

I N S T I T U U T V O O R B O D E M V R U C H T B A A R H E I D

RAPPORT 13-86

ANALYTISCHE METHODEN VOOR DE BEPALING VAN ORGANISCHE MICROVERONT-
REINIGINGEN IN GROND EN SEDIMENT

I. GECHLOREERDE PESTICIDEN, GECHLOREERDE INDUSTRIELE CONTAMINANTEN EN
POLYCYCLISCHE AROMATEN

With a summary: Analytical methods for the determination of
micropollutants in soil and sediment

I. Chlorinated pesticides, chlorinated industrial pollutants and
polycyclic aromatic hydrocarbons

door

J. JAPENGA, W.J. WAGENAAR en F. SMEDES

1986

Instituut voor Bodemvruchtbaarheid, Oosterweg 92, Postbus 30003,
9750 RA Haren (Gr.)

INHOUD

1. Inleiding	3
1.1. Organische microverontreinigingen in het milieu	3
1.2. Overzicht bestaande analysemethoden	4
2. Clean-up: kolomchromatografische ontzwaveling	6
3. Experimentele procedure	7
3.1. Reagentia, glaswerk etc.	7
3.2. De extractie van het monster	8
3.3. Verwijdering van elementair zwavel en hoogmoleculair organisch materiaal uit het ruwe extract	9
3.4. Fractionering van het gezuiverde extract	10
3.5. Gaschromatografie	10
4. Resultaten en discussie	14
4.1. De extractieprocedure	14
4.2. Het optimaliseren van het voor de ontzwaveling en eliminatie van hoogmoleculair organisch materiaal gebruikte adsorbens	14
4.3. Eigenschappen van de met ontzwavelingsadsorbens gevulde kolom	15
4.4. De fractionering over silica	16
4.5. Aanvullende clean-up	16
4.6. Terugwinningsexperimenten	17
4.7. Monsteranalyse	17
4.8. Detectielimieten	20
5. Conclusies	21
6. Samenvatting	23
7. Summary	24
8. Literatuur over ontzwavelingstechnieken	25

1. INLEIDING

1.1. Organische microverontreinigingen in het milieu

Organische microverontreinigingen kunnen op verschillende manieren in het milieu worden geïntroduceerd: in hoge concentraties via afvallozingen, het gebruik van bestrijdingsmiddelen in de landbouw etc., of in lagere concentraties via verschillende vormen van diffuse introductie (luchtvervuiling, neerslag). Na introductie treden transportmechanismen in werking, die in combinatie met eventuele chemische en biologische afbraakprocessen de verspreiding in het milieu veroorzaken en kunnen leiden tot accumulatie in verschillende milieucompartimenten. De bodem is een belangrijke schakel in dit proces van verspreiding, eliminatie en accumulatie, waarbij met name vier aspecten in het oog springen:

- * uitspoeling, gevolgd door accumulatie via het grondwater in het aquatisch milieu en uiteindelijke introductie in de voedselketen,
- * verdamping,
- * microbiële afbraak, en
- * opname door cultuurgewassen gevolgd door introductie in de voedselketen.

Voor het bestuderen van deze verschijnselen zijn nauwkeurige analyse-technieken voor organische microverontreinigingen noodzakelijk, niet alleen voor de bepaling van hoge, toxicologisch direct van belang zijnde concentraties, maar vooral ook voor de bepaling van lage concentraties. Deze lage concentraties kunnen voorkomen op diffuus verontreinigde landbouwgronden, waarbij opname door gewassen vooralsnog meestal geen directe bedreiging voor de volksgezondheid vormt, maar waarbij op langere termijn transportprocessen tot accumulatie kunnen leiden in zowel de grond zelf (bij inefficiënte uitspoeling) of via het grondwater in het aquatisch milieu (bij meer efficiënte uitspoeling). Indien dergelijke processen op laboratoriumschaal in modelsystemen worden bestudeerd is het van groot belang hiervoor concentratieniveaus van de contaminanten te kiezen die in dezelfde orde van grootte liggen als de doorgaans lage concentraties die worden aangetroffen in niet sterk verontreinigde grond; de reden hiervoor is dat transportverschijnselen voor hoge concentraties een ander karakter kunnen hebben ten gevolge van oplosbaar-

heid, adsorptieverschijnselen aan het bodemmateriaal en associatie met opgelost humusmateriaal in het bodemvocht. Derhalve is het voor dit soort onderzoek noodzakelijk ook lage concentraties ($0,1-10 \mu\text{g/kg}$) betrouwbaar te kunnen bepalen.

Bij het transport van organische microverontreinigingen in het aquatisch milieu spelen sedimenten een centrale rol, evenals bij de introductie in de voedselketen via aquatische organismen met een hoog gehalte aan lichaamsvetten.

In een aantal gevallen is sediment, zuiveringsslib etc. meer direct betrokken bij de problematiek van verontreiniging van landbouwgrond door organische microverontreinigingen: bij gebruik van slib voor bodemverbetering en in uiterwaarden en vergelijkbare natuurlijke slibafzettingen.

1.2. Overzicht bestaande analysemethoden

De gebruikelijke instrumentele analysemethoden voor de bepaling van organische microverontreinigingen (GC/ECD, GC/MS, HPLC) zijn de laatste tijd sterk ontwikkeld, zodat zeer lage detectieniveaus kunnen worden bereikt.

Hiervoor is het echter noodzakelijk dat er naast de te bepalen microverontreinigingen zo weinig mogelijk storende (natuurlijk voorkomende en via contaminatie geïntroduceerde) componenten in de uiteindelijk voor de instrumentele analyse gebruikte oplossing aanwezig zijn.

In sediment en grond zijn de belangrijkste te verwijderen componenten die tijdens de extractie van het monster met een organisch oplosmiddel meegeëxtraheerd worden: hoogmoleculair organisch materiaal en elementair zwavel. Hoogmoleculair organisch materiaal (humusmateriaal) kan eenvoudig geëlimineerd worden door het ruwe extract te leiden door een alkalisch adsorbens. Voor de verwijdering van zwavel is in de literatuur een aantal verschillende procedures beschreven die hier in het kort zullen worden weergegeven, met daarbij aangegeven de nadelen die elke methode naar ons inzicht met zich meedraagt en die te zamen de basis vormen voor onze inspanningen een nieuwe methode te ontwikkelen.

