

RIVM rapport 771402 024

Ontwikkeling van een diffusieproef voor PAK

E.G. van der Velde, A.J. Orbons* en
M.H. Broekman

juli 1999

Aan dit rapport werkten verder mee:
A.I.M. van de Beek, W. van Gils*

* IWACO B.V., Rotterdam

Dit onderzoek werd verricht in samenwerking met IWACO B.V. in opdracht en ten laste van het Directoraat-Generaal Milieubeheer, Directie Bodem, in het kader van project 771402, Bouwstoffenbesluit en uitlooggedrag van materialen, onderzoeksplan 771402-96/02/00. This investigation has been performed in cooperation with IWACO B.V. in order and for the account of the Directorate-General for Environmental Protection, Ministry of Housing, Physical Planning and Environment within the framework of project 771402.
RIVM, Postbus 1, 3720 BA Bilthoven, telefoon: 030 - 274 91 11; fax: 030 - 274 29 71

ABSTRACT

Within the framework of the Terms of Reference Plan for normalisation commission 39011 on 'Leaching characteristics of building and waste materials', the National Institute of Public Health and the Environment (RIVM) is developing a set of leaching tests for various organic compounds. This report describes the investigations for a tank leaching test for PAH.

Tank leaching tests for PAH, based on Dutch NEN 7345 and modified according to an internal RIVM-method, were performed on four different cement stabilised contaminated materials (free of asphalt or bitumen). The materials contained high levels of contaminants, because it is expected that an important use of the tank leaching test will be the environmental assessment of stabilised wastes, which often have a high degree of contamination. Moreover, high levels of contaminants ensure that leached quantities are detectable.

The aim of the investigations was to assess the practical feasibility of the experimental set-up, the level of emissions, the reproducibility of the experiments and the mechanism of the leaching of PAH. Additional experiments were performed to investigate the losses of PAH during the tank leaching test.

Outcome of the investigations are:

Performance

The modified method shows a good and practical feasibility of the test. Leachates are homogeneous enough to allow partial extraction and analysis of (filtered) leachates. Losses of PAH due to (reversible) adsorption to the surface of the tank used for leaching are low. It can not be excluded that significant losses of both the lowest and highest molecular weight PAH will occur during the last step (28 days) of the tank leaching test;

Emissions

The levels of emission from the (highly contaminated) materials investigated were high enough to discriminate between different building and waste materials. Standard deviations (n=2) were comparable to those reported in appendix A of NEN 7345.

Mechanism

The mechanism of leaching of PAH from the materials investigated is not clear. There seems to be a combination of several different mechanisms.

INHOUD

SAMENVATTING	4
1. INLEIDING	6
1.1 Achtergrond	6
1.2 Opzet van het onderzoek	7
2. MATERIAAL EN METHODEN	10
2.1 Materialen	10
2.2 Methoden	14
2.2.1 Verliezen van PAK	14
2.2.2 Homogeniteit van eluaten	15
2.2.3 Diffusieproeven	15
2.2.4 Analysemethoden	15
3. VERLIEZEN VAN PAK EN HOMOGENITEIT VAN ELUATEN	17
3.1 Vervluchting	17
3.2 Adsorptie	19
3.3 Homogeniteit van de eluaten	20
4. RESULTATEN DIFFUSIEPROEVEN	21
4.1 Praktische uitvoerbaarheid van de diffusieproeven	21
4.2 Omvang van de emissies	21
4.3 Herhaalbaarheid	31
4.4 Mechanisme van de uitloging	32
5. RESULTATEN VAN ONDERZOEK DOOR DERDEN	33
6. DISCUSSIE EN CONCLUSIES	36
7. AANBEVELINGEN	39
LITERATUUR	40
Bijlage 1. Verzendlijst	42
Bijlage 2. Lijst met afkortingen en synoniemen	43
Bijlage 3. Concept RIVM-voorschrift diffusieproef PAK	44
Bijlage 4. Voormalige B-waarden voor grondwater	47

SAMENVATTING

In het kader van het Taakstellend Plan ter ondersteuning van de normcommissie 390 11 'Uitloogkarakterisering van bouw- en afvalstoffen' (TSP) [1], is onderzoek uitgevoerd ten behoeve van de ontwikkeling van een diffusieproef op PAK.

Diffusieproeven voor PAK, gebaseerd op NEN 7345 en gemodificeerd aan de hand van een intern RIVM-voorschrift, zijn in tweevoud uitgevoerd op een viertal verschillende cementstabilisaten bereid op basis van grond, een mengsel van grond en grondreinigingsresidu, zeefzand en sorteerzeefzand. Voor de onderzochte materialen is gekozen voor een hoog gehalte van de te onderzoeken contaminanten. Voor dit hoge gehalte is gekozen omdat verwacht wordt dat de diffusieproef op PAK met name van belang zal kunnen zijn bij de beoordeling van geïmmobiliseerde reststoffen, die als regel een hoog gehalte aan contaminanten bevatten. Tevens wordt hierdoor gewaarborgd dat in de eluaten van de uitloogproeven voldoende hoge concentraties gemeten kunnen worden. In het experimenteel onderzoek zijn geen bitumineuze materialen betrokken.

Het doel van de werkzaamheden was gelegen in het vaststellen van de praktische uitvoerbaarheid van de proef, het niveau van de emissies, de herhaalbaarheid van de proef, en het mechanisme van de uitloging. Daarnaast is in separate experimenten onderzoek gedaan naar verliezen van PAK tijdens de uitloogproef.

Op basis van de uitkomsten van de experimenten zijn onderstaande conclusies getrokken.

Uitvoering van de proeven

Het gemodificeerde voorschrift voorziet in een goede praktische uitvoerbaarheid van de proef. De eluaten zijn voldoende homogeen om te volstaan met het opwerken van een deelfractie van het (gefiltreerde) eluaat. Verliezen ten gevolge van (reversibele) adsorptie aan de wand van de glazen diffusiebakken zijn voor de onderzochte (niet-bitumineuze) materialen relatief gering. Mogelijk zijn deze verliezen bij bitumineuze materialen echter hoger. Er kan niet worden uitgesloten dat met name in de laatste stap van de diffusieproef (met een standtijd van 28 dagen) significante verliezen van zowel de laagmoleculaire als de hoogmoleculaire PAK zullen optreden.

Omvang van de emissies

Het niveau van de in de eluaten van de diffusieproeven (uitgevoerd op sterk verontreinigde materialen) gemeten concentraties, ligt voldoende hoog boven bepalingsgrensniveau om onderscheidende uitspraken te kunnen doen over bouwmaterialen en afvalstoffen. Er bestaan sterke verschillen tussen het uitlooggedrag van de verschillende individuele PAK; de relatieve emissie van de laag moleculaire PAK is beduidend hoger. De gemeten emissies (uitgedrukt als

percentage van de samenstellingswaarde) varieert voor de verschillende materialen tussen 0.1 tot 0.01%. De waargenomen standaarddeviaties van duplometingen lijken niet hoger dan de in NEN 7345 (Bijlage A) voor anorganische contaminanten vermelde waarden.

Mechanisme van de uitloging

De resultaten van de diffusieproeven laten voor alle meetbare componenten op één of meerdere deeltrajecten diffusiegecontroleerd gedrag zien. Er zijn echter ook aanwijzingen dat er sprake is van combinaties van mechanismen (afspoeling, oplossen, diffusie, uitputting). Bij bitumineuze materialen (waarop geen experimenteel onderzoek is verricht) spelen wellicht ook geheel andere mechanismen een rol.

Ontwerp NVN voor diffusieproef PAK

Op basis van de resultaten van de uitgevoerde experimenten, de resultaten van experimenten uitgevoerd door andere instituten en de uitkomsten van een workshop onder Nederlandse deskundigen, wordt aanbevolen om een ontwerp NVN op te stellen voor de diffusieproef voor PAK op basis van de in dit rapport beschreven methode. Deze ontwerp NVN geldt niet voor bitumineuze materialen, waarbij de uitloging mogelijk volgens sterk afwijkende mechanismen verloopt. De NVN zou voorzien kunnen worden van een aantal informatieve bijlagen gericht op de meting van DOC, de toepassing voor PCB, OCB en EOX en de rekenmethodiek.

Het doel van de op te stellen ontwerp NVN is primair gelegen in het bieden van een systematiek om via een geuniformeerde aanpak ervaring op te doen en de kennis uit te breiden met betrekking tot de uitloging van PAK uit vormgegeven materialen.

1 INLEIDING

1.1 Achtergrond

Het project 'Uitloging van organische componenten' wordt door het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM) uitgevoerd in het kader van het Taakstellend Plan ter ondersteuning van de normcommissie 390 11 'Uitloogkarakterisering van bouw- en afvalstoffen' (TSP) [1]. Het doel van het project is het ontwikkelen van een set van uitloogproeven voor organische componenten.

De te ontwikkelen uitloogproeven voor organische componenten zullen worden gebaseerd op de reeds bestaande testmethodieken voor anorganische stoffen. Uitgangspunt hierbij is dat de uitloogproeven voor anorganische stoffen als basis dienen, maar in technisch opzicht tekort zullen schieten voor organische componenten.

Het einddoel van het project 'Uitloging van organische componenten' is het beschikbaar krijgen van ontwerp NEN(NVN)-voorschriften voor standaard uitloogproeven op de bovengenoemde stofgroepen. Een belangrijke randvoorwaarde voor het onderzoek is dat de te ontwikkelen uitloogproeven bruikbaar moeten zijn om in de praktijk materialen te toetsen aan de (nog op te stellen) normen van het Bouwstoffenbesluit. Het is dan ook noodzakelijk dat de uitloogproeven op routinematige basis uitvoerbaar zijn in commerciële productie laboratoria.

Om tot deze voorschriften te komen wordt het volgende traject afgelegd:

- 1 ontwikkeling van geschikte analysemethoden voor eluaten;
- 2 ontwikkeling van uitloogproeven;
- 3 materialenonderzoek;
- 4 beperkte rondzendonderzoeken.

Voor de stofgroep PAK is reeds onderzoek uitgevoerd naar onder meer de verliezen tijdens uitloogproeven [2], de verschillen tussen centrifugeren en filtreren van eluaten [3] en de emissie van PAK uit diverse materialen middels de kolomproef, de cascadeproef en een roerproef [4, 5]. Dit rapport betreft de rapportage van de aanpassing van de diffusieproef voor organische componenten en de resultaten van het materialenonderzoek diffusieproeven voor PAK, waarbij de inmiddels bij het RIVM ontwikkelde proefopzet wordt gehanteerd. Vergelijkbaar onderzoek is uitgevoerd voor PCB, OCB en EOX [6, 7, 8, 9, 21].

1.2 Opzet van het onderzoek

Verliezen van PAK

In aanvulling op het onderzoek als beschreven in [2] zijn een aantal experimenten uitgevoerd om de verliezen van PAK tijdens de diffusieproef in te schatten.

De vervluchtiging van PAK uit waterige oplossing in de gekozen testopstelling is onderzocht, en vergeleken met de vervluchtiging van PAK uit gesloten glazen flessen.

De adsorptie van PAK aan de glazen wand van de bak waarin de diffusieproef wordt uitgevoerd, is onderzocht door bij twee diffusieproeven na verwijdering van de achtste eluaatfractie de wand te spoelen met water en vervolgens te extraheren met petroleumether.

Tevens is onderzocht of het noodzakelijk is dat de eluaten van de diffusieproef volledig opgewerkt dienen te worden, of dat volstaan kan worden met het nemen van een deelmonster van het eluaat. Hiertoe is besloten op grond van de in het kader van het ontwikkelingsonderzoek ten behoeve van de ontwikkeling van uitloogproeven voor minerale olie gesignaleerde inhomogeniteit van eluaten met minerale olie [10, 11].

De resultaten van bovenstaande experimenten zijn beschreven in hoofdstuk 3 van dit rapport.

Materialenonderzoek

Gezien de verwachting dat de maatschappelijk meest relevante toepassing van de diffusieproef voor PAK gelegen zal zijn in de beoordeling van geïmmobiliseerde afvalstoffen, is gekozen voor het onderzoeken van cementstabilisaten bereid uit verontreinigde korrelvormige materialen. Voor alle te bereiden proctors is gekozen voor een hoog gehalte van de te onderzoeken contaminanten. Voor dit hoge gehalte is gekozen vanwege een tweetal redenen. Op de eerste plaats zullen geïmmobiliseerde materialen (bijvoorbeeld zeefzand) in de praktijk veelal een relatief hoog gehalte aan verontreinigingen bezitten. Tevens kan op deze wijze gewaarborgd worden dat in de eluaten van de uitloogproeven voldoende hoge concentraties gemeten kunnen worden, zodat uitspraken over het mechanisme van de uitloging mogelijk zijn. De toegepaste materialen waren in alle gevallen op "natuurlijke" wijze verontreinigd.

