol werd toegevoegd.

C.2 Extractie van grond

De extractie van de grond wordt op bijna dezelfde wijze uitgevoerd als de extractie van het percolaat (zie Bijlage B.2). Er wordt 10 g grond gebruikt, die eerst wordt geëxtraheerd met 20 ml borax, en vervolgens met 1.35 ml azijnzuuranhydride en 10 ml petroleum-ether.

Na toevoegen van de borax worden de flesjes in het geval van grond behalve geschud ook nog een uur in een ultrasoonbad geplaatst. Na het schudden met azijnzuuranhydride en petroleum-ether wordt het mengsel in een centrifugebuis gedaan en in alle gevallen gecentrifugeerd.

Van de petroleum-etherfase wordt 1 ml geteld met 2 ml instagel in een klein telflesje in de vloeistofscintillatieteller. Van de borax-fase wordt een monster van 2 ml genomen waarmee een destructie uitgevoerd wordt (zie Bijlage C.3).

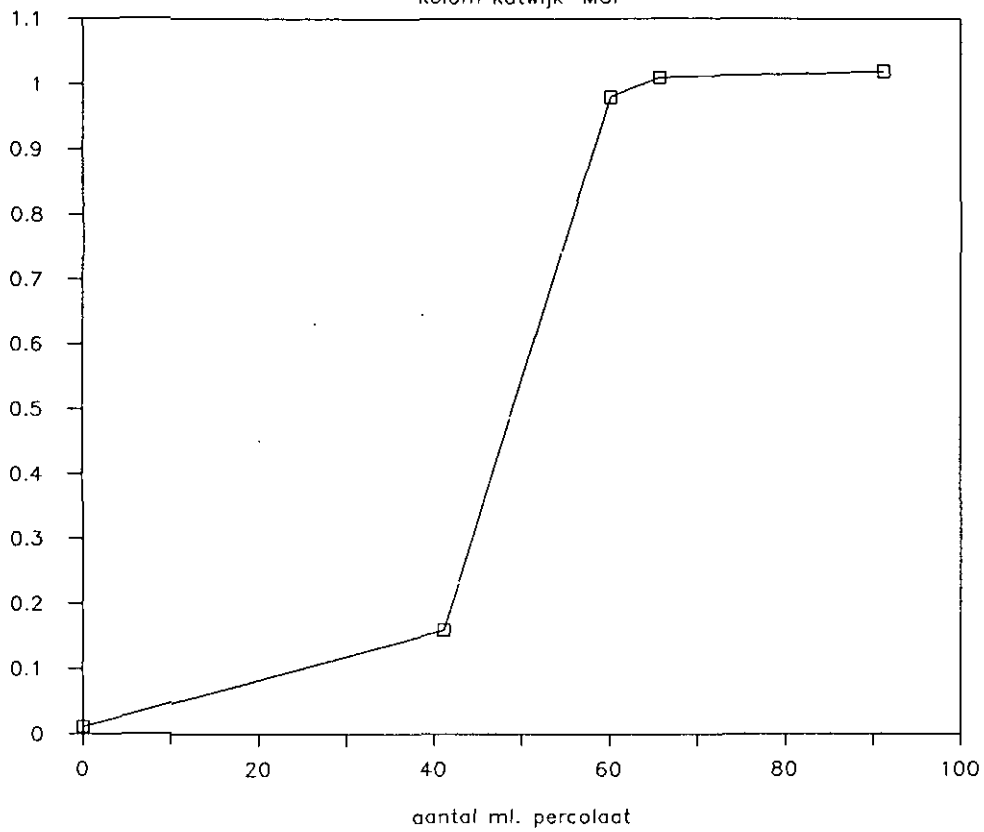
C.3 Destructie van de borax-fase

Voor destructie van de boraxfase wordt na de grondextractie (zie Bijlage C.2) een monster van 2 ml genomen van de boraxfase. Dit wordt in plaats van grond in een destructiebuis gebracht. De verdere werkwijze is identiek aan die van de gronddestructie (zie Bijlage C.1).

