

NN31545.1669

BIBLIOTHEEK
STARINGEN

ICW nota 1669

november 1985



nota

— instituut voor cultuurtechniek en waterhuishouding, wageningen —

GEDRAG ORGANISCHE MICROVERONTREINIGINGEN IN DE BODEM EN
CONSEQUENTIES VOOR MONSTERNAME EN ANALYSE

J. Harmsen

Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatie-
middelen, 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

CENTRALE LANDBOUWCATALOGUS



0000 0131 1741

18 FEB. 1985

JSN 237620 *

I N H O U D

	blz.
1. INLEIDING	1
2. TRANSPORT IN DE BODEM	1
3. STOFEIGENSCHAPPEN	5
3.1. Vluchtigheid	5
3.2. Oplosbaarheid	7
3.3. Adsorptie	9
3.4. Afbraak	14
3.5. Verdeling tussen octanol en water	14
4. CONSEQUENTIES VOOR BEMONSTERING EN ANALYSE	15
4.1. Vluchtigheid	15
4.2. Oplosbaarheid	16
4.3. Adsorptie	17
4.4. Afbraak	18
5. CONCLUSIES	18
LITERATUUR	19

1. INLEIDING

Om bodemverontreinigingsgevallen te kunnen onderzoeken en aan te pakken is het veelal nodig diverse metingen te doen. Dit kan op verschillende manieren gebeuren en helaas is het zo dat niet alle methoden vergelijkbare resultaten geven.

Teneinde meer eenheid te brengen in de meettechnieken die worden gebruikt voor het vaststellen van de bodemkwaliteit is door het Nederlands Normalisatie Instituut (NNI) de normcommissie Bodemkwaliteit geïnstalleerd. Deze normcommissie is weer opgedeeld in een aantal subcommissies, die zich bezighouden met chemisch, fysisch en biologisch onderzoek van de bodem. Het werk van de subcommissie Chemisch Onderzoek wordt gedaan door vier werkgroepen, te weten:

- monsterneming
- bodemkenmerken
- ontsluitings- en meettechnieken voor anorganische parameters
- ontsluitings- en meettechnieken voor organische parameters.

Ten behoeve van de laatste werkgroep is deze notitie opgesteld, omdat het noodzakelijk is iets te weten over het gedrag van een stof in de bodem, om een juiste ontsluitings- en meettechniek te kunnen vaststellen. Voor de monsternaming is dezelfde kennis nodig, zodat deze notitie ook voor de werkgroep monsterneming bruikbaar kan zijn.

2. TRANSPORT IN DE BODEM

Het transport van organische verontreinigingen in de bodem kan op een aantal manieren verlopen. Dit kan duidelijk worden gemaakt, door als voorbeeld een lekkende pijpleiding te nemen (NRLO, 1985).

Olieprodukten of andere chemische vloeistoffen die bij lekkage uit ondergrondse pijpleidingen of opslagtanks in de bodem terecht komen, zijn doorgaans niet mengbaar met water. Dit betekent dat er sprake is van twee vloeistoffen in het bodemsysteem, die gescheiden naast elkaar bewegen.

Olie die vrijkomt uit een lekkende leiding zal in eerste instantie wegzakken onder invloed van de zwaartekracht. Daarbij blijft wat olie achter in de poriën in de onverzadigde zone. Dit zijn voornamelijk geïsoleerde druppels die geen samenhangende oliefase meer vormen, waardoor verdere stroming wordt verhinderd. De hoeveelheid olie die op deze manier achter blijft in de bodem, noemt men de 'restverzadiging'. Deze restverzadiging is afhankelijk van het type olie en van de doorlatendheid van de bodem. SCHWILLE (1981) geeft als waarden: $3-5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ voor goed doorlatende gronden, tot $30-50 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ voor slecht doorlatende gronden. De snelheid waarmee de olie infiltreert, hangt af van de dichtheid, de viscositeit en de oppervlaktespanning van de olie en van de doorlatendheid van de bodem.

Als de hoeveelheid olie groter is dan de hoeveelheid die bij restverzadiging wordt achtergehouden in de onverzadigde zone, dan zal de olie de grondwaterspiegel bereiken. Vloeistoffen met een dichtheid kleiner dan $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ beginnen zich dan in horizontale richting te verspreiden over het grondwateroppervlak. Door de stroming van het grondwater helt dit vlak in de richting van de stroming. De olie zal zich daarom ook over dit vlak in benedenstroomse richting uitbreiden. Deze uitbreiding zal pas stoppen, nadat de lekkage is gestopt. De uitbreiding gaat daarna nog zolang door totdat overal de restverzadiging is bereikt.

Vloeistoffen met een dichtheid groter dan $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ gedragen zich geheel anders zodra ze het grondwater bereiken. Uit onderzoek van SCHWILLE (1981) blijkt dat dergelijke vloeistoffen zinken in het grondwater en uiteindelijk, als de toegevoerde hoeveelheid de restverzadiging overtreft, de ondoorlatende laag onder het watervoerende pakket bereiken. Daar verspreidt de vloeistof zich afhankelijk van de topografie van het oppervlak van deze laag via laagten naar de laagstgelegen depressies. Dit betekent dat het in de praktijk bijzonder moeilijk wordt om een dergelijke verontreiniging op te sporen.

De verspreiding van olie en andere chemische vloeistoffen rondom een lekkende pijpleiding in de bodem is schematisch weergegeven in figuur 1. Voor het lokaliseren van de verontreiniging is het van groot belang, dat enige informatie beschikbaar is over de geologische opbouw van het bodemprofiel en de grondwaterstroming ter plaatse. Uiteraard moeten ook gegevens beschikbaar zijn omtrent de aard van de weggelekte vloeistof, waarbij uit de voorgaande beschrijving duidelijk is gebleken dat met name de dichtheid van de vloeistof een belangrijk gegeven is.