Een drietal vormgegeven materialen is onderzocht door middel van de door het RIVM ontwikkelde proefopzet. Het doel van dit onderzoek is gelegen in het vaststellen van:

- 1 de praktische uitvoerbaarheid van de diffusieproeven;
- 2 de omvang van de emissies uit de onderzochte materialen;
- 3 de herhaalbaarheid van de proeven;
- 4 het mechanisme van de uitloging van PAK uit de onderzochte materialen.

ad 1. Praktische uitvoerbaarheid

De uitloogproeven dienen op routinematige basis uitvoerbaar te zijn in commerciële productie laboratoria. Als criterium voor het begrip "uitvoerbaarheid" wordt voornamelijk gehanteerd dat de te ontwikkelen proef in termen van tijdsduur, vereiste menskracht en kosten vergelijkbaar met NEN 7345 dient te zijn.

ad 2. Omvang van de emissies

Vooralsnog bestaat geen eenduidig kader voor het beoordelen van de emissies van PAK. Om een eerste indruk te verkrijgen over het niveau van de uitloging, wordt een inschatting gemaakt van de percentages van de in de vaste stof aanwezige hoeveelheid contaminanten, die gedurende de tijdsduur van de uitloogproef naar de waterfase worden geëmitteerd. Tevens worden de in de eluaten van de uitloogproeven gemeten concentraties vergeleken met normen voor de grondwaterkwaliteit om een *indruk* te verkrijgen van de orde van grootte van het niveau van de concentraties in de eluaten.

ad 3. Herhaalbaarheid

In dit onderzoek wordt de herhaalbaarheid van de proefopzet vastgesteld aan de hand van duplometingen. De aldus vastgestelde herhaalbaarheid wordt vergeleken met de herhaalbaarheid van NEN 7345 (voor anorganische componenten). Hierbij dient opgemerkt te worden dat op dit moment het inzicht in de herhaalbaarheid van NEN 7345 beperkt is.

Eén materiaal is zowel door het Laboratorium voor Organisch-analytische Chemie van het RIVM als door het Milieulaboratorium van IWACO B.V. onderzocht.

ad 4. Het mechanisme van de uitloging

Conform de methodiek als beschreven in NEN 7345 wordt het mechanisme van de uitloging van PAK onderzocht (diffusie, oplossen, afspoelen, of combinaties hiervan).

De resultaten van de uitgevoerde diffusieproeven worden in hoofdstuk 4 van dit rapport beoordeeld aan de hand van de vier bovengenoemde aandachtspunten.

In hoofdstuk 5 van dit rapport worden de resultaten van de uitgevoerde experimenten beschouwd in relatie tot de resultaten van door andere instituten in andere kaders uitgevoerde

onderzoeken. Hiertoe is tevens gebruik gemaakt van de resultaten van een door het RIVM georganiseerde workshop ("Deskundigenoverleg organisch uitloggen", d.d. 25 juni 1997 [12]) waarin Nederlandse deskundigen op het gebied van organisch uitloggen, hun visie met betrekking tot dit onderwerp naar voren gebracht hebben.

2 MATERIAAL EN METHODEN

2.1 Materialen

Bereiding van cilindrische cementstabilisaties (verder te noemen: proctors) werd uitgevoerd op basis van in de praktijk gangbare werkwijzen en RAW-voorschriften [13].

De uitgangsmaterialen werden met behulp van een Hobart-menger gemengd met cement (Hoogovencement Klasse A danwel Portlandcement) en water. Het resulterend mengsel werd vervolgens in lagen aangebracht in een PVC-mal, en laagsgewijs verdicht met behulp van een valgewicht (proctorhamer). De resulterende proctors werden gedurende minimaal 28 dagen uitgehard in een klimaatkast (20°C, 100% relatieve luchtvochtigheid). Expliciet zij vermeld dat bij de bereiding van de proctors de PVC-mallen geen (zoals in veel gevallen te doen gebruikelijk) gebruik is gemaakt van lubricanten om het verwijderen van de proctor uit de mal te vergemakkelijken. Voor aanvang van de diffusieproeven werden de mallen doorgezaagd en verwijderd van de proctors.

In tabel 2.1 is een overzicht opgenomen van de onderzochte proctors.

Tabel 2.1 *Onderzochte proctors*

Materiaalcode	Gestabiliseerd materiaal	Verontreiniging
9401-07 A/B/E/F	grond + grondreinigingsresidu	PAK
9401-35 A/B	sorteerzeefzand	PAK
9401-38 A/B	zeefzand	PAK + OCB

In tabel 2.2 is een beschrijving gegeven van de proctors 9401-07 A, B, E en F, bereid op basis van met PAK verontreinigde grond en grondreinigingsresidu. Analyse van de PAK-gehalten in de uitgangsmaterialen zijn uitgevoerd door Intron B.V.

Tabel 2.2 *Proctors van PAK-houdend materiaal bereid op basis van verontreinigde grond en grondreinigingsresidu*

Proctors 9401-07 A, B, E en F			
	Uitgangsmateriaal grond	Uitgangsmateriaal grondreinigingsresidu	Resulterende proctor
	PAK-gehalte (mg/kgds)	PAK-gehalte (mg/kg)	PAK-gehalte (mg/kgds) berekend
Naftaleen ⁺	0.02	270	7.5
Acenaftyleen	-	34	0.94
Acenafteen	0.12	3300	91.7
Fluoreen	0.36	3100	86.4
Fenanthreen ⁺	3.21	5800	164.5
Anthraceen ⁺	0.96	760	22.1
Fluorantheen ⁺	8.84	4200	126.3
Pyreen	7.24	1800	57.9
Benzo(a)anthraceen ⁺	3.42	24	4.4
Chryseen ⁺	5.07	25	6.2
benzo(b)fluorantheen	3.29	15	4.0
benzo(k)fluorantheen ⁺	1.53	7.3	1.9
Benzo(a)pyreen ⁺	3.21	9.8	3.8
Dibenzo(a,h)anthraceen	0.26	16	0.7
Benzo(ghi)peryleen ⁺	2.1	2	2.4
Indeno(1,2,3-c,d)pyreen ⁺	2.1	6	2.5
PAK 10 (*)	30.46	11104	341.6

In tabel 2.3 is een beschrijving gegeven van de proctors 9401-35 A en B, bereid op basis van met PAK verontreinigde sorteerzeefzand.

Tabel 2.3 *Proctors van PAK-houdend materiaal bereid op basis van sorteerzeefzand*

Proctors 9401-35 A en 9401-35 B		
	Uitgangsmateriaal sorteerzeefzand	Resulterende proctor
	PAK-gehalte (mg/kgds)	PAK-gehalte (mg/kgds) berekend
Naftaleen ⁺	3.3	3.2
Acenaftyleen	-	-
Acenafteen	7.9	7.4
Fluoreen	11	10.3
Fenanthreen ⁺	61	57.2
Anthraceen ⁺	14	13.1
Fluorantheen ⁺	60	56.3
Pyreen	37	34.7
Benzo(a)anthraceen ⁺	32	30.0
Chryseen ⁺	39	36.6
benzo(b+k)fluorantheen ⁺	41	38.5
Benzo(a)pyreen ⁺	20	18.8
Dibenzo(a,h)anthraceen	9.1	8.5
Benzo(ghi)peryleen ⁺	11	10.3
Indeno(1,2,3-c,d)pyreen ⁺	15	14.1
PAK 10 (*)	296.3	278.1

In tabel 2.4 is een beschrijving gegeven van de proctors 9401-38 A en B, bereid op basis van met PAK verontreinigd zeefzand. Aan dit materiaal werd door middel van spiking een drietal organochloorbestrijdingsmiddelen toegevoegd. Een beschrijving van het onderzoek van deze parameters is opgenomen in RIVM-rapport 771402 025

Tabel 2.4 *Proctors van PAK-houdend materiaal bereid op basis van zeefzand*

Proctors 9401-38 A en 9401-38 B		
	Uitgangsmateriaal zeefzand	Resulterende proctor
	PAK-gehalte (mg/kgds)	PAK-gehalte (mg/kgds) berekend
Naftaleen ⁺	3.3	3.2
Acenaftyleen	1	1.0
Acenafteen	9.9	9.7
Fluoreen	12	11.7
Fenanthreen ⁺	100	97.6
Anthraceen ⁺	25	24.4
Fluorantheen ⁺	170	166
Pyreen	120	117
Benzo(a)anthraceen ⁺	84	82
Chryseen ⁺	87	84.9
benzo(b+k)fluorantheen ⁺	130	126.9
Benzo(a)pyreen ⁺	62	60.5
Dibenzo(a,h)anthraceen	<	<
Benzo(ghi)peryleen ⁺	<	<
Indeno(1,2,3-c,d)pyreen ⁺	<	<
PAK 10 (*)	661.3	645.4
4,4-DDT	*	246.7
Lindaan	*	244.2
Aldrin	*	32.8

* = gespiked aan uitgangsmateriaal

2.2 Methoden

2.2.1 Verliezen van PAK

Ten behoeve van het onderzoek naar de vervluchtiging van PAK zijn door het RIVM/LOC waterige oplossingen van PAK bereid in een zestal glazen bakken.

Hierbij werd een standaardoplossing bereid door een referentie oplossing van PAK in acetonitril (SRM 1467C) met behulp van aceton met een factor 20 te verdunnen. 6 ml van deze standaardoplossing werd in de glazen bakken toegevoegd aan 15 l MilliQ water, waarna de oplossing handmatig werd gehomogeniseerd met een glazen roerstaaf. De bakken werden afgedekt met een glasplaat; de resulterende headspace was daarbij minimaal (< 1 cm). Het geheel werd afgesloten voor licht. De bakken waren geplaatst in een op 20 °C gethermostateerde ruimte.

Van twee bakken werden direct na het bereiden van de waterige oplossingen de PAK gehalten vastgesteld (t = 0 dagen). Van twee bakken werden de gehalten aan PAK na 2 dagen bepaald, van de overige twee bakken werd het gehalte PAK na 25 dagen bepaald. Voor deze tijdsintervallen is gekozen op grond van de verversingstijdstippen zoals die in NEN 7345 worden gehanteerd.

Bovenstaande procedure werd eveneens uitgevoerd in gekleurde glazen flessen met een inhoud van 1 l. Deze flessen werden afgesloten met een schroefdop voorzien van PTFE-inleg, waarbij de headspace minimaal was.

Het concentratieniveau van de oplossingen in zowel de bakken als de flessen bedroeg 0.02 µg/l (anthraceen) tot 0.5 µg/l (acenaftheen).

Om een inschatting te kunnen maken van de adsorptie van PAK aan de wand van de glazen bak is bij de uitvoering van de diffusieproeven op materiaal 9401-38 A/B na verwijdering van de achtste eluaatfractie de wand van de bak gespoeld met water, en vervolgens is de wand geëxtraheerd met petroleumether. Op basis van de in de petroleumether gemeten PAK gehalten wordt een inschatting gemaakt van de verliezen ten gevolge van (reversibele) adsorptie aan de glaswand.

2.2.2 Homogeniteit van eluaten

Bij de diffusieproeven op de materialen 9401-38 A en B, is het volledige eluaat gefiltreerd. Van het afgefilterde eluaat werd 800 ml geëxtraheerd ten behoeve van analyse op PAK. Om de mogelijke inhomogeniteit van de eluaten te onderzoeken werd in het 7^e eluaat van de proeven 3 maal 800 ml separaat geanalyseerd op PAK. Deze experimenten zijn uitgevoerd door het Milieulaboratorium van IWACO B.V.

2.2.3 Diffusieproeven

De beschreven diffusieproeven zijn uitgevoerd volgens NEN 7345, aangepast volgens het interne RIVM concept-voorschrift "bepaling van de uitloging van PCB's en PAK's uit vormgegeven en monolitische materialen met de diffusieproef" (zie bijlage 3). De uitgevoerde proeven wijken op onderstaande punten af van de in NEN 7345 beschreven werkwijzen:

- 1 - de proef wordt uitgevoerd in glazen bakken, die zijn afgedekt met een zo goed mogelijk (doch niet hermetisch) aansluitende glasplaat;
- 2 - de bak wordt gevuld met vloeistof tot een dusdanig niveau dat de resulterende headspace minder dan 2 volumeprocent bedraagt;
- 3 - de gehele bak wordt gedurende de uitvoering van de proef afgesloten voor invallend licht;
- 4 - de eluaten van de proeven worden afgefilterd over 0.45 µm membraanfilters van geregenereerd cellulose;
- 5 - de proctors zijn in de bak geplaatst op glazen driepoot-staanders.

Deze modificaties hebben als doel het tegengaan van verliezen van de te onderzoeken componenten door vervluchtiging, fotochemische afbraak, of adsorptie aan onderdelen van de testopstelling.

De proeven zijn uitgevoerd door het RIVM/LOC (materialen 9401-07 A/B, 9401-35 A/B) en door het Milieulaboratorium van IWACO B.V. (materialen 9401-07 E/F, 9401-38 A/B).

2.2.4 Analysemethoden

De analyse van PAK in de eluaten werd door het RIVM/LOC uitgevoerd volgens een methode gebaseerd op SOP LOC/035/04. Hierbij wordt een gefiltreerd watermonster onder vacuüm over een geactiveerd SPE-C18 kolommetje geleid. De op de kolom geadsorbeerde componenten worden geëluëerd met dichloormethaan. De HPLC-analyse vindt plaats met behulp van programmeerbare fluorescentiedetectie.

