

Inleiding

Ten behoeve van de berging van baggerspecie bij Lomm en Well-Aijen worden emissies en verspreidingsrisico's van verontreinigingen berekend. Voor de berekening van de emissie en verspreiding van PAK's uit de te storten grond (sediment / baggerspecie) is het cruciaal om te beschikken over realistische sediment-water verdelingscoëfficiënten. Door sterke binding van verontreinigingen aan het sediment kunnen deze nl. sterk afwijken van generieke, in de normstelling gehanteerde waarden.

In deze memo worden verdelingscoëfficiënten afgeleid voor vier PAK's: naftaleen, antracene, fenanthreen en fluoranteen. Dit is gedaan op twee manieren: 1) via directe bepaling van PAK-gehalten in sediment en poriënwater, en 2) via Tenax-extracties, waarmee de mate van sterke binding en dus de mate van afwijking van generieke verdelingscoëfficiënten bepaald kan worden. De Tenax-extractie is een indirecte methode, wat een nadeel is ten opzichte van de poriënwaterbepaling. Wel kan je gevoeliger meten. Bij de poriënwaterbepaling kan soms onvoldoende water uit de grond verkregen worden d.m.v. centrifugeren. Combinatie van beide methoden levert het beste resultaat. Door beschouwing van verdelingscoëfficiënten verkregen met beide methoden is een inschatting gemaakt van de verdelingscoëfficiënten zoals deze voorkomen in het veld. De verdelingscoëfficiënten worden gebruikt om de verspreidingsrisico's en emissies te berekenen.

Methoden en resultaten

Bemonstering

De veldwerkzaamheden zijn d.d. 14 juni 2000 uitgevoerd. Hierbij zijn ter plaatse van de 2-tal afzonderlijk te beschouwen locaties (Lomm en Well- Aijen) 5 boringen per locatie tot ca. 1,0 m-maaiveld verricht. De boringen zijn verricht in de oeverzone, waar, op basis van in het verleden uitgevoerd onderzoek, is vastgesteld dat sprake is van een verontreiniging van de waterbodem met PAK (klasse 2 of hoger). De samenstelling van de opgeboorde baggerspecie varieerde van siltig zand tot zandige klei, waarbij de bovenste 0,5 m veelal humeus was.

Monsterbehandeling

Van de opgeboorde grond is per boring 1 deelmonster samengesteld, waarbij, in navolging van de eisen van de opdrachtgever, geen onderscheid is gemaakt in bodemsamenstelling in relatie tot monsternamen strategie. Per locatie zijn de deelmonsters van de 5 boringen benut voor het samenstellen van 1 totaal-verzamelmanster. Dit verzamelmanster is na homogeniseren, wederom opgedeeld in een 5-tal deelmonsters.

Van de samengestelde deelmonsters per locatie is een 4-tal deelmonsters waterverzadigd (4 series) en is 1 deelmonster (restmonster) benut voor het eventueel samenstellen van kleinere monstereenheden voor het uitvoeren van grondanalyses. Het poriënwatervolume bedroeg ca. 70%.

De monsters zijn gekoeld opgeslagen, waarbij de temperatuur in de koeling ca. 8 tot 10°C bedroeg (afhankelijk van omgevingstemperatuur en gemeten 2x per dag op 15, 16 en 19 juni 2000).

Waterverzadiging van de monsters heeft op 15 juni 2000 plaatsgevonden met grondwater afkomstig uit de directe omgeving van de boorlocaties. Hierbij is ten behoeve van waterverzadiging van de monsters van Well-Aijen ca. 10 liter grondwater uit peilbuis Well-Aijen 1 (= peilbuis 52E1572) bemonsterd. Ten behoeve van waterverzadiging van de monsters van Lomm is ca. 10 liter uit peilbuis Lomm 2 (= peilbuis 52G0823) bemonsterd.

Chemische analyses

De waterverzadigde monsters zijn benut voor het bepalen van de concentratie PAK (en vluchtige aromaten, incl. vluchtige fractie PAK; naftaleen) in het poriënwater. De monsters zijn aangeleverd en geanalyseerd door TAUW Laboratorium te Deventer (Sterlab) op 31 juli (1^e serie) en 8 augustus (2^e en 3^e serie) 2000. De 2^e en 3^e serie monsters van Well-Aijen zijn tevens op zware metalen en sulfaat geanalyseerd.

Daarnaast zijn van het restmonster van Well-Aijen en Lomm 2 monsterpotten gevuld ten behoeve van de 'een-punt' Tenax extractie. De monsters zijn op 11 juli 2000 aangeleverd bij het IVM te Amsterdam (mevr. M. Lamoree).

Op 10 juli 2000 is door Alcontrol Biochem Milieulaboratorium (Sterlab) sediment van het restmonster van Well-Aijen en Lomm geanalyseerd.

Aanvullend is op 31 juli opnieuw sediment verkregen uit de restmonsters genomen ingezet voor analyse. Analyse heeft plaatsgevonden op PAK (VROM-reeks) en op 31 juli tevens op vluchtige aromaten (BTEX, inclusief naftaleen). De analyseresultaten zijn aansluitend bijgevoegd.

Poriënwatergehalten

De waterverzadigde monsters zijn gecentrifugeerd, waarna aansluitend de poriënwatergehalten zijn bepaald. Per locatie zijn 3 monsters ingezet nadat ze 1, 1,5 en 1,5 maand waterverzadigd waren. De reden van deze periode van waterverzadiging is dat gestreefd wordt naar een redoxpotentiaal die overeenkomt met veldomstandigheden. In de bergingslocaties worden sulfaatreducerende omstandigheden verwacht. Tevens mag worden verwacht dat vooral de trager desorberende fractie bij langere (incubatie) tijd meer in oplossing komt (trage evenwichtsinstelling). Het 4^e monster (4^e serie) is nog in koeling en zal na een incubatie tijd van ca. 6 maanden worden gecentrifugeerd en geanalyseerd.

Het centrifugeren en analyseren is uitgevoerd door TAUW, volgens standaardprocedures. Naftaleen is zowel volgens HPLC als via GC methoden gemeten. De analyseresultaten zijn aansluitend bijgevoegd. Vreemd genoeg zijn via de HPLC methode (PAK analyse, die gevoeliger is voor indampverliezen) gemeten naftaleen gehalten consequent hoger dan die gemeten via de GC analyse (BTEXN). Bovendien blijken de detectielimieten voor de HPLC analyse iets gunstiger. Derhalve is ervoor gekozen om alle metingen in de bepaling van poriënwatergehalten mee te nemen.

Aangezien voor naftaleen via GC (ongevoelig voor indampverliezen) lagere gehalten in water werden gemeten dan via HPLC (gevoelig voor indampverliezen), wordt een fout in gemeten gehalten naftaleen in water door indampverliezen uitgesloten. De hoge meetwaarden (zie verder) kunnen dan ook niet door indampverliezen worden verklaard.

Gehaltes in grond

De gehalten in de grond zijn 2x bepaald door Alcontrol-Biochem met behulp van de HPLC (PAK) en/of GC (BTEXN)-methode. Met beide methoden zijn waarden boven de detectiegrens verkregen. Vreemd genoeg zijn wederom de met HPLC bepaalde naftaleen gehalten 50-100% hoger dan de via GC bepaalde waarden. Daarom is hier het gemiddelde van beide waarden genomen. De analyseresultaten zijn aansluitend bijgevoegd.

OC gehalten

Organisch koolstof (OC) gehalten zijn bepaald volgens de gloeirestmethode. Gezien de onnauwkeurigheid van deze methode, en het belang van OC gehalten voor de bepaling van nauwkeurige K_{oc} waarden, wordt aangeraden de volgende keer OC gehalten chromatografisch te bepalen. Het OC gehalte is bepaald door het organische stofgehalte door een factor 1,72 te delen.

Voor locatie Lomm bedroeg het OC gehalte 3.8% (gloeirest 93.5%); voor locatie Well-Aijen bedroeg OC 4.7% (gloeirest 91.9%).

Tenaxextracties

De Tenaxextracties zijn uitgevoerd door IVM. Een beschrijving van de methode en de resultaten is bijgevoegd als bijlage. Voor alle desorptie-experimenten is 2 gram Tenax gebruikt. Er is een hoeveelheid sediment ingewogen die correspondeert met 3 gram drooggewicht. De Tenax is uitgeschud met 20 ml acetonitril. Om verlies van naftaleen te voorkomen is niet ingedampt. Analyse van de gehalten geschiedde middels HPLC (injectie 100 µL). De blanco bevatte naftaleen, fenanthreen en antraceen. Daar is voor gecorrigeerd, evenals voor onvolledige recovery's bij het uitschudden van Tenax met acetonitril. Door Tenax geëxtraheerde gehalten na 6 uur en na 30 uur zijn bepaald.

Resultaten en discussie

Tabel 2: Gehaltes in sediment/grond (mg/kg ds) en poriënwatergehalten (µg/L) voor de vier beschouwde PAK's.

		grond mg/kg	grond mg/kg	water µg/L	water µg/L	water µg/L
		10 juli	8 aug	31 juli	8 aug	8 aug
Lomm	naftaleen*	-	0,4	<0,1	<0,1	<0,1
	naftaleen	0,78	0,83	0,15	<0,1	<0,05
	antraceen	0,36	0,43	0,30	0,20	0,05
	fenanthreen	1,1	1,3	1,1	0,9	0,30
	fluoranteen	2,1	2,6	1,9	1,4	0,5
	organ. stof	6,5%				
Well-Aijen	naftaleen*	-	0,49	<0,1	<0,1	<0,1
	naftaleen	1,1	0,98	0,15	0,09	0,25
	antraceen	0,6	0,36	0,15	0,1	0,30
	fenanthreen	1,7	1,1	0,9	0,4	1,2
	fluoranteen	3,1	2,9	0,9	0,45	1,7
	organ. stof	8,1%				

* = bepaald met GC

De gehalten in de grond liggen aanzienlijk hoger dan de gemiddelde kwaliteit van de bij uitvoering van het werk vrijkomende partijen grond (baggerspecie). Dit heeft echter voor het bepalen van de Koc geen consequenties.

Veld-verdelingscoëfficiënten bepaald uit poriënwatergehalten

Uit de poriënwatergehalten en gehalten in het sediment kunnen direct veld-verdelingscoëfficiënten (Koc) worden berekend. In principe zijn alle bruikbare (i.e. boven detectielimiet gemeten) meetwaarden voor gehalten in sediment en in poriënwater meegenomen. Variatie in deze waarden komt tot uitdrukking in standaarddeviaties in de uiteindelijk berekende K_{oc} waarden. De Koc = $\frac{\text{gehalte grond}}{\text{gehalte water} \times \text{fractie org. koolstof}}$.

In Tabel 3 zijn waarden voor de schijnbare bodem-water

verdelingscoëfficiënten (K_{oc}') weergegeven. De toevoeging "schijnbaar" wil zeggen dat er niet is gecorrigeerd voor (niet gemeten) DOC (Dissolved Organic Carbon) gehalten van het poriënwater. Dit is ook niet nodig aangezien schijnbare verdelingscoëfficiënten gebruikt dienen te worden in verspreidingsberekeningen.

