

Omgaan met verdelingscoëfficiënten voor organische verbindingen

**Variaties op een Constante
sorpție-onderzoek RWS/RIZA 1994 - 1999**

september 1999.

Auteurs:

J.M. van Steenwijk

G. Cornelissen

Th.E.M. Ten Hulscher

RIZA Nota nr. : 99.023

AKWA Nota nr.: 99.004

ISBN nr.: 903695245X

Lijst met afkortingen en symbolen:

Instituten en bestuurlijke termen:

MER	Milieu Effect Rapportage
NIOZ	Nederlands Instituut voor Onderzoek der Zee
RIZA	Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling
RIKZ	Rijksinstituut voor Kust en Zee
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
RITOX	Research Instituut voor Toxicologie
Wbb	Wet Bodem Bescherming

Technische termen en symbolen:

13-C NMR	Meettechniek met kernspinresonantie van koolstof 13
DOC	Dissolved Organic Carbon (opgelost organisch stof)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
K_{OC}	Verdelingscoëfficiënt van een stof tussen organisch koolstof en water
K_{DOC}	Verdelingscoëfficiënt van een stof tussen opgelost organisch koolstof en water
K'_{OC}	Schijnbare verdelingscoëfficiënt van een stof tussen organisch koolstof en water
K_p	Verdelingscoëfficiënt van een stof tussen sediment en water
OC	Organic Carbon (organisch koolstof) (bijvoorbeeld in: OC-genormaliseerde verdelingscoëfficiënt)
PAK	Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen
PCB	PolyChloorBifenylen
SPMD	Semi-Permeabele Membrane Devices
SPME	Solid-Phase Micro Extraction
Tenax	poreus polymeer dat snel en efficiënt hydrofobe organische stoffen uit water adsorbeert, en drijft op water

INHOUDSOPGAVE

INHOUDSOPGAVE	3
Samenvatting	5
1. Inleiding.	7
1.1 Sorptie en verdelingscoëfficiënten	7
1.2 Toepassing van verdelingscoëfficiënten	7
1.3 Doel van deze nota	8
1.4 Opzet van de nota	8
1.5 Aanpak	8
1.6 Doelgroep	9
2. Huidige stand van zaken in het sorptie-onderzoek	11
2.1 Achtergrond	11
2.2 Korte-termijn verdelingscoëfficiënten/ aard organische stof	12
2.3 De rol van DOC	12
2.4 Trage desorptie	13
2.5 De oorzaak van trage desorptie	13
2.6 Consequenties van trage desorptie	15
2.6.1 Verspreiding	15
2.6.2 Afbraak	16
2.6.3 Risico's	17
2.7 Mate van trage desorptie in Nederlandse sedimenten	17
3. Methoden	19
3.1 Inleiding	19
3.2 Meten van desorptiekinetiek.	20
3.2.1 De Tenax-scheitrechter methode.	20
3.2.2 De gaspurge methode	21
3.3 Meten van verdeling tussen sediment en water	23
3.3.1 Centrifugeren en meten.	23
3.3.2 Complexatie/flocculatie methode	24
3.4 Overige methoden	25
4. Beslisboom voor het omgaan met verdelingscoëfficiënten	28
5. Conclusies en aanbevelingen	32
5.1 Conclusies	32
5.2 Aanbevelingen.	32
Literatuur	34
Bijlage 1: log K_{OC} waarden voor organische verbindingen.	40

Samenvatting

Verdelingscoëfficiënten van organische verbindingen over water en sediment / zwevend stof zijn niet constant, zoals in het equipartitie model wordt aangenomen. Vooral het meten van verdelingscoëfficiënten in veldgecontamineerd materiaal, en het goed kwantificeren van desorptiesnelheden hebben tot nieuwe inzichten geleid. Het belangrijkste inzicht is dat:

- **in veldmateriaal vaak hoge verdelingscoëfficiënten zijn gevonden waardoor de concentratie in poriewater lager is dan in het equipartitie model wordt aangenomen (gemiddeld een factor 10 lager).**

Dit komt doordat organische microverontreinigingen op 2 manieren gebonden kunnen zijn aan het sediment; een sterk gebonden deel komt maar langzaam vrij (traag desorberend deel of trage fractie) en een zwakker gebonden deel komt snel vrij (snel desorberend deel of snelle fractie). Na korte contacttijd (dagen) tussen sediment en verontreiniging is de trage fractie nog verwaarloosbaar. Echter, in veldmateriaal (lange contacttijd) kan het traag desorberende, sterk gebonden deel groot zijn. Dit leidt tot lage poriewater concentraties. Wanneer de trage fracties erg klein zijn, blijken gemeten verdelingscoëfficiënten goed overeen te komen met verdelingscoëfficiënten uit het equipartitie model (gemeten in kort durende laboratorium experimenten). Zijn trage fracties groot, dan zijn ze veel hoger. Tot slot blijkt dat de microbiologische afbreekbaarheid van PAK's bij reiniging van sediment met trage fracties, alleen de snel desorberende fractie afbreekt.

Kortom, kennis van de grootte van snelle en trage fracties is nodig om verdelingscoëfficiënten in veldmateriaal beter te kunnen vaststellen. Daarmee kan het actuele verspreidingsrisico van stoffen en de reinigbaarheid van sediment beter worden geschat. Dit kan ook gevolgen hebben voor de actuele beschikbaarheid van stoffen voor organismen. Om dat te onderbouwen is echter nog aanvullend onderzoek gewenst.

In deze nota wordt een advies gegeven om de verdeling van stoffen over sediment en poriewater in het veld te meten en over het gebruik van verdelingscoëfficiënten voor sediment en zwevend stof. Dit advies is toegespitst op de verschillende vragen die zich in de praktijk kunnen voordoen en de factoren die de grootte van verdelingscoëfficiënten kunnen bepalen. Hiervoor is een beslisboom opgesteld die in hoofdstuk 4 nader wordt toegelicht. Bovendien wordt de kennis die hiervoor gebruikt is in de hoofdstukken 2 en 3 kort samengevat. Deze hoofdstukken gaan respectievelijk in op de achterliggende theorieën en op de mogelijkheden van verschillende al ontwikkelde of nog in ontwikkeling zijnde meetmethoden.

1. Inleiding.

Deze nota geeft de stand van zaken weer van het onderzoek naar de verdeling van verontreinigende stoffen over sediment en (porie)water en wat dit betekent voor risico's van verspreiding en voor organismen. Deze gegevens zijn ook van toepassing op zwevend stof in water. Binnen Rijkswaterstaat is geen onderzoek gedaan naar de verdeling van stoffen over "droge" bodems en porie- en grondwater. Echter uit verscheidene publicaties [Huang 1997a, Chen 1996, Kile 1996, Cornelissen 1999b] blijkt dat de beschreven principes ook voor droge bodems gelden. Dit geldt ook voor de aard van de onderzochte stoffen. Veel onderzoek is gedaan naar apolaire organische stoffen zoals polycyclisch aromatische koolwaterstoffen (PAK), polychloorbifenylen (PCB) en chloorbenzenen. Echter, uit de literatuur blijkt dat veel van de gevonden processen ook opgaan voor meer polaire organische stoffen zoals atrazine [Xing et al 1996a, 1997]. Naast Rijkswaterstaat (RIKZ, RIZA) zijn metingen bevestigd en methoden ontwikkeld door het RIVM en het RITOX. Vanuit de praktijk is veel geïnitieerd en ondersteund vanuit de Bouwdienst van Rijkswaterstaat. Deze nota richt zich uitsluitend op organische microverontreinigingen; zware metalen komen niet aan de orde.

1.1 Sorptie en verdelingscoëfficiënten

De verdeling van microverontreinigingen over de vaste fase van het sediment en het (porie)water (de mate van sorptie aan sediment) is een belangrijke parameter voor het vaststellen van het risico van verspreiding. Daarnaast gaat normstelling er van uit dat de concentratie vrij in oplossing, die door de verdeling over de fasen wordt gereguleerd in nieuw gevormd sediment de opname door organismen bepaald. Deze verdeling wordt gekarakteriseerd door de verdelingscoëfficiënt K_p (de verhouding tussen de concentratie van een stof in het sediment en de concentratie van de stof opgelost in water) of door de K_{OC} (de verdelingscoëfficiënt van een stof tussen het organisch koolstof in sediment, en water).

1.2 Toepassing van verdelingscoëfficiënten

Bij veel onderzoek naar verontreinigde waterbodems staat deze verdelingscoëfficiënt in de belangstelling. Bij het vaststellen van een saneringsurgentie in het kader van Nader onderzoek van waterboderverontreinigingen wordt bijvoorbeeld gekeken naar de verspreiding richting grondwater en oppervlaktewater. Ook bij berging van baggerspecie is de verspreiding naar grondwater aan strenge normen gebonden. Tijdens het storten van specie (onder meer in open putten) is de verspreiding van in resuspensie gebracht materiaal een factor die bepalend is voor de kwaliteit van het oppervlaktewater. Een andere belangrijke toepassing is de keuze van de grootte van verdelingscoëfficiënten voor beleidsnota's en MER studies. Tenslotte is de manier waarop stoffen gesorbeerd zijn bepalend voor de mate waarin biologische reiniging van vervuilde sedimenten succesvol is.

1.3 Doel van deze nota

In de genoemde gevallen is het van belang om goed onderbouwde verdelingscoëfficiënten te gebruiken bij het inschatten van risico's en van het rendement van ingrepen. Voor de beslissing welke verdelingscoëfficiënt gebruikt dient te worden, is het van belang om te weten waardoor deze verdelingscoëfficiënt wordt bepaald. Hiernaar is de afgelopen jaren veel wetenschappelijk onderzoek verricht, en in deze nota wordt ten eerste in samenvattende zin aangegeven welke factoren bepalend zijn voor sorptie (en dus verdelingscoëfficiënten) van organische stoffen in sediment. Ten tweede wordt een globale "handleiding" geboden voor het gebruik van verdelingscoëfficiënten en het kiezen van een range voor toepassing in gevoeligheidsanalyses.

1.4 Opzet van de nota

Eerst worden de processen die de mate van sorptie van organische stoffen in sediment bepalen beschreven (hoofdstuk 2). Hierin komen de nieuwe wetenschappelijke inzichten aan de orde omtrent de parameters die bepalend zijn voor de verdeling over sediment en water.

Daarna wordt beschreven met welke methoden sorptie op een goede manier te meten is (hoofdstuk 3). Dit hoofdstuk valt uiteen in drie delen: het meten van de kinetiek van sorptie, het direct meten van verdelingscoëfficiënten in het veld, en het meten van de vrij opgeloste (niet DOC-gebonden) concentratie van stoffen in het (porie)water.

Vervolgens wordt in een beslisboom aangegeven hoe de beschreven kennis en methoden toegepast kunnen worden (hoofdstuk 4). Deze beslisboom vormt een hulpmiddel voor het toepassen van verdelingscoëfficiënten in veldsituaties. Tenslotte worden de belangrijkste conclusies op een rij gezet (hoofdstuk 5).

1.5 Aanpak

Deze Nota is geschreven door een projectteam binnen het RIZA in het onderzoekskader van AKWA en is gefinancierd door WONS waterbodems. Een klankbord groep van deskundigen die dicht bij het gebruik van verdelingscoëfficiënten in de praktijk staan heeft geadviseerd en het eindproduct op haar bruikbaarheid beoordeeld.