Identificatie van de componenten vindt plaats door vergelijking van de retentietijden in de monsterextracten met die van een standaardmengseloplossing (bereid op basis van SRM

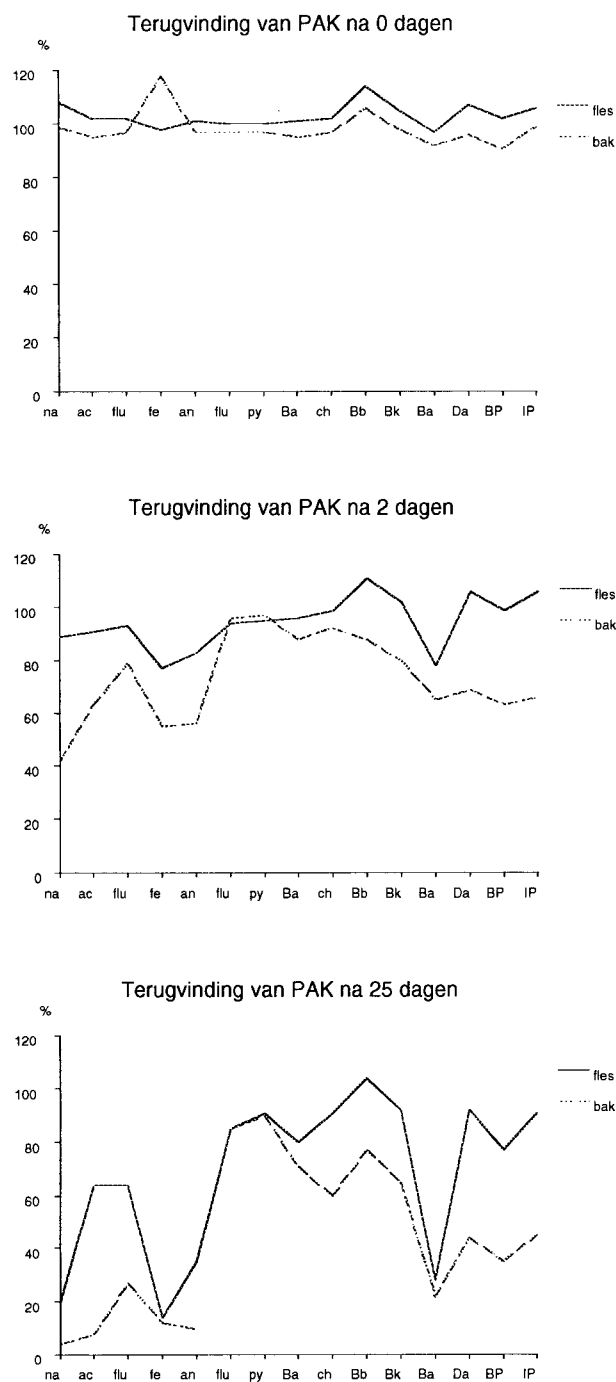
1467).

De concentraties van de geselecteerde componenten worden bepaald door vergelijking van de piekhoogten in de chromatogrammen van de monsterextracten met die van het standaardmengsel door middel van een procedure-ijklijn. De gehalten worden gecorrigeerd voor de gevonden waarden in de blanco-analyse en de recovery. Als interne standaard wordt gebruik gemaakt van 6-methylchryseen en d12-benzo(k)-fluorantheen. De bepalingsgrens is afhankelijk van de component en ligt globaal tussen 0.5 en 10 ng/l.

De door het milieulaboratorium van IWACO B.V. gehanteerde analysemethode is gebaseerd op VPR C88-11. Hierbij wordt een gefiltreerd watermonster geëxtraheerd met petroleumether. Na indampen van het extract met behulp van een Kuderna-Danish toestel wordt een clean-up over aluminiumoxide uitgevoerd en vindt eventueel een verdere concentrering van het extract plaats.

Het extract wordt geanalyseerd met behulp van HPLC, met fluorescentie detectie en ultraviolet diode-array detectie. Identificatie en kwantificering vindt plaats door vergelijking van retentietijden en piekhoogten ten opzichte van een standaardmengsel. De gehalten worden gecorrigeerd voor de gevonden waarden in de blanco-analyse (niet voor de recovery).

Als interne standaard wordt gebruik gemaakt van 6-methylchryseen. De bepalingsgrens is afhankelijk van de component en ligt globaal tussen 1 en 20 ng/l.



Figuur 3.1 Terugvindingspercentages van PAK uit waterige oplossingen in gesloten flessen en in met een glasplaat afgedekte glazen bakken, na standtijden van 0, 2 en 25 dagen.

3. VERLIEZEN VAN PAK EN HOMOGENITEIT VAN ELUATEN

3.1 Vervluchtiging

In figuur 3.1 zijn de resultaten van de experimenten ter bepaling van de vervluchtiging van PAK uit een waterige oplossing met de voor de diffusieproeven gebruikte (met een glasplaat afgedekte) glazen bakken weergegeven. In deze figuur is na 0, 2 en 25 dagen de terugvinding van de PAK vastgesteld, en vergeleken met de terugvinding van PAK na de zelfde tijdstippen in hermetisch gesloten glazen flessen. De weergegeven terugvindingspercentages zijn de gemiddelden van duplometingen. Het concentratieniveau van de oplossingen in zowel de bakken als de flessen bedroeg op $t=0$ dagen $0.02 \mu\text{g/l}$ (anthraceen) tot $0.5 \mu\text{g/l}$ (acenaftheen). Uit figuur 3.1 blijkt dat zowel na 0 dagen als na 2 dagen en 25 dagen, een relatief klein verschil bestaat in het terugvindingspercentage van de PAK in de gesloten flessen en de bakken. De verschillen zijn het grootst voor enerzijds de laagmoleculaire PAK naftaleen, acenaftéen, fluoreen, en anderzijds de hoogmoleculaire PAK dibenzo(a,h)anthraceen, benzo(ghi)peryleen en indeno(1,2,3-cd)pyreen. Het terugvindingspercentage lijkt voor zowel de gesloten flessen als voor de bakken af te nemen naarmate de standtijd langer wordt.

Voor de lichte PAK lijkt vervluchtiging een voor de hand liggende verklaring voor de afname van de terugvindingspercentages in de bakken. Dat vervluchtiging uit de gesloten flessen zou zijn opgetreden is echter hoogst onaannemelijk, terwijl ook hier een afname wordt geconstateerd. Voor de hogere PAK zou een verklaring gezocht kunnen worden in een afname van de concentratie in de waterfase door toedoen van adsorptie aan de wand. Een sterker adsorptieverlies bij de bakken dan bij de flessen is mogelijk het gevolg van het relatief grotere oppervlak van de bakken en verschillen in typen glas.

In alle gevallen kan uitgesloten worden dat (al dan niet microbiologische) afbraak van PAK is opgetreden. De experimenten zijn uitgevoerd met "schone", niet microbiologische actieve oplossingen en afgeschermd voor licht. In voorgaand onderzoek [2] is op basis van vergelijkbare experimenten met oplossingen van PAK in open en gesloten flessen geconcludeerd dat tot 10 dagen geen significante verliezen van PAK optreden (met uitzondering van naftaleen). Op grond van het hierboven beschreven onderzoek kan niet uitgesloten worden dat in de laatste stap van de diffusieproef (met een standtijd van 28 dagen) verliezen van PAK zullen optreden. Hierbij dient echter opgemerkt te worden dat alle experimenten zijn uitgevoerd met schone, op basis van PAK-standaarden bereide waterige oplossingen. Het gedrag van PAK in een daadwerkelijk extract van een uitloogproef kan hiervan sterk afwijken.

3.2 Adsorptie

Bij de uitvoering van de diffusieproeven op materiaal 9401-38 A/B zijn na verwijdering van de achtste eluaatfractie de wanden van de bakken gespoeld met water, en vervolgens geëxtraheerd met petroleumether. Op basis van de in de petroleumether gemeten PAK gehalten is de hoeveelheid PAK berekend die (reversibel) aan de wand geadsorbeerd was. De in tabel 3.1 opgenomen procentuele adsorptie is berekend als het quotiënt van de aan de wand geadsorbeerde hoeveelheid en de in totaal (in het eluaat en aan de wand) aanwezige hoeveelheid PAK.

Uit tabel 3.1 blijkt dat de verliezen ten gevolge van (reversibele) adsorptie aan de wand van de bakken relatief gering zijn. Voor PAK die boven bepalingsgrensniveau aanwezig zijn bedraagt het verlies maximaal circa 3%. Voor de somparameter PAK 10 van VROM bedraagt het verlies circa 0.2%.

Deze adsorptieverliezen zijn vergelijkbaar met de verliezen die in voorgaand onderzoek [2] zijn gerapporteerd voor adsorptieverliezen aan de wand van glazen flessen.

Tabel 3.1 *Adsorptie van PAK (10 van VROM) aan de wand van de glazen bakken, gemeten na afloop van de diffusieproeven op materiaal 9401-38 A/B. Adsorptie is uitgedrukt als percentage van de totaal in de bak aanwezige (opgeloste en geadsorbeerde) hoeveelheid PAK (gemiddelde waarden n=2).*

component	concentratie in eluaat (µg/l)	adsorptie aan wand (%)
naftaleen	24	0.03
fenanthreen	39	0.1
anthraceen	7.4	0.1
fluorantheen	11.5	0.3
BaA	0.6	2.7
chryseen	0.5	2.4
BkF	0.03	* 20
BaP	0.04	< 23
BPe	0.02	< 30
IP	0.1	< 10
PAK 10	84	0.2

< De bepalingsgrens in het eluaat is hoger dan de bepalingsgrens in de petroleumether waarmee gespoeld is. Het vermelde getal is een bovengrens voor het geadsorbeerde percentage.

* Concentratie in eluaat ligt rond bepalingsgrens.

3.3 Homogeniteit van eluaten

Om de mogelijke inhomogeniteit van de eluaten te onderzoeken is het 7^e eluaat van de diffusieproeven op materiaal 9401-38 A/B in volledigheid gefiltreerd. Vervolgens is van het filtraat 3 maal 800 ml separaat geanalyseerd op PAK. De resultaten van de analyses zijn opgenomen in tabel 3.2.

De standaarddeviaties voor de concentraties van de individuele PAK bedragen circa 5 tot 25%; de hogere standaarddeviaties voor bepaalde componenten worden veroorzaakt door de lage concentraties (niveau rond bepalingsgrens) in de eluaten. Gezien de lage spreiding voor de overige componenten, is het voor de opwerking van eluaten van diffusieproeven op PAK niet noodzakelijk om het gehele eluaat in bewerking te nemen. Wanneer de te onderzoeken materialen eveneens met olie verontreinigd zijn is het echter op grond van voorgaand onderzoek [10, 11] noodzakelijk om wel het gehele eluaat op te werken.

Tabel 3.2 *Spreiding tussen concentraties PAK in deelfracties van eluaten (3 maal 800 ml opgewerkt van 7^e extract van diffusieproeven op materiaal 9401-38 A/B).*

component	9401-38 A				9401-38 B			
	µg/l	µg/l	µg/l	RSD (%)	µg/l	µg/l	µg/l	RSD (%)
naftaleen	20	24	23	9	28	30	31	5
acenaftyleen	0.64	0.39	0.39	30	2.7*	0.44	0.44	-
acenaftteen	14	14	13	4	15	14	15	4
fluoreen	11	11	10	5	12	11	11	5
fenanthreen	38	33	32	9	40	32	30	16
anthraceen	7.3	5.8	5.6	15	7.6	6.2	6	13
fluorantheen	12	10.2	10.3	9	11	10	11	5
pyreen	7.5	6	6	13	6.5	6	6.2	4
BaA	0.62	0.57	0.58	4	0.6	0.57	0.51	8
chryseen	0.61	0.44	0.44	20	0.47	0.45	0.46	2
BbF	0.06	0.07	0.07	9	0.06	0.1	0.08	25
BkF	0.03	0.04	0.04	16	0.03	0.04	0.04	16
BaP	<0.04	0.05	0.05	-	<0.05	0.06	0.06	-
DahA	<0.4	<0.4	<0.4	-	<0.4	<0.4	<0.4	-
BPe	<0.2	<0.2	<0.2	-	<0.2	<0.2	<0.2	-
IP	<0.1	<0.1	<0.1	-	<0.1	<0.1	<0.1	-
gemiddeld				12				17

* Mogelijke storing; niet meegenomen in berekening van standaarddeviatie.

4 RESULTATEN DIFFUSIEPROEVEN

4.1 Praktische uitvoerbaarheid van de diffusieproeven

Bij de uitvoering van de diffusieproeven zijn geen problemen van praktische aard gerezen. Hierbij dient opgemerkt te worden dat het opwerken (en met name het extraheren) van het gehele eluaat, zoals uitgevoerd bij de diffusieproeven op materiaal 9401-38 A/B, tijdrovend bleek te zijn.

4.2 Omvang van de emissies

Concentraties van contaminanten in de eluaten

In de tabellen 4.1 tot en met 4.4 zijn de in de eluaten van de diffusieproeven gemeten concentraties weergegeven. In deze tabellen zijn - op verzoek van de opdrachtgever - de overschrijdingen van de voormalige B-waarden voor grondwaterkwaliteit (Toetsingstabel Leidraad Bodemsanering versie 1989; zie bijlage 4) vetgedrukt weergegeven. Met nadruk zij vermeld dat de vergelijking met de voormalige B-waarden enkel is uitgevoerd om een *indruk* te verkrijgen van het niveau van de concentraties in de eluaten, en de verschillen tussen de concentraties van de individuele PAK. Tevens dient opgemerkt te worden dat de onderzochte materialen zeer hoge gehalten aan contaminanten bevatten.

Uit tabel 4.1 en 4.2 blijkt dat in elk van de eluaten van de diffusieproeven op proctors van verontreinigde grond (materiaal 9401-07 E/F) voor één of meerdere individuele PAK een overschrijding van de B-waarde wordt waargenomen. Met name de concentraties van de relatief goed oplosbare PAK naftaleen, acenafteen, fluoreen, fenanthreen, anthraceen en fluorantheen zijn hoog. Fenanthreen en fluorantheen veroorzaken in elk van de eluaten een overschrijding van de B-waarde. In een meerderheid van de eluaten wordt de B-waarde voor PAK 10 van VROM overschreden.

Uit tabel 4.3 blijkt dat in géén de eluaten van de diffusieproeven op proctors van sorteerzeefzand (materiaal 9401-35 A/B) de B-waarde voor de individuele PAK of voor PAK 10 van VROM wordt overschreden.