Het gebruik van metallisch kwik kan gevaren met zich meebrengen op het gebied van de arbeidshygiëne; behandeling van het ruwe extract met kaliumhydroxide/ethanol of met Raney nikkel tast een aantal DDT-derivaten en gamma-HCH chemisch aan; een vergelijkbare situatie treedt op bij gebruik van aan alumina geadsorbeerd zilvernitraat. De meest gebruikte methode van dit moment, die geen der hiervoor genoemde nadelen heeft is de door

Jensen *et al.* (1977) ontwikkelde procedure, gebaseerd op de reactie tussen elementair zwavel en sulfiet-ionen. In oplossing kan deze reactie slechts in een twee-fasen situatie verlopen, aangezien sulfiet slechts in water oplosbaar is en zwavel (en de organische microverontreinigingen) slechts in organische oplosmiddelen; om dit probleem te overwinnen voegde Jensen een oplosmiddel van intermediaire polariteit (isopropanol) en een ion-paar reagens (tetrabutylammoniumsulfaat) toe. Deze procedure heeft als nadeel dat de gebruikte reagentia via tijdrovende vloeistof/vloeistofextracties dienen te worden verwijderd, alvorens voort te gaan met de uiteindelijke gaschromatografische analyse.

2. CLEAN-UP: KOLOMCHROMATOGRAFISCHE ONTZWAVELING

De door ons ontwikkelde methode voor de eliminatie van elementair zwavel is voor wat betreft de chemische principes gebaseerd op voornoemde methode van Jensen. Het actieve agens (sulfiet-ionen) wordt echter niet in een waterige oplossing direct in contact gebracht met het te ontzwavelen organisch extract, maar wordt geadsorbeerd aan aluminiumoxide. Indien nu de te ontzwavelen oplossing door een kolom wordt geleid gevuld met op aluminiumoxide geadsorbeerd sulfiet, maakt het intensieve contact tussen adsorbens en oplossing het gebruik van polaire oplosmiddelen en ion-paar reagentia overbodig. Wel worden, naast sulfiet ook natriumhydroxide en water aan het ontzwavelingsadsorbens toegevoegd; het natriumhydroxide verlegt enerzijds het chemisch evenwicht van de reactie tussen sulfiet en zwavel naar de zijde van de produktvorming en is anderzijds effectief voor de verwijdering van hoogmoleculair organisch materiaal; het water desactiveert het aluminiumoxide en voorkomt adsorptie van de organische microverontreinigingen aan het adsorbens.

Concluderend kan worden gesteld dat de volledige clean-up procedure is vereenvoudigd tot een enkelvoudige handeling: het ruwe extract wordt op een eenvoudige chromatografie-kolom, gevuld met het hiervoor beschreven ontzwavelingsadsorbens, gebracht en geëlueerd met hexaan. Het op deze wijze verkregen gezuiverde extract is, na fractionering, direct geschikt voor GC-analyse. In zeldzame gevallen is een additionele zuivering van het extract met op silica geadsorbeerd zilvernitraat aan te bevelen; details hierover zijn hierna in het kort weergegeven.

3. EXPERIMENTELE PROCEDURE

3.1. Reagentia, glaswerk etc.

Hexaan, benzeen, isooctaan, pentaan, diethylether (Nanograde kwaliteit, Mallinckrodt of Promochem)

Nonaan (z. Synthese kwaliteit, gedestilleerd)

Azijnzuur, zilvernitraat, natriumhydroxide, natriumsulfiet en watervrij natriumsulfaat (analytische kwaliteit, Merck p.a.)

Silicagel 60, 70-230 Mesh (Merck); het materiaal wordt gedurende 24 uur bij 180 °C gedroogd.

Aluminiumoxide 90, basisch, 70-230 Mesh, act. I (Merck).

Ontzwavelingsadsorbens

Los 9 gram natriumsulfiet en 1 gram natriumhydroxide op in een minimaal volume water; meng deze oplossing met 79 gram aluminiumoxide. Droog het mengsel bij 130 °C in de stoof tot het gewicht 100 gram bedraagt; indien het gewicht na drogen lager is, vul dan aan met water.

Zilvernitraat adsorbens

Los 5 gram zilvernitraat op in weinig water en meng deze oplossing met 45 gram silica; droog dit mengsel gedurende 24 uur bij 180 °C onder uitsluiting van licht (in bruine fles).

Interne standaardoplossingen

Bereid een 0,4 mg/l oplossing van octachloornaftaleen (OCN) en een oplossing van 10 mg/l indeno(1,2,3,cd)fluorantheen (IFA), beide in isooctaan.

Standaardoplossingen

Bereid een drietal geconcentreerde standaardoplossingen met de volgende samenstelling:

1. PCB's (nummer 28, 52, 101, 138, 153, 180), aldrin, heptachlor, heptachlor epoxid, HCB, pp-DDE, alle 0,5 mg/l in isooctaan.
2. alfa-HCH, beta-HCH, gamma-HCH, op-DDE, op-DDD, pp-DDD, op-DDT, dieldrin, endrin, steeds 0,5 mg/l in isooctaan.
3. naftaleen, fluoreen, fenanthreen, anthraceen, fluorantheen, pyreen, benz(a)anthraceen, chryseen, benz(bjk)fluorantheen, benz(e)pyreen, benz(a)pyreen, peryleen, indeno(1,2,3,cd)pyreen, benz(ah)pyreen, benz(ghi)anthraceen, steeds 5 mg/l in isooctaan. PAH'S zijn tamelijk slecht oplosbaar in isooctaan, zodat eerst een geconcentreerde oplossing in toluen wordt bereid, die verder verdund wordt met isooctaan.