Tabel 3: Veld-verdelingscoëfficiënten berekend uit poriënwatergehaltes ($\mu\text{g/L}$) en gehalten in grond (mg/kg OC), voor de vier beschouwde PAK's, met standaarddeviaties.

		poriewater $\mu\text{g/L}$	std	gehalte grond mg/kg OC	std	log Koc'	std.
Lomm	naftaleen	0.12	0.06	15.8	0.8	5.1	0.2
	antraceen	0.18	0.13	10	2	4.8	0.3
	fenanthreen	0.77	0.42	32	6	4.6	0.2
	fluoranteen	1.27	0.71	62	15	4.7	0.3
Well-Aijen	naftaleen	0.16	0.08	17	2	5.0	0.2
	antraceen	0.18	0.10	10	4	4.7	0.3
	fenanthreen	0.83	0.40	30	11	4.6	0.3
	fluoranteen	1.02	0.63	64	4	4.8	0.2

Veld-verdelingscoëfficiënten bepaald uit Tenaxextracties

Ook uit de Tenax-extraheerbare gehalten kunnen veld-verdelingscoëfficiënten worden bepaald. Dit werkt als volgt. Organische micro verontreinigingen kunnen op 2 manieren gebonden zijn aan grond / sediment; sterk gebonden en zwak(ke) gebonden. Het sterk gebonden deel desorbeert langzaam (trage desorptie) en komt dus langzaam beschikbaar voor afbraak, het zwakker gebonden deel komt sneller vrij (snelle desorptie). Bij aanwezigheid van veel snel desorberend PAK zal het gehalte in het water snel kunnen toenemen. Naarmate dit deel kleiner is, en dus lage gehalten in het water, zal de verdelingscoëfficiënt (Koc) relatief hoog zijn. Het deel van de verontreiniging dat kan desorberen naar het water wordt bepaald in Tenax-experimenten. In het algemeen geldt dat het met Tenax geëxtraheerde deel van de verontreinigingen na 6 uur schudden gelijk is aan ongeveer 0.5 maal het snel desorberende deel (F_{snel}). Het Tenax-geëxtraheerde deel na 30 uur is ongeveer 1.4 maal het snel desorberende deel (Cornelissen et al, 2000). Het gemiddelde van de op deze twee manieren geschatte snel desorberende gedeeltes is genomen als uitgangspunt voor de bepaling van veld-verdelingscoëfficiënten. In tabel 3.2 van de bijgevoegde rapportage van IVM zijn de resultaten van de Tenax extractie vermeld. Indien de gemeten gehalten gedeeld worden door resp. 0,5 en 1,4 en vervolgens door het gemiddelde gehalte in de grond dan worden de in tabel 4 vermelde F_{snel} verkregen.

Tabel 4: Snel desorberende gedeelten (F_{snel}) op basis van 6 uur en op basis van 30 uur extractie met Tenax, alsmede de gemiddelden van deze waarden.

		F snel op basis 6 h %	F snel op basis 30 h %	F snel %
Lomm	naftaleen	< 9.3	< 6.6	< 8.0
	antraceen	2.5	1.8	2.1
	fenanthreen	3.1	2.3	2.7
	fluoranteen	2.6	1.9	2.2
Well-Aijen	naftaleen	6.7	4.9	5.8
	antraceen	2.7	2.3	2.5
	fenanthreen	3.6	3.1	3.4
	fluoranteen	2.8	2.3	2.5

Uit Tabel 4 is op te maken dat de stoffen slechts in zeer geringe mate snel vrijkomen uit de grond. Dit is vaker waargenomen voor sediment uit het stroomgebied van Maas en Rijn, b.v. in Lobith, Ketelmeer en Hollandsch Diep.

De volgende stap is het berekenen van K_{oc} waarden met behulp van de snel desorberende gedeelten. Dit is gedaan op basis van de in de Normen voor het Waterbeheer, Achtergronddocument NW4, CIW, mei 2000, geadviseerde evenwichtspartitie K_{oc} waarden. De snel desorberende gedeeltes geven de mate van verhoging van K_{oc} ten opzichte van deze waarden aan. De advieswaarden gaan uit van 100% snel desorberend. Zo zal een snel desorberend deel van 1% leiden tot een 100 maal hogere K_{oc} dan de advieswaarde (evenwichtspartitie K_{oc}). Tenslotte moeten de zo verkregen "echte" K_{oc} waarden nog gecorrigeerd worden voor binding aan DOC in de waterfase. DOC gehalten zijn echter niet gemeten, zodat hiervoor is uitgegaan van een voor de beschouwde gronden realistisch geacht DOC gehalte van 40 mg/L. De resultaten zijn opgenomen in Tabel 5.

Tabel 5: de K_{oc} waarden uit Normen voor het Waterbeheer, de "echte" K_{oc} waarden en de DOC-gecorrigeerde (schijn) K_{oc} waarden gegeven, zoals bepaald met de Tenax methode.

		log K _{oc} (NW4)	log K _{oc} echt	log K _{oc} schijn
Lomm	naftaleen	3.31	> 4.4	> 4.4
	antraceen	4.46	6.1	5.8
	fenanthreen	4.47	6.0	5.7
	fluoranteen	5.17	6.8	6.3
Well-Aijen	naftaleen	3.31	> 4.5	> 4.5
	antraceen	4.46	6.1	5.8
	fenanthreen	4.47	5.9	5.7
	fluoranteen	5.17	6.8	6.2

Discussie

Het valt op dat de log K_{oc} waarden voor naftaleen veel hoger zijn (rond 5.0) dan de evenwichtspartitie-log K_{oc} waarde (3.31). Dit komt door het slechts in zeer geringe mate beschikbaar zijn van naftaleen. Voor de andere stoffen is dit effect veel minder geprononceerd. Hoge veld-verdelingscoëfficiënten voor naftaleen zijn vaker waargenomen, b.v. voor grond uit de Rosandepolder (log K_{oc} =5.1) en voor sediment uit de Put van Wijck (log K_{oc} =5.7). De hoge K_{oc} waarden van naftaleen kunnen waarschijnlijk niet verklaard worden door indampverliezen tijdens de opwerking van de poriënwater monsters (zie onder "methoden", "poriënwater gehalten").

Een mogelijk probleem bij de interpretatie van de K_{oc} waarden is dat deze waarschijnlijk niet gemeten zijn onder anaërobe sulfaatreducerende condities. Onder veldomstandigheden in de bergingslocaties zal sprake zijn van deze anaërobe omstandigheden. PAK's worden veel sneller afgebroken onder aërobe condities dan onder anaërobe (sulfaatreducerende) omstandigheden. Indien onder anaërobe omstandigheden PAK desorbeert van de grond (sediment) naar de waterfase, komt de PAK beschikbaar voor afbraak door bacteriën. De concentratie PAK in het poriewaterkan daardoor mogelijk laag gehouden worden, waardoor het evenwicht wordt beïnvloed en de K_{oc} dus hoog is. Een veel tragere afbraak van naftaleen onder anaërobe omstandigheden zou kunnen resulteren in lagere K_{oc} waarden, omdat de beschikbaar komende fracties (zeer) traag afgebroken worden. Lagere K_{oc} waarden houden lagere retardatiefactoren en dus hogere verspreidingssnelheden in. De geanalyseerde monsters, zeker die kort waterverzadigd zijn geweest, zijn waarschijnlijk niet

sulfaatreducerend anaeroob. Het is moeilijk te schatten hoe snel deze omstandigheden optreden. Uit onderzoek blijkt dat dit maanden kan duren (J. Vink, 2000). Daarom zal monster 4 (4^e serie) langere tijd worden ingezet onder anaërobe condities, om vervolgens de K_{oc} te meten. Is deze lager dan de nu gemeten waarden, dan is een aanwijzing verkregen om van lagere K_{oc} waarden uit te gaan in de uit te voeren verspreidingsberekeningen.

Advies verdelingscoëfficiënten

De waarden uit Tabel 4 (verdelingscoëfficiënten bepaald via Tenax-extractie) wijken af van de waarden uit Tabel 2 (verdelingscoëfficiënten bepaald via poriënwatermetingen). Dit kan verschillende oorzaken hebben: i) monsterheterogeniteit, ii) niet correcte aanname van 40 mg./L DOC, iii) onnauwkeurigheid in de metingen (waarden vaak net boven of op detectiegrens), iiiii) bij de bepaling van de F_{snel} worden een aantal veronderstellingen (vuisregels) gehanteerd die mogelijk niet juist zijn. Het is raadzaam om bij verspreidingsberekeningen uit te gaan van de laagste waarde van K_{oc} aangezien deze de snelste verspreiding te zien zal geven. Zo kan een "realistische worst-case" schatting worden gemaakt. Voor antracene, fenanthreen en fluoranteen zijn de verdelingscoëfficiënten bepaald via poriënwatergehaltes lager dan die bepaald via Tenax-extracties. Voor naftaleen is dit juist andersom. Hier rijst echter weer een ander probleem: de Tenax-verdelingscoëfficiënten zijn "groter-dan" waarden, aangezien gehalten in de Tenax zich onder de detectielimiet bevonden. Daarom is ook voor naftaleen gekozen voor de via directe (poriënwater) meting verkregen verdelingscoëfficiënten. Een ander argument om voor de direct bepaalde K_{oc} -waarden te kiezen is de kleinere hoeveelheid aannames ten opzichte van de Tenax-extracties die gedaan hoeft te worden om te komen tot verdelingscoëfficiënten. In Tabel 5 worden de geadviseerde verdelingscoëfficiënten gegeven.

Tabel 5: Verdelingscoëfficiënten verkregen via directe meting van poriënwater, verkregen via Tenax-extracties en uiteindelijk geadviseerde waarden. Tevens zijn bij voorgaande Maas-onderzoeken gebruikte K_{oc} waarden vermeld.

		Log K_{oc} poriewate r	log K_{oc} Tenax	log K_{oc} advies	log K_{oc} land MER	log K_{oc} J. van S., 1997
Lomm	naftaleen	5.1	> 4.4	5.1 ± 0.2	3,18	(3,8)
	antracene	4.8	5.9	4.8 ± 0.3	?	5,3
	fenanthreen	4.6	5.8	4.6 ± 0.2	4,56	5,1
	fluoranteen	4.7	6.3	4.7 ± 0.3	4,98	5,6
Well-Aijen	naftaleen	5.0	> 4.5	5.0 ± 0.2	3,18	(3,8)
	antracene	4.7	5.8	4.7 ± 0.3	?	5,3
	fenanthreen	4.6	5.7	4.6 ± 0.3	4,56	5,1
	fluoranteen	4.8	6.2	4.8 ± 0.2	4,98	5,6

Voor naftaleen zijn de K_{oc} -waarden fors hoger (ongeveer factor 60) dan de in de literatuur gehanteerde evenwichts-verdelingswaarden. Dit betekent dat emissies en verspreidingsrisico's ongeveer 60 maal lager kunnen zijn dan verwacht op grond van generieke verdelingscoëfficiënten.

Voor de andere drie stoffen liggen de schijnbare verdelingscoëfficiënten lager dan K_{oc} waarden zoals deze in 1997 door J. van Steenwijk (RIZA) zijn bepaald in maassedimetn.

Literatuur

- Gerard Cornelissen, Paul C.M. van Noort and Harrie A.J. Govers: Desorption kinetics of chlorobenzenes, PAHs and PCBs: sediment extraction with Tenax and effects of contact time and solute hydrophobicity. *Environ. Toxicol. Chem.* **1997**, *16*, 1351-1357.
- Jaap M. van Steemwijk, Gerard Cornelissen en Dorien E.M. ten Hulscher: Omgaan met verdelingscoëfficiënten voor organische verbindingen. RIZA rapport 99.023, AKWA nota 99.004, ISBN 903695245X, september **1999**.
- Gerard Cornelissen, Henk Rigterink, Dorien E.M. ten Hulscher, Bea A. Vrind, and Paul C.M. van Noort: A simple Tenax extraction method to determine the availability of sediment-sorbed organic compounds. *Environ. Toxicol. Chem.* **2000**, in press.

Tenax - extracties

Instituut voor Milieuvraagstukken / *Institute for Environmental Studies*

IVM



vrije Universiteit amsterdam



Tenax-extracties ter bepaling van PAK's in sediment

M. Lamoree en G. Hopman-Ubbels

O 00/07

17 augustus 2000

IVM

Instituut voor Milieuvraagstukken
Vrije Universiteit
De Boelelaan 1115
1081 HV Amsterdam

Tel. 020-4449 555

Fax. 020-4449 553

E-mail: secre@ivm.vu.nl

Copyright © 2000, Instituut voor Milieuvraagstukken

Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze ook, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de houder van het auteursrecht.

Inhoud

1. Inleiding	1
2. Methode	2
3. Resultaten	3
4. Conclusies	4
5. Referenties	6

1. Inleiding

Voor de bepaling van een aantal verschillende PAK's in sedimenten afkomstig van locaties langs de Zandmaas zijn Tenax-extracties uitgevoerd. De resultaten van deze bepalingen kunnen worden gebruikt voor verdere berekeningen van veld- K_{oc} waarden waarmee verspreidingsberekeningen kunnen worden uitgevoerd. Aanvankelijk zouden drie PAK's bepaald worden, te weten naftaleen, fenantreen en fluoranteen, maar op verzoek van G. Cornelissen (RIZA) is tevens het gehalte antraceen in de sedimenten berekend.