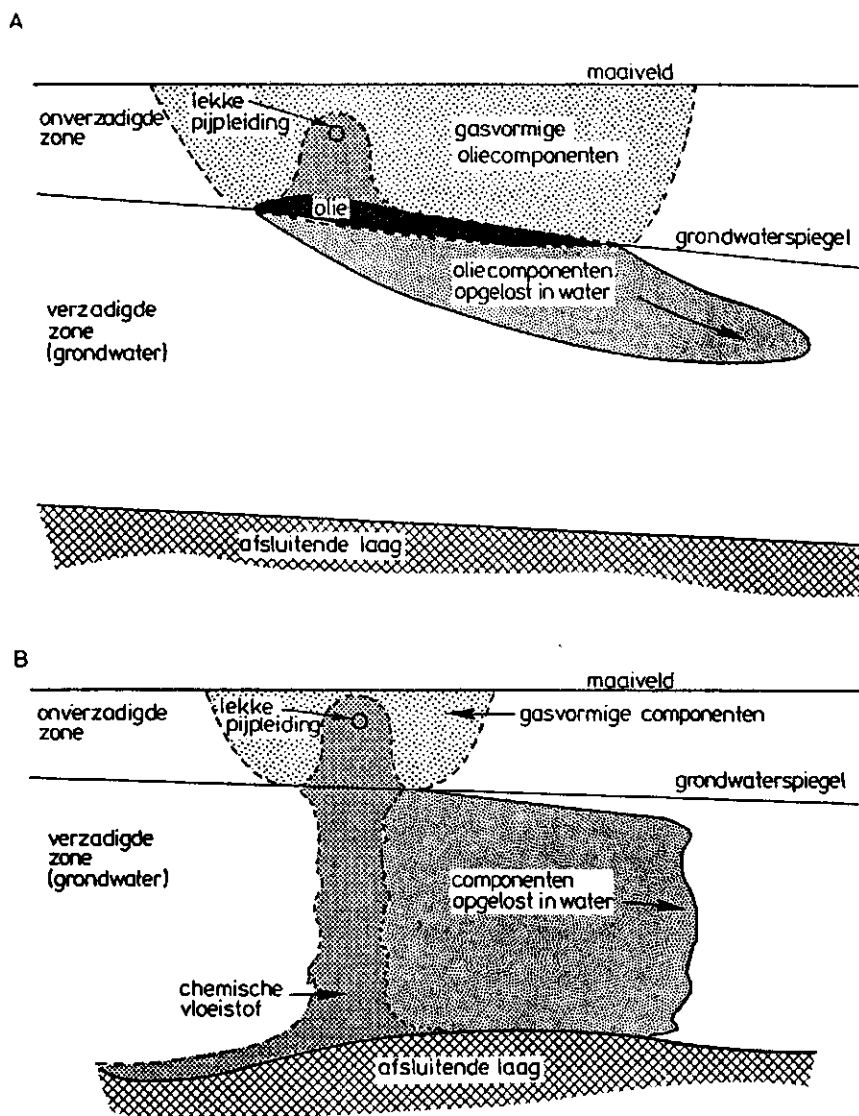


Fig. 1. Situatie bij lekkage van olieproducten (A: dichtheid $> 1 \text{ g.cm}^{-3}$) en sommige chemische vloeistoffen (B: dichtheid $> 1 \text{ g.cm}^{-3}$) naar HOEKS en RIJTEMA (1982)

Reeds tijdens de verplaatsing van de oliefase in de bodem, maar ook nadat de olie tot stilstand is gekomen en als een immobiele fase is achtergebleven in de grond, kunnen de meest vluchtige oliecomponenten verdampen en in de gasfase in de onverzadigde zone terecht komen. Over het algemeen zal de horizontale verbreiding beperkt blijven, tenzij de pijpleiding zich onder een bestrating bevindt.

Dankzij vervluchtiging zal een aantal componenten, met name de lagere alkanen en sommige aromaten, betrekkelijk snel uit de bodem verdwenen zijn. Overigens kunnen ze wel een ongunstig effect hebben op de zuurstofhuishouding in de bodem, waardoor schade aan de vegetatie kan optreden. Dit kan echter ook worden gezien als een voordeel, omdat dan de lekkage eerder wordt opgemerkt.

Als het poriënsysteem van de grond geheel is gevuld met olie, dan is de doorstroming met water niet mogelijk. Alleen langs de randen van de oliemassa is contact met water mogelijk en kunnen de olie-afbraakproducten in oplossing gaan.

Zodra het oliegehalte in de grond is afgenomen tot de restverzadiging kan de bodem wel weer worden doorstroomd door water. Het infiltrerende regenwater komt dan intensief in contact met de achtergebleven olie. De oplosbare componenten worden dan afgevoerd met het infiltrerende water en bereiken het grondwater, waarna ze volgens bepaalde stroombanen met de grondwaterstroom worden meegevoerd zoals is aangegeven in figuur 1. Met betrekkelijk eenvoudige wiskundige formules is een ruwe schatting te geven van de loop van deze stroombanen en de verplaatsing van olieproducten binnen een verontreinigde stroombaan (HOEKS, 1981).

Nadat restverzadiging is opgetreden of niet wordt bereikt en indien er sprake is van vaste stoffen, dan kan het gedrag worden beschreven aan de hand van een aantal fysische grootheden, te weten:

- vluchtigheid
- oplosbaarheid in water
- adsorptie
- afbreekbaarheid.

Deze eigenschappen zijn ook onderling gecorreleerd zoals verderop in deze nota zal blijken.

Een fysische grootheid die in praktijk goed bruikbaar blijkt te zijn is de verdelingscoëfficiënt in het systeem octanol/water (Kow). Deze grootheid is gecorreleerd met zowel oplosbaarheid, adsorptie en afbreekbaarheid.