CHLORIDE DOORBRAAKCURVE

kolom katwijk-MCF

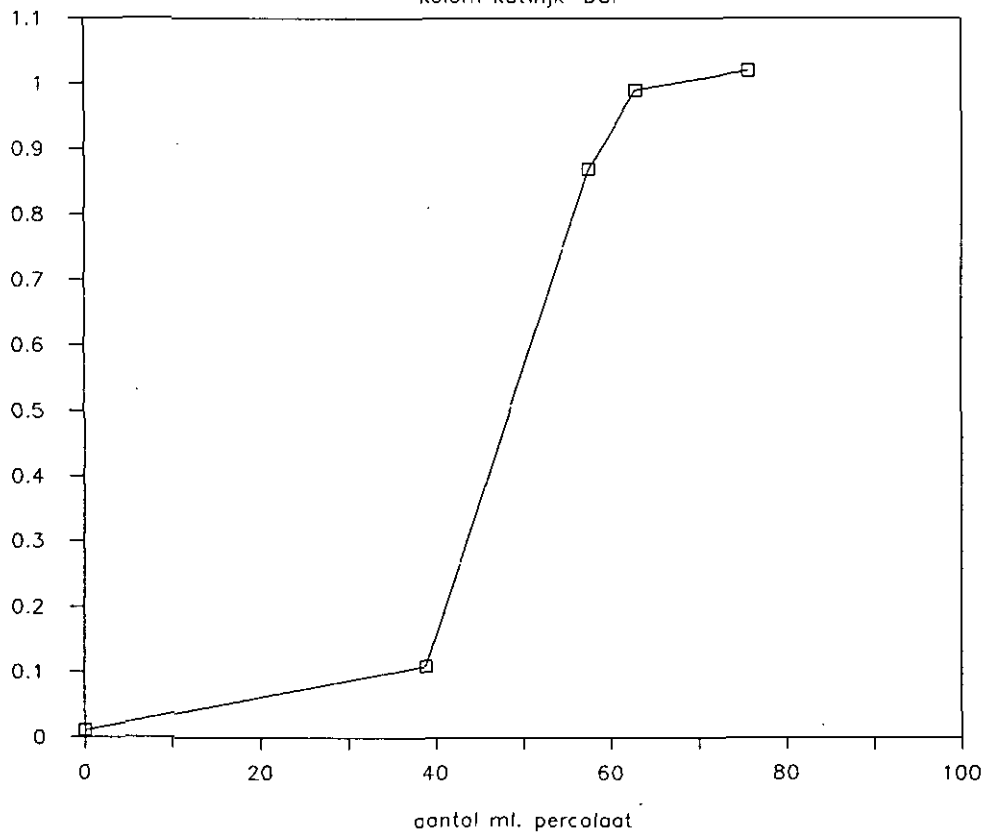
[chloride]percolaat/[chloride]toevoer



CHLORIDE DOORBRAAKCURVE

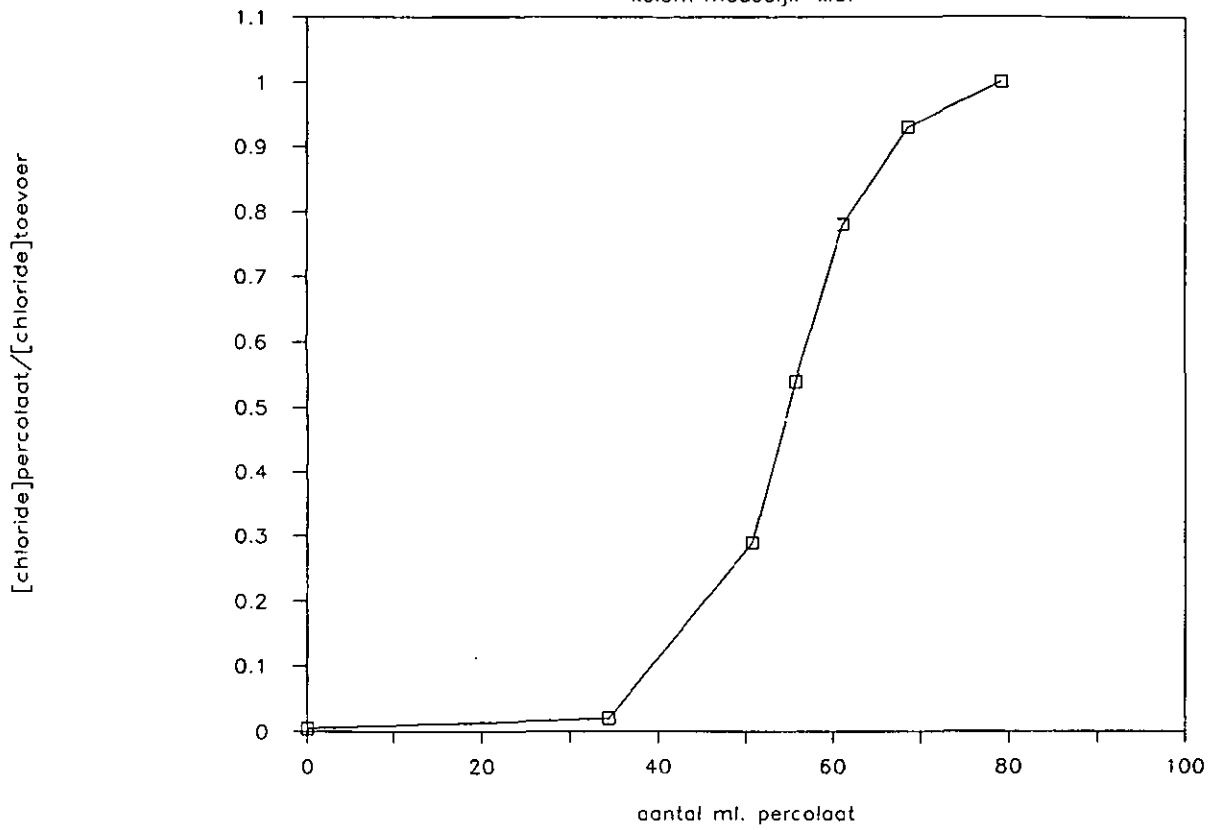
kolom katwijk-DCF

[chloride]percolaat/[chloride]toevoer



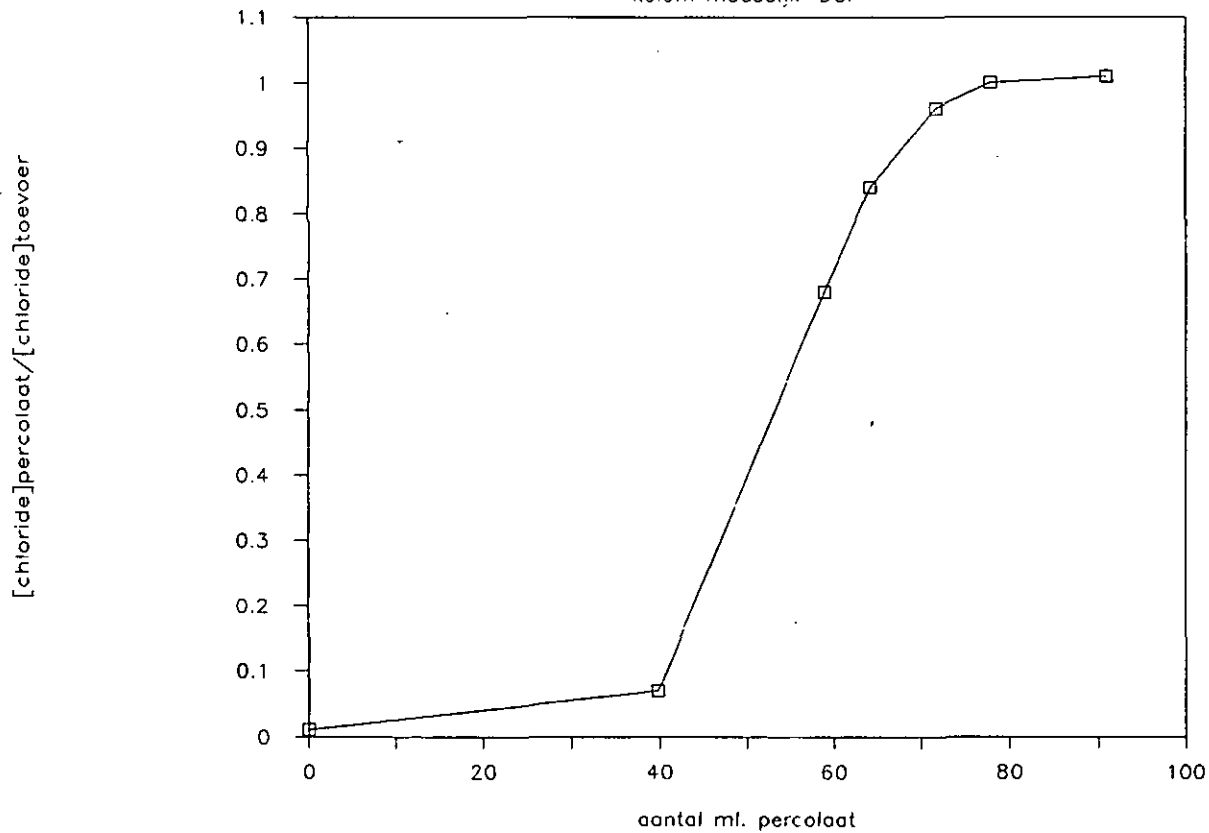
CHLORIDE DOORBRAAKCURVE

kolom maasdijk-MCF



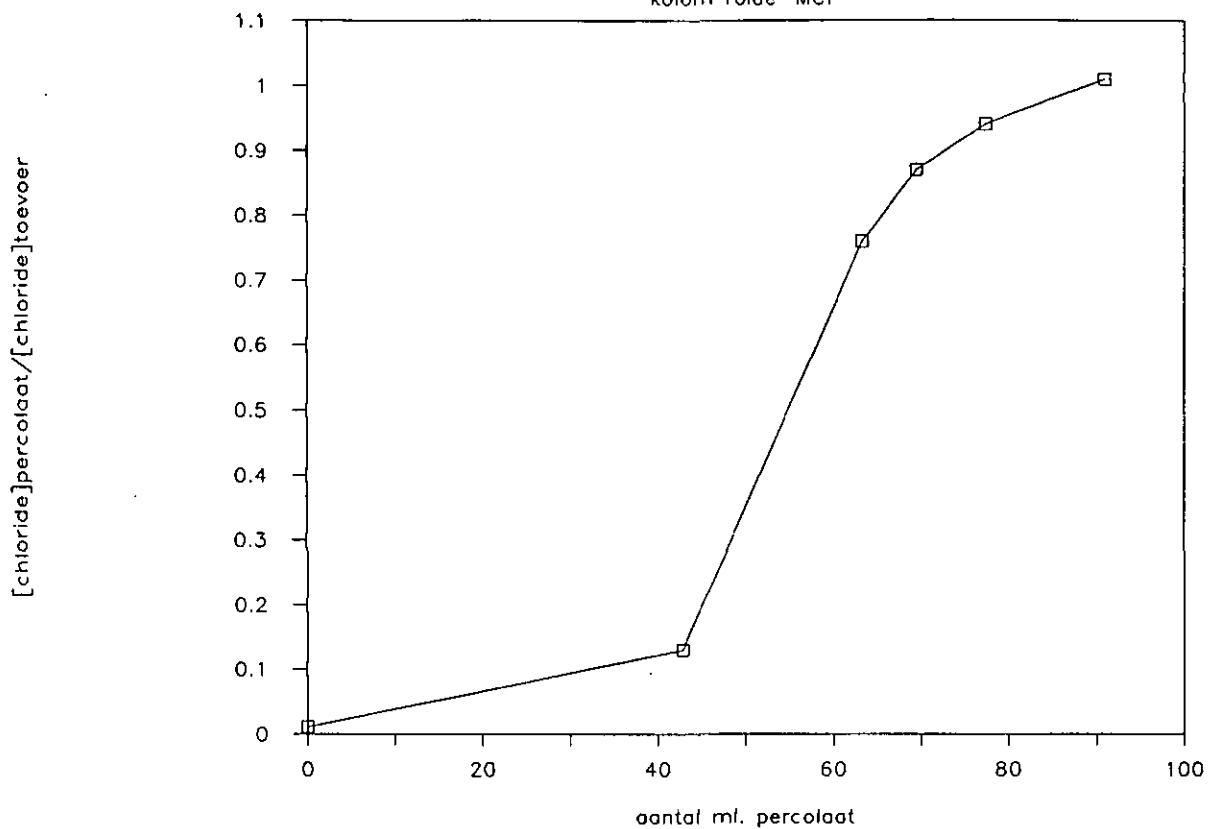
CHLORIDE DOORBRAAKCURVE

kolom maasdijk-DCF



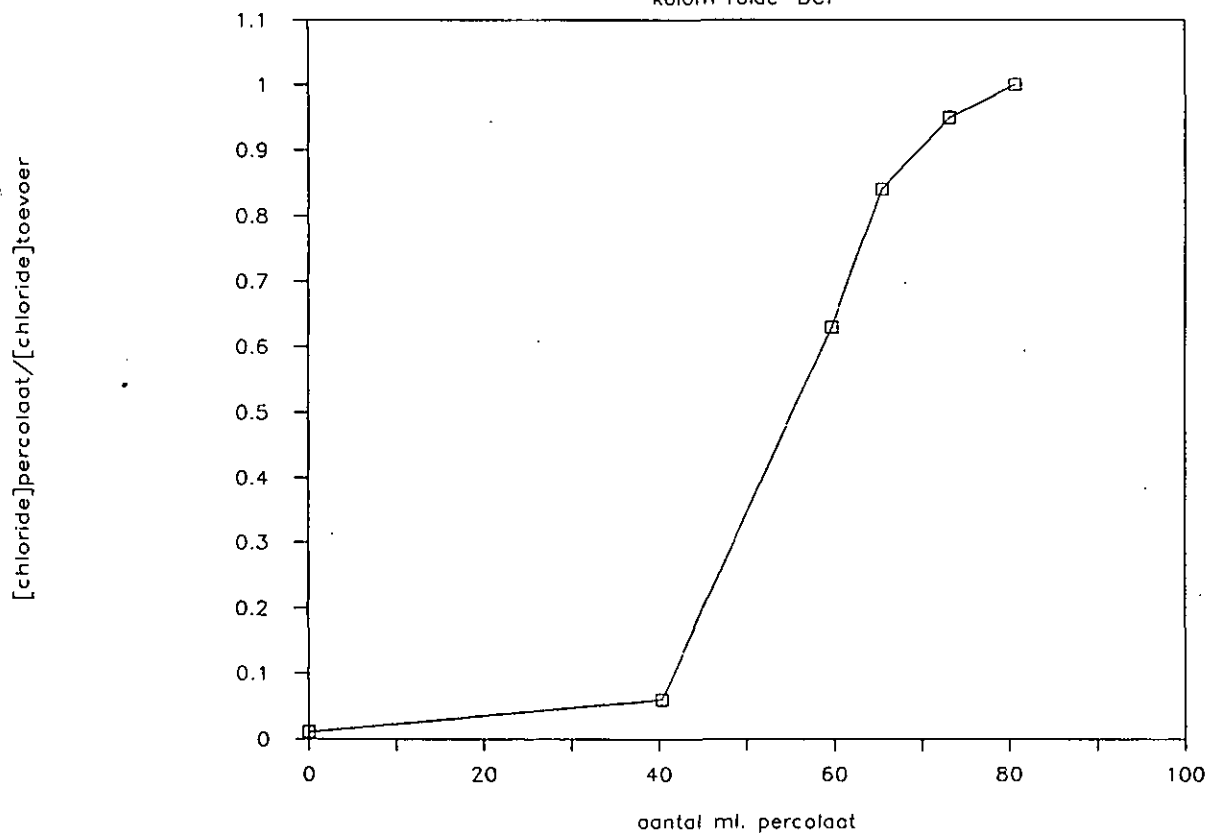
CHLORIDE DOORBRAAKCURVE

kolom rolde-MCF



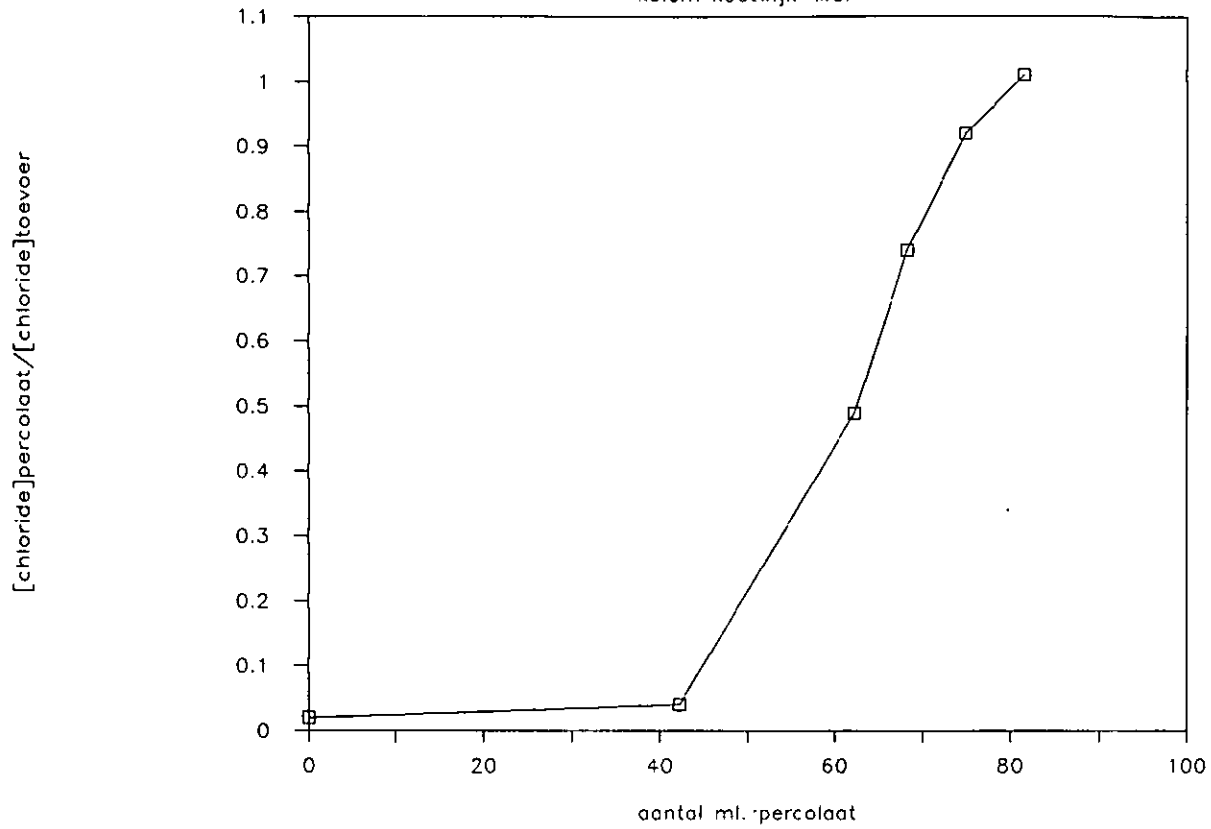
CHLORIDE DOORBRAAKCURVE

kolom rolde-DCF



CHLORIDE DOORBRAAKCURVE

kolom kootwijk-MCF



Tabel E.1

Katwijk-MCF

serie	ml	%totaal	%MCF	%MCF/tot	%CO2	%CO2/tot
1	39.9	0.04				
2	74.9	32	1.4	4.3	14.1	44.1
3	168.9	44	1.7	3.9	4.3	9.8
4	197.1	47	1.2	2.5		
5	233.6	48	1.8	3.8	23.1	48.1
6	268.9	39	2.5	6.3		
7	308.9	46	0.9	1.9	17.3	37.6
8	416.9	45	0.6	1.2	24.6	54.7
9	493.5	46	1.5	3.2		
10	572.5	45	1.3	2.8		
11	682.5	53	2.0	3.8	27.0	50.9
12	769.9	56	1.6	2.9	27.5	49.1
13	848.9	50	2.3	4.5		
14	963.1	56	5.0	9.0		

Tabel E.2

Katwijk-DCF

serie	ml	%totaal	%DCF	%DCF/tot	%CO2	%CO2/tot
1	39.8	0.01				
2	77.4	17	19.0	111.7	1.1	6.5
3	178.5	55	46.6	84.8	11.9	21.6
4	218.7	45	42.9	95.3		
5	255.2	39	33.9	86.8	0.9	2.3
6	296.9	26	18.6	71.7		
7	342.1	31	17.3	55.8	5.7	18.4
8	451.2	38	27.3	71.9	5.3	13.9
9	488.7	43	32.2	74.8		
10	520.9	47	39.2	83.5		
11	563.6	50	43.3	86.7	3.7	7.4
12	601.1	56	51.9	92.8		
13	719.9	64	41.4	64.6	3.2	5.2
14	807.8	72	65.4	90.8		
15	846.8	72	64.8	90.0	6.8	9.4
16	898.8	73	68.5	93.8		
17	1019.0	75	68.6	91.5		

Tabel E.3

Maasdijk-MCF

serie	ml	%totaal	%MCF	%MCF/tot	%CO2	%CO2/tot