Vanwege de relatieve vluchtigheid van naftaleen is het moeilijk deze verbinding via de standaardbepalingsmethode – met een indampstap in de monstervoorbewerking – te kwantificeren. Om toch tot een betrouwbare waarde voor het gehalte naftaleen in de betreffende sedimenten te komen is de standaardmethode op een aantal punten aangepast.

2. Methode

De sedimenten zijn na ontvangst bewaard bij 4°C. Voorafgaand aan de Tenax-extracties zijn de sedimenten gezeefd over een 1.4 mm zeef. Voor ieder sediment worden twee Tenax-extracties uitgevoerd (bij kamertemperatuur): de eerste gedurende zes uur, waarna het resterende sediment nogmaals met verse Tenax wordt geextraheerd gedurende 24 uur.

Van de sedimenten is 3 gram (op basis van drooggewicht) gesuspenderd in 100 ml dubbel-gedeïoniseerd water. Aan de suspensie zijn 2 gram Tenax en 125 mg HgCl_2 toegevoegd, waarna het geheel gedurende 6 uur is geschud in een scheidtrechter. Na 6 uur is de Tenax teruggewonnen en geextraheerd met 20 ml acetonitril. Een deel van het extract is gecentrifugeerd (4 min. bij 3500 rpm) en daarna verdund met water tot 45/55 (v/v) water/acetonitril. Verdunning van de extracten met water (tot dezelfde verhouding als waarmee de LC gradient begint) wordt gedaan om extra bandverbreding bij injectie tegen te gaan. De extracten zijn vervolgens geïnjecteerd op een HPLC systeem met een 100 μl loop. Zie voor details referenties Cornelissen et al. (1997, 1998).

Aan de resterende sedimenten wordt nogmaals 2 gram verse Tenax toegevoegd voor een extra extractie gedurende 24 uur. De procedure voor het verkrijgen van de extracten is identiek aan die waarop de 6 uurs-extracten zijn verkregen. Voor beide extracties (6 en nog eens 24 uur) is een blanko meegenomen. Alle analyses zijn in enkelvoud uitgevoerd volgens het kwaliteitssysteem van het IVM.

Naast de desorptie-experimenten is de recovery van de extractie uit Tenax bepaald door 100 ml water met daarin een bekende concentratie van de te analyseren verbindingen uit te schudden met 2 gram Tenax gedurende 1 uur, met aansluitende extractie van de Tenax met 20 ml acetonitril (analoog aan de monstervoorbewerking).

3. Resultaten

In tabel 3.1 zijn de recoveries van de extractie van Tenax met acetonitril weergegeven.

Tabel 3.1 Recoveries van de vier te bepalen PAK's.

code IVM	762SP001 recovery1	762SP002 recovery2
Naftaleen	67%	68%
Fenantreen	55%	55%
Antraceen	55%	56%
Fluoranteen	52%	54%

In tabel 3.2 op pagina 5 zijn de resultaten van bepaling van de gehalten naftaleen, fenantreen, antraceen en fluoranteen weergegeven op drooggewichtbasis voor alle vier de sedimenten, na 6 uren Tenax-extractie en na nog eens 24 uren Tenax-extractie. Deze getallen zijn niet gecorrigeerd voor de recovery. In deze tabel zijn ook de gehalten droge stof opgenomen.

De blanco's bevatten geringe hoeveelheden naftaleen, fenantreen en antraceen. Deze waarden zijn van de gevonden waarden van de sediment-extracten afgetrokken om tot een betrouwbaar resultaat te komen.

4. Conclusies

Het gebruik van acetonitril voor de extractie van Tenax na desorptie-experimenten van sedimenten is goed mogelijk. Recoveries voor fenantreen, antraceen en fluoranteen liggen rond de 50%, terwijl het percentage recovery voor naftaleen 68% bedraagt.

Het ontbreken van een indampstap in de voorbereiding van de extracten voor HPLC analyse zorgt ervoor dat er geen groot verlies van het vluchtige naftaleen optreedt. Doordat er tevens geen concentratie van het extract plaats vindt liggen de aantoonbaarheidsgrenzen voor de diverse verbindingen vrij hoog. Voor naftaleen, dat met een diode array detector wordt gemeten, heeft dat tot gevolg dat de gehalten in de sedimenten onder de aantoonbaarheidsgrens liggen. Om naftaleen goed te kunnen kwantificeren moet wellicht een alternatieve monstervoorbewerking waarbij gebruik wordt gemaakt van purge en trap worden toegepast. Fenantreen, antraceen en fluoranteen zijn gevoelig genoeg te meten met de beschreven methode.

Tabel 3.2 Gehalten naftaleen, fenantreen, antraceen en fluoranteen op drooggewichtbasis (in $\mu\text{g kg}^{-1}$) en percentage droge stof. De waarden zijn niet gecorrigeerd voor de recoveries.

code opdrachtgever	t=6		t=30					
	Lomm barcode P1407098	Lomm barcode P1407110	Well barcode P1407132	Well barcode P1407147	Lomm barcode P1407098	Lomm barcode P1407110	Well barcode P1407132	Well barcode P1407147
Naftaleen	<18	<19	<18	<18	<18	<19	*19	<18
Fenantreen	9.4	11	16	12	10	13	23	16
Antraceen	2.7	2.7	3.9	3.3	2.5	3.3	5.5	4.2
Fluoranteen	16	16	23	21	16	18	34	23
droge stof	85.3%	83.3%	75.6%	78.2%				

5. Referenties

- Cornelissen, G., Rigterink, H., Vrind, B.A., Ten Hulscher, T.E.M., Ferdinandy, M.M.A., and Van Noort, P.C.M. Two-stage desorption kinetics and in situ partitioning of hexachlorobenzene and dichlorobenzenes in a contaminated sediment. *Chemosphere*, 35:2405-2416 (1997).
- Cornelissen, G., Van Noort, P.C.M., and Govers, H.A.J. Desorption kinetics of chlorobenzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polychlorinated biphenyls – sediment extraction with Tenax® and effects of contact time and solute hydrophobicity. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 16:1351-1357 (1997).
- Cornelissen, G., Van Noort, P.C.M., Parsons, J.R., and Govers, H.A.J. Temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediments. *Environmental Science & Technology*, 31:454-460 (1997).
- Cornelissen, G., Rigterink, H., Ferdinandy, M.M.A., and Van Noort, P.C.M. Rapidly desorbing fractions of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation. *Environmental Science & Technology*, 32:966-970 (1998).

Analyseresultaten grond





Fugro Milieu Consult BV
ing. K.K. Hertogh

Projektnaam : LB6089
Projektnummer : LB6089
Ontvangstdatum : 29-06-2000
Startdatum : 10-07-2000

Bijlage 1 van 3

Rapportnummer : 0028067
Rapportagedatum : 14-07-2000

Analyse	Eenheid	X01	X02
droge stof	gew.-%	81.6	75.3
organische stof (gloeiverl % vd DS)		6.5	8.1
VLUCHTIGE AROMATEN			
benzeen	mg/kgds	<0.05	<0.05
tolueen	mg/kgds	<0.05	0.21
ethylbenzeen	mg/kgds	<0.05	<0.05
xylenen	mg/kgds	<0.05	0.08
Totaal BTEX	mg/kgds	<0.2	0.30
POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOOLWATERSTOFFEN			
naftaleen	mg/kgds	0.78	1.1
fenantreen	mg/kgds	1.1	1.7
antraceen	mg/kgds	0.36	0.60
fluoranteen	mg/kgds	2.1	3.1
benzo(a)antraceen	mg/kgds	1.3	1.7
chryseen	mg/kgds	1.5	1.9
benzo(k)fluoranteen	mg/kgds	0.78	0.95
benzo(a)pyreen	mg/kgds	1.3	1.6
benzo(ghi)peryleen	mg/kgds	0.73	0.85
indeno(1,2,3-cd)pyreen	mg/kgds	0.77	0.97
Pak-totaal (10 van VROM)		11	14

Kode	Monstersoort	Monsterspecificatie
X01	grond	MM Lomm Lomm(0-100)
X02	grond	MM Well Well(0-100)



Fugro Milieu Consult BV
ing. K.K. Hertogh

Projektnaam : LB6089
Projektnummer : LB6089
Ontvangstdatum : 29-06-2000
Startdatum : 10-07-2000

Bijlage 2 van 3

Rapportnummer : 0028067
Rapportagedatum : 14-07-2000

Analyse	Monstersoort	Relatie tot norm
droge stof	grond	Conform NEN 5747
organische stof (gloeiverlies)	grond	Conform NEN 5754 (Org. stof gecorrigeerd voor 10 % lutum)
benzeen	grond	Eigen methode, headspace GCMS (VPR C85-10/12)
tolueen	grond	Eigen methode, headspace GCMS (VPR C85-10/12)
ethylbenzeen	grond	Eigen methode, headspace GCMS (VPR C85-10/12)
xylenen	grond	Eigen methode, headspace GCMS (VPR C85-10/12)
naftaleen	grond	Eigen methode, aceton-hexaan-extractie (NVN 5731), analyse m.b.v. GC-MS
fenantreen	grond	Eigen methode, aceton-hexaan-extractie (NVN 5731), analyse m.b.v. GC-MS
antraceen	grond	Eigen methode, aceton-hexaan-extractie (NVN 5731), analyse m.b.v. GC-MS
fluoranteen	grond	Eigen methode, aceton-hexaan-extractie (NVN 5731), analyse m.b.v. GC-MS
benzo(a)antraceen	grond	Eigen methode, aceton-hexaan-extractie (NVN 5731), analyse m.b.v. GC-MS
chryseen	grond	Eigen methode, aceton-hexaan-extractie (NVN 5731), analyse m.b.v. GC-MS
benzo(k)fluoranteen	grond	Eigen methode, aceton-hexaan-extractie (NVN 5731), analyse m.b.v. GC-MS
benzo(a)pyreen	grond	Eigen methode, aceton-hexaan-extractie (NVN 5731), analyse m.b.v. GC-MS
benzo(ghi)peryleen	grond	Eigen methode, aceton-hexaan-extractie (NVN 5731), analyse m.b.v. GC-MS
indeno(1,2,3-cd)pyreen	grond	Eigen methode, aceton-hexaan-extractie (NVN 5731), analyse m.b.v. GC-MS

De met een * gemerkte analyses vallen niet onder de Sterlab erkenning.