Door verdunnen met isooctaan en toevoegen van interne standaardoplossingen worden de volgende verdunde standaardoplossingen gemaakt:

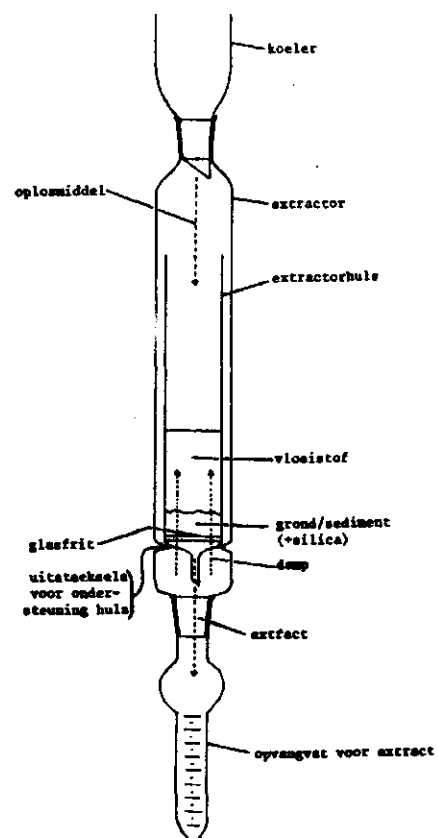
- 1a. 10 ml van standaardoplossing 1 en 25 ml van de OCN oplossing worden verdund tot 100 ml.
- 2a. 10 ml van standaardoplossing 2 en 25 ml van de OCN oplossing worden verdund tot 100 ml.
- 3a. 20 ml van standaardoplossing 3 en 20 ml van de IFA oplossing worden verdund tot 100 ml.

Eenvoudige chromatografiekolommen (voor de ontzwaveling i.d. 1,2 cm, lengte 10 cm, reservoir 25 ml en voor de fractionering i.d. 0,6 cm, lengte 25 cm, reservoir 30 ml).

3.2. De extractie van het monster

Een hoeveelheid monster overeenkomend met 1 gram drogestof voor het geval van sedimentanalyse en met 10-25 gram voor het geval van grondanalyse wordt overgebracht naar een bekerglas. 1 ml azijnzuur wordt toegevoegd aan een sedimentmonster en 2 ml azijnzuur aan een grondmonster (in het geval van droge grond wordt de grond bevochtigd met enig water). Het mengsel wordt gedurende 30 minuten partieel gedesintegreerd op een ultrasoonbad, waarna het materiaal wordt gemengd met 5 gram silica.

In de glazen huls van een aangepast Soxhlet extractie-apparaat (figuur 1) wordt circa 3 gram silica gebracht en vervolgens het hiervoor beschreven silica/monster-mengsel. Het aangepaste extractie-apparaat biedt de mogelijkheid de extractie continu uit te voeren bij de destillatietemperatuur van het oplosmiddelmengsel en voorziet in het gebruik van een relatief klein volume extractievloeistof. Tijdens de extractie wordt de extractor geïsoleerd met aluminiumfolie, om ervoor zorg te dragen, dat de totale extraherende vloeistof zich continu in de huls bevindt; zo wordt de samenstelling van de extraherende vloeistof constant gehouden. Na 2 uur extractie met 15 ml van een 1 : 2 benzeen/hexaan mengsel en 0,5 ml nonaan als "holder" wordt het oplosmiddel in een Kuderna-Danish opstelling op het stoombad afgedestilleerd, waarna laatste resten benzeen door overleiden van stikstofgas bij kamertemperatuur worden verwijderd en het volume wordt teruggebracht tot circa 0,5 ml.



Figuur 1. Gemodificeerd Soxhlet extractie-apparaat.
Figure 1. Modified Soxhlet extraction apparatus.

3.3. Verwijdering van elementair zwavel en hoogmoleculair organisch materiaal uit het ruwe extract

Het geconcentreerde ruwe extract wordt met behulp van enig hexaan op een met 7 gram onzwevelingadsorbens gevulde chromatografiekolom (i.d. 1,2 cm) gebracht. Vervolgens wordt geëlueerd met 20 ml hexaan en wordt het volume van het eluaat door middel van Kuderna-Danish destillatie en overleiden van stikstofgas tot circa 0,3 ml gereduceerd.

3.4. Fractionering van het gezuiverde extract

Het gezuiverde extract wordt met behulp van enig hexaan gebracht op een met 3 gram silica gevulde chromatografiekolom (i.d. 0,6 cm), waarop enig watervrij natriumsulfaat is gebracht. Twee elutie-fracties worden opgevangen: 12 ml hexaan eluaat en vervolgens 25 ml diethylether/pentaaan 1:9 eluaat. Aan het eerste eluaat wordt 250 μ l van de OCN interne standaardoplossing en aan het tweede eluaat 250 μ l van zowel de OCN als de IFA interne standaardoplossing toegevoegd. Het volume van beide fracties wordt door Kuderna-Danish destillatie, overleiden van stikstofgas en toevoegen van isooctaan teruggebracht tot 1 ml isooctaanoplossing.

3.5. Gaschromatografie

Gechloreerde pesticiden en PCB's

Apparatuur: Carlo Erba HRGC/ECD met automatisch monsterintroductie-systeem en Shimadzu C-G3A integrator.

Conditie : kolom: WCOT SE-52 CB; filmdikte: 0,45 μ m; lengte 25 m; i.d. 0,32 mm;
 injector: "cold on column"
 detector: ECD bij 310 °C
 temperatuurprogramma: start 100 °C; 7,5 °C/minuut naar 310 °C; 20 minuten bij 310 °C.

Polycyclische aromaten

Apparatuur: Shimadzu GC/MS QP1000/GC-9A

Conditie : kolom: WCOT SE-52 CB; filmdikte: 0,15 μ m; lengte 25 m; i.d. 0,32 mm
 injector: "cold on column"
 detector: interface temp.: 320 °C; ionisatiekamer: 325 °C;
 ionisatie-energie: 20 eV
 temperatuurprogramma: start 110 °C; 6 °C/minuut naar 320 °C; 15 minuten bij 320 °C.