Klankbordgroep:

Gerd Kamerling		Bouwdienst
Wiegert Dulfer		RIKZ
Nico de Rooy	WL	
Bertie van der Heijdt		RIZA
Paul van Noort		RIZA
Martijn van Elswijk		RIZA (secretaris)

Projectteam:

Gerard Cornelissen	RIZA
Dorien ten Hulscher	RIZA
Jaap van Steenwijk	RIZA (projectleider)

1.6 Doelgroep

De doelgroepen die beoogd worden bij gebruik van deze nota omvatten:

- specialistische diensten (RIZA/RIKZ) die adviseren over waterbeheer of bij de uitvoering zijn betrokken (BD/DWW).
- modellers die verdelingscoëfficiënten nodig hebben voor verspreidingsberekeningen
- regionale directies (beheer rijkswateren)
- waterschappen (beheer regionale wateren)

2. Huidige stand van zaken in het sorptie-onderzoek

2.1 Achtergrond

Hydrofobe organische microverontreinigingen hebben de eigenschap zich te concentreren in slib op de bodem van rivieren en meren. In de jaren '60 en '70 zijn veel stoffen geloosd en in de waterbodem terecht gekomen. Bij de schatting van het risico van opname door en effecten op organismen (in waterbodempnormen dus) wordt tot nu toe aangenomen dat alle in slib gebonden stof in evenwicht is met het water (evenwichtspartitie). Op deze manier zou de totale hoeveelheid gesorbeerde organische microverontreinigingen in principe een risico opleveren.

Evenwichtspartitie laat zich beschrijven met het volgende lineaire verband tussen concentratie stof in water, c_w , en concentratie stof in sediment, c_s , genormeerd op de organisch-koolstoffractie f_{oc} :

$$K_{OC} = \frac{c_s}{c_w f_{oc}} \quad (1)$$

Waarden voor K_{OC} worden bepaald door korte (16 uur) schudproeven van water en sediment met toegevoegde verontreinigingen. Door de korte insteltijd van de verdeling en de vaak hoge concentraties om in de waterfase nog te kunnen meten is daarmee alleen korte-termijn verdeling in kaart gebracht. Deze methode is meestal niet representatief voor de verdeling die in het veld optreedt, na lange contacttijden van lage concentraties. Na lange contacttijden komt namelijk een aanzienlijk deel van de gebonden verontreiniging nog maar traag vrij. Dit traag vrijkomende deel is nog niet gevormd na korte contacttijden van dagen. Het traag vrijkomende deel is veel sterker gebonden dan het snel vrijkomende deel, waardoor K_{OC} waarden hoger worden naarmate het traag vrijkomende deel toeneemt. Dit betekent dat K_{OC} (in principe een evenwichtsparameter) kan stijgen door een verandering in de manier van binding van de stof (traag-snel vrijkomend). De traag vrijkomende gedeelten leveren waarschijnlijk ook minder risico op voor verspreiding naar grondwater en opname door organismen, waardoor het deel van de verontreiniging dat risico oplevert na lange contacttijd kleiner is dan na enkele dagen.

Het is dus niet correct om uit te gaan van één bepaalde, universele waarde voor de verdelingscoëfficiënt, omdat deze kan veranderen door het optreden van traag vrijkomende gedeelten verontreiniging. Er is nog een reden waarom het gebruik van één bepaalde waarde voor K_{OC} niet correct is. Dit komt doordat korte-termijn verdelingscoëfficiënten ook tot een factor 10 kunnen variëren tussen verschillende sedimenten (zowel in Nederland als elders in de wereld) [Grathwohl 1990, Rutherford et al. 1992, Huang et al. 1997a, Xing et al. 1994a,b,c, Chen et al. 1996, Cornelissen et al. 1999b]. Dit komt door verschillen in samenstelling (verhouding koolstof en zuurstof/stikstof) en in aromaticiteit (fractie aromatisch koolstof).

Op genoemde punten wordt uitgebreid teruggekomen in dit hoofdstuk.

2.2 Korte-termijn verdelingscoëfficiënten/ aard organische stof

Afgezien van de variatie die er door toedoen van trage desorptie op kan treden in K_{OC} waarden, kunnen de korte-termijn waarden van OC-genormeerde verdelingscoëfficiënten ook al tot een factor 10 variatie vertonen. De oorzaak ligt waarschijnlijk in de aard van de organische stof waarin de sorptie plaatsvindt. Het is gevonden dat aromatischer, koolstofrijker organisch materiaal leidt tot hogere K_{OC} waarden [Xing et al. 1994a,b,c, Chen et al. 1996]. Dit is aangetoond door sorptiestudies aan uiteenlopende materialen (chitine, cellulose, polymeren), alsmede aan sedimenten en bodems met uiteenlopende eigenschappen. Het blijkt dat K_{OC} toeneemt met toenemende "polariteitsindex" (de verhouding tussen het gehalte koolstof (OC) en het gehalte stikstof + zuurstof (N + O) in het organisch materiaal), en met toenemende aromaticiteit zoals gemeten kan worden met behulp van ^{13}C NMR [Xing et al. 1994a,b,c, Chen et al. 1996, Huang et al. 1997a,b].

2.3 De rol van DOC

Een factor die van belang is bij het beoordelen van verdelingscoëfficiënten uit de literatuur, en bij de keuze van meetmethodes is de rol van aanwezig DOC (opgelost organisch koolstof of dissolved organic carbon). DOC wordt gedefinieerd als het opgeloste organische materiaal dat een filter van $0.45\ \mu\text{m}$ passeren kan. DOC fungeert ook als drager van organische microverontreinigingen en kan bepalingen van K_{OC} waarden storen omdat gemeten gehalten in de waterfase totaalgehalten zullen zijn die bestaan uit een vrij opgelost deel en een aan DOC-gebonden deel. Voor sorptie aan DOC kan een verdelingscoëfficiënt K_{DOC} worden geformuleerd (analoog aan de K_{OC}) die de verhouding van een concentratie stof in water, c_w en concentratie stof in DOC, c_{DOC} weergeeft:

$$K_{DOC} = \frac{C_{DOC}}{C_w} \quad (2)$$

De rol van DOC is op de volgende manieren van belang:

1. Bij het bepalen van verdelingscoëfficiënten (zowel in kortdurende lab-experimenten als bij experimenten met veldmateriaal) kan de aanwezigheid van DOC deze bepaling bemoeilijken. Vooral voor hydrofobe stoffen ($\log K_{OW} > 5$ speelt dit een belangrijke rol. Voor zeer hydrofobe stoffen en hoge DOC-gehalten kan het DOC-gebonden deel van de in de waterfase aanwezige verontreiniging oplopen tot 90-99% (het vrij opgeloste deel daalt dan tot 1-10%). Op dit moment worden bij het RIZA technieken ontwikkeld en verbeterd om vrij-opgeloste gehalten in poriewater te meten (Rigterink, 1998; ten Hulscher en Rigterink, 1999).
2. Kennis van de aanwezige vrij-opgeloste gehalten is mogelijk ook van belang voor het relateren van gehalten in poriewater aan opname, biodegradatie en mogelijk ook aan effecten, hoewel dit laatste nog beter uitgezocht moet worden. Over het algemeen geldt dat DOC gebonden verontreinigingen minder beschikbaar zijn voor opname door organismen (Belfroid et al. 1996, Haitzer et al. 1998). In sommige gevallen wordt ook opname van het DOC-gebonden deel waargenomen, maar dit wordt alleen bij lage DOC concentraties gevonden, en er is geen verklaring voor deze waarnemingen (Haitzer et al. 1998).

3. Bij zeer traag stromend of stilstaand grondwater zoals bij een slibdepot op een locatie waar weinig of geen grondwaterstroming is, is diffusie het bepalende verspreidingsproces. Doordat DOC een hoger molecuul gewicht heeft dan vrij opgeloste verbindingen is de diffusiecoëfficiënt lager en zullen DOC gebonden stoffen trager verspreiden dan de vrij opgeloste stoffen (Steenwijk, 1996; Wijdeveld 1996).

2.4 Trage desorptie

De in de huidige normstelling gebruikte K_{OC} waarden zijn bepaald in korte schudproeven. Na zulke korte contacttijden komt bijna alle gesorbeerde verontreiniging nog snel vrij. Uit recent onderzoek blijkt echter dat het vrijkomen van organische verontreinigingen vanuit oudere sedimenten (dus na contacttijden van jaren) gedeeltelijk slechts langzaam gaat [Pignatello en Xing 1996, Cornelissen et al. 1999a, Ten Hulscher et al. 1999]. Desorptie (vrijkomen) kan in de meeste gevallen beschreven worden met twee fasen: een snelle fase waarin de verontreiniging met snelheden van ongeveer 10-100% per uur vrijkomt, en een trage fase waarin de snelheid van vrijkomen 0.1% per uur of minder is.

De snel vrijkomende stof is op een andere manier gebonden dan de traag vrijkomende stof. Het traag vrijkomende deel is relatief sterk gebonden, waardoor voor dit deel andere, hogere K_{OC} waarden gelden dan voor het snel vrijkomende deel. Hierdoor wordt het K_{OC} waarde groter naarmate het traag desorberende deel toeneemt. Het blijkt dat de stijging van de K_{OC} waarde evenredig is met de mate van trage desorptie, d.w.z. als 90% traag desorbeert wordt de K_{OC} een factor 10 hoger [Cornelissen 1997a, Ten Hulscher 1999]. Er geldt dan

$$K_{OC}^{corr} = \frac{K_{OC}^{kort}}{F_{snel}} \quad (3)$$

waarin K_{OC}^{corr} de voor trage desorptie gecorrigeerde K_{OC} voorstelt. K_{OC}^{kort} is de K_{OC} na korte contacttijd, en F_{snel} is de snel desorberende fractie (gelijk aan $1 - F_{traag}$, de traag desorberende fractie).

In dit hoofdstuk zal worden ingegaan op twee aspecten van dit trage vrijkomen. Eerst zal worden ingegaan op het mechanisme van dit proces, en vervolgens zal worden ingegaan op wat er bekend is over de consequenties van dit vrijkomen, zowel ten aanzien van risico's als ten aanzien van afbraak.

2.5 De oorzaak van trage desorptie

Het proces dat ten grondslag ligt aan trage desorptie speelt zich af in de individuele sedimentdeeltjes. Trage desorptie wordt namelijk ook waargenomen in verdunde geschudde sedimentsuspensies, waarin transport door het water snel is (door het schudden) en waarin het sediment verdeeld is in individuele korreltjes. Deze korreltjes zijn in het algemeen 0.01 tot 1 millimeter groot.

Sedimentdeeltjes zijn opgebouwd uit verschillende gedeelten, waarvan de belangrijkste het organische (humus-)deel en het minerale deel zijn. Het organische deel heeft een structuur die lijkt op die van plantaardig materiaal, met veel koolstof, waterstof, stikstof en zuurstof; het minerale deel heeft een kristallijnen structuur, vaak

met poriën in allerlei maten (waaronder hele kleine). In veel Nederlandse sedimenten is de hoeveelheid organisch materiaal ongeveer 5-25%. In venige sedimenten kan het hoger zijn (tot meer dan 90%).

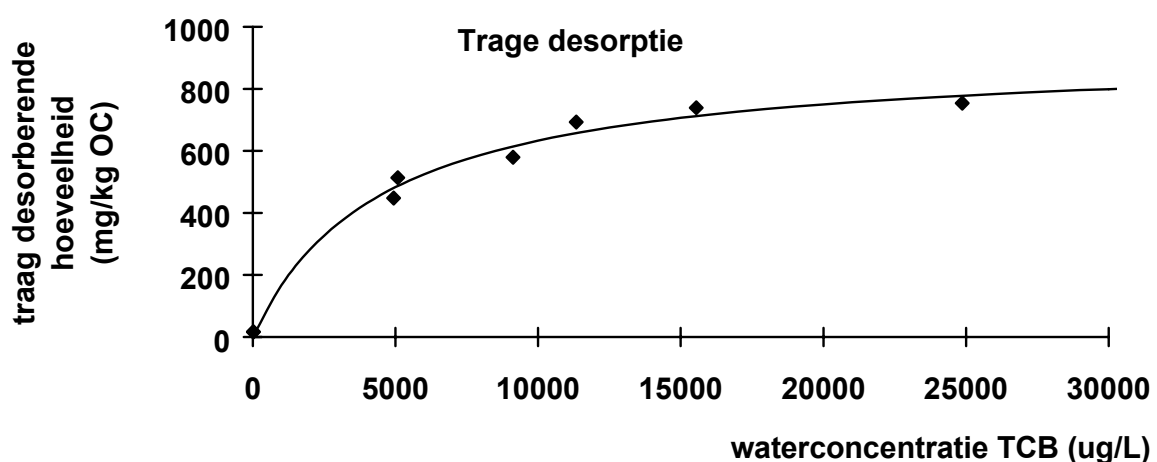
Waarschijnlijk zijn in het organisch materiaal kleine holtes (nauwelijks groter dan een molecuul organische verontreiniging) aanwezig waarin zo'n molecuul opgesloten kan raken. Door gunstige interacties tussen de wanden van de holte en het molecuul (waarbij energie vrijkomt) kan het heel moeilijk voor het molecuul zijn om weer uit zo'n holte te komen [Schulten 1995]. Er is zelfs een hypothese dat de structuur van het organisch materiaal door de interacties een beetje verandert rondom het verstrikte molecuul, waardoor het nog steviger ingesloten raakt [Kan et al. 1997].