Een andere benadering die goed bruikbaar is voor water, maar ook uitgebreid kan worden naar de bodem, is die van NOORDSY e.a. (1984), waarbij gekeken wordt naar het molecuul-gewicht tezamen met het lipofiele of hydrofiele karakter van een stof.

Al deze eigenschappen zullen in de volgende hoofdstukken worden behandeld, waarbij moet worden aangetekend dat hoofdzakelijk de grote lijnen zullen worden aangegeven. Concrete cijfers van vele stoffen worden gegeven door VERSCHUEREN (1983).

3. STOFFEIGENSCHAPPEN

3.1. Vluchtigheid

De mate van vluchtigheid van een verbinding in de bodem wordt bepaald door zijn dampspanning. De dampspanning op zijn beurt is weer afhankelijk van het kookpunt en de onderlinge samenhang van de moleculen in de vloeistof. Via thermodynamische formules kan de dampspanning bij iedere temperatuur worden berekend. Van veel stoffen is de dampspanning getabelleerd.

In tabel 1 zijn relevante gegevens weergegeven van de in de toetsingstabel genoemde stoffen. Meer gegevens zijn getabelleerd door BOSMAN (1985).

In de bodem zijn verontreinigingen meestal niet als zuivere stof aanwezig, maar als mengsel of opgelost in water.

De dampspanning is dan meestal lager vergeleken met die van de zuivere stof. Met de wet van Henry is het mogelijk de dampspanning te berekenen:

$$P_i = x_i \gamma_i P_i^0 \quad (1)$$

waarin: P_i = dampspanning stof i in mengsel

x_i = molfractie stof i

γ_i = activiteitscoëfficiënt

P_i^0 = dampspanning zuivere stof i

Tabel 1. Enkele fysische constanten van organische microverontreinigingen

Groep	Stof	Kookpunt K	Dampspanning 25° C kPa	Oplosbaar- heid mg.l ⁻¹
Aromaten	benzeen	353,1	12,7	1804±82
	tolueen	383,6	3,80	522±27
	ethylbenzeen	409,2	1,27	169±15
	o-xyleen	417,4	0,88	187±22
	m-xyleen	412	1,10	167±24
	p-xyleen	411	1,17	175±20
Polycyclische aromaten	naftaleen	491	1,09x10 ⁻²	32,5±3,0
	anthraceen	613	1,44x10 ⁻⁶	0,042±0,020
	fenantreen	612	2,67x10 ⁻⁵	1,19±0,24
	fluorantheen	648	2,54x10 ⁻⁴	0,234±0,032
	pyreen	633	8,86x10 ⁻⁷	0,178±0,036
	(3.4) benzopyreen	-	6,67x10 ⁻¹³	(3,0±1,8)x10 ⁻³
olie	n-pentaaan	309,1	68,4	39,3±3,2
	n-oktaaen	398,7	1,88	0,72±0,12
	n-dekaan	447,1	0,175	0,036±0,015
	n-dodekaan	489,3	0,0154	0,0036±0,0012
	n-hexadekaan	560	0,00092	-
gechloreerde alkanen	dichloormethaan	312,7	58,4	(1,91±0,15)x10 ⁴
	trichloormethaan (chloroform)	334,7	25,6	(8,04±0,64)x10 ³
	tetrachloormethaan	349,5	15,06	(1,16±0,23)x10 ³
	1,1-dichloorethaan	330,5	30,10	(5,14±0,18)x10 ³
	1,2-dichloorethaan	356,5	10,93	(9,84±0,89)x10 ³
	1,1.1-trichloorethaan	347,1	16,53	(7,9±1,1)10 ²
	1,1-dichlooretheen	310	79,7	400*
	trichlooretheen	360	9,87	1100*
gechloreerde aromaten	1,4-dichloorbenzeen	446	0,307	125±7
	1,2,3-trichloorbenzeen	491	0,053	24*
	1,2,3,4-tetrachloorbenzeen	527	0,009	4,3*
	pentachloorbenzeen	550	8,9x10 ⁻³	0,6*
	hexachloorbenzeen	595	3,4x10 ⁻⁴	0,005*
pesticiden	lindaan	-	8,4x10 ⁻⁶	7,63±0,47
	aldrin	-	7,99x10 ⁻⁷	0,102±0,051
	dieldrin	-	6,6x10 ⁻⁷	0,224±0,041
	DDT	458	1,34x10 ⁻⁸	(8,6±5,9)x10 ⁴
	parathion	386	-	24*

*nauwkeurigheid onbekend

De activiteitscoëfficiënt kan zeer sterk variëren. Voor een organische stof, opgelost in een organisch oplosmiddel, is γ_1 ongeveer gelijk aan 1.

Indien de stof is opgelost in water, kan γ_1 zeer groot worden. Hierop wordt teruggekomen in het hoofdstuk over oplosbaarheid.

3.2. Oplosbaarheid

De oplosbaarheid in water is een zeer belangrijke parameter omdat het water een onmisbaar milieucompartiment vormt. Hoeveel er oplost is afhankelijk van de structuur. Voor een kwalitatieve indeling zijn de ideeën van NOORDSY e.a. (1984) goed bruikbaar. Zij kijken naar het lipofiel-hydrofiel karakter van de stof en naar het molecuulgewicht.

Afhankelijk van het lipofiel-hydrofiel karakter van een molecuul, is dat molecuul in min of meer opgeloste vorm in water aanwezig.

Een lipofiel molecuul heeft geen binding met water door middel van waterstofbruggen of polaire bindingen. Het molecuul is als het ware ingesloten in een kooi van watermoleculen. De aantrekkingskracht die de omringende watermoleculen op elkaar uitoefenen vormt een soort oppervlaktetensioning rondom het lipofiele molecuul. Wanneer een ander soortig hydrofoob materiaal aanwezig is, waartoe het lipofiele molecuul zich aangetrokken voelt, wordt dat molecuul vanuit de watermoleculenring uitgestoten naar dat andere materiaal.