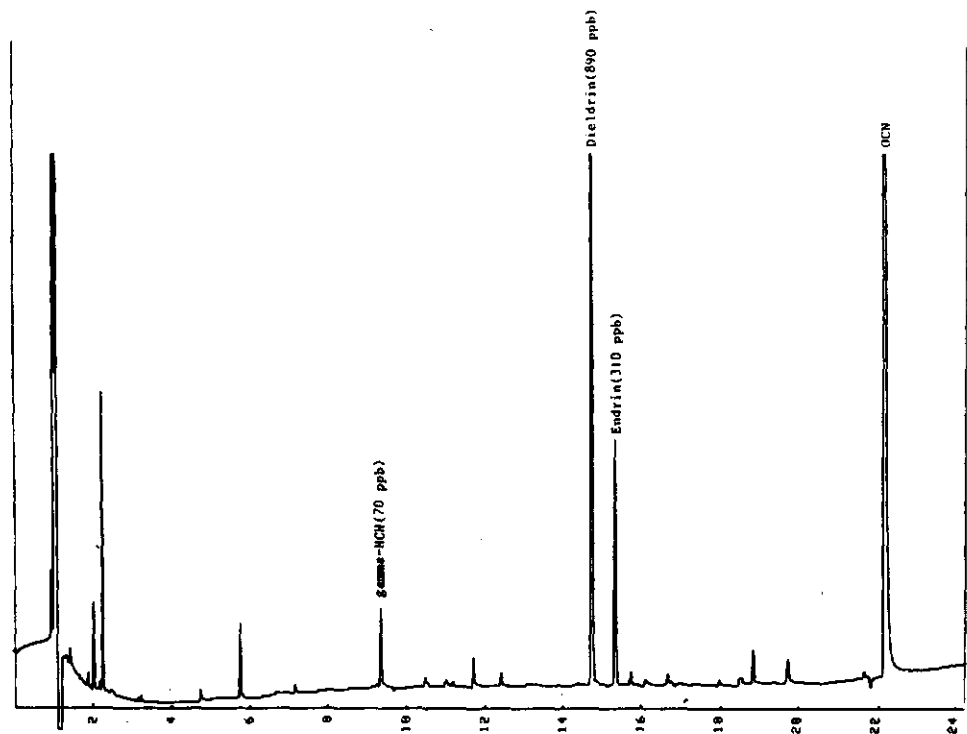
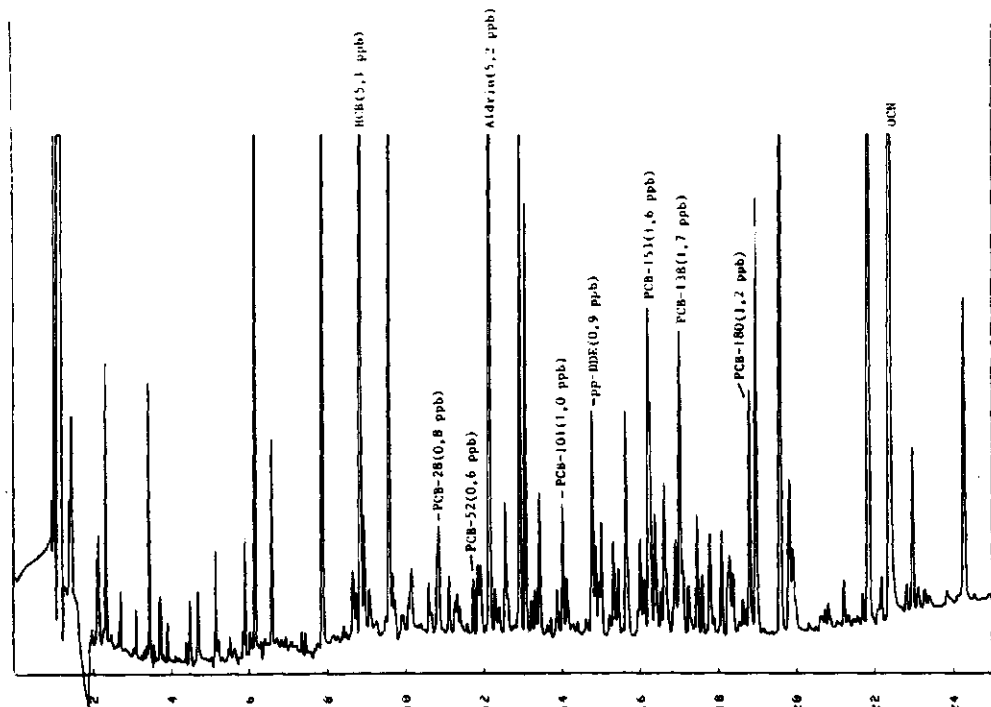
Van beide in isooctaan gebrachte elutiefracties wordt 1 μ l geïnjecteerd in het GC/ECD systeem. Kwantificering vindt plaats door vergelijking met

de chromatogrammen van 1 μ l geïnjecteerde standaardoplossing 1a (voor de eerste fractie) en 1b (voor de tweede fractie). De Shimadzu C-G3A integrator biedt de mogelijkheid te integreren op basis van piekhoogte en op basis van piekoppervlak. Bovendien kan gekwantificeerd worden door vergelijking met de externe standaard, zowel als met de interne standaardmethode. In de regel voldoet kwantificering op basis van piekhoogte met externe standaard het beste indien de pieken niet volstrekt eenduidig zijn (PCB-31 interfereert bijvoorbeeld steeds met PCB-28) of in het geval er met de interne standaard interfererende pieken aanwezig zijn (zoals PCB-206, hetwelk interfereert met OCN in de eerste fractie). Zijn interfererende stoffen afwezig, dan kan kwantificering op basis van piekoppervlak volgens de interne-standaardmethode evenzeer worden toegepast.