Op grond van recent onderzoek wordt een mechanisme van trage diffusie door nauwe poriën of door het organisch materiaal minder waarschijnlijk geacht [Huang et al. 1997a,b, Xing et al. 1996b, 1997].



Omdat er maar een beperkte hoeveelheid van de bovenbeschreven "gaten" aanwezig is in het organisch materiaal, heeft sediment maar een beperkte "trage sorptiecapaciteit": dit wil zeggen dat er maar een beperkte hoeveelheid stof zo sterk gebonden kan zijn dat deze stof slechts traag vrijkomt. De trage sorptiecapaciteit ligt in de orde van grootte van 1000-5000 mg verontreiniging per kg OC (organisch koolstof) [Xing et al. 1997, Kan et al. 1997, Huang et al. 1997a,b, Cornelissen et al. 1999a,c]. Dit blijkt uit de curve in Figuur 1, waarin de traag adsorberende hoeveelheid is uitgezet tegen de concentratie stof in water [Cornelissen et al. 1999c]. Deze curve vlakt af bij ongeveer 800 mg/kg OC, de maximale trage sorptiecapaciteit.

De aanwezigheid van genoemde gaten kan ook verklaren waarom de snelle en de trage fractie op verschillende wijze gesorbeerd zijn. De snelle fractie is lineair gesorbeerd (d.w.z. de gesorbeerde concentratie stijgt evenredig met de concentratie in water), en is als het ware opgelost in het organisch materiaal, terwijl de trage fractie niet-lineair gesorbeerd is (zie figuur 1, waar de curve afvlakt bij hoge gehalten), en gesorbeerd is op een beperkt aantal specifieke plaatsen (de gaten in het organisch materiaal).

Figuur 1: Traag desorberende hoeveelheid trichloorbenzeen in Oostvaardersplassensediment vs. concentratie trichloorbenzeen in water.



2.6 Consequenties van trage desorptie

In de jaren '90 bleek dat voor veel sedimenten in het veld een aanzienlijk deel van de in het veld aanwezige verontreiniging slechts traag wordt afgegeven aan water. Na korte contacttijd (dagen) komt alle gesorbeerde stof nog snel vrij, terwijl na langere contacttijd (maanden-jaren) een groot deel nog maar traag vrijkomt. Na ongeveer een jaar neemt de mate van trage desorptie niet meer duidelijk toe. Door toedoen van trage desorptie zijn concentraties in het oppervlaktewater  in het poriewater dat in contact staat met vuile sedimenten vaak lager dan verwacht op grond van de korte-termijn verdelingscoëfficiënten die in de normstelling zijn gebruikt. Dit heeft allerlei gevolgen: 

- de contaminantfluxen naar grondwater zijn kleiner dan verwacht
- verontreiniging blijkt niet volledig afgebroken te kunnen worden door bacteriën [Cornelissen et al. 1998b, Tang et al. 1998, Alexander 1995, Loehr en Webster 1996]
- opname door vissen en wellicht ook door sedimentbewonende organismen is kleiner dan verwacht [Tang et al. 1998, Lamoureux et al. 1999], hoewel veld-bioaccumulatiefactoren uit Nederland verklaard kunnen worden met evenwichtspartitie, zij het dat de spreiding erg groot is [Den Besten 1996, Hendriks 1997]
- met korte-termijn verdelingscoëfficiënten wordt een beeld gegeven van het potentiële risico; het actuele risico kan mogelijk kleiner zijn

Het zou dus belangrijk kunnen zijn om dit proces van trage afgifte of desorptie mee te nemen in het schatten van het actuele risico voor organismen en in de modellering van de verspreiding. In dit hoofdstuk zal nader ingegaan worden op de relevantie en betekenis van trage desorptie.

2.6.1 Verspreiding

Aangezien de trage fractie sterker gebonden is in het sediment dan weergegeven door gemeten (korte-contacttijd) K_{OC} waarden, zal zich een kleiner gedeelte van de verontreiniging in de waterfase bevinden dan verwacht op grond van deze K_{OC} waarden. Voor trage desorptie gecorrigeerde K_{OC} waarden geven dus meer informatie over het daadwerkelijke (actuele) verspreidingsrisico. Het gebruik van een locatiespecifieke K_{OC} voor de plaats waarop de verontreiniging zich bevindt geeft echter nog geen informatie over de mate van trage desorptie (en dus de K_{OC} waarden) in het grondwatervoerend pakket. De mogelijke mate van trage desorptie in het watervoerend pakket zal dus apart gemeten moeten worden.

Voor het inschatten van de mobiliteit van verontreinigingen speelt de aan DOC gebonden fractie ook een belangrijke rol. Bij het beantwoorden van vragen over mobiliteit van verontreinigingen is geen onderscheid in vrij-opgeloste en DOC-gebonden verontreinigingen nodig. Alleen het totaal gehalte in water (het transporteerbare deel) is van belang. Het relateren van een totaalgehalte in water aan de aanwezige concentratie in sediment levert een schijnbare verdelingscoëfficiënt K'_{OC} op [Van Steenwijk 1997, Belfroid 1998].

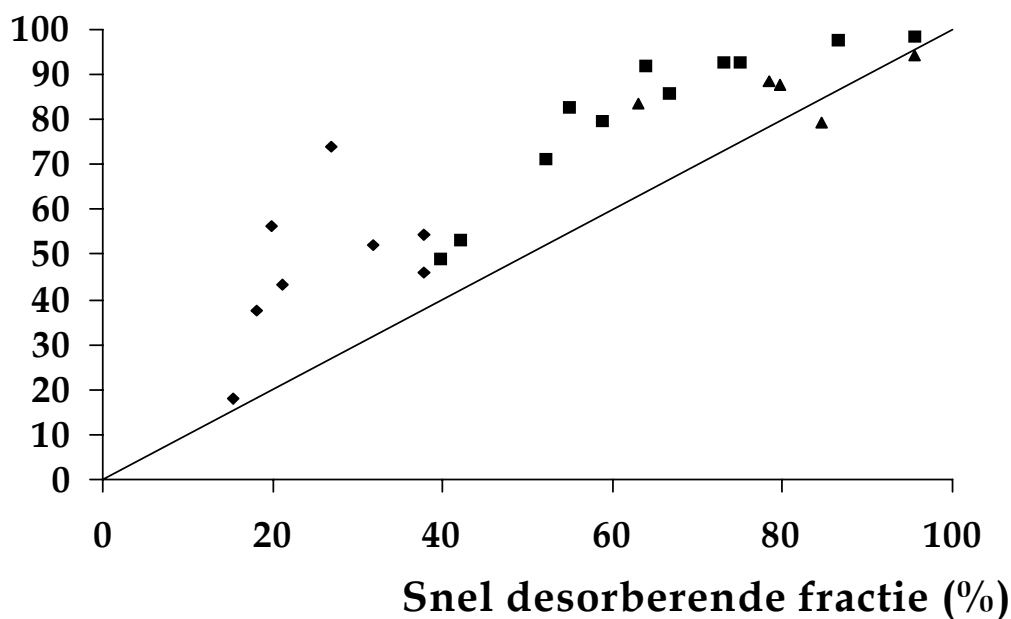
2.6.2 Afbraak

Een andere consequentie van trage desorptie ligt op het terrein van de biologische afbraak van organische verontreinigingen. Uit experimenten blijkt dat alleen het snel desorberende deel op redelijke termijn afbreekbaar is; het trage deel wordt niet afgebroken, ook al betreft het een stof die in principe goed afbreekbaar is. Op deze wijze kan dus afbreekbaarheid op voorhand worden ingeschat uit de mate van snelle desorptie (deze is eenvoudig te meten met de Tenax-scheitrechter methode die in hoofdstuk 3 zal worden beschreven). Het hebben van zo'n methode is zeer aantrekkelijk omdat zo op voorhand kan worden geschat of een reiniging zinvol zal zijn. Als immers maar 10% afbreekbaar zal zijn (wanneer 90% traag vrijkomt), geeft biologische reiniging weinig resultaat.

In figuur 2 is het gevonden verband tussen snel desorberende fracties en percentages afbraak geschetst. Rekening houdend met een meetonnauwkeurigheid van ten minste 20% in de gemeten PAK-concentraties in het sediment, stellen we dat je een redelijke inschatting van reinigbaarheid kan maken uit de snel desorberende fracties. Het in Figuur 2 geschetste verband is nadien bevestigd in proeven bij het Staring Centrum [Harmsen et al. 1998] en bij de groep van Pignatello [Pignatello 1998].

Figuur 2: Verband tussen snel desorberende fracties (gemeten met de Tenax-scheitrechter methode, zie hoofdstuk 3) en biologisch afbreekbare fracties van significant afgebroken PAKs. Elk punt stelt een afzonderlijke PAK in een sediment voor. De verschillende symbolen (ruiten, vierkanten, driehoeken) dienen om onderscheid te maken tussen drie verschillende bestudeerde sedimenten (die ook afzonderlijk gereinigd zijn).

PAK afbraak (%)



Bij het Staring Centrum is ook een alternatieve methode ontwikkeld om mate van afbraak in te schatten. Deze methode berust op een extractie van de afbreekbare fractie met azijnzuur oplossing [STOWA 1998].

2.6.3 Risico's

De traag desorberende gedeelten leveren waarschijnlijk minder risico op dan tot dusverre wordt aangenomen in risico-evaluaties. Dit komt doordat de meeste organismen in water en sediment stoffen opnemen vanuit de waterfase, althans hier wordt vanuit gegaan in de huidige normstelling. Het waarheidsgehalte van deze aanname dient nader te worden onderzocht, maar uit een recente publicatie blijkt dat ruwweg 10% van het niet biologisch afbreekbare deel van een verontreiniging (dit deel is ongeveer gelijk aan het traag vrijkomende deel [Cornelissen 1998b]) nog opgenomen kan worden door wormen [Tang et al. 1998]. Zodoende is waarschijnlijk slechts 10% van het traag desorberende deel van de verontreinigingen beschikbaar voor opname door wormen. De langzaam desorberende stof levert dus veel minder ecotoxicologische risico's op. Aan de andere kant is bij metingen aan Nederlandse sedimenten niet aangetoond dat er een afwijking van korte-termijn evenwichtspartitie optreedt [Den Besten 1996, Hendriks 1995, Hendriks 1998]. Voor de sedimenten uit deze studies is echter de mate van trage desorptie niet gemeten.

Uit de desorptiemetingen die in het kader van dit onderzoek gedaan zijn, blijkt dat voor de meeste verontreinigingen in waterbodems de trage fracties rond de 70-90% liggen (Tabel 1). Een trage fractie van 70-90% betekent dat concentraties verontreinigingen in het poriewater voor de meeste sedimenten 3-10 maal lager zijn dan verwacht op grond van een (korte-termijn) evenwichtsverdeling tussen sediment en water (formule 3). Bij de huidige normstelling wordt uitgegaan van een korte-termijn evenwichtsverdeling. Dit betekent dat, door trage desorptie, risico's 3-10 maal lager kunnen zijn dan verwacht. In sommige gevallen (waar gemeten totaalgehalten de normen niet te ruim overschrijden) kan deze factor leiden tot een andere afweging bij de bepaling van de saneringsurgentie.

Bij deze discussie dient aangetekend te worden dat de relatie tussen de mate van trage desorptie en ecotoxicologische effecten nog onvoldoende eenduidig vastgesteld is. Hiernaar wordt momenteel onderzoek verricht door het RITOX. Zodra de resultaten hiervan bekend zijn, zal er een aanvullende notitie verschijnen.