Fugro Milieu Consult BV
ing. K.K. Hertogh

Bijlage 1 van 3

Projectnaam : LB6089
Projectnummer : LB6089
Ontvangstdatum : 08-08-2000
Startdatum : 08-08-2000Rapportnummer : 0032101
Rapportagedatum : 10-08-2000

Analyse	Eenheid	X01	X02
droge stof	gew.-%	81.7	77.5
VLUCHTIGE AROMATEN			
benzeen	mg/kgds	<0.05	<0.05
tolueen	mg/kgds	0.14	0.22
ethylbenzeen	mg/kgds	<0.05	<0.05
xyleen	mg/kgds	0.07	<0.05
Totaal BTEX	mg/kgds	0.23	0.23
naftaleen	mg/kgds	0.40	0.49
POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOOIWATERSTOFFEN			
naftaleen	mg/kgds	0.83	0.98
fenantreen	mg/kgds	1.3	1.1
antracen	mg/kgds	0.43	0.36
fluoranteen	mg/kgds	2.6	2.9
benzo(a)antracen	mg/kgds	1.6	1.6
chryseen	mg/kgds	1.6	1.8
benzo(k)fluoranteen	mg/kgds	0.90	0.90
benzo(a)pyreen	mg/kgds	1.4	1.4
benzo(ghi)peryleen	mg/kgds	0.90	0.88
indeno(1,2,3-cd)pyreen	mg/kgds	0.82	0.80
Pak-totaal (10 van VROM)		12	13

Kode	Monstersoort	Monsterspecificatie
X01	grond	MM2_Loam Loam(0-100)
X02	grond	MM2_Well Well(0-100)



Fugro Milieu Consult BV
ing. K.K. Hertogh

Bijlage 2 van 3

Projectnaam : LB6089
Projectnummer : LB6089
Ontvangstdatum : 08-08-2000
Startdatum : 08-08-2000Rapportnummer : 0032101
Rapportagedatum : 10-08-2000

Analyse	Monstersoort	Relatie tot norm
droge stof	grond	Conform NEN 5747
benzeen	grond	Eigen methode, headspace GCMS (VPR C85-10/12)
tolueen	grond	Eigen methode, headspace GCMS (VPR C85-10/12)
ethylbenzeen	grond	Eigen methode, headspace GCMS (VPR C85-10/12)
xylenen	grond	Eigen methode, headspace GCMS (VPR C85-10/12)
naftaleen	grond	Eigen methode, headspace GCMS (VPR C85-10/12)
naftaleen	grond	Eigen methode, aceton-hexaan-extractie (NVN 5731), analyse m.b.v. GC-MS
fenantreen	grond	Eigen methode, aceton-hexaan-extractie (NVN 5731), analyse m.b.v. GC-MS
antraceen	grond	Eigen methode, aceton-hexaan-extractie (NVN 5731), analyse m.b.v. GC-MS
fluoranteen	grond	Eigen methode, aceton-hexaan-extractie (NVN 5731), analyse m.b.v. GC-MS
benzo(a)antraceen	grond	Eigen methode, aceton-hexaan-extractie (NVN 5731), analyse m.b.v. GC-MS
chryseen	grond	Eigen methode, aceton-hexaan-extractie (NVN 5731), analyse m.b.v. GC-MS
benzo(k)fluoranteen	grond	Eigen methode, aceton-hexaan-extractie (NVN 5731), analyse m.b.v. GC-MS
benzo(a)pyreen	grond	Eigen methode, aceton-hexaan-extractie (NVN 5731), analyse m.b.v. GC-MS
benzo(ghi)peryleen	grond	Eigen methode, aceton-hexaan-extractie (NVN 5731), analyse m.b.v. GC-MS
indeno(1,2,3-cd)pyreen	grond	Eigen methode, aceton-hexaan-extractie (NVN 5731), analyse m.b.v. GC-MS

De met een * gemerkte analyses vallen niet onder de Sterlab erkenning.



Analyseresultaten poriënwater

2



Handelskade 11
7417 DE Deventer
Postbus 133
7400 AC Deventer
Telefoon (0570) 69 99 11
Fax (0570) 69 97 61

RWS Bouwdienst
Hoofdafdeling Waterbouw
t.a.v. Dhr. F.N. Scheffer
Postbus 20000
3502 LA UTRECHT

WAU.VLW-2-00075

Onze ref.:
Lab/735642/ADO/enb/

Datum:
07/08/00

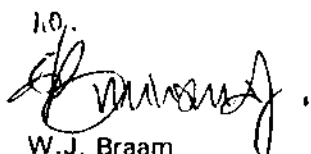
Projectnummer : 4201001
Uw ref. : LOMM(gew 5046GR)
Betreft : Analyseresultaten
Analyselijstnummer : 458088
Behandeld door : dhr. ing. K. Jansen (0570-699762)
dhr. H. Berenpas (0570-699759)
mevr. ing. C. Spa (0570-699763)

Hierbij zenden wij U de resultaten van het laboratoriumonderzoek.
De analyses zijn, tenzij anders vermeld, uitgevoerd overeenkomstig
de meest actuele versie van onze informatiemap 'Labinfo'.
Wij wijzen u erop dat het rapport niet anders dan in zijn geheel
mag worden gereproduceerd, zonder de schriftelijke toestemming van
ondergetekende.

Als aanvullende informatie gewenst is, wordt U verzocht contact
op te nemen met de klantenservice.
Indien U van mening bent dat wij bij de uitvoering van het onder-
zoek in gebreke zijn gebleven wordt U verzocht contact op te nemen
met ondergetekende (0570-699478).

Wij vertrouwen U met de toegezonden informatie van dienst te zijn.

Hoogachtend,
Tauw laboratorium

h.o.

W.J. Braam
Hoofd Marketing & Verkoop

Bijlagen





Handelskade 11
7417 DE Deventer
Postbus 133
7400 AC Deventer
Telefoon (0570) 69 99 11
Fax (0570) 69 97 61

ANALYSE RESULTATEN

Blad 1 van 3

Projectnummer : 4201001
Analyselijstnummer : 458088

Project/locatie :

Betreffende : bodem/grond
Bemonsterd door : RWS
Datum monsterneming:
Datum ontvangst : 31/07/00

Omschrijving monsters:
1 : LOMM (gew.5046gr)
2 : WELL/Aijen(4731gr)

A N A L Y S E		Eenheid	1	2
ALGEMENE MONSTERVEROORBEHANDELING				
Poriewater		l	1	1

De met "Q" gemerkte analyses op dit blad zijn door STERLAB geaccrediteerd.

De tussen haakjes vermelde lettercodes geven aan dat betreffende bepaling of monster van commentaar is voorzien. Zie hiervoor het blad 'Toelichting' bij dit rapport.





Handelskade 11
7417 DE Deventer
Postbus 133
7400 AC Deventer
Telefoon (0570) 69 99 11
Fax (0570) 69 97 61

ANALYSERESULTATEN

Blad 2 van 3

Projectnummer : 4201001
Analyselijstnummer : 458088

Project/lokatie :

Betreffende : diverse vloeistoffen
Bemonsterd door : RWS
Datum monsterneming:
Datum ontvangst : 31/07/00

Omschrijving monsters:
3 : Poriewater monster LOMM
4 : Poriewater monster WELL/Aijen

ANALYSE		Eenheid	3	4
POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOOLWATERSTOFFEN				
d.m.v. HPLC				
Q Naftaleen	ug/l		0.15	0.15
Q Acenaftyleen	ug/l		<0.2 (h)	<0.1 (h)
Q Acenaftheen	ug/l		0.25	0.15
Q Fluoreen	ug/l		0.20	0.15
Q Fenanthreen	ug/l		1.1	0.9
Q Anthraceen	ug/l		0.30	0.15
Q Fluorantheen	ug/l		1.9	0.9
Q Pyreen	ug/l		1.2	0.5
Q Benzo(a)anthraceen	ug/l		1.0	0.5
Q Chryseen	ug/l		0.9	0.45
Q Benzo(b)fluorantheen	ug/l		1.1	0.6
Q Benzo(k)fluorantheen	ug/l		0.6	0.30
Q Benzo(a)pyreen	ug/l		1.0	0.5
Q Dibenz(a,h)anthraceen	ug/l		0.15	0.07
Q Benzo(g,h,i)peryleen	ug/l		0.9	0.5
Q Indeno(1,2,3-c,d)pyreen	ug/l		0.8	0.45
Totaal 6 Borneff	ug/l		6.3	3.3
Totaal 10 VROM	ug/l		8.7	4.9
Totaal 16 EPA	ug/l		12	6.3

AROMATEN (BTEXN)				
d.m.v. GC				
Q Benzeen	ug/l		<0.1 (f)	<0.1 (f)
Q Toluene	ug/l		<0.1 (f)	<0.1 (f)
Q Ethylbenzeen	ug/l		<0.1 (f)	<0.1 (f)
Q Meta- en Paraxyleen	ug/l		<0.1 (f)	<0.1 (f)
Q Orthoxyleen	ug/l		<0.1 (f)	<0.1 (f)
Q Naftaleen	ug/l		<0.1 (f)	<0.1 (f)
Som Xylenen	ug/l		n.a.	n.a.

De met "Q" gemerkte analyses op dit blad zijn door STERLAB geaccrediteerd.

De tussen haakjes vermelde lettercodes geven aan dat betreffende bepaling of monster van commentaar is voorzien. Zie hiervoor het blad 'Toelichting' bij dit rapport.





Handelskade 11
7417 DE Deventer
Postbus 133
7400 AC Deventer
Telefoon (0570) 69 99 11
Fax (0570) 69 97 61

TOELICHTING

Blad 3 van 3

Behorende bij : Projectnummer : 4201001
Analyselijstnummer : 458088

Verklaring lettercodes

- (l) : Dit gehalte is gewijzigd.
- (h) : Vanwege de storende invloed van de monstermatrix zijn de bepalingsgrenzen van een of meerdere verbindingen verhoogd.





Handelskade 11
7417 DE Deventer
Postbus 133
7400 AC Deventer
Telefoon (0570) 69 99 11
Fax (0570) 69 97 61

Fugro Milieu Consult BV
t.a.v. Dhr. K. Hertogh
Postbus 3106
6202 NC MAASTRICHT

Onze ref.:
Lab/738997/ADO/enb/

Datum:
16/08/00

Projectnummer : 6822301
Uw ref. :
Betreft : Analyseresultaten
Analyselijstnummer : 458183
Behandeld door : dhr. ing. K. Jansen (0570-699762)
dhr. H. Berenpas (0570-699759)
mevr. ing. C. Spa (0570-699763)

Hierbij zenden wij U de resultaten van het laboratoriumonderzoek.
De analyses zijn, tenzij anders vermeld, uitgevoerd overeenkomstig de meest actuele versie van onze informatiemap 'Labinfo'.
Wij wijzen u erop dat het rapport niet anders dan in zijn geheel mag worden gereproduceerd, zonder de schriftelijke toestemming van ondergetekende.

Als aanvullende informatie gewenst is, wordt U verzocht contact op te nemen met de klantenservice.
Indien U van mening bent dat wij bij de uitvoering van het onderzoek in gebreke zijn gebleven wordt U verzocht contact op te nemen met ondergetekende (0570-699478).

Wij vertrouwen U met de toegezonden informatie van dienst te zijn.

Hoogachtend,
Tauw laboratorium

15


W.J. Braam
Hoofd Marketing & Verkoop

Bijlagen





Handelskade 11
7417 DE Deventer
Postbus 133
7400 AC Deventer
Telefoon (0570) 69 99 11
Fax (0570) 69 97 61

ANALYSE RESULTATEN

Blad 1 van 4

Projectnummer : 6822301
Analyselijstnummer : 458183

Project/lokatie : 8600049

Betreffende : bodem/grond
Bemonsterd door : Fugro Milieu Consult BV
Datum monsterneming:
Datum ontvangst : 08/08/00

Omschrijving monsters:
1 : Well 2 4842 gr (7020)
2 : Lom 1 5098gr (6955)

A N A L Y S E		Eenheid	1	2
ALGEMENE MONSTERVERORBEHANDELING				
Centrifugeren	Liter		1.75	1.4
KLASSIEK CHEMISCHE ANALYSES				
Q Droge stof (Ds)	%		69.6	74.0

De met "Q" gemerkte analyses op dit blad zijn door STERLAB geaccrediteerd.

De tussen haakjes vermelde lettercodes geven aan dat betreffende bepaling of monster van commentaar is voorzien. Zie hiervoor het blad 'Toelichting' bij dit rapport.



Handelskade 11
7417 DE Deventer
Postbus 133
7400 AC Deventer
Telefoon (0570) 69 99 11
Fax (0570) 69 97 61

ANALYSE RESULTATEN

Blad 2 van 4

Projectnummer : 6822301
Analyselijstnummer : 458183

Project/lokatie : 8600049

Omschrijving monsters:

3 : Poriewater monster well 2

Betreffende : grondwater
Bemonsterd door : Fugro Milieu Consult BV
Datum monsterneming:
Datum ontvangst : 08/08/00

ANALYSE

Eenheid

3

IONCHROMATOGRAFIE

Q Sulfaat	mg/l	210
-----------	------	-----

VOORBEHANDELING METALEN ANALYSE

Geen voorbehandeling uitgevoerd		+
---------------------------------	--	---

ICP-TECHNIEK (AES)

Q Chroom (Cr)	ug/l	6
Q Koper (Cu)	ug/l	20
Q Nikkel (Ni)	ug/l	6
Q Lood (Pb)	ug/l	14
Q Zink (Zn)	ug/l	310

AAS-KOUDEDAMPTECHNIEK (CVAAS)

Q Kwik (Hg) volgens NEN 6445	ug/l	0.25
------------------------------	------	------

AAS-GRAFIETOVENTECHNIEK (GFAAS)

Q Arseen (As)	ug/l	3.0
Q Cadmium (Cd)	ug/l	6.5

De met "Q" gemerkte analyses op dit blad zijn door STERLAB geaccrediteerd.