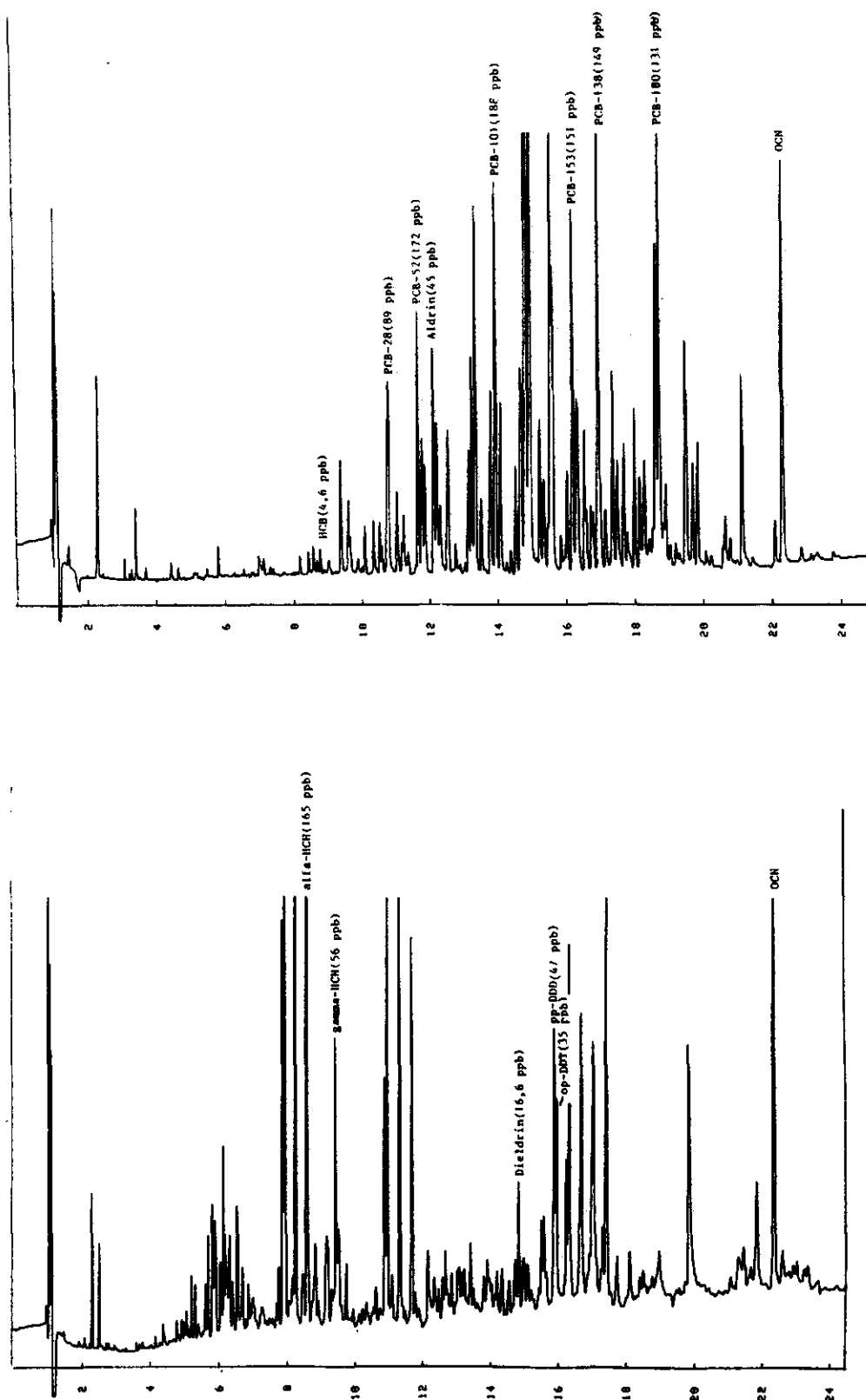
Indien de concentratie van een der contaminanten in de meetoplossing aanzienlijk hoger is dan die in de gebruikte standaardoplossing, dient, voor een nauwkeurige bepaling, de meetoplossing te worden verdund en opnieuw geanalyseerd.

Vervolgens wordt 1 μ l van de tweede fractie geïnjecteerd in het GC/MS systeem. Voor de kwantificering van de PAH's wordt het chromatogram vergeleken met het chromatogram van 1 μ l van de standaardoplossing 3a. De integratie vindt plaats op basis van piekoppervlakken volgens de interne-standaardmethode.

In figuur 2 is een aantal chromatogrammen afgebeeld, namelijk van verontreinigde grond uit het Rijnmond-gebied en van zeer sterk verontreinigd riviersediment.



Figuur 2. GC/ECD-chromatogrammen van de fracties I en II van geëxtraheerde verontreinigde grond uit het Rijnmondgebied.
 Figure 2. GC/ECD chromatogrammes of fractions I and II of extracted contaminated soil from the Rijnmond area.



Figuur 2 (vervolg). GC/ECD-chromatogrammen van de fracties I en II van geëxtraheerd verontreinigd riviersediment uit Schotland.

Figuur 2 (continued). GC/ECD chromatogrammes of fractions I and II of extracted contaminated river sediment from Schotland.

4. RESULTATEN EN DISCUSSIE

4.1. De extractieprocedure

De voorbehandeling van de monsters met azijnzuur is bedoeld om minder recent geïntroduceerde contaminanten, die door afsluiting met geprecipiteerde carbonaten ontoegankelijk zijn geworden voor extractie met organische oplosmiddelen, na het afbreken van de carbonaatstructuur, toch te kunnen bepalen.

Het mengen met silica is bedoeld om een droog monster te krijgen, waardoor de extractie wordt vergemakkelijkt; door de aanwezigheid van benzeen in het extractiemengsel wordt voorkomen dat water in het uiteindelijk verkregen ruwe extract terecht komt en ervan gescheiden dient te worden (het extraheren van water uit de silica is een langzamer proces dan de azeotrope destillatie van het in het extract terechtgekomen water met benzeen); als bijkomend voordeel moet worden genoemd dat een gedeelte van het polaire hoogmoleculaire organisch materiaal al wordt geadsorbeerd door de silica tijdens de extractie en dus niet meer behoeft te worden geëlimineerd tijdens de clean-up.

4.2. Het optimaliseren van het voor de ontzwaveling en eliminatie van hoogmoleculair organisch materiaal gebruikte adsorbens

De reactie tussen sulfietionen en elementaire zwavel is een evenwichtsreactie die afhankelijk is van de zuurgraad: in alkalisch milieu wordt de hydrolyse van sulfiet onderdrukt en wordt het evenwicht beïnvloed ten gunste van de gewenste vorming van thiosulfaationen. Hiermee in overeenstemming blijkt de ontzwavelingscapaciteit van het op alumina geadsorbeerde sulfiet te worden verhoogd door naast natriumsulfiet tevens natriumhydroxide aan het alumina te adsorberen. Een bijkomend voordeel van deze handelwijze: het aanwezige natriumhydroxide elimineert meegeëxtraheerd polair hoogmoleculair organisch materiaal effectief uit het ruwe extract. Verschillende concentraties sulfiet en hydroxide in het ontzwavelingsadsorbens zijn getest, waarbij bleek dat hoge hydroxideconcentraties HCH-isomeren chemisch aantasten. Een verhouding 9 : 1 tussen natriumsulfiet en natriumhydroxide (gewichtsverhouding) bleek het beste te functioneren.