Het hydrofiele molecuul heeft een min of meer hechte binding met het omringende water, hetzij door middel van waterstofbruggen (als bij alcoholen) hetzij door een heteropolaire binding zoals bij gedissocieerde moleculen.

De meeste organische stoffen bestaan uit een lipofiel en een hydrofiel deel, waarbij de grootteverhouding van deze delen sterk kan variëren.

Deze eigenschappen gecombineerd met het molecuulgewicht kunnen worden weergegeven in een figuur (zie fig. 2). De schuine pijl in de figuur geeft een toename aan van de oplosbaarheid.

Voor een meer exacte benadering zijn concrete getallen nodig. Deze worden gegeven door verschillende onderzoekers. Helaas worden verschillende waarden gevonden. Een kritische evaluatie van de oplosbaarheden is gedaan door BOSMAN (1985). Voor de in tabel 1 genoemde stoffen zijn de oplosbaarheden eveneens in deze tabel weergegeven. Waarden voor meer stoffen worden gegeven door Bosman.

Voor het beschrijven van de dampspanning is de activiteitscoëfficiënt van belang. Deze activiteitscoëfficiënt is gelijk aan oplosbaarheid⁻¹, waarbij de oplosbaarheid dan wordt uitgedrukt in molfractie. Vergelijking (1) kan dan worden herschreven.

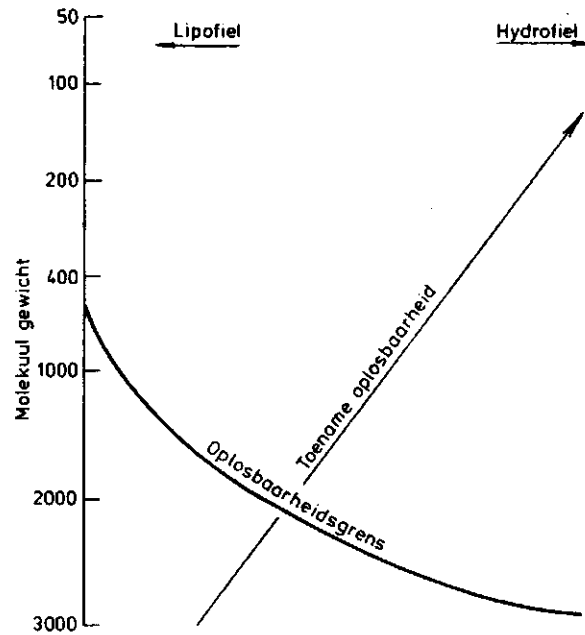


Fig. 2. Relatie lipofiel-hydrofiel karakter, molecuulgewicht en de oplosbaarheid (naar NOORDSY e.a., 1984)

$$P_i = \frac{x_i}{\text{oplosbaarheid}} \times P_i^O \quad \text{of}$$

(2)

$$P_i = \frac{c_i}{c_{i,\max}} \times P_i^O$$

waarin: c_i = concentratie stof i mg/l
 $c_{i,\max}$ = oplosbaarheid stof i in mg/l

Hierdoor is een relatie ontstaan tussen dampspanning, de concentratie en de oplosbaarheid.

Voor een aantal stoffen is de pH van invloed op de oplosbaarheid. Dit zijn stoffen met een zuur of basisch karakter (met name fenol).

In de toetsingstabel komen een aantal somparameters voor. De oplosbaarheid van de verschillende componenten van de som is veelal verschillend. Benzine bijvoorbeeld bevat tot enkele procenten benzeen. De opgeloste fractie van benzine bestaat echter voor een groot deel uit benzeen. Huisbrandolie bestaat voor 67% uit alifatische koolwaterstoffen.

Het gedeelte uit huisbrandolie wat oplost bevat slechts 3% alifatische koolwaterstoffen en bestaat verder uit de meer polaire componenten (HARMSSEN en HOEKS, 1983).

3.3. Adsorptie

Alhoewel het een bekend feit is dat organische moleculen aan grond kunnen absorberen zijn er weinig kwantitatieve gegevens bekend. Bij de adsorptieprocessen kunnen verschillende bindingskrachten een rol spelen.

London-VanderWaals: deze vorm van adsorptie is een fysische adsorptie, wat meestal een snel en reversibel verlopend proces is. Wanneer deze evenwichtsinstelling langzaam verloopt, is er gewoonlijk nog iets anders dan zuivere adsorptie in het spel. Bevat het adsorbens zeer nauwe poriën, dan kan het bijvoorbeeld een geruime tijd duren voor de diffusie de te adsorberen stof tot in de poriën gebracht heeft.

Dipoolinteracties bij polaire adsorbaatmoleculen en geladen of polaire groepen in het oppervlak van het adsorbens. Bij goed polariseerbare adsorbaatmoleculen kunnen geïnduceerde dipolen een belangrijke rol gaan spelen.

Hydrofobe binding, een belangrijk verschijnsel dat optreedt tussen apolaire moleculen of delen van moleculen in waterig milieu. Om koolwaterstofketens in water op te lossen moeten H-bruggen verbroken worden, wat energetisch ongunstig is. De watermoleculen zullen proberen dit verlies aan energie zoveel mogelijk te beperken met als gevolg een zekere fixatie van de structuur, daar waar de koolwaterstoffen zich bevinden. Dit houdt een plaatselijke entropieverlaging in. Wanneer een koolwaterstof aan een hydrofoob oppervlak adsorbeert, kan een entropiewinst optreden.

Elektrostatistische aantrekking (Coulomb-krachten): aantrekking tussen tegengesteld geladen deeltjes, waarbij de aantrekkingskracht afneemt met het kwadraat van de afstand.