De tussen haakjes vermelde lettercodes geven aan dat betreffende bepaling of monster van commentaar is voorzien. Zie hiervoor het blad 'Toelichting' bij dit rapport.



Handelskade 11
7417 DE Deventer
Postbus 133
7400 AC Deventer
Telefoon (0570) 69 99 11
Fax (0570) 69 97 61

ANALYSERESULTATEN

Blad 3 van 4

Projectnummer : 6822301

Project/Lokatie : 8600049

Analyselijstnummer : 458183

Omschrijving monsters:

Betreffende : grondwater

3 : Poriewater monster weil 2

Bemonsterd door : Fugro Milieu Consult BV

4 : Poriewater monster lomm 1

Datum monsternameing:

Datum ontvangst : 08/08/00

ANALYSE		Eenheid	3	4
POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOOLWATERSTOFFEN				
d.m.v. HPLC			(h)	(h)
Q Naftaleen	ug/l	0.09	<0.1	
Q Acenaftyleen	ug/l	<0.6	<2	
Q Acenaftheen	ug/l	0.10	(m) 0.20	(m)
Q Fluoreen	ug/l	0.10	0.15	
Q Fenanthreen	ug/l	0.40	0.9	
Q Anthraceen	ug/l	0.10	0.20	
Q Fluorantheen	ug/l	0.45	1.4	
Q Pyreen	ug/l	0.20	0.9	
Q Benzo(a)anthraceen	ug/l	0.15	0.7	
Q Chryseen	ug/l	0.15	0.6	
Q Benzo(b)fluorantheen	ug/l	0.15	0.7	
Q Benzo(k)fluorantheen	ug/l	0.09	0.40	
Q Benzo(a)pyreen	ug/l	0.15	0.7	
Q Dibenz(a,h)anthraceen	ug/l	<0.03	0.10	
Q Benzo(g,h,i)peryleen	ug/l	0.15	0.7	
Q Indeno(1,2,3-c,d)pyreen	ug/l	0.15	0.6	
Totaal 6 Borneff	ug/l	1.1	4.5	
Totaal 10 VROM	ug/l	1.8	6.2	
Totaal 16 EPA	ug/l	2.4	8.3	
AROMATEN (BTEXN)				
d.m.v. GC				
Q Benzeen	ug/l	<0.1	<0.1	
Q Tolueen	ug/l	<0.1	0.8	
Q Ethylbenzeen	ug/l	<0.1	<0.1	
Q Meta- en Paraxyleen	ug/l	<0.1	<0.1	
Q Orthoxyleen	ug/l	<0.1	<0.1	
Q Naftaleen	ug/l	<0.1	<0.1	
Som Xylenen	ug/l	n.a.	n.a.	

De met "Q" gemerkte analyses op dit blad zijn door STERLAB geaccrediteerd.

De tussen haakjes vermelde lettercodes geven aan dat betreffende bepaling of monster van commentaar is voorzien. Zie hiervoor het blad 'Toelichting' bij dit rapport.





Handelskade 11
7417 DE Deventer
Postbus 133
7400 AC Deventer
Telefoon (0570) 69 99 11
Fax (0570) 69 97 61

TOELICHTING

Blad 4 van 4

Behorende bij : Projectnummer : 6822301
 Analyserijstnummer : 458183

Verklaring lettercodes

- (h) : Vanwege de storende invloed van de monstermatrix zijn de bepalingsgrenzen van een of meerdere verbindingen verhoogd.
- (m) : Vanwege de storende invloed van de monstermatrix is deze verbinding niet met zekerheid te bepalen. Indien de betreffende verbinding aanwezig is, zal het gehalte niet hoger zijn dan de gerapporteerde waarde.





INGEKOMEN 17 AUG 2000 / 046 / Kkh

Handelskade 11
7417 DE Deventer
Postbus 133
7400 AC Deventer
Telefoon (0570) 69 99 11
Fax (0570) 69 97 61

Fugro Milieu Consult B.V.
t.a.v. Dhr. K. Hertogh
Postbus 3106
6202 NC MAASTRICHT

Onze ref.:
Lab/738998/ADO/enb/

Datum:
16/08/00

Projectnummer : 6822301
Uw ref. :
Betreft : Analyseresultaten
Analyselijstnummer : 458184
Behandeld door : dhr. ing. K. Jansen (0570-699762)
dhr. H. Berenpas (0570-699759)
mevr. ing. C. Spa (0570-699763)

Hierbij zenden wij U de resultaten van het laboratoriumonderzoek.
De analyses zijn, tenzij anders vermeld, uitgevoerd overeenkomstig
de meest actuele versie van onze informatiemap 'Labinfo'.
Wij wijzen u erop dat het rapport niet anders dan in zijn geheel
mag worden gereproduceerd, zonder de schriftelijke toestemming van
ondergetekende.

Als aanvullende informatie gewenst is, wordt U verzocht contact
op te nemen met de klantenservice.
Indien U van mening bent dat wij bij de uitvoering van het onder-
zoek in gebreke zijn gebleven wordt U verzocht contact op te nemen
met ondergetekende (0570-699478).

Wij vertrouwen U met de toegezonden informatie van dienst te zijn.

Hoogachtend,
Tauw laboratorium

10.

W.J. Braam
Hoofd Marketing & Verkoop

Bijlagen





Handelskade 11
7417 DE Deventer
Postbus 133
7400 AC Deventer
Telefoon (0570) 69 99 11
Fax (0570) 69 97 61

ANALYSERESULTATEN

Blad 1 van 4

Projectnummer : 6822301
Analyselijstnummer : 458184

Project/lokatie : 86000049

Betreffende : bodem/grond
Bemonsterd door : Fugro Milieu Consult B.V.
Datum monsterneming:
Datum ontvangst : 08/08/00

Omschrijving monsters:

1 : Well 3 4702 gr (6840)
2 : Lom 2 5053 gr (7060)

ANALYSE		Eenheid	1	2
ALGEMENE MONSTERVERORBEHANDELING				
Centrifugeren	Liter		1	1
KLASSIEK CHEMISCHE ANALYSES				
Q Droge stof (Ds)	%		67.5	74.1

De met "Q" gemerkte analyses op dit blad zijn door STERLAB geaccrediteerd.

De tussen haakjes vermelde lettercodes geven aan dat betreffende bepaling of monster van commentaar is voorzien. Zie hiervoor het blad 'Toelichting' bij dit rapport.





Handelskade 11
7417 DE Deventer
Postbus 133
7400 AC Deventer
Telefoon (0570) 69 99 11
Fax (0570) 69 97 61

ANALYSERESULTATEN

Blad 2 van 4

Projectnummer : 6822301
Analyselijstnummer : 458184

Project/lokatie : 86000049

Betreffende : grondwater
Bemonsterd door : Fugro Milieu Consult B.V.
Datum monsterneming:
Datum ontvangst : 08/08/00

Omschrijving monsters:
3 : Poriewater monster well 3

A N A L Y S E		Eenheid	3
IONCHROMATOGRAFIE			
Q	Sulfaat	mg/l	310
VOORBEHANDELING METALEN ANALYSE			
	Geen voorbehandeling uitgevoerd		+
ICP-TECHNIEK (AES)			
Q	Chroom (Cr)	ug/l	6
Q	Koper (Cu)	ug/l	37
Q	Nikkel (Ni)	ug/l	8
Q	Lood (Pb)	ug/l	<5
Q	Zink (Zn)	ug/l	260
AAS-KOUDEDAMPTECHNIEK (CVAAS)			
Q	Kwik (Hg) volgens NEN 6445	ug/l	1.4
AAS-GRAFIETOVENTECHNIEK (GFAAS)			
Q	Arseen (As)	ug/l	4.5
Q	Cadmium (Cd)	ug/l	6.0

De met "Q" gemerkte analyses op dit blad zijn door STERLAB geaccrediteerd.

De tussen haakjes vermelde lettercodes geven aan dat betreffende bepaling of monster van commentaar is voorzien. Zie hiervoor het blad 'Toelichting' bij dit rapport.

Al onze aanbiedingen, opdrachten en (raam)overeenkomsten, een en ander ter zake van het verrichten van laboratoriumonderzoek worden uitgevoerd overeenkomstig de bepalingen opgenomen in de Algemene Laboratoriumvoorwaarden, gedeponneerd bij de Kamer van Koophandel en Fabrieken te Dordrecht onder nummer 414

Deze kaart is verkrijgbaar bij de volgende adressen:

Leuven: Leuvense Universiteitsbibliotheek, Universiteitsplein 1, 3000 Leuven
 Brussel: Universiteitsbibliotheek van de Katholieke Universiteit, 3000 Leuven
 Antwerpen: Universiteitsbibliotheek van de Katholieke Universiteit, 2000 Antwerpen
 Amsterdam: Universiteitsbibliotheek van de Universiteit van Amsterdam, 1018 CA Amsterdam
 Rotterdam: Universiteitsbibliotheek van de Universiteit van Rotterdam, 3000 Rotterdam
 Utrecht: Universiteitsbibliotheek van de Universiteit van Utrecht, 3512 AL Utrecht
 Groningen: Universiteitsbibliotheek van de Universiteit van Groningen, 9712 SB Groningen
 Eindhoven: Universiteitsbibliotheek van de Technische Universiteit, 5600 MB Eindhoven
 Maastricht: Universiteitsbibliotheek van de Universiteit van Maastricht, 6200 MD Maastricht
 Tilburg: Universiteitsbibliotheek van de Universiteit van Tilburg, 5000 LE Tilburg
 Nijmegen: Universiteitsbibliotheek van de Universiteit van Nijmegen, 6525 XD Nijmegen
 Enschede: Universiteitsbibliotheek van de Universiteit van Enschede, 7512 AB Enschede
 Wageningen: Universiteitsbibliotheek van de Universiteit van Wageningen, 6700 HB Wageningen
 Arnhem: Universiteitsbibliotheek van de Universiteit van Arnhem, 6812 AB Arnhem
 Dordrecht: Universiteitsbibliotheek van de Universiteit van Dordrecht, 3312 AD Dordrecht
 Rotterdam: Universiteitsbibliotheek van de Universiteit van Rotterdam, 3000 Rotterdam
 Utrecht: Universiteitsbibliotheek van de Universiteit van Utrecht, 3512 AL Utrecht
 Groningen: Universiteitsbibliotheek van de Universiteit van Groningen, 9712 SB Groningen
 Eindhoven: Universiteitsbibliotheek van de Technische Universiteit, 5600 MB Eindhoven
 Maastricht: Universiteitsbibliotheek van de Universiteit van Maastricht, 6200 MD Maastricht
 Tilburg: Universiteitsbibliotheek van de Universiteit van Tilburg, 5000 LE Tilburg
 Nijmegen: Universiteitsbibliotheek van de Universiteit van Nijmegen, 6525 XD Nijmegen
 Enschede: Universiteitsbibliotheek van de Universiteit van Enschede, 7512 AB Enschede
 Wageningen: Universiteitsbibliotheek van de Universiteit van Wageningen, 6700 HB Wageningen
 Arnhem: Universiteitsbibliotheek van de Universiteit van Arnhem, 6812 AB Arnhem
 Dordrecht: Universiteitsbibliotheek van de Universiteit van Dordrecht, 3312 AD Dordrecht





ANALYSERESULTATEN

Blad 3 van 4

Project/lokatie : 86000049

Analyselijstnummer : 458184

Omschrijving monsters:

Betreffende : grondwater

3 : Poriewater monster well 3

Bemonsterd door : Fugro Milieu Consult B.V.

4 : Poriewater monster lomm 2

Datum monsterneming:

Datum ontvangst : 08/08/00

De met "Q" gemerkte analyses op dit blad zijn door STERLAB geaccrediteerd.