De aanwezigheid van water in het adsorbens is noodzakelijk om te voorkomen dat de contaminanten zo sterk geadsorbeerd worden, dat een groot elutievolume met de daaraan verbonden nadelen noodzakelijk wordt. Anderzijds blijkt de ontzwavelingscapaciteit bij hogere waterconcentraties te verminderen. Uiteindelijk is gekozen voor een ontzwavelingsadsorbens van de volgende samenstelling: 79% alumina, 11% water, 9% natriumsulfiet en 1% natriumhydroxide.

4.3. Eigenschappen van de met ontzwavelingsadsorbens gevulde kolom

Een drietal aspecten van de ontzwavelingskolom werd onderzocht:

- * de capaciteit en efficiëntie van de kolom,
- * de stabiliteit van de te bepalen contaminanten op de kolom, en
- * het elutiegedrag van de kolom.

De capaciteit en efficiëntie

Gekozen is voor een zeer sterk verontreinigd monster (een mengsel van sedimenten uit Schotland en uit de Elbe nabij de Oostduitse grens), een aanzienlijke monstergrootte (3 gram) en een relatief kleine hoeveelheid ontzwavelingsadsorbens (3 gram). Het monster werd onderworpen aan de volledige hiervoor beschreven analyse. Indien de ontzwaveling in een dergelijke extreme situatie goed verloopt is de veronderstelling reëel dat onder normale omstandigheden (minder gecontamineerd materiaal, een monstergrootte van 1 gram voor sediment en 10-25 gram voor grond) de met 7 gram ontzwavelingsadsorbens gevulde chromatografiekolom voldoende ontzwavelingscapaciteit heeft. Onder genoemde extreme omstandigheden verliep de ontzwaveling nagenoeg kwantitatief, evenals de eliminatie van polair hoogmoleculair organisch materiaal.

De stabiliteit van de te bepalen contaminanten op de kolom

Van de standaardoplossingen 1a, 2a en 3a werd 0,5 ml gebracht op kolommen gevuld met 7 gram van het ontzwavelingsadsorbens en na perioden, variërend tussen 2 en 60 minuten, geëluëerd met 20 ml hexaan. Bij langere verblijftijden op de kolom (> 30 minuten) werden kleine verliezen van HCH-isomeren geconstateerd (maximaal 15%). Het is derhalve aan te bevelen de elutie van de ontzwavelingskolom uit te voeren direct na introductie van het ruwe extract.

Het elutiegedrag van de kolom

Van de standaardoplossingen 1a, 2a en 3a werd 0,5 ml gebracht op een kolom gevuld met 7 gram van het ontzwavelingsadsorbens, waarna werd geëluëerd met 5 ml porties hexaan, die werden onderworpen aan GC/ECD- en GC/MS-analyse. Geconstateerd werd dat na 15 ml alle contaminanten kwantitatief waren geëluëerd met beta-HCH als laatst eluerende component.

Aangezien kleine variaties kunnen optreden in de samenstelling van het ontzwavelingsadsorbens (met name kleine variaties in watergehalte) verdient het aanbeveling het elutiegedrag van een nieuw aangemaakte voorraad ontzwavelingsadsorbens te testen met een standaardoplossing van beta-HCH en eventueel het voor de elutie te gebruiken volume hexaan aan te passen.

4.4. De fractionering over silica

Het elutieschema voor de silica-fractionering is gevoelig voor kleine hoeveelheden water in het adsorbens en voor residuen polair oplosmiddel in het opgebrachte voorgezuiverde monster. Passende maatregelen dienen derhalve te worden genomen, terwijl tevens van tijd tot tijd het elutieschema van een voorraad silica dient te worden gecontroleerd met behulp van de standaardoplossingen 1a, 2a en 3a; bovendien verdient het aanbeveling kritisch eluerende componenten (op-DDE, pp-DDE) in beide fracties te bepalen.

4.5. Aanvullende clean-up

Sommige sterk verontreinigde monsters geven in het GC/ECD verbrede pieken voor HCB en pieken, overeenkomend met heptachlorepoxyd, die te wijten zijn aan residuen elementair zwavel met nagenoeg dezelfde chromatografische retentietijden (indien dezelfde monsters worden geanalyseerd, gebruik makend van Jensens originele ontzwavelingsmethode bleek dezelfde piekverbreding op te treden).

In dergelijke gevallen (door ons slechts gevonden voor enige zeer sterk verontreinigde monsters) wordt het reeds via de ontzwavelingskolom voorgezuiverde extract gebracht op een kleine chromatografische kolom gevuld met 0,2 gram zilvernitraat adsorbens en geëluëerd met 5 ml ether/pentaaan 1 : 9. Na concentreren en overbrengen in isoocetaan wordt nogmaals een GC/ECD-analyse uitgevoerd, waarbij een afname van de met HCB corresponderende piek en een verdwijnen van de met heptachlorepoxyd

corresponderende piek werd waargenomen. Onderzoek naar de chemische stabiliteit van de contaminanten met behulp van standaardoplossing la toonde aan dat van de in fractie 1 voorkomende contaminanten alleen heptachlor chemisch wordt aangetast.

4.6. Terugwinningsexperimenten

Aan 1 gram Rotterdams havenslib (op basis van drooggewicht) werd 1 ml van de standaardoplossingen 1, 2 en 3 toegevoegd en het volledige analyseschema werd uitgevoerd; de gevonden gehalten aan contaminanten (C(u+st)) werden vergeleken met de gehalten die werden gevonden wanneer aan het voorgezuiverde, maar nog niet gefractioneerde extract van 1 gram Rotterdams havenslib 1 ml van de standaardoplossingen 1, 2 en 3 werd toegevoegd en vervolgens werd gefractioneerd (Cs).

Aangezien de toegevoegde hoeveelheden contaminant veel hoger zijn dan de intrinsiek in het sediment aanwezige hoeveelheid contaminanten kan het percentage terugwinning verantwoord worden bepaald volgens de formule:

$$\% \text{ terugwinning} = C(u+st)/Cs \cdot 100\%$$

De resultaten worden weergegeven in tabel 1.