Uit tabel 4.4. blijkt dat in elk van de eluaten van de diffusieproeven op proctors van zeefzand (materiaal 9401-38 A/B) voor één of meerdere individuele PAK een overschrijding van de B-waarde wordt waargenomen. Met name de concentraties van naftaleen, fenanthreen en fluorantheen zijn hoog.

Tabel 4.1.

Concentraties PAK gemeten in de eluaten van uiloloopproeven op proctors van grond. Overschrijdingen van de voormalige B-waarden voor grondwater zijn vet weergegeven.

Materiaal 9401-07 A																
Concentraties in µg/l																
tijd	naftaleen	acenafteen	fluoreen	fenanthreen	anthraceen	fluoranthreen	pyreen	BaA	chryseen	BbF	BkF	BaP	DahA	BPe	IP	PAK 10
0.25	-	1.4	1.2	1.8	0.3	1.5	0.6	0.02	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	3.6
1	-	6.0	2.2	2.5	0.4	2.4	1.0	0.04	0.02	<	<	<	<	<	<	5.4
2.25	-	5.0	2.4	3.1	0.4	2.8	1.4	0.05	0.03	<	<	<	<	<	<	6.4
4	-	8.5	2.9	3.1	0.6	3.2	1.5	0.07	0.04	<	<	<	<	<	<	7.0
9	-	8.3	3.6	3.2	0.7	4.1	1.9	0.07	0.05	<	<	<	<	<	<	8.12
16	-	11.5	4.7	4.6	1.4	4.9	2.2	0.10	0.07	<	<	<	<	<	<	11.1
36	-	32.4	10.4	9.1	1.6	6.5	3.0	0.10	0.06	<	<	<	<	<	<	17.4
64	-	5.9	4.4	6.0	1.3	5.3	2.5	0.10	0.07	<	<	<	<	<	<	12.8

Materiaal 9401-07 B																
Concentraties in µg/l																
tijd	naftaleen	acenafteen	fluoreen	fenanthreen	anthraceen	fluoranthreen	pyreen	BaA	chryseen	BbF	BkF	BaP	DahA	BPe	IP	PAK 10
0.25	-	7.4	2.2	1.8	<0.01	1.5	0.6	0.02	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<	<0.01	<0.01	3.3
1	-	6.2	2.0	2.4	0.4	2.2	1.1	0.04	0.02	<	<	<	<	<	<	5.1
2.25	-	5.9	2.4	3.2	0.5	3.1	1.4	0.06	0.03	<	<	<	<	<	<	6.9
4	-	6.3	2.9	3.8	0.6	3.4	1.6	0.07	0.04	<	<	<	<	<	<	7.9
9	-	10.8	4.2	3.9	0.8	4.4	2.0	0.08	0.06	<	<	<	<	<	<	9.2
16	-	18.5	6.0	6.0	1.2	5.3	2.2	0.09	0.06	<	<	<	<	<	<	12.6
36	-	35.2	10.4	8.7	1.4	6.7	3.0	0.10	0.08	<	<	<	<	<	<	17.0
64	-	16.7	6.9	9.4	1.9	7.3	3.3	0.11	0.07	<	<	<	<	<	<	18.8

BaA = benzo(a)anthraceen; BbF = benzo(b)fluoranthreen; BkF = benzo(k)fluoranthreen; BaP = benzo(a)pyreen; DahA = Dibenzo(a,h)anthraceen; BPe = benzo(g,h)perylene; IP = indeno(1,2,3-c,d)pyreen.

- = niet geanalyseerd;

< = beneden bepalingsgrens

Tabel 4.2.

Concentraties PAK gemeten in de eluaten van uilooopproeven op proctors van grond. Overschrijdingen van de voormalige B-waarden voor grondwater zijn vet weergegeven.

Materiaal 9401-07 E																	
tijd	naftaleen	acnaffyleen	acnaffteen	fluoreen	fenanthreen	anthraceen	fluoranthteen	pyreen	BaA	chryseen	BbF	BkF	BaP	DahA *	BPe	IP	PAK 10
0.25	1.3	0.2	2.7	1.6	2.9	0.35	2.1	0.94	0.05	0.05	0.01	<0.01	<0.01	<0.2	<0.1	<0.5	6.7
1	1.9	0.29	4.2	2.4	4.4	0.51	3.8	1.7	0.09	0.07	0.02	<	<	<	<	<	11
2.3	1.9	0.32	4.1	2.3	3.9	0.5	3.7	1.7	0.09	0.07	0.02	<	<	<	<	<	10
4	1.7	0.27	3.9	2.3	4	0.58	4	1.8	0.1	0.1	0.02	<	<	<	<	<	10
9	3	0.44	6	3.4	5.4	0.69	4.7	2.2	0.11	0.11	0.03	<	<	<	<	<	14
16	3.6	0.55	7.1	4	6.8	0.8	5.6	2.5	0.13	0.11	0.03	<	<	<	<	<	17
36	5.4	0.81	9.5	5.2	8.3	1.1	6	2.6	0.14	0.1	0.03	<	<	<	<	<	21
64	6.2	0.9	9.8	5.2	8.5	0.69	6.4	2.9	0.15	0.11	0.03	<	<	<	<	<	22

Materiaal 9401-07 F																	
tijd	naftaleen	acnaffyleen	acnaffteen	fluoreen	fenanthreen	anthraceen	fluoranthteen	pyreen	BaA	chryseen	BbF	BkF	BaP	DahA *	BPe	IP	PAK 10
0.25	0.81	0.2	3.5	2.1	3	0.37	2.1	1	0.04	0.02	0.01	<0.01	<0.01	<0.2	<0.1	<0.5	6.4
1	1.2	0.31	5.2	2.9	5.1	0.66	4.6	2.2	0.11	0.07	0.03	<	<	<	<	<	12
2.3	0.64	0.2	2.6	1.5	2.8	0.37	2.3	1.1	0.06	0.06	0.01	<	<	<	<	<	6.2
4	0.85	0.2	3.6	2	3.7	0.5	3.4	1.7	0.09	0.09	0.02	<	<	<	<	<	8.6
9	1.9	0.44	7	3.7	5.9	0.84	5.2	2.4	0.12	0.11	0.04	<	<	<	<	<	14
16	2.1	0.49	7.8	4.3	7.1	0.92	5.7	2.5	0.13	0.13	0.03	<	<	<	<	<	16
36	3.3	0.7	8.9	4.8	7.3	1.1	5.5	2.4	0.12	0.09	0.03	<	<	<	<	<	17
64	3.5	0.79	9.7	5	8.7	0.82	6.6	3.1	0.16	0.15	0.03	<	<	<	<	<	20

BaA = bezo(a)anthraceen; BbF = benzo(b)fluoranthteen; BkF = benzo(k)fluoranthteen; BaP = benzo(a)pyreen; DahA = Dibenzo(a,h)anthraceen; BPe = benzo(g,h)perylene; IP = indeno(1,2,3-c,d)pyreen.
 < = beneden bepalingsgrens

Tabel 4.3.
Concentraties PAK gemeten in de eluaten van uitlooproeven op proctors van sorteerzefzand. Overschrijdingen van de voormalige B-waarden voor grondwater zijn vet weergegeven.

materiaal 9401-35/A																
tijd	naftaleen	acenaftaleen	fluoreen	fenanthreen	anthraceen	fluoranthreen	pyreene	BaA	chryseen	BbF	BkF	BaP	DahA	BPe	IP	PAK 10
0.25	0.11	0.03	0.04	0.13	0.02	0.04	0.01	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	0.3
1	0.13	0.06	0.06	0.18	0.03	0.05	0.04	<	<	<	<	<	<	<	<	0.4
2.25	0.13	0.07	0.06	0.2	0.03	0.07	0.04	<	<	<	<	<	<	<	<	0.4
4	0.16	0.08	0.07	0.24	0.04	0.08	0.05	<	<	<	<	<	<	<	<	0.5
9	0.29	0.14	0.12	0.38	0.06	0.11	0.07	<	<	<	<	<	<	<	<	0.8
16	0.35	0.16	0.15	0.50	0.08	0.14	0.09	<	<	<	<	<	<	<	<	1.0
36	0.71	0.27	0.26	0.76	0.12	0.20	0.14	<	<	<	<	<	<	<	<	1.8
64	0.45	0.03	0.22	0.66	0.02	0.17	0.01	<	<	<	<	<	<	<	<	1.3
materiaal 9401-35/B																
tijd	naftaleen	acenaftaleen	fluoreen	fenanthreen	anthraceen	fluoranthreen	pyreene	BaA	chryseen	BbF	BkF	BaP	DahA	BPe	IP	PAK 10
0.25	0.09	0.05	0.04	0.13	0.02	0.04	0.03	<0.02	<0.01	<0.02	<0.02	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	0.3
1	0.12	0.07	0.06	0.18	0.03	0.06	0.04	<	<	<	<	<	<	<	<	0.4
2.25	0.14	0.08	0.06	0.22	0.04	0.07	0.04	<	<	<	<	<	<	<	<	0.5
4	0.15	0.08	0.07	0.25	0.04	0.08	0.05	<	<	<	<	<	<	<	<	0.5
9	0.27	0.14	0.12	0.38	0.07	0.11	0.07	<	<	<	<	<	<	<	<	0.8
16	0.35	0.17	0.15	0.51	0.08	0.14	0.10	<	<	<	<	<	<	<	<	1.1
36	0.58	0.29	0.25	0.74	0.12	0.20	0.13	<	<	<	<	<	<	<	<	1.6
64	0.86	0.40	0.35	1.00	0.17	0.26	0.16	<	<	<	<	<	<	<	<	2.3

BaA = benzo(a)anthraceen; BbF = benzo(b)fluoranthreen; BkF = benzo(k)fluoranthreen; BaP = benzo(a,h)anthraceen; DahA = Dibenzo(a,h)anthraceen; BPe = benzo(a)pyreene; IP = indeno(1,2,3-c,d)pyreene.
< = beneden bepallingsgrens

Tabel 4.4. Concentraties PAK gemeten in de eluaten van uitloopprouven op proctors van zeefzand. Overschrijdingen van de voormalige B-waarden voor grondwater zijn vet weergegeven.

materiaal 9401-38/A																
tijd	naftaleen	acenaftyleen	fluoreen	fenanthreen	anthraceen	fluoranthreen	pyreen	BaA	chryseen	BbF	BkF	BaP	DahA	BPe	IP	PAK 10
0.25	6.9	<0.2	2.9	11	1.5	3.8	2.4	0.26	0.25	0.04	0.02	<0.01	<0.2	<0.1	<0.5	24
1	9.5	<	3.6	14	1.7	4.9	3.2	0.31	0.31	0.05	0.03	<	<	<	<	31
2.3	10	<	3.6	13	1.5	3.7	2.5	0.06	0.09	0.03	0.01	<	<	<	<	29
4	10	<	4	15	2.2	5.2	3.5	0.35	0.35	0.06	0.03	<	<	<	<	34
9	18	<	6.3	26	3.6	7.1	4.5	0.44	0.43	0.06	0.03	<	<	<	<	55
16	20	<	7.3	26	4.2	8.2	5	0.51	0.5	0.07	0.03	<	<	<	<	59
36	24	0.4	9.7	32	5.4	9.7	5.9	0.56	0.54	0.07	0.03	<	<	<	<	73
64	20	0.64	11	38	7.3	12	7.5	0.62	0.61	0.06	0.03	<	<	<	<	79
materiaal 9401-38/B																
tijd	naftaleen	acenaftyleen	fluoreen	fenanthreen	anthraceen	fluoranthreen	pyreen	BaA	chryseen	BbF	BkF	BaP	DahA	BPe	IP	PAK 10
0.25	11	0.4	3.5	12	1.6	3.9	2.3	0.26	0.25	0.04	0.02	<0.01	<0.2	<0.1	<0.5	29
1	14	0.4	4.3	16	1.8	5.4	3.2	0.33	0.34	0.05	0.03	<	<	<	<	27
2.3	15	0.2	4.1	15	1.5	4.3	2.8	0.08	0.1	0.04	0.02	<	<	<	<	36
4	16	0.2	4.4	16	3.4	5.9	3.5	0.41	0.32	0.07	0.03	<	<	<	<	42
9	25	0.25	6.8	23	3.6	7.2	4.5	0.44	0.42	0.06	0.03	<	<	<	<	60
16	27	0.29	8.1	28	4.7	9	5.2	0.53	0.45	0.08	0.04	<	<	<	<	70
36	32	0.46	10	33	5.2	10	6.7	0.53	0.44	0.06	0.03	<	<	<	<	81
64	28	2.7	12	40	7.6	11	6.5	0.6	0.47	0.06	0.03	<	<	<	<	89

BaA = bezo(a)anthracen; BbF = benzo(b)fluoranthreen; BkF = benzo(k)fluoranthreen; BaP = benzo(a)pyreen; DahA = Dibenzo(a,h)anthracen; BPe = benzo(e)perylene; IP = indeno(1,2,3-c,d)pyreen.
 < = beneden bepalingsgrens

Emissies van contaminanten

Op basis van de in de tabellen 4.5 tot en met 4.8 weergegeven gemeten belastingen (mg/m^2)¹, zijn de gedurende de uitloogproeven geëmitteerde hoeveelheden PAK berekend als percentage (m/m) van het gehalte van de contaminanten in de vaste fase van de proctors.

