

NN31545.1820

BIBLIOTHEEK
STARINGGEBOUW

ICW nota 1820

november 1987



nota

— instituut voor cultuurtechniek en waterhuishouding, wageningen —

GEDRAG MICROVERONTREINIGINGEN IN GRONDWATER

Drs. J. Harmsen



Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatiemiddelen, dus geen officiële publikaties.

Hun inhoud varieert sterk en kan zowel betrekking hebben op een eenvoudige weergave van cijferreeksen, als op een concluderende discussie van onderzoeksresultaten. In de meeste gevallen zullen de conclusies echter van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek nog niet is afgesloten.

Bepaalde nota's komen niet voor verspreiding buiten het Instituut in aanmerking

14 JAN. 1988

ISBN = 264603 x

INHOUD

	blz.
1. INLEIDING	1
2. VERDELING TUSSEN GROND EN WATER	2
3. ORGANISCHE MICROVERONTREINIGINGEN	3
4. ZWARE METALEN	9
LITERATUUR	12

1. INLEIDING

Door de provincie Zuid-Holland is aan de Dienst Grondwater Verkenning (DGV-TNO) een opdracht verleend tot het globaal aangeven van het gedrag van stoffen in grondwaterstromingstelsels.

DGV-TNO heeft het ICW gevraagd een overzicht op te stellen van de kennis omtrent chemische processen die in het grondwater kunnen plaatsvinden wat betreft microverontreinigingen en met name de stoffen genoemd in de leidraad bodemsanering.

2. VERDELING TUSSEN GROND EN WATER

De maximale concentratie van een component in het grondwater wordt bepaald door de oplosbaarheid. In dat geval is de component ook als zuivere stof of als slecht oplosbaar zout (bij zware metalen) aanwezig. Naast de oplosbaarheid zijn verdelingsprocessen over vaste en vloeibare fase van belang. Zolang geen sprake is van verzadiging van de bodem met een bepaald component, hetgeen bij microverontreinigingen in grondwater meestal terecht is, geldt:

$$K_d = \frac{\text{concentratie in vaste stof (mg/kg)}}{\text{concentratie in vloeibare fase (mg/l)}} \quad (1)$$

K_d = verdelingscoëfficiënt grond / water (l/kg)

In de bodem wordt meestal gerekend met de distributieverhouding R_d .

$$R_d = K_d \times \rho / \epsilon_w \quad (2)$$

ϵ_w = fractie met watergevuld poriënvolume (m^3/m^3)

ρ = dichtheid bodem (kg/l) 1,4-1,6 kg/l

De factor R_d is bepalend voor de mobiliteit (V_i) (m/jaar) in de bodem van een stof.

$$V_i = V_{H_2O} \times 1 / (1 + R_d) \quad (3)$$

V_{H_2O} = effectieve snelheid van het water (m/jaar)

3. ORGANISCHE MICROVERONTREINIGING

Het gedrag van organische microverontreinigingen kan met een aantal stoffeigenschappen worden gekarakteriseerd, te weten oplosbaarheid, vluchtigheid, adsorptie en biologische afbraak. Deze eigenschappen zijn onderling gecorreleerd (fig. 1).

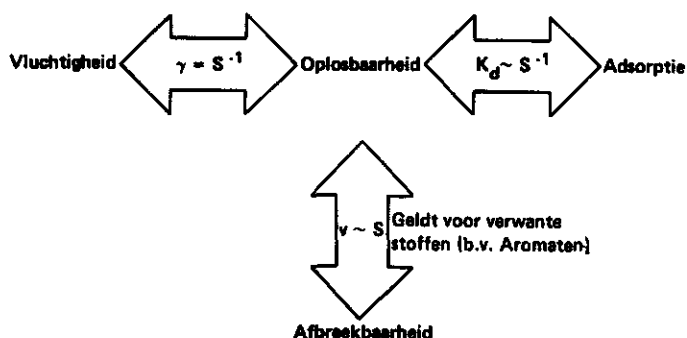


Fig. 1. Relaties tussen de verschillende stofkenmerken

ρ = activiteitscoëfficiënt; S = oplosbaarheid (uitgedrukt als molfractie); K_d = verdelingscoëfficiënt grond / water (1/kg); V = afbraak snelheid (in g/tijd).