Al onze aanbiedingen, opdrachten en (raam)overeenkomsten, een en ander ter zake van het verrichten van laboratoriumonderzoek worden uitgevoerd overeenkomstig de bepalingen opgenomen in de Algemene Laboratoriumvoorwaarden, gedeponneerd bij de Kamer van Koophandel en Fabrieken te Drenthe onder nummer 414.

1. *new* is different from *new* in *Agony* (Dewey, Utrecht, Amsterdam, Rotterdam,
 and Bologna), *infant* from *Maer* (D. Berghem), *loketen* (B. Nijme), *Zaventem* (B.
 in Dordrecht).





Handelskade 11
7417 DE Deventer
Postbus 133
7400 AC Deventer
Telefoon (0570) 69 99 11
Fax (0570) 69 97 61

TOELICHTING

Blad 4 van 4

Behorende bij : Projectnummer : 6822301
 Analyselijstnummer : 458184

Verklaring lettercodes

- (h) : Vanwege de storende invloed van de monstermatrix zijn de bepalingsgrenzen van een of meerdere verbindingen verhoogd.
- (m) : Vanwege de storende invloed van de monstermatrix is deze verbinding niet met zekerheid te bepalen. Indien de betreffende verbinding aanwezig is, zal het gehalte niet hoger zijn dan de gerapporteerde waarde.



Bijlage I-4 Afbraak PAK onder veldcondities



Notitie

Beknopt literatuuronderzoek afbraak PAK onder veldcondities

Aan : ir. F.N. Scheffer
Van : ir. M.G. Lentjes
Kopie : projectarchief
Datum : 1 november 2000
Onderwerp : beknopte literatuuronderzoek naar afbraak PAK i.h.k.v. emissie- en verspreidingsberekeningen Lomm en Well-Aijen;

Documentnr. : WAU.VLW-3-00074
Status, versie : Definitief, versie 4

Vrijgave : ir. F.N. Scheffer

0. Inhoudsopgave

1. Inleiding
2. Probleemanalyse
3. Doel
4. Informatiebronnen
5. Afbraak algemeen
6. Afbraakcondities
7. Afbraaksnelheid
8. Samenvatting en conclusies

1. Inleiding

De Maaswerken heeft projectbureau Waterbodems Advies en Uitvoering opdracht gegeven voor het uitvoeren van emissie- en verspreidingsberekeningen voor 2 bergingslocaties voor baggerspecie. Het betreft de bergingslocaties Lomm en Well-Aijen. Het is wenselijk inzicht te krijgen in het effect van afbraak op de verspreiding van naftaleen, antracene, fluorantheen en/of fenantreen. In dat kader is een beknopt literatuuronderzoek uitgevoerd naar afbraak van PAK. Deze notitie is het resultaat daarvan. Er is primair gekeken naar afbraak onder anaërobe condities. Een literatuurstudie specifiek gericht op aërobe afbraak valt buiten het kader van de opdracht. In de geraadpleegde literatuur (gericht op anaërobe afbraak) is echter wel zijdelings gekeken naar afbraak onder aërobe omstandigheden.

2. Probleemanalyse

Ter plaatse van Lomm en Well-Aijen in het Zandmaasgebied zijn 2 bergingslocaties voor baggerspecie gepland. De te bergen specie bestaat deels uit zomerbedspecie en deels uit winterbedspecie (weergrond), die vrijkomt bij het verdiepen van De Maas en de aanleg van hoogwatergeulen.

De te bergen winterbed specie is over het algemeen onverzadigd. Aangenomen wordt dat deze specie zich in de huidige situatie in een aërobe (oxische) situatie bevindt. Na berging bevindt de specie zich in de bergingslocaties onder grondwaterniveau en wordt daarmee in een anoxische omgeving gebracht.

Emissie- en verspreidingsberekeningen voor PAK zijn (mede) bepalend in de beoordeling of berging van de baggerspecie in de bergingslocaties toelaatbaar (doelmatig) is. Het is bekend dat onder gereduceerde (anoxische) omstandigheden afbraak van PAK kan plaatsvinden, zij het met (zeer) lage afbraaksnelheden in vergelijking tot aërobe omstandigheden. Aangezien de verspreidingsberekeningen voor zeer lange tijdpaden worden uitgevoerd (tot 10.000 jr.) is het gewenst de mogelijke invloed van afbraak op de verspreiding van PAK inzichtelijk te maken.

3. Doel

Het doel van deze beknopte literatuurstudie is het verzamelen van afbraaksnelheden (in de vorm van halfwaardetijden) voor de individuele PAK's naftaleen, antracene, fenanthreen en fluorantheen ten behoeve van de uit te voeren verspreidingsberekeningen Lomm en Well-Aijen.

4. Informatiebronnen

Voor het uitvoeren van deze literatuur survey was weinig tijd beschikbaar. Om toch snel relevante informatie te verkrijgen en om te voorkomen dat cruciale informatie over het hoofd werd gezien, zijn deskundigen van TNO, Universiteit van Amsterdam, Landbouwniversiteit Wageningen en RIZA geconsulteerd. Communicatie heeft plaatsgevonden telefonisch en/of per e-mail. Daarnaast is een beperkte literatuurzoekactie uitgevoerd.

De Maaswerken had reeds enige literatuur verzameld met betrekking tot het onderwerp en contacten gehad met TNO. In onderhavige notitie is hiervan gebruik gemaakt.

De volgende bronnen zijn geraadpleegd:

- | | |
|--|--------------------|
| - TNO, afdeling Milieubiotechnologie | : mw. A. Langenhof |
| - Universiteit van Amsterdam, afdeling Milieu en Toxicologische Chemie | : dhr R. Herwijn |
| - Landbouw Universiteit Wageningen, afdeling microbiologie | : dhr G. Schraa |
| - AKWA-RIZA | : dhr. J. Vink |
| - Internet: archief Environmental Science & Technology | |
| - reeds door De Maaswerken verzamelde literatuur | |

5. Afbraak algemeen

Definitie

Indien gesproken wordt over afbraak dient onderscheid gemaakt te worden tussen mineralisatie en omzetting. Bij mineralisatie vindt volledige afbraak plaats tot water en CO₂ en/of CH₄. Indien afbraak onvolledig is (veelal het geval, vorming metabolieten) kan (beter) gesproken worden over omzetting [1]. In labexperimenten kan zowel de mineralisatiesnelheid (volledige afbraak tot CO₂ en/of CH₄) en omzettingssnelheid (afbraak van een stof tot CO₂ en/of CH₄ òf metabolieten) worden onderzocht [1]. Dit zal effect hebben op de bepaalde halfwaardetijd. Indien gezocht wordt naar afbraaksnelheden voor omzetting van een stof (zoals in onderhavige literatuurstudie het geval) kan onderschatting van de afbraaksnelheid plaatsvinden indien deze is gebaseerd op mineralisatiesnelheden (aangezien daar ook de afbraak van metabolieten in verdisconteerd is). Gezien de beperkte hoeveelheid literatuurwaarden voor anaërobe afbraak van PAK en de grote onzekerheden bij de vertaling van de lab-experimenten naar veldomstandigheden (zie elders in deze notitie) wordt in onderhavige notitie geen onderscheid gemaakt tussen mineralisatie en omzetting. Er wordt gemakshalve gesproken over afbraak.

Afbraakmogelijkheden

De afbraakmogelijkheden en ook afbraaksnelheden worden bepaald door stofspecifieke en omgevings- en milieufactoren [1, 5]. In zijn algemeenheid kan gesteld worden dat de volgende factoren van belang zijn:

Stofspecifieke factoren:

- complexiteit van de af te breken stof;
- aanwezigheid van halogenen (b.v. chlooratomen);
- fysische karakteristieken (molecuulgrootte, e.d.);

Milieufactoren:

- fysische condities: o.a. temperatuur, waterbeschikbaarheid (vochtgehalte), beschikbaarheid van de af te breken stof (veelal chemisch bepaald);
- chemische condities: o.a. pH en redoxomstandigheden, concentratie van de af te breken stof (substraatconcentraties), macrochemie, aanwezigheid van alternatieve substraatbronnen (b.v. organische stof).

Zowel stofspecifieke- als milieufactoren kunnen van maatgevend belang zijn voor het wel of niet optreden van afbraak en de afbraaksnelheid.

In onderstaand hoofdstuk wordt kort ingegaan op enkele naar verwachting voor onderhavig project relevante stofspecifieke- en milieufactoren, rekening houdend met de afbraakcondities in de huidige omstandigheden/autonome ontwikkeling en de afbraakcondities in de bergingslocaties (dus na ontgraving en berging). Dit is nodig om uiteindelijk tot onderbouwde halfwaarde tijden te komen.

6 Afbraakcondities

Complexiteit en fysische karakteristieken

Over het algemeen kan ervan uitgegaan worden dat lichtere PAK's (laag molecuulgewicht, b.v. naftaleen) makkelijker worden afgebroken dan zwaardere PAK's (hoog molecuulgewicht, b.v. benzo-ghi-perylene. In het kader van het project verspreidings- en emissieberekeningen Lomm en Well-Aijen worden de PAK's naftaleen, fenantheen, fluorantheen en antraceen in beschouwing genomen. Dit zijn relatief lichte PAK's.

Substraatconcentratie

De substraatconcentratie (hier de concentratie PAK) heeft invloed op de groeisnelheid van micro-organismen (voor zover niet sprake is van co-metabolisme), en daarmee op de afbraaksnelheid [5]. Een lage concentratie, vaak in het $\mu\text{g/l-ng/l}$ gebied, kan betekenen dat micro-organismen onvoldoende energie en koolstof ter beschikking hebben om zich in stand te houden [5].

In labexperimenten worden veelal relatief hoge concentraties substraat toegepast om effecten meetbaar te maken (afbraakexperimenten onder optimale condities). De maatgevende concentraties in het veld (Zandmaas) zijn in verhouding tot de concentraties in de labexperimenten (zeer) gering. Afbraak wordt door de relatief lage concentraties mogelijk gehinderd.

Redoxcondities

Afbraak van PAK verloopt over het algemeen beter (en sneller) onder oxische (oxidatieve) omstandigheden dan onder anoxische (reductieve) omstandigheden. Toch kan ook onder reductieve omstandigheden afbraak plaatsvinden [1, 5, 8, 9, 10].

Over het algemeen neemt de afbraak van PAK af naarmate de redoxpotentiaal afneemt [1]. Voor de afbraak van organische verbindingen is een elektronenacceptor noodzakelijk. In oxische omstandigheden fungeert zuurstof als elektronen acceptor. Indien alle zuurstof is verbruikt kan denitrificatie optreden waarbij nitraat als elektronenacceptor fungeert, gevolgd door o.a. ijzerreductie en daarna sulfaatreductie. De redoxpotentiaal neemt in dit proces steeds verder af. In tabel 2 zijn voor verschillende redoxomstandigheden indicatieve redoxwaarden genoemd [5].

Tabel 2 Indicatieve redoxpotentialen

Redoxsituatie	Redoxpotentiaal (mV)
oxidatie	+ 800
denitrificatie	+750
ijzerreductie	-100
sulfaatreductie	-220

Onderstaand is een inschatting gemaakt van de redoxomstandigheden in de huidige situatie en na berging op basis van een aantal aannamen. Zo wordt aangenomen dat na berging door afbraak van organische stof in de bergingslocatie relatief snel sprake zal zijn van een anoxische (zuurstofloze) situatie. De verwachting is dat na berging door afbraak van organisch materiaal in de berging sulfaatreducerende omstandigheden zullen optreden, waardoor in het depot een redoxpotentiaal kan ontstaan tussen -100 en -250 mV. Afbraak van PAK zal in dat geval in de berging onder sulfaatreducerende omstandigheden plaatsvinden. Er wordt eveneens vanuit gegaan dat ook buiten het depot sulfaatreducerende omstandigheden bestaan/ontstaan, zodat afbraak vanuit het depot getreden PAK onder sulfaatreducerende omstandigheden plaatsvindt. Aangezien afbraak onder oxiderende, denitrificerende of ijzerreducerende omstandigheden over het algemeen beter en sneller verloopt, kan gesteld worden dat met bovenstaande aannamen (in en buiten depot sulfaatreducerende omstandigheden) geen overschatting van de afbraaksnelheid zal plaatsvinden.