De hoeveelheid uitgeloopte PAK ligt voor proctors van verontreinigde grond (materialen 9401-07 A/B/E/F), zowel voor de somparameter 10 van VROM als voor de individuele PAK, in de orde van 0.1% van de samenstellingswaarde of lager. De gemeten emissies van PAK uit deze materialen worden grotendeels veroorzaakt door de relatief goed oplosbare PAK naftaleen, fenanthreen, anthraceen en fluorantheen.

Bij de onderzochte proctors van sorteerzeefzand (9401-35 A/B) ligt de in 64 dagen uitgeloopte hoeveelheid PAK in de orde van 0.01% van de samenstellingswaarde of lager. Enkel de uitloging van naftaleen uit dit materiaal ligt hoger (0.1%).

Bij de onderzochte proctors van zeefzand (9401-38 A/B) ligt de in 64 dagen uitgeloopte hoeveelheid PAK in de orde van 0.1% van de samenstellingswaarde. Uit dit materiaal loogt naftaleen beduidend sterker uit (8% van de samenstellingswaarde).

Voor alle onderzochte materialen geldt dat voor een meerderheid van de individuele PAK, het niveau van de aan de hand van de diffusieproef gemeten emissies voldoende hoog boven bepalingsgrensniveau ligt om onderscheidende uitspraken te kunnen doen over bouwmaterialen en afvalstoffen. Gezien het feit dat in het onderzoek relatief sterk verontreinigde materialen zijn betrokken, kan niet geconcludeerd worden dat ook voor minder sterk verontreinigde materialen de gemeten emissies in meerderheid boven bepalingsgrensniveau zullen liggen.

¹ Bij berekening van de belasting zijn concentraties in de eluaten beneden de bepalingsgrens gelijk gesteld aan de bepalingsgrens.

Tabel 4.5 Gemeten en rekenkundige belastingen, en diffusiecoëfficiënten voor de verschillende trajecten gemeten bij proctors van grond (Materiaal 9401-07 A/B).
Diffusiegecontroleerde trajecten zijn gearceerd en vet weergegeven.

Materiaal 9401-07 A																		
	Kalium	Natrium	Naftaleen	Acenaf tyleen	Acenaf teen	Fluoreen	Fenan threen	Anthra ceen	Fluoran theen	Pyreen	BaA	Chryseen	BbF	BaP	DahA	BPe	IP	PAK 10
gem. belasting mg/m ²	6.36	3.53		7.84	3.16	3.31	0.68	3.07	1.40	0.05	0.03	<	<	<	<	<	<	7.09
rek. belasting mg/m ²	4.71	2.06		2.34	1.75	2.37	0.52	2.12	0.98	0.04	0.03	<	<	<	<	<	<	5.05
richtingscoëfficiënt:																		
rc (2-7)	0.35	0.30		0.54	0.50	0.42	0.55	0.38	0.38	0.38	0.40							0.41
rc (1-3)	0.48	0.52		1.12	0.85	0.76	0.62	0.79	0.84	1.07	1.03							0.76
rc (3-6)	0.39	0.45		0.42	0.40	0.25	0.65	0.34	0.32	0.32	0.42							0.34
rc (5-8)	0.30	0.10		0.11	0.30	0.47	0.35	0.24	0.24	0.22	0.18							0.35
regressie:																		
std (2-7)	0.06	0.06		0.10	0.06	0.09	0.09	0.07	0.07	0.13	0.14							0.07
std (1-3)	0.00	0.12		0.32	0.09	0.01	0.00	0.03	0.01	0.00	0.03							0.02
std (3-6)	0.11	0.08		0.24	0.14	0.20	0.21	0.12	0.10	0.18	0.20							0.16
std (5-8)	0.14	0.15		0.53	0.28	0.19	0.26	0.12	0.09	0.17	0.22							0.15

Materiaal 9401-07 B																		
	Kalium	Natrium	Naftaleen	Acenaf tyleen	Acenaf teen	Fluoreen	Fenan threen	Anthra ceen	Fluoran theen	Pyreen	BaA	Chryseen	BbF	BaP	DahA	BPe	IP	PAK 10
gem. belasting mg/m ²	6.51	3.84		7.84	3.67	3.90	0.68	3.37	1.52	0.06	0.04	0.04	<	<	<	<	<	8.00
rek. belasting mg/m ²	4.74	2.05		2.34	2.75	3.74	0.77	2.91	1.32	0.04	0.03	<	<	<	<	<	<	7.43
richtingscoëfficiënt:																		
rc (2-7)	0.35	0.29		0.54	0.56	0.44	0.48	0.40	0.37	0.38	0.39							0.43
rc (1-3)	0.54	0.33		1.12	0.54	0.76	1.81	0.84	0.90	0.88	0.93							0.83
rc (3-6)	0.37	0.36		0.42	0.63	0.35	0.51	0.35	0.32	0.29	0.30							0.37
rc (5-8)	0.30	0.12		0.11	0.39	0.52	0.50	0.34	0.35	0.24	0.17							0.44
regressie:																		
std (2-7)	0.05	0.10		0.10	0.05	0.09	0.07	0.08	0.07	0.12	0.11							0.09
std (1-3)	0.01	0.04		0.32	0.08	0.03	0.42	0.02	0.04	0.10	0.10							0.02
std (3-6)	0.12	0.22		0.24	0.13	0.20	0.13	0.12	0.11	0.15	0.07							0.16
std (5-8)	0.12	0.15		0.53	0.18	0.14	0.17	0.12	0.10	0.14	0.09							0.13

BaA = benzo(a)anthracen; BbF = benzo(b)fluorantheen; BaP = benzo(k)fluorantheen; DahA = Dibenzo(a,h)anthracen; BPe = benzo(g,h,i)perylene; IP = indeno(1,2,3-c,d)pyreen; < = beneden bepalinggrans

Tabel 4.6 *Gemeten en rekenkundige belastingen, en diffusiecoëfficiënten voor de verschillende trajecten gemeten bij de proctors van grond Diffusiegecontroleerde trajecten zijn gearceerd en vet weergegeven.*

Materiaal 9401-07 E																			
	Kalium	Natrium	Naftaleen	Acenaf- tyleen	Acenaf- teen	Fluoreen threen	Fenan- threen	Anthra- ceen	Fluoran- theen	Pyreen	BaA	Chryseen	BbF	BkF	BaP	DahA	BPc	IP	PAK 10
gem. belasting mg/m ²	5870.30	3125.56	1.80	0.27	3.40	1.90	3.18	0.38	2.61	1.17	0.06	0.05	0.01	<	<	<	<	<	8.03
rek. belasting mg/m ²	4311.11	1638.22	1.78	0.26	2.82	1.49	2.44	0.22	1.84	0.83	0.04	0.03	0.01	<	<	<	<	<	6.32
richtingscoëfficiënt:																			
rc (2-7)	0.33	0.30	0.42	0.40	0.36	0.35	0.31	0.32	0.25	0.25	0.24	0.23	0.25						0.31
rc (1-3)	0.59	0.54	0.67	0.70	0.69	0.66	0.64	0.66	0.76	0.77	0.77	0.65	0.82						0.69
rc (3-6)	0.20	0.16	0.46	0.40	0.40	0.39	0.38	0.31	0.29	0.28	0.26	0.29	0.33						0.37
rc (5-8)	0.49	0.27	0.46	0.45	0.34	0.31	0.31	0.13	0.22	0.20	0.22	0.06	0.07						0.31
regressie:																			
std (2-7)	0.09	0.08	0.03	0.04	0.04	0.05	0.06	0.06	0.08	0.08	0.08	0.12	0.08						0.05
std (1-3)	0.06	0.09	0.08	0.05	0.10	0.10	0.13	0.13	0.13	0.12	0.12	0.07	0.14						0.14
std (3-6)	0.22	0.19	0.07	0.10	0.09	0.09	0.12	0.15	0.14	0.13	0.16	0.20	0.07						0.11
std (5-8)	0.16	0.18	0.09	0.10	0.10	0.11	0.13	0.15	0.15	0.15	0.14	0.16	0.13						0.12

Materiaal 9401-07 F																			
	Kalium	Natrium	Naftaleen	Acenaf- tyleen	Acenaf- teen	Fluoreen threen	Fenan- threen	Anthra- ceen	Fluoran- theen	Pyreen	BaA	Chryseen	BbF	BkF	BaP	DahA	BPc	IP	Pak 10
gem. belasting mg/m ²	5716.07	3036.22	1.02	0.24	3.44	1.87	3.11	0.40	2.52	1.17	<	0.05	0.01	<	<	<	<	<	7.14
rek. belasting mg/m ²	3991.27	1710.55	1.00	0.23	2.77	1.43	2.48	0.23	1.88	0.88	<	0.04	0.01	<	<	<	<	<	5.70
richtingscoëfficiënt:																			
rc (2-7)	0.31	0.25	0.48	0.41	0.37	0.36	0.30	0.34	0.26	0.23		0.25	0.26						0.31
rc (1-3)	0.42	0.38	0.42	0.52	0.40	0.37	0.50	0.53	0.58	0.58		1.02	0.57						0.52
rc (3-6)	0.34	0.26	0.75	0.61	0.68	0.65	0.57	0.57	0.55	0.50		0.45	0.68						0.58
rc (5-8)	0.42	0.34	0.42	0.39	0.24	0.22	0.25	0.10	0.17	0.18		0.14	-0.05						0.24
regressie:																			
std (2-7)	0.07	0.07	0.09	0.06	0.10	0.09	0.09	0.08	0.10	0.10		0.14	0.16						0.09
std (1-3)	0.24	0.22	0.29	0.23	0.31	0.28	0.30	0.31	0.38	0.38		0.30	0.57						0.34
std (3-6)	0.10	0.08	0.08	0.01	0.10	0.10	0.12	0.12	0.15	0.18		0.19	0.26						0.13
std (5-8)	0.10	0.14	0.06	0.09	0.13	0.13	0.17	0.11	0.17	0.18		0.29	0.11						0.15

BaA = benzo(a)anthracen; BbF = benzo(b)fluorantheen; BkF = benzo(k)fluorantheen; BaP = benzo(a)pyreen; DahA = Dibenzo(a,h)anthracen; BPc = benzo(g,h)perylene; IP = indeno(1,2,3-c,d)pyreen. < = beneden bepalingsgrens

Tabel 4.7 *Gemeten en rekenkundige belastingen, en diffusiecoëfficiënten voor de verschillende trajecten gemeten bij proctors van sorteerzefzand (Materiaal 9401-35 A/B). Diffusiegecontroleerde trajecten zijn gearceerd en vet weergegeven.*

Materiaal 9401-35 A																			
	Kalium	Natrium	Naftaleen	Acenafyleen	Acenafteen	Fluoreen	Fenanthreen	Anthraaceen	Fluorantheen	Pyreen	BaA	Chrysoen	BbF	BkF	BaP	DahA	BPe	IP	PAK 10
gem. belasting mg/m ²	8.23	5.24	0.22	0.08	0.09	0.28	0.04	0.08	0.04	0.04	<	<	<	<	<	<	<	<	0.64
rek. belasting mg/m ²	6.59	4.29	0.17	0.01	0.08	0.24	0.01	0.06	0.00	0.00	<	<	<	<	<	<	<	<	0.50
richtingscoëfficiënt:																			
rc (2-7)	0.41	0.44	0.59	0.52	0.54	0.53	0.52	0.47	0.47	0.47									0.53
rc (1-3)	0.44	0.39	0.61	0.90	0.69	0.72	0.81	0.74	1.26	1.26									0.67
rc (3-6)	0.43	0.52	0.60	0.52	0.55	0.54	0.53	0.44	0.44	0.44									0.56
rc (5-8)	0.34	0.34	0.39	-0.47	0.43	0.39	-0.05	0.33	-0.73	-0.73									0.36
regressie:																			
std (2-7)	0.03	0.03	0.02	0.04	0.03	0.05	0.06	0.07	0.06	0.06									0.04
std (1-3)	0.02	0.02	0.03	0.08	0.02	0.01	0.04	0.04	0.04	0.23									0.04
std (3-6)	0.04	0.02	0.05	0.07	0.06	0.10	0.11	0.13	0.14	0.14									0.09
std (5-8)	0.05	0.05	0.15	0.59	0.09	0.11	0.58	0.13	0.77	0.77									0.13
Materiaal 9401-35 B																			
	Kalium	Natrium	Naftaleen	Acenafyleen	Acenafteen	Fluoreen	Fenanthreen	Anthraaceen	Fluorantheen	Pyreen	BaA	Chrysoen	BbF	BkF	BaP	DahA	BPe	IP	Pak 10
gem. belasting mg/m ²	8.14	5.20	0.23	0.12	0.10	0.31	0.05	0.09	0.06	0.06	<	<	<	<	<	<	<	<	0.72
rek. belasting mg/m ²	6.79	4.50	0.32	0.15	0.13	0.37	0.06	0.10	0.06	0.06	<	<	<	<	<	<	<	<	0.88
richtingscoëfficiënt:																			
rc (2-7)	0.40	0.42	0.55	0.52	0.53	0.51	0.51	0.45	0.45	0.45									0.52
rc (1-3)	0.44	0.39	0.69	0.68	0.74	0.75	0.82	0.76	0.80	0.80									0.74
rc (3-6)	0.43	0.47	0.56	0.53	0.53	0.51	0.51	0.43	0.43	0.43									0.52
rc (5-8)	0.35	0.38	0.68	0.61	0.65	0.56	0.56	0.50	0.49	0.49									0.59
regressie:																			
std (2-7)	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04	0.06	0.05	0.07	0.07	0.07									0.05
std (1-3)	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00									0.00
std (3-6)	0.03	0.01	0.07	0.07	0.08	0.11	0.09	0.12	0.13	0.13									0.10
std (5-8)	0.05	0.04	0.11	0.10	0.11	0.13	0.12	0.12	0.13	0.13									0.13