Voor het transport in de verzadigde zone is de vluchtigheid niet van belang, omdat hier geen gas-gevulde poriën bestaan. Vluchtigheid is wel van belang bij de bemonstering, omdat vluchtige stoffen dan kunnen ontwijken. De gemeten waarde is dan lager dan de werkelijke.

De oplosbaarheid bepaald de hoeveelheid die maximaal in het water kan worden aangetroffen. De oplosbaarheid van organische microverontreinigingen is zeer verschillend (tabel 1) en ze kunnen dan ook niet over een kam worden geschoren. Door de verschillen in oplosbaarheid is de samenstelling van de verontreiniging in het grondwater veelal anders dan de oorspronkelijke verontreiniging. Er kan daarom ook niet worden gekeken naar de oplosbaarheid van een groeps- of somparameter als benzine, EOC1 en pak's (totaal), maar er moet worden gekeken naar de oplosbaarheid van de individuele componenten. Een benzineverontreiniging wordt niet als benzine in het grondwater aangetroffen, wel geeft benzine een sterk verhoogd gehalte aan aromaten als benzeen en toluen.

Tabel 1. Oplosbaarheden organische verbindingen in water (naar Bosman 1986 en Verschuieren 1983). Indien bekend is de onnauwkeurigheid vermeld.

STOF	OPLOSBAARHEID (mg / liter)		
benzeen	1804	+/-	82
ethylbenzeen	169	+/-	15
tolueen	522	+/-	27
p - xyleen	175	+/-	20
o - xyleen	167	+/-	24
m - xyleen	187	+/-	22
fenol	82000		
naftaleen	32.5	+/-	3.0
anthraceen	0.042	+/-	0.020
fenanthreen	1.19	+/-	0.24
fluorantheen	0.234	+/-	0.032
pyreen	0.178	+/-	0.036
benzo (a) pyreen	0.003		
trichloormethaan	804	+/-	64
1,1,2-trichloorethaan	449	+/-	75
chloorbenzeen	508	+/-	73
p - dichloorbenzeen	83	+/-	10
1,2,3-trichloorbenzeen	24		
1,2,3,4-tetrachloorbenzeen	43		
pentachloorbenzeen	0.6		
hexachloorbenzeen	0.005		
n - oktaan	0.72	+/-	0.12
dodekaan	0.0036	+/-	0.0012
PCB's	0.04 - 0.2		
	neemt af met toenemend aantal Cl-atomen.		
p - chloorfenol	27100		
2,4,5-trichloorfenol	1190		
pentachloorfenol	14		
DDT	0.0009		

De oplosbaarheid kan worden beïnvloed door aanwezigheid van opgeloste organische stof zoals humus- en fulvoren (Chiou e.a. 1986). Dit speelt met name een rol bij de slecht oplosbare componenten. Deze componenten adsorberen als het ware aan de opgeloste organische stof, waardoor de oplosbaarheid wordt verhoogd. Voor de "goed" oplosbare componenten als benzeen en tri treedt dit effect niet op. Voldoende kwantitatieve gegevens zijn echter nog niet bekend.

Het transport van organische microverontreinigingen wordt vertraagd ten gevolge van adsorptie. De adsorptie van organische microverontreinigingen wordt volledig bepaald door de organische stof in de bodem.

In tegenstelling tot de adsorptie van zware metalen speelt lutum geen rol van betekenis. De verdeling over grond en grondwater wordt vastgelegd door de Verdelingscoëfficiënt grond / water K_d (l/kg).

Omdat alleen de organische stof van belang is voor de adsorptie kan ook worden gewerkt met de verdelingscoëfficiënt K_{oc} voor organisch koolstof / water waarbij:

$$K_d = F_{oc} \times K_{oc} \quad (4)$$

F_{oc} = fractie organisch koolstof (= 0.58 x fractie organische stof)

K_{oc} -waarden zijn voor veel organische verbindingen experimenteel vastgesteld. Het is ook mogelijk K_{oc} -waarden te berekenen uit de oplosbaarheid of met behulp van de verdelingscoëfficiënt K_{ow} voor octanol / water. Hiervoor worden in de literatuur verschillende relaties gegeven. Deze zijn door Van der Meyden en Driessen (1986) samengevat. De spreiding die de verschillende relaties geven is vrij groot. Tussen de hoogste en laagste voorspelling zit een factor 10. Van der Meyden en Driessen (1986) komen tot de keuze:

$$\log K_{oc} = - 0.729 \log S + 0.231 \quad (5)$$

$$\text{en } \log K_{oc} = 0.989 \log K_{ow} - 0.346 \quad (6)$$

S = oplosbaarheid in mol / l.