Chemische binding (chemisorptie): het betreft hier zeer specifieke bindingskrachten, waarbij de geadsorbeerde stof zeer sterk aan het adsorberend oppervlak wordt gebonden. De geadsorbeerde stof wordt min of meer ingebouwd in de vaste fase en is daar moeilijk weer af te krijgen. Men spreekt dan ook wel van 'fixatie'.

De adsorptie van stoffen aan het oppervlak van de vaste fase kan men grafisch weergeven als het verband tussen de geadsorbeerde hoeveelheid q_i van een stof en de concentratie c_i van die stof in oplossing. Men noemt dit de adsorptie-isotherm (fig. 3).

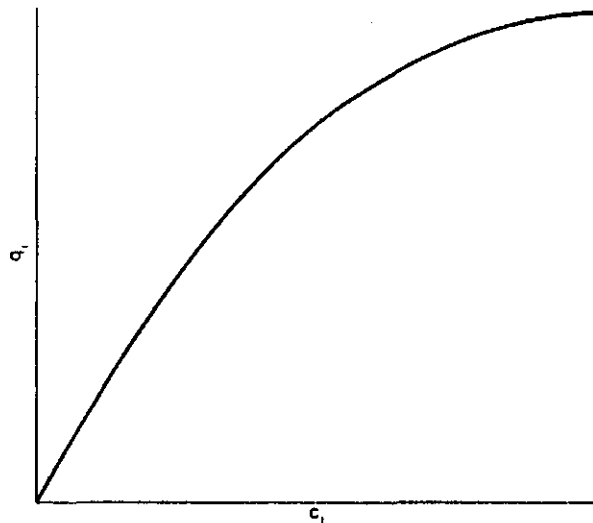


Fig. 3. Schematische weergave van adsorptie-isothermen

Voor de beschrijving van het adsorptieproces zijn enkele wiskundige formuleringen afgeleid, waarvan de meest belangrijke de Freundlich- en de Langmuir-vergelijking zijn (HOEKS, 1983).

De Freundlich-vergelijking is een empirisch afgeleide formule en deze luidt als volgt:

$$q_i = K_F c_i^{1/n} \quad (3)$$

waarin K_F en n constanten zijn ($n \geq 1$)

De Langmuir-vergelijking is iets beter theoretisch gefundeerd en houdt bovendien rekening met het feit dat bij hoge concentratie het adsorberend oppervlak 'verzadigd' raakt. De adsorptie bereikt dan een maximum (q_{\max}). Deze Langmuir-vergelijking luidt:

$$q_i = q_{\max} \left[\frac{K_L c_i}{1 + K_L c_i} \right] \quad (4)$$

waarin K_L een constante is. Deze vergelijking werd oorspronkelijk afgeleid voor de adsorptie van gassen.

Voor zeer lage concentraties, zoals dit bijvoorbeeld het geval kan zijn bij adsorptie van zware metalen of organische microverontreinigingen, kan de Langmuir-vergelijking worden benaderd door een lineaire adsorptievergelijking

$$(1 + K_L c_i \cong 1): \quad q_i = K_d c_i \quad (5)$$

waarin K_d de distributiecoëfficiënt voorstelt. Ook de Freundlich-vergelijking gaat in het geval $n = 1$ over in een lineaire adsorptievergelijking (zie vgl. (3)).

Een voor de praktijk belangrijke grootte is de distributieverhouding welke aangeeft hoe de betreffende stof is verdeeld over de vaste fase en de vloeistoffase. Deze distributieverhouding R_d is namelijk gelijk aan de hoeveelheid geadsorbeerd (q_i) gedeeld door de hoeveelheid in de oplossing ($\epsilon_w c_i$, waarin ϵ_w het met water gevulde poriënvolume voorstelt):

$$R_d = \frac{q_i}{\epsilon_w c_i} = \frac{K_d}{\epsilon_w} \quad (6)$$

Deze factor R_d is bepalend voor de mobiliteit van een opgeloste stof in de bodem, hetgeen blijkt uit de volgende vergelijking:

$$v_i = v_{H_2O} \left(\frac{1}{1 + R_d} \right) \quad (7)$$

welke aangeeft dat de snelheid v_i , waarmee het front van de opgeloste stof i zich in de bodem verplaatst, afhangt van de stroomsnelheid v_{H_2O} van het water en een reductiefactor $1/(1+R_d)$, welke afhangt van de mate van adsorptie. De waarde van R_d kan uiteenlopen van 0 (geen adsorptie) tot vele duizenden (zeer sterke, specifieke adsorptie). In het laatste geval wordt de verplaatsingssnelheid van de opgeloste stof uiterst gering.

De adsorptieverschijnselen spelen zich af aan het oppervlak van de vaste bodemdeeltjes. Het soortelijk oppervlak speelt daarbij dan ook een belangrijke rol. Deze adsorptie vindt daarom vooral plaats aan bodemdeeltjes met een groot soortelijk oppervlak, met name de klei- en humusfractie.

Voor organische moleculen zijn de hydrofobe binding en London-Van-derWaals krachten de belangrijkste, omdat de meeste van deze moleculen apolair zijn. De adsorptie vindt bovendien veelal plaats aan de organische stof fractie. Voor bijvoorbeeld aromaten geldt, dat de retentie door de bodem recht evenredig is met de hoeveelheid organische stof (zie fig. 4). Bovendien neemt de adsorptie toe naarmate de oplosbaarheid afneemt.