4.7. Monsteranalyse

Geanalyseerd werd een viertal soorten monsters, die als volgt kunnen worden gekarakteriseerd.

Rotterdams havenslib

Een zestal deelmonsters werd geanalyseerd volgens de hiervoor beschreven methode en tevens volgens de standaardmethode, die bestaat uit koude extractie met aceton en hexaan, fasenscheiding, eliminatie van hoogmoleculair polair organisch materiaal en ontzwaveling volgens het procédé van Jensen. De resultaten kwamen goed overeen, maar de door ons gebruikte methode leverde schonere extracten, waardoor een lagere detectiegrens kan worden bereikt (tabel 2).

TABEL 1. Terugwinningsexperimenten.
 TABLE 1. Recovery measurements.

Contaminant	Aantal bepalingen Number of determinations		% terugwinnig % recovery
	N, Cs (%sd)	N, C (u+st)(%sd)	
PCB-28	8 (2,71)	8 (1,82)	99%
PCB-52	8 (2,89)	8 (2,09)	99%
PCB-101	8 (2,15)	8 (1,95)	97%
PCB-138	8 (1,99)	8 (1,75)	99%
PCB-153	8 (1,65)	8 (1,87)	100%
PCB-180	8 (1,72)	8 (1,70)	99%
HCB	8 (1,23)	8 (0,84)	100%
alfa-HCH	8 (1,23)	8 (0,80)	101%
beta-HCH	8 (1,87)	8 (1,58)	94%
gamma-HCH	8 (1,27)	8 (0,65)	102%
heptachlor	8 (1,47)	8 (0,86)	100%
heptachlorepoxyd	8 (1,32)	8 (0,78)	100%
aldrin	8 (1,70)	8 (1,02)	98%
dieldrin	8 (1,59)	8 (1,13)	100%
endrin	8 (1,38)	8 (1,41)	98%
Mirex	8 (1,34)	8 (2,21)	97%
op-DDE	8 (2,00)	8 (1,64)	99%
pp-DDE	8 (1,66)	8 (1,33)	99%
op-DDD	8 (1,46)	8 (2,05)	98%
pp-DDD	8 (1,49)	8 (1,12)	99%
op-DDT	8 (2,68)	8 (2,42)	98%
pp-DDT	8 (3,04)	8 (3,00)	98%
naftaleen	2	2	91%
fluoreen	2	2	99%
fenanthreen	2	2	100%
anthraceen	2	2	98%
fluorantheen	4 (1,08)	8 (1,13)	100%
pyreen	4 (0,79)	8 (1,87)	100%
benz(a)anthraceen	4 (2,25)	8 (3,47)	95%
chryseen	4 (1,96)	8 (2,68)	99%
benz(bjk)fluorantheen	4 (1,23)	8 (1,87)	97%
benz(e)pyreen	4 (2,26)	8 (1,80)	99%
benz(a)pyreen	4 (1,85)	8 (2,63)	90%
peryleen	4 (2,24)	8 (2,58)	96%
indeno (123,cd)pyreen	4 (1,08)	8 (3,76)	98%
benz(ghi)peryleen	4 (2,19)	8 (4,38)	96%
dibenzo(ah)anthraceen	2	5 (2,86)	99%

TABEL 2. Resultaten Rotterdam havenslib.

TABLE 2. Results for Rotterdam harbour sediments.

Contaminant	Concentratie ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
PCB's (totaal 6 bepaalde individuele PCB's)	200 - 512
HCB	27 - 53
HCH-isomeren	4 - 11
dieldrin + aldrin + endrin	3 - 59
DDT + DDDD + DDE	5 - 11
fluorantheen	2000 - 3600
benz(a)pyreen	600 - 1500

Riviersedimenten uit Schotland

Een vijftal deelmonsters, alle sterk verontreinigd met olie, zwavelverbindingen etc., werd geanalyseerd om de toepasbaarheid van de methode ook voor sterk verontreinigde monsters te testen (tabel 3).

TABEL 3. Resultaten Schots riviersediment.

TABLE 3. Results for river sediments from Scotland (UK).

Contaminant	Concentratie ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
PCB's (totaal 6 bepaalde individuele PCB's)	49 - 880
HCB	1 - 8
HCH-isomeren	21 - 235
dieldrin + aldrin + endrin	2 - 206
DDT + DDD + DDE	6 - 211

Verontreinigde grond uit het Rijnmondgebied

Deze grond bleek specifiek sterk verontreinigd te zijn met drins en HCH; het bleek mogelijk lage niveaus PCB's en DDT-derivaten (circa $1 \mu\text{g}/\text{kg}$) goed te meten in aanwezigheid van hoge concentraties andere contaminanten (tabel 4).

TABEL 4. Resultaten voor verontreinigde grond uit het Rijnmondgebied.
 TABLE 4. Results for contaminated soil from an industrial area near Rotterdam (Netherlands).

Contaminant	Concentratie ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
PCB's (totaal 6 bepaalde individuele PCB's)	7
HCB	5
gamma-HCH	70
dieldrin	890
aldrin	5
endrin	310
DDT + DDD + DDE	1
fluorantheen	220
benz(a)pyreen	60

Niet-verontreinigde zandgrond

Een representatief resultaat van een niet-verontreinigde zandgrond wordt gegeven in tabel 5.

TABEL 5. Resultaten voor niet verontreinigde (referentie-)grond.
 TABLE 5. Results for non-contaminated reference soil.

Contaminant	Concentratie ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
PCB's (totaal 6 bepaalde individuele PCB's)	1,5
HCB	0,4
HCH-isomeren	0,2
dieldrin + aldrin + endrin	0,3
DDT + DDD + DDE	0,5
fluorantheen	50
benz(a)pyreen	5

4.8. Detectielimieten

Op grond van de hiervoor beschreven monsteranalyses kunnen de volgende geschatte detectielimieten voor de te bepalen contaminanten worden gegeven:

- gechloreerde verbindingen : 0,1 - 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$,
- polycyclische aromaten : 2 - 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Hierbij refereren de minimale waarden aan niet sterk verontreinigde grond en de maximale waarden aan zeer sterk verontreinigde sedimenten.