Uit onderzoek van Harmsen (1987) blijkt dat de adsorptie van goed oplosbare stoffen als de aromaten benzeen, toluen en xyleen deze vergelijkingen redelijk volgt.

Als vergelijking (4) gecombineerd wordt met vergelijking (2) en (3) wordt een vergelijking verkregen die de snelheid van een organisch component geeft ten opzichte van de stromingssnelheid van het grondwater.

$$V_i / V_{H_2O} = \epsilon_w / (\epsilon_w + F_{oc} \times K_{oc} \times \rho) \quad (7)$$

De relatieve snelheid is afhankelijk van de bodemeigenschappen ϵ_w , ρ en F_{oc} en de verdelingscoëfficiënt K_{oc} (experimenteel of berekend). In figuur 2 is de relatieve snelheid uitgezet tegen de oplosbaarheid voor een bodem met 1 % organische koolstof, een watergevuld porievolumen van 0.4 en een dichtheid van 1,6 kg/l. In de figuur zijn een aantal stoffen als voorbeeld vermeld. Linksboven staan de mobiele stoffen, rechtsonder de immobiele. Er is geen rekening gehouden met eventuele verhoging van de oplosbaarheid ten gevolge van aanwezigheid van opgeloste organische stof.

In een aantal publicaties wordt gesproken over chemisorptie. Hierbij komt een deel van hetgeen adsorbeert niet meer bij desorptie vrij, het is gefixeerd. De adsorptie/desorptie reactie is dan irreversibel (niet omkeerbaar).

Andere onderzoekers vinden dat de reactie wel reversibel is. In hoe verre de chemisorptie werkelijk plaats vindt of dat het een gevolg is van biologische afbraak of een onvolkomenheid van de analytische meettechniek is nog niet duidelijk.

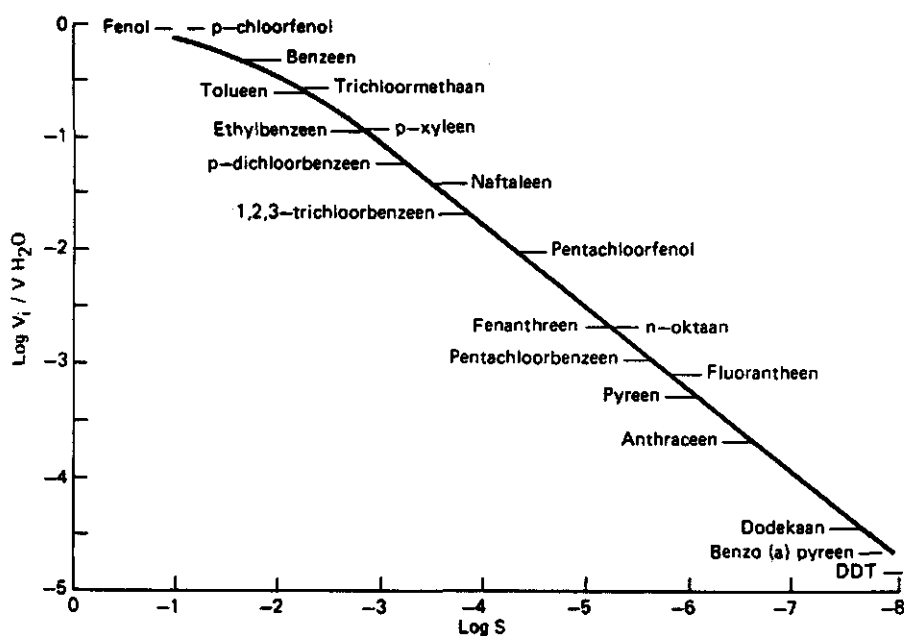


Fig. 2. De relatieve transportsnelheid van organische componenten in een bodem met 1 % organisch koolstof, een porievolume van 0.4 en een dichtheid van 1,6 kg/l.