BaA = benzo(a)anthraaceen; BbF = benzo(b)fluorantheen; BkF = benzo(k)fluorantheen; BaP = benzo(a)pyreen; DahA = Dibenzo(a,h)anthraceen; BPe = benzo(ghi)peryleen; IP = indeno(1,2,3-c,d)pyreen. < = beneden bepalingsgrens

Tabel 4.8 *Gemeten en rekenkundige belastingen, en diffusiecoëfficiënten voor de verschillende trajecten gemeten bij de proctors van zeezand. Diffusiegecontroleerde trajecten zijn gearceerd en vet weergegeven.*

Materiaal 9401-38/A																			
	Kalium	Natrium	Naftaleen	Acenaf tyleen	Acenaf teen	Fluoreen	Fenan threen	Anthra ceen	Fluoran theen	Pyreen	BaA	Chryseen	BbF	BkF	BaP	DahA	BpE	IP	PAK 10
gem. belasting mg/m ²	7680.72	3851.22	8.57	0.24	4.91	3.50	12.67	1.98	3.95	2.50	0.23	0.22	0.03	0.02	0.02	0.02	0.12	0.06	27.80
rek. belasting mg/m ²	7528.70	3764.35	5.79	0.19	4.05	3.19	11.00	2.11	3.47	2.17	0.18	0.18	0.02	0.01	0.01	0.01	0.06	0.03	22.88
richtingscoëfficiënt:																			
rc (2-7)	0.47	0.49	0.40	0.07	0.43	0.41	0.36	0.48	0.35	0.32	0.48	0.42	0.27	0.23	0.10	0.10	0.10	0.10	0.38
rc (1-3)	0.13	0.11	0.66	0.49	0.62	0.59	0.57	0.50	0.49	0.52	-0.09	0.09	0.39	0.24	0.49	0.49	0.49	0.49	0.58
rc (3-6)	0.67	0.72	0.49	-0.05	0.50	0.47	0.48	0.62	0.48	0.43	1.05	0.86	0.45	0.56	0.08	0.08	0.08	0.08	0.48
rc (5-8)	0.49	0.46	0.15	0.33	0.30	0.37	0.28	0.43	0.33	0.33	0.24	0.24	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.27
regressie:																			
std (2-7)	0.08	0.09	0.06	0.08	0.06	0.05	0.06	0.08	0.08	0.08	0.26	0.20	0.12	0.17	0.09	0.09	0.09	0.09	0.06
std (1-3)	0.09	0.11	0.06	0.01	0.02	0.05	0.08	0.07	0.15	0.14	0.57	0.45	0.22	0.44	0.01	0.01	0.01	0.01	0.08
std (3-6)	0.08	0.10	0.05	0.13	0.07	0.09	0.08	0.14	0.16	0.17	0.53	0.43	0.29	0.40	0.14	0.14	0.14	0.14	0.09
std (5-8)	0.03	0.04	0.11	0.20	0.11	0.11	0.12	0.14	0.14	0.14	0.14	0.15	0.14	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.11

Materiaal 9401-38/B																			
	Kalium	Natrium	Naftaleen	Acenaf tyleen	Acenaf teen	Fluoreen	Fenan threen	Anthra ceen	Fluoran theen	Pyreen	BaA	Chryseen	BbF	BkF	BaP	DahA	BpE	IP	PAK 10
gem. belasting mg/m ²	7745.87	4053.91	12.16	0.35	5.44	3.85	13.25	2.13	4.10	2.51	0.23	0.20	0.03	0.02	0.02	0.23	0.01	0.06	31.42
rek. belasting mg/m ²	6949.57	3474.78	8.11	0.78	4.34	3.47	11.58	2.20	3.19	1.88	0.17	0.14	0.02	0.01	0.01	0.12	0.01	0.03	25.77
richtingscoëfficiënt:																			
rc (2-7)	0.37	0.37	0.36	0.18	0.39	0.38	0.34	0.45	0.32	0.34	0.42	0.34	0.21	0.18	0.18	0.10	0.10	0.10	0.42
rc (1-3)	0.32	0.30	0.63	0.21	0.61	0.57	0.60	0.47	0.55	0.59	0.03	0.14	0.50	0.52	0.80	0.49	0.49	0.49	0.57
rc (3-6)	0.29	0.34	0.42	0.28	0.45	0.46	0.42	0.59	0.44	0.39	0.92	0.78	0.35	0.38	0.13	0.08	0.08	0.08	0.43
rc (5-8)	0.52	0.46	0.15	1.19	0.29	0.36	0.34	0.42	0.28	0.28	0.21	0.12	0.02	0.02	0.13	0.07	0.07	0.07	0.27
regressie:																			
std (2-7)	0.03	0.01	0.07	0.07	0.06	0.06	0.06	0.13	0.08	0.06	0.23	0.19	0.14	0.12	0.15	0.09	0.09	0.09	0.09
std (1-3)	0.04	0.04	0.03	0.23	0.03	0.06	0.09	0.09	0.15	0.12	0.51	0.46	0.12	0.22	0.00	0.01	0.01	0.01	0.09
std (3-6)	0.02	0.03	0.08	0.12	0.09	0.09	0.11	0.31	0.18	0.15	0.51	0.37	0.29	0.23	0.24	0.14	0.14	0.14	0.12
std (5-8)	0.03	0.01	0.10	0.48	0.12	0.13	0.15	0.19	0.15	0.10	0.17	0.15	0.22	0.22	0.22	0.13	0.13	0.13	0.13

BaA = benzo(a)anthraceen; BbF = benzo(b)fluoranthreen; BkF = benzo(k)fluoranthreen; BaP = benzo(a,h)anthraceen; DahA = Dibenzo(a,h)anthraceen; BPe = benzo(ghi)perylene; IP = indeno(1,2,3-c,d)pyreen. < = beneden bepalinggrans

4.3 Herhaalbaarheid

De standaarddeviaties ($n=2$) voor gemeten emissies van PAK uit alle onderzochte proctoren bedragen circa 10% voor zowel de individuele PAK als de somparameter PAK 10 van VROM. Een uitzondering vormt de herhaalbaarheid van de emissie van naftaleen uit materiaal 9401-38 (zeefzand, standaarddeviatie 25%).

Op grond van de bovenstaande standaarddeviaties van de duplometingen lijkt de herhaalbaarheid van de diffusieproeven voor PAK vergelijkbaar te zijn met de in Bijlage A van NEN 7345 genoemde uitkomsten van het ringonderzoek naar de uitloging van anorganische contaminanten (S_r (mediaan) 13%, bereik 8% tot 18%).

Materiaal 9401-07 is in tweevoud onderzocht door zowel het RIVM/LOC (A en B) als door het Milieulaboratorium van IWACO B.V. (E en F). De resultaten van deze experimenten (gemeten belastingen) zijn voor de componenten die door beide laboratoria boven bepalingsgrensniveau zijn aangetoond, samengevat in tabel 4.9. De standaarddeviatie van enerzijds de gemiddelde waarden voor A en B en anderzijds de gemiddelde waarden voor E en F, variëren tussen 10 en 60%. Hierbij dient in aanmerking genomen te worden dat de gemeten emissie de einduitkomst is van een groot aantal (deels handmatig uitgevoerde) stappen. Mede gezien het beperkt aantal experimenten en de analytische variatie op het (lage) niveau van de concentraties in de eluaten, is het moeilijk om een oordeel te geven over de omvang van de waargenomen spreiding in de resultaten.

Tabel 4.9 *Resultaten van 4 diffusieproeven op materiaal 9401-07 door twee verschillende laboratoria.*

component	materiaal 9401-07 - gemeten belastingen (mg/m^2)							
	exp. A	exp. B	gemidd. A/B	exp. E	exp. F	gemidd. E/F	gemm. AB/EF	%stdev AB/EF
acenaftalen	7.84	7.84	7.84	3.4	3.44	3.42	5.63	55
fluoreen	3.16	3.67	3.42	1.9	1.87	1.88	2.65	40
fenanthreen	3.31	3.90	3.60	3.18	3.11	3.14	3.38	10
anthraceen	0.68	0.68	0.68	0.38	0.4	0.39	0.54	38
fluorantheen	3.07	3.37	3.22	2.61	2.52	2.56	2.89	16
pyreen	1.40	1.52	1.46	1.17	1.17	1.17	1.32	16

4.4 Mechanisme van de uitloging

De beoordeling van het uitloogmechanisme is uitgevoerd conform NEN 7345, paragraaf 9.3. De waarden van de richtingscoëfficiënten op basis waarvan is geoordeeld dat de emissie in een betreffend traject volgens een diffusiegecontroleerd traject verloopt, zijn in de tabellen 4.5 tot en met 4.8 (paragraaf 4.2) gearceerd weergegeven.

Uit de tabellen 4.5 en 4.6 blijkt dat bij de stabilisaten van verontreinigde grond (materiaal 9401-07 A/B/C/D) een meerderheid van de PAK diffusiegecontroleerd gedrag vertoont over het tweede tot en met het zevende eluaat (traject 2-7). Als regel is de richtingscoëfficiënt over het traject 1-3 verhoogd (overeenkomend met de in NEN 7345 vermelde waarden voor "afspoeling"), en de richtingscoëfficiënt over het traject 5-8 verlaagd (volgens NEN 7345 overeenkomend met "uitputting"). Opmerkelijk is dat de inerte componenten natrium en kalium in veel gevallen geen diffusiegecontroleerd gedrag vertonen (hoewel op basis van de gemeten richtingscoëfficiënten de afwijking van diffusiegecontroleerd gedrag gering lijkt).

Uit tabel 4.7 komt voor het stabilisaat van sorteerzeefzand (9401-35 A/B) een eenduidiger beeld naar voren. Alle componenten die boven bepalingsgrensniveau uitlogen, vertonen over het totaaltraject (2-7) en het middentraject (3-6) diffusiegecontroleerd gedrag. In het traject 1-3 is in alle gevallen sprake van afspoeling. In het A-experiment worden in het eindtraject (5-8) enkele negatieve richtingscoëfficiënten waargenomen.

In het stabilisaat van zeefzand (materiaal 9401-38 A/B, tabel 4.8) vertonen fluoreen, fenanthreen en anthraceen over het totaaltraject en bijna alle deeltrajecten diffusiegecontroleerd gedrag. Naftaleen en acenafteen zijn over het totaaltraject diffusiegecontroleerd, terwijl pyreen enkel over de trajecten 1-3 en 3-6 diffusiegecontroleerd is. De inerte componenten zijn over het totaaltraject en het eindtraject diffusiegecontroleerd.

Op basis van NEN 7345, paragraaf 9.3, is het mogelijk om voor elk van de onderzochte materialen een diffusiegecontroleerd traject aan te wijzen voor één of meerdere componenten, en op grond hiervan de emissie van PAK uit deze materialen als diffusiegecontroleerd te beschouwen. Er is echter een grote spreiding van de gemeten richtingscoëfficiënten en het aantal trajecten waar componenten diffusiegecontroleerd gedrag vertonen. Het lijkt waarschijnlijk dat in de onderzochte materialen een gecompliceerde combinatie van de processen oppervlakte-afspoeling, uitputting, oplossing en diffusie optreedt. Het is mogelijk dat het waargenomen beeld van de uitloogmechanismen vertekend wordt doordat geëmitteerde contaminanten deels terug adsorberen aan de buitenkant van de proctoren. Op grond van de in dit onderzoek uitgevoerde experimenten kan hierover echter geen uitspraak worden gedaan.

5. RESULTATEN VAN ONDERZOEK DOOR DERDEN

Ook buiten het RIVM is de afgelopen jaren veel onderzoek naar diffusieproeven voor organische contaminanten uitgevoerd. Om de uitkomsten van deze onderzoeken te betrekken bij het opstellen van aanbevelingen met betrekking tot diffusieproeven voor PAK, is op 25 juni 1997 een deskundigenoverleg gevoerd [12] door Nederlandse deskundigen op het gebied van (de emissie en het gedrag van) organische contaminanten. De diverse deskundigen hebben tijdens dit overleg presentaties gegeven van door hen gegenereerde onderzoeksresultaten. De presentaties werden gevolgd door een plenaire discussie.

Twee relatief grootschalige onderzoeken naar diffusieproeven voor PAK, waarbij uitloogproeven zijn uitgevoerd die grote overeenkomsten vertonen met NEN 7345 en de in dit rapport gehanteerde methode, zijn gerapporteerd. Het betreft een studie naar het uitlooggedrag van cementstabilisaties van zeefzand, en een studie naar het uitlooggedrag van bitumineuze matrices. Daarnaast zijn door diverse instituten experimenten uitgevoerd die relevant zijn voor de ontwikkeling van diffusieproeven op PAK.

Door onderzoekers van TNO is de uitloging van 5 stabilisaties van zeefzand onderzocht [14, 15, 16]. Het zeefzand was gestabiliseerd met 5 tot 10% cement (verschillende cementsoorten). Tevens zijn 4 stabilisaties van B-mix (een B-kwaliteit puingranulaat) met verschillende cementsoorten onderzocht. Het verontreinigingsgehalte van de onderzochte proctoren varieerde tussen 100 en 2000 mg/kgds PAK (10 van VROM). Voor alle materialen werd eenzelfde proefopzet als in dit rapport wordt beschreven gehanteerd, waarbij opgemerkt dient te worden dat de diffusieproeven in veel gevallen zijn uitgevoerd tot $t=36$ dagen.