1	38.8	0.01				
2	73.1	4.3	0.5	11.9	3.2	74.4
3	165.1	23	1.3	5.7	23.8	103.5
4	211.4	34	1.7	5.0		
5	258.2	34	1.8	5.4	30.5	89.7
6	290.0	28	1.0	3.7		
7	325.8	39	1.0	2.4	22.1	56.7
8	434.6	42	1.0	2.4	40.7	96.9
9	496.6	50	2.5	5.0		
10	559.5	36	2.7	7.6		
11	676.5	47	1.6	3.3	6.1	13.0
12	744.8	54	1.8	3.3	14.1	26.1
13	806.2	50	1.6	3.3		
14	904.2	48	1.8	3.8		

Tabel E.4

Maasdijk-DCF

serie	ml	%totaal	%DCF	%DCF/tot	%CO2	%CO2/tot
1	40.5	0.0				
2	80.5	1.2	0.2	14.2	0.0	0.0
3	183.4	4.5	0.4	7.3	11.9	264.4
4	227.0	8.3	0.6	6.9		
5	264.6	8.6	1.4	16.1	5.0	58.1
6	310.4	7.8	0.5	6.3		
7	357.0	9.6	0.4	4.2	6.1	63.5
8	474.3	10	0.5	4.7	7.3	73.0
9	549.4	11	0.6	5.1		
10	613.8	13	0.8	5.8		
11	720.6	13	0.7	5.3	8.6	66.2
12	793.5	13	0.6	4.4	9.3	71.5
13	869.4	14	0.6	3.9		
14	969.4	14	0.6	4.5		

Tabel E.5

Rolde-MCF

serie	ml	%totaal	%MCF	%MCF/tot	%CO2	%CO2/tot
1	38.0	0.01				
2	76.3	2	0.3	14.5	1.6	80.0
3	176.9	14	0.6	3.5	16.8	120.0
4	215.9	26	1.5	5.9		
5	253.9	28	1.4	5.1	24.4	106.1
6	291.8	23	1.1	4.8		
7	334.6	29	1.0	3.3	24.1	63.1
8	435.7	29	0.3	0.9	26.6	91.7
9	493.3	31	1.4	4.4		
10	534.9	29	1.5	5.3		
11	638.1	26	1.3	5.1	9.6	36.9
12	712.8	28	0.7	2.4	13.7	48.9
13	762.4	25	0.8	3.1		
14	870.3	25	0.9	3.4		

Tabel E.6

Rolde-DCF

serie	ml	%totaal	%DCF	%DCF/tot	%CO2	%CO2/tot
1	46.2	0.02				
2	91.1	2.0	0.3	17.0	0.9	45.0
3	215.3	5.5	0.7	11.2	10.8	196.4
4	264.8	9.9	0.5	5.5		
5	312.6	12	0.7	5.7	8.0	66.7
6	363.2	11	0.5	4.1		
7	418.9	13	0.5	3.9	9.9	76.2
8	551.9	11	0.2	1.5	10.0	90.9
9	645.8	11	0.5	4.6		
10	705.7	14	0.5	3.4		
11	835.1	14	0.7	3.0	17.8	127.1
12	930.3	12	0.5	3.9	9.4	78.3
13	1022.5	10	0.5	4.6		
14	1132.2	26	0.8	3.2		