De meeste organische microverontreinigingen worden afgebroken door micro-organismen. Een voorwaarde is echter, dat er juiste omstandigheden moeten zijn (temperatuur, vocht, pH, nutriënten, organische stof, etc.). Een stof als benzeen, die onder aerobe omstandigheden goed afbreekbaar is wordt onder anaerobe condities niet of slecht afgebroken en zal zich ver kunnen verspreiden. Vaak moeten de micro-organismen, die verantwoordelijk zijn voor de afbraak zich nog ontwikkelen. De tijd, die hier voor nodig is, wordt de adaptatietijd genoemd, en kan enkele uren zijn, maar ook maanden.

Afbraak heeft geen invloed op de transportsnelheid. Alleen als de micro-organismen al aanwezig zijn is er wel een verhoging van de adsorptie waargenomen (Harmsen 1987).

Afbraak heeft wel invloed op de concentratie in het grondwater.

Afgezien van diffusie en dispersie zal bij het volgen van een stroombaan de concentratie gelijk blijven. Bij afbraak zal de concentratie afnemen met de afstand, mits de omstandigheden voor microbiologische activiteit overal hetzelfde is. Snelheden van afbraak zijn moeilijk te geven, omdat deze sterk afhangen van de omstandigheden. Ruwweg geldt voor verwante stoffen dat de afbraaksnelheid toeneemt naarmate de oplosbaarheid toeneemt (fig. 1).

Op deze regel bestaan echter veel uitzonderingen.

Samengevat geldt voor organische stoffen dat de transportsnelheid groter wordt naarmate de oplosbaarheid groter en het organische koolstof gehalte van de bodem kleiner wordt. Als een stof doorgebroken is hangt de concentratie in het grondwater af van hetgeen oorspronkelijk is opgelost en van de afbreekbaarheid.

4. ZWARE METALEN

Regels voor organische microverontreinigingen wijken af van die voor zware metalen. De metalen zijn betrokken bij veel meer reacties die soms ook langzaam verlopen waardoor de verdelingscoëfficiënt niet zo eenvoudig te schatten is. Omgekeerd hoeft geen rekening gehouden te worden met microbiologische afbraak. Zware metalen kunnen alleen tijdelijk worden opgenomen door een micro-organisme, ze worden er niet door uit het milieu verwijderd.

Reacties waaraan zware metalen mee kunnen doen zijn (fig. 3):

Neerslaan en oplossen.

Omwisseling aan het kationen omwisselingscomplex.

Selectieve adsorptie.

Complexatie in de waterfase.

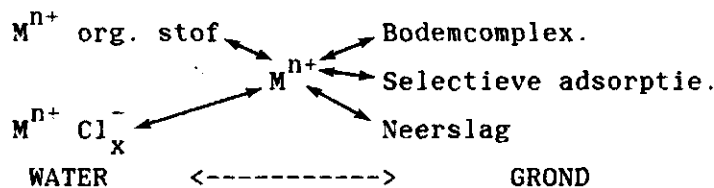


Fig. 3. Evenwichten van belang voor een metaalion in de bodem.

Neerslagen in de bodem kunnen onder andere worden gevormd met S^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} en OH^- . Vooral sulfiden zijn weinig oplosbaar. Ze zijn echter alleen onder anaerobe condities stabiel, aeroob kunnen ze worden omgezet in het veel beter oplosbare sulfaat. Welke neerslagen worden gevormd is afhankelijk van een groot aantal parameters, zoals pH, redoxpotentiaal, CO_2 spanning en activiteiten van de betrokkenen componenten.

Zware metalen kunnen omwisselen met ionen geadsorbeerd aan het adsorptiecomplex. Het complex bestaat hoofdzakelijk uit lutum en organische stof, waarbij de adsorptie aan lutum sterker lijkt te zijn dan de adsorptie aan organische stof (Hoeks e.a. 1984).

Omdat het een omwisseling betreft, is de hoeveelheid zwaar metaal die gebonden wordt afhankelijk van de metaalconcentratie en ionsterkte in de waterfase. Andere ionen als natrium en calcium kunnen de zware metalen weer verdrijven van het complex.