2.7 Mate van trage desorptie in Nederlandse sedimenten

Uit onderzoek bij het RIZA is gebleken dat trage desorptie kan optreden in alle sedimenten. De mate van trage desorptie kan echter sterk verschillen van sediment tot sediment, en van verontreiniging tot verontreiniging.

Er zijn in het kader van het sorptie-onderzoek bij het RIZA chloorbenzenen, PCB's en PAK's in verschillende sedimenten gemeten. Een overzicht van de gevonden traag desorberende gedeelten is gegeven in Tabel 1.

Uit Tabel 1 blijkt dat de mate van trage desorptie sterk kan verschillen, van slechts 4% tot wel 99,9%. Een ruwe doorsnede van de getallen in Tabel 1 leert dat in de meeste gevallen 70-90% van de hoeveelheid stof in sediment traag vrijkomt.

Zoals beschreven stijgt de verdelingscoëfficiënt (en daalt het (porie)watergehalte) met toenemend traag desorberend deel. Als bijvoorbeeld 90% van een gesorbeerde verbinding traag vrijkomt (en dus 10% snel), zal maar 10% van de gesorbeerde stof in water terecht kunnen komen, en zullen verdelingscoëfficiënten 10 maal hoger zijn (en (porie)watergehaltenes 10 maal lager) dan verwacht op grond van een korte-termijn

evenwichtsverdeling zoals bepaald in schudproeven van enkele dagen, en zoals aangenomen in de normstelling. Deze reductiefactoren liggen ruwweg in de orde grootte 3-10, maar kunnen in sommige gevallen hoger zijn. Wel dient benadrukt te worden dat ze sterk kunnen verschillen tussen verschillende sedimenten, en dat ze dus locatiespecifiek bepaald moeten worden.

Tabel 1: Traag desorberende gedeelten voor verschillende stoffen in verschillende Nederlandse sedimenten, en de mogelijke reductiefactoren in poriewatergehaltes onder invloed van trage desorptie [1: Cornelissen 1999a, 2: Ten Hulscher et al. 1999, 3: Ten Hulscher et al. 1997, 4: Van Steenwijk 1997, 5: Rigterink 1998, 6: Belfroid 1998].

Locatie	Stoffen	Traag desorberend deel* (%)	Mogelijke reductiefactor in poriewatergehalte*
Ketelmeer, Flevoland (0-30 cm) ¹	PCBs	60-87	2.5-8
	chloorbenzenen	67-90	3-10
Ketelmeer, Flevoland (40-120 cm) ^{2,3}	di- en trichloorbenzenen	88-99	10-100
	PCB en PAKs	90-99,9	10-1000
Petroleumhaven, Amsterdam ¹	PAKs	4-72	1.04-4
Voorwetering, Nieuwkoop ¹ Overschie, Rotterdam ¹ Haven van Delfzijl ¹	PAKs	20-90	1.25-10
	PAKs	45-90	1.8-10
	dichloorbenzenen	36-76	1.6-4
Wemeldinge, Zeeland ¹ Haven van Middelburg ⁴	hexachloorbenzeen	47-98	2-50
	PAKs	62-93	2.6-14
Kanaal Gent-Terneuzen, Zeeland ⁴	PAKs	70-97	3-33
	PAKs	30-80	1.4-5
Hollands Diep, Zuid-Holland ⁵	PAKs	27-91	1.4-11
	PCBs	33-80	1.5-5
	chloorbenzenen	82-98	6-50
Ijzendoorn, Waal, Gelderland ⁶	PAKs	50-95	2-20
	chloorbenzenen	80-95	5-20
	PCBs	27-68	1.4-3

*: de intervallen geven de variatie tussen de verschillende onderzochte stoffen, en de verschillende submonsters van dezelfde locatie.

3. Methoden

3.1 Inleiding

In de literatuur worden veel verschillende methoden beschreven voor het meten van sorptiekinetiek (snelle en trage fracties), *in-situ* verdeling en vrij-opgeloste gehalten in poriewater. Kennis van kinetiek, verdeling en vrij-opgeloste gehalten levert informatie op die veelal voor het beantwoorden van specifieke vragen dient. De bruikbaarheid van de verschillende soorten informatie staat in onderstaand schema weergegeven:

soort informatie	van belang voor:	meetmethoden
snelle en trage fracties	mogelijke risico's, inschatting reinigbaarheid	tenax-extractie, gas-purge
in-situ verdeling	inschatten mogelijke verspreiding	centrifugeren en meten (totaalgehalten in water)
vrij opgeloste gehalten	bepalen (veld)verdelingscoëfficiënt, mogelijke risico's	gas-purge, complexatie/flocculatie, co-solvent methode, HPLC scheidingsmethode, SPME, SPMD

De hier genoemde meetmethoden zijn voornamelijk in gebruik voor onderzoek bij instituten en universiteiten en nog niet gangbaar bij commerciële milieulaboratoria. Een variant van de tenax-extractie (één-punts Tenax extractie) is in een zodanig stadium dat overdracht naar de markt op korte termijn mogelijk is.

Sorptiekinetiek wordt gemeten met methoden die er op gericht zijn de contaminanten zo snel en efficiënt mogelijk aan de waterfase te onttrekken. Op die manier wordt een zo groot mogelijk concentratieverschil tussen sediment en water verkregen.

Contaminanten zullen dan uit het sediment desorberen. Gangbare methoden hiervoor zijn: adsorptie van contaminanten op een drager zoals Tenax, of vervluchtiging van contaminanten naar de gasfase (gaspurge). Beide methoden zijn bij het RIZA operationeel. De methode waarbij contaminanten adsorberen op een drager (Tenax) werkt voor een grote groep van niet-polaire verbindingen. De methode waarbij contaminanten vervluchtigen naar de waterfase is voor een beperkte groep van (relatief vluchtige) verbindingen toepasbaar. Beide methoden worden in paragraaf 3.2 beschreven.

De methoden voor het meten van de verdeling tussen sediment en water (paragraaf 3.3) zijn erop gericht om het evenwicht tussen sediment en water zo min mogelijk te verstoren. Hiervoor zijn verschillende methoden beschikbaar. In de meest eenvoudige methode worden sediment en water door middel van centrifugeren van elkaar gescheiden, en worden (totaal)gehalten in sediment en water gemeten. Hierbij kan de binding van verontreinigingen aan DOC (opgelost organisch materiaal) storend werken, omdat de DOC-gonden fractie samen met de vrij-opgeloste fractie bepaald wordt. In 3.3 wordt hier nader op in gegaan.

Een andere mogelijkheid is om gebruik te maken van methoden die alleen het vrij opgeloste gehalte kunnen meten. Hiervoor zijn verschillende methoden in ontwikkeling en voor hoge concentraties in de waterfase ook operationeel. Methoden die momenteel in Nederland in ontwikkeling zijn of toegepast worden zijn: de gaspurge methode voor niet-vluchtige componenten (operationeel bij het RIZA), een methode om DOC-gebonden verontreinigingen neer te slaan (in ontwikkeling bij het RIZA), de co-solvent methode (operationeel bij RIKZ), een HPLC scheidingsmethode voor DOC-gebonden verontreinigingen en vrij-opgeloste verontreinigingen (in ontwikkeling bij het RIVM), de SPME methode (solid phase micro extraction; operationeel bij het RITOX, en uitgetest door het RIVM), de SPMD methode (semi-permeable membrane devices; operationeel bij het NIOZ). Voor veldomstandigheden waarbij zeer lage gehalten in het poriewater voor kunnen komen zijn veel in de literatuur beschreven methoden niet geschikt of nog niet getest. Dat geldt ook voor de meeste hierboven beschreven in Nederland operationele methoden. Bij de beschrijving van de betreffende methoden in dit hoofdstuk wordt hier nader op in gegaan, en worden voor- en nadelen van de methoden genoemd.

3.2 Meten van desorptiekinetiek.

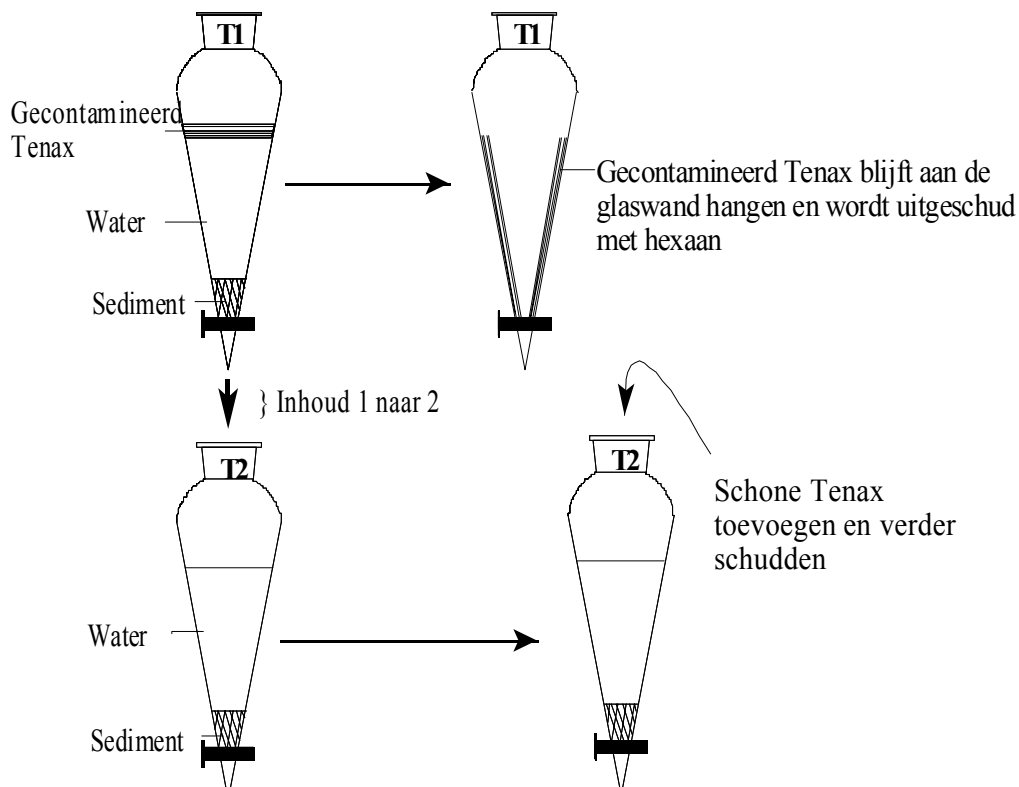
3.2.1 De Tenax-scheitrechter methode.

Tijdens een desorptie-experiment wordt Tenax, een poederachtige witte stof die drijft op water, bij een met water verdund sediment gevoegd. Het geheel wordt geschud in een scheitrechter. Het principe van de methode is dat de Tenax de uit het sediment vrijgekomen verontreinigende stoffen snel en volledig bindt. Hierdoor wordt de snelheid van desorptie volledig bepaald door het vrijkomen van de verontreiniging uit het sedimentdeeltje, en niet door transport door het water. DOC bleek geen invloed te hebben op de desorptiemetingen (Cornelissen 1997c). Op deze manier kunnen de processen binnenin het sedimentdeeltje en de mate van trage desorptie worden bestudeerd.

Praktisch werkt de methode als volgt (zie ook figuur 2):

- Het vervuilde sediment wordt met water en Tenax geschud in scheitrechters.
- We laten het sediment en het water door het kraantje van de scheitrechter lopen. De Tenax met de vrijgekomen vervuiling (= gecontamineerde Tenax) blijft achter omdat Tenax drijft op water en aan de wand van de scheitrechter blijft hangen.
- Nieuwe Tenax wordt toegevoegd aan het sediment + water, en de handelingen 1 en 2 worden herhaald, enz.
- De "oude" Tenax (met de vrijgekomen verontreiniging) wordt geschud met hexaan. Hierbij komt alle verontreiniging in de hexaan terecht. De hoeveelheid verontreiniging in de hexaan kan vervolgens bepaald worden.