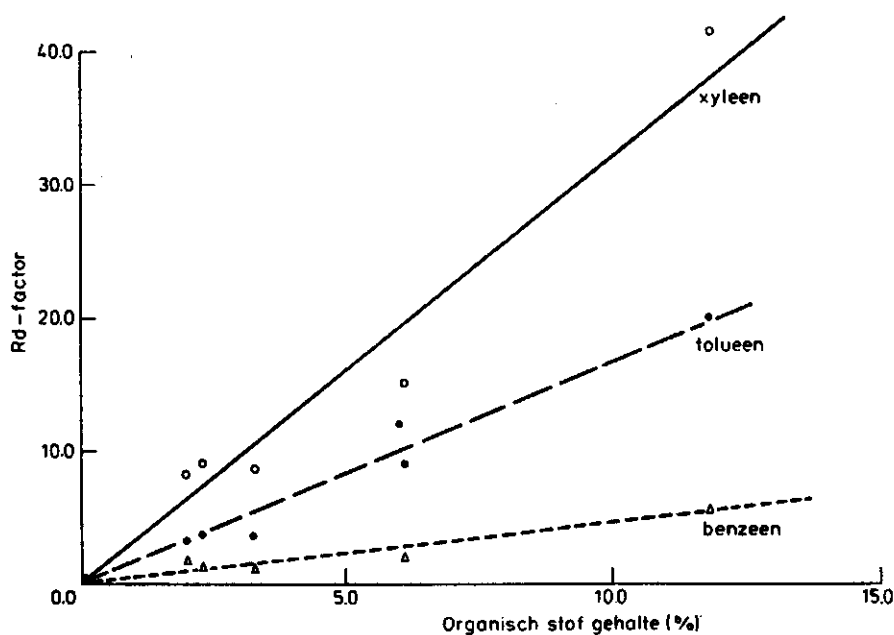


Fig. 4. Adsorptie aromaten aan grond als functie van het organisch stof-gehalte

Voor PCA's is de retentie veel groter. Bij recente metingen op het ICW laboratorium is bij een grond met 0,09% organische stof een R_d -waarde voor anthraceen gevonden van circa 20 en voor fluorantheen van circa 50. Dit betekent, dat deze stoffen zeer weinig mobiel zullen zijn in de bodem, omdat ze zeer goed worden geadsorbeerd. VAN GESTEL (1984) heeft in een uitgebreid literatuuronderzoek voor andere PCA's ook zeer hoge R_d -waarden gevonden en komt ook tot de conclusie dat transport van de PCA's door de bodem, door de hoge R_d -waarden zeer traag zal verlopen. Toch wordt bij veldwaarnemingen vaak verontreiniging van het grondwater waargenomen, met name in gevallen waarin de bovengrond zeer hoge gehalten aan PCA's bevat. Van Gestel wijdt dit aan het verzadigd raken van de bodem met deze stoffen, waardoor versnelde uitloging mogelijk is, of aan uitspoeling van organische stofdeeltjes. Dit laatste is natuurlijk ook mogelijk met andere organische stoffen.

VERHEUL e.a. (1985) hebben onderzoek gedaan naar adsorptie van gechlloreerde alkanen. Zij vonden geen lineair verband tussen het organisch stofgehalte en de adsorptie. Dit wijten ze aan het gebruik van verschillende grondsoorten; podzol, eerdgrond en veengrond, die elk een ander type organische stof hebben met verschillende lipofiliteit. Voor één type organische stof zal het lineaire verband vermoedelijk wel opgaan.

In tabel 2 zijn de adsorptie coëfficiënten weergegeven voor een podzolgrond met 2,5% organische stof. In dezelfde tabel staan berekende adsorptie coëfficiënten van de aromaten weergegeven bij eenzelfde organische stofgehalte.

Tabel 2. Adsorptie coëfficiënten van gechlloreerde koolwaterstoffen in een grond met 2,5% organische stof

Stof	Adsorptie coëfficiënt ml/g
chloroform	1,5
1,1,1-trichloorethaan	1,5
trichlooretheen	6
1,4 - dichloorbenzeen	25
benzeen	0,44
tolueen	1,4
xyleen	3,0

3.4. Afbraak

Als de omstandigheden goed zijn is elke organische stof afbreekbaar. Onder optimale omstandigheden kan de afbraak zelfs erg snel zijn. VAN GESTEL (1981) vond voor de afbraaksnelheid van alifatische koolwaterstoffen in olie een halfwaarde tijd van 122 dagen, terwijl de halfwaarde tijd voor aromatische koolwaterstoffen 162 dagen was. Dit alles onder optimale omstandigheden.

Afbraak is veelal alleen mogelijk als de bacteriën de stof in opgeloste vorm kunnen opnemen (VAN GESTEL, 1984). Dit betekent dat als een verontreiniging als vaste stof of vloeistof aanwezig is, de afbraak alleen aan de randen plaats kan vinden, waardoor dan ook, een in principe goed afbreekbare stof slechts langzaam wordt afgebroken. Voor verwante stoffen geldt, dat de afbreekbaarheid toeneemt, naarmate de oplosbaarheid toeneemt.

De structuur van de stof is van grote invloed op de afbreekbaarheid zodat niet gesteld mag worden dat stoffen met een gelijke oplosbaarheid even goed afbreekbaar zijn.

Zoals al is vermeld, zijn organische microverontreinigingen alleen afbreekbaar als de omstandigheden goed zijn. Een stof als benzeen bijvoorbeeld is onder aerobe omstandigheden goed afbreekbaar. Is er geen zuurstof aanwezig, dan is benzeen niet afbreekbaar en zal in het milieu blijven.

In grond die al lange tijd verontreinigd is zijn vaak al micro organismen aanwezig die de organische stoffen kunnen afbreken. Veelal werken ze echter niet door een gebrek aan nutriënten en/of zuurstof. Worden deze stoffen ingebracht, dan zal afbraak zeer snel op gang komen.