Uit de resultaten van de proefnemingen bleek in een ruime meerderheid van de gevallen de uitloging over een of meerdere deeltrajecten diffusiegecontroleerd te verlopen. Hierbij zijn ook de (niet in NEN 7345 opgenomen deeltrajecten) 2-5 en 4-7 beoordeeld.

Door TNO wordt gesteld dat wanneer diffusiegecontroleerd gedrag wordt waargenomen, dit betekent dat er geen sterke adsorptie- en/of vervluchtigingsverliezen zijn opgetreden. Deze processen zouden leiden tot een verstoring van de gemeten concentraties waardoor geen diffusiegecontroleerd gedrag waargenomen zou kunnen worden (een uitzondering vormt naftaleen, waarbij vaak een afwijkend gedrag werd waargenomen). De uitgeloopte hoeveelheden PAK (10 van VROM) waren in alle gevallen kleiner dan 0.1% van het totaalgehalte.

In opdracht van de CROW werkgroep WM14 ('Hergebruik van asfalt met teer') zijn door TAUW diffusieproeven uitgevoerd aan gestabiliseerde asfaltproefstukken [17]. Onderzocht zijn 13 mengsels van teerkalkstabilisaties en 5 mengsels teerhoudend freesasfalt. De stabilisaties zijn bereid met verschillende typen en gehalten cement en emulsies. De diffusieproeven zijn uitgevoerd volgens de methode die ook in dit rapport is gehanteerd, met als modificatie dat na het verversen van de eluaten de wand van de glazen bak werd nagespoeld met water, en vervolgens geëxtraheerd met aceton en petroleumether. Van deze spoelvloeistof werd een evenredig deel toegevoegd aan het eluaat van de diffusieproef. De aldus verkregen PAK-gehalten in de eluaten zijn de som van de in het eluaat aanwezige PAK en de (reversibel) aan de wand van de bak geadsorbeerde PAK.

De op basis van de resultaten van het onderzoek berekende uitloogmechanismen leidden niet tot eenduidige resultaten. Door de onderzoekers werd geconcludeerd dat geen algemene uitspraken over het uitloogmechanisme van PAK konden worden gedaan op basis van de uitgevoerde experimenten. Bovendien werd in veel experimenten voor PAK (met uitzondering van fenanthreen) een piek in de uitloging waargenomen op $t=16$ dagen. Regelmatig werd tijdens diffusieproeven op deze bitumineuze materialen waargenomen dat de in de eluaten waargenomen concentraties van met name de hogere PAK, de oplosbaarheid van de PAK in zuiver water fors overschreden.

Door de onderzoekers van TAUW wordt er op gewezen dat in bitumineuze materialen de gehalten van 'olie-achtige componenten' of 'dissolved organic carbon' (DOC), als regel 3 orden van grootte hoger zijn dan de gehalten aan PAK. Het is zeer wel mogelijk dat deze olie- of DOC-achtige componenten zorgen voor een solubilisatie of co-adsorptie van PAK, waardoor ook andere mechanismen dan de in NEN 7345 aangewezen mechanismen (diffusie, afspoeling, oplossen, uitputting) een rol spelen bij de uitloging van PAK. In verband hiermee wordt er door de onderzoekers op gewezen dat verliezen ten gevolge van adsorptie of co-adsorptie aan de wand van de bak het beeld op zowel de grootte als het mechanisme van de uitloging kunnen verstoren [18].

Door onderzoekers van Intron zijn diverse experimenten uitgevoerd naar het gedrag van PAK in systemen die relevant zijn voor diffusieproeven. Geconcludeerd werd onder meer dat bij diverse typen glas en bij Teflon adsorptieverliezen van met name de hogere PAK optreden. Tevens werden verliezen geconstateerd bij het (zowel met over- als met onderdruk) filtreren van oplossingen van PAK. De uitloging van PAK uit asfaltkernen, onderzocht aan de hand van verkorte testen, bleek in een meerderheid van de gevallen niet volgens een diffusiegecontroleerd mechanisme te verlopen. Uit experimenten waarbij twee asfaltkernen in één bak werden geplaatst, wordt geconcludeerd dat ongeveer 50% van de uitgeloopte PAK (terug-) adsorberen aan een van de proefstukken [19].

De uitloging van diverse organische contaminanten (waaronder PAK) aan de hand van

uiteenlopende testmethoden (diffusieproeven naar analogie van NEN 7345, kolomproeven, experimenten in diffusiebuisjes) is onderzocht door het ECN. Door de onderzoekers wordt geconcludeerd dat er, in tegenstelling tot anorganische contaminanten, een opmerkelijke overeenkomst is tussen de uitloogprofielen van verschillende PAK uit verschillende materialen. Deze overeenkomst zou kunnen wijzen op de rol van een gemeenschappelijke factor, waarschijnlijk DOC. Door de onderzoekers wordt gesteld dat de hogere PAK zich niet diffusiegecontroleerd gedragen, maar worden gemobiliseerd door DOC [20].

6. DISCUSSIE EN CONCLUSIES

Onderzoek is uitgevoerd naar de diffusieproef voor PAK, waarbij de door het RIVM ontwikkelde proefopzet als uitgangspunt is gehanteerd. Deze proefopzet is gebaseerd op NEN 7345, waarbij modificaties zijn aangebracht om verliezen van contaminanten door vervluchtiging, adsorptie of afbraak tegen te gaan.

In aanvulling op reeds eerder uitgevoerd onderzoek [2] zijn een aantal experimenten uitgevoerd om de verliezen van PAK tijdens de diffusieproef in te schatten en om de homogeniteit van de eluaten te onderzoeken. Daarnaast zijn drie verschillende materialen onderzocht met de diffusieproef.

Op grond van de uitgevoerde experimenten worden onderstaande resultaten besproken.

Verliezen van PAK

Er treden verliezen op van PAK in waterige oplossingen in een glazen diffusiebak, alsook in glazen flessen. Het terugvindingspercentage van PAK in waterige oplossingen die bewaard worden in afgedekte diffusiebakken is lager dan het terugvindingspercentage in een hermetisch gesloten glazen fles.

Zowel voor de gesloten flessen als voor de bakken neemt het terugvindingspercentage af naarmate de standtijd langer wordt (10-25 dagen). Beide verschijnselen treden het sterkst op voor de laag- en de hoogmoleculaire PAK. Het terugvindingspercentage van de 'middengroep' is in alle gevallen het hoogst (circa 80-90%).

De verliezen ten gevolge van (reversibele) adsorptie aan de wand van de glazen diffusiebakken zijn relatief gering. Voor PAK die boven bepalingsgrensniveau aanwezig zijn bedraagt het verlies maximaal circa 3%.

In voorgaand onderzoek [2] is op basis van experimenten met waterige oplossingen van PAK in open en gesloten flessen geconcludeerd dat tot 10 dagen geen significante verliezen van PAK optreden (met uitzondering van naftaleen). Op grond van het hierboven beschreven onderzoek kan echter niet uitgesloten worden dat met name in de laatste stap van de diffusieproef (met een standtijd van 28 dagen) significante verliezen van zowel de lichtste als de zwaarste PAK zullen optreden. Hierbij dient echter opgemerkt te worden dat alle experimenten zijn uitgevoerd met schone, op basis van PAK-standaarden bereide waterige oplossingen. Het gedrag van PAK in een daadwerkelijk eluaat van een uitloogproef kan sterk hiervan afwijken, waarbij de verliezen beduidend geringer zouden kunnen zijn. De geringe standaarddeviaties van de in de duplo experimenten gemeten concentraties van PAK in de achtste eluaatfractie lijken deze zienswijze te ondersteunen.

Om de verliezen van PAK eenduidig te kwantificeren is het noodzakelijk een sluitende

massabalans op te stellen over de diffusieproef op PAK (emissie, adsorptie, vervluchtiging en afbraak tijdens de uitvoering van de proef en de opwerking van de eluaten). Het opstellen van een dergelijke massabalans is echter experimenteel niet uitvoerbaar. Tijdens het door het RIVM georganiseerde deskundigenoverleg [8] is gebleken dat er feitelijk consensus bestaat over de in praktijk meest geschikte maatregelen om verliezen ten gevolge van vervluchtiging, adsorptie en afbraak zoveel mogelijk te beperken.

Deze maatregelen zijn ook toegepast in de in dit rapport gehanteerde proefopzet (het uitvoeren van de proef in een glazen bak, afdekken met een glazen plaat, proefstuk plaatsen op een glazen staander, afsluiten voor licht en werken met minimale headspace).

Het is niet noodzakelijk om bij de opwerking van eluaten van diffusieproeven op PAK het gehele eluaat te extraheren en in bewerking te nemen. Inhomogeniteit van (afgefilterde) eluaten is niet waargenomen. Wanneer de te onderzoeken materialen eveneens met olie verontreinigd zijn is het echter op grond van voorgaand onderzoek [10, 11] noodzakelijk om wel het gehele eluaat op te werken.

Praktische uitvoerbaarheid

Het gehanteerde voorschrift voor de uitvoering van de diffusieproeven geeft vooralsnog geen problemen van praktische aard.

Omvang van de emissies

De gemeten emissie, uitgedrukt als percentage van de samenstellingswaarde, varieert voor de verschillende materialen tussen de 0.1% en 0.01%. Hierbij is de relatieve emissie van de laagmoleculaire, beter oplosbare PAK beduidend hoger dan de emissie van de hoogmoleculaire componenten.

Voor alle onderzochte materialen geldt dat voor een groot aantal van de individuele PAK, het niveau van de in de eluaten van de diffusieproef gemeten concentraties voldoende hoog boven bepalingsgrensniveau ligt om onderscheidende uitspraken te kunnen doen over bouwmaterialen en afvalstoffen. In de meerderheid van de uitgevoerde experimenten blijkt in één of meerdere uitloogextracten één of meerdere componenten aanwezig te zijn in concentraties in de orde van de voormalige B-waarde voor grondwater. Hierbij dient opgemerkt te worden dat gehalten van de contaminanten in de vaste fase eveneens hoog waren. Gezien het feit dat in het onderzoek relatief sterk verontreinigde materialen zijn betrokken, kan echter niet geconcludeerd worden dat ook voor minder sterk verontreinigde materialen de gemeten emissies in meerderheid boven bepalingsgrensniveau zullen liggen.

Uit de uitgevoerde experimenten is gebleken dat de (relatieve) uitloging van de lichte, goed oplosbare PAK beduidend hoger is dan de uitloging van de zwaardere PAK. Gezien de grote verschillen in uitlooggedrag tussen de individuele PAK, is het beoordelen van de uitloging van materialen op de somparameter PAK 10 van VROM onvoldoende informatief ten aanzien

van milieuhygiënische risico's.

De waargenomen standaarddeviaties van de duplometingen lijken niet hoger dan de in NEN 7345 (Bijlage A) voor anorganische contaminanten vermelde waarden.

Mechanisme van de uitloging

De resultaten van de in dit rapport beschreven experimenten laten voor de diverse contaminanten over bepaalde deeltrajecten diffusiegecontroleerd gedrag zien. Er zijn echter ook aanwijzingen dat er sprake is van combinaties van mechanismen (afspoeling, oplossing, diffusie, uitputting), of dat er sprake is van een nog niet bekend proces.

In het voornoemde deskundigenoverleg is gewezen op de mogelijke mobiliserende rol van dissolved organic carbon (DOC). Tevens zijn er sterke aanwijzingen dat bij diffusieproeven op bitumineuze materialen afwijkende mechanismen van uitloging optreden, zoals mobilisering van PAK door olie-achtige componenten en terug-adsorptie aan de proefstukken.

Gezien het complexe gedrag van de te onderzoeken contaminanten in de diffusieproef, wordt echter niet verwacht dat het betrekken van meer materialen in het materialenonderzoek eenduidigheid over of voldoende inzicht in de uitloogmechanismen zal verschaffen. Meer fundamentele kennis van onderliggende processen lijkt hiervoor noodzakelijk.

7 AANBEVELINGEN

Op basis van de resultaten van de uitgevoerde experimenten, de resultaten van experimenten uitgevoerd door andere instituten en de uitkomsten van een workshop onder Nederlandse deskundigen, wordt aanbevolen om een ontwerp NVN op te stellen voor de diffusieproef voor PAK op basis van de in dit rapport beschreven methode. Deze ontwerp NVN geldt niet voor bitumineuze materialen, waarbij de uitloging mogelijk volgens sterk afwijkende mechanismen verloopt.

Deze ontwerp NVN, welke is gebaseerd op de gemodificeerde versie van NEN 7345 conform het in bijlage 3 opgenomen concept RIVM-voorschrift voor de diffusieproef op PAK, zou kunnen bestaan uit vier 'delen'. Het eerste deel beschrijft hierbij een gemodificeerde versie van de methode voor anorganische componenten NEN 7345, waarbij voorzorgsmaatregelen om vervluchting, adsorptie en afbraak tegen te gaan zijn opgenomen.

Het tweede deel is informatief. Het 'raadt aan' om DOC te meten. Het kan ook extra aanwijzingen bevatten voor het onderzoek van bitumineuze proefstukken (bijvoorbeeld het vooraf vaststellen van het teergehalte, het naspoelen van de wand van de bak).

In het derde (informatieve) deel zou een verwijzing opgenomen kunnen worden naar de toepassing van deze methode voor de parameters PCB, OCB en EOX, waarbij wordt vermeld dat slechts in zeer beperkte mate onderzoek is verricht naar de uitloging van PCB, OCB of EOX (met behulp van diffusieproeven danwel andersoortige uitloogproeven), en dat de beschikbare kennis omtrent de uitloging van deze contaminanten beduidend geringer is dan voor PAK. Daarnaast is vóórkomen van met PCB, OCB en EOX verontreinigde monolitische of vormgegeven materialen zeer beperkt[21].