Kootwijk-MCF - 32 -

Tabel E.7

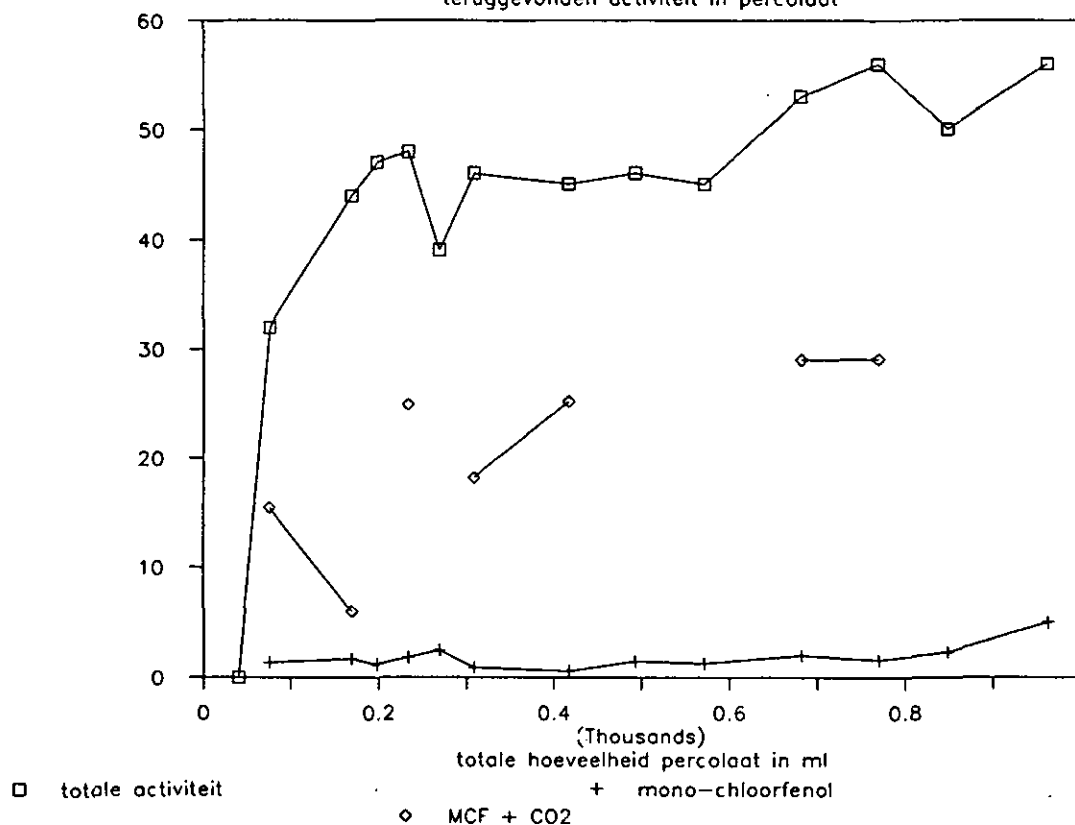
serie	ml	%totaal	%MCF	%MCF/tot	%CO2	%CO2/tot
1	43.9	0.05				
2	87.5	3	0.5	15.7	3.1	103.3
3	201.0	11	0.9	8.5	17.0	154.5
4	248.5	23	1.4	6.0		
5	292.1	23	1.4	5.9	16.9	73.5
6	334.6	20	0.9	4.6		
7	378.4	25	0.5	2.0	23.1	92.4
8	498.5	26	0.8	3.2	24.8	95.4
9	579.2	25	1.3	5.2		
10	648.5	31	1.3	4.3		
11	779.2	18	0.5	2.9	11.4	63.3
12	870.3	31	1.3	4.3	18.8	60.6
13	953.2	27	1.1	4.2		
14	1065.6	13	0.5	3.9		