3.5. Verdeling tussen octanol en water

Een veel gebruikte parameter in het milieu is de verdelingscoëfficiënt tussen octanol en water. Een voordeel van deze coëfficiënt is, dat hij vrij makkelijk meetbaar is, dit in tegenstelling tot de oplosbaarheid of adsorptie. De oplosbaarheid kan worden geschat met behulp van de vergelijking (VERSCHUEREN, 1983):

$$\log K_{ow} = 4,5 - 0,75 \log S \quad (8)$$

K_{ow} = verdelingscoëfficiënt octanol-water

S = oplosbaarheid in water mg.l^{-1}

Voor adsorptie bestaat er ook een relatie met K_{ow} (SCHWARZENBACH en WESTALL, 1981):

$$\log K_{om} = a \log K_{ow} + \log b \quad (9)$$

waarin: a en b = constante afhankelijke chemische eigenschappen component en organische stof in de bodem

K_{om} = verdelingscoëfficiënt organische stof-water.

Door HOEKS (1985) is deze vergelijking enigszins aangepast om de retentie van de aromaten benzeen, toluen en xyleen te kunnen voorspellen:

$$R_d = 0,101 \frac{\rho_s f_{om}}{\epsilon_w} K_{ow}^{0,913} \quad (10)$$

ρ_s = volumedichtheid grond (g.cm^{-3})

f_{om} = fractie organische stof (g.g^{-1})

ϵ_w = water gevuld poriënvolume ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$)

4. CONSEQUENTIES VOOR BEMONSTERING EN ANALYSES

4.1. Vluchtigheid

Vluchtige stoffen zijn moeilijk te bemonsteren omdat er al tijdens de analyse verlies kan optreden. Er moet dus zeer zorgvuldig worden gewerkt. Na monsternamen moet het monster daarom zodanig worden afgesloten, zodat er niets kan vervluchtigen, of de stoffen moeten ter plaatse al worden geïsoleerd en in een zodanig oplosmiddel of adsorptiemiddel worden bewaard dat er geen vervluchtiging meer kan optreden. Algemeen kan worden gesteld dat de verliezen groter zullen zijn naarmate de dampspanning van de stof groter is en de oplosbaarheid en adsorptie kleiner zijn.

Bij de analyse wordt veelal gebruik gemaakt van de vluchtigheid, zoals headspace of purge and trap technieken. Men moet zich echter realiseren dat niet alleen de dampspanning van de zuivere stof van belang is, maar ook de oplosbaarheid en de adsorptie. Een goed oplosbare of adsorbeerbare stof geeft uiteindelijk een kleinere hoeveelheid in de dampfase. Worden bijvoorbeeld heptaan en benzeen, beiden met een dampspanning van vergelijkbare grootte maar een verschillende oplosbaarheid, vergeleken, dan blijkt heptaan bij kamertemperatuur zeer snel via een purge systeem uit het water te worden verdreven. In dezelfde periode is echter pas 10% van de benzeen uit het water verdwenen (BOSMAN e.a., 1985). Om de dampspanning van benzeen boven de oplossing groot genoeg te maken is het nodig te verwarmen. Bij 90 à 100 °Celsius blijkt benzeen wel volledig uit het water te worden verdreven.

In grond wordt de zaak nog gecompliceerder, omdat dan ook de adsorptie gaat meespelen. Wordt in eenzelfde purge systeem als voor water een in water gesuspendeerde grond onderzocht, dan blijkt het purge rendement af te nemen met de mate dat de stof kan adsorberen. Dit is weergegeven in tabel 3 voor een aantal n-alkanen.

Tabel 3. Purge rendement van alkanen uit water en grond
(BOSMAN e.a., 1985)

Stof	Purge-rendement	
	water	Grond gesuspendeerd in water
heptaan	100%	82%
octaan	105%	94%
nonaan	100%	64%
decaan	102%	38%
undecaan	103%	20%

4.2. Oplosbaarheid

Naarmate een stof beter oplosbaar is, zal zijn verspreidingsgebied groter zijn. Om een idee te hebben van de verspreiding is het bij een 'goed' oplosbare stof dan ook beter het grondwater te bemonsteren in plaats van de grond.

Bij de analyse heeft de oplosbaarheid effect op het rendement van de isolatie. Indien grondwater wordt geëxtraheerd, dan zal het rendement lager zijn, naarmate de oplosbaarheid toeneemt. Soms kan het rendement worden verhoogd door verhogen of verlagen van de pH.

4.3. Adsorptie

Als een stof beter wordt geadsorbeerd door de bodem, dan is zijn verspreidingsgebied kleiner en zal er weinig aanwezig zijn in het grondwater. Het is dan beter de grond te bemonsteren.

Voor de analyse heeft de adsorptie een aantal consequenties. Zoals al is vermeld, vermindert het rendement van een purge techniek bij toename van de adsorptie. Een soortgelijk effect is te verwachten bij een headspace methode en thermodesorptie.

Voor extractie kunnen er twee gevallen worden onderscheiden. In het ene geval is de grond veldvochtig en het water wordt niet met de extractie verwijderd. In het tweede geval is de grond droog of het water wordt tijdens de extractieprocedure verwijderd.

Als de grond nat is kan deze worden beschouwd als een deeltje waaromheen een dunne watermantel zit. Dit deeltje wordt geëxtraheerd met één of ander oplosmiddel. Van belang zijn de verdelingscoëfficiënten tussen grond en water en tussen water en het oplosmiddel. Indien er sprake is van een directe evenwichtsinstelling, dan is de verhouding tussen de hoeveelheid in de grond en die in het oplosmiddel gelijk aan de verdelingscoëfficiënt tussen deze twee componenten. Het extractierendement is dan vrij gemakkelijk vast te stellen, door bijvoorbeeld een aantal extracties van hetzelfde monster na elkaar te doen. Het evenwicht stelt zich echter niet direct in. Er is vooral tijd nodig voor de organische stof om op te lossen in de watermantel. Hierna is de extractie vergelijkbaar met een extractie van een watermonster. Over het algemeen zal de snelheid van oplossen in de watermantel groter zijn bij een grotere oplosbaarheid en een kleiner adsorptie aan de grond.