Figuur 2: Schematische weergave van de "Tenax-scheitrechter" desorptiemethode.



Voordelen van de methode zijn:

- de waterfase wordt snel en volledig vrij gehouden van contaminanten,
- desorptiekinetiek kan worden gemeten voor een zeer breed scala van hydrofobe stoffen,
- simpel uitvoerbaar, met eenvoudige apparatuur,
- toepasbaar op sedimenten met lage gehalten.
- een vereenvoudigde variant van deze methode is bruikbaar om de snel desorberende fractie te bepalen. Hierbij wordt maar één keer geschud gedurende 24 uur (zonder de Tenax te verwisselen; de 1-punts Tenax extractie).

Nadeel is:

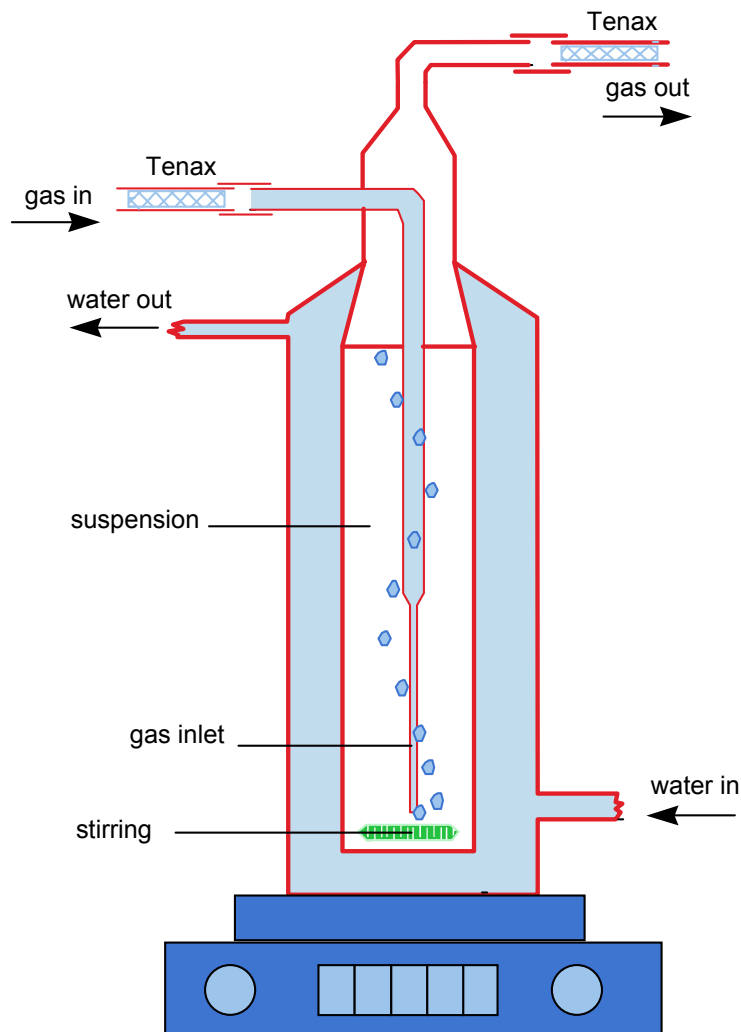
- er kan geen *in-situ* verdelingscoëfficiënt worden gemeten, hoewel die wel uit de snelle fractie kan worden afgeleid (zie 2.4).

3.2.2 De gaspurge methode

Het meten van desorptie kinetiek met de gaspurge methode is mogelijk voor stoffen die voldoende vluchtig zijn. Deze stoffen worden dan efficiënt uit de waterfase verwijderd zodat een zo groot mogelijke gradiënt ontstaat tussen water en sediment. Stoffen waarvoor dit het geval is zijn: chloorbenzenen, laaggechloroerde PCBs (tot en met tetrachloorbiphenyl) en laagmoleculaire PAKs (ten Hulscher et al. 1992, de Maagd et al, 1998, ten Hulscher et al. 1999). Het nadeel dat dit lijkt op te leveren is meteen ook een voordeel van de methode: voor stoffen die niet snel vervluchtigen kan met de gaspurge-methode het vrij opgeloste gehalte worden bepaald, (de DOC gebonden fractie vervluchtigt niet en de verstoring van het evenwicht is te gering om

een substantiële nalevering van verontreinigingen uit het DOC te veroorzaken) en een verdelingscoëfficiënt gemeten worden (Lüers en ten Hulscher, 1996). De methode is ook goed toepasbaar voor zeer lage concentraties in het water. Deze methode werkt als volgt (zie ook figuur 3):

Figuur 3: Schematische weergave van gas-purge methode



- Sediment wordt in een fles met een volume van ca. 1 liter in suspensie gebracht. Door een capillair wordt stikstofgas in de sediment suspensie geleid. De suspensie wordt geroerd om een optimaal contact tussen sediment, water en gas te verkrijgen.
- Het gas verlaat de fles via een tenax kolommetje, waar de vervluchtigde organische contaminanten op adsorberen. Het gas is voor het de sedimentsuspensie bereikt verzadigd met water om verdamping van water uit de suspensie te minimaliseren.
- Het tenax kolommetje wordt regelmatig vervangen door een kolommetje met schone tenax.

- De tenax wordt met hexaan geschud. Hierbij komt alle verontreiniging in de hexaan terecht. De hoeveelheid verontreiniging in de hexaan kan vervolgens bepaald worden.

Voordelen van de methode zijn:

- Bij de methode treedt geen storing op door de aanwezigheid van DOC omdat DOC-gebonden verontreinigingen niet vervluchtigen of na leveren.
- De methode is goed toepasbaar voor lage concentraties in het water
- De methode kan zowel voor het meten van desorptiekinetiek als het meten van vrij opgeloste gehalten worden toegepast.

Nadeel van de methode is:

- Desorptiekinetiek kan alleen gemeten worden voor stoffen die snel genoeg vervluchtigen (vooral chloorbenzenen, lichtere PAK's en laaggechloroerde PCB's)

3.3 Meten van verdeling tussen sediment en water

Voor het meten van verdelingscoëfficiënten zijn veel verschillende methoden beschikbaar. Deze variëren van het scheiden van water en sediment door centrifuge (zie 3.3.1) tot geavanceerde methoden voor het meten van vrij opgeloste gehalten in de waterfase.

Een probleem dat bij het meten van sediment/water verdelingscoëfficiënten een belangrijke rol kan spelen is de aanwezigheid van DOC in water. Dit kan de bepaling van vrij opgeloste gehalten storen met name voor de meer hydrofobe verbindingen ($\log K_{OW} > 5$). Dit probleem kan worden omzeild door te corrigeren voor de fractie die in het water aan DOC gebonden is. Deze wordt dan berekend met behulp van veelal literatuurwaarden voor K_{DOC} , de verdelingscoëfficiënt tussen water en opgelost organisch koolstof. Deze benadering kan niet meer dan een schatting van de orde grootte van de sediment/water verdelingscoëfficiënt opleveren omdat literatuurwaarden voor K_{DOC} een grote variatie kunnen vertonen die vooral wordt veroorzaakt door verschillen in sorptie eigenschappen van natuurlijk organisch materiaal van verschillende herkomst (Krop et al., 1999).

Een andere benadering is het toepassen van meetmethodes waarbij de DOC-gebonden fractie niet kan storen (de in 3.2.2 beschreven gas-purge methode), waarbij de storing gekwantificeerd kan worden (cosolvent methode, zie 3.3.3; HPLC of chromatografische methode (zie 3.4), of zelfs uit het water verwijderd wordt (complexatie/flocculatie methode, zie 3.3.2).

3.3.1 Centrifugeren en meten.

Door poriewater met een ultracentrifuge uit een sliblaag te halen kunnen organische microverontreinigingen apart in de beide compartimenten worden gemeten. Door het percentage organisch koolstof in het sediment te meten kan uit de meetcijfers de schijnbare verdelingscoëfficiënt worden berekend. Deze geeft de verdeling tussen sediment en water waarin DOC-gebonden verontreiniging aanwezig is, aangezien de analysemethode voor het poriewater geen onderscheid maakt tussen vrij opgelost en aan DOC gebonden organische microverontreinigingen.

Apart meten van DOC en corrigeren voor het DOC gebonden deel is een mogelijkheid maar dan moet de K_{DOC} bekend zijn en mogelijk ook de fractie van het DOC dat aan de sorptie bijdraagt.

Het **voordeel** van deze methode is:

- Een snelle met gangbare technieken uit te voeren methode voor het meten van de voor verspreiding direct van belang zijnde schijnbare verdelingscoëfficiënt in het veld.

Nadelen zijn:

- Sterk zandhoudende monsters geven weinig of geen poriewater bij centrifugeren en kunnen niet worden doorgemeten. Achterblijvend water zal bij zandige monsters met laag organisch koolstof gehalte een vertekening geven voor stoffen met een lage verdelingscoëfficiënt (orde van grootte $\log K_{\text{OC}} \approx < 3$) omdat dan de hoeveelheid verontreiniging in het sediment beperkt is. In dat geval zal de verdelingscoëfficiënt voor stoffen overschat worden.
- De methode geeft geen absolute verdelingscoëfficiënt hoewel die voor stoffen die relatief weinig aan DOC ($\log K_{\text{OC}} \approx < 5$) gebonden zijn wel wordt benaderd.

3.3.2 Complexatie/flocculatie methode

De complexatie/flocculatie methode is nog in ontwikkeling. De methode werd in 1997 voor het eerst beschreven (Laor, 1997) en toegepast om de verdeling tussen DOC en water te meten voor Aldrich humic acid. De methode maakt gebruik van het feit dat DOC in water met aluminium sulfaat gecomplexeerd kan worden. Het DOC vormt dan grote vlokken die bezinken. Naar verwachting verandert dit proces de sorptie eigenschappen van het DOC niet, zodat in het bovenstaande water de vrij-opgeloste fractie achterblijft. Het bovenstaande water kan door pipetteren van het geflocculeerde DOC gescheiden worden. De methode is bij het RIZA toegepast voor een commercieel verkrijgbare humus: Aldrich humic acid. Hieraan werden PAKs en een chloorbenzenen/PCBs mengsel toegevoegd (Rigterink, 1998). Gemeten verdelingscoëfficiënten zijn vergelijkbaar met gepubliceerde gegevens (Laor, 1997) en vertonen een lineaire relatie met $\log K_{\text{OW}}$.

De toepassing op natuurlijk DOC materiaal is in één experiment uitgevoerd. Hierin kon 85% van humus in water afkomstig van Hollands Diep sediment (gecentrifugeerd) worden neergeslagen, en is de verdeling van een chloorbenzenen/PCB mengsel tussen natuurlijk humus en water gemeten (ten Hulscher en Rigterink, 1999). De methode zal (na optimalisatie) worden toegepast op het meten van vrij opgeloste gehalten in poriewater van sedimentkernen. De methode is nog in ontwikkeling en lijkt veelbelovend.

Voordelen van de methode zijn:

- De methode is snel en eenvoudig. Er is geen gespecialiseerde apparatuur voor nodig.
- Al het poriewater kan gebruikt worden.

Nadelen:

- De methode is nog niet toegepast op poriewater uit een veldsediment waar geen extra verontreinigingen aan zijn toegevoegd. Mogelijk is veel poriewater nodig om niet tegen detectiegrenzen aan te lopen.

- Niet al het DOC wordt neergeslagen. Het resterende DOC kan nog steeds verontreinigingen bevatten en een overschatting van de concentratie in water tot gevolg hebben. Een lichtpuntje is dat het achtergebleven DOC waarschijnlijk uit de lichtere fulvinezuren en laag moleculair organische stoffen bestaat en dat deze stoffen microverontreinigingen veel minder sterk binden dan de neergeslagen humuszuren, en mogelijk maar een geringe storing op zullen leveren (ten Hulscher en Rigterink, 1999).

3.4 Overige methoden

In deze paragraaf komen een aantal technieken aan de orde die niet bij het RIZA operationeel zijn dan wel in ontwikkeling zijn. Het betreft methoden voor verdeling: cosolvent, SPME, SPMD en chromatografische technieken en voor desorptie: de azijnzuur methode.