5. CONCLUSIES

Op grond van vergelijkend onderzoek kan worden gesteld dat de door ons ontwikkelde methode voor de gelijktijdige bepaling van een breed scala aan gechlloreerde contaminanten en polycyclische aromaten (dat eenvoudig is uit te breiden tot andere, niet bij dit onderzoek betrokken, gehalogeneerde contaminanten met lage vluchtigheid en polariteit) betrouwbare en nauwkeurige resultaten levert. De detectielimieten zijn zodanig, dat vrijwel elk type onderzoek naar het gedrag van deze klasse contaminanten in bodem en sediment van de erdoor geboden analytische mogelijkheden gebruik kan maken.

Enige mogelijkheden voor in de toekomst te verrichten onderzoek op dit terrein zijn de volgende.

Transportmechanismen

Voor het bestuderen van het transport van organische microverontreinigingen in bodem/grondwater-systemen met behulp van modelexperimenten op laboratoriumschaal is het van belang concentraties van deze contaminanten te gebruiken die in orde van grootte overeenkomen met in normale Nederlandse landbouwgrond mogelijkerwijze aan te treffen gehalten. Onze methode geeft hiervoor, dank zij de gunstige detectielimieten, goede mogelijkheden. Nauwkeurige experimenten kunnen goed gedefinieerde transportbeïnvloedende parameters leveren, die kunnen worden gebruikt voor de verbetering van bestaande mathematische modellen.

Inventariserend onderzoek

Dank zij de snelheid en hieraan verbonden lage kosten van de hier beschreven analysemethode kan inventariserend onderzoek naar de contaminatie van Nederlandse landbouwgronden met organische microverontreinigingen (met name arealen met verhoogd risico: landbouwgronden in de nabijheid van industriegebieden, uiterwaarden, volkstuinen etc.) efficiënter routinematig worden uitgevoerd.

Biologische afbreekbaarheid

Zowel de lage detectielimieten als de betrouwbaarheid maken onze methode geschikt voor het volgen van veranderingen in gehalte aan organische microverontreinigingen in bodemsubstraten gedurende microbiologische afbraakprocessen.

Mobiliteit in het aquatisch milieu

Onze methode is getest voor een aantal sedimenten met een sterk verschillende contaminatie-achtergrond en leverde in alle gevallen goede en reproduceerbare resultaten op. Derhalve is ze geschikt als routinematige analysemethode voor het bestuderen van het gedrag van organische microverontreinigingen, zowel in het aquatisch milieu zelf als bij het bestuderen van deelprocessen op laboratoriumschaal.

4 SAMENVATTING

Grond- en sedimentmonsters worden gedeeltelijk ontsloten door behandeling met azijnzuur, waarna het water in de monsters door mengen met watervrij silica wordt geadsorbeerd. De organische microverontreinigingen worden uit de matrix geïsoleerd door Soxhlet-extractie met een mengsel van benzeen en hexaan. Deze extracten zijn nog ongeschikt voor kwantitatieve bepaling door middel van gaschromatografische technieken, met name ten gevolge van meegeëxtraheerd elementair zwavel en hoog-moleculair polair organisch materiaal (humus). Een snelle en effectieve manier om deze interfererende materialen te verwijderen is ontwikkeld: het ruwe extract wordt geleid door een eenvoudige chromatografische kolom gevuld met aluminiumoxide, waarop een waterige oplossing van natriumsulfiet en natriumhydroxide is geadsorbeerd; het natriumhydroxide bindt het polaire hoogmoleculaire organisch materiaal, terwijl het natriumsulfiet reageert met in het extract aanwezig elementair zwavel onder vorming van natriumthiosulfaat. De contaminanten in het gezuiverde extract worden in verschillende groepen gefractioneerd met de bedoeling een breed scala aan organische microverontreinigingen met een zo laag mogelijke detectiegrens betrouwbaar te kunnen bepalen. Kwantificering vindt plaats door middel van GC/ECD-analyse (voor de gechloroerde contaminanten) of door middel van GC/MS-analyse (voor de polycyclische aromaten). Aanvullende zuiveringstechnieken voor zeer sterk gecontamineerde monsters (normaal gesproken sedimentmonsters) worden in het kort beschreven. Resultaten van geanalyseerde monsters zijn beschreven voor sterk verontreinigd Rotterdams havenslib (inclusief terugwinningsexperimenten), sterk verontreinigd riviersediment uit Schotland, verontreinigde grond uit het Rijnmondgebied en referentiegrond.

7. SUMMARY

Soil or sediment samples are pre-treated with acetic acid, mixed with silica and Soxhlet-extracted with benzene/hexane. Humic substances and elemental sulfur are removed by passing the crude extract through a chromatographic column containing basic alumina on which sodium sulfite and sodium hydroxide were adsorbed. Fractionation in groups of contaminants is achieved through simple column chromatography, using activated silica as an adsorbent. The purified, fractionated extracts are subjected to final gas chromatographic analysis using ECD-detection for the chlorinated compounds and mass spectrometry for PAH's. Additional clean-up for extremely contaminated sediment samples is described.

Recovery experiments are described (recoveries for individual contaminants range between 90% and 102%) and original samples were analyzed: Rotterdam harbour sediments (Netherlands), highly contaminated river sediment from Scotland (UK), contaminated soil from an industrial area near Rotterdam (Netherlands) and non-contaminated reference soil.

8. LITERATUUR OVER ONTZWAVELINGSTECHNIEKEN

- Ahnoff, M. and B. Josefsson, 1975. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 13:159.
- Goerlitz, D.F. and L.H. Law, 1971. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 6:9.
- Greve, P.A. en H.A.G. Heusinkveld, Rijks Instituut voor de Volksgezondheid en Milieuhygiëne, Bilthoven. Internal Report 637305015.
- Japenga, J., Wagenaar, W.J., Smedes en W. Salomons, 1987. A new, rapid clean-up procedure for the simultaneous determination of different groups of organic micropollutants in sediments; Application in two European estuarine sediment studies. Environmental Technology Letters. 8:9-20.
- Jensen S., A.G. Johnels, M. Olsson and G. Otterlind, 1972. Ambio Spec. Rep. 1:71.
- Jensen S., L. Renberg and L. Reutergardh, 1977. Anal. Chem., 49:316.