Zuurgraad (pH)

De zuurgraad (pH) van het diepe grondwater op de locaties Lomm en Well-Aijen varieert globaal tussen 5,5 en 8,5 (gemiddeld 7 à 7,5).

Temp.

De temperatuur in de bergingslocaties wordt ingeschat op circa 10 °C. Er wordt van uitgegaan dat de temperatuur van de te bergen baggerspecie in de huidige situatie eveneens circa 10 °C bedraagt.

Co-metabolisme

Bij afbraak van verbindingen (het substraat) door micro-organismen (directe afbraak) gebruiken die micro-organismen enzymen, die in enkele gevallen de afbraak van andere verbindingen (co-substraat) kunnen katalyseren [14]. Het co-substraat wordt indirect omgezet (indirecte afbraak). De afbraak van het co-substraat draagt niet bij aan het in stand houden en groei van de populatie. Die is onder meer afhankelijk van het substraat [2].

In de bergingslocaties zou co-metabolische afbraak van PAK b.v. kunnen optreden als gevolg van afbraak van organisch materiaal. In verhouding tot directe afbraak van de PAK door micro-organismen speelt co-metabolisme mogelijk een belangrijke rol. Door de lage concentraties en redoxomstandigheden wordt directe afbraak van PAK naar verwachting (sterk) gehinderd. In welke mate co-metabolisme werkelijk een rol speelt in de afbraak van PAK onder anaërobe veldomstandigheden is niet bekend.

Vochtgehalte

Water is belangrijk voor micro-organismen [14]. Enerzijds betreft het de directe leefomgeving van micro-organismen (ook in een bodemsysteem), anderzijds is water een belangrijke factor bij de beschikbaarheid van substraat (voedingsstoffen) (zie verder beschikbaarheid).

Beschikbaarheid af te breken stoffen

De beschikbaarheid van organische microverontreinigingen in de bodem (waaronder PAK) is vaak een limiterende factor bij de afbraak ervan. In het algemeen zijn alleen in bodemvocht/poriënwater opgeloste microverontreinigingen beschikbaar voor afbraak [14]. De adsorptie-eigenschappen van de bodem spelen veelal een belangrijke rol bij de beschikbaarheid van organische microverontreinigingen. Organische microverontreinigingen kunnen op 2 manieren gebonden zijn aan grond en sediment; sterk gebonden en zwak(ke) gebonden. Het sterk gebonden deel desorbeert langzaam (trage desorptie) en komt dus langzaam beschikbaar voor afbraak, het zwakker gebonden deel komt sneller vrij (snelle desorptie) [6, 7].

Labexperimenten naar afbraak van PAK worden veelal uitgevoerd met sedimentmonsters die in het lab worden verontreinigd met PAK. Verwacht mag worden dat hierdoor het aandeel snel desorberende

fractie relatief groot zal zijn ten opzicht van veldsedimenten. In de veldsituatie zal door het tijdseffect en het sedimentatieproces immers reeds een deel van de snel desorberende fractie zijn gedesorbeerd (aging) en wordt de beschikbaarheid van de nog in de bodem aanwezige PAK voor een groter deel bepaald door de traag desorberende fractie. Op grond hiervan zal de beschikbaarheid en daarmee de mogelijkheden voor afbraak in de labexperimenten in principe groter zijn dan in veldomstandigheden.

7. Afbraaksnelheid

Onzekerheden

In de literatuur zijn slechts summier gegevens beschikbaar over afbraaksnelheden van PAK onder anaërobe omstandigheden. De geconsulteerde deskundigen bevestigen dit.

De deskundigen hebben aangegeven dat het niet mogelijk is betrouwbare afbraaksnelheden voor anaërobe veldomstandigheden af te leiden uit de beschikbare literatuurgegevens. Alle in de literatuur vermelde afbraaksnelheden zijn gebaseerd op labomstandigheden met veelal hoge temperaturen en hoge (substraat)concentraties en zijn derhalve niet representatief voor de veldsituatie. Afbraak is een functie van een groot aantal parameters¹, waardoor de labresultaten niet vertaald kunnen worden naar veldsituaties. Daarvoor is kennis nodig van de anaërobe (afbraak)processen onder veldcondities, die alleen verkregen kan worden door het uitvoeren van uitgebreid wetenschappelijk onderzoek.

Halfwaardetijden

Desalniettemin wordt het wenselijk geacht de invloed van afbraak op emissie en verspreiding van PAK inzichtelijk te maken in de verspreidingsberekeningen. Derhalve dienen toch halfwaardetijden voor afbraak te worden geschat op basis van de beschikbare literatuurwaarden en aangenomen afbraakcondities (hoofdstuk 6).

In navolgende paragraaf wordt een overzicht gegeven van de beschikbare halfwaardetijden uit labexperimenten zoals die in de geraadpleegde literatuur zijn vermeld.

Overzicht literatuur halfwaarde tijden

In het rapport "Immobilisatie van verontreinigingen in baggerspecie" [1] is een literatuurstudie beschreven naar de afbraak van onder andere PAK. Halfwaardetijden zijn in het rapport afgeleid op basis van aangenomen 1^e orde afbraak:

$$t_{1/2} = (\ln 2) / \ln(C_0/C_t) * t \quad \text{en} \quad k = (\ln 2) / t_{1/2}$$

$t_{1/2}$ = halfwaardetijd

t = tijd

C_0 = aanvangsconcentratie

C_t = concentratie op tijdstip t

k = afbraakconstante

Onderstaand zijn de relevante gegevens uit genoemd rapport en overige geraadpleegde literatuur vermeld, waarbij voor het bepalen van halfwaarde tijden gebruik is gemaakt van bovengenoemde 1^e orde afbraakvergelijking. Of dat afbraak daadwerkelijk via 1^e orde kinetiek verloopt is onduidelijk. Vermeld dient te worden dat alle labexperimenten zijn uitgevoerd met sediment-water slurries.

¹ feitelijk kan hierdoor niet gesproken worden over afbraakconstante (zoals gebeurt bij het weergeven van halfwaardetijden)

Tabel 2 Overzicht literatuur halfwaardetijden

Stof	Redoxsituatie	Redoxpotentiaal (E_h in mV)	conc. (mg/l)	pH	temp (°C)	$t_{1/2}$ (dgn)	ref	Doorverwijzing naar*
Naftaleen	Red	-250	1	6,5	30	7400**	1	9, 10
	Red	-	1,3	6,8	-	n.a.	1	A
	Red	-	100	7,5	-	n.a.	1	C
	Red	-250	1	8,0	30	5700**	1	9, 10
	Den	0	1	6,5	30	32	1	9
	Den	-	7	6,8	-	10	1	A
	Den	-	50	6,8-7,5	35	25	1	B
	Den	-	200	6,8-8,0	35	150	1	B
	Den	0	1	8,0	30	61	1	9
	Ox	500	1	6,5	30	24	1	9
	Ox	500	1	8,0	30	3	1	9
	Ox	250	1	6,5	30	25	1	9
	Ox	250	1	8,0	30	22	1	9
	Ox	-	7	6,8	-	< 1	1	A
	Ox	-	100	7,5	25	2,5	1	C
Antraceen	Red	-	100	7,5	25	n.a.	1	C
	Den/red ¹⁾	-	-	-	-	200-1800	8	?
	Ox	-	100	7,5	25	9	1	C
Fenanthreen	Red	-195	-	7,8	-	n.a.	1	D
	Den/red ¹⁾	-	-	-	-	3-800 ²⁾	10	
	Den	30	-	7,8	-	240	1	D
	Ox	160	-	7,8	-	72	1	D
	Ox	120	-	7,8	-	90	1	D
Fluorantheen	Den/red ¹⁾	-	-	-	20	600-1800 ²⁾	10	
	Ox	-	-	-	20	150-450	10	

ox = oxiderende omstandigheden
den = denitrificerende omstandigheden
red = reducerende omstandigheden
- = niet vermeld

* = doorverwijzingen: zie hoofdstuk 9 literatuur
n.a. = afbraak niet aantoonbaar
1) = in literatuur is vermeld: anaërobe omstandigheden
2) = geschat op basis van aërobe afbraak ($t_{1/2}^{\text{aërobe afbraak}} \cdot 4$)

** N.B. In Howard e.a. [10] wordt een halfwaardetijd uit Hambrick e.a. [9] gerefereerd van 258 dagen (pH 5) en 25 dagen (pH 8). Op basis van de gegevens uit het artikel van Hambrick [9] en de aangenomen 1^e orde kinitiek [1] moet verondersteld worden dat de referentie in Howard onjuist is.

Keuze halfwaardetijden t.b.v. emissie en verspreidingsberekeningen

Op basis van de veronderstelde afbraakcondities (hoofdstuk 6) zijn met betrekking tot redoxsituatie en zuurgraad (pH) de best bijpassende halfwaardetijden gekozen op basis van tabel 2. De gekozen halfwaardetijden zijn weergegeven in tabel 3. De aangenomen afbraakcondities zijn als volgt:

Huidige situatie:

- aëroob: oxiderende omstandigheden
- pH 6 à 8

Situatie na berging

- anaëroob: sulfaatreducerende omstandigheden
- pH 6 à 8

Een belangrijk verschil tussen de afbraakcondities in het lab en het veld betreft het temperatuurverschil. Het is derhalve gewenst de in labexperimenten bepaalde halfwaardetijden in eerste instantie te

corrigeren voor dit temperatuurverschil. Met behulp van de Arrheniusvergelijking is een inschatting gemaakt van halfwaardetijden bij 10 °C. De Arrheniusvergelijking luidt als volgt [15]:

$$t_{1/2}(10\text{ °C}) = t_{1/2}(\text{test}) \cdot e^{\gamma(T_{\text{test}} - T_{\text{ref}})}$$

$t_{1/2}(10\text{ °C})$ = halfwaardetijd bij 10 °C

$t_{1/2}(\text{test})$ = halfwaardetijd in het experiment

γ = activatie-energie, geschat op 0,08 kJ/mol

T_{test} = temperatuur in het experiment

T_{ref} = temperatuur waarvoor nieuwe halfwaardetijd wordt berekend (hier 10 °C)

De Arrheniusfunctie is feitelijk alleen toepasbaar voor een temperatuurverschil van maximaal 10 °C. Aangezien het temperatuurverschil groter is, zijn de gecorrigeerde halfwaardetijden derhalve indicatief. De betrouwbaarheid van de omgerekende waarden neemt af naarmate het temperatuurverschil groter wordt.

In onderstaande tabel zijn de labhalfwaardetijden voor naftaleen omgerekend naar halfwaardetijden bij een standaardtemperatuur van 10 °C. In de laatste kolom is uit de berekende halfwaardetijden een gemiddelde bepaald. In verband met bovengenoemde toenemende onbetrouwbaarheid bij groter wordende temperatuurverschillen zijn bij de bepaling van de gemiddelden de hoogste experimenttemperaturen (experimenten bij 35 °C) buiten beschouwing gelaten.

Tabel 3 Afbraaksnelheden voor naftaleen omgerekend naar een standaard temperatuur van 10 °C

Naftaleen	Experiment		$t_{1/2}$ gecorrigeerd voor temperatuur		
	Temp (°C)	$t_{1/2}$ (dagen)	$t_{1/2}(10\text{ °C})$ (dagen)	$t_{1/2}(10\text{ °C})$ (jr./mnd./wkn.)	$t_{1/2}(10\text{ °C})$ -gemiddeld (jr./mnd./wkn.)
Red	30	7400	36652 dgn	102 jaar	90 jaar
	30	5700	28232 dgn	78 jaar	
Den	30	32	158 dgn	5 maanden	8 maanden
	-	10	-	-	
	35	25	185 dgn	6 maanden	
	35	150	1108 dgn	36 maanden	
	30	61	302 dgn	10 maanden	
Ox	30	24	119 dgn	17 weken	11 weken
	30	3	15 dgn	2 weken	
	30	25	124 dgn	18 weken	
	30	22	109 dgn	16 weken	
	<1	-	-	-	
	25	2,5	8 dgn	1 week	

Naast de factor temperatuur bestaat een groot aantal andere factoren die afwijkingen kunnen veroorzaken tussen afbraaksnelheden onder lab- en veldcondities; factoren die zowel positief als negatief kunnen uitpakken. Een aantal van deze factoren zijn:

- beschikbaarheid
- concentraties
- co-metabolisme

Vanwege de onzekerheden die hiermee samenhangen zijn de in tabel 3 berekende gemiddelden vermenigvuldigd met een (on)zekerheidsfactor (ZF). Dit is weergegeven in tabel 4.