De **cosolvent methode** berust op het principe dat de oplosbaarheid van hydrofobe verbindingen in water toeneemt (en de mate van sorptie afneemt) als in dat water ook polaire organische oplosmiddelen aanwezig zijn.

De techniek bestaat uit het toevoegen van een organisch oplosmiddel (methanol). Door de aanwezigheid van dit oplosmiddel wordt de concentratie in de waterfase verhoogd waardoor de verdelingscoëfficiënt afneemt en makkelijker te meten is. Ook vermindert de storende werking van DOC.

De mate van hydrofobe sorptie is omgekeerd evenredig met de oplosbaarheid en zal daarom afnemen met een toenemende hoeveelheid cosolvent. Deze eigenschap wordt bij de cosolvent methode gebruikt door 3 tot 10 gram sediment/liter in een reeks methanol/water- mengsels (0 - 60 % methanol) in gethermostateerde vaten in evenwicht te laten komen. Na evenwichtinstelling en bezinken van gesuspendeerd sediment wordt het water gefiltreerd. Het filtraat wordt geëxtraheerd met hexaan en geanalyseerd. Ook het sediment wordt teruggewonnen en geanalyseerd op microverontreinigingen.

De resultaten van deze methode voor Ketelmeersediment zijn goed vergelijkbaar met de resultaten die zijn verkregen met de methoden die operationeel zijn bij RIZA en RIVM (Jonker, 1998).

De **voordelen** van de methode zijn :

- Door bij de extrapolatie alleen die meetpunten te gebruiken waarbij de aan DOC-gebonden deel verwaarloosbaar is kan onderscheid gemaakt worden tussen de vrij opgeloste fractie en de aan DOC gebonden fractie.

Nadelen:

- Bewerkelijk: de methode is arbeidsintensief, omdat bij verschillende volumefracties cosolvent gemeten moet worden.

SPME (solid-phase micro-extraction) is een bij het RIVM geteste methode waarmee vrij in (porie)water opgeloste gehalten van organische stoffen gemeten kunnen worden. Een kleine fiber van sterk sorberend materiaal wordt in water gehangen. Deze fiber komt in evenwicht met de vrij opgeloste stof (maar niet met de DOC-gebonden stof). Het evenwicht wordt niet verstoord door de zeer geringe

opnamecapaciteit van de fiber. Na equilibratie wordt de fiber direct in de injectiekamer van de gaschromatograaf gebracht. Op deze manier wordt alle uit het water geëxtraheerde stof geanalyseerd.

Voordelen:

- Evenwicht wordt niet verstoord
- Gevoelige meting

Nadelen:

- Onduidelijkheid of echt geen DOC met de fiber geëxtraheerd wordt
- Technisch vrij moeilijke methode
- Toepasbaarheid voor veldsedimenten met lage concentraties is nog niet duidelijk

SPMD (semi-permeable membrane device) is een methode (Onderzoek bij NIOS en RIKZ) waarmee de opname door organismen geschat kan worden. Een semi-permeabele membraan (als model voor celmembranen bij organismen) gevuld met een apolaire vloeistof (als model voor vetcompartimenten bij organismen) wordt in een water/sedimentsuspensie gebracht. Na een bepaalde tijd wordt gemeten hoeveel contaminant opgenomen is door de SPMD. Sediment- of DOC-geassocieerde stoffen kunnen de membraan niet passeren, vrij opgeloste stoffen wel.

Voordelen:

- Bioconcentratie van uit water wordt redelijk levensecht nagebootst
- Geen testorganismen nodig

Nadelen:

- Er zijn grote sedimentmonsters nodig
- Technisch redelijk ingewikkeld
- Toepasbaarheid voor veldsedimenten met lage concentraties is nog niet duidelijk

De **chromatografische methode** (HPLC-methode van het RIVM) voor de bepaling van vrij opgeloste concentraties in de waterfase werkt als volgt. Water met DOC wordt over een capillaire GC-kolom gepompt. De vrij opgeloste stof ondervindt een grotere retentie door de apolaire kolomcoating dan de DOC-gebonden stof, en op deze manier kan het vrij opgeloste gehalte worden gescheiden van het DOC-gesorbeerde gehalte.

Voordeel:

- zeer nauwkeurige methode

Nadelen:

- Technisch redelijk ingewikkeld
- Nog niet routinematig inzetbaar

De **azijnzuur extractie** is een alternatieve methode ontwikkeld om mate van afbraak in te schatten. Deze methode is bij het Staring Centrum operationeel. Sediment wordt is geschud met een 60% azijnzuur oplossing. De hoeveelheid stof die na een bepaalde tijd in azijnzuur terecht is gekomen is een maat voor de afbreekbare fractie.

Voordeel:

- Deze methode heeft als voordeel dat het een zeer snelle methode is (enkele uren).

Nadeel:

- Het onderscheidend vermogen is kleiner dan bij de Tenax-scheitrechter methode.

4. Beslisboom voor het omgaan met verdelingscoëfficiënten

Het doel van deze beslisboom is om op basis van de huidige inzichten een zo goed mogelijke waarde voor K_{OC} te kiezen. De gekozen K_{OC} -range kan beslissingen zoals het bepalen van de urgentie van saneren door verspreiding van stoffen, of te nemen isolatiemaatregelen beïnvloeden.

Bij de keuze van K_{OC} -waarden moet rekening worden gehouden met een aantal belangrijke aspecten:

- voor grote locaties, waarbij de kosten van meten gering zijn in verhouding tot de kosten van te nemen maatregelen bevelen wij locatie specifieke metingen van K_{OC} aan;
- voor locaties die zeer sterk verontreinigd zijn (bv. meer dan 15 g olie per kg sediment of meer dan 3 g andere organische componenten per kg sediment) zullen trage fracties verwaarloosbaar zijn, en kan de K_{OC} uit bijlage 1 gebruikt worden;
- in andere gevallen moet rekening gehouden worden met de in het onderzoek geconstateerde variatie in K_{OC} -waarden tussen de onderzochte locaties. Deze variatie laat gemiddeld een 10 maal hogere K_{OC} zien. Dit kan in voorkomende gevallen ook een factor 100 zijn.

Met de kennis die in de afgelopen jaren is opgedaan kunnen we concluderen dat er niet één bepaalde meetmethode voor verdelingscoëfficiënten is die onder alle omstandigheden de voorkeur verdient. Het hangt af van de gestelde vraag welke methode het beste gebruikt kan worden. Dit wordt in tabel 2 samengevat.

De hier gepresenteerde beslisboom kan worden gevolgd voor zowel toplaag sediment als dieper gelegen sediment en geldt ook voor zwevend stof.

Toelichting op de beslisboom:

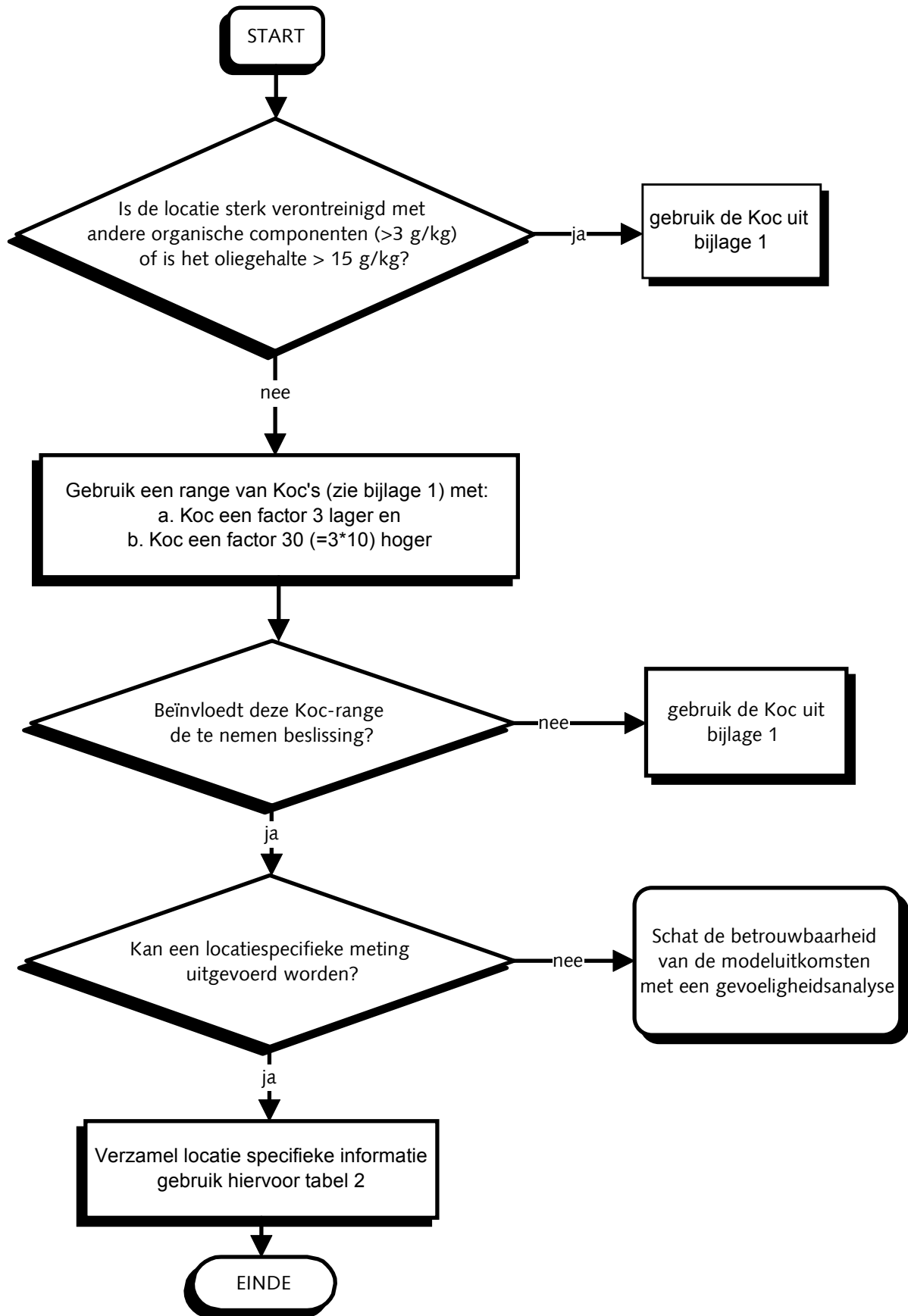
1. Als geen extreem hoge gehalten van andere organische componenten aanwezig zijn dan moet een gevoeligheidsanalyse uitwijzen of de keuze van K_{OC} waarden de modeluitkomsten sterk beïnvloedt.
2. Als de keuze van K_{OC} waarden de modeluitkomsten sterk beïnvloedt moet overwogen worden om een locatiespecifieke meting uit te voeren. Als dit niet mogelijk is moet de mogelijke range in modeluitkomsten die uit de gevoeligheidsanalyse naar voren komt meegenomen worden bij een beoordeling van de locatie. De door ons geadviseerde range is gebaseerd op gegevens voor een behoorlijk aantal stoffen en locaties. Deze range aan waarden wordt daadwerkelijk in Nederlandse sedimenten aangetroffen.
3. Als een locatiespecifieke meting uitgevoerd kan worden kan met behulp van tabel 2 bepaald worden op welke vraag een antwoord nodig is, en welke methode daarvoor gebruikt kan worden.