Het vierde deel van ontwerp NVN is eveneens informatief. Hierin is de rekenmethodiek van NEN 7345 opgenomen, waarbij het voorbehoud wordt gemaakt dat nog onvoldoende kennis beschikbaar is om een verantwoorde extrapolatie naar daadwerkelijke emissies over langere tijdsduren te maken. In dit deel kunnen ook aanwijzingen worden opgenomen over hoe de van de wand geëxtraheerde componenten in berekening van de emissie kunnen worden meegenomen.

Het doel van de op te stellen ontwerp NVN is primair gelegen in het bieden van een systematiek om via een geuniformeerde aanpak ervaring op te doen en de kennis uit te breiden met betrekking tot de uitloging van PAK uit vormgegeven materialen. Diffusieproeven voor PCB's, organochloorbestrijdingsmiddelen en EOX kunnen op vergelijkbare wijze worden uitgevoerd (zie hiervoor RIVM rapport 771402 025) [21].

LITERATUUR

1. Taakstellend plan ter ondersteuning van de normcommissie 390 11 'Uitloogkarakterisering van bouwmaterialen en afvalstoffen', Deel 1 - Algemeen en Deel 2 - projectenprogramma, Novem (1990).
2. Rood G.A., de Wilde P.G.M. en Masereeuw P., Verlies aan Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK) tijdens uitloogproeven, RIVM rapportnr. 771402011 (1995).
3. Rood G.A. en Broekman M.H., Verschil tussen centrifugeren en filtreren van de eluaten van uitloogproeven voor Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK), Organochloorbestrijdingsmiddelen (OCB) en Polychloorbifenylen (PCB), RIVM rapportnr. 771402017 (1995).
4. Rood G.A., de Wilde P.G.M. en Masereeuw P., Emissie van Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK) uit diverse bouwmaterialen en afvalstoffen, RIVM rapportnr. 771402003 (1995).
5. Rood G.A. en Broekman M.H., Beperkt ringonderzoek met de kolomproef voor Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK), RIVM rapportnr. 771402002 (1994).
6. Rood G.A., Broekman M.H. en Aalbers, Th.G, Verlies aan polychloorbifenylen (PCB) en organochloorbestrijdingsmiddelen (OCB) tijdens uitloogproeven, RIVM rapportnr. 771402012 (1995).
7. Rood G.A. en Broekman M.H., Verschil tussen centrifugeren en filtreren van de eluaten van uitloogproeven voor Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK), Organochloorbestrijdingsmiddelen (OCB) en Polychloorbifenylen (PCB), RIVM rapportnr. 771402017 (1995).
8. Rood, G.A., P.G.M. de Wilde en Broekman, M.H., Validatie van kolomproef en analyse van polychloorbifenylen (PCB) en extraheerbare organohalogenen (EOX), RIVM rapportnr. 771402014 (1995).
9. Broekman, M.H. en Rood, G.A., Uitloging van PCB's en EOX uit afvalstoffen met de kolom-, cascade- en aangepaste CEN-proef (materialenonderzoek), RIVM-rapportnr. 771401021 (1996).
10. Broekman M.H., Rood G.A., van der Velde E.G., Orbons A.J. en van Gils W., Ontwikkeling van uitloogproeven voor minerale olie - Ontwikkelingsonderzoek, RIVM rapportnr. 771402019 (1996).

11. Orbons A.J, Rood G.A. en van der Velde E.G., Ontwikkeling van uitloogproeven voor minerale olie - Evaluatierapport, RIVM rapportnr. 771402020 (1996).
12. Verslag deskundigenoverleg organisch uitloggen, workshop georganiseerd door RIVM d.d. 25 juni 1997.
13. Stichting CROW - Centrum voor Regelgeving en Onderzoek in de Grond-, Water- en Wegenbouw en de Verkeerstechniek, Standaard RAW Bepalingen 1995.
14. Mulder E., TNO-MEP, persoonlijke communicatie.
15. Mulder E., TNO-MEP, persoonlijke communicatie.
16. Mulder E., Reuse of sief sand from demolition waste. In: Goumans, J.J.J.M., Senden, G.J. and van der Sloot, H.A. (eds.). Waste Materials in Construction: Putting Theory into Practice. Elseviers Science, Amsterdam, pp. 661-672, 1997
17. CROW werkgroep WM-14, Hergebruik van asfalt met teer, 1996.
18. Persoonlijke mededeling ir. J.J. Steketee, 25 juni 1997.
19. Persoonlijke mededeling Dr. J. Schreurs, 25 juni 1997.
20. Persoonlijke mededeling Dr. R.N.J. Comans, 25 juni 1997.
21. Van der Velde E.G., Orbons A.J. en Broekman M.H., Ontwikkeling van diffusieproeven voor PCB, OCB en EOX, RIVM rapportnr. 771402 025.

Bijlage 1 VERZENDLIJST

- 1-6 Directie Bodem, Directoraat-Generaal Milieubeheer
- 7 Directeur-Generaal Milieubeheer, H.A.P.M. Pont
- 8 Plv. Directeur-Generaal Milieubeheer, Dr.ir. B.C.J. Zoeteman
- 9 Plv. Directeur-Generaal Milieubeheer, Mr. G.J.R. Wolters
- 10 Mr. A.B. Holtkamp, Directie Bodem
- 11 Mr.drs. L.J.J. Gravesteijn, Directie Bodem
- 12 Ir. P.A.H. Hermens, Directie Afvalstoffen
- 13 Ir. R.T. Eikelboom, Directie Bodem
- 14-27 Normcommissie 390 11 'Uitloogkarakterisering van bouw- en afvalstoffen'
- 28 Dr.ir. C. Zevenbergen (IWACO B.V.)
- 29 Depot van Nederlandse Publicaties en Nederlandse bibliografie
- 30 Directie van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
- 31 Dr. ir. G. de Mik
- 32 Dr. Th. G. Aalbers
- 33 Drs. G.A. Rood
- 34 Ir. H. van de Wiel
- 35 Dr. P. van Zoonen
- 36-40 Auteurs en medewerkers
- 41 SBD / Voorlichting en Public Relations
- 42 Bureau Projecten- en Rapportenregistratie
- 43 Bibliotheek RIVM
- 44-64 Bureau Rapportenbeheer
- 65-70 Reserve-exemplaren

Bijlage 2 LIJST MET AFKORTINGEN EN SYNONIEMEN

BTEX	Benzeen, toluen, ethylbenzeen en xylenen
Demi-water	Gedemineraliseerd water
DOC	Dissolved organic carbon
Eluaat	Uitloogvloeistof, uitloogextract
EOX	Niet-vluchtige, met petroleumether extraheerbare organohalogenverbindingen, waarbij X staat voor de halogenen chloor, broom en jood.
GC	Gaschromatografie
LLE	Liquid-Liquid extraction
NEN	Nederlandse norm
OCB	Organochloorbestrijdingsmiddelen
PAK	Polycyclische aromatische koolwaterstoffen
PCB	Polychloorbifenylen; voor het onderscheid tussen de 209 PCB wordt de zogenaamde IUPAC-nummering gehanteerd.
Recovery	Terugvindingspercentage
TSP	Taakstellend Plan ter ondersteuning van de normcommissie 390 11 'Uitloogkarakterisering van bouw- en afvalstoffen'
VPR	Voorlopige praktijk richtlijnen

Bijlage 3 CONCEPT RIVM-VOORSCHRIFT DIFFUSIEPROEF PAK *

BEPALING VAN DE UITLOGING VAN PAK UIT VORMGEGEVEN EN MONOLITISCHE MATERIALEN MET DE DIFFUSIEPROEF

1.1 Beginsel

de diffusieproef heeft als doel de uitloging van PAK en PCB uit vormgegeven en monolitische materialen te simuleren als functie van de tijd over een periode van 64 dagen. In de proef worden de aard en eigenschappen van de te onderzoeken materiaalmatrix bepaald door een proefstuk daar van in zijn geheel in de uitloogvloeistof (aangezuurd) water te plaatsen en op gezette tijden het eluaat te verversen. De concentraties van de uitgeloopte componenten in de successievelijk verkregen eluaatfracties wordt gemeten. De pH waarden waaronder de uitloging plaatsvindt, worden opgelegd door het materiaal zelf. Op basis van de resultaten van de diffusieproef kan zowel per fractie als cumulatief de uitgeloopte hoeveelheid per oppervlakte-eenheid van elke geanalyseerde component worden berekend.

1.2 Reagentia/benodigdheden

- proefstukken die t.a.v. geometrie voldoen aan de criteria in NEN 7345 [1]
- schoon water, gezuiverd van organische microverontreinigingen
- salpeterzuur oplossing(65% HNO₃ verdund met factor 4)
- aceton analytisch zuivere kwaliteit
- hexaan analytisch zuivere kwaliteit
- chemicaliën t.b.v. de analyse van PAK en PCB
- glazen (aquarium)bakken voorzien van glazen deksels
- *De inhoud van de bakken moet zijn afgestemd op de afmeting van de proefstukken (zie NEN 7345)*
- aluminiumfolie of doos om ten behoeve van het onderzoek naar PAK de bakken af te schermen van licht
- glazen driepoot-voetstukken
- het gebruikelijke laboratorium glaswerk

* Dit is een beknopte weergave van de procedure van de proef. Voor opname in een NVN dient de tekst nog nader uitgewerkt te worden.

- glazen vacuümfiltratie apparatuur voorzien van glazen frits
- glasvezel voorfilters
- geregenereerd cellulose membraanfilters 0.45 µm
- bovenweger
- pH-meter
- geleidbaarheidsmeter
- analyse apparatuur voor de analyse van PCB/PAK/natrium/kalium

1.3 Werkwijze

- Bepaal de massa van het proefstuk op een bovenweger.
- Plaats m.b.v. een glazen driepoot-voetstuk het proefstuk in een met aceton, hexaan en water voorgespoelde glazen bak.
- Vul de glazen bak (met het proefstuk) met het tot pH=4 aangezuurde water tot het waterniveau circa 1 cm onder de bovenrand ligt en dek de bak met een glazen plaat af.
De headspace in de bak dient tot een minimum beperkt te worden.
- Ververs het eluaat achtmaal volgens onderstaand schema door het proefstuk in een gereed staande lege bak, voorzien van een glazen driepoot-voetstuk, over te brengen.

Schema voor het verversen van het eluaat				
week (nr)	dag	verversing	tijd (dagen)	cumulatieve tijd (dagen)
1	maandag	0	0	0 (start 09.00 uur)
1	maandag	1	0.25	0.25
1	dinsdag	2	0.75	1
1	woensdag	3	1.25	2.25
1	vrijdag	4	1.75	4
2	woensdag	5	5	9
3	woensdag	6	7	16
6	dinsdag	7	20	36
10	dinsdag	8	28	64

- Vul zo snel mogelijk aan met aangezuurd pH=4 water. Noteer datum en tijd waarop is ververs.
- De tijd dat het proefstuk tijdens een verversing droog staat dient zo klein mogelijk te zijn.*
- Homogeniseert de eluaatfractie van de bak zonder proefstuk met een glazen roerstaaf.
- Neem circa 1 liter van het eluaat en filtreer met behulp van een vacuümfiltratie apparaat over een glasvezel voorfilter en een geregenereerd cellulose membraanfilter 0.45 µm.
- Meet de pH en de geleidbaarheid.

- Conserveer circa 50 ml van het gefiltreerde eluaat door aanzuren tot $\text{pH} < 2$ ten behoeve van de analyse van de twee inerte componenten natrium en kalium.
- Analyseer de resterende gefiltreerde eluaatfractie zo snel mogelijk op PAK en/of PCB conform bestaande (ontwerp) NEN-voorschriften.
- Neem als blanco tevens circa 1 liter $\text{pH} = 4$ water uit het beginstadium en uit het eindstadium van de diffusieproef met de analyse mee.

1.4 Kwaliteit

- Voer de diffusieproef, bij voorkeur in een gethermostreerde ruimte van 20°C , minimaal in tweevoud uit.
- Neem in tweevoud een blanco mee (zie 1.3).
- Bepaal bij voorkeur in tweevoud het terugvindingspercentage van PAK/PCB in water door toevoegingen in schoon $\text{pH} = 4$ water op minimaal 5 niveaus.
- Voeg aan de gefiltreerde eluaatfracties 1 of meerdere interne standaarden toe.

1.5 Berekening

Bereken aan de hand van de analyseresultaten van PAK en/of PCB alsmede de interne componenten natrium en kalium de cumulatieve emissie in $\mu\text{g}/\text{m}^2$ of mg/m^2 voor deze componenten. Hiervoor dient NEN 7345 vanaf paragraaf 9 geraadpleegd te worden [1].

Referentie

- [1] NEN 7345 Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen. Uitloogproeven. Bepaling van de uitloging van anorganische componenten uit vormgegeven en monolitische materialen met de diffusieproef (maart 1995).

Bijlage 4 VOORMALIGE B-WAARDEN VOOR GRONDWATER

Voormalige B-waarden voor PAK in grondwater.

Bron: Toetsingstabel Leidraad Bodemsanering Versie 1989.

parameter	B-waarde voor grondwater ($\mu\text{g/l}$)
naftaleen	7
fenanthreen	2
anthraceen	2
fluorantheen	1
chryseen	0.5
benzo(a)anthraceen	0.5
benzo(a)pyreen	0.2
benzo(k)fluorantheen	0.5
indeno(1,2,3-c,d)pyreen	0.5
benzo(ghi)peryleen	1
Pak 10 van VROM	10