Tabel 4 Gemiddelde halfwaardetijden voor naftaleen gecorrigeerd voor temperatuur en vermenigvuldigd met (on)zekerheidsfactor

Naftaleen	$t_{1/2}(10\text{ °C})$ -gemiddeld (tabel 3)	ZF	Voorgestelde $t_{1/2}$
Red	90 jaar	2	180 jaar
Ox	11 weken	50	21 jaar

ZF = zekerheidsfactor

Voor reducerende en oxiderende omstandigheden zijn afwijkende zekerheidsfactoren gehanteerd en wel om de volgende redenen:

De verschillen tussen lab- en veldomstandigheden zijn bij oxiderende omstandigheden naar verwachting veel groter dan bij reducerende omstandigheden. De reden hiervoor is dat de substraatbeschikbaarheid in labexperimenten onder oxiderende omstandigheden minder limiterend zal zijn dan onder veldcondities (in het lab betreft het veelal schudexperimenten met slurries en 'jonge' verontreinigingen waardoor het zogenaamde aging nog niet heeft kunnen plaatsvinden). De afbraaksnelheden onder gereduceerde omstandigheden zijn veel lager, waardoor de substraatbeschikbaarheid -rekening houdend met desorptieeigenschappen- minder snel limiterend zal zijn. De verschillen tussen lab en veld zijn derhalve bij oxiderende omstandigheden naar verwachting veel groter dan bij reducerende omstandigheden.

De in tabel 2 vermelde halfwaardetijden suggereren dat fenanthreen en fluorantheen onder anaërobe omstandigheden beter worden afgebroken dan naftaleen. Aangezien over het algemeen de afbraakmogelijkheden en -snelheden afnemen naarmate de af te breken PAK zwaarder wordt (meer ringen) komt dit niet geheel overeen met de verwachting. Mede gezien de (grote) onzekerheden waarmee de halfwaardetijden in de labexperimenten zijn vastgesteld, wordt voorgesteld voor naftaleen, antracene, fenanthreen en fluorantheen dezelfde halfwaardetijd te hanteren. Om laatst genoemde reden zijn ook voor de aërobe (geoxideerde) situatie de halfwaardetijden aan elkaar gelijk gesteld.

8 Samenvatting en conclusies

Op basis van het uitgevoerde beknopte literatuuronderzoek zijn voor naftaleen, fenanthreen, antracene en fluorantheen geen halfwaardetijden gevonden die vergelijkbaar zijn met anaërobe veldomstandigheden. Alle in de literatuur vermelde halfwaardetijden zijn gebaseerd op labexperimenten.

Deskundigen geven aan dat het niet mogelijk is uit de literatuurwaarden betrouwbare waarden af te leiden voor veldomstandigheden. Halfwaardetijden die in de verspreidingsberekeningen gebruikt gaan worden zijn dan ook met grote onzekerheden omkleed. Voor het verkrijgen van goed inzicht is het uitvoeren van wetenschappelijk onderzoek naar afbraak van PAK onder anaërobe omstandigheden, relatief lage substraat concentraties en veldcondities noodzakelijk.

Met behulp van de Arrheniusvergelijking zijn de in het laboratorium bepaalde halfwaardetijden omgerekend naar een standaard temperatuur van 10 °C. Het toepassingsbereik van deze vergelijking (temperatuurverschil maximaal 10 °C) geeft het indicatieve karakter aan van deze berekende afbraaksnelheden. In verband met deze en andere onzekerheden zijn de berekende halfwaardetijden vermenigvuldigd met een (on)zekerheidsfactor.

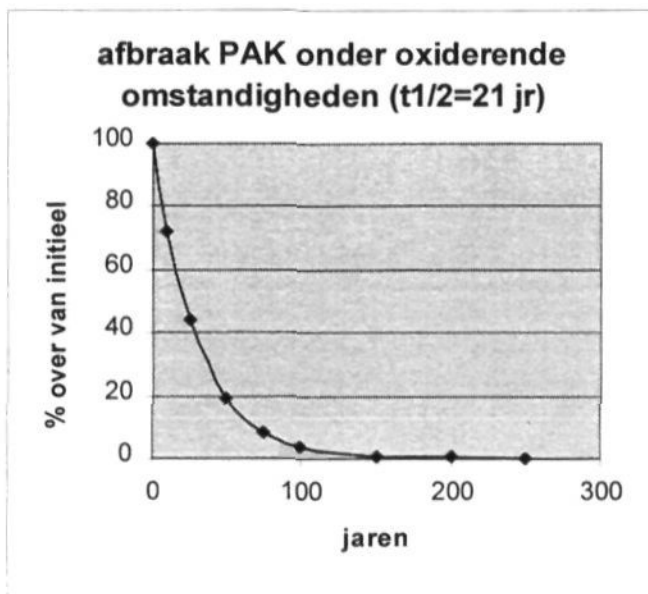
Voorgesteld wordt voor naftaleen, antracene, fenanthreen en fluorantheen dezelfde halfwaardetijd te hanteren in de emissie en verspreidingsberekeningen (voor toelichting zie hoofdstuk 7). De voorgestelde halfwaardetijden zijn weergegeven in onderstaande tabel.

Tabel 5 Voorgestelde halfwaardetijden

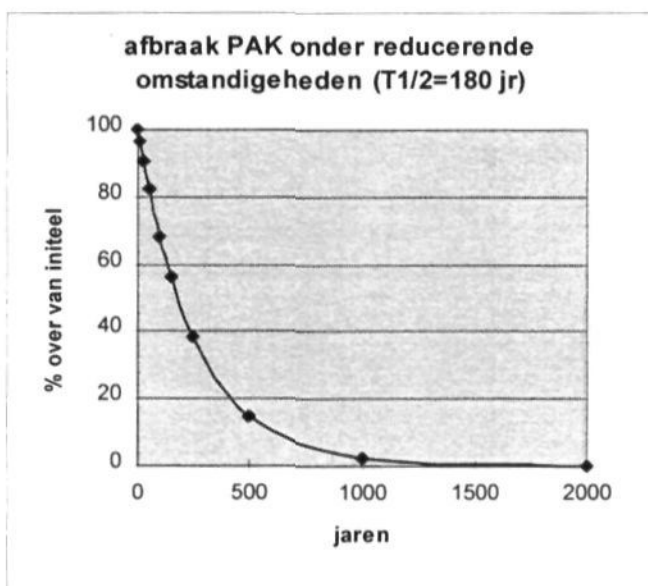
Redoxconditie	halfwaardetijd (t _{1/2}) (jaren)	Te gebruiken voor
Reducerend	180 jaar	emissieberekeningen bergingslocaties
Oxiderend	21 jaar	emissieberekeningen nulsituatie/autonome ontwikkeling

Door het uitvoeren van een specifiek op aërobe afbraak gericht literatuuronderzoek kunnen voor aërobe omstandigheden mogelijk betrouwbaarder afbraaksnelheden worden verkregen. Dit valt echter buiten het kader van onderhavig onderzoek.

De procentuele afname van de aanvangsconcentraties PAK (naftaleen, antracene, fenanthreen en fluorantheen) in de tijd als gevolg van afbraak is voor de voorgestelde halfwaardetijden in onderstaande figuren geïllustreerd.



Figuur 1: afname PAK-concentratie bij afbraak onder oxiderende omstandigheden (halfwaardetijd=21 jaar)



Figuur 2: afname PAK-concentratie bij afbraak onder reducerende omstandigheden (halfwaardetijd=180 jaar)

Uit de figuren blijkt dat bij de voorgestelde halfwaardetijden de concentraties PAK onder oxiderende en reducerende omstandigheden respectievelijk na circa 200 en 1500 jaar tot nagenoeg nul zijn gereduceerd als gevolg van afbraak.

9 Literatuur

Geraadpleegde en geciteerde literatuur

- 1 Zwolsman, Immobilisatie van verontreinigingen in baggerspecie en vaste afvalstoffen, Deel 4: Afbraak en sorptie van organische microverontreinigingen, Verslag literatuurstudie. Waterloopkundig Laboratorium i.o.v. RIZA, september 1999, rapportnummer T989.
- 2 Alphenaar, A. e.a.. In situ sanering. TAUW Milieu b.v., ISBN 90-76098-02-6 (datum onbekend)
- 3 Cornelissen, G. e.a. Desorptiekinetiek van PAK's uit gecontamineerde sedimenten als voorspeller van biologische reinigbaarheid. RIZA bijdrage uit Symposium Bodem Breed, november 1997)
- 4 Slooff, W. e.a. Basisdocument PAK, RIVM, maart 1989
- 5 Landbouwniversiteit Wageningen, Collegebundel bodemmicrobiologie, Vakgroep Microbiologie, 1994
- 6 Kamerling, G. en Bisschop, F. Beoordeling waterbodems, Beschouwing consequenties onderzoeksresultaten. Rijkswaterstaat Advies en Kenniscentrum Waterbodems (AKWA) , AKWA-rapportnr. 00.005, juni 2000
- 7 Cornelissen, G. Omgaan met verdelingscoëfficiënten voor organische verbindingen, Rijkswaterstaat RIZA, rapportnummer 99.023 (AKWA rapportnummer 99.004), september 1999
- 8 Krop, H.B. en Govers, H. IngePAKt in bagger!? Een studie van de verdeling van de 10 PAK's van VROM over sediment en poriënwater uitgaande van verontreinigd sediment. Universiteit van Amsterdam, vakgroep Milieu- en Toxicologische chemie, concept rapport, mei 1995.
- 9 Hambrick (1980) Applied & Environmental Microbiology (40: p365-369) Effect of estuarine sediment, pH and oxidation-reduction potential on microbial hydrocarbon degradation
- 10 Howard, H. Handbook of Environmental degradation rates, 1991
- 11 Rockne, K., Strand, E. Biodegradation of bicyclic and polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Anaerobic Enrichments. Environmental Science Technology., 32 (24), 3962-3967, 1998
- 12 Carmichael, L. e.a. Desorption and Mineralization Kinetics of Phenanthrene and Chrysene in Contaminated Soils. Environmental Science Technology., 31 (1), 126-132, 1996
- 13 McNally, D. e.a. Biodegradation of Three- and Four-Ring Polycyclic Aromatic Hydrocarbons under Aerobic and Denitrifying Conditions. Environmental Science Technology., 32 (17), 2633-2639, 1998
- 14 Mulder, H., Relation between Mass-Transfer and Biodegradation of Hydrophobic Pollutants in Soil, Proefschrift verbonden aan de vakgroep Milieutechnologie van de Landbouwniversiteit Wageningen, 1999, ISBN 90-5808-087-0
- 15 Stanier, R.Y., e.a., General microbiology, Fourth edition, The macmillan Press Ltd, Hong Kong, 1980

Gerefereerde niet geraadpleegde literatuur (doorverwijzingen)

- A Mihelcic, J.R. and Luthy, R.G. (1988). Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds under various redox conditions in soil-water systems. Appl. Environ. Microbiol. 54: 1182-1187
- B Al-Bashir, B. et al (1990). Effect of soil/contaminant interactions on the biodegradation of naphthalene in flooded soil under denitrifying conditions. Appl. Microb. Biotechnol. 34: 414-419

- C Bauer, J.E. and Capone, D.G. (1985). Degradation and mineralization of the polycyclic aromatic hydrocarbons anthracene and naphthalene in intertidal marine sediments. *Appl Environ. Microbiol.* 50: 81-90
- D Miller et al (1988). Sequential degradation of chlorophenols by photolytic and microbial treatment. *Environ. Sci. Technol.* 21: 155-162