Tabel 2. Het uitvoeren van locatiespecifieke metingen

Benodigde informatie	methode	interpretatie van resultaten	Zie:
reinigbaarheid	<ul style="list-style-type: none"> • tenaxextractie of gaspurge 	<ul style="list-style-type: none"> • levert snelle fractie, dit is ca. gelijk aan de afbreekbare fractie 	2.6.2 3.2.1
verspreiding naar grondwater	<ul style="list-style-type: none"> • totaalgehalte in poriewater na centrifugeren 	<ul style="list-style-type: none"> • het totaalgehalte is hetgeen wat maximaal kan verspreiden 	2.3 3.3.1
actueel risico* van zwevend stof en sediment	<ul style="list-style-type: none"> • tenaxextractie of gaspurge • cosolvent methode • meten vrij opgelost gehalte - gas-purge methode of - complexatie/flocculatie • metingen van gehalten in organismen 	<ul style="list-style-type: none"> • de snelle fractie levert het actuele risico* en de reductiefactor voor K_{OC} (bij 10% snel wordt K_{OC} 10 maal hoger) • levert K_{OC} waardes. Hiermee kunnen vrij-opgeloste gehalten bereken worden • het vrij opgeloste gehalte is beschikbaar voor organismen* • de in situ gehalten in organismen geven info over de beschikbaarheid 	2.4, 2.6.1 3.2.1 2.3 3.2.2 3.3.2 3.2.1 3.3.2

* De relatie tussen beschikbaarheid van stoffen en nadelige effecten op organismen en snel desorberende fracties dient nog nader onderzocht te worden. Op dit moment is meten in organismen noodzakelijk om de biologische beschikbaarheid lokaal vast te stellen.

Beslisboom voor het gebruiken van Koc waarden



5. Conclusies en aanbevelingen

5.1 Conclusies

Met de kennis die in de afgelopen jaren is opgedaan kunnen we het volgende concluderen:

1. Voor het schatten van het verspreidingsrisico van organische stoffen dienen de actuele veldverdelingscoëfficiënten gemeten te worden. Verspreiding in poriewater is daarbij de som van het DOC gebonden deel en de fractie vrij opgelost.
2. Er is niet één goede meetmethode voor verdelingscoëfficiënten aan te wijzen. Het hangt af van de gestelde vraag welke methode de voorkeur verdient. Bij het kiezen van waarden voor verdelingscoëfficiënten in het veld dient met een aantal factoren rekening te worden gehouden. Deze factoren zijn samengevat in de in H.4 gepresenteerde beslisboom.
3. Zolang nog onvoldoende aangetoond is dat het meten van snelle fracties een goede schatter is voor de biobeschikbaarheid van aan sediment gebonden stoffen is het meten van bioaccumulatie in organismen en het vast stellen van nadelige effecten op organismen onontbeerlijk.
4. Met de huidige inzichten kunnen we stellen dat in de normstelling gehanteerde waarden voor K_{OC} de verdelingscoëfficiënt na korte contacttijd goed benaderen.

5.2 Aanbevelingen.

1. De biologische reinigbaarheid van sedimenten kan geschat worden door het meten van de snelle fractie.
2. Voor het schatten van het verspreidingsrisico is het vaststellen van de schijnbare partiticoëfficiënt of het totaalgehalte in poriewater van belang.
3. Aanbevolen wordt om meer gedegen onderzoek te doen naar de relatie tussen de grootte van de snelle fractie en de opname van stoffen en de mogelijke biologische effecten daarvan voor meerdere organismen (bodembewoners en benthivore vis).
4. De op korte termijn beschikbaar komende één-punts-Tenax methode (als eenvoudige schattingsmethode van de snel desorberende fractie en daarmee van de reinigbaarheid van sediment en van locatie-specifieke K_{OC} waarden) is eenvoudig bij andere milieulaboratoria te implementeren.
5. Tenax-extraheerbare gehalten geven meer informatie over verspreidingsrisico's dan totaalgehalten in sediment. Dit kan ook gelden voor de risico's van opname en effecten, indien aangetoond wordt dat trage fracties inderdaad geen ecotoxicologisch risico opleveren.
6. Gezien het grote oppervlak aan verontreinigde waterbodems en de verwachting dat relatief weinig daarvan in de komende jaren gesaneerd zal worden is nader onderzoek van hoe de kwaliteit van deze sedimenten zich ontwikkeld van belang. De verlaging van risico's van verspreiding en de mogelijkheden van in situ afbraak op de lange termijn in relatie tot (trage) sorptie dienen beter onderzocht te worden.

Literatuur

- **Alexander, M.** How toxic are toxic chemicals in soil? *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 2713-2717.
- **Belfroid, A.C., Sijm, D.T.H.M. and Van Gestel, C.A.M.** Bioavailability and toxicokinetics of hydrophobic aromatic compounds in benthic and terrestrial invertebrates. *Environ. Rev.* **1996**, *4*, 276-299.
- **Belfroid, A.C.; Ubbels, G.; Burgers, I.; Swart, K.; Wegener, J.W.M.; Van Hattum, B.** "Sorptie van microverontreinigingen in sedimentboorkernen", IVM-rapport R98/07, Vrije Universiteit, Amsterdam, juli **1998**.
- **Besten, den, P.** Biologische beschikbaarheid van contaminanten in verouderd sediment. RIZA werkdocument 95,176X, 9 mei **1996**.
- **Cornelissen, G.; Van Noort, P.C.M.; Govers, H.A.J.** The mechanism of slow desorption of organic compounds from sediments: a study using model sorbents. *Environ. Sci. Technol.* **1998a**, *32*, 3124-3131.
- **Cornelissen, G.; Rigterink, H.; Ferdinandy, M.M.A.; Van Noort, P.C.M.** Rapidly desorbing fractions of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation. *Environ. Sci. Technol.*, **1998b**, *32*, 966-970.
- **Cornelissen, G.; Van Zuilen, H.; Van Noort, P.C.M.** Particle size dependence of slow desorption of *in situ* PAHs from sediments. *Chemosphere* **1998c**, *36*, 2369-2380.
- **Cornelissen, G.; Rigterink, H.; Vrind, B.A.; Ten Hulscher, Th.E.M.; Ferdinandy, M.M.A.; Van Noort, P.C.M.** Two-stage desorption kinetics and *in situ* partitioning of hexachlorobenzene and dichlorobenzenes in a contaminated sediment. *Chemosphere*, **1997a**, *35*, 2405-2416.
- **Cornelissen, G.; Van Noort, P.C.M.; Parsons, J.R.; Govers, H.A.J.** The temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediments. *Environ. Sci. Technol.* **1997b**, *31*, 454-460.
- **Cornelissen, G.; Van Noort, P.C.M.; Govers, H.A.J.** Desorption kinetics of chlorobenzenes, PAHs and PCBs: sediment extraction with Tenax and effects of contact time and solute hydrophobicity. *Environ. Toxicol. Chem.* **1997c**, *16*, 1351-1357.
- **Ten Hulscher, Th.E.M.; Cornelissen, G.** Effect of temperature on sorption equilibrium and sorption kinetics of organic micropollutants - a review. *Chemosphere*, **1996**, *32*, 609-626.
- **Cornelissen, G.** Mechanism and consequences of slow desorption of organic compounds from sediments. Proefschrift, Universiteit van Amsterdam, **1999a**, ISBN 9036952158.
- **Cornelissen, G.; Hassell, K.A.; Van Noort, P.C.M.; Kraaij, H.; Van Ekeren, P.J.; Dijkema, C.; De Jager, P.A.; Govers, H.A.J.** Slow desorption of PCBs and chlorobenzenes from soils and sediments: relations with sorbent and sorbate characteristics. *Environ. Pollut.*, **1999b**, accepted.
- **Cornelissen, G.; Rigterink, H.; Van Noort, P.C.M.; Govers, H.A.J.** Slowly and very slowly desorbing organic compounds in sediments show nonlinear Langmuir-type sorption. *Environ. Toxicol. Chem.*, **1999c**, submitted.

- **Chen, Z. Xing, B. McGill, W.B. and Dudas, M.J.** α -Naphthol sorption as regulated by structure and composition of organic substances in soils and sediments. *Can. J. Soil. Sci.* **1996**, *76*, 513-522.
- **Grathwohl, P.** Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: implications on K_{OC} correlations. *Environ. Sci. Technol.* **1990**, *24*, 1687-1693.
- **Harmsen, J.** Sorptie: van beperking voor biologische reiniging naar beheersing tijdens actief bodem beheer. Symposiumbundel BodemBreed, Lunteren, 30-11-**1998**, pp. 3.
- **Hendriks, A.J** Modelling equilibrium concentrations of microcontaminants in organisms of the Rhine delta: Can average field residues in the aquatic foodchain be predicted from laboratory calibration? *Aquatic Toxicology* 1995, 31: 1-25
- Hendriks AJ, Pieters H, de Boer J. Accumulation of metals, polycyclic (halogenated) aromatic hydrocarbons and biocides in zebra mussel and in eel of the Rhine and Meuse rivers *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, 17: 1885-1898.
- **M. Haitzer, S. Höss, W. Traunspurger and C. Steinberg.** Effects of dissolved organic matter (DOM) on the bioconcentration of organic chemicals in aquatic organisms - a review. *Chemosphere* 37:1335-1362, 1998.
- **Huang, W., Young, T.M., Schlautmann, M.A., Yu, H., Weber, W.J. Jr.** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 9. General isotherm nonlinearity and applicability of the dual reactive domain model. *Environ. Sci. Technol.* **1997a**, *31*, 1703-1710.
- **Huang, W., Weber, W.J. Jr.** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains. *Environ. Sci. Technol.* **1997b**, *31*, 2562-2569.
- **Hulscher, ten, Th.E.M., van Noort, P.C.M. and van der Velde, L.E.** Equilibrium partitioning theory overestimates chlorobenzene concentrations in sediment porewater from lake Ketelmeer, the Netherlands. *Chemosphere* **1997**, *35*, 2331-2344.
- **Hulscher, ten, Th.E.M., Vrind, B.A., van den Heuvel, H., van der Velde, L.E., van Noort, P.C.M., Beurskens, J.E.M., and Govers, H.A.J.** Triphasic desorption of highly resistant chlorobenzenes, polychlorinated biphenyls, and polycyclic aromatic hydrocarbons in field contaminated sediment. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 126-132.
- **Hulscher, ten, Th.E.M., van der Velde, L.E., and Bruggeman, W.A.** Temperature dependence of Henry's Law Constants for selected chlorobenzenes, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Toxicol. Chem.* **1992**, *11*, 1595-1603.
- **Hulscher, ten, Th.E.M., and Rigterink, H.** Measuring freely dissolved organic micropollutants in porewater: application of a complexation-flocculation method for DOC. Abstract of presentation at the 9th Annual Meeting of SETAC-Europe, 25-29 May **1999**, Leipzig, Germany. Abstract Book, p.....
- **IWINS**; Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Integrale Normstelling Stoffen. Milieukwaliteitsnormen bodem, water, lucht. Notitie van de Interdepartementale Werkgroep Integrale Normstelling Stoffen 1997.