Figuur F.1

KATWIJK-MONOCHELOORFENOL

teruggevonden activiteit in percolaat

% van toevoeractiviteit

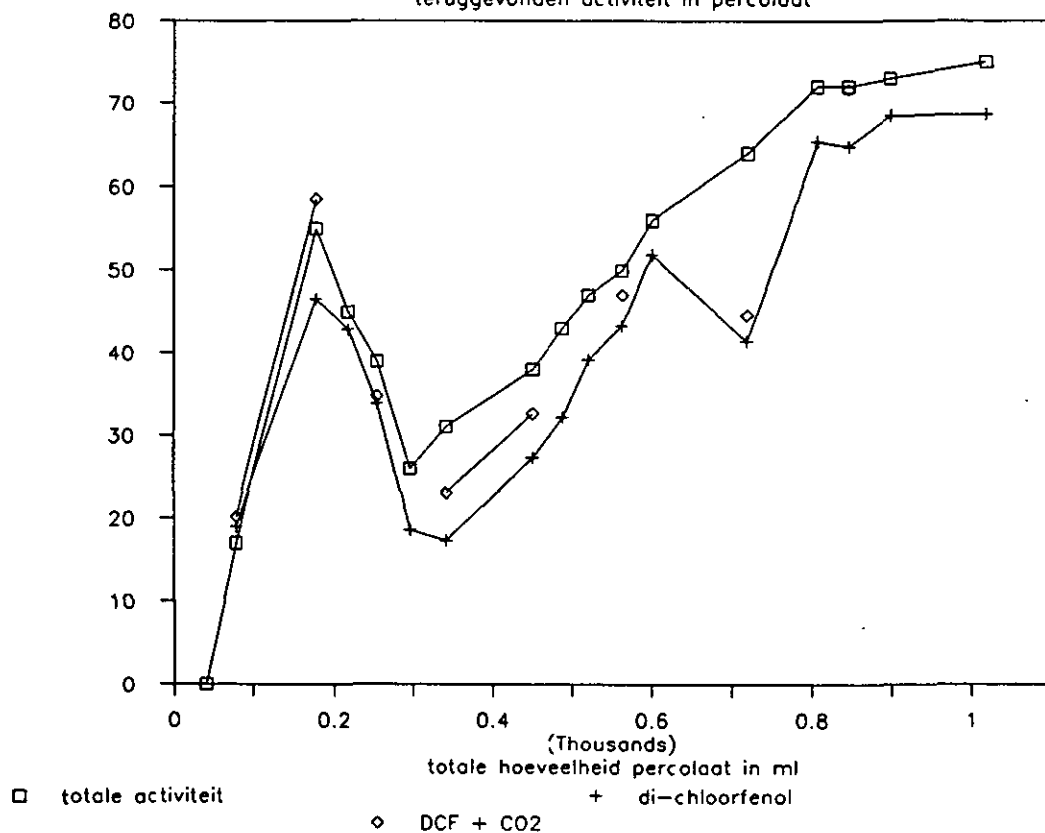


Figuur F.2

KATWIJK-DICHELOORFENOL

teruggevonden activiteit in percolaat

% van toevoeractiviteit

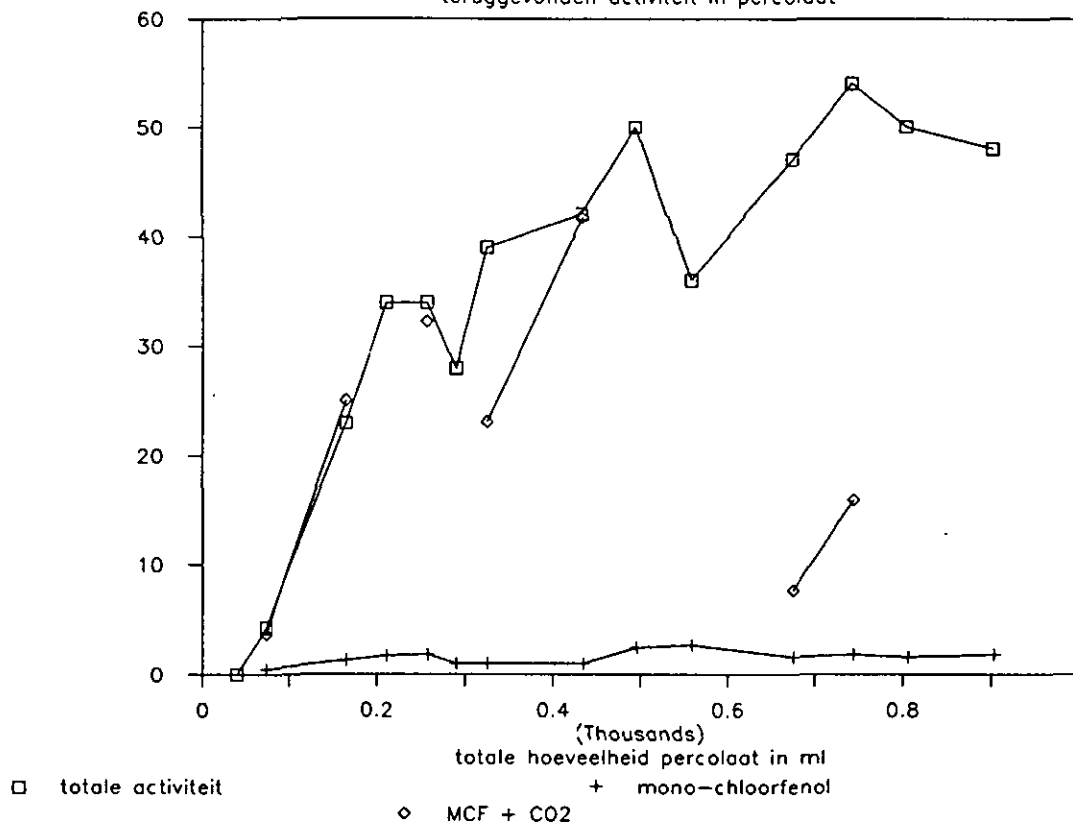


Figuur F.3

MAASDIJK-MONOCHELOORFENOL

teruggevonden activiteit in percolaat

% van toevoeractiviteit

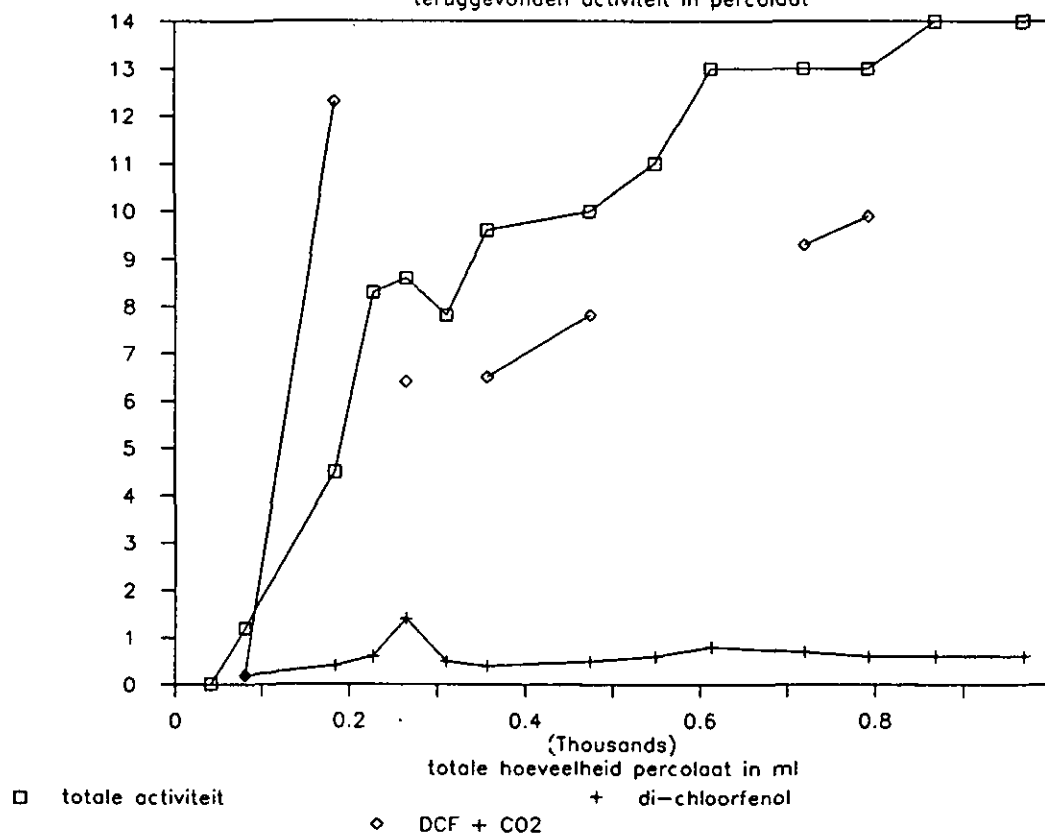


Figuur F.4

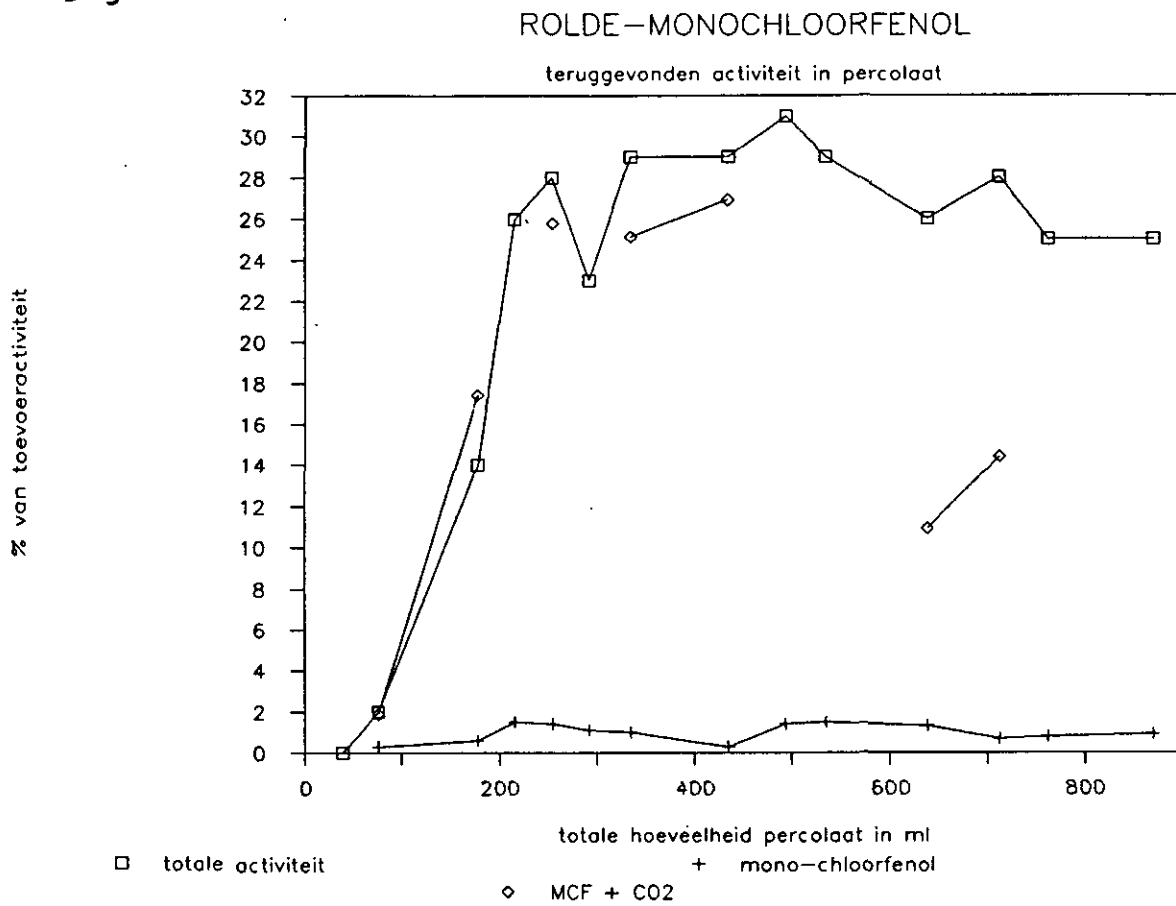
MAASDIJK-DICHELOORFENOL

teruggevonden activiteit in percolaat

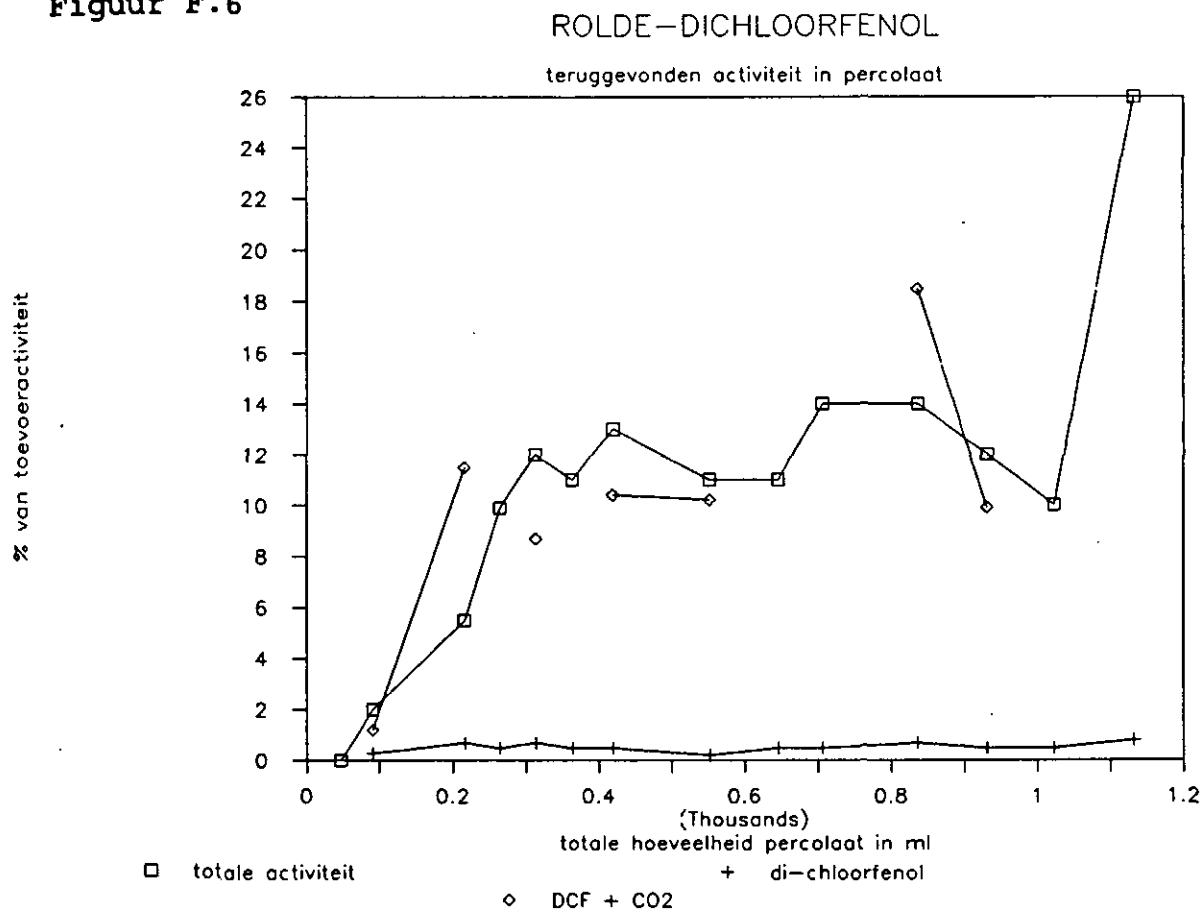
% van toevoeractiviteit



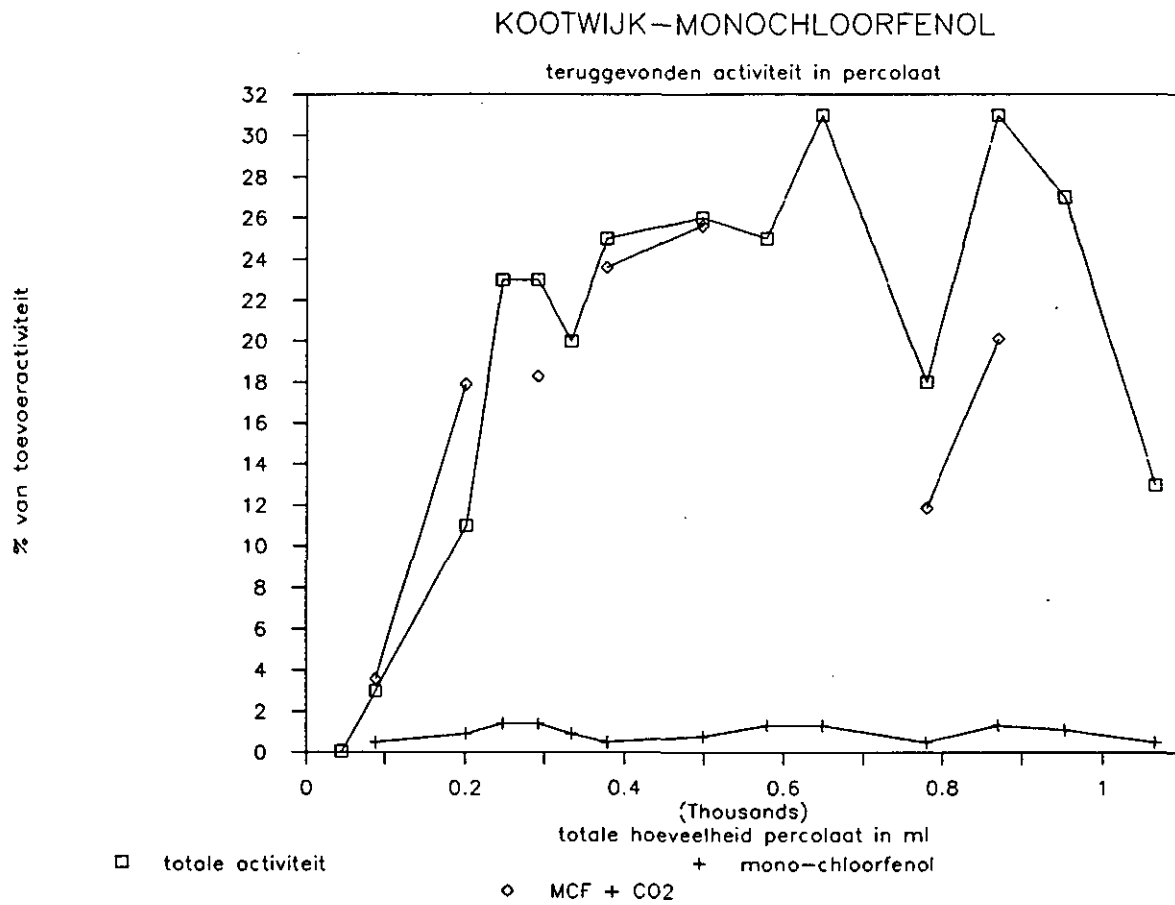
Figuur F.5



Figuur F.6



Figuur F.7



Tabel G: BALANS TERUGGEVONDEN ACTIVITEIT NA SLACHTEN KOLOMMEN

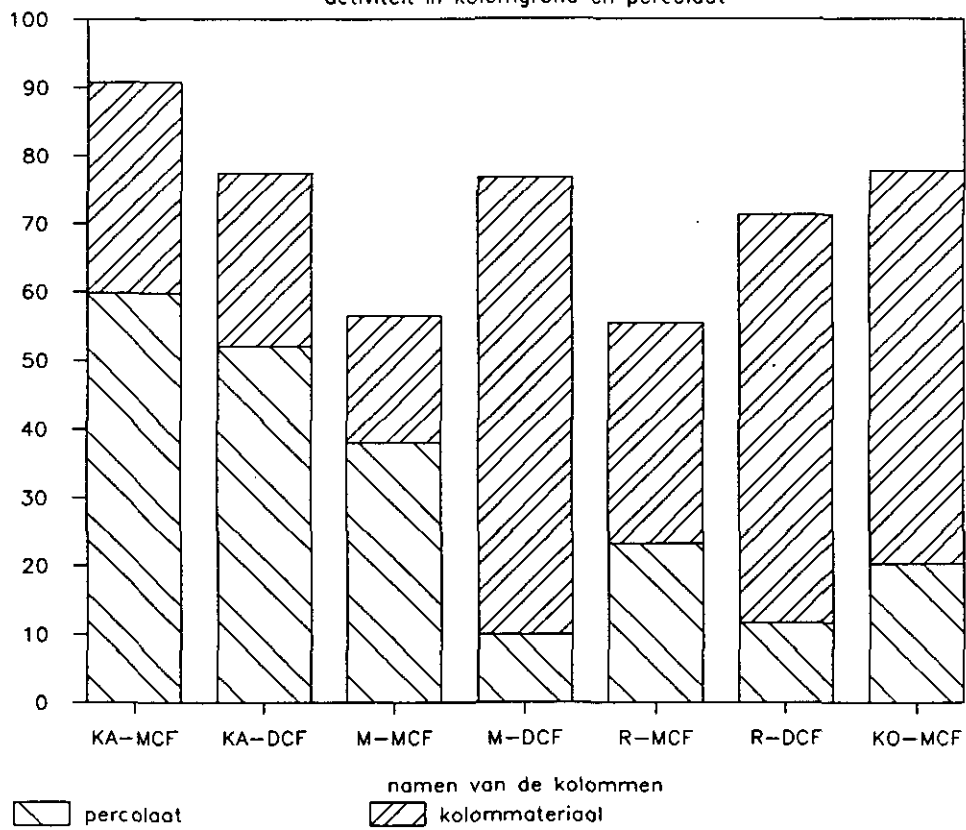
KOLOM	totaal in (Bq)	totaal uit (Bq)	totaal grond(Bq)	kwarts + grond(Bq)	%terug totaal	% uit- spoeling	% in kolom
KA-MCF	45813	27417	12608	14164	90.8	59.8	30.9
KA-DCF	61692	32073	14186	15742	77.5	52.0	25.5
M-MCF	43011	16348	6398	7954	56.5	38.0	18.5
M-DCF	58689	5834	37673	39229	76.8	9.9	66.8
R-MCF	41399	9663	11761	13317	55.5	23.3	32.2
R-DCF	68545	7976	39383	40939	71.4	11.6	59.7
KO-MCF	50689	10269	27612	29168	77.8	20.3	57.5

In deze tabel zijn achtereenvolgens vermeld de totale hoeveelheid toegevoerde activiteit per kolom, de totale hoeveelheid afgevoerde activiteit per kolom, de totale hoeveelheid activiteit die zich derhalve nog in de grond moet bevinden, de totale hoeveelheid die zich in grond en kwartslaagjes moet bevinden, het percentage van de toegevoerde activiteit dat in totaal teruggevonden is, het percentage van de toegevoerde activiteit dat teruggevonden is in het percolaat (uitspoeling), en het percentage dat teruggevonden is in de kolom.