Geconcludeerd mag dan ook worden dat de adsorptie van belang is voor de tijdsduur van een extractie. Als het oplosmiddel een volledige extractie mogelijk maakt, dat wil zeggen selectiever is voor de verontreiniging dan de grond, dan moet bij een stof die goed adsorbeert aan de grond langer worden geëxtraheerd dan bij een stof die slechts weinig adsorbeert.

In het tweede geval is er geen water aanwezig, of dit wordt verwijderd. Het extractie-rendement wordt bepaald door de verdelingscoëfficiënt tussen de grond en het oplosmiddel. De keuze van het oplosmiddel bepaalt dan het rendement. Stoffen die goed adsorberen vereisen dus een selectief oplosmiddel.

Daar de adsorptie toeneemt met de hoeveelheid organische stof in de bodem, zal het extractie-rendement ook afnemen met toename van de organische stof.

4.4. Afbraak

De afbraak is hoofdzakelijk van belang bij monsternamen en conservering. Meestal kan afbraak worden voorkomen door de monsters koel te bewaren. Als de omstandigheden, waarin het monster zich bevindt veranderen, kan afbraak versneld plaatsvinden. Dit kan bijvoorbeeld introductie van zuurstof zijn in een van oorsprong anaeroob monster, waardoor de afbraak kan starten.

Een tweede mogelijkheid is introduceren van nutriënten bij het maken van mengmonsters. In alle gevallen zal het gemeten gehalte lager zijn dan het oorspronkelijk aanwezig gehalte.

Naast biologische afbraak is het ook mogelijk dat stoffen worden omgezet door licht. Monsters moeten daarom niet worden blootgesteld aan direct invallend licht.

5. CONCLUSIES

Bij het onderzoek naar organische microverontreinigingen in de bodem is het van belang kennis te hebben van het gedrag van de stoffen in de bodem. Dit gedrag kan worden gesplitst in:

- vluchtigheid;
- oplosbaarheid;
- adsorptie;
- afbraak.

Deze eigenschappen zijn onderling gecorreleerd. De oplosbaarheid en adsorptie kunnen worden geschat met behulp van de verdelingscoëfficiënt tussen octanol en water.

Gebruik makende van de vermelde vier eigenschappen is het mogelijk wat algemene regels te geven voor monsternamen en analyse, alhoewel ook hier geldt dat er uitzonderingen zullen bestaan.

Monsternamen en conservering

Bij monsternamen zullen meer verliezen optreden van de te meten stof naarmate de vluchtigheid en de afbraaksnelheden groter zijn en de adsorptie kleiner.

Analyse

- Headspace en purge and trap

Rendement neemt af bij kleinere dampspanning, grotere oplosbaarheid en grotere adsorptie aan de grond.

- Isolatie via extractie, adsorptie

Rendement neemt af bij toename oplosbaarheid en toename adsorptie.

Verspreiding in het milieu

De verspreiding in het milieu is groter bij een toename van de oplosbaarheid, afname van de adsorptie en afname van de afbraak.

LITERATUUR

BOSMAN, H.F.P.M., 1985. Oplosbaarheid organische microverontreinigingen in water. ICW nota (in voorbereiding).

——— W.E. HAMMER en J. HARMSSEN, 1985. Preconcentration of apolar volatile organics in environmental water in the ppt range with a simple open purge and trap system. ICW (in voorbereiding).

GESTEL, C.A.M. VAN, 1981. Land-farming. Een methode om met olie verontreinigde grond te verwerken. Nota ICW 1259, Wageningen.

——— 1984. Polycyclische koolwaterstoffen: bronnen en verspreiding in het milieu, gedrag en afbraak in de bodem en opname door planten. Rapport DOC/TOX 300/322, RIVM, Bilthoven.

- HARMSSEN, J. en J. HOEKS, 1983. Behaviour of oil components in soil and groundwater Spec. Conf. 'Groundwater Contamination by Organic Micropollutants', Wolfhese (Posterguide).
- HOEKS, J., 1981. Analytical solutions for transport of conservative and nonconservative contaminants in groundwater systems. *Water, Air and Soil Poll.* 16, 3: 339-350. Techn. Bull. n.s. 2. ICW, Wageningen.
- 1983. Retentie- en afbraakprocessen in de bodem. Nota ICW 1471, Wageningen.
- 1985. Biodegradatieproeven op oliën en koolwaterstoffen. Lessen-cyclus Biodegradatie en Toxiciteitsproeven TI-KVIV-NVA 23 en 24 september 1985. Leuven.
- en P.E. RIJTEMA, 1982. Milieu-aspecten bij transport via ondergrondse pijpleidingen. *Tijdschrift Vervoerswetenschappen* 18(2) 157-179; Meded. n.s. 14 ICW Wageningen.
- NOORDSY A., J. VAN BEVEREN en A. BRANDT, 1984. De betekenis van verschillende isolatie technieken voor toepassing in de praktijk. *H₂O* 17 en 12: 242-248.
- NRLO, 1985. Verkenning van het onderzoek naar waterkwaliteitsaspecten in waterwingebieden in relatie met het bodemgebruik. Nationale Raad voor Landbouwkundig Onderzoek Den Haag.
- SCHWARZENBACH, R.P. en J. WESTALL, 1981. Transport of non-polar organic pollutants in a river water-groundwater infiltration system: a systematic approach. *Studies Env. Sci.* 17: 569-574. Uitg. Elsevier Sci. Publ. Comp.
- SCHWILLE, F., 1981. Groundwater pollution in porous media by fluids immiscible with water. *Studies Env. Sci.* 17 451-463. Uitg. Elsevier Sci. Publ. Comp.
- VERHEUL, LOCH, POOL en VAN OERS, 1985. Nog te publiceren gegevens. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne.
- VERSCHUEREN, K., 1983. Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals 2nd Ed. Publ.: v. Nostrand Reinhold Comp., New York.