- **Jonker, M.T.O., F. Smedes, H.G. Evers.** Puzzelen met sorptie aan Ketelmeer sediment. Bepaling van K_{oc} en K_{doc} van chloorbenzenen, PCB's en PAK's, met de *co*-solvent methode. Rapport RIKZ 98-021. September 1998.
- **Kan, A.T., Fu, G., Hunter, M.A. and Tomson, M.B.** Irreversible adsorption of naphthalene and tetrachlorobiphenyl to Lula and surrogate sediments. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 2176-2185.
- **Kile, D.E., Chiou, C.T. Zhou, H., Li, H. and Xu, O.** Partition of nonpolar organic pollutants from water to soil and sediment organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 1401-1406.
- **Krop, H.B., van Noort, P.C.M. and Govers, H.A.J.** Equilibrium distribution of hydrophobic organic micropollutants over dissolved organic matter and water. A review. Eindverslag RIZA project. Contract nr. RIZA/30678/WSC. Order nr. 1747320, maart **1999**.
- Lamoureux, B. and Brownawell, B. Chemical and biological availability of sediment-sorbed hydrophobic organic chemicals. *Environ. Toxicol. Chem.*, **1999**, submitted.
- **Laor, Y., and Rebhun, M.** Complexation-Flocculation: a new method to determine binding coefficients of organic contaminants to dissolved humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 3558-3564.
- **LeBoeuf, E.J. and Weber, W.J.** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 8. Sorbent organic domains: discovery of a humic acid glass transition and an argument for a polymer-based model. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 1697-1702.
- **Loehr, R. and Webster, M.** Behavior of fresh vs. aged chemicals in soil. *J. Contam. Hydrol.* **1996**, *5*, 361-383.
- **Lüers, F. and ten Hulscher, Th.E.M.** Temperature effect on the partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons between natural organic carbon and water. *Chemosphere* **1996**, *33*, 643-657.
- **Maagd, de, P.G.-J., ten Hulscher, D.Th.E.M., van den Heuvel, H., Opperhuizen, A. and Sijm, D.T.H.M..** Physicochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons: aqueous solubilities, n-octanol/water partition coefficients, and Henry's law constants. *Environ. Toxicol. Chem.* **1998**, *17*, 251-257.
- **Pignatello, J.J.** Slowly reversible sorption of aliphatic halocarbons in soils. I. Formation of residual fractions. *Environ. Toxicol. Chem.* **1990**, *9*, 1107-1115.
- **Pignatello, J.J. and Xing, B.** Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 1-11.
- **Pignatello, J.J.** Specific interactions of hydrophobic pollutants with soil organic matter and their implications for physical and biological availability, presentation Bound residues workshop, Lancaster, UK, 16 October **1998**.
- **Rebhun, M., Meir, S. and Laor, Y.** Using dissolved humic acid to remove hydrophobic contaminants from water by complexation-flocculation process. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 981-986.
- **Rigterink, H.** "Desorptiekinetiek van organische micro's: labexperimenten met veldgecontamineerd Hollands-Diep sediment", RIZA werkdocument 98.010X, Lelystad, mei **1998**.
- **Rigterink, H.** Kdoc bepaling van organische microverontreinigingen. Complexatie & Flocculatie van labgecontamineerd humuszuur met aluminiumsulfaat. RIZA werkdocument 98.099X, **1998**.

- **Rutherford, D.W., Chiou, C.T. and Kile, D.E.** Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 336-340.
- **Schulten, H.** The 3-D structure of humic substances and SOM studied by computational analytical chemistry. *Fres. J. Anal. Chem.*, **1995**, *351*, 62-73.
- **Steenwijk, van, J.M.** Als micro's de bus nemen, komen ze wat later! Literatuur onderzoek naar diffusiecoëfficiënten van microverontreinigingen en macromoleculen van DOC. RIZA werkdokument 96.093X mei 1996.
- **Steenwijk, van, J.M.** Verspreidingsrisico's rond Speciedepots, sorptie van verontreinigingen aan sediment en diffusie in relatie tot transport van stoffen in poriewater. Doctoraalscriptie Open Universiteit Nederland; RIZA werkdokument 98.089X, **1998**.
- **Steenwijk, van, J.M.** "Veld K_{OC} waarden in Zeeuws sediment: poriewateronderzoek voor het vaststellen van veld-partitie coëfficiënten gerelateerd aan ouderdom van sediment voor de MER speciedepot Koegorspolder", RIZA werkdokument 97.039, Lelystad, juni **1997**.
- **STOWA rapport 1998.** Karakterisering van verontreinigde baggerspecie fysisch-chemisch, analytisch-chemisch, biologisch. Uitgevoerd door SC-DLO, TNO-MEP en LUW-Biotechnologie.
- **Stortelder, P.B.M., M.A. van der Gaag, L.A. van der Kooij.** Kansen voor waterorganismen; een ecotoxicologische onderbouwing voor waterkwaliteitsdoelstellingen voor water en waterbodem. Deel 1. Resultaten en berekeningen DBW/RIZA nota 89.016a. 1989.
- **Stortelder, P.B.M., M.A. van der Gaag, L.A. van der Kooij.** Kansen voor waterorganismen; een ecotoxicologische onderbouwing voor waterkwaliteitsdoelstellingen voor water en waterbodem. Deel 2. Gegevens DBW/RIZA nota 89.016b. 1989.
- **Tang, J., Carroquino, M.J., Robertson, B.K. and Alexander, M.** Combined effect of sequestration and bioremediation in reducing the bioavailability of PAHs in soil. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 3586-3590.
- **Weber, W.J., McGinley, P.M. and Katz, L.E.** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments 1. Conceptual basis and equilibrium assessments. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 1955-1962.
- **Wijdeveld, A.J., Gerrits, H.J. de Rooij, N.M.** Literatuurstudie rondom de vorming, afbraak en het transport van DOC. WL rapport: T2031. juni 1996.
- **Xing, B. McGill, W.B. and Dudas, M.J.** Sorption of -naphthol onto organic sorbents varying in polarity and aromaticity. *Chemosphere*, **1994a**, *28*, 145-153.
- **Xing, B. McGill, W.B., Dudas, M.J. Maham, Y. and Hepler, L.** Sorption of phenol by selected biopolymers: isotherms, energetics, and polarity. *Environ. Sci. Technol.* **1994b**, *28*, 466-473.
- **Xing, B. McGill, W.B., and Dudas, M.J.** Cross-correlation of polarity curves to predict K_p 's of HOC's. *Environ. Sci. Technol.* **1994c**, *28*, 1929-1933.
- **Xing, B., Pignatello, J.J. and Gigliotti, B.** Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents. *Environ. Sci. Technol.* **1996a**, *30*, 2432-2440.
- **Xing, B. and Pignatello, J.J.** Time-dependent isotherm shape of organic compounds in soil organic matter: implications for sorption mechanism. *Environ. Toxicol. Chem.* **1996b**, *15*, 1282-1288.

- **Xing, B. and Pignatello, J.J.** Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy PVC and SOM. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 792-799.
- **Young, T.M. and Weber, W.J.** Jr. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 3. Effects of diagenetic processes on sorption energetics. *Environ. Sci. Technol.* **1995***29*, 92-97.

Bijlage 1: log K_{OC} waarden voor organische verbindingen.

Deze getallen komen uit IWINS, 1997 (Interdepartementale Werkgroep Integrale Normstelling Stoffen. De K_{OC}'s van de PCB's komen uit "Kansen voor Waterorganismen" (Stortelder 1989). De waarden zijn in onderliggende documenten gerapporteerd als log K_p (l/kg) voor standaard zwevend stof. In de naastliggende tabel zijn de getallen omgerekend naar log K_{OC} waarden door rekening te houden met het organisch koolstof gehalte van standaard zwevend stof (org. stof = 20%, OC = 11.6% met de omrekeningsfactor org. stof = 1.724 x OC). Alle getallen worden zo 0.94 logeenheid hoger dan de in het IWINS rapport vermelde log K_p. In dit kader dient ook opgemerkt te worden dat momenteel bij het RIVM wordt gewerkt aan een set van "goede" K_{OC} waarden. Zodra deze set gereed is verdient het aanbeveling om van de meest recente getallen uit de RIVM nota uit te gaan.

<u>PAK's</u>	<u>log K_{oc}</u>	<u>vluchtige halogeenkoolwaterstoffen</u>	<u>log K_{oc}</u>	<u>zuren</u>	<u>log K_{oc}</u>
naftaleen	3,31	trichloormethaan	1,82	bentazon	1,53
anthraceen	4,46	vinylchloride	1,53	2,4-D	1,67
fenantreen	4,47	xylenen (ind)	2,81	dichloorprop	3,1
fluorantheen	5,17	<u>chloorfenolen</u>		dinoseb	2,28
benzo(a)anthraceen	5,80	monochloorfenolen (ind)	2,1	dinoterb	3,75
chryseen	5,7	dichloorfenolen (ind)	2,5	DNOC	2,35
benzo(k)fluorantheen	6,01	trichloorfenolen (ind)	2,8	MCPA	1,7
benzo(a)pyreen	5,98	tetrachloorfenolen (ind)	3,19	mecoprop	0,93
benzo(ghi)peryleen	6,6	pentachloorfenol	3,17	2,4,5-T	2
indenopyreen	6,41	<u>organochloor-verbindingen</u>		<u>carbamaten & dithiocarbamaten</u>	
		aldrin	5,05	aldicarb	1,23
<u>PCB's*</u>	<u>log K_{oc}</u>	dieldrin	5,81	benomyl	1,85
PCB-28	5,41	endrin	4,23	carbaryl	2,27
PCB-52	5,9	DDT	5,57	carbendazim	2,62
PCB-101	5,90	DDD	4,85	carbofuran	1,5
PCB-118	6,86	DDE	4,76	maneb	-
PCB-138	5,8	α-endosulfan	3,05	metam-natrium	2,4
PCB-153	6,36	α-HCH	3,19	methomyl	1,37
PCB-180	6,56	β-HCH	4,3	oxamyl	1,06
		γ-HCH (lindaan)	3,6	pirimicarb	2,63
<u>vluchtige halogeenkoolwaterstoffen</u>		heptachloor	4,39	propoxur	1,36
monochloorbenzeen	2,34	heptachloorepoxide	2,88	thiram	2,63
dichloorbenzenen (ind)	2,64	chloordaan	4,5	tri-allaat	3,13
trichloorbenzenen (ind)	3,32	<u>organofosforverbindingen</u>		zineb	-
tetrachloorbenzenen (ind)	3,79	azinfos-ethyl	2,88	<u>triazinen, pyridazinen & triazolonen</u>	
		azinfos-methyl	3,11	anilazin	2,65
pentachloorbenzeen	3,8	chlorfenvinfos	3,13	atrazin	2,21
hexachloorbenzeen	3,98	chloorpyrifos	3,82	chloridazon	1,92
benzeen	1,89	cumafos	3,28	cyanazin	2,27
acrylonitril	0,26	demeton	-	desmetryn	2,28
3-chloorpropeen	1,46	diazinon	2,67	metamitron	2,21
dichloorethanen (ind)	1,27	dichloorvos	1,8	simazin	2,05
1,1-dichlooretheen	1,87	dimethoat	1,77	<u>synthetische pyrethroiden</u>	
1,2-dichlooretheen	1,87	disulfoton	3,13	bifenthrin	4,88
dichloormethaan	1,57	ethoprofos	1,92	cypermethrin	4,88
1,2-dichloorpropaan	1,62	fenitrothion	3,1	deltamethrin	4,88
1,3-dichloorpropaan	1,62	fenthion	3,29	permethrin	4,88
1,3-dichloorpropeen	1,7	foxim	3,2	<u>aniliden&dinitro-anilinen</u>	
2,3-dichloorpropeen	1,98	heptenofos	2,41	metazachloor	2,12
etheen	1,09	malathion	3,08	metolachloor	2,3
ethylbenzeen	2,2	mevinfos	2,81	propachloor	1,92
ethyleenoxide	-0,38	oxydemeton-methyl	1,12	quintozeen	4,3
hexachloorethaan	3,62	parathion(-ethyl)	3,06	trifluralin	4
monochloortoluenen (ind.)	3,27	parathion-methyl	3,18	<u>fenylureum-herbiciden</u>	
pentachloorethaan	3,6	pyrazofos	3,03	diuron	2,56
styreen	2,96	tolclofos-methyl	3,46	isoproturon	2,46
1,1,2,2-tetrachloorethaan	1,93	triazofos	2,56	linuron	2,79
tetrachlooretheen	2,39	trichloorfon	1,59	metabenzthiazuron	2,81
tetrachloormethaan	2,8	<u>organotin-verbindingen</u>		metobromuron	2,28
tolueen	2,09	tetrabutyltin-verbindingen	2,93	<u>carboximiden</u>	
1,1,1-trichloorethaan	1,83	tributyltin-verbindingen	4,11	captafol	3,32
1,1,2-trichloorethaan	2	trifenyltinverbindingen	4,35	captan	2,31
trichlooretheen	2,05				

Voetnoten bij de tabel:

- Voor deze verbindingen is geen getalswaarde vastgesteld
 - * Voor PCB's komen de getallen uit "Kansen voor Waterorganismen" [Stordelder 1989, deel 1 en deel 2], en zijn berekend uit de daar gebruikte relatie tussen $\log K_{OW}$ en $\log K_{OC}$ ($\log K_{OC} = \log K_{OW} - 0.21$) en in deel 2 gepresenteerde $\log K_{OW}$ -waarden [Stordelder 1989 deel 2].
- (ind) De K_{OC} geldt voor alle individuele verbindingen uit deze groep.