Figuur G

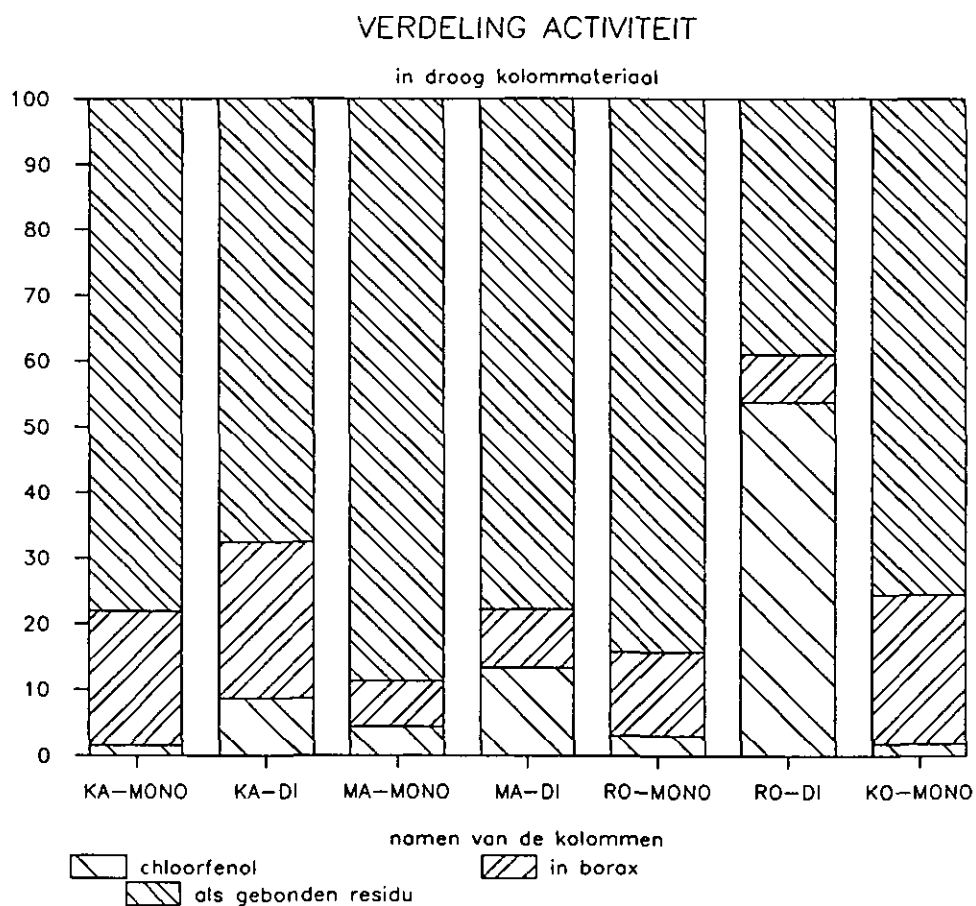
TOTALE RECOVERY KOLOMEXPERIMENT

activiteit in kolomgrond en percolaat

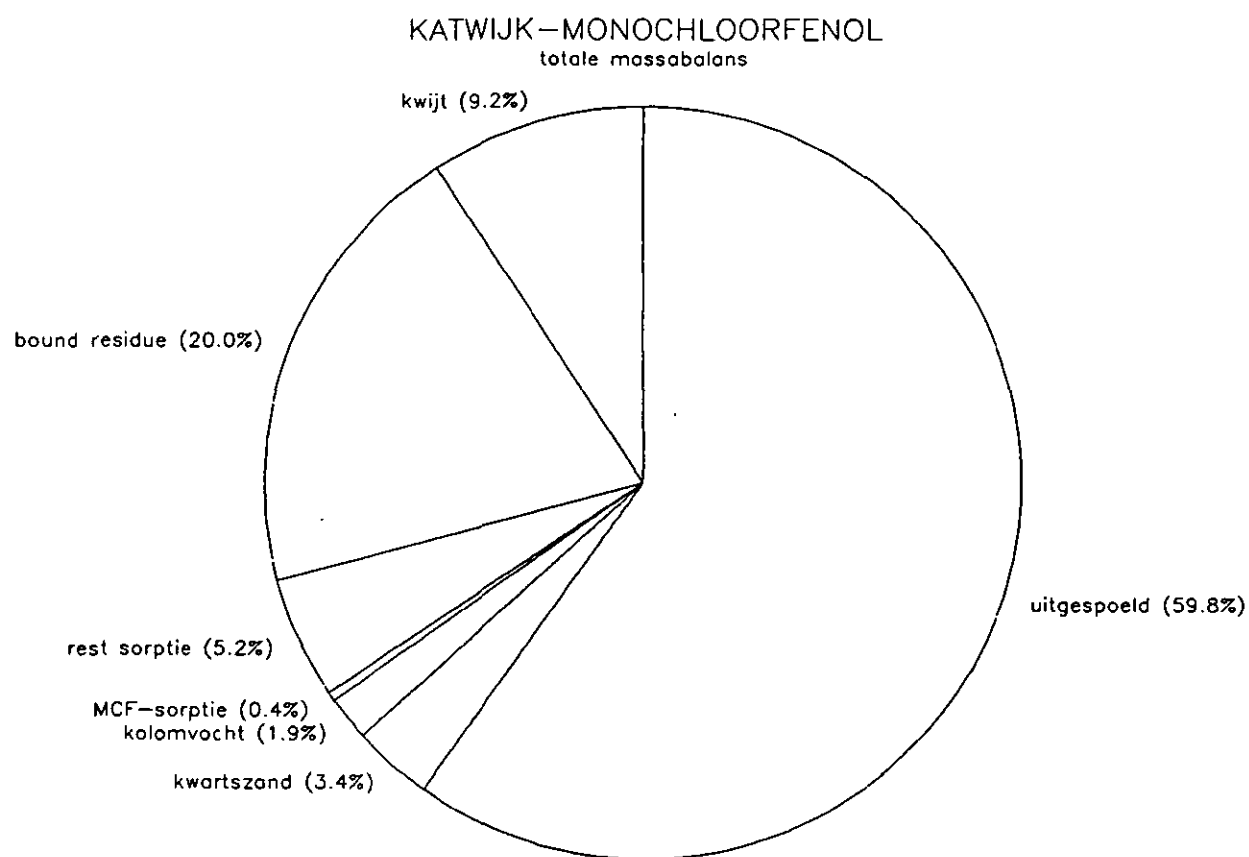


Figuur H

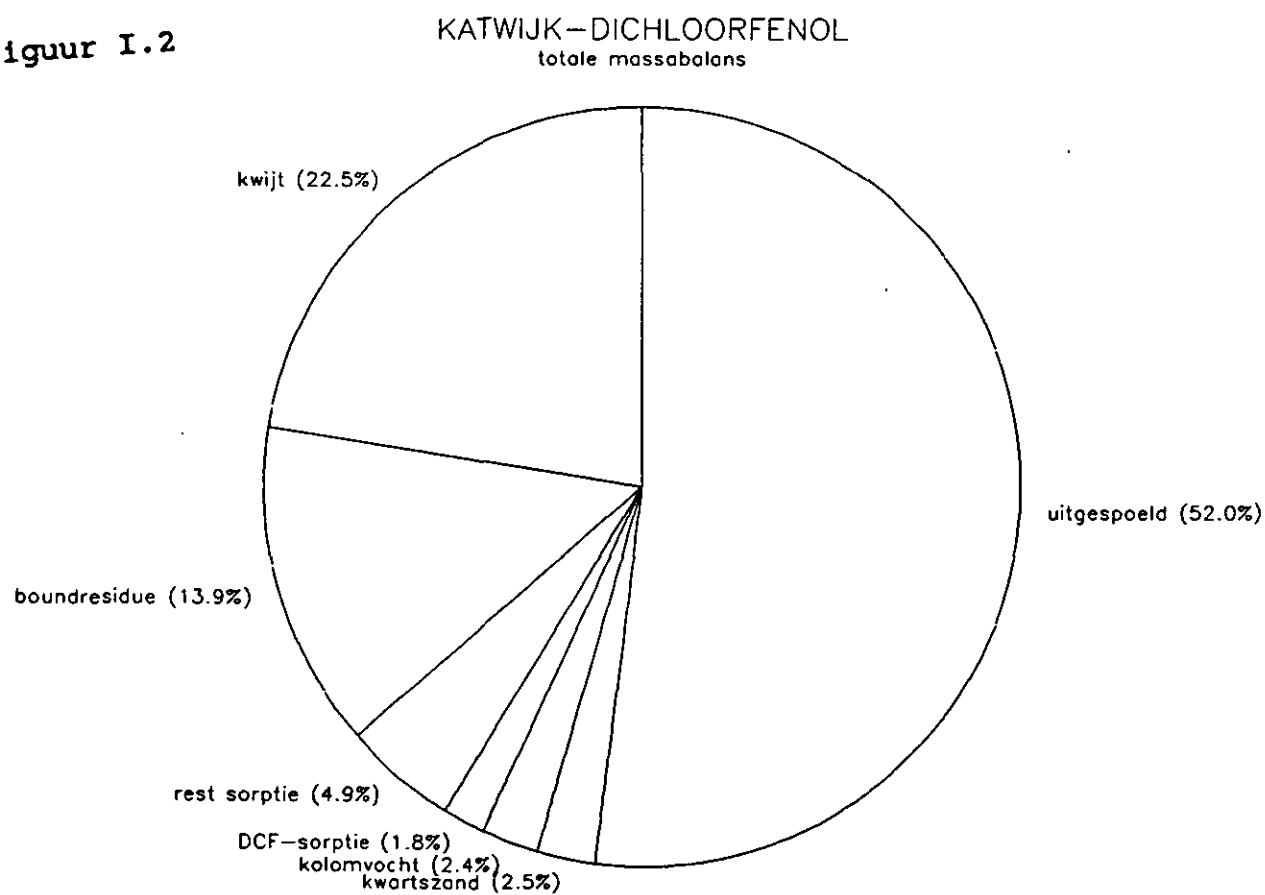
% van totale activiteit in droge kolom