Bijvoorbeeld: $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{ complex Na}^+ \rightleftharpoons \text{complex Pb}^{2+} + 2 \text{ Na}^+$

De evenwichtsvergelijking is:

$$\frac{[\text{complex Na}^+]}{[\text{complex Pb}^{2+}]} = K_g \frac{[\text{Na}^+]^2}{\sqrt{[\text{Pb}^{2+}]}} \quad (8)$$

K_g (K Gapon) is de omwisselingsconstante. Voor de meeste omwisselingen heeft K_g een waarde tussen 0.5 en 2.0. Aan een klein deel van het complex is de binding echter zeer sterk. We spreken dan over specifieke adsorptie. De omwisselingsconstante heeft een waarde tussen 200 en 1000 (De Haan 1978). Als de specifieke plaatsen bezet zijn, vindt verder normale omwisseling plaats met een omwisselingsconstante van 0.5 à 2.0.

In de waterfase kunnen zware metalen worden gecomplexed door aanwezige organische stof of door het chloride-ion. Dit laatste is van belang bij zout grondwater. De mate van complexatie wordt bepaald door de concentratie van de complexvormer en de sterkte van de binding. Organische stoffen zijn over het algemeen betere complexvormers bij hogere pH. Een hogere pH hoeft echter niet gepaard te gaan met meer metaal in oplossing, omdat hetzelfde geldt voor organische stof in de vaste fase. Bovendien gaan bij hogere pH metalen neerslaan als carbonaat of hydroxide.

Een aantal zware metalen (seleen, arseen en molybdeen) zijn in de bodem aanwezig als negatief geladen ion. Deze worden nauwelijks tegengehouden door de bodem en kunnen als zeer mobiel worden beschouwd. Ze worden alleen geadsorbeerd onder specifieke omstandigheden. Zo wordt bijvoorbeeld arsenaat analoog aan fosfaat geadsorbeerd aan ijzeroxide. Samengevat geldt voor zware metalen dat de mobiliteit van positief geladen zware metalen bepaald wordt door een groot aantal parameters in de vaste en de vloeibare fase. Om de verdeling over beide fasen te kunnen berekenen is een modelberekening nodig. Met de nodige voorzichtigheid kunnen de volgende regels worden gehanteerd.

De concentratie in de waterfase neemt toe bij (K_d neemt af):

- daling van de pH.
- toename van de hoeveelheid organische stof in de waterfase.
- stijging chloride gehalte.

Het adsorptie vermogen van de grond neemt toe bij (K_d neemt toe):

- groter lutum gehalte.
- groter organisch stof gehalte.
- hogere pH.

Voor de mobiliteit geldt:

$Cd \geq Zn > Cu > Pb.$

Negatief geladen zware metalen zijn meestal erg mobiel.

LITERATUUR

- BOSMAN H.F.P.M., 1986. Oplosbaarheden en aktiviteitscoëfficiënten van apolaire organische stoffen opgelost in water. Nota 1688 ICW Wageningen.
- CHIOU C.T.R.L. MALCOLM, T.T. BRINTON en D.I. KILE (1986). Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Envir. Sci. Technol* 20, 502-508.
- DE HAAN F.A.M., 1978. Processen in de bodem. *H2O* 21, 477-481.
- HARMSSEN, J., 1986. Sampling and analysis of organic micropollutants in the soil. *Trac.* 5,5. 124-128.
- HARMSSEN, J., 1987-1. Bemonstering en analyse van organische microverontreinigingen in de bodem. *Chemisch magazine* 33, 473-476.
- HARMSSEN J., 1987-2 . Nog te publiceren.
- HOEKS J., H. HOEKSTRA en A.H. RYHINER, 1984. Kolomproeven met percolatiewater uit een afvalstort. III Gedrag van niet verzuurd, gestabiliseerd percolatiewater in de bodem. ICW nota 1530.
- VAN DER MEYDEN A.M. en A.P.T. DRIESSEN, 1986. Betekenis van het sorptie - evenwicht voor de verdeling van organische (micro) verontreinigingen in de bodem. *Serie bodembescherming* 54, Staatsuitgeverij.
- VERSCHUEREN K., 1983 . *Handbook of environmental Data on Organic Chemicals.* ed. Van Nostrand Reinhold, New York.