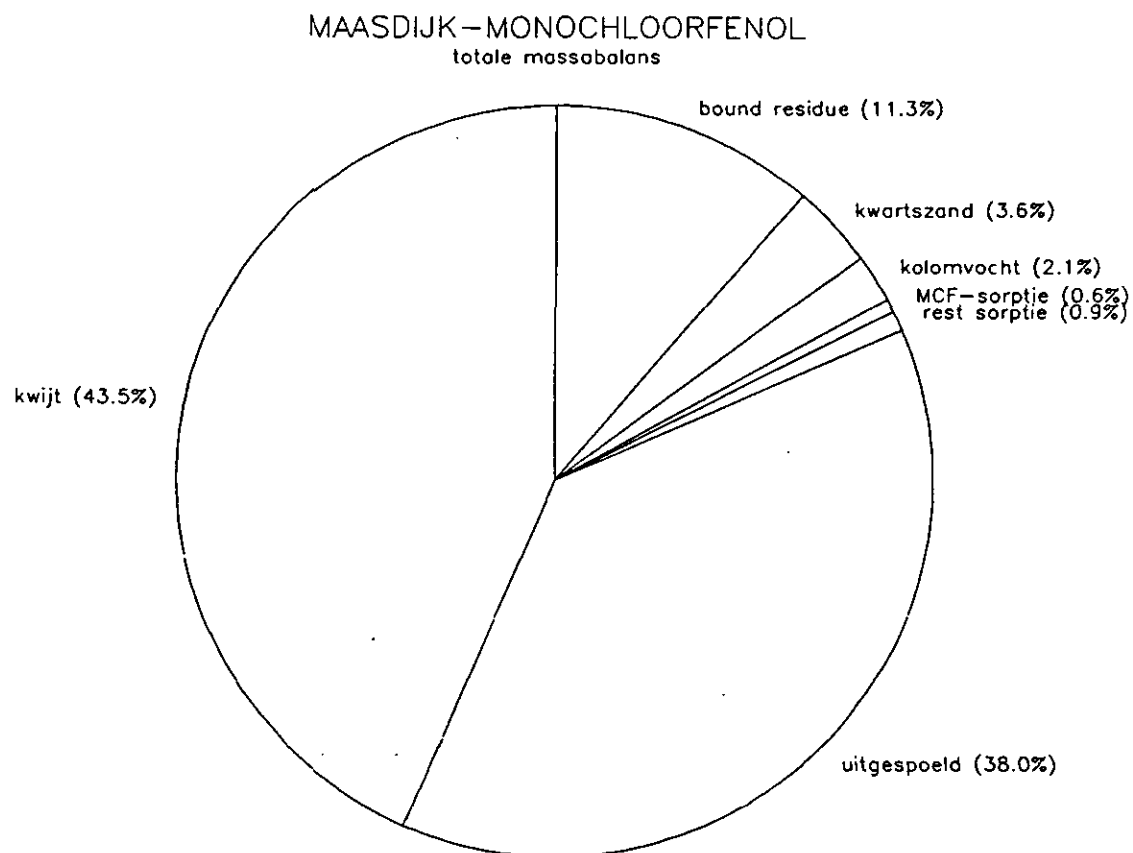
Figuur I.1



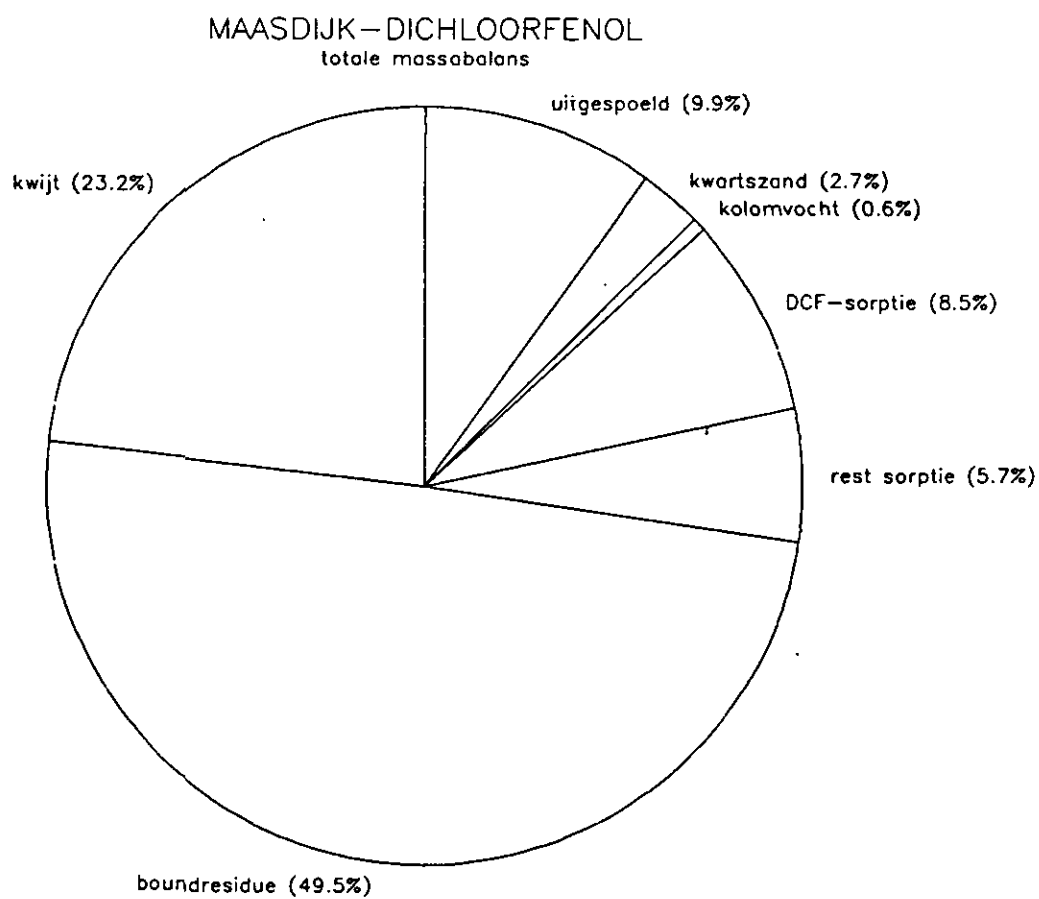
Figuur I.2



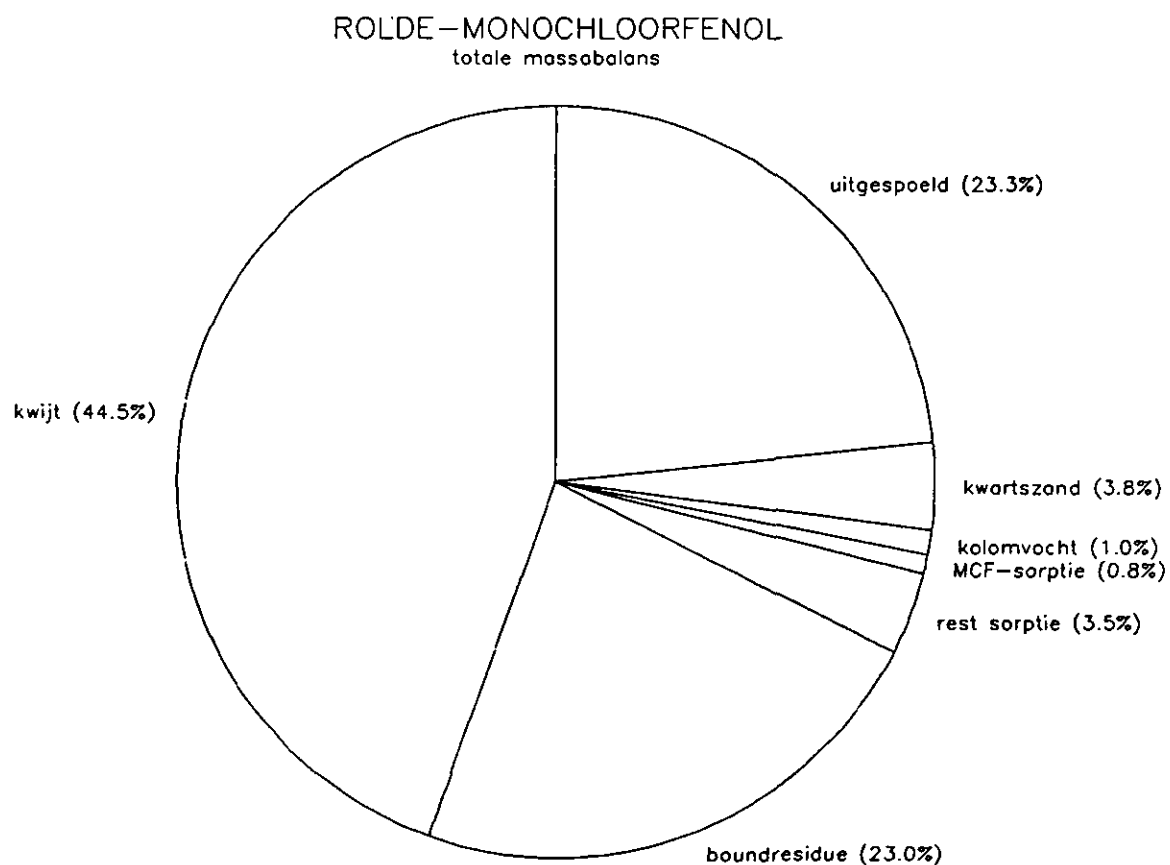
Figuur I.3



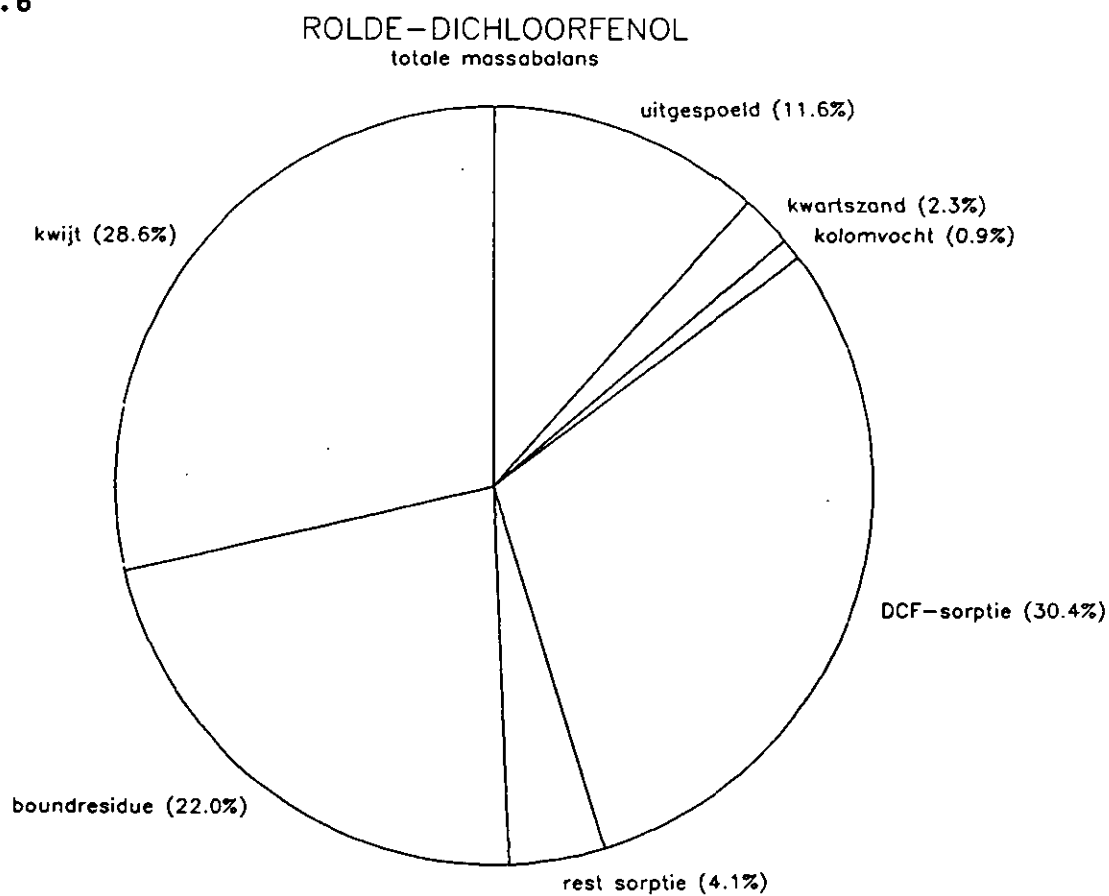
Figuur I.4



Figuur I.5



Figuur I.6



Figuur I.7

